Kolloid-Zeitschrift

Zeitschrift für wissenschaftliche und technische Kolloidchemie

(früher „Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide“)

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie

Herausgegeben von

Prof. Dr. Wolfgang Ostwald in Leipzig, Brandvorwerkstraße 77

Erscheint monatlich 1 mal

Verlag von THEODOR STEINKOPFF
Dresden und Leipzig

Preis für den Band M. 18.

Ueber den Einfluß des Filtrierens auf Hydrosole.¹⁾

Von Tadeusz Malarski.

(Eingegangen am 22. Juli 1918.)

(Aus dem physikalischen Institut der Technischen Hochschule Lemberg.)

§ 1. Einleitung.

Es ist bekannt, daß kleine, suspendierte Teilchen fester Körper in Flüssigkeiten, sowie Teilchen der sogenannten kolloiden Lösungen im elektrischen Felde Bewegungen in den Richtungen der Elektroden zeigen. Die Wanderungsrichtung solcher Teilchen im elektrischen Felde hängt von der Natur sowohl der Teilchen wie des Lösungsmittels ab. So z. B. wandern im Wasser die Hydrosole des Platins, Silbers, Goldes, im allgemeinen der Metalle, ferner die kolloiden Sulfide zur Anode, dagegen die metallischen Hydroxyde zur Kathode.

Die Theorie dieser Bewegungen oder der Erscheinungen der sogenannten Kataphorese wird auf die Theorie der Kontaktelektrisierung zurückgeführt, mit deren Hilfe man auch die Erscheinung der Elektroosmose erklärt, die eine direkte Umkehrung der Kataphorese ist. Nach dieser Theorie — welche von Quincke aufgestellt, von Helmholtz mathematisch bearbeitet und von v. Smoluchowski verallgemeinert wurde — ist die Ursache der Erscheinungen der Elektroosmose bzw. der Kataphorese darin zu suchen, daß sich an der Berührungsfläche des Diaphragmas bzw. des suspendierten Teilchens mit der Flüssigkeit eine elektrische Doppelschicht bildet. Bei der Kataphorese hängt die Bewegungs-Geschwindigkeit der kolloiden Teilchen (bei gegebenem elektrischem Felde) von der Größe der Potentialdifferenz der elektrischen Doppelschicht ab, während die

Richtung dieser Bewegung durch das Zeichen der Elektrisierung der festen Substanz gegenüber der Flüssigkeit bestimmt wird.

Die Beweglichkeit der kolloiden Teilchen kann bekanntlich durch Zusatz von Elektrolyten verkleinert werden, indem die zugesetzten Ionen die Potentialdifferenz der Doppelschicht vermindern. Nähere Untersuchungen haben ergeben, daß hier die den kolloiden Teilchen entgegengesetzt geladenen Ionen wirksam sind, und daß die Kraft dieser Wirkung sehr stark mit der Wertigkeit der Ionen steigt (Schulze-Hardy).

Im wesentlichen Zusammenhange mit diesen Erscheinungen steht auch der Prozeß der sogenannten Kapillaranalyse kolloider Lösungen. F. Fichter und N. Sahlbom²⁾ haben gezeigt, daß die positiven Hydrosole sich sehr schwer durch Filtrierpapier filtrieren lassen, indem sie starke Niederschläge auf dem Filter bilden, und in den in Lösung getauchten Filtrierstreifen nicht emporsteigen, während die negativen sehr leicht durch das Filter hindurchgehen und in den Filtrierpapierstreifen ohne Hindernis mit Wasser zusammen emporsteigen.

Mit den erwähnten Erscheinungen hängen auch die Untersuchungen Prof. Godlewski's³⁾ über Lösungen der radioaktiven Produkte zusammen. Seine Untersuchungen über die Elektrolyse wässriger Lösungen dieser Produkte in Gegenwart der Elektrolyte haben ergeben,

²⁾ F. Fichter, Koll.-Zeitschr. 8, 1 (1911); N. Sahlbom, Kolloidchem. Beihefte 2, 79 (1910).

³⁾ T. Godlewski, Bull. Acad. des Sciences de Cracovie 1913, 335; Koll.-Zeitschr. 14, 229 (1914).

¹⁾ Vorgelegt der Akad. d. Wiss. in Krakau in der Sitzung vom 6. Mai 1918.

daß radioaktive Produkte kolloide Lösungen bilden, eine Tatsache, welche unabhängig von ihm auch H. Paneth und G. Hevesy⁴⁾ durch Dialyse und Messungen der Diffusionskoeffizienten dargetan haben. Godlewski⁵⁾ fand weiter, daß radioaktive Hydrosole, filtriert durch Filtrierpapier, dieselben Erscheinungen aufweisen, welche man beim Filtrieren gewöhnlicher Hydrosole beobachtet. Es zeigte sich nämlich, daß beim Filtrieren der wässrigen Lösung radioaktiver Produkte auf dem Filter diejenigen Produkte haften bleiben, welche man auf Grund der oben geschilderten Experimente als positive Kolloide betrachten konnte.

Auf Anregung von Prof. Godlewski unternahm ich, im Zusammenhang mit den erwähnten Untersuchungen, die Erforschung des Einflusses des Filtrierens auf die Beweglichkeit gewöhnlicher Hydrosole im elektrischen Felde. Es handelte sich darum, ob es nicht möglich wäre, durch Messungen der Beweglichkeit der filtrierten Hydrosole, eine nähere Einsicht in den Mechanismus der Wirkung des Filtrierens auf Kolloide gewinnen zu können.

§ 2. Methode der Untersuchung.

Bei der experimentellen Untersuchung bediente ich mich der Methode von The Svedberg, bei der die im elektrischen Felde erfolgende Bewegung der kolloiden Teilchen im Ultramikroskop beobachtet wird. Hierbei wurde eine nach Art der von The Svedberg⁶⁾ vorgeschlagenen Küvetten mit Elektrodenabstand ca. 0,8 cm benutzt; zwecks Bestimmung der Teilchengeschwindigkeit wurden im Huygensschen Okular des Mikroskops zwei parallele Quarzfäden gespannt; sie bildeten mit einigen senkrecht zu ihnen gespannten Fäden ein Quadrat, welches zur Zählung der Teilchenzahl diente. Im übrigen war die Anordnung ähnlich wie beim Spaltultramikroskope von Siedentopf und Zsigmondy. Zur Beleuchtung diente eine Bogenlampe von 15 Amp. Die Elektroden der Küvette waren aus drei hintereinander geschalteten Akkumulatoren gespeist.

Hat man den Weg s eines Teilchens und die zur Passierung dieses Weges erforderliche Zeit t , im elektrischen Felde, das durch die

Potentialdifferenz V und den Elektrodenabstand d bestimmt ist, so berechnet man die Beweglichkeit eines gegebenen Teilchens mit Hilfe der Formel:

$$v = \frac{s \cdot d}{V \cdot t}$$

Um ein Beispiel zu geben, sei das Resultat einer Untersuchung angeführt, die mit einem Hydrosol von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (hergestellt nach der Methode von G. Bredig durch Zerstäubung des elektrolytischen Eisens im Volta'schen Bogen unter Wasser) angestellt wurde. Im elektrischen Felde von der Feldstärke $H = 6,3 \text{ Volt}/0,8 \text{ cm}$, lieferten die Messungen der Zeit t folgende Werte:

$t = 5,6, 4,6, 5,6, 4,8, 4,8 \text{ Sek. zur Kathode}$
 $5,2, 5,0, 5,0, 5,6, 4,4,$
 $5,0, 5,8, 5,8, 5,6, 5,6.$

Die Horizontalzeilen beziehen sich auf je eine frische Füllung der Küvette mit der Lösung. Jede Zahl dagegen gibt die Zeit an, in welcher ein beliebig gewähltes kolloides Teilchen den Weg $s = 78 \mu$ passiert hat. Wenn man den durchschnittlichen Wert, welcher im obigen Beispiele $5,23 \text{ Sek.}$ beträgt, nimmt, dann entfällt auf die durchschnittliche Beweglichkeit eines Teilchens des geprüften Hydrosols:

$$v = 18,9 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm/Sek.}}{\text{Volt/cm}}$$

übereinstimmend mit dem von Burton gefundenen Werte $[19 \cdot 10^{-5}]$ ⁷⁾.

§ 3. Untersuchungen über das Hydrosol $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

1. Filtrieren einer konzentrierteren Lösung.

Die kolloide Lösung des Eisens, bereitet nach der Bredig'schen Methode (60 Volt, 7 Amp.), wurde behufs Klärung einige Tage stehen gelassen. Eine Probe einer so geklärten Lösung zeigte im Ultramikroskope eine beträchtliche Zahl Teilchen verschiedener Dimensionen, welche die für alle kolloide Lösungen charakteristische Brown'sche Bewegung ausführten. Das Sehfeld des Mikroskops schien aber wie mit Nebel bedeckt (die Dunkelfeldbeleuchtung war nicht zu bekommen), was darauf hinwies, daß sehr viele Teilchen des Hydrosols von einer unter der ultramikro-

⁴⁾ H. Paneth, Koll.-Zeitschr. 13, 1 u. 297 (1913); G. Hevesy, Phys. Zeitschr. 14, 1202 (1913).

⁵⁾ T. Godlewski, Koll.-Zeitschr. 14, 240 (1914); Bull. Acad. des Sciences de Cracovie 1914, 30; Wiener Akad. Anz. Okt. 1915.

⁶⁾ The Svedberg, Die Existenz der Moleküle (Leipzig 1912), 102.

⁷⁾ E. F. Burton, Phil. Mag. [6], 11, 439 (1906); siehe auch H. Freundlich, Kapillarchemie (Leipzig 1909), 234.

skopischen Wahrnehmbarkeit liegenden Größe waren.

1. Zuerst wurde die Beweglichkeit der Teilchen einer reinen unfiltrierten $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Lösung, sowie ihre Zahl n in einem der Quadrate des Sehfeldes gemessen. Entsprechende Messungen gaben für die Zeiten t , in welchen ein Teilchen die Strecke $s = 78 \mu$ unter der Einwirkung des elektrischen Feldes $6,3 \text{ Volt}/0,8 \text{ cm}$ passiert hatte, folgende Werte:

$t = 4,8, 4,8, 5,2, 5,2 \text{ Sek. zur Kathode}$
 $5,4, 5,2, 5,6, 6,0$

für n die Werte:

$n = 6, 5, 4, 6, 5, 6,$
 $4, 3, 7, 5, 6, 5.$

2. 20 ccm der obigen Lösung filtriert durch Filtrierpapier [Schleicher & Schüll Nr. 589, weißes Band^{*)}], mit destilliertem Wasser angefeuchtet, gaben einen ziemlich starken Niederschlag auf dem Filter; das Filtrat unterschied sich sehr wenig in der Farbe von der nicht-filtrierten Lösung (war höchstens etwas blasser). Im Sehfelde des Ultramikroskops waren Teilchen mit Dimensionen von ungefähr derselben Größe wie in der ursprünglichen Lösung und außerdem traten noch ganz kleine Teilehen hervor. Die Zählung der Teilchenzahl im bestimmten Quadrate des Sehfeldes lieferte beinahe dieselbe Zahl wie die unfiltrierte Lösung. So erhielt man:

$t = 7,2, 7,6, 6,2, 6,8 \text{ Sek. zur Kathode}$
 $7,2, 9,0, 7,8, 7,6.$

$n = 4, 3, 5, 4, 6, 4, 5,$
 $5, 6, 4, 6, 7, 5, 6.$

3. Das Filtrat aus dem vorigen Experimente wurde zum zweiten Mal durch ein neues Filter von derselben Art Filtrierpapier filtriert. Der Niederschlag auf dem Filter erwies sich als beinahe gleichartig mit dem im Experiment unter 2, das Filtrat dagegen entfärbte sich wiederum etwas mehr. Im Sehfelde des Ultramikroskops waren vorwiegend kleine Teilchen vorhanden; die großen waren verschwunden bis zu solchen, die an der Wahrnehmbarkeitsgrenze lagen. Die Gesamtzahl der gezählten Teilchen verringerte sich.

Während der Untersuchung der Beweglichkeit erschienen im Sehfelde von Zeit zu Zeit ganz große Teilchen. Die Beweglichkeit konnte längere Zeit hindurch nicht geprüft werden, weil bei längerer Einwirkung des elektrischen Stromes Wirbel entstanden, welche die Beobachtung unmöglich machten.

^{*)} Filtrierpapier in Fluß- und Salzsäure gewaschen.

Die Messungen ergaben:

$t = 15, 14,0 \text{ Sek. zur Kathode}$
 $18,0, 18,0;$

$n = 3, 4, 2, 3, 4, 3,$
 $3, 2, 1, 3, 4, 3.$

4. Nach dem dritten Filtrieren entstand wiederum ein Niederschlag auf dem Filter. Im Sehfelde nahm die Zahl der Teilchen beträchtlich zu, alle Teilchen bewegten sich zur Anode und beinahe alle hatten sehr kleine Dimensionen.

$t = 13,2, 16,0 \text{ Sek. zur Anode}$
 $18,0, 15,0;$

$n = 10, 11, 12, 9, 10, 11,$
 $8, 10, 9, 10, 8, 9.$

Die Teilchen sind also elektrisch umgeladen worden.

Die Zunahme der Teilchenzahl könnte man dadurch erklären, daß in der Nähe des isoelektrischen Zustandes, wo für die Koagulation die günstigsten Bedingungen herrschen, die vorher unter dem Ultramikroskope nicht wahrnehmbaren Teilchen zu größeren Einheiten sich vereinigen und dadurch sichtbar werden.

5. Das vierte Filtrieren lieferte einen stärkeren Niederschlag auf dem Filter als unter 4.

$t = 5,6, 5,0, 5,0 \text{ Sek. zur Anode}$
 $n = 0, 1, 2, 1.$

Die Beweglichkeit zur Anode war also weit größer als diejenige, welche die Teilchen im unter 4 beschriebenen Experimente zeigten. Die Teilchenzahl verringerte sich erheblich.

6. Das fünfte Filtrieren gab:

$t = 5,0, 5,2 \text{ Sek. zur Anode}$
 $n = 1, 2, 1, 3.$

Daraus ist zu ersehen, daß weitere Filtrationen keinen merklichen Einfluß weder auf die Beweglichkeit der Teilchen noch auf die Zahl derselben ausüben.

Auffallend scheint die Tatsache zu sein, daß trotz der negativen Ladung der Teilchen im Experimente 5 ihre Zahl durch das vierte Filtrieren herabgesetzt wurde. Die Ursache dessen ist am einfachsten darin zu suchen, daß dabei die filtrierte Lösung sich in nächster Nachbarschaft des isoelektrischen Zustandes befand. Spezielle Untersuchungen, die hier nicht näher angegeben werden, zeigten, daß, wenn man die Beweglichkeit der kolloiden $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Lösung zur Kathode verringert und dann eine solche Lösung durch ein so stark wirkendes Filtrierpapier filtriert, daß die Teilchen sofort eine beträchtlichere Beweglichkeit zur Anode erhalten, dann bei weiteren Filtrationen des Filtrats keine Verminderung der Teilchenzahl mehr eintritt. Dies

weist darauf hin, daß die kolloide $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Lösung, die durch Filtrieren umgeladen worden war, bei weiteren Filtrationen sich wie eine gewöhnliche negative kolloide Lösung verhält, unter der Bedingung aber, daß sie sich in einem vom isoelektrischen ziemlich weit entfernten Zustande befindet.

Die Resultate aller besprochenen Experimente sind in Tabelle I zusammengestellt. Die Werte $v \cdot 10^5$ sind hier auf Grund der durchschnittlichen Werte der gefundenen Zeiten berechnet. Die Zahlen n drücken auch die durchschnittlichen Werte der erhaltenen Zahlen aus.

Tabelle I.

Lösung $\text{Fe}(\text{OH})_3$; $s = 78 \mu$, $d = 0,8 \text{ cm}$,
 $V = 6,3 \text{ Volt}$; Filtrierpapier Nr. 589, weißes Band.

Nr.		$v \cdot 10^5$	n
1.	Nichtfiltrierte Lösung	+ 18,6 ⁹⁾	5,0
2.	Lösung zum ersten Mal filtriert	+ 13,4	5,0
3.	„ „ zweiten „ „	+ 6,2	2,9
4.	„ „ dritten „ „	+ 6,6	9,7
5.	„ „ vierten „ „	- 19,0	1,0
6.	„ „ fünften „ „	- 19,7	1,7

Es ist zu bemerken, daß die Zahlenwerte von n nicht als ganz präzise angesehen werden können, weil beim Bredig'schen Hydrosol $\text{Fe}(\text{OH})_3$ die Zählung der Teilchen auf dem nebeligen Hintergrunde verhältnismäßig unsicher war. Immerhin weist die Folge dieser Zahlen n auf einen deutlichen Einfluß des Filtrierens auf die Teilchenzahl in Lösung hin, wobei besonders die starke Zunahme der Teilchenzahl beim dritten Filtrieren in dem dem isoelektrischen nahe liegenden Zustande sehr auffallend ist.

Wir sehen also, daß, wenn man die $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Lösung in ziemlich konzentriertem Zustande durch das Filtrierpapier filtriert, die Teilchen des Filtrats kleinere durchschnittliche Geschwindigkeit zeigen, als die Teilchen einer nichtfiltrierten Lösung. Beim wiederholten Filtrieren bekommt man immer kleinere Geschwindigkeiten, eine Umkehrung der Richtung der Bewegung und endlich eine Zunahme der Geschwindigkeit in entgegengesetzter Richtung bis zu einem Grenzwerte $19 \cdot 10^{-5} \text{ cm/Sek.}$ im Felde eines Volts per cm.

Dabei ist hervorzuheben, daß die Teilchenzahl im Sehfelde des Ultramikroskops nicht in solchem Verhältnis abnimmt, wie es in Anbe-

tracht dieser Tatsache zu erwarten wäre, daß beim Filtrieren ein sichtbarer Niederschlag auf dem Filter zurückbleibt. Die Erscheinung scheint ihren Grund darin zu haben, daß die mikroskopisch nicht wahrnehmbaren Teilchen infolge der beim Filtrieren entstehenden Verminderung der Ladung sich in größere, schon wahrnehmbare Einheiten vereinigen. Diese Annahme wird durch die Tatsache unterstützt, daß man beim Filtrieren einer Lösung, deren Beweglichkeit durch vorheriges Filtrieren beinahe zu Null herabgesetzt wurde, eine sehr beträchtliche Zunahme der Teilchenzahl erhält, trotzdem daß auch dann auf dem Filter ein merklicher Niederschlag bleibt.

Eine ähnliche Zunahme der Teilchenzahl kann man schon durch einmaliges Filtrieren erhalten, wenn man ein kräftig wirkendes Filtrierpapier nimmt (z. B. Filtrierpapier Schleicher & Schüll Nr. 597).

II. Filtrieren einer weniger konzentrierten Lösung.

Verdünnte man die ursprüngliche $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Lösung zehnmal mit destilliertem Wasser, filtriert dann durch das Filtrierpapier [Schleicher & Schüll Nr. 589, schwarzes Band]¹⁰⁾, prüfte die Beweglichkeit ihrer Teilchen, so ergab sich (bei $s = 125 \mu$, $d = 0,87 \text{ cm}$, $V = 8,4 \text{ Volt}$) folgendes:

1. Nichtfiltrierte $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Lösung zehnmal verdünnt:

$$t = 6,0, 6,0, 6,4, 6,2, 6,2 \text{ Sek.}$$

$$5,2, 5,8, 6,4, 6,2, 4,6;$$

$$v = 22,0 \cdot 10^{-5} \text{ zur Kathode.}$$

2. 25 ccm der obigen Lösung durch das obengenannte Filtrierpapier filtriert:

$$t = 9,0, 8,4, 7,0 \text{ Sek.}$$

$$7,8, 8,4, 7,6;$$

$$v = 16,2 \cdot 10^{-5} \text{ zur Anode}$$

Daraus ist gleich zu ersehen, daß das $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Hydrosol in verdünntem Zustande filtriert, sich viel leichter (sogar beim schwächer wirkenden Filtrierpapier) umladen läßt, als wenn es in einem konzentrierteren Zustande filtriert wird. Der auf dem Filter zurückbleibende Niederschlag ist naturgemäß in diesem Falle weniger stark.

⁹⁾ + oder - zeigen hier, wie auch in folgenden Tabellen, das Zeichen der elektrischen Ladung des kolloiden Teilchens.

¹⁰⁾ Dieses Filtrierpapier, auch in Fluß- und Salzsäure ausgewaschen, charakterisiert sich dadurch, daß die Filtration durch dasselbe weit schneller geht als durch Filter Nr. 589, weißes Band, siehe S. 115.

III. Filtration durch Glaswatte.

In den nachfolgenden Experimenten wurde eine Glaswatte als Filter verwendet. Die oben benutzte ursprüngliche kolloide Lösung des Eisenhydroxyds wurde einhundertmal mit destilliertem Wasser verdünnt und mehrmals durch einen Glaswattepfropfen, der in ein einerseits konisch ausgezogenes Glasröhrchen eingesetzt wurde, filtriert. Die Endresultate der Messungen sind in der Tabelle II angegeben.

Tabelle II.

Fe(OH)₃-Lösung 100 mal verdünnt, durch Glaswatte filtriert: $s = 125 \mu$, $d = 0,8 \text{ cm}$, $V = 8,4 \text{ Volt}$.

Nr.		$v \cdot 10^5$	Anmerkung
1.	Nichtfiltrierte Lösung	+ 20,2	
2.	Lösung zum 1. Mal filtriert	+ 11,3	
3.	" " 2. " "	Versch. Geschwindigkeiten zur Kathode w. z. Anode	Das Bild im Ultramikroskop schien etwa einer Milchstraße ähnl.
4.	" " 3. " "	Langsam zur Anode	
5.	" " 4. " "	Größere Geschwindigkeit als unter 4 u. z. Anode	
6.	" " 5. " "	— 17,0	
7.	" " 6. " "	— 23,0	

Wie man sieht, übt die Filtration durch die Glaswatte denselben Einfluß auf die Beweglichkeit der Teilchen des Fe(OH)₃-Hydrosols aus, wie Filtration durch Filtrierpapier, veranlaßt also eine sukzessive Abnahme der Geschwindigkeit zur Kathode, Umladung der Teilchen und Zunahme ihrer Geschwindigkeit zur Anode.

Zu denselben Resultaten führte die Filtration des Eisenhydroxydhydrosols durch den mit destilliertem Wasser gut ausgewaschenen gewöhnlichen Sand, durch die gewöhnliche entfettete Baumwolle, Substanzen, welche durch Kontakt mit reinem Wasser negativ elektrisiert werden.

Ganz ähnliche Resultate ergeben sich auch beim Filtrieren des nach dem Bredig'schen Verfahren bereiteten Kupferhydrosols, dessen Teilchen im elektrischen Felde auch die Bewegung zur Kathode aufweisen.

§ 4. Untersuchungen über das kolloide Silberhydrosol mit Aluminiumsulfat versetzt.

Die im Vorhergehenden beschriebenen Versuche haben den Einfluß des Filtrierens auf die Beweglichkeit der Teilchen der positiven Hydrosole im elektrischen Felde erwiesen. Es entstand nun die Frage, wie sich beim Filtrieren

die Teilchen eines negativen Hydrosols, z. B. des kolloiden Silbers, das durch Zusatz eines Elektrolyts umgeladen oder teilweise entladen worden war, verhalten werden. In dieser Richtung wurden folgende Experimente ausgeführt:

J. Die kolloide Lösung des Silbers umgeladen mittelst Aluminiumsulfat.

i. Zuerst wurde die Beweglichkeit der Teilchen des reinen kolloiden Silbers (3 mg Ag in 100 ccm Lösung) gemessen. Die Messungen der Zeiten, die zum Passieren des Weges $s = 78 \mu$, bei $d = 0,8 \text{ cm}$, $V = 6,3 \text{ Volt}$, für ein beliebig ausgewähltes Teilchen nötig waren, gaben folgende Werte:

$$t = 3,2, 3,2, 3,6, 3,4 \text{ Sek. zur Anode.}$$

2. Zu 20 ccm dieser Silberlösung wurden 60 Tropfen 0,001 n Lösung des Aluminiumsulfats zugesetzt. Dieser Elektrolyt-Zusatz verursachte eine dunklere Färbung der Lösung, die jedoch im durchgehenden Lichte noch klar erschien. Am nächsten Tage untersucht, zeigte die Lösung keinen bemerkbaren Niederschlag und die Farbe der Lösung veränderte sich sehr wenig. 10 ccm dieser Lösung, verdünnt zu 200 ccm mit destilliertem Wasser, ergaben:

$$t = 16,0, 16,2, 18,2 \text{ Sek. zur Kathode} \\ 15,0, 15,0, 14,0.$$

3. 20 ccm von dieser Lösung wurden durch Filtrierpapier (Schleicher & Schüll Nr. 589, schwarzes Band) filtriert. Die Messungen ergaben:

$$t = 6,2, 6,4, 6,2, 7,2 \text{ Sek. zur Anode} \\ 6,2, 6,4, 6,2, 6,4.$$

4. Nach dem zweiten Filtrieren lieferten die Messungen die Zeiten:

$$t = 4,0, 4,8, 4,0, 4,0 \text{ Sek. zur Anode} \\ 4,2, 4,4, 4,2, 4,0.$$

Wenn man auf Grund dieser Angaben die durchschnittliche Teilchen-Geschwindigkeit berechnet, so bekommt man folgende Tabelle:

Tabelle III.

Bredig'sches Silber versetzt mit Al₂(SO₄)₃.

Nr.		$v \cdot 10^5$
1.	Reine Silberlösung	— 29,5
2.	Silberlösung umgeladen mit Hilfe Al ₂ (SO ₄) ₃	+ 6,3
3.	Nach dem ersten Filtrieren	— 15,5
4.	" " zweiten " "	— 23,5

Diese Experimente weisen deutlich darauf hin, daß, wenn man die Teilchen des kolloiden Silbers durch Zusatz einer entsprechenden Menge Aluminiumsulfat umladet, man ihnen durch wiederholtes Filtrieren ihre positive Ladung fortnehmen und die negative Ladung beinahe auf ihren ursprünglichen Wert bringen kann.

II. Silberlösung, deren Beweglichkeit mittelst des $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ erniedrigt wurde.

Es handelt sich jetzt darum, zu prüfen, was für ein Verhalten eine kolloide Silberlösung beim Filtrieren zeigen wird, wenn man sie mit einer Menge des Elektrolyts versetzt, die zur Umladung der Teilchen nicht ausreicht und nur die anodische Beweglichkeit der Teilchen vermindert. Zu diesem Zwecke versetzte man 20 ccm kolloider Silberlösung mit 1 Tropfen des 0,001 *n* Aluminiumsulfat, bestimmte die Wanderungszeiten der Teilchen im gegebenen elektrischen Felde und filtrierte sodann die Lösung.

Die Resultate der Versuche sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Tabelle IV.

Bredig'sche Silberlösung, deren Beweglichkeit mittelst $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ erniedrigt wurde.

Nr.		$v \cdot 10^5$
1.	Reine Silberlösung	— 31,3
2.	Silberlösung nach Zusatz $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	— 9,2
3.	Silberlösung wie unter 2 nach dem ersten Filtrieren	— 18,6
4.	Silberlösung wie unter 2 nach dem zweiten Filtrieren	— 23,0
5.	Silberlösung wie unter 2 nach dem dritten Filtrieren	— 24,7
6.	Silberlösung wie unter 2 nach dem vierten Filtrieren	— 30,0

Aus der Tabelle ist sofort zu ersehen, daß auch in diesem Falle, wenn die Geschwindigkeit der Silberpartikel durch Zusatz von Aluminiumionen nur erniedrigt wurde, die Filtration das sukzessive Anwachsen der Teilchengeschwindigkeit hervorruft, so daß man durch wiederholtes Filtrieren die ursprüngliche Ladung der Teilchen herstellen kann. Man sieht also, daß man die Verkleinerung der negativen Teilchenladung, die durch die Wirkung der Aluminiumionen verursacht wird, durch Filtration völlig beseitigen kann.

§ 5. Untersuchungen über die kolloide Lösung des Silbers, versetzt mit $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Lösung.

Weitere Versuche bezogen sich auf die Untersuchung des Einflusses der Filtration auf die kolloiden Teilchen, deren negative Ladung durch die Wirkung eines entgegengesetzt elektrisierten Kolloides in positive umgewandelt wurde. In diesen Experimenten wurde die Bredig'sche Silberlösung mit gewöhnlicher käuflicher dialysierter positiver Eisenhydroxylösung in solchem Verhältnisse gemischt, daß alle wahrnehmbaren Teilchen zur Kathode wanderten. Da die käufliche Lösung $\text{Fe}(\text{OH})_3$ kaum einige ultramikroskopisch sichtbare Teilchen enthielt, so konnte man annehmen, daß positive Teilchen, die man in der Mischung unter dem Ultramikroskope verfolgen konnte, Teilchen des Silbers mit den anhaftenden Teilchen des $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sind.

Die Messungen der Beweglichkeit dieser Teilchen ergaben:

Tabelle V.

Bredig'sches Silber umgeladen mittelst $\text{Fe}(\text{OH})_3$ und filtrierte.

Nr.		$v \cdot 10^5$
1.	Reine Silberlösung	— 33,2
2.	Silberlösung umgeladen mit $\text{Fe}(\text{OH})_3$	+ 21,0
3.	25 ccm obiger Lösung zum ersten Mal filtrierte ¹¹⁾	+ 10,6
4.	25 ccm obiger Lösung zum zweiten Mal filtrierte	— 27,4
5.	25 ccm obiger Lösung zum dritten Mal filtrierte	— 30,8

Wir erhalten denselben Effekt wie vorher, indem eine Silberlösung, die mit Hilfe des kolloiden Eisenhydroxyds umgeladen wurde, ihre ursprüngliche negative Ladung durch wiederholte Filtration zurückgewinnt. Zweckmäßig ausgeführte Versuche haben ergeben, daß dies um so leichter vor sich ging, je weniger konzentriert die Lösung war, so daß bei hundertfach verdünnter obiger Lösung man schon durch einmaliges Filtrieren beinahe die ursprüngliche Beweglichkeit zur Anode herstellen konnte.

§ 6. Das negative Eisenhydrosol und sein Einfluß auf die Beweglichkeit des positiven Hydrosols $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Wie wir im § 3 gesehen haben, kann man durch vielmaliges Filtrieren, das nach dem

¹¹⁾ Durch ein Schleicher & Schüll-Filter Nr. 589.

Bredig'schen Verfahren dargestellte positive $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Hydrosol gänzlich umladen, so daß die Lösung ausschließlich die zur Anode wandernden Teilchen enthält. Eine gewisse Menge des auf solchem Wege bereiteten Eisenhydrosols wurde durch Verdampfen im Wasserbade konzentriert. Die so erhaltene Lösung hatte eine klare gelbliche Färbung und zeigte unter dem Ultramikroskope eine beträchtliche Zahl kleiner Teilchen von der Beweglichkeit ca. $v = 20 \cdot 10^{-5}$ zur Anode. Sie konnte ohne irgendwelche Veränderung der Teilchen-Geschwindigkeit monatelang aufbewahrt werden.

Um sich zu überzeugen, ob das so erhaltene negative Eisenhydrosol auf das positive kolloide Eisenhydroxyd auf dieselbe Weise wie die gewöhnlichen entgegengesetzt geladenen Hydrosole wirken wird, untersuchte man die Teilchenbeweglichkeit in der Mischung beider Hydrosole in folgenden Versuchen:

1. Das positive Bredig'sche $\text{Fe}(\text{OH})_3$ zeigte die Beweglichkeit:

$t = 5,4, 5,6, 5,0; 6,4, 5,4, 5,0;$

$5,0, 5,2, 4,8 \text{ Sek. zur Kathode}$

bei $s = 78 \mu$, $d = 0,8 \text{ cm}$, $V = 6,3 \text{ Volt}$.

2. 10 ccm des positiven $\text{Fe}(\text{OH})_3$, versetzt mit 4 Tropfen des negativen Eisenhydrosols:

$t = 8,2, 7,2, 8,0; 8,0, 8,2, 7,4;$

$8,4, 9,2, 7,6 \text{ Sek. zur Kathode}$.

3. 10 ccm des positiven $\text{Fe}(\text{OH})_3$, versetzt mit 6 Tropfen des negativen Eisenhydrosols: $t = 17,0, 16,0; 16,0, 17,0 \text{ Sek. zur Kathode}$, und im Sehfeld des Ultramikroskops waren schon hier und da Komplexe zu sehen.

4. 10 ccm des positiven $\text{Fe}(\text{OH})_3$, versetzt mit 8 Tropfen des negativen Eisenhydrosols, gaben eine größere Zahl von Komplexen, die das ganze Sehfeld ausfüllten, und außerdem noch kleine Teilchen. Im elektrischen Felde waren die Teilchen und Komplexe unbeweglich.

5. 10 ccm des positiven $\text{Fe}(\text{OH})_3$, versetzt mit 12 Tropfen des negativen Eisenhydrosols: $t = 17,0, 16,0 \text{ Sek. zur Anode}$;

dabei erblickte man weniger Komplexe als vorher und außerdem viele kleinere Teilchen.

6. 10 ccm des positiven $\text{Fe}(\text{OH})_3$, versetzt mit 30 Tropfen des negativen Eisenhydrosols: $t = 7,0, 7,0, 6,4; 7,6, 7,0, 6,4 \text{ Sek. zur Anode}$, und im Sehfeld größere und kleinere Komplexe und sehr wenige einzelne kleine Teilchen. Offenbar vereinigten sich kleine Teilchen zu größeren Einheiten oder Komplexen.

Wenn man aus diesen Angaben die durchschnittlichen Werte $v \cdot 10^5$ berechnet, so bekommt man folgende Tabelle:

Tabelle VI. $s = 87 \mu$, $d = 0,8 \text{ cm}$, $V = 6,3 \text{ Volt}$.

Nr.		$v \cdot 10^5$
1.	Reine positive Lösung $\text{Fe}(\text{OH})_3$	+ 18,6
2.	10 ccm des positiven $\text{Fe}(\text{OH})_3$ + 4 Tropfen des negativen Eisenhydrosols	+ 12,3
3.	10 " " " " + 6 " " " "	+ 6,0
4.	10 " " " " + 8 " " " "	0,0
5.	10 " " " " + 12 " " " "	- 6,0
6.	10 " " " " + 30 " " " "	- 14,3

Diese Experimente weisen darauf hin, daß das negative Eisenhydrosol, zum positiven zugesetzt, die Erniedrigung der Beweglichkeit der ultramikroskopisch wahrnehmbaren Teilchen veranlaßt. Zugesetzt in größeren Mengen, läßt es die Geschwindigkeit der Teilchen stufenweise zum Werte Null sinken, verändert sodann die Bewegungsrichtung der Teilchen und erhöht zuletzt die Geschwindigkeit in dieser neuen Richtung. In der Nähe des isoelektrischen Zustandes (Exp. 4) äußert sich die Neigung zur Koagulation am stärksten. Es war auch leicht möglich, beim entsprechenden Mischungs-Verhältnis beider Hydrosole volle Fällung zu erhalten. Im allgemeinen wirkt also das negative Eisenhydrosol auf das positive in derselben

Weise, wie es die gewöhnlichen negativen Hydrosole tun.

§ 7. Der Einfluß des Filtrierens auf die Koagulationswirkung der Elektrolyte.

1. In weiteren Versuchen beschäftigte man sich mit der Frage, ob man durch Filtrieren die Koagulationswirkung der Elektrolyte auf Hydrosole beeinflussen kann. In dieser Richtung wurden folgende Experimente ausgeführt:

1. Reine Bredig'sche Silberlösung ($15 \cdot 10^{-2} \text{ mg Ag}$ in 100 ccm der Lösung) zeigte unter dem Ultramikroskope die durchschnittliche Beweglichkeit:

$v = - 30,8 \cdot 10^{-5} \text{ (zur Anode)}$.

2. 20 ccm obiger Silberlösung wurde mit 10 Tropfen 0,001 normaler Aluminiumsulfatlösung versetzt und durch 6 Stunden ungestört stehen gelassen. Als man nach dieser Zeit die Lösung untersuchte, zeigte es sich, daß die Zahl der Teilchen bedeutend abgenommen hatte und daß größere Teilchen entstanden waren, was auf eine durch den Elektrolyten verursachte Koagulation unzweideutig hinwies. Im elektrischen Felde bewegten sich die Teilchen sehr langsam und zwar wanderten die einen zur Anode, die anderen zur Kathode, während noch andere unbeweglich waren.

3. 20 ccm derselben Lösung, ebenso mit 10 Tropfen von 0,001 normaler Aluminiumsulfatlösung versetzt, filtrierte man sofort nach dem Zusetzen des Elektrolyts zweimal durch ein Filter. Die unmittelbar darauf gemessene Beweglichkeit belief sich im Durchschnitt auf $v = -20,6 \cdot 10^{-5}$ (zur Anode);

das allgemeine Bild unter dem Ultramikroskope war beinahe dasselbe wie beim kolloiden Silber ohne Zusatz des Elektrolyts.

Nach 6 Stunden zeigte sich die Lösung unter dem Ultramikroskope unverändert und die gefundene Beweglichkeit:

$$v = -20,1 \cdot 10^{-5} \text{ (zur Anode),}$$

war praktisch dieselbe wie vor 6 Stunden.

Ebenso also wie der Einfluß der Aluminiumionen auf die Beweglichkeit wurde auch die koagulierende Wirkung dieser Ionen durch Filtration beseitigt.

Diese Erscheinung könnte man am einfachsten durch die Annahme erklären, daß die positiv geladenen Ionen durch negativ geladene Filtrierpapierfasern adsorbiert werden, hiermit also von kolloiden Teilchen entfernt. Diesem Entfernen der die Teilchen entladenden Ionen wäre es zu verdanken, daß durch die Filtration die Bewegung der Teilchen zur Anode hergestellt, respektive die Lösung vor Koagulation bewahrt wird. Wir hätten hier in dieser Anschauungsweise einen ganz analogen Fall vor uns, wie in den bekannten Untersuchungen von J. Perrin über die Wirkung der mehrwertigen Ionen auf die Ladung des Diaphragmas in der Elektroosmose.

II. Wenn man annimmt, daß die Al-Ionen auf negativ geladenen Filterfasern sich ansetzen, so könnte man erwarten, das vielleicht Filtrierpapier, welches mit einer Al-Ionen enthaltenden Lösung vorher gewaschen, schwächer umladend auf die Teilchen des filtrierten positiven Hydrosols wirken sollte, als ein nur mit reinem Wasser gewaschenes Filtrierpapier. Orien-

tierende Messungen in dieser Richtung ausgeführt, lieferten folgende Resultate:

1. Die verdünnte Lösung $\text{Fe}(\text{OH})_3$ zeigte eine durchschnittliche Teilchenbeweglichkeit:

$$v = +17,0 \cdot 10^{-5} \text{ (zur Kathode).}$$

2. 20 ccm der obigen Lösung wurden durch stark wirkendes, mit destilliertem Wasser ausgewaschenes Filtrierpapier (Schleicher & Schüll Nr. 598) filtriert. Die Beweglichkeit betrug:

$$v = -20,8 \cdot 10^{-5} \text{ (zur Anode).}$$

3. 20 ccm der obigen $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Lösung wurden durch ein ähnliches Filter filtriert, durch welches aber zunächst eine Menge von 0,001 n-Lösung von Aluminiumsulfat durchgegossen und dann das Filter sorgfältig mit reinem Wasser ausgewaschen wurde. Die gefundene Beweglichkeit betrug:

$$v = -11,4 \cdot 10^{-5} \text{ (zur Anode).}$$

Wir sehen also, daß tatsächlich Filtrierpapier welches zuerst mit Aluminiumsulfat- (oder Nitrat) Lösung ausgewaschen wurde, schwächer umladend auf die Teilchen des $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Hydrosols wirkt als gewöhnliches Filtrierpapier.

Diese Resultate bestätigen also wiederum die Annahme, daß der Elektrolyt dauernd durch das Filtrierpapier adsorbiert wird.

§ 8. Zusammenstellung der Resultate und Versuch ihrer Erklärung.

Die Resultate der oben besprochenen Experimente weisen deutlich darauf hin, daß man durch Filtrieren durch solche Körper wie Filtrierpapier, Glaswatte, gewöhnliche entfettete Baumwolle, Sand usw., einen starken Einfluß auf die Beweglichkeit der positiven Hydrosols, ähnlich wie auch der negativen, deren Ladung unter dem Einflusse der Ionen erniedrigt oder umgewandelt wurde, ausüben kann.

Die Erklärung dieser Erscheinungen scheint auf die Theorie der Kontaktelektrisierung sich zurückführen zu lassen. Nach dieser Theorie entsteht auf der Berührungsfläche des festen Körpers mit Flüssigkeit die elektrische Doppelschicht, deren eine Schale auf der Fläche des Körpers und die andere auf der Schicht der berührenden Flüssigkeit sich befindet. Im Falle der Berührung des Filtrierpapiers mit Wasser sollte man annehmen, daß auf der Papiertfläche eine negative elektrische Ladung angehäuft ist. Fichter und Sahlbom erklären die Bildung der Niederschläge auf den Filtern beim Filtrieren der positiven Hydrosols und ihr Nichtemporsteigen in Filtrierpapierstreifen bei der

Kapillaranalyse durch die Annahme, daß diese negative Ladung der Papierfasern die positive der Hydrosolteilchen neutralisiert, wodurch die Bedingungen für Koagulation und Sedimentation geschaffen werden. In den oben beschriebenen Experimenten konnte man etwas tiefer in den Mechanismus dieser Erscheinung selbst eindringen.

Die Experimente des § 3 haben dargetan, daß man durch sukzessives Filtrieren des Eisenhydroxyds durch Filtrierpapier stufenweise die Potentialdifferenz der Doppelschicht der Kolloidteilchen, hiermit also ihre kathodische Beweglichkeit durch Filtration verkleinern, weiter neutralisieren und zuletzt umkehren kann. Die auf diese Weise den Teilchen mitgeteilte negative Ladung bleibt auf ihnen beständig haften, so daß man das negative Eisenhydrosol monatelang unverändert aufbewahren kann. Diese Lösung verhält sich sonst wie das gewöhnliche metallische, negative Kolloid, es fällt also z. B. das positive Eisenhydroxyd. Ganz ähnlich, wie es im § 4 näher erörtert wurde, kann man durch Filtrieren den Teilchen des kolloiden Silbers, die mittelst Aluminiumsulfat umgeladen wurden, ihre positive Ladung wegnehmen. Durch mehrmaliges Filtrieren konnte man die Beweglichkeit der umgeladenen Silberteilchen zur Anode bis zum ursprünglichen Werte wieder herstellen.

Die im § 7 beschriebenen Erscheinungen zeigen aufs Deutlichste, daß sowohl die umladende wie die koagulierende Wirkung der Aluminiumionen durch Filtration entfernt werden. Die Lösung des Silbers (oder des Goldes) mit Aluminiumsulfat versetzt, die schon nach einigen Stunden auf makroskopisch sichtbare Weise koaguliert, läßt sich nach dem Filtrieren wochenlang ohne Koagulation aufbewahren. Die einfachste Erklärung liegt in der Annahme, daß die Aluminiumionen durch das Filter zurückgehalten wurden. Dies wäre eine analoge Erscheinung zu der, die durch bekannte Untersuchungen J. Perrin's über die Elektroosmose in Anwesenheit fremder Ionen enthüllt wurde. Dieser Gelehrte hat nämlich den deutlichen entladenden Einfluß der Ionen, besonders der Ionen H, OH und mehrwertigen Ionen, auf das entgegengesetzt elektrisierte Diaphragma bewiesen¹²⁾.

Hier haben wir einen ganz ähnlichen Fall. In den provisorischen, im § 7 erwähnten Experimenten konnte man sogar beweisen, daß diese durch die Ionen hervorgerufene Modifikation des Filters auf ihm ständig bleibt: Das Filter, durch welches zuerst Aluminiumsulfat filtriert wurde und welches dann mit destilliertem Wasser sorgfältig ausgewaschen wurde, wirkt beim Filtrieren weit schwächer auf positive Hydrosole entladend als ein gewöhnliches Filter, so als ob das Filtrierpapier, welches positive Aluminiumionen adsorbiert hatte, schwächer bei Berührung mit Wasser elektrisiert wurde.

Auf diese Weise, also durch die Annahme, daß positive Ionen des Elektrolyts durch negativ elektrisiertes Filtrierpapier adsorbiert werden, könnte man am einfachsten die besprochenen Tatsachen der Veränderung der Größe und Richtung der Beweglichkeit der negativen Kolloide, die mit Hilfe des Elektrolyts umgeladen wurden, erklären. Schwieriger ist die Erklärung des identischen Einflusses des Filtrierens auf positive Kolloide. Das Verhalten der letzteren beim Filtrieren ist sonst, wie wir gesehen haben, völlig identisch mit dem Verhalten des mittelst des Elektrolyts umgeladenen kolloiden Silbers. Die positive Ladung der Teilchen dieser Hydrosole kann man durch Filtrieren nicht nur verkleinern bzw. neutralisieren — wodurch Bedingungen für Koagulation und Sedimentation geschaffen werden — man kann sogar durch weitere Filtrationen den Teilchen die negative Ladung beständig verleihen.

Die Tatsache, daß die umgeladenen Teilchen der positiven Kolloide nicht beliebig stark negativ elektrisiert werden können, spricht dafür, daß wir hier nicht mit der negativen Elektrisierung zu tun haben, sondern vielmehr mit der Entfernung eines Faktors, welcher positive Elektrisierung der Teilchen hervorrief; tatsächlich kann man durch Filtrieren das positive Hydrosol negativ elektrisieren, aber nicht beliebig stark; ein gewisses Maximum der Beweglichkeit in der Richtung zur Anode kann nämlich nicht überschritten werden, sogar bei beliebig großer Zahl der Filtrationen. Davon ausgehend, wäre es möglich, zu hoffen, daß auch dieser Fall, ganz ähnlich wie der Fall des umgeladenen Silbers, erklärt werden könnte, d. i. durch die Annahme, daß der Faktor, der die positive Elektrisierung des kolloiden Eisenhydroxyds verursachte, mag es H -Ion oder Fe -Ion sein, auf dem Filter während des Filtrierens aufgehalten wird und der Rest des kolloiden

¹²⁾ Siehe: J. Perrin, Journ. de Chim.-Phys. 3, 86 (1905); H. Freundlich, Kapillarchemie (Leipzig 1909), 235 u. w.; M. Smoluchowski, Graetz Handb. d. El. u. d. Mg [II], 2, 404 u. w. (1914).

Teilchens sich dann zur Anode bewegt mit einer Beweglichkeit, die von der Größenordnung der Beweglichkeit gewöhnlicher negativer kolloider Teilchen ist. Weitere Untersuchungen werden ergeben, ob dieser Versuch der Erklärung gerechtfertigt ist.

Lemberg, im Juli 1918.

Am Schlusse erachte ich es als meine Pflicht, Herrn Prof. Godlewski sowohl für die Anregung zur vorliegenden Arbeit als auch für wohlwollende Weisungen und Ratschläge im Laufe der Untersuchungen meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

Ueber Antimonsäuren und Antimonate.

Von Gerhart Jander (Berlin).

(Eingegangen am 21. Juli 1918.)

Eine Reihe von Arbeiten¹⁾ der letzten Jahre über die Oxyde von amphoteren Elementen mit meist hohem Atomgewicht, die sich im periodischen System hauptsächlich um das Zinn und Antimon gruppieren, über ihre Hydrate — die Schwermetallsäuren — und deren salzartige Verbindungen, bahnen eine Systematik dieser bisher noch recht unübersichtlichen und wenig geklärten Stoffe an.

W. Mecklenburg zeigt in seinen ausgezeichneten Experimentaluntersuchungen, daß die bisher a- und b-Zinnsäuren genannten Substanzen nur Glieder einer unendlichen Reihe von Zinnsäuren vorstellen, die alle kolloide Modifikationen des hydratischen Oxydes sind. Ihre verschiedenen physikalischen und chemischen Eigenschaften sind Funktionen der Teilchengröße oder Korngröße, und zwar müssen zwei Arten von Teilchen angenommen werden: die Primär- und die Sekundärpartikeln, oder, wie R. Zsigmondy sie bezeichnet, die α - und die β -Teilchen. Die Primärpartikeln, aus denen sich erst durch Zusammentreten zu größeren Verbänden die Sekundärpartikeln bilden, bedingen die meisten Eigenschaften und Charakteristika der Substanz, sie bewahren im allgemeinen bei der Behandlung mit anderen Stoffen und Reagenzien — falls die Einwirkung, der sie ausgesetzt sind, nicht zu energisch ist — unverändert ihre ursprüngliche Größe. Die Größe der Primärpartikeln hängt ab von der Art der Vorbehandlung einer Lösung, in der sie sich bilden bzw. aus welcher sie zur Abscheidung gebracht werden, der Temperatur, dem Alter usw.

Das Stannioxydhydrat ist um so reaktionsfähiger, je geringer die Teilchengröße der Primärpartikeln, d. h. je größer im Verhältnis zur Masse der Substanz ihre Gesamtoberfläche ist. Die α -Teilchen werden im allgemeinen um so gröber, je höher die Temperatur der Lösung, in welcher sie sich bilden, und je mehr Elektrolyt bei ihrem Entstehen in der Lösung vorhanden war. Mit zunehmender Teilchengröße der Primärpartikeln des Stannioxydhydrates anfangend von α -Teilchen, die aus einer geringeren Zahl von Molekülen durch Zusammentreten entstanden sind, bis herauf zu Primärpartikeln, die relativ große Molekülkomplexe vorstellen, alle Zwischenstufen durchlaufend ändern sich stetig seine Eigenschaften.

Andere Charakteristika wiederum, z. B. das optische Verhalten und der scheinbare Widerspruch zwischen optischem und chemischem Verhalten der Lösungen erklären sich zwanglos aus der Existenz der Sekundärpartikeln, den Konglomeraten der Primärpartikeln.

Zu ähnlichen Ergebnissen für das Tellurioxyd führte eine Untersuchung: Ueber die Tellursäure und ihre Alkalisalze²⁾, die ihrerseits A. Rosenheim und seine Mitarbeiter zum Studium anderer schwächer Metallsäuren von denselben Gesichtspunkten aus veranlaßte. Hierzu gehört auch die folgende Untersuchung über die Antimonsäure und einige ihrer Alkalisalze, die auch besonders dadurch gerechtfertigt erscheint, daß diese Stoffe schon seit mehr als zwei Jahrzehnten nicht bearbeitet worden sind.

Vom Antimonpentoxyd sind eine große Reihe verschiedener Hydrate in der Literatur beschrieben worden³⁾. Sie sind in zwei Hauptgruppen zu teilen: in solche, die in Wasser kaum löslich sind, und in solche, die mehr

¹⁾ J. M. van Bemmelen, Die Adsorption (Dresden 1910); R. Zsigmondy, Kolloidchemie (Leipzig 1912), 143 ff.; W. Mecklenburg, Zeitschr. f. anorg. Chem. 64, 368 ff. (1909); 74, 207 ff. (1912); A. Rosenheim u. G. Jander, Koll.-Zeitschr. 22, 126 ff. (1918); G. Jander, Ueber die Tellursäure und ihre Alkalisalze (Inaug.-Diss., Berlin 1917).

²⁾ Loc. cit.

³⁾ Gmelin-Kraut, Handbuch der anorganischen Chemie (7. Aufl.) [III] 2, 690 ff.