

ausbeute: 11 g. Gelbliche Blättchen. Die wäßrige Lösung gibt mit CO_2 quantitativ 2-Oxy-3-jod-pyridin. Schwach gelbe Kristalle. Schmp. 182°.

0,1568 g Sbst.: 0,1562 g CO_2 ; 0,0278 g H_2O . — 0,3442 g Sbst.: 14,75 cm³ H_2SO_4 . — 0,2137 g Sbst.: 0,2267 g AgJ.

$\text{C}_5\text{H}_4\text{ONJ}$. Ber.: C 27,15; H 1,81; N 6,33; J 57,47.

Gef.: C 27,17; H 1,98; N 6,03; J 57,37.

N-Methyl-3-jod-2-pyridon (Nadeln, Schmp. 66—67°, leicht löslich in Wasser, Alkohol, Benzol, Äther, am Licht Verfärbung) wurde in 85%iger Ausbeute erhalten durch 2stündiges Kochen von 11 g 2-Oxy-3-jod-pyridin, 3 g KOH, 50 cm³ Äthanol, 7,1 g CH_3J , Filtrieren, zur Trockne Dampfen, Auskochen mit Benzol, Eindampfen, Umlösen aus Petroläther.

6,142 mg Sbst.: 0,303 cm³ N (23°, 755 mm).

$\text{C}_5\text{H}_6\text{ONJ}$. Ber.: N 5,95. Gef.: N 5,65.

3-Jod-2-pyridon-N-essigsäure (V).

(weiße Nadeln, bei 215° Zersetzung, am Licht Gelbfärbung) wurde in 50%iger Ausbeute erhalten aus 11 g 2-Oxy-3-jod-pyridin, 10 g NaOH, 85 cm³ Wasser, 10 g Monochloressigsäure, 2 g KJ, 5stündiges Kochen, Filtrieren, Ausfällen des nicht umgesetzten Jodpyridons mit CO_2 , Filtrieren, Ausfällen der Jodpyridon-N-essigsäure mit verd. H_2SO_4 , Umlösen aus Wasser.

0,2222 g Sbst.: 0,1862 g AgJ.

$\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_3\text{NJ}$. Ber.: J 45,52. Gef.: J 45,30.

3-Jod-4-oxy-pyridin (VI).

7,32 g 3-Amino-4-oxy-pyridin-monochlorhydrat in 50 cm³ Wasser und 5 cm³ konz. HCl gelöst, wurden mit 3,5 g NaNO_2 in 15 cm³ Wasser diazotiert, sodaun einer heißen Lösung von 25 g KJ in 40 cm³ Wasser zugefügt und mit etwas Kupferpulver auf dem Wasserbade turbiniert. Nach dem Filtrieren wird das 3-Jod-4-oxy-pyridin mit Soda gefällt und aus Wasser mit Tierkohle umkristallisiert. Ausbeute 4 g. Schmp. 303°. Schwer löslich in Wasser und in Alkohol.

0,1431 g Sbst.: 0,1414 g CO_2 ; 0,0258 g H_2O . — 7,399 mg Sbst.: 0,413 cm³ N (240°, 763 mm). — 0,2547 g Sbst.: 0,2727 g AgJ.

$\text{C}_5\text{H}_4\text{ONJ}$. Ber.: C 27,15; H 1,81; N 6,33; J 57,47.

Gef.: C 26,95; H 2,02; N 6,44; J 57,75.

2-Jod-3-oxy-pyridin (VII).

4,8 g 3-Oxy-pyridin wurden mit 7,6 g krist. Soda in 100 cm³ Wasser gelöst und tropfenweise mit einer Lösung von 14 g Jod und 14 g Kaliumjodid in 100 cm³ Wasser verrührt. Das nach weiterem halbstündigem Rühren abfiltrierte kristalline Reaktionsprodukt (7,5 g Rohausbeute) wurde kalt in verd.

Natronlauge gelöst, mit Tierkohle geschüttelt und nach dem Filtrieren mit Essigsäure gefällt. Aus Benzol große farblose Schuppen vom Schmp. 192°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, schwerer in Benzol. Aus siedendem Wasser umkristallisierbar.

0,1034 g Sbst.: 0,1091 g AgJ. — 3,45 mg Sbst.: 3,414 mg CO_2 ; 0,514 mg H_2O .

$\text{C}_5\text{H}_4\text{ONJ}$. Ber.: J 57,44; C 27,15; H 1,82.

Gef.: J 57,03; C 26,99; H 1,67.

Das Natriumsalz, hergestellt durch Lösen in verd. Natronlauge, fällt auf Zusatz von viel konz. Natronlauge kristallin aus und löst sich leicht in Wasser.

Dijod-3-oxy-pyridin (VIII).

4,8 g 3-Oxy-pyridin und 14,5 g krist. Soda, in 100 cm³ Wasser gelöst, wurden unter Rückfluß siedend tropfenweise mit einer Lösung von 26 g Jod und 26 g Kaliumjodid in 50 cm³ Wasser verrührt. Während das Jod verbraucht wird, entsteht ein geringer Niederschlag, dessen Menge beim Ansäuern mit schwefliger Säure zunimmt. Der Niederschlag wurde in 100 cm³ 2%iger Natronlauge aufgenommen, wobei ein kleiner Rückstand blieb, der nicht untersucht wurde. Aus dem Filtrat ließ sich mit Essigsäure das 2,6-Dijod-3-oxy-pyridin ausscheiden, das zunächst aus 75%igem Methanol, dann aus Benzin umkristallisiert wurde. Farblose, allmählich gelb werdende Nadeln, löslich in Äther, Alkohol, Chloroform und in Soda. Schmp. 198°, Ausbeute 16 g, entsprechend 92% d. Th.

7,325 mg Sbst.: 0,2656 cm³ N (19°, 757 mm). — 0,1590 g Sbst.: 0,2146 g AgJ.

$\text{C}_5\text{H}_3\text{ONJ}_2$. Ber.: N 4,04; J 73,18.

Gef.: N 4,22; J 72,96.

Das eine Jodatome befindet sich in 2-Stellung. Die Stellung des zweiten Jodatoms ist fraglich.

Trijod-3-oxy-pyridin.

Die Mutterlaugen des ausgefallenen 2,6-Dijod-3-oxy-pyridins wurden zur Trockne gedampft. Der Rückstand gab bei mehrmaligem Umlösen aus wäßrigem Methanol 0,8 g farblose Nadelchen von charakteristischem Geruch. Schmp. 156—157°.

79,25 mg Sbst.: 1,80 cm³ N (22°, 763 mm). — 0,1801 g Sbst.: 0,2668 g AgJ.

$\text{C}_5\text{H}_2\text{ONJ}_3$. Ber.: N 2,95; J 80,54.

Gef.: N 2,64; J 80,08.

Über die Stellung von 2 Jodatomen gilt das oben beim Dijod-3-oxy-pyridin Gesagte. Auch die Stellung des dritten Jodatoms ist zweifelhaft. [A. 44.]

Untersuchungen an TiO_2 -Hydrosolen.

Von Prof. Dr. R. WINTGEN und Dr. K. LINS¹⁾.

(Eingeg. 6. Juni 1935.)

Aus dem Institut für Physikalische Chemie und Kolloidchemie an der Universität Köln.

Zur Herstellung von einigermaßen stabilen, konzentrierten und reinen, d. h. von Fremdstoffen möglichst freien TiO_2 -Solen erwiesen sich die Methode von *Graham*²⁾, bei der TiO_2 aus TiCl_4 -Lösung durch NaOH gefällt und durch HCl peptisiert wird, und die von *Wegelin*³⁾, nach der man TiO_2 möglichst fein zerreibt und dann aufschlämmt, als wenig geeignet. Nach *Graham* werden zu verdünnte, nach *Wegelin* zu grobkörnige und daher instabile Sole erhalten; auch ein Ersatz des TiO_2 bei der Methode nach *Wegelin* durch $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$ führte zu Teilchen von immerhin noch rund 130 m μ Durchmesser. Wir erhielten unsere Sole durch Dialyse von 1—3%igen TiCl_4 -Lösungen⁴⁾ (verdünntere

Lösungen geben bei der Dialyse keine Niederschläge; bei konzentrierteren werden Niederschläge erhalten, die sich nicht mehr auflösen), wobei sich die folgende Arbeitsmethode bewährt hat:

30 g reinstes TiCl_4 werden tropfenweise unter starkem Umrühren zu 1 l Eiswasser hinzugegeben. Die entstandene klare 3%ige Lösung wird dann sofort in der Kälte der Dialyse unterworfen und die Dialyse bis zum Verschwinden der Chlorreaktion im Dialysierwasser fortgesetzt. Nach 14 bis 20 Tagen kann man auf diese Weise Sole gewinnen, die 10 g TiO_2 und 0,05 g Cl im Liter enthalten, entsprechend 1 Grammatom Cl auf 100 Grammatische Ti.

Tab. 1 enthält Angaben über so hergestellte Sole (Nr. 2 bis 7); zum Vergleich ist auch ein nach *Graham* gewonnenes Sol (Nr. 1) angeführt. m_1 und m_2 sind die Grammatische Ti und Cl im Liter Sol, Cl/Ti ist das atomare Verhältnis von Cl zu Ti, κ_s die bei 25° gemessene spezifische Leitfähigkeit. Sol 2 wurde nach mehrmonatigem Altern nochmals 5 Tage dialysiert (Sol 2a). Das sehr verschiedene Aussehen der Sole

¹⁾ Über Einzelheiten namentlich der Meßtechnik s. Dissertation *Lins*, Köln 1929.

²⁾ C. R. hebdom. Séances Acad. Sci., 59, 174 [1864].

³⁾ Kolloid-Z., 14, 65 [1914].

⁴⁾ Ähnlich verfahren auch S. K. Majumdar, J. Indian chem. Soc. 6, 357 [1929] u. W. A. Kargin, Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheskoi Shurnal. Sser. W. Shurnal fisitscheskoi Chimii] 4, 594 [1933]; Acta physicochim. U. R. S. S. 1, 64 [1934].

Tabelle 1.

So.	Ausgangslösung	Dialysier- dauer	m_1	m_2	Cl/Ti	$\kappa_s \cdot 10^3$	$\kappa_s/m_1 \cdot 10^3$	Aussehen in der Aufsicht	Aussehen in der Durchsicht
1	Salzsäure Lösung von TiO_2 , 1% ...	6 Wochen	0,02091	0,0063807	0,01868	0,07514	3,594	trüb	schwach trüb
2	TiCl_4 -Lösung, 1%	11 Tage	0,04632	0,01347	0,2908	4,962	100,6	klar	klar
2a	Sol 2	5 Tage	0,04432	0,007992	0,01828	0,1801	4,063	klar	klar
3	TiCl_4 -Lösung, 1%	12 Tage	0,04919	0,001288	0,02339	0,3439	0,691	trüb	klar
4	TiCl_4 -Lösung, 3%	20 Tage	0,1125	0,001465	0,01302	0,2143	1,909	klar	klar
5	TiCl_4 -Lösung, 3%	20 Tage	0,1186	0,004868	0,04065	0,9070	7,584	milchig-trüb	stark trüb
6	TiCl_4 -Lösung, 2%	14 Tage	0,08115	0,001256	0,01548	0,2556	3,148	trüb	klar
7	TiCl_4 -Lösung, 2%	14 Tage	0,06742	0,001898	0,02815	0,4203	6,244	trüb	klar

steht weder mit der Art ihrer Herstellung, noch mit ihrem relativen Chlorgehalt, noch mit der Höhe ihrer relativen Leitfähigkeit in einem erkennbaren Zusammenhang. Verschiedentlich war bei TiO_2 -Solen, die zu gleicher Zeit nebeneinander bei gleicher Temperatur im gleichen Raum unter Verwendung desselben Pergamentpapiertes und unter denselben Dialysierbedingungen hergestellt wurden, das eine Sol milchig-trübe, das andere dagegen fast wasserklar; man hat es also keineswegs in der Hand, trübe oder klare Sole zu erhalten⁵⁾.

Tabelle 2 enthält Einzelheiten über Sole (Nr. 8 bis 15), die durch Fällen von TiO_2 aus TiCl_4 -Lösung mit $\text{NH}_4(\text{OH})$

Tabelle 2.

Sol	dekantiert	Gehalt der Aufschlammung an TiO_2	m_1	m_2	$\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ (olummer)	$\kappa_s \cdot 10^3$	$\kappa_s/m_1 \cdot 10^3$
8	10 Tage	0,15%	0,01872	0,001872	10	0,2673	14,28
9	10 Tage	0,15%	0,01872	0,0007490	25	0,1252	6,688
10	4 Wochen	0,15%	0,01872	0,0003744	50	0,0755	4,033
11	4 Wochen	0,15%	0,01872	0,0001872	100	0,0475	2,588
12	10 Tage	0,3%	0,03745	0,0007490	50	0,1563	4,174
13	9 Tage	0,3%	0,03745	0,0003745	100	0,0700	1,869
14	9 Tage	0,3%	0,03745	0,0001872	200	0,0475	1,268
15	7 Tage	0,45%	0,05617	0,0005617	100	0,1510	2,688
16	9 Tage	0,15%	0,01872	0,0003740	$\text{TiO}_2/\text{Cl} \sim 5$	1,453	77,02

und Peptisation des Niederschlages mit NaOH erhalten wurden⁶⁾, wobei sich die folgende Arbeitsmethode als zweckmäßig erwies:

Man löst 40 g TiCl_4 in 20–40 l Wasser; die klare Lösung wird mit Ammoniak in geringem Überschuß versetzt, der abgesetzte Niederschlag in eine 10 l fassende Flasche aus Jenaer Glas mit Wasser übergspült und dann möglichst schnell hintereinander, am Tage drei bis viermal, ungeachtet der sich mehr oder weniger bildenden Trübungen, so lange dekantiert, bis die Leitfähigkeit des Dekantationswassers mehrere Male $5 \cdot 10^{-6}$ beträgt. Dann bestimmt man in der Aufschlammung den Gehalt an TiO_2 , gibt die gewünschte berechnete Menge kohlensäurefreier Natronlauge hinzu und erhitzt 2–3 h am Rückflußkühler über einer kleinen Flamme. Der Titansäureniederschlag wird dann ohne jeglichen Rückstand peptisiert.

Die Sole waren um so klarer, je mehr NaOH zur Peptisation verwendet wurde. Sol 16 wurde durch Peptisation mit verhältnismäßig viel HCl ($\text{TiO}_2:\text{HCl} = 1:5$) dargestellt⁷⁾ und war in Durchsicht und Aufsicht trübe. m_1 und m_2 sind die Molzahlen von TiO_2 und NaOH bzw. Cl je Liter Sol.

Für die im folgenden besprochenen Messungen wurden nur die Sole Nr. 2 bis 7 (Tabelle 1) verwandt, die ihrer Herstellung nach nur TiO_2 und HCl bzw. deren Ionen enthalten können.

Zur Analyse wurde der durch Eindampfen auf dem Wasserbade in einem Platintiegel aus 20 cm³ Sol gewonnene Trockenrückstand mit ungefähr der 20fachen Menge Kaliumpyrosulfat zur Schmelze gebracht und nach dem Erkalten in lauwarmem Wasser unter Zusatz von wenig Schwefelsäure gelöst. Mit Ammoniak wurde die Titansäure aus der klaren Lösung ausgefällt, durch ein weiches Filter filtriert und nach dem gründlichen Auswaschen mit heißem Wasser im Tiegel naß verascht,

vor dem Gebläse bis zur Gewichtskonstanz geglüht und als TiO_2 gewogen.

Zur Chlorbestimmung wurde auf den Hals eines kleinen Destillierkolbens aus Jenaer Glas ein kleines Trichterrohr mit Hahn angeschmolzen und seitlich in die Wandung des Kolbens ein Entlüftungsröhr ebenfalls mit Hahn. Beide Hähne wurden mit konz. Schwefelsäure gedichtet. In den Kolben gaben wir zur Analyse 50 cm³ Sol und einige cm³ konz. Natriumcarbonatlösung, destillierten rund 45 cm³ in eine mit etwas H_2O beschickte Vorlage und fügten dann zu dem breiigen Rückstand nachdem alles erkaltet war, vorsichtig tropfenweise eine Lösung von wenig Kaliumpyrosulfat in konz. Schwefelsäure durch den oberen Einfülltrichter hinzu und noch so viel konz. Schwefelsäure, bis der ganze Eindampfrückstand mit Flüssigkeit bedeckt war. Dann wurde das Ganze langsam erhitzt und endlich, nachdem im Augenblick des beginnenden Siedens Lösung eingetreten war, etwa 5 min in die Vorlage überdestilliert. Nach dem Erkalten leiteten wir noch Luft durch das seitliche Ansatzrohr, um

Reste von Salzsäure überzutreiben. In der Vorlage konnte dann das Chlor wie üblich als AgCl gravimetrisch bestimmt werden. Die Chlorbestimmung nach dieser Methode gab immer gut übereinstimmende Werte. So wurden in 50 cm³ Sol 7 0,0138 und 0,0134 g AgCl gefunden.

Für die Ermittlung des Baues der Kolloidteilchen wurde außer der bereits angegebenen spezifischen Leitfähigkeit der Sole κ_s noch die der Ultrafiltrate κ_i sowie die Wanderungsgeschwindigkeit u_m der Teilchen oder Micellionen bestimmt. Die Ultrafiltrate wurden nach Zsigmondy unter Verwendung von sorgfältig gewaschenen Kollodiumplanfiltern gewonnen. Zu jeder Ultrafiltration verwandten wir 350 cm³ Sol; das Ultrafiltrat wurde in Fraktionen zu je 20 cm³ aufgefangen und die Leitfähigkeit der einzelnen Fraktionen gemessen. Alle Ultrafiltrate waren ganz blank und zeigten keinen Tyndall-Kegel; der Eindampfrückstand von 50 cm³ Ultrafiltrat gab mit H_2SO_4 keine Gelbfärbung: das Ultrafiltrat und somit die intermicellare Flüssigkeit enthält also kein Titan⁸⁾, sondern nur HCl . Die für κ_i gemessenen Werte sind in Tabelle 3 nach steigenden Beträgen von Cl/Ti geordnet. Die Messung von u_m geschah nach der Methode der wandernden Grenze; als Überschichtungsflüssigkeit diente KCl -Lösung von der Leitfähigkeit des Sols. Die mit einem Ablesemikroskop ($3/200$ mm meßbar) beobachtete Grenze blieb im Kathodenraum, in dem auch keine Koagulation auftrat, vollkommen scharf. Die während der Meßdauer von 5 min konstante Wanderungsgeschwindigkeit spricht für die Zuverlässigkeit der Meßwerte, deren Genauigkeit für unsere weiteren Rechnungen ausreicht, da bei diesen u_m nur als additives Glied zu der mehr als doppelt so großen Wanderungsgeschwindigkeit der kompensierenden Cl -Ionen auftritt.

Damit sind alle Meßdaten zur Ermittlung der Zusammensetzung des Micelläquivalentes gegeben. Nach Kohlrausch setzt sich in einer ideal verdünnten, also von der

⁵⁾ v. Kargin (l. c.) erhielt in der Kälte in der Durchsicht schwach gelbe, in der Aufsicht schwach blau erscheinende Sole, in der Hitze milchig-weiße Sole.

⁶⁾ Vgl. v. Kargin (l. c.), N. Parravano u. V. Caglioti, Gazz. chim. ital. 64, 450 [1934].

⁷⁾ Vgl. S. M. Mehta u. O. Joseph, J. Indian chem. Soc. 10, 177 [1933], sowie N. Parravano u. V. Caglioti (l. c.).

⁸⁾ Auch H. Freundlich u. W. Kroß, Kolloid-Z. 52, 37 [1930], fanden in den von ihnen untersuchten hochkonzentrierten technischen TiO_2 -Solen keine Titanionen im Dispersionsmittel. In dieser Arbeit auch Zusammenstellung der älteren Literatur.

Wirkung interionischer Kräfte freien Lösung starker Elektrolyte die spezifische Leitfähigkeit additiv zusammen aus der Äquivalentkonzentration und Wanderungsgeschwindigkeit der einzelnen Ionen bzw. aus der Äquivalentkonzentration und dem Grenzwert der Äquivalentleitfähigkeit der

Tabelle 3.

Sol	4	6	2 a	3	7	5	nach Grahn
$\kappa_s \cdot 10^3$	0,1479	0,1897	0,1444	0,2840	0,3505	0,8242	0,04728
$\kappa_m \cdot 10^3$	0,0614	0,0659	0,0357	0,0599	0,0908	0,0828	0,02786
u_m	30,83	28,66	29,30	30,4	27,36	28,23	27,36
$[\text{Cl}_i]$	0,0003501	0,000449	0,000342	0,0003722	0,0008293	0,001952	0,0001119
$[\text{Cl}_k]$	0,0006217	0,0006324	0,0003406	0,0005656	0,0004783	0,0007985	0,0002707
$[\text{Cl}_e]$	0,0004902	0,0001750	0,0001262	0,000061	0,0003909	0,002118	0,0000081
% Cl_i	23,91	35,74	42,30	51,79	43,71	40,17	28,26
% Cl_k	42,64	50,34	42,10	43,51	35,74	16,41	69,29
% Cl_e	33,45	13,92	15,60	4,70	20,55	43,42	2,07
TiO_2	180,1	128,3	130,1	86,07	99,39	149,8	77,23
Cl_e	0,785	0,277	0,370	0,106	0,575	2,645	0,0297

einzelnen Elektrolyte. In unserm Falle, also bei den TiO_2 -Solen 2 bis 7, enthalten die Sole zwei Elektrolyte, erstens den micellaren Elektrolyten, bestehend aus den positiv aufgeladenen Micellionen und den ihre Ladung kompensierenden Chlorionen und zweitens dem intermicellaren Elektrolyten, der, wie oben nachgewiesen, nur Salzsäure sein kann.

Bezeichnen wir die spezifische Leitfähigkeit des micellaren Anteils mit κ_m , so muß sein

$$\kappa_m = \kappa_s - \kappa_i$$

Durch die gemessenen Werte von κ_s und κ_i ist also auch κ_m gegeben. Für dies muß gelten

$$1000 \kappa_m = [\text{Cl}_k] \cdot (u_m + v_m)$$

u_m ist die gemessene Wanderungsgeschwindigkeit des Micellions und $v_m = 75,5$, die bekannte Wanderungsgeschwindigkeit des Chlorions. Damit ergibt sich

$$[\text{Cl}_k] = \frac{1000 \kappa_m}{u_m + 75,5} = u_m$$

wo $u_m = \text{Cl}_k$ die Konzentration der kompensierenden Chlorionen, somit auch die Äquivalentkonzentration der Micellionen oder, wie wir auch sagen können, die Normalität des Sols bedeutet.

Die Konzentration der intermicellaren Chlorionen ist entsprechend

$$[\text{Cl}_i] = \frac{1000 \kappa_i}{u_i + v_{\text{Cl}}} = \frac{1000 \kappa_i}{347 + 75,5}$$

Bei m_2 Grammatomen Cl im Liter Sol bleibt dann noch ein Betrag

$$[\text{Cl}_e] = m_2 - [\text{Cl}_k] - [\text{Cl}_i]$$

für in die Micellen eingeschlossene und mit diesen im elektrischen Feld zur Kathode wandernde Chlorionen übrig. Bei m_1 Molen TiO_2 im Liter Sol ist dann ferner

$$\text{TiO}_2 = \frac{m_1}{[\text{Cl}_k]}$$

die sogenannte Äquivalentaggregation, die Anzahl Moleküle TiO_2 in Teilchen, auf die eine von den vielen Ladungen des Teilchens entfällt, oder das elektrochemische Äquivalent der kolloiden Titansäure, gemessen in Molen bzw. in Molekülen TiO_2 .

Die Zahl der von einem elektrochemischen Äquivalent kolloider Titansäure eingeschlossenen Chlorionen beträgt dann

$$\text{Cl}_e = \frac{[\text{Cl}_e]}{[\text{Cl}_k]}$$

Tabelle 3 enthält die so berechneten Werte.

Bis jetzt ist TiO_2 und Cl_e , der Titansäure- und Chlorionengehalt eines Micelläquivalentes, bestimmt worden, es fehlt aber noch sein Wassergehalt. Zu diesem kann man auf folgendem Wege gelangen, der allerdings nur angenäherte Werte ergibt. Er liefert uns gleichzeitig den Radius und die Zahl der Teilchen im Liter Sol, die i. allg. durch Auszählen im Ultramikroskop bestimmt wird. Hier aber, wie so oft, versagt diese Methode. Denn alle Sole zeigten im Ultramikroskop auch bei starker Verdünnung neben sichtbaren Teilchen einen unauflösbaren Amikronenkegel⁹⁾. (Die Sole sind also auch nicht isodispers; dementsprechend können auch die meisten der vorher über den Baude Micell-

äquivalentes gemachten Angaben nur als Mittelwerte gelten.) Nach v. Smoluchowski ist für kugelförmige¹⁰⁾ Teilchen in genügend verdünnten Lösungen

$$\frac{\kappa_s - \kappa_o}{\kappa_o} = \frac{5}{2} \varphi \left[1 + \frac{1}{\kappa_o \tau_o r^2} \left(\frac{D_o \tau_o}{2 \pi} \right)^2 \right]; \quad (2)$$

κ_s und τ_o Zähigkeit von Sol und Dispersionsmittel

κ_o und D_o Spezifische Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonstante des Dispersionsmittels

ζ und r Elektrokinetisches Potential und Radius der Teilchen

φ Gesamtvolumen der Teilchen in cm^3 Sol

$$\zeta = \frac{6 \pi \tau_o \cdot u_m}{D_o}$$

in (2)

$$\frac{\kappa_s - \kappa_o}{\kappa_o} = \frac{5}{2} \varphi \left[1 + 9 \frac{\tau_o}{\kappa_o} \left(\frac{u_m}{r} \right)^2 \right]$$

Daraus wird unter Berücksichtigung, daß bei uns κ in reziproken Ohm und u_m als Äquivalentleitfähigkeit angegeben ist

$$\frac{\kappa_s - \kappa_o}{\kappa_o} = \frac{5}{2} \varphi \left[1 + 9,6647 \cdot 10^{-17} \frac{\tau_o}{\kappa_o} \left(\frac{u_m}{r} \right)^2 \right] \quad (3)$$

Setzt man zu einem Sol mit sehr geringem Elektrolytgehalt in der intermicellaren Flüssigkeit verschiedene, nur kleine Mengen einer verdünnten Lösung eines indifferenten Elektrolyten, in unsern Falle immer zu je 45 cm^3 Sol 5 cm^3 einer höchstens $\frac{1}{100}$ -KCl-Lösung, so kann stets

$$\tau_o = 8,95 \cdot 10^{-3}$$

gleich der Zähigkeit des Wassers gesetzt werden. (Meßtemperatur hier wie überall $25,0^\circ$.)

κ_o ergibt sich mit den gemessenen, aus Tabelle 4 zu entnehmenden κ_{SM} -Werten für die spezifische Leitfähigkeit der Mischung und κ_m , der spezifischen Leitfähigkeit des micellaren Anteils nach Tabelle 3 zu

$$\kappa_o = \kappa_{\text{SM}} - \kappa_m$$

In Tabelle 4 findet sich auch u_{SM} , die für jede Mischung gemessene Wanderungsgeschwindigkeit des Micellions, sowie unter KCl der Zusatz an Kaliumchlorid in Milliäquivalenten pro Liter Mischung. Ferner ist in (3) zu setzen statt φ der Ausdruck

⁹⁾ Die von Freundlich u. W. Kroß (l. c.) untersuchten Sole waren offenbar völlig optisch auflösbar.

¹⁰⁾ Freundlich u. W. Kroß (l. c.) finden im Ultramikroskop bei den Teilchen ihrer Sole keine Andeutung für Abweichung von der Kugelgestalt, schließen aber auf eine derartige Abweichung aus dem merklichen Wert für die Depolarisation des Tyndalllichtes und aus einer schwach positiven Strömungsdoppelbrechung bei den sehr konzentrierten Solen.

$$\frac{\varphi}{v} = \frac{45}{50}$$

wo v die durch den Elektrolytzusatz hervorgerufene Verdünnung des Sols bedeutet. Führt man noch statt η und τ_0 die ihnen entsprechenden, mit dem Viscosimeter unmittelbar gemessenen Auslaufzeiten für Sol und Wasser τ_s und $\tau_0 = 342,5$ ein, so hat man, da

$$\frac{\eta_s - \tau_0}{\tau_0} = \frac{\tau_s - \tau_0}{\tau_0}$$

schließlich

$$\frac{4}{9} \frac{\tau_s - \tau_0}{\tau_0} = \varphi + 8,6499 \cdot 10^{-19} \frac{\varphi}{r^2} \frac{u_{\text{mm}}^2}{x_0} \quad (4)$$

Die Werte $\frac{4}{9} \frac{\tau_s - \tau_0}{\tau_0}$ und $\frac{u_{\text{mm}}^2}{x_0}$ sind also voneinander linear

abhängig und die Konstanten φ und $8,6499 \cdot 10^{-19} \frac{\varphi}{r^2}$ lassen sich für jedes Sol, wenn auch ziemlich roh, bestimmen, noch am zuverlässigsten durch Ausgleich. Aus der zweiten Konstante erhält man mit Hilfe der ersten auch r , den Teilchenradius. Die rückläufig berechneten Werte von τ_s zeigen, wie gut sich mit diesen Konstanten die Messungen erfassen lassen. Zieht man nun von 1000 φ , dem Gesamtvolumen der Teilchen in einem Liter Sol, das Volumen des in einem Liter Sol enthaltenen TiO_2 ab, so erhält man das Volumen und Gewicht des in den Teilchen enthaltenen Wassers, wobei in erster Annäherung zwischen chemisch

Tabelle 4.

Versuch	KCl	$\tau_{\text{sol}} \cdot 10^3$	$\tau_{\text{H}_2\text{O}}$	gem.	ber.	$\varphi \cdot 10^4$	r	H_2O
Sol 4	1	0,2	0,1971	31,84	418,2	417,9		
	2	0,5	0,2268	30,49	403,9	404,6	2,97	17,1 $\mu\mu$
	3	0,8	0,2601	29,34	395,5	395,5		2450
Sol 0	1	0,2	0,2428	28,50	364,0	361,1		
	2	0,5	0,2781	27,96	362,3	362,2	1,48	21,2 $\mu\mu$
	3	0,8	0,2977	27,47	361,0	361,1		1165
Sol 2 a	1	0,1	0,1871	28,95	351,2	351,2		
	2	0,25	0,2019	28,58	350,6	350,6	0,490	19,2 $\mu\mu$
	3	0,4	0,2179	27,98	350,1	350,1		663
Sol 3	1	0,1	0,2506	30,30	349,2	349,1		
	2	0,5	0,3011	29,72	347,9	348,1	0,224	11,9 $\mu\mu$
	3	0,8	0,3454	29,33	347,5	347,4		129
Sol 7	1	0,1	0,3496	27,21	354,3	354,3		
	2	0,5	0,4087	26,83	353,2	353,2	0,787	15,5 $\mu\mu$
	3	1,0	0,4710	26,44	352,3	352,3		541
Sol 5	1	0,1	0,9768	27,98	355,5	355,4		
	2	0,3	1,007	27,40	354,9	355,0	0,979	10,3 $\mu\mu$
	3	1,0	1,106	26,82	354,4	354,4		524

gebundenem und physikalisch festgehaltenem Wasser kein Unterschied gemacht werden soll. Für die Zahl der Wassermoleküle in einem Äquivalent der Micellionen ergibt sich so in Tabelle 4

$$\text{H}_2\text{O} = \frac{1000 \varphi - \frac{m_1 \cdot M_{\text{TiO}_2}}{d_{\text{TiO}_2}}}{M_{\text{H}_2\text{O}} \cdot [\text{Cl}_k]} \cdot N$$

Hierin sind M und d Molekulargewicht und Dichte:

$$\begin{aligned} M_{\text{TiO}_2} &= 79,90 & d_{\text{TiO}_2} &= 4,26^{11)} \\ M_{\text{H}_2\text{O}} &= 18,02 & N &= 6,06 \cdot 10^{23} \end{aligned}$$

¹¹⁾ H. Freundlich u. W. Kroß (l. c.) finden bei ihren hochkonzentrierten technischen Solen für die scheinbare Dichte des kolloiden TiO_2 den Wert 4,77.

Damit ist die Zusammensetzung des Micelläquivalentes festgelegt, wobei, wie nochmals betont, die für den Wassergehalt berechneten Werte nur ungefähr richtig sein können. Aus φ und dem Teilchenradius r folgt die Zahl der Teilchen im Liter Sol

$$t = \frac{1000 \varphi}{\frac{4}{3} r^3 \pi}$$

und daraus für die Ladung eines Teilchens

$$Q = \frac{[\text{Cl}_k] \cdot N}{t}$$

Die so berechneten Werte (Tabelle 5) sind natürlich ebenfalls recht ungenau. Für die Moleküle TiO_2 , H_2O und Atome Cl in einer Micelle folgt dann

$$\text{TiO}_2^* = \text{TiO}_2 \cdot Q$$

$$\text{Cl}_k^* = \text{Cl}_k \cdot Q$$

$$\text{H}_2\text{O}^* = \text{H}_2\text{O} \cdot Q$$

Tabelle 5.

Sol	$t \cdot 10^{-17}$	$Q \cdot 10^{-4}$	$\text{TiO}_2^* \cdot 10^{-4}$	$\text{Cl}_k^* \cdot 10^{-4}$	$\text{H}_2\text{O}^* \cdot 10^{-4}$	$\frac{\text{H}_2\text{O}^*}{\text{TiO}_2^*}$
4.....	14,2	2,7	48	2,1	6,5	13,6
6.....	3,7	10,3	128	2,8	12,0	9,4
2 a.....	1,7	12,5	162	4,6	8,3	5,1
3.....	3,2	10,9	94	1,2	1,4	1,5
7.....	5,0	8,2	83	4,7	4,4	5,4
5.....	21,3	2,3	34	6,0	1,2	3,5

Ebenso wie das Aussehen der Sole stehen auch Zahl, Ladung und Zusammensetzung der Teilchen in keinem überall deutlichen Zusammenhang mit der Art ihrer Herstellung. Eine Sonderstellung nehmen die beiden unter gleichen Bedingungen gewonnenen Sole 4 und 5 ein; sie sind aus der konzentriertesten, 3%igen TiCl_4 -Lösung hergestellt und am längsten dialysiert. Gerade bei diesen Solen ist auch die Zahl der TiO_2 -Moleküle in einem Teilchen und die Ladung am kleinsten. Beide Sole aber zeigen ein ganz verschiedenes Aussehen. Nach Tabelle 1 ist in der Aufsicht und Durchsicht Sol 4 vollkommen klar, Sol 5 von allen Solen am trübsten. Als Erklärung hierfür wird man, da beide Sole ungefähr die gleiche Anzahl TiO_2 -Moleküle im Teilchen enthalten, an einen verschiedenen Wassergehalt der Teilchen denken. In der Tat enthalten, wie Tabelle 5 in den Werten H_2O^* zeigt, die Teilchen des blanken Sols 4 rund viermal soviel Moleküle H_2O auf ein Molekül TiO_2 wie die Teilchen des trüben Sols 5.

Darüber hinaus noch weitere Schlüsse zu ziehen und noch nach sonstigen Zusammenhängen zu suchen, scheint uns bei der Unsicherheit der Werte und dem gleichzeitigen Ineinandergreifen so vieler sich gegenseitig beeinflussender Faktoren vor der Hand noch zu gewagt. Immerhin sei bemerkt, daß die nach der von A. Gyemant¹²⁾ hergeleiteten Beziehung aus Teilchenradius und ζ -Potential berechnete Ladung der Teilchen nur bei Sol 5 mit dem gefundenen Wert gut übereinstimmt ($2,4 \cdot 10^2$ statt $2,3 \cdot 10^2$), sonst aber überall, wenn auch in der richtigen Größenordnung, so doch kleiner ausfällt.

[A. 82.]

¹²⁾ Z. Physik 17, 190 (1923) u. A. Gyemant: Grundzüge der Kolloidphysik vom Standpunkte des Gleichgewichts, Braunschweig, 1925.

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

Prof. Dr. Dr.-Ing. e. h. Alfred Stock, Leiter des Chemischen Instituts an der Technischen Hochschule Karlsruhe, Präsident der Deutschen Chemischen Gesellschaft, Ehrenmitglied des Vereins Deutscher Chemiker, feierte am 16. Juli 1936 seinen 60. Geburtstag. Aus diesem Anlaß sind ihm aus dem Kreise seiner Schüler heraus die Aufsätze dieses Heftes gewidmet.

Ehrungen anläßlich des Reichstreffens der Deutschen Chemiker in München:

Prof. Dr. H. v. Euler-Chelpin, Stockholm, wurde die Ehrenmitgliedschaft des Vereins Deutscher Chemiker verliehen, Prof. Dr.-Ing. G. Hüttig, Prag, die Justus-Liebig-Denk-münze und

Dr. habil. R. Tschesche, Göttingen, der zum erstenmal ausgegebene C.-Duisberg-Gedächtnispreis.