

licher ist, dass ein Teil des  $Mg(OH)_2$  der Hauptschichten durch  $AlOOH$  ersetzt ist.

#### 4. Zusammenfassung.

1. Beim Fällen von gemischten Lösungen von Magnesium- und Aluminiumchlorid mit einem geringen Überschuss von Natronlauge entsteht bei einem Mischungsverhältnis von Magnesium- zu Aluminiumion zwischen 1,5 und 4 ein Doppelhydroxyd mit charakteristischem Röntgendiagramm.

2. Das Röntgendiagramm lässt sich hexagonal rhomboedrisch indizieren und führt zu einer Elementarzelle mit  $a = 3,09 \text{ \AA}$  und  $c = 23,7 \text{ \AA}$ . Aus der Isotopie mit dem grünen Kobalt(II,III)-hydroxyd wird geschlossen, dass die Verbindung ein Doppelschichten-gitter besitzt mit Hauptschichten von geordnetem Magnesiumhydroxyd und Zwischenschichten von ungeordnetem Aluminiumhydroxyd.

Bern, Chem. Institut der Universität,  
Anorganische Abteilung.

---

#### 15. Hochgereinigte Kolloide<sup>1)</sup>

(Von der Elektrodialyse zur Elektrodekan-tation)

von Wolfgang Pauli.

(27. XII. 41.)

1. Überraschend spät hat sich die Kolloidforschung die allgemeine Forderung des Chemikers zu eigen gemacht, ihre Stoffe im Zustande höchster Reinheit zur Untersuchung ihres Aufbaues und ihrer Eigenschaften zu verwenden. In der Tat sind viele richtung-gebende Arbeiten an Kolloiden mit starker Verunreinigung, insbesondere durch Elektrolyte, ausgeführt worden. Dies war möglich, weil die Zustandsänderungen der Kolloide wie Farbumschläge, Trübungen vielfach empfindliche Reaktionen darstellten, an denen sich die begleitenden molekulardispersen Stoffe scheinbar nicht beteiligten oder gegenüber den zur Auflösung der Kolloidreaktionen benutzten Zusätzen noch immer mengenmäßig stark zurücktraten. So hat *R. Zsigmondy*<sup>2)</sup> seine berühmten Untersuchungen über die Schutzwirkung mit seinem Formolgoldsol ausgeführt, in welchem

<sup>1)</sup> Der Inhalt dieser Mitteilung bildete den Gegenstand des ersten Teiles eines Vortrages „Herstellung und Aufbau reinster Kolloide“ am 15. Jänner 1940 in der Chem. Gesellschaft Zürich.

<sup>2)</sup> *R. Zsigmondy*, Kolloidchemie, V. Aufl., Leipzig 1927; *R. Zsigmondy und P. A. Thiessen*, Das kolloide Gold, Leipzig 1925.

nur  $\frac{1}{1000}$  der elektrischen Leitfähigkeit auf die kolloiden Goldteilchen entfiel. In der Tat hat es sich später herausgestellt, dass dabei ein grundsätzlich wichtiger Umstand, die ausschlaggebende Rolle der Neutralsalze bei der Schutzwirkung durch Eiweisskörper, der Beobachtung entgangen ist. Anderseits sind die Eigenschaften auch der gereinigten Eiweisskörper bis in die jüngste Zeit fast nur in geeigneten Puffermischungen untersucht worden, während das elektrochemische Verhalten der allerreinsten Proteinlösung ein besonderes Problem darstellt.

Für den Kolloidchemiker ist vor allem der Aufbau der Teilchen des stabilen Sols von Interesse. Er muss also in vielen Fällen darauf Rücksicht nehmen, dass beim Übergang vom Sol in das Koagel, z. B. bei den meisten anorganischen Kolloiden, konstitutive Änderungen vor sich gehen. So hat es sich ergeben, dass selbst bei der Koagulation durch Ausfrieren, also ohne jeden Zusatz, eine chemische Veränderung am kolloiden Anteil erfolgt, so dass das Analysenergebnis der Gefrierflüssigkeit nicht etwa, wie zumeist angenommen wurde, identisch ist mit der Zusammensetzung des Mediums, in welchem die Solteilchen dispergiert sind. Auch jener Weg der Sölgewinnung, dass man in gewissen Fällen etwa eine alkoholische oder alkoholisch-ätherische Lösung, wie bei Mastix oder Lecithin herstellt und zwecks Sölbereitung in Wasser eintropft, gibt oft merkliche Beimengungen von Elektrolyten. Dasselbe gilt auch ohne besondere Vorsichtsmassnahmen für die Verseifung des Kiesel-säure-methylesters in heissem Wasser zwecks Bereitung von Kiesel-säuresolen nach *Grimauz*, die noch nachträglich gereinigt werden mussten<sup>1)</sup>. So bleiben schliesslich wenige Fälle unmittelbar zu gewinnender, genügend reiner hydrophober Sole übrig, wie gewisse rein herstellbare Metallhydroxyde, die sich in geeigneter Weise peptisieren lassen.

2. Für die Reindarstellung von Kolloiden haben die elektrischen Verfahren, die namentlich im letzten Jahrzehnt weiter entwickelt werden konnten, eine rasch zunehmende Bedeutung erlangt. Sie knüpfen an die Elektrodialyse (ED) an, welche nach einem Versuch von *H. W. Morse* und *G. W. Pierce* (1903) von *Ch. Dhére* (1910) und *Pauli* (1913) zuerst an Eiweisskörpern vorgenommen wurde, während *Graf Schwerin* technische Anwendungsformen mit Membranen — noch als Elektroosmose bezeichnet — seit 1911 in Patentschriften niedergelegt hat<sup>2)</sup>. Wir verstehen unter ED den elektrischen Transport von membrandurchgängigen Ionen durch kolloidundurchlässige Membranen zum Zwecke der Elektrolytbefreiung der zwischen den Membranen eingeschlossenen Kolloide.

<sup>1)</sup> *Pauli* und *E. Valko*, Koll. Z. **38**, 289 (1926).

<sup>2)</sup> Vollständiger Überblick in der Monographie *P. H. Prausnitz* und *J. Reitstötter*, Elektrophorese, Elektroosmose, Elektrodialyse, Dresden-Leipzig 1931.

Die Versuche von *Dhéré* wurden noch an kleinen Proben in U-Röhrchen vorgenommen. Der von uns dazu eingeführte Apparat besteht aus drei, später zylindrischen Zellen, von denen die äusseren die Platin-Netzelektroden enthalten und durch je eine Membran z. B. aus Pergamentpapier oder Cellophan von der Mittelzelle getrennt sind. Es war von vornherein nach Bedarf für stetigen Zu- und Abfluss des Wassers<sup>1)</sup> in den Aussenzellen, für Rührung in der Mittelzelle und für mögliche Horizontalstellung der in der Regel vertikal verwendeten Membranen durch Drehung des Apparates vorgesorgt. In dieser Horizontalstellung erfolgte auch jeweils die Zusammensetzung des Apparates. Auch Schutz gegen das Kohlendioxyd der Luft und ED in Stickstoff-Atmosphäre waren vorgesehen. Das erste Anwendungsgebiet der ED waren naturgemäß die viel stabileren, schwerer koagulierbaren hydrophilen Kolloide, wie Albumine, Leimglutin, Stärke, Pflanzengummiarten oder von anorganischen, die Kieselsäure.

Von beachtenswerten Begleitprozessen der ED seien zunächst drei hervorgehoben: a) Reaktionsänderungen in der Mittelzelle, b) elektroosmotische und c) elektrophoretische Vorgänge.

Die meist verwendeten Membranen sind elektronegativ, daran erkennbar, dass sie Kationen begleitender Elektrolyte leicht, hingegen Anionen, insbesondere solche höherer Wertigkeit wie Sulfat- oder Phosphationen, schwerer ein- und durchtreten lassen. Diese relative Zurückhaltung der Anionen muss zu einer hydrolytischen Säuerung in der Mittelzelle, wenigstens vorübergehend, führen, welche z. B. ein anwesendes Eiweiss durch Protonaufnahme elektropositivieren wird. Hier handelt es sich um eine Störung des elektrodialytischen Vorganges, die man auf verschiedene Weise oft schon durch einen sehr allmählichen Anstieg der elektrischen Spannung oder durch vorausgehende Entfernung der Hauptmasse der Elektrolyte mittels Dialyse z. B. mit dem einfachen und schnell arbeitenden Falten-dialysator<sup>2)</sup> vermeiden kann, ferner durch fortlaufende Neutralisation oder mittels Umsetzung mehrwertiger in einwertige Anionen z. B. von  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ion mit Bariumacetat oder schliesslich durch Verwendung einer elektropositiven Membran an der Anode, welche den Durchtritt der Anionen begünstigt. Es gibt zwei Typen dieser positiven Membranen: einerseits sind es solche, die infolge der eintretenden Säuerung in der Mittelzelle erst elektropositiviert werden, wie tierische Häute, Naturseide oder mit Eiweisskörpern z. B. nach *Ettisch*, mit Ovalbuminpulver versetztes Kollodium. Anderseits

<sup>1)</sup> Dieser Weg, der gelegentlich zu störender Speicherung von Beimengungen des gewöhnlichen destillierten Wassers führt, konnte durch die Weiterentwicklung der Reinigungsverfahren bei Verwendung reinsten Leitfähigkeitswassers vollständig aufgegeben werden.

<sup>2)</sup> *Pauli und A. Erlach, Koll. Z. 34, 213 (1924).*

können die Membranen weitgehend unabhängig von der Reaktion des Zellinhaltes elektropositiviert sein, wie dies für technische Zwecke durch Schwermetalloxyde erreicht wird.

Hingegen beruht auf einer durch den elektrischen Kationentransport begünstigten Hydrolyse am Kolloidelektrolyten selbst beispielsweise die Darstellung des reinsten Kieselsäuresols mittels ED einer angesäuerten Natriumsilicatlösung, wobei an Stelle der fortgeföhrteten  $\text{Na}^+$ -Ionen die  $\text{H}^+$ -Ionen treten. Ganz allgemein stellt der vollständige Ersatz von ursprünglich in negativen Kolloiden als Gegenionen vorhandenen Metallionen durch  $\text{H}^+$ -Ionen, also eine Überführung eines Halokolloids in ein reines Acidoid mittels der ED, einen ausserordentlich wichtigen Schritt zur elektrochemischen Charakterisierung reinster negativer Kolloide dar. Eine solche wird hier durch die hohe Leitfähigkeit und die überaus empfindlichen Bestimmungsmethoden der  $\text{H}^+$ -Aktivität und der Gesamtacidität, sowie durch die exakte Substituierbarkeit der  $\text{H}^+$ -Ionen ausserordentlich erleichtert, oft überhaupt erst ermöglicht.

Für die Reindarstellung gewisser hydrophiler Kolloide hat sich uns ein entsprechend abgestufter Säurezusatz während der ED als unerlässlich erwiesen. Es handelt sich um negative Sole, welche z. B. infolge ihres organischen Ursprungs eine erhebliche Menge von höherwertigen Kationen, vor allem Calciumion und Magnesiumion, an ihren negativen Gruppen festhalten. Diese Kationen werden bei ihrer starken Inaktivierung nur sehr schwer in dem angewendeten elektrischen Felde abgetrennt und die Entaschung dieser Sole durch einfache ED-Wirkung wird unvollkommen. Das gilt vor allem für Pflanzengummisole und analoge höhere Kohlehydrate. Schon eine geringe Säuerung begünstigt hier die Verdrängung der  $\text{Ca}^{++}$ -Ionen, wozu eine anfängliche ED mit Zusatz einer einbasischen Säure, z. B. Essigsäure von 0,01- bis 0,02-n. Endkonzentration meist ausreicht. Zum Schluss werden dann die letzten Spuren der zugesetzten Säure durch einfache ED leicht entfernt. Zu welchen Missverständnissen die Nichtbeachtung dieser Verhältnisse führen kann, lehrt das folgende Beispiel:

Brintzinger<sup>1)</sup> hatte an durch ED gereinigtem Gummi arabicum (G. a.), bei dem als aufladende Gruppen nur Uronsäuren bekannt sind, ein sehr erhebliches Säurebindungsvermögen neben einer konstitutiv durchaus verständlichen Basenbindung feststellen können. Damit hätte das G. a. Sol ein ähnliches Verhalten gezeigt, wie die Eiweißkörper, die jedoch von zwitterionischem Aufbau sind, also neben sauren über basische Gruppen verfügen. Eine Nachprüfung<sup>2)</sup> an einem nach unserem Verfahren gereinigten G. a. hatte jedoch ausschliesslich Basenneutralisation und keinerlei Säurebindung ergeben. Hier lag demnach eine Täuschung durch das mittels Säuren verdrängbare  $\text{Ca}^{++}$  vor.

Der elektroosmotische Wassertransport durch negative Membranen oder Kapillarsysteme erfolgt im Sinne der Stromrichtung

<sup>1)</sup> H. Brintzinger, Koll. Z. 43, 93 (1927).

<sup>2)</sup> Pauli und E. Ripper, Koll. Z. 62, 162 (1933).

also zur Kathode, durch elektropositive zur Anode. Verwendet man eine positive Membran auf der anodischen und eine negative auf der kathodischen Seite, so wird die Abwanderung des Wassers aus der kolloidhaltigen Mittelzelle durch die Membranen nach den beiden Aussenzenellen erfolgen. Es findet eine Konzentrierung des Sols statt, die sich durch Nachfüllen der Mittelzelle stetig steigern lässt. Dieses Verfahren kann zur technischen Gewinnung konzentrierter Sera benutzt werden.

3. Die Rolle, welche die Elektrophorese, der elektrische Transport der Kolloidteilchen, bei der ED spielt, ist zunächst bei den Eiweisskörpern erkannt worden. Ihre grosse Bedeutung hatte diese Erscheinung für uns schliesslich dadurch gewonnen, dass sie zu einem heute kaum zu entbehrenden Reinigungs- und Konzentrierungsverfahren selbst höchst empfindlicher, in ihrer Stabilität von der Ladung abhängiger (elektrokratischer) Kolloide, zur Elektrodekanation ausgebaut werden konnte. In der folgenden Darstellung soll deren methodische Weiterentwicklung Berücksichtigung finden, da in den bisherigen Veröffentlichungen nur auf die Wiedergabe der Ergebnisse Wert gelegt worden war.

Schon sehr früh hatten wir bei der ED der Serumalbumine die Beobachtung gemacht, dass dabei eine Konzentrierung der klar gelösten Eiweisskörper am Boden der Mittelzelle auftritt. Gleichzeitig konnte als erster Vorbote der Schichtung die Bildung einer anfangs sehr dünnen, wasserklaren, farblosen Schichte an der Oberfläche der Lösung oft schon wenige Minuten nach Beginn der elektrischen Durchströmung wahrgenommen werden. Diese Erscheinung erwies sich an einen gewissen, wenn auch oft nur geringen Elektrolytgehalt der Albuminlösung gebunden und hörte auf, sobald mit fortschreitender ED ein hoher Reinheitsgrad erreicht war. Dieser Umstand wies auf einen vorübergehenden stärkeren Ladungszustand des Eiweisses als Bedingung der Erscheinung hin, als dessen Ursache die temporäre Säuerung des Seralbumins im Verlaufe der ED erkannt wurde. Unser Schichtungssphänomen fand sich sehr schön auch am Ovalbumin und Haemoglobin und diente in den bekannten Versuchen von *M. Samec*<sup>1)</sup> zur Abtrennung der Amylophosphorsäure in der Pflanzenstärke. Das Schichtungssphänomen war im horizontalen ED-Apparat, also bei senkrechten Membranen, von der Stromrichtung nicht abhängig, wohl aber in einem vertikal gestellten. Bei einem negativen Eiweiss musste hier die anodische, bei einem positiven die kathodische Membran die untere sein. Gegen die Schwere erfolgte demnach die Schichtung nicht. Volle Aufklärung brachten dann weitere Versuche am Institut von *Blank* und *Valko*<sup>2)</sup>, die an einem kathodisch wandernden,

<sup>1)</sup> Literatur bei *M. Samec*, Kolloidechemie der Stärke, Dresden-Leipzig 1927.

<sup>2)</sup> *F. Blank* und *E. Valko*, Bioch. Z. 195, 220 (1928).

gereinigten Haemoglobin ausgeführt wurden. Sie zeigten an einem W-förmigen Rohr, dass die Schichtung auch ohne Membran eintritt und an jener Elektrodenseite erfolgt, gegen welche das Kolloid wandert, wobei es dort angereichert wird und zu Boden sinkt. Wir dürfen uns demnach, wie dies auch spätere Versuche immer wieder erwiesen, den Vorgang bei der Elektroschichtung folgendermassen vorstellen:

Bei einem beispielsweise negativen Kolloid findet im elektrischen Feld an der anodischen Membran eine Zuwanderung der geladenen Kolloidteilchen statt. Es entsteht daselbst rasch eine Mikroschichte höherer Konzentration also höherer Dichte, die längs der Membran zu Boden sinkt. Gleichzeitig tritt durch die Abwanderung der Teilchen an der anderen (kathodischen) Membran eine Verarmung an Kolloid auf. Dort bildet sich eine spezifisch leichtere, von Kolloidteilchen freie wässrige Mikroschicht aus, die aufsteigt und sich an der Oberfläche des Sols ausbreitet. Von dem Schichtungsphänomen ausgehend konnten dann die Verfahren zur Konzentrierung und Reinigung der Kolloide mannigfach ausgestaltet werden, so dass sie viel weiter reichen als die einfache ED, von der sie sich auch im Grundprinzip vollständig unterscheiden.

Eine besondere Bedeutung hatte die Elektrodialyse auf dem Gebiete der Proteine erlangt. Durch ihre Anwendung war es hier erst möglich, das elektrochemische Verhalten reinster Eiweisslösungen näher zu untersuchen, welches von dem durch Pufferlösungen standardisierter vielfach abweicht. So konnte zunächst von uns die grosse Kohlendioxyd-Empfindlichkeit solcher Lösungen festgestellt werden. Die Art der Reaktion der Eiweisskörper mit Kohlensäure entspricht vollständig der mit anderen Säuren, wobei durch die Überführung von Aminogruppen in die Ammoniumform vor allem positive Ladungen auftreten, denen Hydrogen-carbonationen in der Lösung entsprechen. Die für die Einwirkung des Kohlendioxyds früher angenommene Carbaminosäurebildung (*M. Siegfried*), welche zu gesteigerter anionischer Wanderung hätte führen müssen, konnte durch die rein kathodische Überführung der Proteine in Kohlendioxyd-Atmosphäre widerlegt werden<sup>1)</sup>. Eiweisslösungen, welche die Kohlendioxyd-Aufnahme durch entsprechenden Leitfähigkeitsanstieg beim Stehen anzeigen, müssen vor der Verwendung durch eine energische ED, z. B. bei 440 V, unter Umständen in Stickstoff-Atmosphäre gereinigt werden. Solche reinste Eiweisslösungen zeigen einen praktisch linearen Anstieg ihrer H<sup>+</sup>-Aktivität und auch ihrer Leitfähigkeit mit der Konzentration<sup>2)</sup>. Sie enthalten drei Typen polyvalenter Zwitterionen, nämlich neben neutralen solche mit negativen und solche mit positivem Ladungsüberschuss, die man schematisch als  $+A^-$ ,  $A^-$  und  $A^+$ -Formen bezeichnen kann, wobei zweierlei Ionenpaare ( $A^-$ ,  $H^+$ ) sowie ( $A^-$ ,  $A^+$ ) bestehen. Die Form  $A^+$  entsteht, bis auf einen sehr kleinen, durch letzte Spuren Kohlendioxyd bedingten Anteil, hier dadurch, dass der von den sauren Gruppen einer Eiweissmolekel abdissozierte H<sup>+</sup> sich auf die für Proton aufnahmsfähigen Gruppen sämtlicher Proteinmoleküle verteilt. Durch Protonabgabe entstandene negative und durch Protonaufnahme gebildete positive Überschussladungen verteilen sich dabei auf verschiedene Eiweissmoleküle. Daher treten zugleich die Ionenpaare  $A^-$ ,  $A^+$  beim stärkst sauren Ovalbumin oder aus allerreinstem Leimglutin durch Spaltung im Autoklaven gewonnenen

<sup>1)</sup> *Pauli und Th. Stenzinger*, Bioch. Z. **205**, 71 (1929).

<sup>2)</sup> *Pauli*, Koll. Z. **40**, 185 (1926); *Ebenda* **53**, 51 (1930); *D. v. Klobusitzky und Pauli*, Bioch. Z. **260**, 201 (1933).

sauren Gelatosen<sup>1)</sup>) am stärksten hervor. Da die H<sup>+</sup>-Aktivität in der Reihe Ovalbumin, Seralbumin, Pseudoglobulin für etwa einprozentige Lösungen annähernd im Verhältnis 1 : ½ : 1/₂₀ absinkt, so fällt in der gleichen Folge einerseits der Gehalt an Eiweissionenpaaren (A<sup>+</sup>, A<sup>-</sup>) nahezu auf Null, während anderseits der Anteil an zwitterionischen Molekülen ohne jede Überschussladung ausserordentlich anwächst. Dieser eigentümliche, bisher wenig beachtete elektrochemische Aufbau macht sich bei den verschiedenen Kolloidreaktionen unseres reinen Eiweisskörper bemerkbar. Er lässt auch das am stärksten saure Ovalbumin als Übergang eines zwitterionischen zu einem einsinnig geladenen Kolloid mit einer mit der Konzentration stetig wachsenden H<sup>+</sup>-Aktivität erscheinen, wobei sie schliesslich diejenige des mit Puffern bei niedrigem Eiweissgehalt bestimmten isoelektrischen Punktes erheblich übersteigt.

4. Unter den anorganischen Kolloiden, welche mittels ED und Elektroschichtung gereinigt, konzentriert und anschliessend in ihrem Aufbau aufgeklärt werden konnten, war das Kieselsäuresol das erste. Das ist leicht daraus verständlich, dass es mit seiner geringen Elektrolytempfindlichkeit und sehr wenig ladungsabhängigen Stabilität, sowie seiner starken Hydratation einen Übergangstypus zu den organischen hydrophilen Solen darstellt.

Man konnte sich in der Tat davon überzeugen<sup>2)</sup>, dass eine selbst durch 2 Monate im besonders leistungsfähigen Faltendialysator durchgeföhrte Dialyse von Graham'schen Kieselsäuresolen nicht zu rein acidoiden Solen mit H<sup>+</sup> als ausschliesslichen Gegenionen führte. Aus der Leitfähigkeit und H<sup>+</sup>-Messung ergab sich hier neben den H<sup>+</sup>-Ionen noch die Anwesenheit reichlicher Na<sup>+</sup>-Ionen. Dagegen genügte eine ED von 12 Stunden, um die potentiometrisch oder durch konduktometrische Titration ermittelten H<sup>+</sup>-Ionen mit der Leitfähigkeit zu befriedigender Übereinstimmung zu bringen. Die Sole konnten durch Elektroschichtung konzentriert werden, wobei sich eine Oberschichte von der Leitfähigkeit des destillierten Wassers abheben liess. So wurden Sole bis über 1% Gehalt gewonnen, die noch nicht erstarrten. In diesen schwankte die Zahl der auf eine freie Ladung entfallenden SiO<sub>2</sub>-Molekülen, das Kolloidäquivalent K\*, zwischen 700 und 5000. In durch ED gereinigten, nach Grimaux durch Verseifung von Kieselsäure-methylester bereiteten Solen<sup>3)</sup> erreichte das K\* bis 15000, der Gehalt gegen 2%. Die H<sup>+</sup>-Aktivität bewegte sich zwischen 1—3 × 10<sup>-5</sup>-n. Wichtige, bis in die jüngste Zeit umstrittene<sup>4)</sup> Fragen des Aufbaues dieser Sole konnten dabei ihre endgültige Klärung finden<sup>5).</sup>

5. In den bisher besprochenen Beispielen hatte die Elektroschichtung in der Weise zur Konzentrierung der Sole gedient, dass die dünne Oberschichte über der konzentrierten Bodenschicht

<sup>1)</sup> Pauli und J. Safrin, Bioch. Z. **233**, 86 (1931); E. Goigner und Pauli, ebenda **235**, 271 (1931).

<sup>2)</sup> Pauli und E. Valko, Koll. Z. **38**, 289 (1926).

<sup>3)</sup> Pauli und E. Valko, Koll. Z. **38**, 289 (1926).

<sup>4)</sup> V. A. Kargin und A. J. Rabinowitsch, Faraday **31**, 302 (1935).

<sup>5)</sup> Pauli und L. Palmrich, Koll. Z. **79**, 69 (1937).

des Sols abgehoben und durch neues Sol ersetzt wurde, welches wiederum der Schichtung unterlag, oder dass man sich mit der einfachen Einengung des Soles im elektrischen Felde begnügte und die Oberschichte verwarf. Die Reinigung des Sols von den beigemengten membrandurchgängigen Elektrolyten besorgte dabei die den Vorgang begleitende ED. Man kann nun weitergehen und nach Erreichung der nötigen Solkonzentration die Reinigung so vornehmen, dass man nach jeder Schichtung die Oberschichte abhebt, durch Leitfähigkeitswasser ersetzt, umröhrt und dann neuerlich im elektrischen Felde schichtet. Das wäre im engeren Sinne eine Reinigung durch Elektrodekantation (EDek.). Wir haben dieses Konzentrierungs- und Reinigungsverfahren nach Überwindung beträchtlicher Schwierigkeiten schliesslich auch für gegen elektrolytische Einwirkungen höchst empfindliche Kolloide entwickeln können, wie z. B. Gold- oder Platinsol, sowie Eisenoxyd-, Chromoxyd-Sol u. a. Es sind dies Soltypen, deren Aufladung, wie eben die Untersuchung im hochgereinigten Zustande lehrte, von der Dissoziation bestimmter, nunmehr gut charakterisierbarer, ionogener Oberflächenkomplexe stammt. Der elektrolytische Umbau und Abbau dieser Komplexe ist es, der zur irreversiblen Abscheidung der Kolloide an der Membran der ED-Mittelzelle führt und der unbedingt vermieden werden muss. Für die Darstellung des Werdeganges der EDEk erscheint es einfacher, von den weniger empfindlichen zu den hochempfindlichen, in ihrer Stabilität ladungsbedingten oder elektrokratischen Kolloiden fortzuschreiten.

Einige Umstände, die zu beobachten sind, seien kurz berührt. Der elektrokratische Kolloidcharakter, wie er sich in der leichten Koagulierbarkeit durch Elektrolyte äussert, muss mit der elektrolytischen Empfindlichkeit der aufladenden Komplexe in keinem unmittelbaren Zusammenhang stehen. Das negative Kongoblau-Sol, welches durch ED von Kongorot bereitet wird, zeigt die gleichen niederen Schwellenwerte flockender 1-, 2- und 3-wertiger Kationen zugesetzter Salze, wie etwa das hochempfindliche kolloide Gold. Die aufladende Gruppe dieses Kongofarbsols ist die starke Sulfosäure, die mit Hauptvalenzen an der Farbmolekel hängt und keinem elektrolytischen Umbau unterliegt. Man kann hier demnach ohne Störung mit einer Elektrodenspannung von 220 V 10 cm elektrodialysieren, während beim kolloiden Gold mit einer aufladenden Auro-Halogenosäure in der Regel 5 V/5 cm und beim Platin sogar 3 V Spannung unter den gleichen Umständen nicht überschritten werden können. Schliesslich ist es gelungen, die Anordnung der EDEk der hohen Empfindlichkeit der aufladenden Komplexe anzupassen und in solchen Fällen beträchtliche Spannungen anwendbar zu machen.

In unserer Reihe elektrokratischer Kolloide bilden die sulfidisichen Sole, wie z. B. das  $\text{As}_2\text{S}_3$ -, das  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ -Sol und gewisse Schwefelsole eine gegen ED und EDEk relativ weniger empfindliche Gruppe mit elektrolytisch resistenten, aufladenden Komplexen, die eine häufige Schichtung und hohe Spannungen gestatten. So lassen sich die hydrophilen, reversibel koagulierbaren *Raffo'schen* Schwefelsole 30 mal und schliesslich selbst bei Spannungen von 220 V/10 cm schichten, ohne dass damit die Grenze erreicht worden

wäre. Dabei können Schwefelsole mit gegen 20 g S/L entsprechend ca.  $6 \times 10^{-1}$ -m. S gewonnen werden, in denen 100—150 Schwefelatome auf eine freie Ladung entfallen<sup>1)</sup>. Wie hoch der erzielte Reinheitsgrad dieser Sole ist, lehrt die folgende Tabelle I, aus der hervorgeht, dass im hochgereinigten Schwefelsol bis 99 % auf die Leitfähigkeit der Kolloidionen und ihrer Gegenionen ( $H^+$ ) entfallen, also die anwesenden Elektrolyte zu vernachlässigen sind.

Tabelle I.  
Schwefelsole.

Sol	1	2	2 A	3
$\kappa$ Oberschichte $\times 10^5$	0,75	1,4	0,46	0,32
$\kappa$ Sol $\times 10^5$ . . . .	175,0	92,0	100,0	12,8
$\kappa$ Sol/ $\kappa$ Os % . . . .	99,57	98,1	99,54	97,5

Die Oberschichte kann dabei Werte zeigen, die trotz der vielfachen EDEK mit 220 V/10 cm höher bleiben als durch ED gereinigtes Wasser. Es handelt sich hier um starke zweibasische Säuren, die im Abbaugleichgewicht stehen mit den aufladenden, mit Thioschwefelsäure im genetischen Zusammenhang stehenden Komplexen des Schwefelsols<sup>1)</sup>.

Diese Beobachtung gab den Anlass zu prüfen<sup>1)</sup>, wie weit eine Elektroschichtung bei molekulardispersen, mehrwertigen, starken Säuren erfolgt. Darüber belehrt der folgende Versuch an einer verdünnten Schwefelsäure mit  $\kappa = 6,4 \times 10^{-4}$  rez. Ohm, Mittelzelle von 2 Liter Inhalt, Cellophanmembran, 220 V/20 cm. Es wurden zwei ED durch je 24 Stunden nacheinander ausgeführt und Proben zu 10 cm<sup>3</sup> aus dreierlei Höhenlagen entnommen (Tabelle II).

Tabelle II.  
 $H_2SO_4$

ED nach	24 <sup>h</sup>	2 × 24 <sup>h</sup>
$\kappa \times 10^5$ oben . . . . .	5,5	0,38
$\kappa \times 10^5$ Mitte . . . . .	5,3	0,50
$\kappa \times 10^5$ unten . . . . .	20,3	2,2
$\kappa \times 10^5$ durchgemischt . . . . .	8,0	0,72

Es findet demnach auch eine Schichtung von zweiwertigen, molekulardispersen Anionen statt, infolge ihrer geringeren Durchgängigkeit und Stauung an den Membranen. Dennoch geht bei der verwendeten Feldstärke schon mit zweimal ED durch je 24 Stunden 90 % der vorhandenen Säure fort und wird also mit dreimal ED praktisch die ganze Schwefelsäure entfernt. Bemerkenswert bleibt

<sup>1)</sup> Noch unveröffentlichte Versuche aus den Jahren 1935/36 mit Ed. Russer und P. Balog. Erscheinen vorbereitet.

jedoch die Feststellung, dass eine Elektroschichtung der molekulardispersen Säuren stattgefunden hat, mit der jeweils eine Konzentrierung auf das 4- bis 5-fache des Gehaltes in der Oberschicht einhergeht. In dem angeführten Versuche wurde überdies nach der Schichtung durchgemischt, also nicht die weit wirksamere EDEk mit Ersatz der Oberschichte durch reinstes Leitfähigkeitswasser vorgenommen. Jedenfalls ist auf diese Verhältnisse besonders bei der Anwendung niedriger Feldstärken Rücksicht zu nehmen. Verwendet man beispielsweise zur Herstellung monodisperser Goldsole Zusätze von durch Reduktion mit Phosphor bereiteten Keimsolen (*Zsigmondy*), so bringt man damit die gebildeten Phosphorsäureionen zur Elektroschichtung, die sich in der Tat bei dem ursprünglichen Verfahren nicht leicht ganz fortbringen liessen<sup>1)</sup>.

Ein anderes Beispiel bildet das klassische Arsentrisulfidsol, welches nach der bisherigen Vorschrift stets aus einer durch Kochen bereiteten gesättigten wässrigen Lösung von Arsentrioxyd durch Einleiten von Schwefelwasserstoff gewonnen wurde. Die rasch erfolgende Konzentrierung durch Elektroschichtung<sup>2)</sup> erlaubt hier, von dem Vorteil Gebrauch zu machen, die gesättigte Lösung von Arsentrioxyd vor dem Einleiten des Schwefelwasserstoffs 15- bis 20-fach zu verdünnen und die Sole ausserordentlich dünn herzustellen. Dadurch wird die Bildung von Aggregaten oder sog. Sekundärteilchen im entstehenden Sol vermieden, die dasselbe sonst stark trüben. Die Sole erscheinen nun auch nach der Konzentrierung durch EDEk vollständig krystallklar, orangerot, von einer bisher nicht erreichten Schönheit. Anfangs wurde die Oberschichte fortlaufend durch neues Sol, nachher immer durch Leitfähigkeitswasser ersetzt und wieder elektrodekiert. Ein so z. B. von 9 Liter auf 300 cm<sup>3</sup> eingeengtes Sol hatte schliesslich nach 10facher EDEk mit 60 V-Elektrodenspannung  $\kappa = 6,16 \times 10^{-4}$  bei 51,5 g/l entsprechend  $2,09 \times 10^{-1} \text{ m}$ . As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Das  $\kappa$  der Oberschichte betrug  $5,5 \times 10^{-6}$  rez. Ohm. Dass auch in diesen Solen ca. 99 % der elektrischen Leitfähigkeit auf das Kolloid selbst entfallen und die elektrolytische Verunreinigung nicht in Betracht kommt, lehrt die folgende Tabelle III.

Tabelle III.

As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Sol.

Sol	1	2	3	4	5
$\kappa$ ob. Schichte $\times 10^6$	3,7	4,0	5,5	2,9	3,0
$\kappa$ Sol $\times 10^4$ . . . .	2,11	3,82	6,16	7,63	1,95
$\kappa$ Sol					
$\kappa$ ob. Schichte % . .	98,3	99,0	99,2	99,6	98,5

<sup>1)</sup> Pauli, Ed. Russer, E. Brunner, Koll. Z. **72**, 26 (1935).

<sup>2)</sup> Pauli und A. Laub, Koll. Z. **78**, 295 (1937).

Ein weiteres Beispiel für eine erfolgreiche EDEk bildet das Antimontrisulfid-Sol<sup>1)</sup>, welches ähnlich wie das Arsentrifluorid-Sol durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Antimontrioxyd hergestellt wird. Da jedoch das Antimontrioxyd auch beim Kochen keine für die Solbildung zureichende Löslichkeit besitzt, muss es mit gleichen Gewichtsmengen Weinsäure komplex in Lösung gebracht werden. Auch hier wurde die Stammlösung auf das Fünffache verdünnt und lieferte gegenüber dem bisherigen Verfahren, das bräunlichrote nicht durchsichtige Sole ergibt, nunmehr durch EDEk prächtige Sole von z. B. 25 g/l, die dunkelrot und ganz durchsichtig waren. Die folgende Tabelle IV gibt ein Bild der fortschreitenden Reinigung der Oberschicht, deren  $\alpha$  von  $5,2 \times 10^{-4}$  rez. Ohm auf  $2,9 \times 10^{-6}$  rez. Ohm fiel.

Tabelle IV.  
Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Sol

EDEk.	Volt	$\alpha$ obere Sch. $\times 10^6$	$\alpha$ Sol $\times 10^5$
1	20	520,0	61,5
2	30	368,0	55,2
3	35	210,0	38,7
4	40	115,0	26,5
5	40	26,3	19,0
6	40	9,6	15,2
7	40	6,5	12,4
8	45	6,2	10,5
9	50	7,3	—
10	50	2,9	6,0

Die hohe ursprüngliche Leitfähigkeit der Oberschicht, welche etwa das 50-fache derjenigen beim Arsentrifluorid-Sol beträgt, hängt mit dem Weinsäuregehalt der Solflüssigkeit zusammen. Durch die EDEk wurde, wie die Prüfung mittels einer hochempfindlichen Reaktion auf Weinsäure unter starker Einengung ergab, die ganze Weinsäure restlos entfernt. Auch beim Antimontrisulfid-Sol konnten die verunreinigenden Elektrolyte praktisch ganz beseitigt werden, da 95—97 % der Leitfähigkeit des gereinigten Sols von den Kolloidteilchen getragen werden.

6. Durch eine sehr hohe Empfindlichkeit bei der ED und EDEk sind die elektropositiven Metallhydroxydssole ausgezeichnet, von denen das Eisenoxyd-, Chromoxyd-, Aluminiumoxyd- und Thoroxydsol näher untersucht wurden. Sie werden zumeist durch Hydrolyse der betreffenden Salze oder durch Peptisation der frisch gefällten Hydroxyde mit den entsprechenden Salzen oder Säuren dargestellt. Die Kolloid-

<sup>1)</sup> Pauli, W. Kölbl, A. Laub, Koll. Z. 80, 175 (1937).

teilchen bestehen zum grossen Teil aus dem Metallhydroxyd, dessen Oberfläche als ionogene, aufladende Komplexe ein basisches Salz des betreffenden Metalles trägt. Das Metallsalz erfährt nun während der EDEk eine weiter fortschreitende Hydrolyse. Die hydrolytisch abgespaltene Säure, in unseren Versuchen Salzsäure, da wir wegen der leichten potentiometrischen und konduktometrischen Bestimmbarkeit des Cl' stets von den Metallchloriden ausgingen, gelangt bei der Elektrodekantation ständig in die Oberschicht und wird mit der selben entfernt. Die Leitfähigkeit dieser positiven Sole vom Salztypus liegt notwendig entsprechend tief unter derjenigen von negativen Solen rein acidoiden Charakters mit H<sup>+</sup> als Gegenion. Bemerkenswert ist hier, dass während der Elektroschichtung die saure Oberschichte eine höhere Leitfähigkeit aufweist als das Sol. Wir geben zwei Beispiele der Darstellung der bisher reinsten FeO·OH-Sole<sup>1)</sup>. Die Ausgangssole wurden hier durch Hitzehydrolyse wässriger verdünnter Eisen(III)-chloridlösung gewonnen. Sol V enthielt  $15,5 \times 10^{-2}$ -n. Fe<sup>III</sup>, Sol VI  $2,5 \times 10^{-2}$ -n. Fe<sup>III</sup>. Man kann dabei zu praktisch neutraler Reaktion gelangen, wie bei Sol V mit  $p_H = 6,65$  und Sol VI mit  $p_H = 7,07$ . Die Leitfähigkeit der Ausgangssole betrug  $4,4 \times 10^{-2}$ , bzw.  $3,8 \times 10^{-2}$  rez. Ohm. Sie fiel bei der elektrischen Reinigung und Konzentrierung auf ca.  $1/10\,000$  des Wertes.

Tabelle V.  
Eisenoxydssole.

E Dek.	Sol V		Sol VI	
	$\alpha$ oben $\times 10^6$	$\alpha$ Sol $\times 10^4$	$\alpha$ oben $\times 10^6$	$\alpha$ Sol $\times 10^4$
0	—	440,0	—	382,0
1	493,0	—	627,0	3,94
2	150,0	0,713	102,0	0,82
3	58,5	0,129	78,0	0,25
4	17,0	0,0423	16,3	0,0643
5	8,1	0,0272	10,0	0,0342
6	4,27	0,0299	5,02	0,0297
7	3,80	0,0547	2,79	0,0256

Die für diese Soltype charakteristische höhere Leitfähigkeit der Oberschicht ist deutlich zu erkennen. Die Stabilität des Sols ist streng ladungsbedingt, die Flockungsempfindlichkeit folgt bei Anionen verschiedener Wertigkeit der bekannten Schulze-Hardy'schen Regel. Das gilt trotz der bei den höchst gereinigten, sehr schönen klaren und zeitlich sehr beständigen Eisenoxydsolen vorhandenen geringen Ladungsdichte. Kolloidäquivalente von etwa 1000 Fe auf

<sup>1)</sup> H. Neurath und Pauli, Z. physikal. Ch. [A.] 163, 351 (1933); Pauli und H. Neurath, Koll. Z. 70, 135 (1935).

ein aufladendes  $\text{FeO} \cdot \text{Cl}$  sind bei vorsichtiger Reinigung durch EDEk ohne weiteres zu erreichen. Wir geben noch das Schlussergebnis für ein durch EDEk mittels acht Schichtungen gewonnenes Eisenoxydsol bei anfangs 9, später 5 V Elektrodenspannung auf 10 cm zwischen Cellophanmembranen. Es wurde ein Gehalt von  $43,06 \times 10^{-1}\text{-n. Fe}^{\text{III}}$  neben  $1,82 \times 10^{-4}\text{-n. titrierbarem Cl}'$  und einer  $\text{Cl}'$ -Aktivität von  $5,37 \times 10^{-5}\text{-n.}$  bei  $p_{\text{H}} = 6,4$  erreicht. Das Kolloidäquivalent des ausgezeichnet haltbaren, durchsichtigen, schönen Sols betrug rund 2700.

Beim Aluminiumoxyd- und Thoriumoxydsol war das Bedürfnis nach Reinigung durch EDEk erst in späteren Versuchen<sup>1)</sup> aufgetreten, weil für diese Sole die Herstellungsverfahren so entwickelt werden konnten, dass sie unmittelbar mit einer genau definierten Salzsäure-Beimengung von nur  $1/15\,000 - 1/25\,000$  des gesamten  $\text{Cl}'$  gewonnen und elektrochemisch scharf charakterisiert werden konnten. Die Thoriumoxydsole schichten ausserordentlich langsam bei 10—15 V Elektrodenspannung, wobei eine stetige Abgabe hydrolytisch freigesetzter Salzsäure erfolgt. Sie behalten jedoch auch nach der Reinigung eine erhebliche Aufladung, z. B. bei potentiometrisch  $a_{\text{H}} = 2,81 \times 10^{-6}$  und  $a_{\text{Cl}} = 4,32 \times 10^{-4}\text{-n.}$  entsprechend einem Kolloidäquivalent von 76 Atomen Th je freie Ladung.

Wir bringen noch die Daten unseres durch EDEk gereinigten Aluminiumoxydsoles, dessen Ausgangssol in einer Zusammensetzung von  $\text{Al} = 1,91 \times 10^{-1}\text{-m.}$  mit  $n_{\text{Cl}} = 5,75 \times 10^{-2}$ ,  $\alpha = 4,68 \times 10^{-3}$  rez. Ohm und  $a_{\text{H}} = 3,67 \times 10^{-6}\text{-n.}$  ( $p_{\text{H}} = 5,44$ ), Kolloidäquivalent = 40 direkt gewonnen wurde. Der Gang der EDEk ist aus der folgenden Tabelle VI zu ersehen, welche die ständige Salzsäure-Abgabe an die Oberschichte erkennen lässt.

Tabelle VI.  
Al-Oxydsol.

EDEk.	Volt/10 cm	$\alpha$ oben $\times 10^6$	EDEk.	Volt/10 cm	$\alpha$ oben $\times 10^6$
1	10	54,9	7	6	8,36
2	10	39,2	8	6	7,43
3	10	32,7	9	6	5,41
4	5	14,1	10	6	3,93
5	6	14,0	11	6	3,59
6	6	11,3			

Das so erzielte stabile Sol besass ein  $\alpha = 6,62 \times 10^{-6}$  rez. Ohm,  $a_{\text{H}} = 4,9 \times 10^{-7}\text{-n.}$  ( $p_{\text{H}} = 6,31$ ),  $\text{Al} = 6,97 \times 10^{-2}\text{-m.}$ ,  $n_{\text{Cl}} = 1,32 \times 10^{-4}$ . Leitfähigkeit und  $\text{Cl}'$ -Gehalt zeigen, bezogen auf die gleiche Aluminium-Menge, den gewaltigen hydrolytischen Ladungsverlust an,

<sup>1)</sup> Pauli und M. Alpern, Koll. Z. 76, 130 (1936).

den das Sol durch die Reinigung erfahren hat und der sich auch in der Erhöhung des Kolloidäquivalentes  $mAl/a_{Cl}$  von 40 auf rund 1500 widerspiegelt.

Unter allen von uns untersuchten Metalloxydsolen erwies sich das Chromoxydsol am empfindlichsten gegenüber der ED und EDEk, da es auch bei sehr niedrigen Spannungen von wenigen Volt rasch koaguliert wird. Es war durch Hitzehydrolyse unter Zusatz von Natriumhydroxyd aus einer Lösung von Chrom(III)-chloridhexahydrat  $CrCl_3 \cdot 6 H_2O$  bereitet worden<sup>1)</sup>. Hier half der folgende Weg, der die Änderungen des Sols an der Membran verhinderte. Die EDEk wurde mit einem automatisch alle vier Minuten herbeigeführten Richtungswechsel des Gleichstromes von 20 V/10 cm Feldstärke durchgeführt, wobei das Absinken des Kolloids wechselnd bald an der einen, bald an der anderen Membran erfolgte. Eine Durchströmung von länger als 4 Minuten in einer Richtung führte bereits zur Trübung. Das Sol konnte selbst in dieser Weise nur 6 mal elektrodekantiert werden, wobei die Leitfähigkeit der Oberschicht von  $2,4 \times 10^{-4}$  rez. Ohm auf  $1,55 \times 10^{-5}$  rez. Ohm fiel. Dennoch konnte infolge der genauen Analyse der letzten Oberschicht, die bei einem  $p_H = 7,18$  nur aus Natriumchlorid und Natriumchromit bestand, eine vollständige elektrochemische und Konstitutionsanalyse des Sols<sup>1)</sup> durchgeführt werden. Auf einem Gesamtgehalt von  $3,012 \times 10^{-1}$ -n. Cr<sup>III</sup> entfielen  $2 \times 10^{-4}$ -n. Cl' ( $p_H = 7,13$ ), wobei, wie die nähre Prüfung lehrte, auf 500 Molekülen  $Cr(OH)_3 \cdot 2 H_2O$  ein Chlorid  $Cr(OH)_2Cl$  kam. Nur  $\frac{1}{4}$  des gesamten Cl' war aktiv entsprechend einem Kolloidäquivalent von 2000 Chromatomen je freie Ladung.

Nach dem gleichen Umpolverfahren (hier alle 5 Minuten) konnten zum erstenmal durch Kältehydrolyse mit Ammoniakzusatz bereitete Eisenoxydsole hoch gereinigt werden<sup>2)</sup>. So wurde mittels 40-maliger EDEk bei 60—35 V (12 cm Elektrodenabstand) ein Abfall im  $\pi$  der Oberschicht von  $8,22 \times 10^{-4}$  rez. Ohm auf  $3,74 \times 10^{-6}$  rez. Ohm und ein Sol von 5,18 g Fe/L und  $\pi = 1,31 \times 10^{-5}$  rez. Ohm erzielt, mit einem Kolloidäquivalent von ca. 900  $m.Fe \cdots /a_{Cl}$ .

7. Man kann nun die so hergestellten, reinsten, positiven Metalloxydsole benützen, um damit erstmalig exakt definierte<sup>3)</sup> und selbst durch neuerliche EDEk zu reinigende<sup>4)</sup> negative Umladungssole herzustellen. Dabei handelt es sich um einen Umbau der aufladenden, positiven Komplexe in negative. Hier soll nur kurz angedeutet werden, dass wir zwei Umbautypen unterscheiden konnten. Die eine entsteht durch Einwirkung von Alkalilauge oder alkalisch

<sup>1)</sup> G. Milazzo und W. Pauli, Koll. Z. **78**, 158 (1937).

<sup>2)</sup> Unveröffentlichte Versuche mit M. Alpern.

<sup>3)</sup> W. Pauli und H. Neurath, Koll. Z. **70**, 135 (1935).

<sup>4)</sup> W. Pauli und M. Alpern, Koll. Z. **76**, 130 (1936).

hydrolysierenden Salzen, wobei z. B. beim Eisenoxydsol der ionogene, aufladende Ferrylkomplex in das negative Ferrition übergeführt wird. Diese Soltype ist Kohlendioxyd-empfindlich und wenigstens in der versuchten Weise nicht durch EDEk zu reinigen. Die zweite Type von Umladungssolen kommt durch eine Anlagerung von hochwertigen Anionen an den ionogenen Komplex zustande. Als eine Bedingung für diese Umladung wurde in allen von uns untersuchten Fällen festgestellt, dass das umladende Anion eine höhere Wertigkeit besitzen musste, als das zentrale Metallion des aufladenden Komplexes des betreffenden positiven Sols. Beim Oxydsol des dreiwertigen Eisens ladet das dreiwertige Hexacyanoferrat(III)-ion nicht um, es kann nur entladen und flocken. Hingegen wirken das vierwertige Hexacyanoferrat(II)-ion  $[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$  oder das Pyrophosphation  $P_2O_7^{4-}$  und ebenso alle höherwertigen Anionen prompt umladend. Beim Thoriumoxydsol mit dem zentralen 4-wertigen Th $^{4+}$ -Ion wirkte dagegen das Hexacyanoferrat(II)-ion nicht umladend, dagegen leicht das 5-wertige Hexawolframat- oder das 6-wertige Mellitat-ion.

Wir geben im folgenden ein Beispiel für den Verlauf der EDEk eines mit  $1 \times 10^{-3}$ -n.  $K_4[Fe(CN)_6]$  negativ umgeladenen, reinsten Eisenoxydsols. Bemerkenswert ist, dass dieses stabile, negative Umladungssol mit fortschreitender EDEk seinen ganzen zur Umladung verwendeten Überschuss an Kaliumhexacyanoferrat(II) abgibt und nur einen Rest festhält, der etwa  $\frac{1}{20}$  der ursprünglichen Menge betrug.

**Tabelle VII.**  
Mit  $K_4[Fe(CN)_6]$  ungeladenes  $FeO \cdot OH$ -Sol.

EDEk.	Volt	$\propto$ o. Sch. $\times 10^6$	$\propto$ Sol $\times 10^6$
1	7	67,1	—
2	5	11,5	32,5
3	6	11,4	25,2
4	6	8,53	18,0
5	6	7,76	15,1
6	6	6,37	13,9
7	6	6,14	—
8	5	2,77	5,68

Das Sol besass ein  $\propto = 5,68 \times 10^{-6}$  rez. Ohm,  $Fe^{III} = 5,45 \times 10^{-3}$ -n.,  $p_H = 6,2$  ( $a_H = 6,37 \times 10^{-7}$ -n.). Sein Kolloidäquivalent ermittelt sich, bezogen auf Fe-Atome, mit 35 je freie Ladung, seine Gegenionen sind Kaliumionen, da es praktisch neutral geblieben ist.

Die folgenden Beispiele betreffen gleichfalls hochgereinigte Eisenoxydsole, welche a) mit  $2 \times 10^{-3}$ -n.  $Na_4P_2O_7$ , b) mit  $5 \times 10^{-3}$ -n.

$\text{Na}_2\text{WO}_4$  (das bei dem vorliegenden  $p_{\text{H}}$  das 5-wertige Hexawolframat-ion bildet) umgeladen waren. Hier bedurfte es zur weitgehenden Befreiung vom Überschuss der hochwertigen Anionen einer grösseren Anzahl von Elektrodekantationen.

Tabelle VIII.  
Umladungs-Eisenoxyd-Sole.

E Dek.	a) $2 \times 10^{-3}$ -n. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$		b) $5 \times 10^{-3}$ n. $\text{Na}_2\text{WO}_4$	
	Volt	$\alpha$ (o. Sch.) $\times 10^6$	Volt	$\alpha$ (o. Sch.) $\times 10^6$
1	7	86,2	6	259,0
2	15	13,4	6	207,0
3	25	16,9	7	91,1
4	25	20,3	10	59,8
5	25	31,7	10	49,7
6	25	14,3	10	32,5
7	25	24,2	10	30,5
8	25	9,51	10	25,5
9	25	5,39	6	23,6
10	25	—	7	30,0
11	25	5,60	7	20,0
12	25	4,92	7	11,5
13	25	7,80	7	10,8
14	25	6,50	6	10,0
15	25	6,80	6	8,3
16	25	5,73	5	8,1
17	25	5,85	5	6,5
18	25	4,96	5	4,8
19	25	4,22	5	4,3
20	20	3,50	5	3,9
21	15	3,00	5	2,8
22	10	1,60	—	—
23	10	1,90	—	—

Das Umladungssol a) hatte  $\text{Fe}^{\text{III}} = 2,96 \times 10^{-2}$ -n.,  $p_{\text{H}} = 4,76$ ,  $\alpha = 1,07 \times 10^{-5}$  rez. Ohm; Sol b)  $\text{Fe}^{\text{III}} = 2,35 \times 10^{-2}$ -n.,  $p_{\text{H}} = 4,52$ ,  $\alpha = 1,36 \times 10^{-5}$  rez. Ohm.

Ein anderes Beispiel sei noch an einem durch E Dek gereinigten Thoriumoxydsol angeführt, das (a) mit  $1 \times 10^{-2}$ -n. Ammonium-mellitat umgeladen sehr schön bei niederen Spannungen schichtete, wie die folgende Tabelle IX zeigt. Dasselbe Thoriumoxydsol gab mit (b)  $2 \times 10^{-2}$ -n. Wolframat umgeladen die parallel angeführten Daten.

Das mit Mellitat umgeladene Sol (a) hatte die Leitfähigkeit  $\alpha = 5,6 \times 10^{-6}$  rez. Ohm, seine Gegenionen waren bei einem  $a_{\text{H}} = 1,62 \times 10^{-6}$ -n. ( $p_{\text{H}} = 5,74$ ) zum überwiegenden Teil (ca. 96 %) Ammonium-ionen. Der Gehalt entsprach  $1,24 \times 10^{-2}$ -m. Th, das Kolloid-äquivalent bezogen auf m. Th betrug gegen 450 je freie Ladung.

Tabelle IX.  
Umladungs-Th-oxydsole.

EDek	Volt	a) Sol	Volt	b) Sol
		$\pi$ (o. Sch.) $\times 10^6$		$\pi$ (o. Sch.) $\times 10^6$
1	6	191,0	5	67,0
2	5	25,1	5	10,8
3	4	9,33	5	13,7
4	4	3,50	5	10,3
5	4	2,75	5	8,98
6	5	2,57	6	7,29
7	5	2,15	6	5,38
8	—	—	6	4,81
9	—	—	6	4,30

Den am gereinigten Sol verbliebenen Anteil darf man auf etwa  $1/100$  des ursprünglich zugesetzten Mellitats schätzen. Das mit Wolfram umgeladene Thoriumoxydsol (b), dessen Reinigung nicht so weit geführt wurde, hatte  $\pi = 2,77 \times 10^{-5}$  rez. Ohm bei  $2,05 \times 10^{-2}$ -m. Th und  $p_H = 4,21$  ( $a_H = 3,79 \times 10^{-5}$ -n.). Die reinsten Umladungssole bilden ein neues noch weiter zu erforschendes, auch in der Anwendung, z. B. biologisch, sehr interessantes Untersuchungsobjekt.

8. Eine entscheidende Bedeutung gewann das EDek Verfahren für die Konstitutionsaufklärung der Edelmetallsole, welche auf diese Weise zum ersten Male, das Goldsol als erstes, gereinigt und konzentriert<sup>1)</sup> werden konnten. Die Edelmetallsole zählen zu den in Bezug auf die Anwendung der EDek allerempfindlichsten Kolloiden. So vertrug das in  $1-2 \times 10^{-4}$ -n. HCl zerstäubte Platin-Sol nur zwei Elektrodekantierungen<sup>2)</sup> mit 2,3 V Spannung in 5 cm breiten Zellen, doch konnten so Sole mit über 2 g Pt/L hergestellt werden, deren Leitfähigkeiten über  $3 \times 10^{-5}$  rez. Ohm betrugen, während die Oberschichte um  $\pi = 6 \times 10^{-6}$  rez. Ohm schwankte. Auch bei Zerstäubungs-Goldsolen, die bereits in vier Elektrodekantationen ein  $\pi = 2,5 \times 10^{-6}$  rez. Ohm der Oberschichte erreichten, mussten im allgemeinen Elektrodenspannungen über 5 V vermieden werden. Hier führten zu ausgiebige Schichtungen (auf  $1/6-1/10$  der Zellhöhe) leicht zu gewissen hydrolytischen Änderungen im Aufbau der aufladenden Komplexe und damit der Soleigenschaften. Je reiner die Sole wurden, desto rascher ging die Schichtung trotz der niederen Spannung vor sich. Sole bis zu 5,6 g Au/L, was etwa dem tausendfachen Gehalt des Formolgoldsols (*Zsigmondy*) entspricht, konnten

<sup>1)</sup> Pauli, Naturwiss. **20**, 551 (1932); Pauli und E. Russer, Koll. Z. **58**, 22 (1932); Pauli, E. Russer und E. Brunner, Koll. Z. **72**, 26 (1935). Die Elektroschichtung von Goldsolen wurde erstmalig mit A. v. Pirquet 1931 an Reduktionsgoldsolen beobachtet. Unveröff. Diss. 1932.

<sup>2)</sup> Pauli und Th. Schild, Koll. Z. **72**, 165 (1935).

auf diese Weise erzielt werden. Eine häufigere EDEk vertrugen die Reduktionsgoldssole<sup>1)</sup>. So liessen 4 Liter dünnes Phosphorgoldsol, das bekanntlich zuerst von *Faraday* hergestellt und von *Zsigmondy* als wirksames Keimsol wieder entdeckt wurde, sich viermal bei 5 V und dann dreimal bei 3 V auf 20 cm<sup>3</sup> mit 4,5 g Au/L konzentrieren. Die Konstitution der Solteilchen mit einem aufladenden ionogenen Mischkomplex [Au<sup>I</sup> ClOH]<sup>-</sup> wie er sich auch bei zu weitgehender und zu häufiger Schichtung reiner Chloro-Zerstäubungssole bildet, konnte dabei vollständig aufgeklärt werden. Ferner konnte ein mit Wasserstoff-Durchströmung hergestelltes Reduktionsgoldsol ohne jede Verunreinigung streng acidoid mittels siebenfacher EDEk bereitet werden, das ein Kolloidäquivalent von etwa 100 und den gleichen aufladenden Chlorohydroxo-Komplex aufwies.

Resistenter als die Chloro-Platin-Sole zeigten sich bei der EDEk die Platin-Hydroxosole, welche durch elektrische Zerstäubung von Platin-Draht in reinstem Wasser nach *Bredig* bereitet werden. Sie konnten<sup>2)</sup> mit einer Elektrodenspannung von 3—4 V selbst 15mal auf  $\frac{1}{8}$  des Volumens und bis zu einem  $\pi$  der Oberschicht von  $2,5 \times 10^{-6}$  rez. Ohm geschichtet werden. Auch hier liessen sich, nachdem schon am ungereinigten Zerstäubungssol die grundlegenden Untersuchungen von *S. W. Pennycuick*<sup>3)</sup> über den komplizierten Oberflächenbau der Solteilchen sehr wichtige Aufklärungen gebracht hatten, die Gleichgewichtsbeziehungen der ionogenen sowie der nichtionogenen Gruppen analog wie bei den Chloro-Platin-Solen als solche von Platin(II)-Platin(IV)-Komplexen wahrscheinlich machen. Desgleichen konnten Palladium-Sole<sup>4)</sup> nach Zerstäubung in einmal 10<sup>-3</sup>-n. HCl bis zu einem Gehalt am 1 g Pd/L durch vorsichtige EDEk bei 5 V Spannung konzentriert werden. Im Oberflächenbau ihrer Teilchen stehen sie den Chloro-Platin-Solen nahe. Sie nehmen, wie dies auch nach dem Charakter ihrer oxydischen Verbindungen zu erwarten ist, eine Zwischenstellung zwischen Gold- und Platin-Solen ein. Ähnlich gelang die Herstellung reinster Silber-Sole mit Chlorokomplexen in hochgradiger Verdünnung durch Zerstäubung in Salzsäure unter Konzentrierung durch EDEk bei sorgfältigem Lichtausschluss.

9. Die ausserordentliche Empfindlichkeit der Edelmetallsole, welche nur ein sehr vorsichtiges und entsprechend langwieriges Vorgehen bei der EDEk zuliess, gab schliesslich den Anstoss zu einer Änderung der Anordnung. Diese ermöglichte bei sämtlichen hochempfindlichen Solen die Anwendung hoher Spannungen und damit ausserordentlich schnelle Schichtungen. Gleichzeitig gelang es, den

<sup>1)</sup> *Pauli, E. Russer, E. Brunner*, Koll. Z. **72**, 26 (1935).

<sup>2)</sup> *Pauli und A. Baczevski*, M. **69**, 204 (1936).

<sup>3)</sup> *S. W. Pennycuick*, Soc. **1928**, 2108; **1929**, 623; Koll. Z. **49**, 407 (1929); Z. physikal. Ch. **148**, 413, (1930).

<sup>4)</sup> *Pauli, W. Hoff, F. Lichtenstern*, Am. Soc., **61**, 2295 (1939).

Vorgang unter Zuleitung des zu reinigenden und zu konzentrierenden Sols kontinuierlich verlaufen zu lassen, so dass grosse Mengen desselben, z. B. 20 Liter und mehr, im Laboratorium in einem mittelgrossen Apparate sehr rasch zu einem hochkonzentrierten Sol elektro-dekantiert werden konnten.

Der Grundgedanke war der, dass die zeitliche Einwirkung des Stromes streng auf den Vorgang der Konzentrierung des Kolloids an der Membran eingeschränkt wird und das geschichtete Sol nicht mehr wie bei dem bisher geübten Verfahren weiter im elektrischen Felde verbleibt, sondern demselben sofort vollständig entzogen wird. In der nur schematisch abgebildeten Anordnung (Fig. 1) fliesst das Sol auf der einen Seite längs der Membran hinunter und gelangt unmittelbar in das Auffanggefäß unter der Mittelzelle ausserhalb des elektrischen Feldes. Gleichzeitig steigt das spezifisch leichtere kolloidfreie Medium längs der anderen Membran empor in ein oberes, der Mittelzelle entsprechend aufgesetztes Gefäß. Lässt man nun das Ausgangssol in einem passenden Niveau der Mittelzelle ständig zutropfen, so verläuft der ganze Vorgang der Solkonzentrierung kontinuierlich, während oben aus dem Ansatzrohr R im gleichen Masse die solfreie Flüssigkeit abtropft. In einem so gebauten Apparat<sup>1)</sup> wurden z. B. 20 Liter eines durch Reduktion mit Alkohol hergestellten Goldsoles<sup>2)</sup> ( $50 \text{ mg Au/L}$ ) mit  $110 \text{ V}$  auf  $250 \text{ cm}^3$  im Auffanggefäß auf das 80-fache konzentriert. Infolge der die Rapid-schichtung anfänglich begleitenden relativen Anionenstaung muss der Vorgang unter neuerlicher Verdünnung wiederholt oder mit dem gewöhnlichen Verfahren beendet werden, was bei der durch den erzielten Reinheitsgrad nun sehr rasch erfolgenden Schichtung schon mit  $10-15 \text{ V}$  durchgeführt werden konnte. Sieben Dekantierungen führten bei einem  $\alpha = 1,75 \times 10^{-6}$  rez. Ohm der Oberschicht zu einem Sol von  $1,15 \text{ g Au/L}$  mit  $\alpha = 1,82 \times 10^{-5}$  rez. Ohm. Bei dieser Art von EDEK konnten Sole von selbst  $60-70 \text{ g Au/L}$  erzielt werden, indem bis auf  $10-20 \text{ cm}^3$  Volumen heruntergeschichtet wurde. Es sind die stärksten Konzentrationen, die überhaupt je am reinen Goldsol erreicht wurden. Eine Bedingung dafür war, dass die Sole noch

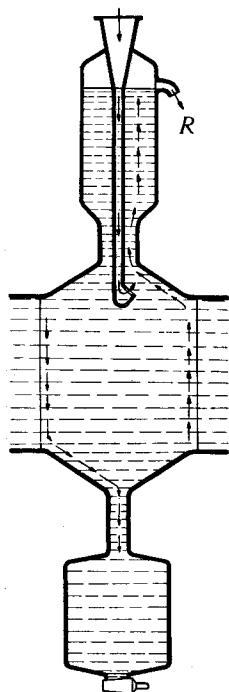


Fig. 1.

Auffanggefässe auf das 80-fache konzentriert. Infolge der die Rapid-schichtung anfänglich begleitenden relativen Anionenstaung muss der Vorgang unter neuerlicher Verdünnung wiederholt oder mit dem gewöhnlichen Verfahren beendet werden, was bei der durch den erzielten Reinheitsgrad nun sehr rasch erfolgenden Schichtung schon mit  $10-15 \text{ V}$  durchgeführt werden konnte. Sieben Dekantierungen führten bei einem  $\alpha = 1,75 \times 10^{-6}$  rez. Ohm der Oberschicht zu einem Sol von  $1,15 \text{ g Au/L}$  mit  $\alpha = 1,82 \times 10^{-5}$  rez. Ohm. Bei dieser Art von EDEK konnten Sole von selbst  $60-70 \text{ g Au/L}$  erzielt werden, indem bis auf  $10-20 \text{ cm}^3$  Volumen heruntergeschichtet wurde. Es sind die stärksten Konzentrationen, die überhaupt je am reinen Goldsol erreicht wurden. Eine Bedingung dafür war, dass die Sole noch

<sup>1)</sup> Er wird von Ing. E. Schildknecht, Techn. u. wissensch. Messinstrumente und Apparate, Zürich, Neptunstrasse 20, hergestellt.

<sup>2)</sup> Pauli, J. und St. Szper, Faraday **35**, 1178 (1939).

von ihrer Herstellung (aus  $\text{H}[\text{AuCl}_4] + \text{K}_2\text{CO}_3$ )  $\text{K}^+$  als Gegenionen enthielten, die bei unserem Verfahren infolge der raschen Schichtungen und bei dem völligen Zurücktreten der ED nur zum geringsten Teil durch  $\text{H}^+$ -Ionen substituiert werden. Die flockende Grenzkonzentration der  $\text{K}^+$ -Ionen liegt nämlich bei  $2,5 \times 10^{-2}\text{-n.}$ , während die  $\text{H}^+$ -Ionen schon in  $2-3 \times 10^{-4}\text{-n.}$  flocken. Nunmehr können auch scharf neutralisierte, acidoide Kolloide unter Auswahl der gewünschten Gegenionen weitgehend konzentriert werden. Das hier beschriebene Verfahren ist bei allen empfindlichen, der Elektroschichtung unterliegenden Kolloiden anwendbar und geeigneter Variationen fähig.

10. Bei der EDEk ruht das Schwergewicht der Reinigung nicht auf der begleitenden Elektrodialyse, sondern auf der Solkonzentrierung und Abschichtung von den anderen Bestandteilen der Solfüssigkeit, welche entfernt und durch reines Wasser ersetzt wird. Diese „Solwaschung“ kann damit auch zur Beseitigung von Nichtelektrolyten oder selbst von schwach wandernden und schwerer schichtenden kolloiden Beimengungen des Sols, z. B. feinst dispersen Anteilen beim Eisenoxydsol dienen. Darauf gründet sich auch die grosse Bedeutung der EDEk, die ihr bei der Erforschung eines wichtigen Grundphänomens, der sog. Schutzkolloidwirkung zu kommt. Sie hat es hier vorerst ermöglicht, durch Verwendung aller reinster Sole die der Schutzwirkung zugrundeliegende Wechselbeziehung hydrophober und hydrophiler Kolloide unter strengeren Bedingungen zu studieren. So liess sich z. B. feststellen, dass reinste Eiweisskörper vom Typus der Albumine mit reinsten negativen oder positiven, elektrokratischen Kolloiden ausnahmslos flocken und dass hier die Schutzwirkung gegen fällende Elektrolyte erst durch einen Elektrolytzusatz oder bei den älteren Untersuchungen schon durch die Elektrolytverunreinigung der verwendeten Kolloide zu standekommt. Ebenso konnten die konstitutiven Grundlagen für die Schutzwirkung durch gewisse höhere Kohlehydrate, wie Stärke, Dextrin, Pflanzengummisole oder genauer die daran beteiligten Gruppen der Teilchenoberflächen zum ersten Male näher definiert werden. Auf dem bisher infolge des unreinen Ausgangsmaterials ganz verworrenen und widerspruchsvollen Gebiete der Schutzwirkung ist nunmehr eine systematische Gliederung nach den konstitutiv bedingten Verschiedenheiten des Mechanismus möglich geworden.

Ein weiterer Weg eröffnete sich, als es leicht gelang, die durch Mischung der reinsten Hydrophoben mit bestimmten Typen reinster hydrophiler Kolloide entstandenen, geschützten Sole nunmehr durch neuerliche EDEk vom Überschuss des Schutzkolloides vollständig zu befreien. So waren Sole zu gewinnen, die nur aus den mit der Schutzkolloidhülle versehenen Teilchen und ihren Gegenionen bestanden. Zunächst seien einige Beobachtungen mitgeteilt an Mischungen von

reinstem acidoidem Dextrin und reinstem Antimontrisulfid sol<sup>1)</sup>), welche mittels EDEk weiter gereinigt waren. Beispielsweise wurden Mischungen von Dextrin und dem sulfidischen Sol bereitet, welche gegen die sonst vollständig flockende Konzentration  $5 \times 10^{-2}$ -n. KCl ganz geschützt waren. Bei der EDEk schichtete diese Solmischung mit 35 V nach 2 Stunden sehr weitgehend. Bei der fünften Schichtung mit Wasserwechsel wurde die Oberschichte dextrinfrei, bei der sechsten und letzten betrug ihr  $\alpha = 2,34 \times 10^{-6}$  rez. Ohm. Die Teilchen boten jedoch auch dann elektrochemisch nach Leitfähigkeit und H<sup>+</sup>-Aktivität Eigenschaften, die sich aus der Oberfläche von Antimontrisulfid-Solteilchen und nicht aus dem anwesenden Dextrin ermittelten. Demnach findet hier keinesfalls eine hermetische Abdichtung durch Hüllen- oder Filmbildung um die Solteilchen statt, sondern nur eine gewisse Behinderung der Anlagerung und Inaktivierung der Kationen eines sonst fällenden Elektrolyten durch die Ausbildung eines genügend grobmaschigen Dextrinnetzes auf der Teilchenoberfläche. Das geschützte Sol flockte erst bei  $8 \times 20^{-2}$ -n. KCl. Es hat sich bei näherer Prüfung ferner herausgestellt, dass die EDEk  $\frac{3}{4}$ — $\frac{4}{5}$  des zugesetzten Dextrins entfernt hat, ohne dass die Schutzwirkung der Mischung abgenommen hätte. Weiter konnte noch gezeigt werden, dass die von den Solteilchen bleibend fixierte Schutzkolloidmenge praktisch davon fast unabhängig war, ob man die Ausgangskonzentration des Dextrins vermehrte. Es wurde nämlich in einer Mischprobe (a) die gegen  $5 \times 10^{-2}$ -n. KCl vollständig schützende und in einem zweiten Parallelversuch (b) die 10-fache Dextrinmenge verwendet. Bei der EDEk war in (a) bei der dritten und in (b) bei der vierten Schichtung die Oberschichte dextrinfrei und bei der vierten bzw. fünften Dekantation waren oben die  $\alpha$ -Werte 2,32 bzw.  $2,35 \times 10^{-6}$  rez. Ohm erreicht.

Auch an dem hochgereinigten, mit reinstem Dextrin geschützten Goldsol<sup>2)</sup> lässt sich leicht die vollständige Befreiung der Oberschichte von Dextrin mit fünf weiteren EDEk erreichen. Die geschützten Sole sind sehr wenig gegen den Strom empfindlich. Sie dekantieren mit 220 V in zwei Stunden bis zur Hälfte und vertragen ebenso eine Behandlung mit 440 V. Auch bei diesen gereinigten geschützten Solen bestimmt jedoch das Goldteilchen mit seinen aufladenden Komplexen und seinen Gegenionen das elektrochemische Verhalten. Dieses entspricht wiederum einer lockeren und unvollständigen Anlagerung des Dextrins, welches bis 13 % des Goldgewichtes erreichen konnte. Die Schutzwirkung versagt entsprechend der lockeren Bedeckung wohl gegen hohe Elektrolytkonzentrationen, hingegen war neben der bedeutenden Resistenz gegen den elektrischen Strom

<sup>1)</sup> Pauli und H. Zentner, Faraday **35**, 1234 (1939).

<sup>2)</sup> Pauli, J. und St. Szper, Faraday **35**, 1316 (1939).

auch eine solche gegen das Ausfrieren vorhanden, durch welches sonst ein ungeschütztes acidoides Goldsol infolge der starken Konzentrierung rasch und irreversibel koaguliert.

Im Gegensatz zum Dextrin mit dem relativ niedrigen Molekulargewicht von rund 6000 scheint das Gummi arabicum (Ga.) mit seinem Mol.-Gew. = 250 000 befähigt, sehr dicke Hülle um die Goldteilchen zu bilden. Hier bestimmt ausschliesslich das Ga. elektrochemisch die Oberflächeneigenschaften der gereinigten geschützten Teilchen, welche 10—12mal so viel Ga. als Goldgehalt aufweisen können. Die Oberschichte wurde mit 10 facher EDEk bei 220 V auf  $\frac{1}{3}$  des Volumens vollständig kohlehydratfrei. Die Teilchen waren, zum Unterschied vom Dextrineffekt, auch gegen sehr hohe Elektrolytzusätze ganz geschützt. Da jedoch das Ga. in der verwendeten acidoiden, hochgereinigten Form eine erhebliche Ladung trägt, unterliegt es auch einer gewissen Elektroschichtung und schichtet zu einem Anteil neben dem Goldsol. Dieser Anteil lässt sich durch wiederholte EDEk und durch Reduktion der Aufladung schliesslich praktisch zum Verschwinden bringen.

11. Zum Schluss sei hier noch an dem auch für das theoretische Verständnis interessanten Falle des Kautschuk latex eine technische Anwendbarkeit des EDEk-Verfahrens illustriert.

Vom kolloidchemischen Standpunkte darf die Kautschukmilch als die Emulsion eines wasserunlöslichen, spezifisch leichteren Polymerisates des Isoprens in wässrigem Medium angesehen werden. Dieses Medium ist eine salz- und eiweißhaltige, serumartige Flüssigkeit. Als Emulgator funktioniert vor allem eine hydratisierte Eiweißhülle um die Teilchen, deren stabilisierendes Vermögen durch eine verstärkte Aufladung erhöht werden kann. Dies geschieht z. B. durch Negativierung mittels Alkalizusatz, als welcher in der Praxis in der Regel Ammoniak verwendet wird. Eine genügende Aufladung der Kolloidteilchen und damit eine verstärkte Elektrophorese und Konzentrierung an der Membran, sowie ein merklicher Unterschied im spezifischen Gewicht des konzentrierten Sols gegenüber dem Dispersionsmittel sind aber die Bedingungen für eine ausgiebige Elektroschichtung. Der Latex zeigt das niedrigere, spezifische Gewicht seiner Teilchen schon durch eine gewisse Neigung zur Aufrahmung allerdings erst bei längerem Stehen an. Er offenbart damit eine Ähnlichkeit mit der Milch, deren spezifisch leichteren Fettkügelchen gleichfalls durch eine Eiweißhülle in Emulsion gehalten werden. Bei der elektrischen Durchströmung des ammoniakalischen Latex tritt eine an Latexteilchen konzentrierte Schichte an der anodischen Membran auf, welche jedoch nicht absinkt, sondern aufsteigt. Gleichzeitig findet an derselben Membran eine Konzentrierung der durch Ammoniumhydroxyd ebenfalls stark elektronegativierten

Serumeiweisskörper statt. Diese werden jedoch gemäss der entsprechenden Erhöhung des sp. G. absinken. Infolge der Aufwärtschichtung der Latexteilchen bildet also hier das wässrige Medium mit seinen Salzen nicht eine Oberschichte, sondern einen Teil der Unterschichte. Eine Entsalzung und Enteiweissung der elektrisch aufgerahmten Latex wird somit das Ergebnis sein. Wir konnten hier demnach zum ersten Male<sup>1)</sup> eine Trennung gleichgeladener Kolloidteilchen nach ihrem sp. G. mittels der EDEK beobachten. In der Oberschichte findet eine Anreicherung des Latex bis zu 70% statt. Diese Anreicherung wird u. a. wohl auch durch eine begleitende, elektrosmotische Entwässerung unterstützt. Die Latexmilch verträgt hohe Elektrodenspannungen, wie 220 V auf 10 cm sehr leicht und eignet sich auch zur Demonstration des Vorganges mit unserem Laboratoriumsapparat sehr gut, da man auf dem milchigweissen Grunde an der durchsichtigen Cellophanmembran das Zusammen- und Abwärtsfliessen des wässrigen Mediums sehr schön beobachten kann. Beim Verfahren im Grossen<sup>2)</sup> wird der Vorgang unter ständigem Zulauf des Latex, sowie Ablauf des Konzentrates oben und des Serums unten kontinuierlich gestaltet. Zu den Beispielen elektrischer Trennung verschiedener Kolloide auf Grund des differenten Ladungssinnes und Ladungsausmasses ist hier somit eine sehr vollständige elektrische Scheidung bei gleichen Ladungsvorzeichen auf Grund des sp. G. getreten<sup>3)</sup>. Die qualitative Änderung des aus elektrodekantiertem Latex hergestellten Produktes äussert sich durch eine starke Verringerung des Quellungsvermögens im Wasser und ausserordentliche Steigerung der elektrischen Isolation. Diese beiden Eigenschaften, z. B. von Gummimembranen, hängen mit dem Grade der Porenfüllung durch Eiweiss- und Salzreste zusammen.

Wir haben auch eine Reihe von Versuchen der EDEK an tierischer Milch<sup>4)</sup> ausgeführt. Hier ist die Aufladung der emulgierten Partikel wohl infolge der Inaktivierung von Calcium in den Caseinathüllen und der geringen Ionisation der seitenständigen Carboxylgruppen bei dem nahezu neutralen  $p_H$  zu gering, um eine erhebliche EDEK zuzulassen. Versetzt man jedoch die Milch zwecks Steigerung der Aufladung etwa mit Ammoniak, dann gibt die EDEK ein analoges Bild

<sup>1)</sup> Versuche mit *E. Schmidt*, auf den auch die Anfrage nach der Anwendbarkeit unserer Verfahren beim Latex zurückgeht, die durch die Versuche beantwortet werden konnte.

<sup>2)</sup> Diese Arbeiten mit dem im Prinzip fertigen und geschützten Verfahren wurden dann im Laboratorium der *Semperitwerke A.G.* unter der Leitung von Hrn. Dr. *Paul Stamberger* fortgeführt, der uns mit seiner umfassenden Kenntnis der Latexliteratur zur Seite gestanden war.

<sup>3)</sup> Auf sonstige, diese Schichtung des Latex bestimmende Begleitvorgänge und ein auf anderen Prinzipien aufgebautes einfaches elektrisches Verfahren der Latexkonzentrierung soll bei passender Gelegenheit eingegangen werden.

<sup>4)</sup> Versuche mit *Ed. Russler*, unveröffentlicht.

wie beim Latex, also Aufrahmung der Fetteilchen und Bildung einer wässerigen, unteren eiweishaltigen Schicht.

12. In den Ergebnissen über elektrochemisch-konstitutiven Aufbau und die Eigenschaften hochgereinigter Kolloide der verschiedensten Art, für deren Gewinnung die hier besprochenen elektrischen Reinigungsverfahren die Voraussetzung bilden, finden sich noch mannigfache Ergänzungen und Erläuterungen derselben. Soweit es sich bisher überblicken lässt, bilden diese EDEK-Verfahren den gangbarsten und sehr häufig den einzigen und überdies auch ökonomischen Weg, um zu konzentrierteren Kolloiden<sup>1)</sup> von idealer Reinheit zu gelangen. Eine andere Frage muss in jedem einzelnen Falle noch entschieden werden, wie weit nämlich das reine Endprodukt mit dem ursprünglichen Sol im Teilchenaufbau identisch geblieben ist. Das wird stets zutreffen, wenn es sich um nicht ablösbare, insbesondere gegen hydrolytische Veränderungen resistente, aufladende Gruppen handelt. In anderen Fällen hat wohl ein gewisser Umbau der empfindlicheren Komplexe stattgefunden, so dass im reinen Kolloid ein abgeänderter Bautypus derselben vorliegt. Von diesem kann aber oft eine Wiederherstellung der ursprünglichen Form oder ein genauer Rückschluss auf deren Aufbau möglich sein. Auch in Bezug auf die Behinderung eines Umbaues der aufladenden Komplexe bedeutet die jüngste Entwicklung eines „Abfangverfahrens“ der EDEK einen wesentlichen Fortschritt. Überhaupt hat die Gewinnung der hochgereinigten Kolloide erst einen genaueren Einblick in die für manche Sole — wie z. B. die sulfidischen — eigentümlichen, zeitlichen, oft stark lichtempfindlichen Änderungen in den aufladenden Komplexen ermöglicht. Eine strengere Gliederung dieses hochinteressanten Gebietes, welches Gleichgewichte verschiedener Typen an der Teilchenoberfläche umfasst und von dem sich eine Brücke zu den katalytischen Vorgängen spannt, erscheint nunmehr angebahnt.

Es ist eine geläufige Erfahrung, dass Fortschritte in der Reindarstellung von Substanzen und in der Erkenntnis ihrer Konstitution deren technische Anwendung fördern, indem sie dieselbe erst auf rationelle Grundlagen stellen. Von den verschiedenen sich darbietenden Möglichkeiten dieser Art sei nur als Beispiel darauf verwiesen, dass bisher selbst bescheidene Ansätze einer befriedigenden Pharmakologie der Kolloide fast vollständig fehlen, für welche nunmehr geeignetes Material zu Gebote steht. Dabei ermöglichen die Reinigungsverfahren in der Art, wie es etwa als einen der verfügbaren Wege die Umladungssole anzeigen, die Ausstattung reinster Kolloide mit „haptophoren“ Gruppen. Auch ein abstuftbares Aus-

---

<sup>1)</sup> Unsere vorausgegangenen Erfahrungen mit der Einengung durch Vakuumdestillation, die ja zugleich die Konzentration der verunreinigenden Beimengungen erhöht, waren auch wegen störender Autokolloidreaktionen keineswegs voll befriedigend.

mass des dem jeweiligen Zweck angepassten Schutzes von reinsten Solen bei Erhaltung einer genügenden Aktivität ihrer Oberflächenkomplexe erscheint nun durch die Erkenntnis der konstitutiven Unterlagen der verschiedenen Mechanismen der Schutzwirkung gewährleistet.

Bezüglich weiterer einschlägiger Fragen auf dem Gebiete der reinsten Kolloide darf auf nachfolgende Mitteilungen verwiesen werden.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

### 16. Zur Kenntnis der Triterpene.

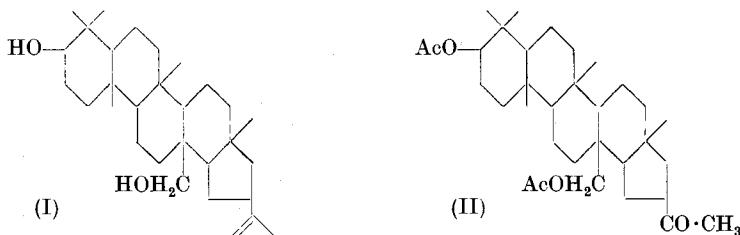
(63. Mitteilung<sup>1</sup>)).

#### Oxydation von Betulin-diacetat mit Phthalmonopersäure und mit Selendioxyd

von L. Ruzicka, M. Brenner und Ed. Rey.

(27. XII. 41.)

Da auf Grund der Umwandlung von Betulin in Lupeol<sup>2</sup>) (Lupenol) das Betulin als Lupendiol betrachtet werden muss, so war es wünschenswert, die bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Lupeol gemachten Erfahrungen<sup>3</sup>) auch für den Abbau des Betulins zu benützen. Über die Ergebnisse der Oxydation von Betulin-diacetat mit Chromsäure wurde schon berichtet<sup>4</sup>). Es entsteht dabei ebenso, wie bei der analogen Behandlung des Lupeol-acetats<sup>3</sup>), als neutrales Produkt unter Abspaltung der Methylenengruppe ein Norketon. Bei Annahme der arbeitshypothetischen Formel I für Betulin<sup>5</sup>) kommt dem Diacetoxy-nor-lupanon Formel II zu.



<sup>1</sup>) 62. Mitt. Helv. **24**, 1236 (1941).

<sup>2</sup>) Ruzicka und Brenner, Helv. **22**, 1523 (1939).

<sup>3</sup>) Ruzicka und Rosenkranz, Helv. **22**, 778 (1939); **23**, 1311 (1940).

<sup>4</sup>) Ruzicka und Brenner, Helv. **23**, 1325 (1940).

<sup>5</sup>) Ruzicka und Rosenkranz, Helv. **23**, 1317 (1940).