

## 143. Elektrochemische Eigenart der Kolloide<sup>1)</sup> (Die Relation der Abweichungs-Koeffizienten)

von Wolfgang Pauli.

(24. IX. 41.)

Die Behandlung der Kolloide als Elektrolyte ist jüngeren Datums. *J. Duclaux*<sup>2)</sup> war 1907 der erste, der eine solche versuchte. Er trennte die eigentlichen Kolloidanteile von der übrigen — wie er sie nannte — „intermicellaren“ Flüssigkeit durch Ultrafiltration und bestimmte mittels Abzug der Daten für Leitfähigkeit und osmotischen Druck des Ultrafiltrates von den entsprechenden Gesamtwerten den auf den Kolloidelektrolyten entfallenden Wert. Der leitende Grundgedanke *Duclaux's* war durchaus schöpferisch. Die experimentellen Resultate waren jedoch wegen der Gleichgewichtsverschiebungen bei der Ultrafiltration und der Nichtberücksichtigung des damals nicht bekannten *Donnan'schen* Membrangleichgewichtes beim osmotischen Druck nicht befriedigend. Die Weiterentwicklung des Gebietes, die 1917<sup>3)</sup> einsetzte, war vor allem durch den Ausbau der Methodik bestimmt, deren Ergebnisse, nachdem sich Schwierigkeiten bei Anwendung der klassischen Dissoziationstheorie einstellten, dann allmählich dem Anschluss an die moderne Theorie der Elektrolyte den Weg bereiteten. Wohl stehen wir hier erst in den Anfängen, aber die neueren Resultate erscheinen so reich an Anregungen und künftigen Möglichkeiten, dass deren Zusammenfassung auch für einen weiteren Kreis gerechtfertigt erscheint.

### I.

In methodischer Hinsicht waren zwei Ziele anzustreben: Weitgehende Reinheit der Kolloide und die Entwicklung der Verfahren zur physikalisch-chemischen Charakterisierung derselben.

Über die Reinigungsverfahren, unter denen Elektrodialyse (ED.) und Elektrodekantation (E Dek.) an der Spitze stehen, und deren Ergebnisse wurde vor einiger Zeit ein Überblick<sup>4)</sup> gegeben. Ein reiner Kolloidelektrolyt besteht aus den vielwertigen Kolloidionen und den zugehörigen Gegenionen. Beimengungen dürfen nur einen

<sup>1)</sup> Der Inhalt dieser Abhandlung bildete den Gegenstand eines gleichnamigen Vortrages in der Chemischen Gesellschaft Zürich am 5. Mai 1941.

<sup>2)</sup> *J. Duclaux*, *J. Chim. Phys.* **5**, 29 (1907); eingehende Darstellung bei *Pauli-Valko*, Elektrochemie der Kolloide 1929, Berlin.

<sup>3)</sup> *W. Pauli* und *J. Matula*, *Koll. Z.* **21**, 49 (1917).

<sup>4)</sup> Vortrag „Herstellung und Aufbau reinster Kolloide“, 15. Jan. 1940, Chemische Gesellschaft Zürich, Erscheinen vorbereitet.

sehr kleinen Prozentsatz z. B. der Gesamtleitfähigkeit betragen und müssen sicher bestimmbar sein. Kolloidelektrolyte, die beständig sind, dürfen nur einwertige Gegenionen enthalten, höherwertige werden mit der Zeit praktisch zur Gänze inaktiviert und entladen das Kolloidion unter Koagulation. Einheitliche, reine Kolloidelektrolyte enthalten nur eine einzige Art von Gegenionen. Kolloidsalze (Halokolloide) sind z. B. positive Sole mit Halogenionen oder negative mit Alkalionen als Gegenionen. Basoide mit OH' als Gegenionen sind praktisch nicht existenzfähig, da das OH'-Ion von positiven Kolloiden z. B. Metallhydroxydsolen inaktiviert oder an der Luft in HCO<sub>3</sub>' umgesetzt wird. Dagegen bilden die Acidooide mit H' als Gegenion ein besonders günstiges Objekt. Im allgemeinen bewegt sich die Molarität des Kolloidions zwischen 10<sup>-6</sup>- und 10<sup>-4</sup> m. und n<sup>g</sup>, die Normalität des Gegenions g zwischen 10<sup>-2</sup>- bis 10<sup>-3</sup> n.

Messmethodik. 1. Zur Charakteristik der reinen Kolloidelektrolyte bedarf es nicht nur der spezifischen Leitfähigkeit  $\alpha$ , sondern vielfach auch der Äquivalentleitfähigkeit  $A = \frac{\alpha}{n} \times 10^3$ , welche erst gewisse Vergleiche verschiedener Elektrolyte gestattet. Die Normalität des Kolloidions n<sup>Koll</sup> oder seine Gesamtladung ist identisch mit n<sup>g</sup>, der Normalität der zugehörigen einwertigen Gegenionen. Die Frage des Einschlusses eines grossen Teiles der Gegenionen spielte in der Kolloidlehre früher eine grosse Rolle. Nach der Ansicht von Zsigmondy<sup>1)</sup> und seinen Schülern war der bei der Leitfähigkeit nicht mitwirkende sehr beträchtliche Ionenanteil im Inneren der Kolloidpartikel eingeschlossen. Wichtig erschien hier vorerst die Sicherstellung der Menge der am Gegenionengleichgewicht beteiligten, frei reaktionszugänglichen Gegenionen an der Kolloidoberfläche.

Zur Entscheidung dieser Fragen dienten zwei Wege: 1. Verdrängung z. B. von Cl'-Ionen eines über Eisen(III)-chlorid bereiteten Eisenoxydsols durch Zusatz eines Salzes mit anderen einwertigen Ionen. Der Versuch mit Rhodanid gab bei einem solchen Eisenoxydsol, dass 94 % des gesamten analytischen Cl' bei der Flockung herausgedrängt werden, also abtauschbar sind (Versuche mit Rogan<sup>2</sup>), Walter<sup>3</sup>), Kühnl<sup>4</sup>).

b) Die Gegenionensubstitution durch konduktometrische Titration mittels löslicher Silbersalze bei Halogenionen als Gegenionen. Dieses mit Valko<sup>5</sup>) entwickelte Verfahren wurde erstmalig am

<sup>1)</sup> R. Zsigmondy, Kolloidchemie, V. Aufl. Allg. Teil, S. 199 (1925).

<sup>2)</sup> W. Pauli und F. Rogan, Koll. Z. **35**, 131 (1924).

<sup>3)</sup> W. Pauli und G. Walter, Koll.-chem. Beih. **17**, 256 (1923).

<sup>4)</sup> W. Pauli und N. Kühnl, Koll.-chem. Beih. **20**, 319 (1925).

<sup>5)</sup> W. Pauli und E. Valko, Z. physikal. Ch. **121**, 161 (1926).

Aluminiumoxyd<sup>-1)</sup> und Thoriumoxydsol<sup>2)</sup>) angewendet, wobei zum Abtausch des Cl' der Sole unter Silberchlorid-Bildung die Silbersalze Nitrat, Chlorat, Acetat, Permanganat, Fluorid und Sulfat dienten. Bei diesen Solen erwies sich das gesamte analytische Cl' als unmittelbar reaktionszugänglich und abtauschbar. Hingegen fand sich bei durch E Dek. hochgereinigten Eisenoxydsolen infolge beträchtlicher Sekundäraggregation ein sehr grosser Anteil (60 % und mehr) des analytischen Cl' eingeschlossen und nicht einfach substituierbar<sup>3)</sup>. Die konduktometrische H<sup>+</sup>-Ionen-Titration, die bei Solen erstmalig mit Semler (am Arsen(III)-sulfid-Sol)<sup>4)</sup> angewendet wurde, liefert nur in bestimmten Fällen die Gesamtsäure der acidoiden Sole.

2. Eine Erweiterung der elektrochemischen Kennzeichnung von anorganischen Kolloiden brachte hier die Einführung der potentiometrischen Bestimmung der Gegenionen-Aktivität. Sie wurde mit J. Matula zuerst am chloridoiden positiven Eisenoxydsol (1917) mittels Kalomel und Silberchloridelektroden vorgenommen<sup>5)</sup>. Ebenso gelingt die potentiometrische Feststellung der H<sup>+</sup>-Aktivität bei den reinen negativen Acidoiden. Die Relation der Gegenionen-Aktivität  $a^g$  zur Normalität der reaktionszugänglichen Gegenionen  $n^g$  führt zur Kenntnis des Aktivitätskoeffizienten  $f_{a^g} = a^g/n^g$ .

3. Ferner erwies sich die Bestimmung der mittleren Wanderrungsgeschwindigkeit der Kolloidionen W, für welche ein besonderes Verfahren<sup>6)</sup> entwickelt wurde, als ein wertvoller Behelf. Sie führt zur Kenntnis der mittleren Beweglichkeit  $u^{Koll}$  der Kolloidionen, da  $W \cdot F = u^{Koll}$  ( $F = 96494$  Coulomb). Da nun die Äquivalentleitfähigkeit  $A = u^{Koll} + v^g = z/n^g \times 10^3$ , lässt sich die Beweglichkeit der Gegenionen des reinen Elektrolyten aus  $v^g = A - u^{Koll}$  ableiten. Dann liefert  $v^g/v_\infty^g = f_A^g$  den Leitfähigkeitskoeffizienten des Gegenions. Für Cl' eines Aluminiumhydroxydsols ist bei 25°  $v_\infty^{\text{Cl}} = 76,34$ . Die erstmalige Berechnung eines solchen Gegenionen-Leitfähigkeitskoeffizienten (mit Valko) ergab hier  $f_A^{\text{Cl}} = 0,24$ , während der Aktivitätskoeffizient potentiometrisch mit  $f_{a^g}^{\text{Cl}} = 0,38$  ermittelt wurde.

Das technisch ins Einzelne ausgearbeitete Verfahren<sup>6)</sup> beruht auf der analytischen Messung der durch einen bestimmten Querschnitt q bei daselbst ständig kontrollierter Leitfähigkeit und Feldstärke mit der Elektrizitätsmenge E durchgewanderten Kolloidionen, welche in einem Solvolumen  $\varphi^*$  enthalten sind. Die Berechnung ergibt dann die einfache Beziehung  $W = z \cdot \varphi^*/E$ .

<sup>1)</sup> W. Pauli und E. Schmidt, Z. physikal. Ch. **129**, 199 (1927).

<sup>2)</sup> W. Pauli und A. Peters, Z. physikal. Ch. **135**, 1 (1928).

<sup>3)</sup> W. Pauli und H. Neurath, Z. physikal. Ch. [A] **163**, 351 (1933); Koll. Z. **70**, 135 (1935).

<sup>4)</sup> W. Pauli und A. Semler, Koll. Z. **34**, 146 (1924).

<sup>5)</sup> W. Pauli und J. Matula, Koll. Z. **21**, 49 (1917).

<sup>6)</sup> W. Pauli und L. Engel, Z. physikal. Ch. **126**, 247 (1927).

Bei dem angeführten Aluminiumoxydsol<sup>1)</sup> fand sich das erstmal eine Ungleichheit der zwei Koeffizienten, und zwar  $f_A^g < f_A^a$ . Die klassische Theorie kennt hier nur einen einzigen Dissoziationsgrad. Die moderne Lehre nahm ihren Ausgang von der Verschiedenheit der Abweichungskoeffizienten:  $f_a$  Aktivitätskoeffizient,  $f_g$  Leitfähigkeitskoeffizient,  $f_o$  osmotischer Koeffizient (*Bjerrum*). Die neuere Theorie der starken Elektrolyte<sup>2)</sup> legte die Annahme einer vollständigen Ionisation derselben zugrunde. Die interionischen Kräfte sind dann die Ursache der scheinbaren Unvollständigkeit der Ionisation und führen zu der Verschiedenheit der Abweichungskoeffizienten.

Die Kolloide stellen nun in mancher Hinsicht einen Grenzfall unter den Elektrolyten dar:

1. Ein Kolloidion kann eine sehr grosse Anzahl Ladungen an der Oberfläche tragen. Hunderte und selbst Tausende sind keine Seltenheit. Sind deren Abstände nicht zu gross, dann ergibt sich eine entsprechend hohe Ladungsdichte und Feldstärke.

2. Zu einem hochgeladenen Kolloidion gehört ein ganzer Schwarm von Gegenionen, die aus elektrostatischen Gründen eine dichte Ionenwolke darum bilden können.

3. Das Volumen der Kolloidionen kann sehr gross sein. Der Durchmesser kann z. B. 600 Å und mehr erreichen.

4. Es besteht eine charakteristische Verteilung der beiden Ionenarten. Bei Kaliumchlorid z. B. kann man mit *Debye* ein hervorgehobenes  $K^+$ - oder  $Cl^-$ -Ion in elektrostatischer Hinsicht als nahe äquivalent ansehen. Um das Kaliumion sind im zeitlichen Durchschnitt etwas mehr  $Cl^-$ -Ionen und um  $Cl^-$  etwas mehr Kaliumionen angesammelt. Hier besteht demnach eine Gleichartigkeit beider Ionenwolken. Bei den grossvolumigen, hochwertigen Kolloidionen<sup>3)</sup> ist wohl eine dichte Wolke von Gegenionen möglich, dagegen aus elektrostatischen und sterischen oder räumlichen Gründen keine merkliche Anhäufung von Kolloidionen etwa um  $Cl^-$ - oder  $H^-$ -Ionen denkbar. In diesem Falle kann also nur eine Art von Ionenwolke bestehen.

*Staudinger* und seine Schule vertreten hingegen die von uns abgelehnte Vorstellung, dass stets auch eine Kolloidionenwolke um die einwertigen Gegenionen besteht. So schreibt *Staudinger*<sup>4)</sup>: „In einer Kochsalzlösung findet eine Schwarmbildung zwischen den einzelnen Ionen statt, derart, dass ein Natriumion von mehreren Chlorionen umgeben ist und umgekehrt. Eine solche Schwarmbildung tritt auch in der Lösung des polyacryl-

<sup>1)</sup> W. Pauli und E. Schmidt, Z. physikal. Ch. 129, 199 (1927).

<sup>2)</sup> Die jüngste, klare und kritische Zusammenfassung des ganzen Gebietes bringt G. Kortüm, Elektrolytlösungen, Leipzig 1941.

<sup>3)</sup> Die folgende Auffassung findet sich erstmalig knapp aber vollständig mit ihren wichtigsten Konsequenzen formuliert bei W. Pauli und E. Ripper, Koll. Z. 62, 166, (1933). In der angeführten Übersicht von G. Kortüm wird ihr Ursprung irrtümlich G. S. Hartley zugeschrieben.

<sup>4)</sup> H. Staudinger, Internat. Chem. Kongress Madrid 1934. S. 27.

sauren Natriums ein, also zwischen einem langen Fadenion und einer Reihe Natriumionen und umgekehrt". Dazu wäre nur zu bemerken, dass hier das Kolloidion tausend und mehr Ladungen tragen kann. Bei W. Kern<sup>1)</sup> heisst es für dasselbe Beispiel: „Die Ionenwolken, die sich um die einwertigen Alkaligegenionen bilden, können verschiedene Struktur besitzen.“

Mit diesen Vorstellungen hängt die noch zu erörternde Theorie (*Staudinger* und *Trommsdorff*<sup>2)</sup>) der Viskositätssteigerung durch die Ionisation von Linearkolloiden zusammen.

Weitere Messungen legten es uns nahe, zunächst rein empirisch die Beziehungen der zwei Koeffizienten  $f_a$  und  $f_A$  näher zu studieren. Dabei hat sich herausgestellt, dass hier markante Unterschiede zwischen molekulardispersen und kolloiden Elektrolyten bestehen. Vor der Darlegung des Versuchsmaterials sei nur eine kurze Bemerkung zur Aufstellung dieser ungewöhnlichen Relation vorausgeschickt. Die interionischen Kräfte bewirken, dass trotz der vollständigen Ionisation ein Bruchteil der Ionen wechselseitig elektrostatisch inaktiviert und z. B. bei Messungen der EMK mittels entsprechender Elektroden nicht wirksam wird. Der so gewonnene Wert der Ionenaktivität gibt also ein thermodynamisches Mass der interionischen Kräfte. Bei der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit muss ein elektrisches Feld angelegt werden, welches eine Bewegung beider Ionen in entgegengesetzter Richtung bewirkt. In der Leitfähigkeitsbestimmung kommen dann die interionischen Kräfte zwischen diesen bewegten Ionen zum Ausdruck. Im ersten Falle besteht lediglich die thermische Molekularbewegung. Dieser Fall bei der angelegten Feldstärke Null dient also im Quotienten  $f_a/f_A$  als eine Art Bezugssystem. Die Veränderungen in der Relation der Quotienten von  $f_a$  und  $f_A$  bei den Kolloidelektrolyten beruhen auf der besonderen Anordnung und Stärke des elektrischen Feldes der Kolloidionen, wie sich noch im einzelnen ergeben wird.

## II.

Im folgenden Abschnitt sollen zunächst Beobachtungen über die Relation der Koeffizienten  $f_a/f_A$  bei typischen molekulardispersen und anschliessend bei kolloiden Elektrolyten einander gegenübergestellt werden.

A. Molekulardisperse Elektrolyte. Die Tabelle I bringt den Gang des Quotienten  $f_a/f_A$  für eine mittlere molare Konzentration einer Anzahl Salze, deren Ionenwertigkeiten zwischen 1:1, 1:2, 2:2, 3:1 und 1:4 variieren. Die Berechnung erfolgte aus ergänzten Daten der mittleren Koeffizienten  $f_a$  und  $f_A$  bei *Lewis-Randall*<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> W. Kern, Z. physikal. Ch. [A] **181**, 278 (1938).

<sup>2)</sup> H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Berlin 1932, S. 336.

<sup>3)</sup> G. N. Lewis und M. Randall, Thermodynamik, übers. v. O. Redlich, Wien, 1927. Die übrigen Tabellen für molekulardisperse Elektrolyte sind, wo besondere Angaben fehlen, den I. C. T. oder *Landolt-Börnstein* entnommen.

Tabelle I.

0,01-m.	NaCl	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	BaCl <sub>2</sub>	CdSO <sub>4</sub>	La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]
f <sub>a</sub>	0,922	0,687	0,716	0,404	0,571	0,360
f <sub>A</sub>	0,941	0,832	0,850	0,530	0,750	0,577
f <sub>a</sub> /f <sub>A</sub>	0,980	0,826	0,872	0,762	0,761	0,610

Ohne Ausnahme findet sich hier: 1. Stets f<sub>A</sub> > f<sub>a</sub>, somit f<sub>a</sub>/f<sub>A</sub> kleiner als 1. 2. Dem sinkenden f<sub>a</sub> und f<sub>A</sub> bei höherer Ionenwertigkeit entspricht stets auch ein sinkender Quotient f<sub>a</sub>/f<sub>A</sub>, f<sub>a</sub> bleibt dabei stets stärker verkleinert als f<sub>A</sub>. Bezieht man auf Ionenstärke statt auf Molarität, so bleiben die hier gezogenen allgemeinen Folgerungen unberührt.

Die nächsten Tabellen II und III zeigen bei verschiedenen Elektrolyttypen den Einfluss der Verdünnung auf den Gang von f<sub>a</sub>/f<sub>A</sub>.

Tabelle II.

KCl				HCl		
n.	f <sub>a</sub>	f <sub>A</sub>	f <sub>a</sub> /f <sub>A</sub>	f <sub>a</sub>	f <sub>A</sub>	f <sub>a</sub> /f <sub>A</sub>
0,001	0,977	0,981	0,996	0,984	0,990	0,995
0,01	0,922	0,943	0,978	0,924	0,949	0,974
0,1	0,796	0,863	0,923	0,814	0,921	0,884
1,0	0,634	0,774	0,838	—	—	—

Tabelle III.

K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]

n.	f <sub>a</sub>	f <sub>A</sub>	f <sub>a</sub> /f <sub>A</sub>
0,004	0,65	0,793	0,82
0,02	0,447	0,646	0,692
0,04	0,36	0,577	0,610
0,2	0,189	0,474	0,292

Bei allen diesen so verschiedenen Ionenpaaren bleibt der Quotient f<sub>a</sub>/f<sub>A</sub> stets kleiner als 1, ferner wächst er mit fortschreitender Verdünnung gegen den Grenzwert 1. Die einzelnen Abweichungskoeffizienten f<sub>a</sub> und f<sub>A</sub> nehmen mit zunehmender Ionenkonzentration stets in der Weise ab, dass auch ihr Quotient stark abfällt. Bei dem in bezug auf Wertigkeit und Ionenbeweglichkeit (Hydratationsvolumen) so weitgehend symmetrischen Verhalten des Kaliumchlorids darf hier der Quotient der mittleren Abweichungskoeffizienten f<sub>a</sub>/f<sub>A</sub> in mässigen Konzentrationen zugleich als die entsprechende Relation der individuellen Ionenkoeffizienten z. B. f<sub>a<sup>Cl</sup></sub>/f<sub>A<sup>Cl</sup></sub> betrachtet werden.

Die gleichen Beziehungen gelten auch für die folgenden Daten, welche aus *Scatchard's*<sup>1)</sup> elektrometrischen Bestimmungen der H<sup>+</sup>- und Cl<sup>-</sup>-Aktivitäten verdünnter Salzsäure abgeleitet sind. Für unsere Folgerungen genügt die Vergleichbarkeit der Daten dieser Reihen untereinander, welche gegeben ist, auch wenn die Werte infolge der unvollkommenen Bestimmbarkeit des Diffusionspotentials mit einer gewissen Unsicherheit behaftet sind.

Tabelle IV.

n. HCl	$f_a^{Cl}$	$f_a^H$	$f_A$	$f_a^H/f_A$
0,001	0,965	0,967	0,990	0,976
0,005	0,926	0,937	0,976	0,955
0,01	0,899	0,921	0,966	0,947
0,02	0,866	0,887	0,958	0,925
0,05	0,809	0,863	0,94	0,918
0,1	0,762	0,841	0,921	0,913

Die Koeffizienten  $f_a^{Cl}$  bleiben hinter den  $f_a^H$ -Werten deutlich zurück, doch gelten für die Beziehung zu  $f_A$ , dass dieses stets grösser ist als  $f_a^H$  bzw.  $f_a^{Cl}$ , also unser Quotient  $f_a^H/f_A$  und  $f_a^{Cl}/f_A$  ebenso wie der aus dem mittleren  $f_a^{HCl}$  gebildete kleiner als 1 bleibt. Zugleich wächst er mit der fortschreitenden Verdünnung gegen den Grenzwert 1 an. Der praktisch wichtigen Relation  $f_a^H/f_A$  werden wir bei den acidoiden Solen als typischem Kennzeichen begegnen. Analoge Beziehungen, wie bei Salzsäure, bestehen in dem uns interessierenden Konzentrationsbereich bis 0,1-n. hinauf für die Quotienten  $f_a^{Na}/f_A$  und  $f_a^{Cl}/f_A$  bei Natriumchlorid, wie die Berechnung der vorliegenden Messungen<sup>2)</sup> ergibt. Dabei erweisen sich die Unterschiede für  $f_a^{Cl}$  einerseits und  $f_a^H$  bzw.  $f_a^{Na}$  anderseits zwischen den Reihen Natriumchlorid und Salzsäure trotz der Verschiedenheit der Kationen überraschend gering.

B. Kolloidelektrolyte. Die folgende Tabelle V bringt die individuellen Koeffizienten  $f_a^{Cl}$  und  $f_A^{Cl}$  der Gegenionen und deren Relation bei einigen chloridoiden Aluminiumoxydsolen. Die Werte von  $f_A^{Cl}$  wurden nach der oben angeführten Berechnungsweise von *Pauli-Valko* aus Bestimmungen von W abgeleitet. Der Quotient  $mAl/a^{Cl}$  gibt die auf eine freie Ladung entfallenden aluminiumhaltigen Molekülen, das mittlere Kolloidäquivalent K\* an.

Das dem Hydrolyse-Gleichgewicht der aufladenden ionogenen Komplexe entstammende  $a^H$  bildet nur einen kleinen Bruchteil der Gegenionenaktivität und die zugehörige Korrektur der Werte war sehr gering. Es finden sich regelmässig: 1. Niedrige Werte von  $f_a^{Cl}$

<sup>1)</sup> *G. Scatchard*, Am. Soc. **47**, 696 (701) (1925)

<sup>2)</sup> *A. S. Brown* und *D. A. McInnes*, Am. Soc. **57**, 1356 (1935); *H. S. Harned* und *L. F. Nims*, Am. Soc. **54**, 423 (1932).

und  $f_A^{Cl}$ . 2. Stets ist  $f_A^{Cl} < fa^{Cl}$  und dementsprechend unser Quotient  $fa^{Cl}/f_A^{Cl}$  grösser als 1. 3.  $u^{Koll}$  und  $v^{Cl}$  zeigen ähnliche Werte, doch ist stets  $v^{Cl}$  kleiner als  $u^{Koll}$ .

Tabelle V.  
Aluminiumoxydsole<sup>1)</sup>.

Sol m Al/a Cl	$a^{Cl} \times 10^2$	$a^H \times 10^5$	$n^{Cl} \times 10^3$	$A$	$u^{Koll}$	$v^{Cl}$	$fa^{Cl}$	$f_A^{Cl}$	$fa^{Cl}/f_A^{Cl}$
18,8	2,81	5,88	72,54	54,82	36,0	19,0	0,387	0,24	1,83
13,73	1,28	5,18	24,2	64,05	37,2	26,85	0,528	0,42	1,26
6,19	2,46	3,62	43,95	64,92	34,65	30,27	0,559	0,404	1,40
8,77	6,10	2,62	98,0	99,86	58,17	41,69	0,622	0,55	1,12

Zum Unterschied von der geringen störenden Rolle des Hydrolysegleichgewichtes ist das Anlagerungsgleichgewicht der aufladenden Komplexe hier sehr leicht zu beeinflussen, wobei ein beträchtlicher Anteil derselben als molekulardisperse Beimischung des Sols abgespalten werden kann. Stärkere Solaufladung, längere Temperatureinwirkung, z. B. zwecks Einengung des Sols, können den Gehalt an molekulardispersen Elektrolyten bedeutend erhöhen. Dieser Gehalt kann durch Bestimmung der sogenannten Restleitfähigkeit im Tiefpunkte der Titrationskurve bei gewissen am Sol ganz inaktivierten Anionen, wie mit Silbersulfat, Silberfluorid, ermittelt werden und 15% und mehr der ganzen Elektrolytmenge betragen. Solche Sole sind für die Charakterisierung durch die einfache Grössenbestimmung von  $fa^g/f_A^g$  ungeeignet. Das letzte Beispiel der Tabelle V ist bereits ein Sol mit dem relativ kleinsten Quotienten  $fa^{Cl}/f_A^{Cl}$  in dieser Gruppe und einem hohen  $A$  und  $v^{Cl}$ , was eine stärkere Beimischung von molekulardispersen Elektrolyten anzeigt. Durch diesen Umstand wird die Verwendbarkeit von solchen nicht einem besonderen Reinigungsverfahren unterzogenen Aluminiumoxyd- und analogen Metalloxydsolen für unsere Zwecke ziemlich eingeschränkt.

In den anschliessenden Beobachtungen wird der Übergang von dem Leitfähigkeitskoeffizienten des Gegenions  $f_A^g$  zum mittleren Leitfähigkeitskoeffizienten  $f_A$  vollzogen. Die Bedingungen dafür sind gegeben, wenn der Gang der Äquivalentleitfähigkeit  $A$  im wesentlichen von den Änderungen der Gegenionenbeweglichkeit  $v^g$  bestimmt wird. Das trifft für acidoide Sole, also H<sup>+</sup> als Gegenion zu. Dieses hat im allgemeinen eine 7- bis 10-mal grössere Grenzbeweglichkeit als  $u^{Koll}$ , nämlich 350 gegen 40 bis 50 (25° C). Dadurch bestimmt es den Charakter von  $A$ .

Methodisch bietet dieser Weg eine bedeutende Vereinfachung. Es genügt hier die Messung von  $\alpha$  und  $a^H$  für die Ableitung des Quotienten  $fa^H/f_A$  bei Kenntnis von  $A_\infty$ . Aus  $\alpha = \frac{n}{1000} \cdot f_A \cdot A_\infty$  ermittelt sich  $nf_A = \frac{1000 \alpha}{A_\infty}$ , das Analogon zu  $n \cdot fa^H = a^H$  und daraus  $fa^H/f_A = \frac{a^H \cdot A_\infty}{1000 \alpha}$ . Im Falle des Dissoziationsgrades  $\alpha$  einer schwachen Säure hebt sich  $n\alpha$  im Quotienten ebenso heraus wie  $n$ .

<sup>1)</sup> Die experimentellen Daten sind den Arbeiten: *W. Pauli* und *E. Schmidt*, Z. physikal. Ch. **129**, 199 (1927); *E. Valko* und *N. Weingarten*, Koll. Z. **48**, 1 (1929); *W. Pauli* und *F. Muttoné*, Koll. Z. **57**, 312 (1931) entnommen.

Tabelle VIIa.  
acidoid Sole.

Sol	c = g/L	$a^H \times 10^3$	$f_{a^H}/f_A$
Kongoblau <sup>1)</sup> . . .	0,32	0,059	1,45
Gummi arab. <sup>2)</sup> . .	6,0	1,78	1,84
Gummi Tragant <sup>3)</sup> .	6,8	1,46	1,24
Alginsäure <sup>4)</sup> . . .	1,2	1,66	1,24
Agar <sup>5)</sup> . . . . .	1,7	1,6	1,12
Polyacrylsäure <sup>6)</sup> .	35,0	3,98	1,33

Tabelle VIIb.  
 $\text{SiO}_2$ -Sole.

Solbereitung	$K^* = \frac{m \text{ SiO}_2}{a^H}$	$a^H \times 10^5$	$f_{a^H}/f_A$
nach Graham <sup>7)</sup> . .	3566	3,56	0,980
nach Graham <sup>8)</sup> . .	916	3,40	0,941
nach Grimaux <sup>9)</sup> . .	10600	2,36	0,967

Sämtliche angeführten acidoiden Sole sind durch EDEk. hochgereinigt und vollkommen frei von molekulardispersen Beimengungen. Die Gruppe VIIa enthält sowohl Sole mit aufladenden starken Säuren, wie Kongoblau, Agar, als auch (alle übrigen) mit schwachen Säuren. Sie zeigen sämtliche den Quotienten  $f_{a^H}/f_A > 1$ . Hingegen verhalten sich die Kieselsäure-Sole mit ihrem ausserordentlich hohen Kolloidäquivalent  $K^*$  und den weit getrennten Einzelladungen nach ihrem Quotienten  $f_{a^H}/f_A$  wie hochverdünnte 1,1-wertige Elektrolyte. Die Werte für die Kieselsäure-Sole sind Mittelwerte aus Gruppen einheitlicher Bereitungsweise. Sie besitzen ein  $a^H \sim 10^{-5}$ .

Die weiteren Tabellen sollen zunächst Beispiele für den Gang unseres Quotienten bei Verdünnung von Kolloidelektrolyten bringen. Tabelle VII lässt am Aluminiumoxydsol den merklichen Abfall des Quotienten  $f_{a^H}/f_A^{Cl^-}$  mit der Verdünnung erkennen. Hier zeigt auch  $f_{a^H}/f_A^{Cl^-}$ , also die Verwendung des mittleren Leitfähigkeitskoeffizienten  $f_A$  noch die Vergrösserung des Quotienten über 1 und einen sehr geringen Abfall mit der Verdünnung an.

<sup>1)</sup> W. Pauli und P. Szarvas, Koll. Z. **84**, 179 (1938).

<sup>2)</sup> W. Pauli und L. Palmrich, Koll. Z. **79**, 63 (1937).

<sup>3)</sup> W. Pauli und E. Ripper, Koll. Z. **62**, 162 (1933).

<sup>4)</sup> W. Pauli und L. Sternbach, Koll. Z. **84**, 291 (1938).

<sup>5)</sup> W. Pauli und L. Palmrich, Koll. Z. **79**, 174 (1937); W. Pauli und L. Sternbach, Helv. **24**, 318 (1941).

<sup>6)</sup> Berechnet aus Daten von W. Kern, Z. physikal. Ch. [A] **181**, 249 (1938).

<sup>7)</sup> W. Pauli und E. Valko, Koll. Z. **36** (Erg.-Bd.) 205 (1925).

<sup>8)</sup> W. Pauli und L. Palmrich, Koll. Z. **79**, 69 (1937).

<sup>9)</sup> W. Pauli und E. Valko, Koll. Z. **38**, 289 (1936).

Tabelle VII.

Aluminiumoxydsol<sup>1</sup>),  $m Al = 0,1523$ ,  $m Al/a^{Cl} = 6,19$ ,  $n^g = 4,39 \times 10^{-2}$ .

verdünnt	$u_{Koll}$	$v^{Cl}$	$A$	$fa^{Cl}$	$f_{A^{Cl}}$	$f_A$	$fa^{Cl}/f_{A^{Cl}}$	$fa^{Cl} f_A$
1	34,65	30,27	64,92	0,56	0,40	0,52	1,40	1,08
4	42,38	36,56	78,94	0,65	0,49	0,63	1,34	1,04

Hingegen gibt die nächste Tabelle VIII am Thoriumoxydsol auch bei Verwendung des mittleren Leitfähigkeitskoeffizienten  $f_A$  einen sehr starken Abfall von  $fa^{Cl}/f_A$  mit der Verdünnung, die bis 1/32 gebracht wurde, also das völlig entgegengesetzte Verhalten wie bei Verdünnung von molekulardispersen Elektrolyten. Das Thoriumoxydsol ist durch eine auch konstitutiv aus dem 4-wertigen Zentralion verständliche Steigerung, der interionischen Wechselwirkung mit den Gegenionen ausgezeichnet, welche die Beweglichkeiten beider Ionen und damit  $A$  sowie die Werte der Abweichungskoeffizienten sehr stark herabsetzt. In höheren Verdünnungen wirkt bei der Auflockerung der Gegenionenwolke auch noch die durch die fortschreitende Hydrolyse eintretende, wenn auch mässige Abnahme der Gesamtladung mit. Sie kann nur teilweise in Rechnung gebracht werden. Die Verdünnung des Kolloides führt jedoch, wie die Kontrollbestimmung der Restleitfähigkeit lehrte, zu keiner nachweisbaren Abspaltung von molekulardispersen Elektrolyten.

Tabelle VIII.

Thoriumoxydsol<sup>2</sup>) $m Th = 0,618$ ,  $n^{Koll} = 6,3 \times 10^{-2}$ ,  $m Th/a^{Cl} = 130$ 

Verdünnung	Hydrolyse %	$A$	$fa^{Cl}$	$f_A$	$fa^{Cl}/f_A$
1	0,005	6,27	0,076	0,050	1,52
4	0,059	6,56	0,072	0,053	1,37
8	0,8	8,23	0,073	0,066	1,13
16	3,04	14,6	0,075	0,116	0,643
32	7,55	19,4	0,093	0,155	0,602

Im folgenden Beispiel (Tabelle IX), einem höher konzentrierten ( $m Al = 0,529$ ) Aluminiumoxydsol zeigt sich bei Verdünnung bis 1/256 ein sehr charakteristisches Verhalten. Trotzdem hier zum Unterschiede von  $fa^{Cl}/f_A$  der Quotient  $fa^{Cl}/f_{A^{Cl}}$ , also bei Benützung des mittleren Leitfähigkeitskoeffizienten, kleiner als 1 war, fiel  $fa^{Cl}/f_{A^{Cl}}$  zunächst bis zur Verdünnung 1/16 stetig, wenn auch nur mässig ab. Bei weiterer Verdünnung erfolgte jedoch ein Anstieg dieses Quotienten, ähnlich wie bei molekulardispersem Elektrolyten. Für diesen

<sup>1)</sup> E. Valko und N. Weingarten, Koll. Z. 48, 1 (1929).<sup>2)</sup> W. Pauli und A. Peters, Z. physikal. Ch. 135, 1 (1928).

Verlauf über ein Minimum dürfte das Zusammenwirken der Dichteabnahme der Gegenionenwolke und die Rolle der ca. 5 % ursprünglichen Beimengung von molekulardispersen Elektrolyten bestimmend sein. Die hydrolytische Säurebildung wurde wohl auf Grund der potentiometrischen  $a^H$ -Bestimmung in Rechnung gestellt. In der Verdünnung 1/256 ergab sich ein  $a^H = 1,89 \times 10^{-5}$ -n., was etwa 8,5 % von  $a^H$  entsprach. Hingegen betrug in der Ausgangskonzentration  $a^H = 5,88 \times 10^{-5}$ -n. entsprechend 0,2 % der Chlorionenaktivität. Die hydrolytische Abspaltung wird somit auch hier in geringem Grade die Kolloidladung herabsetzen und damit die Annäherung im Gange des Quotienten an das Verhalten molekulardisperser Elektrolyte begünstigen, ohne jedoch dafür allein ausschlaggebend zu sein.

Tabelle IX.

Aluminimumoxydsol<sup>1)</sup>

$m Al = 0,529$ ,  $m Al/a^{Cl} = 18,8$ ,  $f_a^{Cl} = 0,387$ ,  $f_A^{Cl} = 0,24$ ,  $f_a^{Cl}/f_A^{Cl} = 1,825$ ,  $n^{Cl} = 7 \times 54 \times 10^{-1}$ .

Verdünnung	A	$f_a^{Cl}$	$f_A$	$f_a^{Cl}/f_A$
1	54,82	0,387	0,4386	0,882 <sub>4</sub>
2	59,74	0,392	0,477 <sub>9</sub>	0,820 <sub>2</sub>
4	64,75	0,440	0,525 <sub>2</sub>	0,818 <sub>7</sub>
16	79,11	0,516	0,632 <sub>9</sub>	0,815 <sub>3</sub>
64	91,0	0,598	0,728	0,821 <sub>4</sub>
128	91,17	0,679	0,777 <sub>4</sub>	0,873 <sub>5</sub>
256	105,4	0,767	0,843 <sub>2</sub>	0,909 <sub>6</sub>

Die nächste Tabelle X bringt Verdünnungsversuche mit dem acidoiden hochgereinigten Agar- und Gummi arabicum (G. a.)-Sol, wobei  $f_a^H/f_A$  als Kriterium gilt. Die acidoiden Sole dieser Art

Tabelle X.

e%	$\alpha \times 10^4$	$a^H \times 10^3$	$f_a^H/f_A$
Agar acidoid			
0,3	9,02	2,54	1,134
0,15	5,095	1,27	0,997
0,015	0,623	0,133	0,852
0,0015	0,0786	0,0143	0,72
Gummi arab. acidoid			
0,6	3,87	1,78	1,84
0,06	0,56	0,259	1,85
0,02	0,234	0,079	1,35
0,006	0,113	0,034	1,20

<sup>1)</sup> W. Pauli und E. Schmidt, Z. physikal. Ch. 129, 199 (1927).

bieten den grossen Vorteil, dass sie nicht mit der Verdünnung hydrolyseren, ferner frei sind von molekulardispersen Elektrolyten und es auch bleiben, wegen des Wegfalles eines Anlagerungsgleichgewichtes der durch Hauptvalenzbindung festgehaltenen aufladenden Komplexe.

Im Gegensatz zu molekulardispersen Elektrolyten erfolgt auch hier ein Abfall des obigen Quotienten mit der Verdünnung. Die Erscheinung ist beim G.a. schwächer ausgeprägt als beim Agarsol. Darin kommt der Unterschied von schwacher und starker Säure zum Ausdruck. Das Agarsol verhält sich nämlich mit seiner veresterten Schwefelsäure wie eine starke Säure<sup>1)</sup>. Bei der schwachen Säure des G.a. nimmt jedoch mit der Verdünnung der Dissoziationsgrad stark zu und damit die relative Aufladung und Feldstärke. Das ergibt eine verdichtende Gegenwirkung gegen den die Ionenwolke auflockernden Verdünnungseffekt, also eine Art Pufferung desselben.

Die anschliessende Tabelle XI gibt Berechnungen der Quotienten für die Polyacrylsäure wieder, die aus den ergebnisreichen Untersuchungen von W. Kern<sup>2)</sup> abgeleitet sind und bemerkenswerte Rückschlüsse gestatten. Die nach Staudinger synthetisch hergestellte Polyacrylsäure bildet als reines Acidoid ein günstiges Objekt, bei welchem gleichfalls Verunreinigungen durch molekulardisperse Elektrolyte, sowie ein Anlagerungsgleichgewicht derselben ausscheiden. Jede elementare Baugruppe der Polyacrylsäure enthält eine Carboxylgruppe, deren Abstand in der Kette 3,08 Å beträgt. In dem angeführten Beispiel besteht der Polymerisationsgrad  $P = 900$  entsprechend einem Teilchen-Molekulargewicht von 64800. Die Tabelle enthält neben Molarität ( $c_{gm} = n$ ), spezifischer Leitfähigkeit  $\alpha$  und  $a^H$ , die auf eine freie Ladung entfallenden Carboxylgruppen oder ganzen Baugruppen, sowie den Ladungsabstand bei linearer Streckung des Teilchens in Å und den Quotienten  $fa^H/f_{A^+}$ . Zum weiteren Vergleiche sind die grundmolaren Viskositäten  $\eta_{sp}/c_{gm}$  daneben angeführt.

**Tabelle XI.**  
Polyacrylsäure,  $P = 900$ .

$c_{gm} = n$	$\alpha \times 10^4$	$a^H \times 10^3$	$COOH/COO^-$	Å	$fa^H/f_{A^+}$	$\eta_{sp}/c_{gm}$
0,5	10,8	3,98	125	385	1,327	32,0
0,25	7,94	4,40	104	315	1,097	22,9
0,125	5,13	1,55	80	245	1,088	27,1
0,0625	3,29	0,977	63	195	1,069	40,5
0,0313	2,04	0,617	50	155	1,089	61,8
0,0156	1,22	0,372	41	125	1,098	95,6
0,0078	0,635	0,219	35	115	1,242	156,2

<sup>1)</sup> W. Pauli und L. Sternbach, Helv. **24**, 317 (1941).

<sup>2)</sup> W. Kern, Z. physikal. Ch. [A] **181**, 249 (1938).

In sämtlichen Verdünnungen findet sich ein Quotient  $f\alpha^H/f_A > 1$  und ein ganz charakteristischer Gang (vgl. Fig. 3) mit der Verdünnung bis zu einem Minimum in ca. 1/10 der Ausgangskonzentration, dem ein erst langsamer, dann jäher Anstieg in hoher Verdünnung folgt (S. 1281, Fig. 3). In der Ausgangskonzentration 0,5-n. findet sich ein hoher Quotient, der eine beträchtliche Ladungsdichte und Wechselwirkung mit den Gegenionen anzeigt. Ein solcher Effekt ist unvereinbar mit dem linearen Ladungsabstand 385 Å, der sich hier für den Fall einer gestreckten Linearmoleköl ermittelt. Eine Verknäuelung der Moleköl dagegen, wie sie aus theoretischen Gründen von W. Kuhn<sup>1)</sup> vertreten wird, könnte die Orte der Ionisation einander annähern und die Feldwirkung steigern. Dass aber dieser Feldeffekt gerade in den hohen Konzentrationen, erkennbar an dem steilen Anstieg des Quotienten, so jäh zunimmt, muss in besonderen Umständen begründet sein, da hier anderseits der zunehmende Abstand der freien Ladungen als Folge des Rückganges der Ionisation der gegenseitigen Annäherung der Ionisationsorte entgegenwirken wird. Als nächstliegend wäre hier an eine Verknüpfung bis zur Vernetzung der Moleköl in höheren Konzentrationen durch die gesteigerte Wechselwirkung der Einzelmoleköl zu denken, welche im Sinne einer Vergrößerung der Teilchen und der Gegenionenwolke den Quotienten erhöhen wird. Mit abnehmender Konzentration wird die reversible, assoziative Wechselwirkung der benachbarten Einzelmoleköl immer mehr zurücktreten und die innermolekulare Knäubildung derselben als bestimmd für das Aneinanderrücken der Ladungen übrig bleiben. In diesem Gebiete können wir demnach nur eine mässige Feldwirkung der Kolloidionen und schwächere Ausbildung der Gegenionenwolke erwarten. Der Wert unseres Quotienten erhebt sich hier in der Tat nur wenig über 1. Mit fortschreitender Verdünnung erfolgt jedoch entsprechend der ansteigenden Dissoziation der Polyacrylsäure eine Zunahme der freien Ladungen und eine Abnahme ihres Abstandes. Diese Wirkung wird in unserem Falle schon in der Verdünnung 1/15 als geringes Anwachsen des Quotienten bemerkbar, der also ein Minimum passiert. Bei der Verdünnung von etwa 1/65 ist der „lineare“ Abstand der Ionisationsorte, ihrer Vermehrung entsprechend, unter 1/3 des Ausgangswertes gesunken und  $f\alpha^H/f_A$  auf 1.242 angestiegen. Hier handelt es sich somit um eine Zunahme der Ladung des Einzelteilchens mit Vermehrung und Verdichtung seiner Gegenionenwolke als Folge gesteigerter Ionisation.

Es ist nun in hohem Masse bemerkenswert, dass der Gang der spezifischen Viskosität  $\eta_{sp}/c_m$  der Polyacrylsäure mit der Konzentration, wie den Beobachtungen von Staudinger und Trommsdorff (l. c.) zu entnehmen, vollständig analog ist dem unseres Quotienten.

<sup>1)</sup> W. Kuhn, Physikalische Chemie, Leipzig, 1938, S. 341; Z. physikal. Ch. **161**, 427 (1932); Koll. Z. **62**, 269 (1933).

W. Kern hat diesen zweischenkligen Verlauf mit einem mittleren Minimum der Viskosität auf zwei Faktoren zurückgeführt, einen sog. „makromolekularen“ in hohen und einen „Ionisationseffekt“ im niederen Konzentrationsgebiet.

In bezug auf den näheren Mechanismus dieser Effekte gehen jedoch unsere Auffassungen nummehr auch auf Grund der Beobachtungen an unserem Quotienten aus einander. Staudinger und seine Schule nehmen 1. eine „im wesentlichen gestreckte Gestalt“ der Polyacrylsäure-Molekeln an. 2. Es werden auch Kolloidionenwolken um die einwertigen Gegenionen postuliert, wobei die letzteren einen „Zusammenhalt der langgestreckten Fadenionen und damit eine Festlegung in der Lösung bewirken.“ Diese „Schwarmbildung“ von Staudinger und Trommsdorff wäre für die ionisationsbedingten Viskositätsphänomene der Polyacrylsäure und ihrer Salze verantwortlich.

Nach Pauli ist der Ionisationseffekt ein innermolekularer elektrostatischer, der zur Auf spreizung der Knäuel zu stärkerer Hydratation und Wasserblockierung in den Einzelteilchen und damit zum Viskositätsanstieg infolge Zunahme der freien Ladungen führt, während in hohen Konzentrationen die bis zur Vernetzung führende Assoziation die Viskositätssteigerung verursacht. Beiden Vorgängen würde der parallele Verlauf von Viskosität und unserem Quotienten durchaus entsprechen. Da das ermittelte Verhältnis der Abweichungskoeffizienten bei den ionisierten, linearen Makromolekeln nur aus einer Verknäuelung bzw. Vernetzung derselben verständlich wird, so spricht unsere Feststellung zugleich a fortiori gegen das Bestehen einer gestreckten Gleichgewichtslage (starrer oder biegsamer) nicht ionisierter Linearmolekeln. Denn bei diesen fällt eine elektrostatische Gegenwirkung der Ionisationsstellen auf die Assoziations- oder Kohäsionskräfte vollständig fort.

Für den „makromolekularen“ Effekt, den steilen Viskositätsanstieg in den hohen Konzentrationen der Polyacrylsäure nimmt wohl auch Staudinger<sup>1)</sup> eine gesteigerte Wechselwirkung der einzelnen Fadenmolekeln an. Im einzelnen geht er jedoch von seiner Grundvorstellung aus, dass die starr gedachten, rotierenden Fadenmolekeln eine Kreisfläche mit ihrer Länge als Durchmesser beschreiben. Diese flächenhaften Wirkungskreise werden „durch die gegenseitigen Zusammenstösse verbogen“. Infolge ihres grossen Wirkungsbereiches besitzen die Molekeln in dem nicht ausreichenden Lösungsvolumen nicht mehr die freie Beweglichkeit, sie behindern sich gegenseitig, daher die Viskositäts erhöhung. Es ist nicht zu erkennen, wie diese vielfach angefochtene Betrachtungsweise den parallelen Gang unseres Quotienten verständlich machen könnte.

In diesem Zusammenhange erscheint die folgende Versuchsreihe (Tabelle XIII) von Interesse, welche den starken Einfluss der assoziativen Wechselwirkung der Kolloidteilchen auf den Gang unseres Quotienten illustriert. In einer Untersuchung über den Einfluss des steigenden Kolloidäquivalentes  $m Al/a^{Cl}$ , also der abnehmenden Ladungsdichte auf die elektrochemischen Eigenschaften des Aluminiumsoxydsol konnte mit Muttoné<sup>2)</sup> festgestellt werden, dass trotz der abnehmenden Einzelladung die Wanderungsgeschwindigkeit der

<sup>1)</sup> Vgl. H. Staudinger, Organische Kolloidchemie, Braunschweig 1940, S. 57.

<sup>2)</sup> F. Muttoné und W. Pauli, Koll. Z. 57, 312 (1931).

Kolloidionen und die Viskosität mit steigendem Kolloidäquivalent durch ein Minimum geht, um dann wieder merklich anzusteigen. Die Erklärung dafür ergab sich aus der mit sinkender Einzelteilchenladung einsetzenden starken Sekundäragsgregation, welche zu einer relativen Zunahme der Wertigkeit, des Volumens und der Gegenionenwolke der gebildeten Teilchen führt. Wie Tabelle XII lehrt, kommt es dabei auch zu einem neuerlichen Anstieg des Quotienten  $f_{\text{A}}^{\text{Cl}}/f_A^{\text{Cl}}$ , der zunächst infolge der abnehmenden Ladungsdichte stark abgesunken ist. Möglicherweise wirkt hier, neben der Sekundärteilchenbildung, auch eine Anlagerung molekulardisperser Beimengungen mit.

**Tabelle XII.**  
Aluminumoxydsol, steigendes Kolloidäquivalent  $m\text{Al}/a^{\text{Cl}}$ .

$m\text{Al}/a^{\text{Cl}}$	$n^{\text{Cl}} \times 10^3$	$A$	$u^{\text{Koll}}$	$v^{\text{Cl}}$	$f_{\text{A}}^{\text{Cl}}$	$f_A^{\text{Cl}}$	$f_{\text{A}}^{\text{Cl}}/f_A^{\text{Cl}}$
8,77	98,0	96,83	58,17	38,67	0,62	0,51	1,22
14,54	82,0	64,25	28,41	35,84	0,46	0,47	0,98
40,61	50,0	40,2	18,11	22,09	0,25	0,29	0,86
69,31	32,0	40,63	23,19	17,44	0,26	0,23	1,12
107,8	14,0*)	45,36	26,22	19,14	0,38	0,25	1,52
175,7	9,62	38,25	29,18	9,07	0,33	0,12	2,77

\*) Graphisch korrigiert.

Einen Beitrag zur Frage der Beeinflussung unseres Quotienten durch das Anlagerungsgleichgewicht der das Kolloidion aufladenden Gruppen und die Beimengung molekulardisperser Anteile bringen die folgenden Beobachtungen<sup>1)</sup>. In Tabelle XIII sind die Quotienten  $f_{\text{A}}^{\text{Cl}}/f_A^{\text{Cl}}$  aus Bestimmungen von  $u^{\text{Koll}}$  bei einem Aluminumoxydsol mit steigendem Salzsäurezusatz abgeleitet, wobei die vom Sol nicht gebundene Salzsäure in der bekannten Weise<sup>2)</sup> berücksichtigt wird.

**Tabelle XIII.**  
Aluminumoxydsol + HCl.

$\text{HCl}$ $n \times 10^3$	$m\text{Al}/a^{\text{Cl}*})$	$n^{\text{Koll}} =$ $n \times 10^2$	$A$	$u^{\text{Koll}}$	$v^{\text{Cl}}$	$f_{\text{A}}^{\text{Cl}}$	$f_A^{\text{Cl}}$	$f_{\text{A}}$	$f_{\text{A}}^{\text{Cl}}/f_A^{\text{Cl}}$	$f_{\text{A}}^{\text{Cl}}/f_A$
0	6,19	4,39	64,92	34,65	30,27	0,559	0,404	0,519	1,396	1,146
5	5,85	4,89	69,94	35,44	34,50	0,521	0,460	0,555	1,192	0,936
20	4,71	6,39	73,28	38,31	34,97	0,506	0,466	0,586	1,085	0,863
50	3,29	9,38	78,11	40,91	37,26	0,493	0,496	0,625	0,994	0,789

\*) Für  $\text{HCl} = 0$  ist  $m\text{Al}/n^{\text{Cl}} = 3,47$ , für  $5 \times 10^{-2} \cdot n$ . HCl wird  $m\text{Al}/n^{\text{Cl}} = 1,62$ .

<sup>1)</sup> E. Valko und N. Weingarten, Koll. Z. **48**, 1 (1929).

<sup>2)</sup> W. Pauli und E. Valko, Kolloidchemie der Eiweisskörper, Dresden-Leipzig 1933, S. 38.

Man würde gemäss der durch Salzsäurebindung am Sol bewirkten gesteigerten Aufladung ein korrespondierendes Wachstum des Quotienten erwarten. Das Umgekehrte ist der Fall. Die Aufklärung ergibt sich daraus, dass hier von vorneherein ein Sol mit kleiner Relation  $m_{\text{Al}}/a^{\text{Cl}}$ , also kleinem Kolloidäquivalent und hoher Ladungsdichte vorliegt. Weitere Aufnahme von Salzsäure bewirkt Ablösung von molekulardispersen Aluminiumanteilen, welche den Gang des Quotienten bestimmen. Der Nachweis dieses Verhaltens<sup>1)</sup> konnte mittels entsprechendem Zusatz von Schwefelsäure statt Salzsäure erbracht werden, wobei der Solanteil unter Inaktivierung des Sulfations koaguliert wird. Der molekulardisperse Anteil bleibt nachweisbar als Salz des Aluminiums übrig.

Als besonders lehrreiches Gegenstück kann die genau studierte Salzsäurebindung am Eiweiss<sup>2)</sup> dienen, bei der wegen ihrer Hauptvalenzverknüpfung keine Ablösung der aufladenden Gruppen vom Eiweiss erfolgen kann. Durch ED und EDEK gereinigte Eiweisslösungen sind frei von molekulardispersen Beimengungen und bis auf einen ausserordentlich geringen Bruchteil von dissozierten Carboxylgruppen zwitterionisch gebaut. Diese innere Salzbildung entstammt ionischen, seitenständigen Ammonium- und Carboxylgruppen, die von Diamino-monocarbonsäuren und Amino-dicarbonsäuren der Peptidkette beigestellt werden. Durch steigenden Salzsäurezusatz wird dieses zwitterionische schliesslich in ein einsinnig positives Kolloid übergeführt, teils durch Zurückdrängung der Ionisation der seitenständigen  $\text{R} \cdot \text{COO}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{RCOOH}$ , teils durch Aufladung der Aminogruppen nach  $\text{RNH}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{RNH}_3^+$ . Mit der maximalen Protonaufnahme ist auch die optimale positive Teilchenladung erreicht. Die Berechnung des gebundenen Salzsäureanteiles aus elektrometrischen  $\text{Cl}^-$ - und  $\text{H}^+$ -Aktivitätssmessungen erfolgt in der bekannten Weise. Im Gebiete geringer  $\text{H}^+$ -Aufnahme verhalten sich, wie die folgende Tabelle XIV zeigt, Proteinchloride nach ihrem Quotienten  $f_{\text{a}^{\text{Cl}}}/f_A$ , wie molekulardisperse Elektrolyte, bei höherer Aufladung und zugehöriger Verdichtung der Gegenionenwolke entspricht der Quotient einem Kolloidelektrolyten.

Die quantitativen Unterschiede im Verhalten der Quotienten verschiedener Proteine sind zum Teil in verschiedenen Teilchengrössen, wahrscheinlich auch in konstitutiven Differenzen der Anordnung der ionogenen Gruppen begründet.

1) W. Pauli und E. Schmidt, Z. physikal. Ch. **129**, 199 (1927).

2) Pauli-Valko, Kolloidchemie der Eiweisskörper, Dresden-Leipzig 1933; Frisch-Pauli-Valko, Bioch. Z. **164**, 401 (1925); Pauli und H. Wit, Bioch. Z. **174**, 308 (1926); D. v. Klobusitzky und W. Pauli, Bioch. Z. **260**, 201 (1933). P. König und W. Pauli, Bioch. Z. **252**, 325 (1932).

**Tabelle XIV.**  
Proteine + HCl.

n. HCl	1,01 % Ovalb.		1% Seralb.		0,707% Leimglutin	
	n Prot. $\times 10^3$	$f_a^{Cl}/f_A$	n Prot. $\times 10^3$	$f_a^{Cl}/f_A$	n Prot. $\times 10^3$	$f_a^{Cl}/f_A$
0,005	4,11	0,86	4,68	0,89	4,62	0,995
0,01	6,86	0,90	8,86	0,84	6,75	0,986
0,015	—	—	—	—	7,20	1,02
0,0175	—	—	—	—	7,11	1,27
0,02	8,48	0,76	12,9	1,27	7,1	1,80
0,03	10,0	0,82	13,3	1,05	6,6	2,76
0,05	10,3	1,58	13,4	1,16	—	—

Die Eiweissalzbildung stellt mit ihrem stetigen Übergang vom zwitterionischen, praktisch gegenionenfreien<sup>1)</sup> Kolloid bis zum einsinnig völlig aufgeladenen Kolloidion mit zugehöriger Gegenionenwolke ein eindringliches Beispiel für den Wechsel im Charakter unseres Quotienten dar.

In einer weiteren Tabelle XV sind die Verhältnisse der Ladungszahlen an einigen Kolloidelektrolyten von bekanntem Molekulargewicht, bezogen auf das Einzelteilchen, wiedergegeben.

**Tabelle XV.**  
Lz (Ladungszahl der Einzelteilchen).

Sol	Mgw.	Lz	Aktive Lz	$u_{Koll}$	$v^{Cl}$	$f_a^{Cl}/f_A^{Cl}$	$f_a^{Cl}/f_A$
1% Ovalb. + 0,02-n. HCl	42000	38	22	23,26	66,4	0,66	0,76
1% Seralb. + 0,02-n. HCl	68000	88	38	21,62	26,45	1,24	1,27
		Mgw	Lz (neutral)		Lz aktiv acidoid	$f_a^H/f_A$	
Gummi arab. 1% acidoid		240000	200		60	1,85	

Das Ovalbumin erlangt auch nach Tabelle XIV erst im Überschuss von Salzsäure eine für die Relation  $f_a^{Cl}/f_A > 1$  ausreichende Verdichtung der Gegenionenwolke.

### III.

Nach dem bisher vorgebrachten Versuchsmaterial kann nicht gezweifelt werden, dass die zunächst in weiterer Verfolgung früherer

<sup>1)</sup> So ergibt sich für das hochgereinigte 1% Seralbumin von  $1,47 \times 10^{-4} \text{ m}$  — bei dem Mindestwert von 50% der maximalen Protonaufnahme aus HCl — eine Normalität als zwitterionisches oder inneres Salz von  $7 \times 10^{-3} \text{ n}$ , während sich für  $a^H = 7 \times 10^{-6} \text{ n}$ , also  $1/1000$  dieses Wertes, ermittelt.

Beobachtungen gewählte Beziehung  $f_a^g/f_A^g$  im allgemeinen charakteristische Unterschiede zwischen Kolloidelektrolyten und molekulardispersen Elektrolyten hervortreten lässt. Dieselben betreffen:  
1. Die Grösse des Quotienten. Bei Kolloiden ist  $f_a^g/f_A^g$  grösser als Eins. Wesentlich ist dabei, dass sowohl  $f_a$  als auch  $f_A$  bei Kolloiden niedrige Werte zeigen, ähnlich wie bei höherwertigen Elektrolytkombinationen oder hohen Konzentrationen. Zugleich aber besteht die Relation  $f_a^g > f_A^g$  zum Unterschiede von molekulardispersen Elektrolyten. Es findet sich demnach in dem Sinne keine Annäherung an höherwertige kleinmolekulare Elektrolyte, als bei diesen nicht nur die mittleren und individuellen Quotienten  $f_a/f_A$  kleiner sind als Eins, sondern sich mit zunehmender Wertigkeit und Ionenstärke noch weiter verkleinern. 2. Das verschiedene Verhalten bei der Verdünnung. Bei Kolloiden tritt zunächst entgegengesetzt den molekulardispersen Elektrolyten ein Abfall mit der Verdünnung ein. Erst in sehr hoher Verdünnung kann ein Anstieg des Quotienten folgen. Analoge Beziehungen, wie die gemessenen Werte der Koeffizienten zeigen auch die nach *Debye-Hückel's* Grenzgesetz berechneten bei den molekulardispersen Elektrolyten.

Die Theorie von *Debye* und *Hückel* lehnt jede Beziehung zwischen den zwei Koeffizienten ab.  $f_a$  ist danach ein thermodynamisches Mass der interionischen Kräfte. Hingegen bringt  $f_A$  die Bremswirkungen der interionischen Kräfte auf die im elektrischen Felde bewegten Ionen zum Ausdruck. Diese Auffassung hat jedoch nur in sehr hohen Verdünnungen von  $1 \times 10^{-3}\text{-n}$ . abwärts für kleinmolekulare Elektrolyte die Bedeutung einer die Beobachtungen sehr gut darstellenden Annäherung. In diesen Fällen beträgt  $1 - f_a$  als das thermodynamische Mass des inaktiven Anteiles nur wenige Prozente der Ionenkonzentration. Bei den meisten Kolloidelektrolyten (d. i. bei solchen mit nicht allzuhohen Kolloidäquivalenten) bildet jedoch  $1 - f_a$  den weitaus grösseren Anteil, z. B. bis 90 % der Ionalität. *Bjerrum*, einer der frühesten Vertreter der interionischen Kräftetheorie<sup>1)</sup>, der dem einheitlichen klassischen Dissoziationsgrad gegenüber die Unterschiede der Abweichungskoeffizienten zuerst in den Vordergrund stellte, hat nun im Jahre 1927 eine überaus wichtige Ergänzung der *Debye'schen* Theorie hinzugefügt. *Bjerrum* nimmt an, dass unter einem gewissen Abstand einander nahe kommende entgegengesetzte Ionen sich in dem Sinne als Paare assoziieren, dass sie nach aussen als Moleküle wirken. Sie bilden eine Zwischenstufe zu chemischen Molekülen mit Elektronenaustausch und Deformation der Elektronenhüllen. Solche interionische Konjugation wird, wenn sie auch praktisch in verdünnten 1,1-wertigen Elektrolyten ganz verschwindet, grundsätzlich allgemein auftreten und in umso grösserem

<sup>1)</sup> Bei den Kolloiden siehe *N. Bjerrum*, Z. physikal. Ch. **110**, 756 (1924).

Ausmasse, je höher die Elektrolytkonzentration und die Wertigkeit der Ionen. Dann aber haben wir stets mit einem solchen Anteil zu rechnen, der auch bei Anlegung einer nicht zu hohen Feldstärke, wie bei der Leitfähigkeitsmessung, also bei sich gegeneinander bewegenden Ionen vorhanden sein wird. Wenn wir einen Quotienten  $f_a/f_A$  bilden, haben diese beiden Fälle interionische Kräftewirkungen wie die Ionenassoziation gemeinsam. Unser Bezugssystem wird somit der Fall bei einer angelegten Feldstärke Null, bei welcher nur die thermische Molekularbewegung besteht, zu der dann im anderen Falle die Bewegung der Ionen im Felde hinzutritt. Dass bei den Kolloidelektrolyten gemäss der hohen Polyvalenz der Kolloidionen und dem dichten Gegenionenschwarm um dieselben der Assoziation der Gegenionen eine grosse Bedeutung zukommen muss, wurde vor längerer Zeit mit Valko<sup>1)</sup> zuerst hervorgehoben. Zur gleichen Auffassung gelangte später auch G. S. Hartley<sup>2)</sup> in einer theoretischen Untersuchung. Mit dieser Auffassung konnte auch von uns eine eigentümliche Beobachtung verständlich gemacht werden, das gelegentliche Auftreten von scheinbar negativen Leitfähigkeitskoeffizienten des Gegenions.

Nur das Kolloidion wird zu der seinem Ladungssinn entgegengesetzten Elektrode vollständig übergeführt, so dass hier die exakte Bestimmung der mittleren Wanderungsgeschwindigkeit und daraus  $u$  mit der angegebenen Überführungsmethodik möglich ist. Der fest assozierte Anteil der Gegenionen wird hingegen vom Kolloidion nach der ihrer primären Ladung gleichsinnigen Elektrode mitgeschleppt. Daher führt der Weg zur Kenntnis von  $v^g$ , der Beweglichkeit des Gegenions über  $u^{Koll}$  und die Bestimmung der Äquivalentleitfähigkeit  $\Lambda$ , wo  $v^g = \Lambda - u^{Koll}$ . Da jedoch die Grösse von  $\Lambda$  aus  $\frac{\alpha \cdot 10^3}{n^g}$  gewonnen wird, so kann  $\Lambda$  bei zu grossem  $n^g$  zu klein werden und damit unter Umständen der Wert von  $v^g$  und  $f_A = \frac{v^g}{v_\infty^g}$  negativ. Dann müsste anstelle des analytischen  $n$ , also der Bruttonormalität, die Grösse  $n - n_a$  treten, wobei  $n_a$  den fest assoziierten Anteil der Gegenionen darstellt.

Dass jedoch diese Gegenionenassoziation, die sich auf beide Koeffizienten auswirken muss, nicht ausreicht, um Grösse und Gang unseres kennzeichnenden Quotienten verständlich zu machen, lehren die Beobachtungen an acidoiden Solen, und zwar an solchen wie Agar oder Kongoblau, die als starke Elektrolyte zu betrachten sind, wie auch an den zahlreichen schwachen Kolloidsäuren, z. B. den verschiedenen Pflanzengummisolen. Hier wird ja der Quotient  $f_a^H/f_A$  bei Berücksichtigung der Assoziation  $n_a$  aus der Division von

$$f_a^H = \frac{n_a}{n - n_a} \quad \text{und} \quad f_A = \frac{\alpha \cdot 10^3}{(n - n_a) \cdot \Lambda_\infty}$$

gewonnen. Durch den damit verbundenen Wegfall des Faktors  $(n - n_a)$  wird das Ergebnis von der Assoziation unabhängig; dabei

<sup>1)</sup> Pauli-Valko, Elektrochemie der Kolloide 1929, S. 84—88.

<sup>2)</sup> G. S. Hartley, Faraday 31, 31 (1935).

wird von einer möglichen Verschiedenheit der Assoziation in beiden Fällen angesichts der mässigen Feldstärke abgesehen. Gerade unter den acidoiden Solen finden sich jedoch Quotienten  $f_{\alpha^H}/f_A$ , deren Werte den bei Halokolloiden für  $f_{\alpha^H}/f_A$  gefundenen keineswegs nachstehen.

Hier bietet sich nun eine Aufklärung bei Anschluss an das grundlegende Verfahren von *Debye*, zwecks Berechnung der Äquivalentleitfähigkeit  $A$ , die interionischen Bremseffekte auf die bewegten Ionen zu analysieren, wobei jedoch in unserem Falle die Besonderheiten des Kolloidelektrolyten berücksichtigt werden müssen. *Debye* hat bekanntlich zwei solche  $A$ -vermindernde Wirkungen aufgestellt und für sehr verdünnte Elektrolyte rechnerisch erfasst. Die eine bildet der Relaxationseffekt, welcher dadurch zustandekommt, dass das im Felde bewegte, zentrale Ion beim Verlassen seiner Ionenwolke stets eine gewisse Zeit braucht, um vor sich eine neue zu erzeugen, während zugleich die ursprüngliche Ionenwolke infolge des zeitlichen Nachhinkens ihrer Rückbildung noch eine gewisse Zeit verdichtet zurückbleibt. Dadurch kommt eine Dissymmetrie der Ionenatmosphäre vor und hinter dem bewegten Ion zustande, welche eine elektrostatische Bremswirkung auf dasselbe zur Folge hat.

Bei *Debye* erscheint das jeweilige hervorgehobene, zentrale Ion des typischen Elektrolyten als nahe punktförmiger Ladungsträger und die Ionenwolke ringsum hat eine gemischte Zusammensetzung, da sie auch reichliche, die elektrostatischen Anziehungskräfte vermindern, mit dem zentralen Ion gleichsinnige Ionen enthält.

Bei reinen Kolloidelektrolyten ist jedoch praktisch der Fall realisiert, dass eine einheitliche Gegenionenatmosphäre<sup>1)</sup> besteht, die bei entsprechender Vielwertigkeit und Ladungsdichte des Kolloidions auch eine ausserordentlich hohe Dichte oder Konzentration besitzen wird. Zugleich aber gibt es nur eine Art von zentralem Ion, das Kolloidion. Bei diesem wird das grosse Teilchenvolumen, welches Durchmessern von 100 Å und mehr entsprechen kann, sowie die Anordnung der Ladungsorte auf der Teilchenoberfläche für den Relaxationseffekt mitbestimmend sein.

Der Grösse des Teilchendurchmessers gemäss wird im Gegensatz zum in erster Annäherung punktförmigen Ion des molekulardispersen Elektrolyten die vollständige Verschiebung des Kolloidions aus seiner Gegenionenwolke eine längere Zeit beanspruchen, welche als Zunahme der Relaxationszeit und Verstärkung des Relaxationseffektes wirken muss. Bei der Dichte und starken Annäherung des Hauptanteiles der Gegenionen an das Kolloidion erscheint es hier nicht angemessen, des letzteren Ladung, ähnlich wie es bei kleinmolekularen Ionen geschieht, als in seinem Zentrum wirksam einzusetzen.

<sup>1)</sup> W. Pauli und E. Ripper, Koll. Z. 62, 166 (1933).

In Wirklichkeit sind für einen Punkt der Teilchenoberfläche in einem bestimmten Augenblick weder die Ladungen der abgekehrten Fläche des grossen Kolloidions, noch selbst die entfernteren an derselben Seite erheblich wirksam. Die Feldwirkung eines herausgegriffenen, aufladenden Komplexes des Teilchens wird merklich nur von den Nachbarionen der Oberfläche in einem nicht zu grossen Umkreise verstärkt. Schon in 10 Å Entfernung sinkt da der Zuwachs an *Coulomb'schen* Kräften auf rund 1/100 der interionischen Nahewirkung. Wir werden deshalb auf der Teilchenoberfläche im allgemeinen keine Feldstärken erwarten, die sich weit oberhalb von mässig hochwertigen Ionen bewegen, 2—3fache Wertigkeit dürfte sogar häufig nicht überschritten werden. Einem Umstande möchten wir jedoch eine gewisse Bedeutung für das bewegte Kolloidion zu messen. Die Ladungen seiner Oberfläche erscheinen in vorgegebenen Abständen fixiert. Jede Verschiebung des Kolloidions lässt zunächst an Stelle einer sich aus der Gegenionenwolke entfernenden Oberflächenladung eine folgende nachrücken, welche die interionische Wechselwirkung der ersten übernimmt. Dieser Sukzessionseffekt der Einzelladungen und nicht notwendig eine übermässig hohe, örtliche Feldstärke steigert die Lebensdauer eines Teiles der Gegenionenwolke sowie deren Dissymmetrie und damit zugleich die Relaxationszeit und den zugehörigen Bremseffekt.

Bei dieser Erscheinung kann auch die Polarisierbarkeit der Kolloidionen eine Rolle spielen. Wie mit *Valko*<sup>1)</sup> vor längerer Zeit ausgeführt wurde, ist eine gewisse Verschieblichkeit der Oberflächenladungen dadurch möglich, dass bei starker Annäherung bis zur Berührung seitens eines entgegengesetzten, mehrwertigen Ions, z. B. an ein Aluminiumoxydsol, durch Rückgang der Hydrolyse, also Aufnahme von Salzsäure aus der Umgebung das aufladende  $\text{AlO}^-$  oder  $\text{Al(OH)}_2^-$  in  $\text{Al(OH)}_3^-$  oder selbst  $\text{Al}^{3-}$  übergeführt wird, während entfernter gelegene aufladende Aluminiumkomplexe durch gesteigerte Hydrolyse oder Abgabe von Salzsäure etwa in  $\text{Al(OH)}_3$  oder  $\text{AlO} \cdot \text{OH}$  übergehen. Diese örtlichen Gleichgewichtsverschiebungen bilden die chemische Unterlage einer Polarisation der Oberflächenladung des Kolloidions infolge der Annäherung eines entgegengesetzt geladenen höherwertigen Ions. Eine solche Ladungspolarisation könnte auch am bewegten Kolloidion als Folge der Dissymmetrie der dichten Gegenionenwolke hinzutreten und eine zusätzliche Steigerung des bremsenden Relaxationseffektes veranlassen.

Auch der zweite von *Debye* in Rechnung gestellte, die Beweglichkeit der Ionen vermindernde sog. elektrophoretische Effekt wird bei Kolloidelektrolyten genügender Aufladung und dichter

<sup>1)</sup> *Pauli-Valko*, Elektrochemie der Kolloide 1929, S. 136; *Pauli*, Faraday **26**, 723 (1930); *Pauli* und *H. Neurath*, Koll. Z. **70**, 142 (1935); *Pauli* und *E. Weiss*, Bioch. Z. **203**, 140 (1928).

Gegenionenwolke eine bedeutende Zunahme erfahren. Hier handelt es sich um die Ausbildung einer die Verschiebung des Zentralions hemmenden Strömung in Medium, hervorgerufen durch die in entgegengesetzter Richtung bewegte Ionenwolke. Dabei wird einerseits die bei reinen Kolloidelektrolyten so gut wie einheitlich zusammengesetzte und sehr dichte Gegenionenatmosphäre den Reibungseffekt stark erhöhen, anderseits wird jedoch auch das grossvolumige Kolloidion, zum Unterschiede von einem kleinmolekularen Zentralion, eine erheblich bremsende Gegenströmungswirkung auf die Geschwindigkeit der seiner Oberfläche sehr nahen Gegenionenschicht ausüben.

Man wird demnach neben der gesteigerten Assoziation der Gegenionen noch mit einer beträchtlichen Erhöhung der Bremseffekte auf die bewegten Ionen als Ausdruck der verstärkten interionischen Wechselwirkungen bei unseren Kolloidelektrolyten rechnen dürfen, welche auch das Zurückbleiben von  $f_A$  gegenüber  $f_a$  und damit die Relation  $f_a^g/f_A > 1$  verständlich machen.

Von besonderem Interesse ist der inverse Gang des Quotienten  $f_a^g/f_A$  mit der Verdünnung bei den Kolloidelektrolyten, der im Gegensatz zu den molekulardispersen statt eines Anstieges im weiten Bereich ein fortschreitendes Absinken aufweist. Dieses Merkmal ist oft auch dort vorhanden, wo der mittlere Leitfähigkeitskoeffizient  $f_A$  anstelle des nicht bestimmten  $f_A^g$  verwendet wird und wo, wie dies häufig der Fall bei den Halokolloiden, zum Unterschiede von den acidoiden Kolloiden, der Wert  $f_a^g/f_A$  kleiner wird als Eins. Das Absinken des Quotienten  $f_a^g/f_A$  bei der Verdünnung des Kolloidsalzes zeigt jedoch an, dass er auch im Ausgangssol einen höheren Wert besitzt, als er bei einem korrespondierenden, typischen, mehrwertigen Elektrolyten hätte. Die Tabelle IX brachte dafür ein beachtenswertes Beispiel an einem Aluminiumoxydsol.

Wie schon ausgeführt, sind die Verhältnisse bei hochgereinigten acidoiden Solen wegen der hohen Beweglichkeit des Gegenions  $H^+$  für die Verwendung von  $f_A$  an Stelle von  $f_A^H$  auch bei der Verdünnung weit günstiger. Hier fallen ferner Störungen durch molekulardisperse Anlagerungsgleichgewichte oder durch Hydrolyseinflüsse fort, nur wird bei schwachen Kolloidsäuren infolge der mit der Verdünnung stark zunehmenden Dissoziation, welche ihrerseits im Sinne einer Verdichtung der Gegenionenwolke wirkt, der Verdünnungsabstieg von  $f_a^H/f_A$  gepuffert. Das zeigte oben der Unterschied von Agar einerseits, dessen acidoider Form als starker Elektrolyt funktioniert, und des Gummi arabicum andererseits (Tabelle X).

Der Verdünnungseffekt an unserem Quotienten lässt die Bedeutung der Dichte der Gegenionenwolke für dessen Zustandekommen besonders klar hervortreten. Da nämlich ein kompaktes Kolloidion mit seinen fixen Ladungsabständen — bei Ausschluss von hydrolytischem Abbau der aufladenden Komplexe — durch die

Verdünnung keineswegs eine Abnahme seiner Feldstärke erfährt, kann es sich hier nur um eine Konzentrationsabnahme in der Gegenionenwolke als Ursache des Verdünnungseffektes handeln. In der Tat müssen wir ja auch mit einer bedeutenden Konzentrationsabstufung in der Gegenionenatmosphäre eines hochgeladenen Kolloidions rechnen, deren Aufbau in der *Gouy-Stern'schen* Doppelschichttheorie eine befriedigende Darstellung findet. Die Konzentration in der stark zusammengedrängten Schichte der Gegenionen nahe der Kolloidoberfläche kann leicht das Vielfache der auf das gesamte Volumen bezogenen, mittleren Gegenionennormalität  $n^g$  erreichen. Dass die Verhältnisse durch ein Gegenspiel von konzentrationsabhängiger, assoziativer Teilchenverknüpfung und von Dissoziationsanstieg mit der Verdünnung auch zu einem dem Abfall folgenden Wiederanwachsen des Quotienten führen können, das zeigte oben das lehrreiche Beispiel der Polyacrylsäure. Mit der Grundauffassung der Abweichungskoeffizienten bei den Kolloidelektrolyten lassen sich jedenfalls bisher die verschiedenen Varianten im Gange des Quotienten ohne jeden Zwang in Einklang bringen.

#### IV.

Man kann jedoch auch den Versuch unternehmen, den umgekehrten Weg zu gehen und unser Verfahren einer elektrochemischen Kennzeichnung der Kolloidelektrolyte zur Prüfung des Überganges von molekulardispersen zu kolloiden Elektrolyten verwenden. In den klassischen Arbeiten von *McBain* an den Seifen ist zuerst die Bildung von „ionischen Micellen“, das Zusammentreten der Seifenionen mittels molarer Kohäsionskräfte ihrer Paraffinketten zu höherwertigen Aggregaten von kolloidem Charakter, beschrieben worden. In jüngster Zeit ist dann durch die Untersuchungen von *Bury* und Mitarbeitern<sup>1)</sup>, *Lottermoser* und *Püsche*<sup>2)</sup>, *McBain* und *Betz*<sup>3)</sup> und insbesondere von *G. S. Hartley* und Mitarbeitern<sup>4)</sup> eine grosse Erweiterung des Materials in Angriff genommen worden, das nun auch Salze der Alkylschwefelsäuren und -sulfosäuren, sowie Salze mit Kationen vom Typus des Cetyl-pyridiniumchlorides umfasst. Durch *G. S. Hartley* ist dann auch in theoretischer Hinsicht eine Klärung eingeleitet worden. Danach gibt es eine, oft sehr niedrige, temperaturunabhängige, kritische Konzentrationen, bei der solche Elektrolyte vom Typus der Paraffinkettensalze eine rasch zunehmende, ionische Micellenbildung aus den molekularen Einzel-

<sup>1)</sup> *F. E. Jones* und *C. R. Bury*, *Philos. Mag.* **4**, 841 (1927); *J. C. Grindley* und *C. R. Bury*, *Soc.* **1929**, 679; *C. W. Davies* und *C. R. Bury*, *Soc.* **1930**, 2263.

<sup>2)</sup> *A. Lottermoser* und *F. Püsche*, *Koll. Z.* **63**, 175 (1933).

<sup>3)</sup> *J. W. McBain* und *M. D. Betz*, *Am. Soc.* **57**, 1905, 1909, 1913 (1935).

<sup>4)</sup> *G. S. Hartley*, *Faraday* **34**, 1283 (1938); *Am. Soc.* **58**, 2347 (1936); *G. S. Hartley*, *B. Collie*, *C. F. Samis*, *Faraday* **32**, 795 (1936); *C. S. Samis* und *G. S. Hartley*, *Faraday* **34**, 1288 (1938).

ionen zeigen, die sich, wie von *Lottermoser* und *Püschel* an Salzen der Alkylschwefelsäuren gezeigt und von *Hartley* richtig gedeutet wurde, als jähes Absinken der Äquivalentleitfähigkeit manifestieren. Dieser Leitfähigkeitsabfall, der bei diesem Beispiel an der Grenze von etwa  $1 \times 10^{-2}$ -n. Gehalt erfolgt, beruht auf der mit der Bildung der Kolloidionen einhergehenden starken Assoziation von Gegenionen an dieselben, sowie auf den zugehörigen gesteigerten Bremseffekten. Die Anlegung sehr hoher, elektrischer Feldstärken muss nun in solchen Fällen zur Trennung der interionischen Assoziate und infolge der ausserordentlichen Ionengeschwindigkeit durch die Aufhebung der Ionenwolkenbildung und damit des *Debye*'schen Relaxations- und elektrophoretischen Effektes zu einem mächtigen Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit, dem nach seinem Entdecker genannten *Wien*-Effekt, führen. Dieses Verhalten ist aus den Messungen von *Malsch* und *Hartley*<sup>1)</sup> am Cetyl-pyridiniumchlorid ersichtlich. Diese zeigen etwas unter  $1 \times 10^{-3}$ -n. in der kritischen Konzentration an der gleichen Stelle, bei welcher als Ausdruck der ionischen Micellenbildung der jäh Abfall von  $A$  einsetzt, in höheren Feldstärken einen starken Anstieg von  $A$ . Für 150 und insbesondere 200 KV/cm überschreitet der Anstieg sogar erheblich jenen Grenzwert mit der Verdünnung, der sich aus dem molekulardispersen Anfangsteil der Kurve ablesen lässt. Die dadurch erkennbare hohe Beweglichkeit des entstandenen Kolloidions liegt oberhalb derjenigen der ursprünglichen Einzelionen, wohl infolge der Verminderung des auf die Einzelladung im Assoziat entfallenden Reibungswiderstandes. Möglicherweise spielt da noch ein Umstand mit, die starke Polarisation und Orientierung der Wasserdipole bei diesen Feldstärken, welche deren Abdrehungen vom Kolloidion und damit eine Dehydratation und Reibungsabnahme desselben zur Folge hätte.

Für das Verhalten unseres Quotienten bei der Bildung ionischer Micellen infolge der assoziativen Wechselwirkung von Paraffinkettenionen liegt zur Zeit noch sehr wenig geeignetes<sup>2)</sup> Material vor. Die einzigen hier verwendbaren Daten finden sich in den experimentellen Beiträgen von *McBain* und *M. D. Betz*<sup>3)</sup> an Alkylsulfonsäuren, von welchen Leitfähigkeitsmessungen und gut vergleichbare elektrometrische Bestimmungen von  $a^H$ , sowie der Koeffizienten  $f_a^H$  und  $f_1$  vorliegen. Sie reichen leider nicht in jene niedrigen Konzentrationen, in welchen der kritische Umschlag von molekulardispersen zum Kolloidelektrolyten zu erwarten ist. Ihre Versuche wurden an

<sup>1)</sup> *J. Malsch* und *G. S. Hartley*, Z. physikal. Ch. [A] **170**, 321 (1934).

<sup>2)</sup> Die potentiometrischen Ag-Bestimmungen an Ag-Salzen der Alkylschwefelsäuren von *Lottermoser* und *Püschel* (l. c.) sind für uns entwertet, weil zur Ableitung der Werte  $a^H$  Leitfähigkeitsdaten von Silbersalz an Stelle von Aktivitätsmessungen dienten.

<sup>3)</sup> *J. W. McBain* und *M. D. Betz*, Am. Soc. **57**, 1905, 1909, 1913, (1935).

Undecyl-( $C_{11}H_{23}SO_3H$ ), Lauryl- ( $C_{12}H_{25}SO_3H$ ) und Myristyl-Sulfosäure ( $C_{14}H_{29}SO_3H$ ) ausgeführt.

Wir bringen zunächst in den folgenden Tabellen XVI a, b, c die Daten von  $fa^H$  und  $f_A$  (bei 25°) und die daraus von uns abgeleiteten Quotienten  $fa^H/f_A$ . Der Gang der Abweichungskoeffizienten wird ferner durch das Beispiel der Undecylsulfosäure in Fig. 1, ebenso der Verlauf unserer Quotienten mit der Konzentration in Fig. 2 veranschaulicht.

Tabelle XVI a<sup>1)</sup>

$C_{11}H_{23} \cdot SO_3H$ .

n	$fa^H \times 100$	$f_A \times 100$	$fa^H/f_A$
0,0324	90,0	56,6	1,450 <sub>2</sub>
0,0433	78,8	49,12	1,604 <sub>2</sub>
0,06	68,5	41,8	1,638 <sub>7</sub>
0,08	64,2	41,69	1,540
0,1049	60,2	40,28	1,494 <sub>5</sub>
0,238	52,9	41,2	1,284
0,3688	54,8	43,56	1,258
0,4641	56,8	45,30	1,253 <sub>8</sub>
0,637	58,7	47,0	1,249
0,7761	59,5	47,14	1,262 <sub>2</sub>
1,138	60,1	47,72	1,259 <sub>4</sub>

Tabelle XVI b<sup>1)</sup>

$C_{12}H_{25} \cdot SO_3H$ .

n	$fa^H \times 100$	$f_A \times 100$	$fa^H/f_A$
0,0061	92,2	86,85	1,061 <sub>3</sub>
0,01	84,9	76,3	1,112 <sub>8</sub>
0,025	50,4	46,0	1,087 <sub>8</sub>
0,0525	44,6	35,7	1,249 <sub>2</sub>
0,075	44,7	30,63	1,459 <sub>3</sub>
0,1025	49,0	34,97	1,401 <sub>2</sub>
0,1085	49,5	35,5	1,394 <sub>4</sub>
0,255	49,0	38,03	1,288 <sub>5</sub>
0,35	48,3	38,41	1,257 <sub>5</sub>
0,511	47,9	41,43	1,156 <sub>2</sub>
0,535	47,8	41,5	1,151 <sub>8</sub>
0,75	47,8	41,6	1,149
0,814	47,8	41,64	1,149

Tabelle XVI e<sup>1)</sup>

$C_{14}H_{29} \cdot SO_3H$ .

n	$fa^H \times 100$	$f_A \times 100$	$fa^H/f_A$
0,00122	98,5	91,82	1,072 <sub>5</sub>
0,00259	79,2	63,0	1,256 <sub>1</sub>
0,01	55,5	40,23	1,369 <sub>6</sub>
0,015	50,1	29,66	1,689 <sub>2</sub>
0,031	43,5	27,21	1,598 <sub>6</sub>
0,0625	41,1	28,2	1,456 <sub>4</sub>
0,0987 <sub>3</sub>	41,5	28,04	1,480
0,2369	37,2	29,88	1,245
0,313	36,7	35,2	1,042 <sub>6</sub>
0,543	67,3 (?)	38,0	1,771 (?)

<sup>1)</sup> Da die Punkte der Reihe  $fa^H$  und  $f_A$  nicht immer bei genau gleicher Konzentration gemessen sind, wurden die Punkte gleicher Konzentration den Kurven graphisch entnommen.

Auffallend ist zunächst die Übereinstimmung im eigenartigen von *McBain* und *Betz* gefundenen Gange der Kurven der Aktivitäts- und mittleren Leitfähigkeitskoeffizienten, welcher nach Passieren eines Minimums einen Anstieg beider Koeffizienten aufweist, der sich anschliessend beinahe bis zur Konstanz im Gebiete von 0,5—1-n. verflacht. Dieser übereinstimmende Gang beider Koeffizienten beweist, dass es sich hier nicht etwa um eine Auswirkung der zumal in den hohen Konzentrationen hervortretenden Unbestimmtheit der elektrometrischen Messungen infolge des Diffusionspotentials handelt, sondern um ein vollständig anomales Anwachsen der „freien“

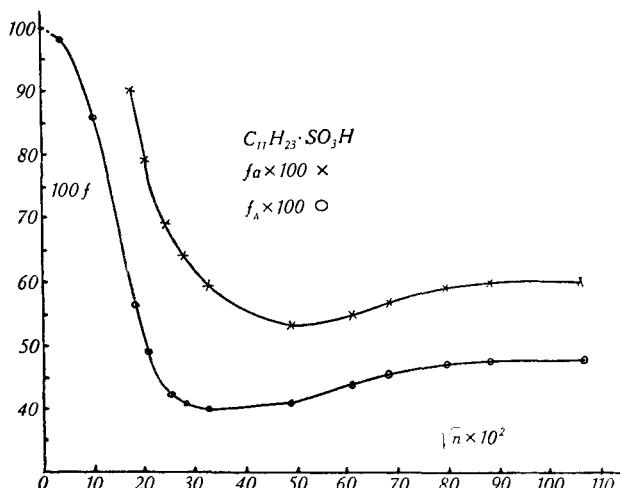


Fig. 1.

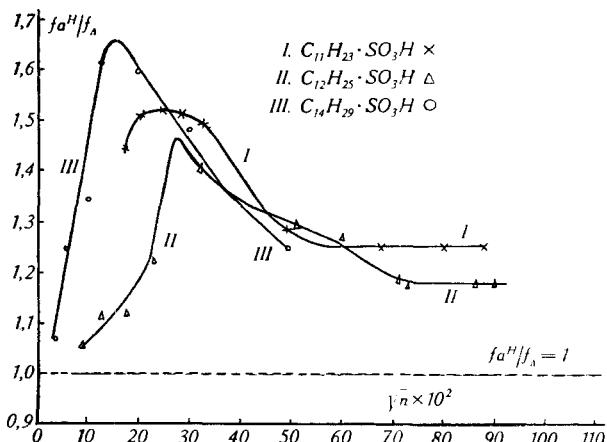


Fig. 2.

Gegenionen. Dieses kommt in gleichem Masse in dem korrespondierenden Anstieg oder Konstantbleiben von  $A$  mit steigender Konzentration nach Passieren eines Minimums nach den zitierten Arbeiten von *McBain*, *Lottermoser* und *Püschel*, sowie *G. S. Hartley's* zum Ausdruck. Die grundsätzliche Bedeutung dieses Phänomens, auf das wir noch kurz zurückkommen, wird mit Recht von *G. S. Hartley*<sup>1)</sup> betont.

Uns interessiert hier vor allem die bisher übersehene Tatsache, dass in dem gegebenen Material ohne Ausnahme  $f_{A^H} > f_A$ , also der Quotient  $f_{A^H}/f_A$ , stets über Eins liegt. Sämtliche Kurven unseres Quotienten zeigen mit der Konzentration zunächst einen charakteristischen starken Anstieg, dessen Maximum dem Tiefpunkt von  $f_A$  entspricht. Es liegt für die  $C_{11}$ - und  $C_{12}$ -Kette bei etwa 0,06 bis 0,08-n., für  $C_{14}$  nahe 0,03-n. Verlängert man die ansteigenden Kurvenschenkel nach rückwärts in den (nicht gemessenen) Verdünnungsbereich, so schneiden sie die Abszisse des Quotienten 1 ungefähr unterhalb  $1 \times 10^{-3}$ -n., also nahe dem in analogen Fällen z. B. von *Hartley* gefundenen kritischen Gebiet der ionischen Micellenbildung. Unterhalb dieser Schnittpunkte würde die Quotientenkurve in dem Bereich für molekulardisperse Elektrolyte liegen. Dem Höhenoptimum folgt ein stetiger Abfall der Kurve, der bis etwa 0,4 bis 0,5-n. reicht und in einen beinahe horizontalen Ast, also in nahe Konstanz der Quotienten übergeht. Nach den bisherigen Erfahrungen würde der ansteigende Ast der Quotientenkurve der zunehmenden Ausbildung von Kolloidelektrolyt entsprechen, wobei der Assoziationsgrad eine gewisse Grösse nicht überschreitet. Der absteigende Kurventeil würde vor allem darauf hinweisen, dass bei diesen Micellen in weitem Bereich keine merkliche Sekundärteilchenbildung<sup>2)</sup> vorliegt, welche im allgemeinen entsprechend der Vergrösserung von Teilchenvolum und Gegenionenwolke c. p. zu einem Anstieg unseres Quotienten führt. Der anomale Abfall unserer Kurve mit steigender Konzentration erinnert auffallend an das Verhalten des Quotienten bei Auflockerung der Gegenionenwolke mit wachsender Verdünnung des Kolloidelektrolyten.

Es haben schon 1926 *Pauli-Valko*<sup>3)</sup> anschliessend an *Bjerrums*'s Auffassung der Gegenionenassoziation auf die Möglichkeit hingewiesen, dass bei Kolloiden überwiegend die zwei extreme Fälle vertreten sein können: Festassoziierte Gegenionen mit dem Abweichungskoeffizienten nahe Null und solche mit dem Abweichungskoeffizienten nahe 1, also verschwindenden interionischen Kräften entsprechend. Es würden dann verhältnis-

<sup>1)</sup> *G.S. Hartley, Aqueous Solutions of Paraffin-Chain Salts*, Paris, Hermann & Co, 1936.

<sup>2)</sup> Dieses besondere Verhalten wäre konstitutiv aus dem Bau der Micellen wohl zu verstehen, der die ionisierenden Anteile der Einzelmoleköl auf die Teilchenoberfläche, die assoziierenden in das Innere derselben verlagert. Dadurch werden die Kohäsionskräfte an den Teilchenoberflächen, welche die Sekundärteilchenbildung vermitteln, im Vergleiche mit anderen Kolloidtypen ausserordentlich reduziert.

<sup>3)</sup> *W. Pauli und E. Valko, Z. physikal. Ch.* **121**, 170 (1926).

mässig wenig Gegenionen mit von diesen Grenzwerten verschiedenen Koeffizienten übrig bleiben. *Hartley*<sup>1)</sup> versucht die „Freisetzung“ von Gegenionen bei steigender Konzentration durch eine ähnliche Aufspaltung derselben zu erklären, wobei der dem Kolloidion dicht anliegende Anteil nur in begrenztem Masse zunehmen kann und sich der Konstanz nähert. Vielleicht wäre jedoch eine theoretische Durchprüfung der Möglichkeit von Interesse, dass mit steigender Zahl der nicht sekundär aggregierenden Kolloidionen infolge eines Wettstreites derselben um die Gegenionen jener Bereich zunimmt, in welchem sich die elektrostatischen Wechselwirkungen der verschiedenen Kolloidionen auf die Gegenionen gegenseitig schwächen oder selbst aufheben. In dem vorliegenden Beispiel wurde jedenfalls das Konzentrationsgebiet nicht erreicht, in welchem schliesslich die Inaktivierung der Gegenionen zur Flockung überleitet.

Eine besondere Bedeutung könnte die Bestimmung unseres Quotienten bei einer speziellen Gruppe solcher ionischer Micellenbildner gewinnen. Die Untersuchung mittels des *Wien*-Effektes bei hohen Feldstärken kann nämlich auf einem weiten und wichtigen Gebiete bezüglich des Vorliegens einer Anionenassoziation nicht zu einem eindeutigen Entscheid führen, bei den schwachen Säuren. Bei diesen wurde von *Wien* und *Schiele*<sup>2)</sup> ein beträchtlicher Anstieg der Leitfähigkeit mit zunehmender Feldstärke, ein Dissoziationsspannungseffekt, gefunden. Nach der theoretischen Erklärung von *L. Onsager*<sup>3)</sup> kommt dieser auf dem Wege einer über die Trennung der *Bjerrum*'schen Ionenpaare fortschreitenden Zunahme des Dissoziationsgrades der betreffenden schwachen Säure zustande. Da dieser Dissoziationsspannungseffekt schon bei einer so einfach gebauten Säure wie Essigsäure sehr ausgiebig ist, so wird er auf dem ganzen Gebiete solcher Säuren die Unterscheidung von einer gleichzeitigen Ausbildung des kolloiden Elektrolyttypus durch Anionenassoziation stören. Diese Lücke in der experimentellen Beweisführung lässt sich nun, wie es scheint, durch Bestimmungen des Quotienten  $f_{\text{a}}^{\text{H}}/f_1$  überbrücken. Zunächst konnte an eigenen mit *W. Kölbl* und *Ad. Linsker*<sup>4)</sup> gewonnenen Versuchsreihen bei reinster, frisch bereiteter Milchsäure, sowie Glykuronsäure festgestellt werden, dass hier die Quotienten  $f_{\text{a}}^{\text{H}}/f_1$  kleiner als Eins sind, wie das für molekulardisperse Elektrolyte typisch ist, so dass in diesen Fällen eine molare Assoziation von grösserem Ausmass nicht bemerkbar wird. Hingegen zeigte die Isobuttersäure bei Berechnung ihrer Quotienten  $f_{\text{a}}^{\text{H}}/f_1$  aus den von *W. Kern*<sup>5)</sup> angegebenen Daten für  $z$  und  $a^{\text{H}}$  ein höchst beachtenswertes, bisher nicht bekanntes Verhalten, das aus der folgenden Tabelle XVII und Fig. 3 ersichtlich ist. Dieselbe enthält auch zum Vergleiche die Kurve der Quotienten von Polyacrylsäure.

<sup>1)</sup> *G. S. Hartley*, Aqueous Solutions of Paraffin-Chain Salts, Paris, *Hermann & Co*, 1936, S. 50.

<sup>2)</sup> *M. Wien* und *J. Schiele*, Physik. Z. **32**, 545 (1931).

<sup>3)</sup> *L. Onsager*, J. chem. Physics **2**, 599 (1934).

<sup>4)</sup> *W. Pauli*, *W. Kölbl*, *A. Linsker*, Koll. Z. **79**, 273 (1937).

<sup>5)</sup> *W. Kern*, Z. physikal. Ch. [A] **181**, 249 (1938).

**Tabelle XVII.**  
Isobuttersäure, 20° C,  $A_\infty = 360$ .

n	$\alpha \times 10^4$	$a^H \times 10^3$	$fa^H/f_A$
0,5	7,92	2,46	1,1
0,25	6,17	1,82	1,061,
0,125	4,52	1,12	0,934
0,0625	3,28	0,852	0,935
0,0313	2,40*)	0,590	0,885
0,0156	1,54	0,324	0,757
0,0078	1,14	0,289	0,913

\*) Graphisch korrig. statt 2,3.

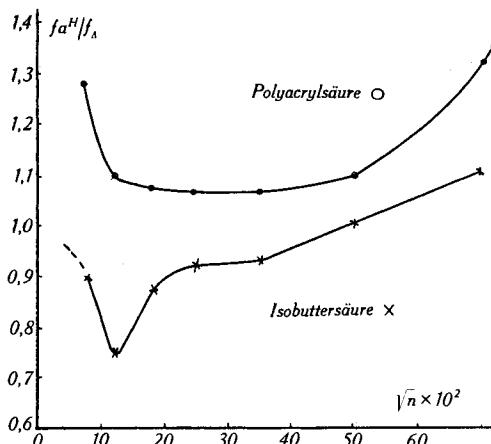


Fig. 3.

Danach liegt der Wert unseres Quotienten bei  $0,5-n$ . Isobuttersäure oberhalb Eins und nimmt dann für  $\sqrt{n}$  als Abszisse schwach S-förmig bis zu einem Tiefpunkt 0,757 bei der Konzentration  $1,56 \times 10^{-2}-n$ . ab, um sich bei weiterer Verdünnung gegen den Grenzwert 1 erst steil ansteigend und dann flacher zu erheben. Dieser Gang des Quotienten, der in den allerhöchsten Verdünnungen einem molekulardispersen Elektrolyten entspricht, um von einem kritischen Punkt an mit zunehmender Konzentration invers zu wachsen, erinnert durchaus an die Erfahrungen, die mittels Bestimmung von  $A$  an 1,1-wertigen Elektrolyten mit einem Paraffinkettenion bei der Aneinanderlagerung zu ionischen Micellen gemacht wurden. Nur dient in unserem Falle der Quotient  $fa^H/f_A$  als Kriterium der Kolloidionenbildung, während hier die Äquivalentleitfähigkeit dazu ungeeignet erscheint. Beachtung verdient ferner die Differenzierung von zwei Stadien der Assoziation, die mit dem jähnen Abfall

des Quotienten zunächst die Bildung eines höherwertigen noch molekulardispersen Elektrolyttypus und mit dem anschliessenden steten Anstieg des Quotienten mit wachsender Konzentration die zu Kolloidionen weiter fortschreitende Assoziation anzeigt. Der Umkehrpunkt der Kurve, der das Überwiegen höherer kolloider Assoziate bezeichnet, liegt zwischen 0,01—0,02-n. Säuregehalt.

Ein anderes Beispiel bietet auf Grund unserer Versuche<sup>1)</sup> die Gluconsäure. Diese von *K. Rehorst*<sup>2)</sup> zuerst krystallisiert dargestellte Säure gibt ein  $\gamma$ -Lacton, dessen Bildung in wenigen Stunden zu einem Gleichgewicht führt, während die  $\delta$ -Lactonbildung mit ihrem Fünfring erst nach mehreren hundert Stunden zu Ende kommt.

In der anschliessenden Tabelle XVIII gibt  $c^H$  die konduktometrisch mit Natronlauge in der Kälte titrierten Werte an, bei denen das  $\gamma$ -Lacton mitbestimmt wird, während durch Rücktitration im Laugenüberschuss (unter n) zugleich das  $\delta$ -Lacton mitgemessen wird. Dessen Menge findet somit in der Differenz  $n - c^H$  ihren Ausdruck.

Tabelle XVIII.  
Gluconsäure, 25° C,  $A_\infty = 376$ .

$n \times 10^3$	$c^H \times 10^3$	$z \times 10^4$	$a^H \times 10^4$	$fa^H/f_A$
a) sofort				
14,6	11,8	4,72	13,1	1,044
7,3	5,72	2,80	9,31	1,251
1,46	1,33	1,16	3,31	1,072
0,146	0,128	0,150	0,388	0,972
b) nach 4 Monaten				
146,0	—	19,80	49,0	0,931
14,6	12,87	5,68	13,8	0,726
1,46	—	1,488	3,62	0,726
0,146	—	0,288	—	—
Gluconsäure, $n \times 14,6 \times 10^{-3}$ .				
nach Monaten		0	4	7
$c^H \times 10^3$		11,8	12,87	13,5
$z \times 10^4$		4,72	5,68	6,12

Mit der Zeit wächst nun das titrierbare  $c^H$  sowie  $z$  und ebenso die potentiometrisch bestimmte  $H^+$ -Aktivität  $a^H$ , was auf eine gewisse Rückbildung von  $\delta$ -Lacton hinweist. Bemerkenswert ist nun, dass in dem frischen, aus dem ursprünglich 50-proz. Präparat bereiteten Proben auch unser Quotient  $fa^H/f_A$  höher als Eins liegt. Dagegen ist er in den längere Zeit abgelagerten, sicher lactonärmeren Proben beträchtlich unter Eins gesunken. Dieses Verhalten erscheint ohne

<sup>1)</sup> *W. Pauli, W. Kölbl, Ad. Linsker, Koll. Z.* **79**, 273 (1937).

<sup>2)</sup> *K. Rehorst, B.* **63**, 2279 (1930); *A.* **503**, 143 (1933).

weiteres verständlich aus einer gleichzeitigen Aggregation in Form ionischer Micellen, die neben der Lactonbildung stattgefunden hat. Mit der zeitlichen Abnahme der letzteren würde dann parallel die micellare Assoziation zurückgehen. Als die einfachste und mit allen Erfahrungen übereinstimmende Erklärung dieses Zusammenschlusses zu ionischen Micellen erscheint die Annahme einer zwischenmolekularen, in der konzentrierten Ausgangslösung entsprechend begünstigten Lactid-Brückenbildung, welche durch die Verlängerung der Kohlenstoffkette die molaren Kohäsionskräfte und damit die Assoziation der Gluconsäure steigert. Die Verdünnung wird sich dann als zeitliche Lösung eines Teiles der Lactidbrücken, sowie der gebildeten Assoziate auswirken.

Schon nach diesen ersten Schritten auf dem Gebiete des Überganges von schwachen molekulardispersen organischen Säuren zum assoziativen Typus der Kolloidelektrolyte ist zu ersehen, dass hier ein weites Feld für künftige elektrochemisch-konstitutive Untersuchungen mittels der Bestimmung der Relation der Abweichungskoeffizienten  $f_a^H/f_A$  vorliegt, welches bei den Oxysäuren durch die von uns eingeführte Prüfung der Lactonisierungsgleichgewichte<sup>1)</sup> mittels der  $\alpha \cdot t^0$ -Kurve eine wichtige Ergänzung erfährt. Die gradweise Abstufung der Aggregation je nach Länge und Bau der das Anion tragenden Kohlenstoffketten kann es mit sich bringen, dass sehr häufig in einem weiten Bereich der kritischen Konzentration eine wechselnde Mischung von kolloiden und molekulardispersen Ionen vorliegen wird. Dieser Umstand wird bei der Wertung von Gang und Grösse von  $f_a^H/f_A$  stets zu berücksichtigen sein.

Die Bedeutung des Hochfrequenzeffektes<sup>2)</sup>, welcher, ähnlich wie die hohen Feldstärken, zu einem Anstieg der gemessenen Leitfähigkeit führt, kann an dieser Stelle nur kurz hervorgehoben werden. Es handelt sich hier um eine starke Herabsetzung der Schwingungszeiten des zur Leitfähigkeitsmessung dienenden Wechselstromes, wobei die Ionen schliesslich um eine Mittellage schwingen. Sobald diese Schwingungsdauer an die Grösse der Relaxationszeit heranreicht, wird die Dissymmetrie der Ionenwolke mit ihrem Bremseffekt in zunehmendem Maasse nicht mehr zustandekommen, was sich als Leitfähigkeitserhöhung ausdrücken muss. Möglicherweise kommt in unserem Falle durch das stationäre Schwingen von Kolloidion und Gegenionenwolke eine Art von „Verschmierung“ der Dimensionen hinzu, welche die durchschnittliche Ladungsdichte an der Kolloidoberfläche ebenso wie die Dichte der Gegenionenwolke verringern würde. In den ergebnisreichen Hochfrequenzmessungen von

<sup>1)</sup> W. Pauli und E. Ripper, Koll. Z. **62**, 162 (1933); W. Pauli, W. Kölbl, A. Linsker, Koll. Z. **79**, 273 (1937).

<sup>2)</sup> H. Sack, Physik. Z. **29**, 627 (1938), Zusammenfassung bei Kolloiden; K. Hoffmann Koll. Z. **84**, 344 (1938).

G. Schmid<sup>1)</sup> und Mitarbeitern am kolloiden Kongofarbstoff und an Erdalkalicateinaten erfuhr unsere elektrostatische Auffassung der Gegenionenanlagerung eine entscheidende Bestätigung und die angeführten Beobachtungen von Malsch und Hartley (l. c.), welche mittels hoher Feldstärken das kritische Assoziationsgebiet bei Cetylpyridiniumchlorid prüften, konnten von Schmid (l. c.) durch eine korrespondierende Leitfähigkeitserhöhung mittels Hochfrequenz verifiziert werden.

Für unsere Frage der Relation von  $f_A^g$  und  $f_A$  wäre ein näheres Studium des Überganges von der Feldstärke Null über sehr niedrige Feldstärken, die daneben auch eine gewisse Abnahme der Schwingungsfrequenz des die Leitfähigkeit messenden Wechselstromes zulassen dürften, von sehr grossem Interesse. Die technischen Schwierigkeiten solcher Versuche würden heute wohl kein allzu-grosses Hindernis bilden.

Zusammenfassung: 1. An einer grösseren Reihe von Versuchen wird gezeigt, dass die Relation der Abweichungskoeffizienten der Gegenionen  $f_A^g/f_A^g$  und in geeigneten Fällen von  $f_A^g/f_A$  (mittlerer Leitfähigkeitskoeffizient) im Gegensatze zu den molekulardispersen Elektrolyten grösser als 1 ist.

2. Mit der Verdünnung sinkt der Quotient bei den Kolloidelektrolyten in weitem Bereich ab statt anzusteigen. Methodisch besonders günstig lässt sich der Nachweis der Eigenart des Quotienten  $f_A^H/f_A$  bei acidoiden Solen führen.

3. Das Zutreffen der Besonderheiten des Quotienten bei Kolloidelektrolyten lässt sich an typischen Übergangsformen derselben aufzeigen:

a) Mit steigendem Kolloidäquivalent  $K^*$ , also abnehmender Ladungsdichte, kommt es zu einem Absinken des Quotienten. Sole mit extrem hohem  $K^*$ , wie  $\text{SiO}_2$ -Sole, zeigen Quotienten vom Typus verdünnter 1,1-wertiger molekulardisperser Elektrolyte.

b) Beim stetigen Übergang vom zwitterionischen Kolloid ohne Gegenionenwolke zum einsinnig stark aufgeladenen Kolloidelektrolyten mit Gegenionenwolke findet ein steter Anstieg des Quotienten über Eins statt. (Protein → Proteinchlorid als Beispiele.)

c) Ein scharfer analoger Umschlag des Quotienten erfolgt beim Übergang vom molekulardispersen zum kolloiden Elektrolyten durch Assoziation in ionischen Micellen bei Elektrolyten mit Paraffinkettenionen. Mittels unseres Quotienten gelingt auch der Nachweis beginnender Assoziation in höheren Konzentrationen relativ niedriger organischer Säuren, wie er überhaupt in gewissen Fällen, z. B. der Polyacrylsäure, wertvolle Rückschlüsse auf den Teilchenbau ermöglicht.

d) Steigerung von Volumen und Wertigkeit der Kolloidionen durch Sekundär-aggregation führt zu entsprechender Erhöhung des Quotienten.

e) Stärkere Verdünnung des Kolloidelektrolyten führt durch Auflockerung der Gegenionenwolke zum Abfall des Quotienten.

4. Die Besonderheiten des Quotienten bei Kolloidelektrolyten werden vor allem durch die Veränderungen von  $f_A$  bestimmt. Es wird gezeigt, wie sich dieses Verhalten aus der Grösse und Ladungsanordnung der Kolloidionen und dem Aufbau der Gegenionenwolke als zusätzliche Steigerung der Debye'schen Bremseffekte auf die Leitfähigkeit wenigstens im Prinzip verständlich machen liesse.

Herrn Professor Dr. Paul Karrer bin ich für die gastliche Aufnahme am chemischen Institut und die Förderung meiner Tätigkeit zu tiefstem Danke verpflichtet.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

<sup>1)</sup> G. Schmid und A. V. Erkkila, Z. El. Ch. **42**, 737, 781 (1936); G. Schmid und T. R. Aalto, Z. El. Ch. **43**, 907 (1937); G. Schmid und E. Larsen, Z. El. Ch. **44**, 651 (1938).