

## 수용액 중에서 Tantalate anion의 집합

한국 과학 기술 연구소

오 동 영\*

(1969. 3. 25 접수)

### The Study of Aggregation by Isopolytantalate Anions in Aqueous Solution

by

Dong-Young Oh

Korea Institute of Science and Technology

(Received March 25, 1969)

#### ABSTRACT

The experiment have been carried out for the determination of aggregation state of isopolytantalate anion in aqueous solution by using "Ultracentrifuge Method". The molecular weight of this anion at pH 10.7 could be determined as a heptatantalate anion  $Ta_7O_{21}^-$ .

#### 서 론

수용액 중에서 일반적으로 약염기성의 금속 양 ion이나 약산성의 산소부대 음 ion은 Hydroxyl 내지 Hydroxide-ion과 화학 반응을 일으킨다. 처음으로 이와 같은 수화 현상을 Jander, Jahr<sup>(1)</sup> 등이 체계적으로 실험하였다. 이들은 이의 물리 화학적 실험 방법으로서 Potentiometric, Thermometric, Conductometric Titration 및 Light Absorption 그리고 Diffusion 측정을 이용하였다. 이들은 확산 속도 측정으로 수화에 수반되는 집합을 직접적으로 실험, 판별하였다. 이와 같은 ion 집합은 양이온—산소—양이온 교의 형성으로 일어나는 것이다.

수화 현상에는 두 가지가 있다. 약염기성 약성금속 이온, 즉  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$  등의 수화도는 pH가 증가함에 따라 커지며 따라서 다가 양이온으로의 집합은 점차적으로 aquoxide가 침전할 때 까지 계속되는 것이다. 반면에 알칼리 용액에서 안정한 약산성의  $WO_4^{2-}$ ,  $MnO_4^-$ ,  $VO_4^{3-}$  음이온들의 경우는 pH가 적어짐에 따라서 중간의 미포한 다가 음이온이 되었다가 이어 생성하는 aquoxide가 침전할 때까지 이루어진다.

이같은 Aquoxide들은 Vanadium, Molybdenum 그리고 Tungsten의 경우에 있어서는 O. Glemser와 E. Schwarzmann<sup>(2)</sup> 이 n. m. r로서 Proton의 Shift를 조사한 결과 Oxide-hydrate로서 판명되었다.

Isopolyanion의 형성에 특히 흥미 있는 문제들은 첫째 Protonation 진행, 분자 집합체의 종류와 화학평형 그리고 해집합들이라 할 수 있다.

Vanadium이나 Molybdenum 그리고 Tungsten의 경우에는 비교적 집합체 형성 과정을 흥미 있게 추적할 수 있었지만은 Niobium이나 Tantalum에 대해서는 발표된 바 없다. 물론 이들의 안정도는 좁은 pH 범위 내에 국한되어 있으므로 pH조절시에 대단한 주의를 요하기 때문이다.

저자가 시료를 택함에 있어 Niobium의 경우에 있어서는 자체의 원자량이 Tantalum에 비해서 훨씬 작으므로 초원심 분자량 측정법에 오차를 가산하면 실험 가능성이 없는 것이기 때문에 제외의 대상이 된다. 분자량이 적어도 1200은 되어야 비로서 측정 가능하므로 Tantalum을 택한 것이다.

### 출발 시료 칼륨 헥사탄탈레이트( $K_6Ta_6O_{19} \cdot 16H_2O$ )의 제조법

이 염의 제조 방법은 G. Jander와 H. Schulz<sup>(3)</sup>법과 대략 비슷한 것을 택했다. 가능한 한 순수한 시료를 얻기 위한 방법은 다음과 같다.

매번 약 30 g의 KOH를 사발형의 손 은용기에 넣어 약 500°C에서 황게 용융시킨 후에 10 g의 Tantalum Pentoxide를 수차에 걸쳐서 용융된 KOH 표면에 뿌린 다음 전부 녹아서 맑게 보이면 냉각시킨 후 약 180 ml의 증류수를 가하였다. 그 다음 이 용액을 보통 원심분리기(4000 r. p. m)로 용융 조작 중에 KOH에 의해서 약간 칼보이드 상태로 변화된 은을 제거 시키므로써 깨끗이 얻은 다음 농축산이 들어 있는 Desiccator 속에서 서서히 농축시켰다. 이 용액 중에서 Potassium-hexatantalate가 결정화 되었다. 이 화합물의 정량적 분석은 칼륨의 경우 P. Raff와 W. Brotz 방법<sup>(4)</sup>을 그리고 Tantalum 정량에는 K. Swoboda와 R. Horny 법<sup>(5)</sup>을 이용하였으며, 부대 Hydrate와 양은 Thermal-Analysis로 규명하였는데, 이 결과 이 염의 조성이 C. Marignac<sup>(6)</sup>이나 F. Halla, A. Neth, F. Windmaisser<sup>(7)</sup>의 것과 동일한  $K_6Ta_6O_{19} \cdot 16H_2O$ 로서 재확인 하였다.

이와 같이 제조된 상기 화합물을 차후 실험에 사용하였다.

### 분광 광도법

#### 1. 원리

흡수 스펙트럼을 얻기 위해서 Spectral Photometer DK-2를 사용하였다. 알칼리 탄탈레이트 수용액은 근 자외부에서 흡수되며 측정 범위 내인 217 m $\mu$  이상까지는  $K^+$ ,  $Cl^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $OH^-$ 이나  $H_3O^+$  등은 흡수되지 않으므로 방해하지 않았다.

그러나  $NO_3^-$ 는 315 m $\mu$ 에서 Maximum 흡수되기 때문에 Acid component로서 이 실험에 적용치 않았다. 그러므로 Nitric acid는 다가 음이온의 분광 광도법 사용에는 쓸 수 없다. 흡수도 측정에는 물론 Lambert-Beer 법칙을 이용하였다. 사용한  $Ta_2O_5$ , KOH, KCl, HCl,  $HClO_4$  시약들은 순수도가 좋은 것으로서 Merck Riedel de Haen 것을 사용하였다. 이 실험중 사용된 용매로서는 Quartz 종류 장치로 세번 증류한 물을 사용하였다. 측정시의 용액은 여러 가지 농도로 분류하여 회색오차 최대  $\pm 1\%$ 로 하였다.

그 외에도 이 실험 용액 중에는 Salt effect를 제한하기 위하여 과량의 중성염 KCl을 넣었다.

헥사탄탈레이트 용액은 acidify 하는 데는 다음과 같

이 하였다.

우선 일정한 노르말 농도의 염산을 삼각 플라스크에 넣은 후 항시 교반하면서 이에 소정의 기지 농도의 헥사탄탈레이트 용액을 신속히 첨가시켰다. 그러므로 염산의 분포를 단 시간내에 원할히 할 수 있었으며 이와 반대로 헥사탄탈레이트에다 염산 적하하는 적하표면에  $Ta_2O_5$  aq의 불용성 침전이 곧 생성되므로써 측정에 방해할 가져왔다. 물론 전자의 방법을 적용할 때 미량의  $Ta_2O_5$  aq가 침전되었으나 후자의 경우와 같이 측정에 영향을 줄만한 것이 못되었다. 물론 pH-, 자외선 흡수대 및 차후에 설명하겠지만 침강과 확산 계수 측정으로 초원심 분리기를 사용할 때에는 미량 용액 중에 존재하는  $Ta_2O_5$  aq는 반투막을 사용하여 미리 제거시켰다. 수백번의 실험결과 용액의 농도가  $5 \times 10^{-3}$  mole/liter 일 때 (\*6Ta을 기준으로 하면) 자외선 흡수나 분자량 측정이 가장 적합하였다. Acid component로서 염산만을 사용한 이유는  $HClO_4$ 도 동일한 결과물을 초래하였기 때문이다.

#### 2. $Ta_6O_{19}^{6-}$ 의 스펙트럼

Fig. 1에서 보는 바와 같이 여러 가지 농도의 헥사탄탈레이트의 급승하는 흡수곡선이 표시되어 있는데 해당 초자외선 범위 내에서는 Maximum이나 Minimum이 나타나 있지 않으므로 일정한 파장( $\lambda=240 m\mu$ )을 기준으로 하여 각 농도별 Extinction을 측정하여 농도에 Extinction의 관계를 조사한바 Fig. 2에서 보는 바와 같이 직선으로 나타나 있다. 그러므로 이 헥사탄탈레이트는 회색도에 관계 없이 수용액 중에서 안정하다는 것을 알 수 있으며 나아가서 분자량 측정 결과도 이를 입증하였다.

(단 표 1은 Fig. 1과 2의 실측치)

표 1. 농도 증가에 따르는 Extinction의 변화치

No.	C Mol/L	$E_{240}$
1	$1 \cdot 10^{-4}$	0.06
2	$2 \cdot 10^{-4}$	0.13
3	$3 \cdot 10^{-4}$	0.20
4	$4 \cdot 10^{-4}$	0.26
5	$5 \cdot 10^{-4}$	0.33
6	$6 \cdot 10^{-4}$	0.39
7	$7 \cdot 10^{-4}$	0.45
8	$8 \cdot 10^{-4}$	0.52
9	$9 \cdot 10^{-4}$	0.59
10	$1 \cdot 10^{-3}$	0.66

#### 3. 산 첨가 직후와 평형 상태에서의 헥사탄탈레이트 이온의 흡수 스펙트럼 비교

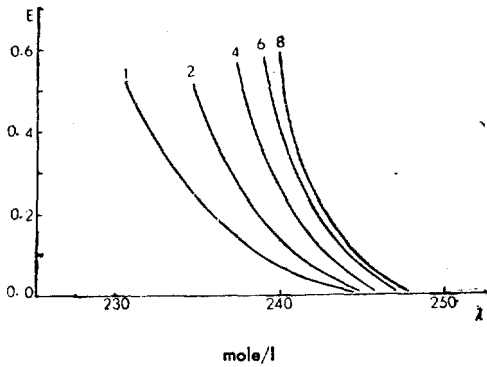


Fig. 1. 각종 농도별 Hexatantalate 의 흡수 곡선

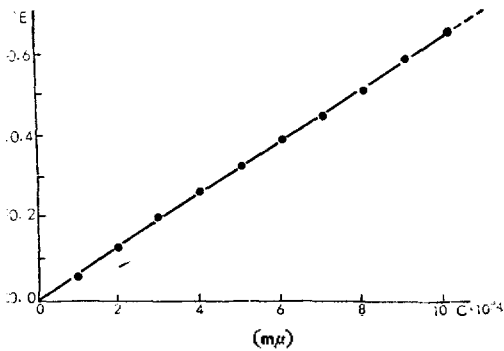


Fig. 2. 농도 증가에 따르는 Extinction 의 관계

대 실험마다 0.2 mole 의 중성염 KCl 을 넣은  $5 \times 10^{-3}$  mole/l 의 헥사탄탈레이트 용액을 산도가 상이한 HCl 이 들어 있는 Erlenmeyer Flask 에 첨가시키고 전체 체적을 균일하게 하기 위해 일정량의 증류수를 부어 동일하게 하였다. 이같은 조작이 완료된 후에 3-4 시간 안에 DK-2 Spectral Photometer로 Extinction 을 측정하고 이어서 pH 치를 측정하였다. 이 용액들의 pH 와 Extinction 치는 시일이 경과됨에 따라서 변화하였으며 상온에서는 약 10 일, 70°C 에서는 약 5 시간 후에 평형이 이루어졌을 만 수 있어서 이와 병행해서 Sample 을 상기한 바와 같이 방치 내지 가온 조작 후 평형상태에 도달한 것을 별도로 측정하였다. Figure 3 에는 산 처리 후 측정치를 나타내며 Figure 4 에는 평형을 이룬 용액의 측정치가 파장별 흡수 곡선으로 나타나 있다.

평형상태에 놓여 있는 용액들도 무한정으로 안정한 것이 아니라 6 일 내지 8 일 후에는 서서히  $Ta_2O_5 \cdot aq$  의 생성 점전과 더불어 파괴되기 시작함을 관찰할 수 있었다(단 표 2 는 Figure 3, 4, 5 의 실측치).

표. 2 산처리후 비 평형상태와 평형상태의 pH 와

Extinction 의 변화치

단: pH=비평형상태 pH=평형상태  
(f)의 pH 치, (a)의 pH 치

No.	ml HCl (0, 1 n)	H <sup>+</sup> /6Ta	pH(f)	pH(a)	E <sub>258</sub>
1	0	0	11.20	11.20	0.19
2	0.625	0.250	11.10	11.19	0.21
3	1.250	0.500	11.02	11.13	0.24
4	1.875	0.750	10.86	11.05	0.29
5	2.188	0.875	10.74	10.94	0.40
6	2.500	1.000	10.75	10.72	0.69
7	3.125	1.250	10.60	10.53	0.68
8	3.750	1.500	10.45	10.43	0.72
9	4.375	1.750	10.36	10.40	0.71
10	5.000	2.000	10.34	10.38	0.74
11	6.250	2.500	10.28	10.35	0.61
12	7.500	3.000	10.31	10.34	0.55

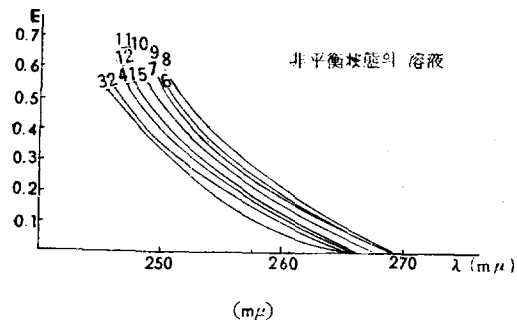


Fig. 3. 비평형상태의 pH 하강에 따르는 흡수곡선의 변화

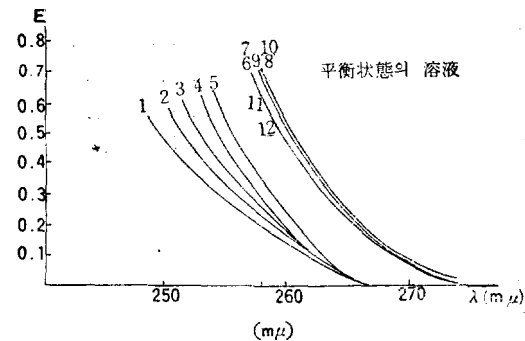


Fig. 4. 평형상태의 pH 하강에 따르는 흡수곡선의 변화

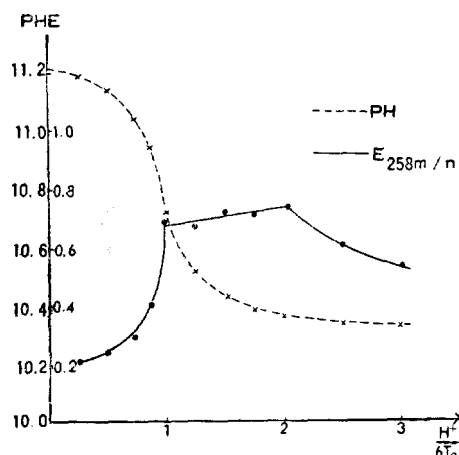


Fig. 5 pH와 Extinction의 상호관계

#### 4. pH 측정과 활용

이 실험은 현재까지 알려지지 않은 희석 용액 중에서 헥사탄탈레이트의 pH 변화에 따르는 집합상태를 추적하여 규명하려는데 있었다. pH 측정에 사용된 것은 Metrohm. A. G의 Potentiometer E187과 Potentiograph E 336을 사용하였으며 Glass electrode로서는 U와 X-Type을 썼다. pH 수정을 위해서는  $pH^*$  범위에 따라서 KOH-용액과 Standard acetate 용액을 이용하였으며 pH 측정도중에 Sample의 Proton Activation을 일정하게 고정시키기 위하여 매 Sample마다 0.2 mole에 해당하는 KCl을 함유시켰으며 측정온도는 20°C로 하였다.

문제되는 것은 W. Holznagel<sup>(8)</sup>이 Tungsten이나 Molybden에 적용한 Protonation Grade(이 경우 H/6 Ta: 산 농도에 헥사탄탈레이트의 비율)을 Tantalum 경우에 적용시키느냐에 있었다. 그 이유는 산철가 후에 약간의  $Ta_2O_5 \cdot aq$ 이 생성되기 때문에 기정 헥사탄탈레이트 농도에 약간의 차질을 가져오기 때문이다. 그러나 이론적으로 따지면 Extinction이나 PH치의 정성적 방향을 제시하기 때문에 이같은 새로운 술어(Protonation grade) 본 실험에서도 적용하였다. 이 경우에 있어서의 Protonation grade는 경량적인 것이 아니라 정성적 또는 편의상 필요하였던 것이다. 헥사탄탈레이트의 용액에 산을 첨가하면 약간의  $Ta_2O_5 \cdot aq$  생성만 아니라 분광 광도법에서 실증된 것과 같이 집합이 이루어진다는 것이 알려졌다. 가정해서 집합이 이루어지지 않

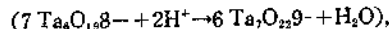
았다면 인경 과정에서 Extinction치는 줄어들어야 하는 것이다.

환언하면 장파장 방향으로 흡수 곡선이 이전할 수 없는 결과를 초래하여야만 했었다. Figure 5에는 용액의 pH와 관계되는 Extinction의 변화를 같이 실었다. 점차적 pH감소에 따라 pH치 10.7까지 Extinction의 급격한 상승을 나타내며 pH 10.7 이하 pH 10.4까지는 타종의 집합체형성을 지적하는 것이다. pH 10.4이하로 하강할 때 부분적 Desaggregation이 일어나는 것을 알 수 있다. 요는 pH 10.7까지 새로운 집합체가 형성되었다는 것을 표시하는 것이다. 즉 pH 10.7까지 집합체의 농도가 증가함을 나타낸 것과 동시에 이의 형성의 원로

표. 3. 초원심 분리법에 의한 Sedimentation-Diffusion Constant와 산출된 분자량

	S. $10^{13}$ sec	D. $10^6$ cm <sup>2</sup> /sec	M의 분자량
1	1.69	2.87	1688±70
2	1.52	2.77	1573±50
3	1.64	2.80	1678±40
4	1.67	2.81	1704±80
5	1.66	2.92	1630±10
6	1.57	2.83	1590±30
7	1.65	2.79	1697±80
8	1.67	2.88	1663±40
S=1.63    D=2.83    M=1651±30			

를 알리는 것이다(표 3). 10.7의 Sample 분자량 측정(초원심 분리기로)결과  $Ta_7O_{22}9-$ 의 형성에 상당한 분자량을 얻을 수 있었다.



pH 감소를 계속 시키면 pH 5에서 전부가  $Ta_7O_{22} \cdot aq$ 로 파괴되어 버린다.

#### 초원심 분리기에 의한 수용액 중에서의 분자량 측정법

##### 1. 침강속도 측정

물질의 침강속도가 입자 질량에 비례하는 사실을 이용하여 초원심 분리기로서 Svedberg<sup>(9)</sup>가 침강속도와 확산속도의 상호 관계를 분자량과 관련지어 다음과 같은 수식을 풀이하였다.

$$M = \frac{RT}{(1-V_r \rho)} \cdot \frac{S}{D}$$

R=기체상수(erg/degree mole)

T=절대온도(degree)

$\rho$ =용매의 밀도(g/cm<sup>3</sup>)

$V$ =하강물질의 단위 gram 당 체적( $\text{cm}^3/\text{g}$ )

$S$ =하강속도 상수(sec.)

$D$ =확산속도 상수( $\text{cm}^2/\text{sec}$ )

$(1-V, \rho)$ 은 어떤 분자의 수용액에서의 부력과 관계된다.

$V$ 와  $\rho$ 는 비중 용기로서 충분히 측정할 수 있다. 침강 임계면의 이동속도를 측정함으로써 침강속도 상수를 얻을 수 있다.

이와 독립된 실험에서 따로 확산 속도 상수를 알 수 있는데 분자량이 비교적 적은 헥사탄탈레이트의 경우 침강 임계면이 명확히 형성되지 않기 때문에 적용할 수 없지만 인공적으로 원심 분리기 Cell 내에다 하상부를 형성할 수 있다<sup>(10)</sup>(즉 이 경우 KCl 용액을 하상부에 넣으므로써). 물론 작은 입자들의 확산으로 인해서 약간 방해되기는 하나 단일한 측정 물질인 경우 이 방법을 적용할 수 있다.

$S$ 나  $D$ 는 불변화 상수가 아니라 입자 크기와 System에 관계되는 상수를 말하는 것이다. Svedberg 수식은 물론 이상적 액체를 위해서 세워진 것이다. 그러므로 전해질에 이 방법을 적용하는 것은 우선 의문시 되는데 큰 이유는 이 ion들은 그들의 정전적 상호 작용으로 인해서 하강속도나 확산속도에 영향을 미치기 때문이다.

음 ion과 양 ion의 질량차는 무거운 ion이 가벼운 ion에 의해 이동속도를 억제하는 역할을 함으로써 침강 현상에 영향을 주게 되는 것이다.

그러나 이러한 좋지 않은 현상을 가벼운 물질이며 같은 농도의 전해질을 하상부에 존재케하여 방해 요인을 상쇄시켜 줌으로써 초원심 분리기로 이러한 저분자 물질들의 분자량 측정을 가능케 할 수 있다는 사실을 Baker, Singer Lyons<sup>(10)</sup>들에 의해 증명되었다. 이들의 경우에는 침강속도 상수를 얻는데 0.1 mole/l의 중성 물질을 사용하였는데 본 실험에서는 첨가 물질로서 KCl의 농도를 0.2 mole/l로 정했다. Svedberg 수식의 유도 방법은 지면이 허락치 않으므로 생략한다.

1) Svedberg 수식을 적용하는데 필요한 실측치

(가) 0.2 mole/l 을 함유하는 용매의 밀도는 20.0°C  $\pm 0.05$  유지하며 pH 10.7 때 밀도 용기로 측정 한결과 1.00081 g/cm<sup>3</sup> 였다.

(나) 하강 물질의 단위 gram 당 체적  $V$ 를 산출하는데 Kramer<sup>(6)</sup>, (11)의 수식을 적용하였다.

$$(1-V) = (1-W) \cdot \frac{1}{m} \cdot \frac{dm}{dw}$$

$m$ =용액의 밀도

$w$ =용해 물질의 량

$$\frac{dm}{dw} = m \text{ 과 } w \text{ 의 상관 관계의 변화}$$

이 수식을 적용하는때는 복잡한 요소가 들어 있는데 (전해 물질인 경우) 그 이유는 모든 관련되는 ion의 단위 체적 당의 무게를 계산하지 않으면 안되는데 이 경우에 Hydrate water와 H<sup>+</sup>의 무게와 부피는 다른 음성 이온에 비하면 무시할 수 있는 정도이므로 계산에 넣을 필요가 없다. 그러나 비교적 큰 양이온(K<sup>+</sup>)의 경우 고려치 않으면 안된다. 이러한 사실을 고려해서 산출한 결과  $V=0.149 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,  $\rho=1.00081 \text{ g/cm}^3$ 로 알려졌다.

(다) Sedimentation Constant와 Diffusion Constant

산출 방법도 이 부분에 조예가 깊은 사람들에게 알려져 있는 사실이므로 생략하며 평균치를 내본 결과  $S=1.63 \times 10^{-13} \text{ sec}$ ,  $D=2.83 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 의 수치를 얻었다.

2) 형성된 집합체의 분자량 측정

용매=0.2 mole KCl, pH=10.7 (with KOH)  $\rho=1.0018 \text{ g/cm}^3$  수용액 : pH=10.7,  $V=0.149 \text{ cm}^3/\text{g}$

(침강 속도와 확산속도 상수의 평균)

$$S=1.63 \cdot 10^{-13} \text{ sec}, D=2.83 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec},$$

$$R=8.315 \cdot 10^{-7} \text{ erg/degree-mole}, T=293^\circ \text{K}.$$

상기 산출된 수치들 Svedberg 방정식에 넣으면 분자량  $M=1651$ 을 얻었다(표 3). 분자량 측정 중의 오차는  $\pm 7\%$ 였다.

이론적인 Ta<sub>7</sub>O<sub>42</sub><sup>-</sup>의 분자량은 1619인데 실측치 1651은 오차를 생각하면 이론치에 가까운 결과다. 그러므로 pH 10.7에서 Heptatantalate anion Ta<sub>7</sub>O<sub>42</sub><sup>-</sup>이 존재한다는 것을 추측할 수 있다. HTa<sub>7</sub>O<sub>42</sub><sup>-</sup>나 H<sub>2</sub>Ta<sub>7</sub>O<sub>42</sub><sup>-2</sup>인지의 판별은 현재로서는 규명할 수 없다.

## 결과와 고찰

초원심 분리기(회전속도 최고 65000 r. p. m)를 이용한 복잡한 분자량 측정법은 여러 가지 오차 가능성을 내포하고 있지만 대체로 정확한 회전 속도와 측정시의 일정 온도의 유지를 지속시키므로써 응용할 수 있다. 또한 하강물질의 단위 gram 당 체적이 0.15인 경우 하강속도나 확산속도 계수의 상호 관계를 이 방법에 적용할 수 있다는 이점이 있다. pH 10.7에서 평균분자량  $M=1651$ 을 얻었다. Heptatantalate 음 ion 분자량의 이론치는 1619이다. 실측치 1651은 오차 관계를 고려하면 이론식에 가까움을 알 수 있다. Hexatantalate와 Heptatantalate 분자량의 이론치 차이는  $\Delta M=228.95$ 이다.

## 결 론

Isopolytantalate 음 ion의 pH에 따르는 집합상태론

분광 광도법 pH 측정, 그리고 초원심 분리법을 이용하여 분자량을 산출해 본 결과

1. 최고 집합체로서 pH 10.7인 평형상태에는 Heptatantalate 음 ion  $Ta_7O_{21}, XH_2O$ 가 형성됨을 알았다.
2. Heptatantalate의 평형상태는 상온에서 약 10일을 요하며 70°C에서는 5시간을 필요로 하였다.
3. pH가 10.7에서 10.4까지 적어지는 사이 현재로서는 미상한 타종의 집합체를 형성한다는 것이 경성적으로 알 수 있었으며 PH가 더 이상 하강하여 PH 5에 도달하면 형성된 집합체가 모두 파괴되어  $Ta_2O_5 \cdot aq$ 로 침전됨을 알 수 있었다.
4. Heptatantalate 음 ion은 밀폐된 상태에서도 무한정 안정한 것이 아니라 약 6~8일간 안정 상태를 유지하며 이후 서서히 분해된다는 사실이 규명 되었다.

#### 참 고 문 헌

- 1) G. Jander und K. F. Jahr., *Kolloid-Beihefte Bd.* 41. u. 43 (1934/1936)
- 2) O. Glemser und E. Schwarzmann *Vortrag, Nordwestdeutsche Chemiedozententagung*, in Hannover (Sept. 1960)
- 3) G. Jander und Schulz., *Z. anorg. u. allg. Chem.* 144. 233 (1925)
- 4) P. Raff und W. Brotz., *Z. analyt. Chem.* 133. 241 ff (1951)
- 5) K. Swoboda und R. Horny., *Z. analyt. Chem.* 80, 274 (1930)
- 6) C. Marignac., *Ann. Chim. Physique* 20 (1866)
- 7) F. Halla, A. Neth und F. Windmaiber., *Z. Krist.* A104. 161 (1942)
- 8) W. Holznagel: *Unters. an Isopoly-wolframat und molibdatanionen in. wassr. Losgg.* (Dissertation, 1961 Gottingen)
- 9) The Svedberg und K. O. Pedersen *Die Ultrazentrifuge*, Dresden u. Leibzig, 1940 Verlag Th. Steinkopf
- 10) M. C. Baker, P. A. Lyons, A. Philip und S. Singer., *J. Amer. Chem. Soc.* 77. 2011, *J. Phys.* 59 1074 (1955)
- 11) J. Stauff: *Kolloidchemie*, Springer Verlag (1960)