

Über den Einfluss von einem polaren Stoff auf das Verhalten grob disperser Teilchen in apolaren organischen Flüssigkeiten.

Von Bun-ichi TAMAMUSHI und Shizuo TOMATSU.

(Eingegangen am 11. October, 1941.)

Die Sedimentation und Agglomeration in grob dispersen Systemen sind im allgemeinen recht verwickelte Vorgänge, die von einer grossen Zahl von Einflüssen abhängen.⁽¹⁾ Indessen ist die Erforschung dieser Vorgänge von besonderer Bedeutung in der Hinsicht, dass sie mit der technisch und wissenschaftlich wichtigen Fließeigenschaft (Thixotropie, Plastizität, Dilatanz, usw.) grob disperser Systeme in einem engen Zusammenhang stehen.

An den grob dispersen Systemen beobachtet man manchmal das sogenannte Sedimentationsvolumen (abgekürzt S.V.), d.h. das Volumen, das die sedimentierenden Teilchen in Flüssigkeit nach einiger Zeit schliesslich annehmen. Man hat bisweilen festgestellt, dass das Entstehen der thixotropen Eigenschaft eines grob dispersen Systems durch das grosse

(1) Vgl. z.B. A. v. Buzagh, *Kolloidik*, Dresden und Leipzig, (1936), 168.

Sedimentvolumen der Teilchen bedingt ist.⁽²⁾ In vielen hydrophoben Suspensionen, wie Bentonit in Elektrolytlösung, tritt aber hervor, dass es dabei auf dieselben Eigenschaften der Elektrolyte ankommt, die für die Koagulation, also für das Haften der Teilchen aneinander, massgebend sind.⁽³⁾ Sehr eingentümlich ist auch das Verhalten grob disperser Teilchen in organischen Flüssigkeiten, wo das S. V. eine allerdings sehr verwickelte Eigenschaft aufweist. Wenn man es aber einmal aufklärt, wird man wahrscheinlich die zur Zeit noch wenig durchsichtigen Beständigkeitsbedingungen in organischen Solen besser verstehen können.

Die Untersuchungen von Wo. Ostwald und Haller⁽⁴⁾ befassen sich mit dem S.V. einiger festen Stoffe (Alumina, Quarz, Graphit, Talkum) in verschiedenen organischen Flüssigkeiten, wobei gefunden wurde, dass die Sedimentvolumen in den organischen Flüssigkeiten grösser als im Wasser sind, weitgehend unabhängig von der Natur des festen Stoffes. Nach Buzagh⁽⁵⁾ ordnen sich die Flüssigkeiten in einer Reihenfolge, nämlich in der Reihe—Wasser, Äthyläther, Chloroform, Toluol, Benzol, Kohlenstofftetrachlorid—in der das S. V. der Quarzteilchen ansteigt. Nach den neuerdings von Akamatu⁽⁶⁾ angestellten Beobachtungen, weisen die polaren Teilchen wie Glas, ZnO, CaCO₃ grössere S.V. in apolaren Flüssigkeiten als in polaren Flüssigkeiten auf, während die unpolaren Teilchen wie Graphit, Kohle fast gleiche S.V. sowohl in apolaren als auch in polaren Flüssigkeiten zeigen. Es scheint jedenfalls, dass das S.V. und die damit zusammenhängenden Eigenschaften von der Polarität von festen Stoffen sowie von Flüssigkeiten stark beeinflusst werden.

Nun haben Harkins und Mitarbeiter⁽⁷⁾ festgestellt, dass die Flockung bzw. Sedimentvolumen der Pigmente (TiO₂ usw.) in organischen Flüssigkeiten durch die Adsorptionsschicht von einem fremden Stoffe wie Wasser und Ölsäure weitgehend verändert werden, und zwar wirkt Ölsäure die Teilchen dispergierend und das S.V. verkleinernd, dagegen Wasser die Teilchen agglomerierend und das S.V. vergrössernd. Inzwischen wurden neulich von Bloomquist und Schutt⁽⁸⁾ sehr bedeutende Beobachtungen durchgeführt, wonach die S.V. der Glasperlen (kugelförmige Glasperlen hergestellt nach Buzagh) in organischen Flüssigkeiten durch die Trockenheit des Systems stark beeinflusst werden. Die Ergebnisse der Arbeit werden folgendermassen zusammengefasst: 1) Die S. V. der Glasperlen in Wasser sowie in mit Wasser mischbaren organischen Flüssigkeiten zeigen Minimalwerte, die der engstmöglichen Teilchenpackung entsprechen. 2) In mit Wasser sich kaum vertragenden Flüssigkeiten sind die S.V. gering, wenn das System rein und trocken ist und kommen dem Minimalwert nahe, wenn die Trockenheit des Systems gesteigert wird. 3) In mit Wasser gestättigten Flüssigkeiten ergeben sich grössere S.V.,

(2) H. Freundlich, *Thixotropy*, Paris, (1935), 17.

(3) H. Freundlich, O. Schmidt und G. Lindau, *Kolloid-Beihefte*, **36** (1932), 43; B. Tamamushi, dieses Bulletin, **13** (1938), 234.

(4) Wo. Ostwald und W. Haller, *Kolloid-Beihefte*, **29** (1929), 354.

(5) A. v. Buzagh, *Kolloid-Beihefte*, **32** (1930), 114.

(6) H. Akamatu, dieses Bulletin, **13** (1938), 456.

(7) W. D. Harkins and D. M. Gans, *J. Phys. Chem.*, **36** (1932), 86; L. W. Ryan, W. D. Harkins and D. M. Gans, *Ind. Eng. Chem.*, **24** (1932), 1288.

(8) C. R. Bloomquist und R. S. Schutt, *Ind. Eng. Chem.*, **32** (1940), 827.

und bei niedrigerer Wasserkonzentration hängen die Einflüsse von der Natur der Flüssigkeit ab.

Alle diese Beobachtungen weisen darauf hin, dass das Vorhandensein der Adsorptionsschicht des Wassers in den Vorgängen der Sedimentation und Agglomeration grob disperser Teilchen in organischen Flüssigkeiten eine entscheidende Rolle spielt.

Die Suspensions von Quarzteilchen oder Stärke in einer dipollosen Flüssigkeit, Tetrachlorkohlenstoff oder Benzol, verhalten sich nun, wie zuerst von Freundlich und Mitarbeitern⁽⁹⁾ gefunden ist, thixotrop. Da die Thixotropie einer Suspension allgemein durch das grosse S.V. der Teilchen bedingt ist, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass die Thixotropie selbst durch das Vorhandensein von geringer Menge Wasser merklich beeinflusst wird, was in der Tat neulich von Kruyt und van Selms⁽¹⁰⁾, und unabhängig von uns bestätigt wurde, wie in der vorliegenden Arbeit beschrieben wird.

I. Zur Gewinnung der näheren Kenntnisse über solche eigentümliche Vorgänge in grob dispersen Systemen mit organischen Dispersionsmitteln, wurden im folgenden Beobachtungen angestellt einmal an dem System: Quarz-Tetrachlorkohlenstoff unter dem Zusatz von Wasser bzw. Fett-säuren, und dann an dem System: Stärke-Benzol oder Stärke-Dioxan unter dem Zusatz von Wasser, wobei wir das S.V. und die Sedimentierungszeit (abgekürzt S.Z.) beobachteten.

Das S.V. wurde durch die gewöhnliche Methode bestimmt, indem man die Suspensionen—1 g. Festkörper in 10 ccm Flüssigkeit—in kleine Messzylinder tat und das S.V. jeden Tag über Nacht nach Schüttelung ablas, bis der endgültige Wert erreicht war, während man die S.Z. durch die Messung der Zeit, in der die meisten Teilchen in der Suspension sedimentieren bis die obere Flüssigkeit klar wird, bestimmte.

Die hierzu verwendeten Quarzpulver wurden zuerst mit abs. Alkohol und Benzol gewaschen und dann auf 110°C getrocknet: die Pulver der Kartoffelstärke (*amylum solani*) wurden auch gleicherweise behandelt: sie wurden auf konz. H₂SO₄ aufbewahrt. Die organischen Flüssigkeiten: Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Dioxan wurden durch geeignete Methoden rein dargestellt. Der Einfluss von Luftfeuchtigkeit wurde achtsam ausgeschlossen.

Die Ergebnisse der Beobachtungen an dem System: Quarz-CCl₄ werden in Tabellen 1–3 zusammengefasst.

Tabelle 1. Quarz-Tetrachlorkohlenstoff-System:
Einfluss von Palmitinsäure.

Konzentration d. Palmitinsäure (10 ⁻⁴ Mol/l. L.)	Sediment- Volumen (ccm/g.)	Sedimentierungs- zeit (Min.) (Sek.)	50%-Suspension
0	1.07	2 30	unbeständig
0.25	1.05	4 5	"
0.50	1.05	4 10	"
1.00	0.95	7 0	unbeständiger
2.00	0.95	7 30	"

(9) H. Freundlich und H. L. Röder, *Trans. Faraday Soc.*, **34** (1938), 308.

(10) H. R. Kruyt und F. G. van Selms, *Proc. Acad. Amsterdam*, **43** (1940), 1171.

Tabelle 2. Quarz- CCl_4 -System: Einfluss von homologen Fettsäure.

Fettsäure ($2 \cdot 10^{-3}$ Mol/i.L.)	Sedimentvolumen (ccm/g.)	relative Sedimentierungszeit
rein (ohne Fett-säure)	1.07	1.0
Essigsäure	1.05	1.3
Buttersäure	1.04	1.8
Capronsäure	1.03	3.0
Nonylsäure	—	3.5
Laurinsäure	—	4.3
Palmitinsäure	1.00	6.0

Tabelle 3. Quarz- CCl_4 -System: Einfluss von Wasser.

	Sedimentvolumen (ccm/g.)	relative Sedimentierungszeit	55%-Suspension
Trocken	1.07	1.0	unbesändig (dilatant)
Nass	1.20	0.3	mehr oder weniger beständig (thixotrop)

Wie man aus Tabelle 1 sieht, tritt der Einfluss der Palmitinsäure auf das S.V. bzw. die S.Z. schon bei einer Konzentration von $1 \cdot 10^{-3}$ Mol. i.L. merklich hervor, und zwar in der Weise, das S.V. zu verkleinern und die S.Z. zu vergrössern. Palmitinsäure wirkt also die Teilchen dispergierend. Die 50%-Suspension von Quarz in reinem CCl_4 gibt eine feste Masse, die aber nicht stabil ist; es tritt dabei leicht Dilatanz auf. Die Suspension wird unter Zusatz von Palmitinsäure noch instabiler.

Tabelle 2 zeigt wie die homologen Fettsäuren in gleicher Konzentration das S.V. bzw. die S.Z. der Quarzteilchen beeinflussen, wobei man sieht, dass der die Teilchen dispergierende Effekt mit der Molekulargrösse ansteigt.

Nun ist der Einfluss des Wassers sehr bedeutend. Die nassen Quarzteilchen, die man im voraus bei Zimmertemperatur auf Wasserdampf aufbewahrt hat, zeigen grössere S.V. und dementsprechend kleinere S.Z. Die 55%-Suspension von den nassen Stärkepulvern gibt ein mehr oder weniger stabiles thixotropes System, dagegen ist die 55%-Suspension von den getrockneten Pulvern instabil.

II. Die Beobachtungen wurden nächstens mit dem System: Stärke-Benzol unter Zusatz von Wasser durchgeführt. Man setzt im voraus eine gewogene Menge (1 g.) von den getrockneten Stärkepulvern in Gefässen mit H_2SO_4 -Wasser Gemisch in verschiedenen Mischungsverhältnissen und nach 3 Tagen bestimmte man durch Wägung den Wassergehalt, der von

Stärke aufgesaugt wurde. Die auf diese Weise vorbehandelten Stärkepulver liess man dann mit 10 ccm Benzol in Messzylindern suspendieren, darauf wurden das S.V. und die S.Z. gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 4. Stärke-Benzol-System: Einfluss von Wasser.

Wassergehalt (g./g. Stärke)	Sedimentvolumen (ccm/g. Stärke)	Sedimentierungs- zeit (Min.)	Thixotrope Suspension (% Stärke)
0.00	1.2	2	59
0.09	1.4		
0.14	1.9	1	
0.18	3.0	30	
0.22	4.5		40
0.25	5.0		
0.26	5.4		
0.28	5.8	30	
0.35	—		33

Man sieht hieraus, dass sich das S.V. mit dem Wassergehalt merklich vergrössert, dementsprechend die S.Z. sinkt. Im System mit grösserem Wassergehalt quellen die Teilchen sehr stark auf, sodass sie eine weiche elastische Masse bilden. Interessant ist der Vorgang, dass dabei sogenannte chromatische Zerstreuung in Erscheinung tritt, was von Herrn Sato in unserem Laboratorium näher untersucht wurde, worüber in folgender Mitteilung berichtet wird.

Dass das S.V. hierbei mit dem sich vergössernden Wassergehalt stark ansteigt, deutet darauf hin, dass die nassen Stärkepulver in Benzol durch Aufnahme von Benzol aufquellen. In welcher Weise die Aufnahme des Benzols durch Stärke nach ihrem Wassergehalt veränderlich ist, wird von den in Tabelle 5 gezeigten Angaben illustriert.

Tabelle 5. Benzol-Aufnahme der Stärke.

Wassergehalt (g./g. Stärke)	Benzol-Aufnahme (ccm/g. Stärke)
0.00	0.34
0.09	0.35
0.14	—
0.18	0.5
0.22	0.58
0.25	0.68
0.26	0.68
0.28	0.70
0.35	0.71

Die Benzolaufnahme durch die Stärkepulver wurde mittels dem von Freundlich, Lindau und Schmidt⁽³⁾ angegebenen Apparat gemessen. Die Aufnahme des Benzols durch Stärke vergrössert sich tatsächlich bedeutend mit dem Wassergehalt.

Mit den getrockneten Stärkepulvern erhält man ein mehr oder weniger stabiles thixotropes Sol erst bei der Konzentration von 59% Stärke in Benzol, während die Suspensionen mit genügend nassen Stärkepulvern bei noch geringeren Konzentrationen thixotrop sind.

III. Die nächsten Versuche befassen sich mit dem System: Stärke-Dioxan unter Zusatz von Wasser. Dieses System ist deshalb interessant zu untersuchen, weil Dioxan trotz seinen unpolaren Charakters, mit Wasser in willkürlichen Verhältnissen vertragbar ist. Tabelle 6 gibt die Ergebnisse an.

Tabelle 6. Stärke-Dioxan-System: Einfluss von Wasser.

Zusammensetzung (Dioxan : Wasser)	Sedimentvolumen (ccm/g. Stärke)	Sedimentierungszeit (Min.)	Dichte	Thixotrope Suspension (% Stärke)
100 : 0	1.25	25	1.0333	62
98 : 2	1.45	10	1.0361	60
94 : 6	1.72	8	1.0376	58
90 : 10	2.00	7	1.0406	59
80 : 20	1.95	25	1.0414	—
60 : 40	1.60	90	1.0410	—
40 : 60	1.60	75	1.0371	—
20 : 80	1.70	75	1.0212	—
0 : 100	1.75	60	1.0111	dilatant

Bemerkenswert ist hier, dass das S.V. einmal mit dem ansteigenden Wassergehalt anwächst, dann sinkt und schliesslich wieder ansteigt, dementsprechend die S.Z. einmal sinkt, dann steigt, und schliesslich wieder sinkt. Dieses Sachverhältnis wird ausserdem in Fig. 1 deutlich gemacht.

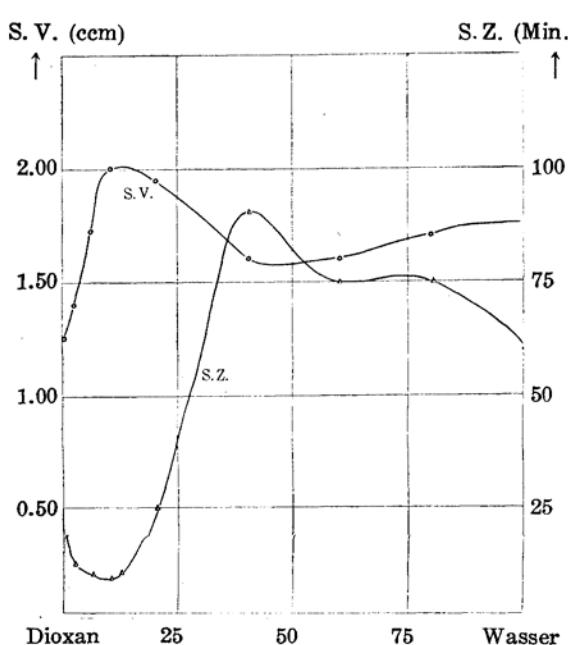


Fig. 1.

Das anfängliche Ansteigen von dem S.V. bzw. das Absinken von der S.Z. ist analog dem Stärke-Benzol System und der Teilchen agglomerierenden Wirkung des Wassers zuzuschreiben. Wie aber das Maximum vom S.V. bzw. Minimum von der S.Z. zustande kommt, lässt sich nicht ohne weiteres verstehen. Damit hängt wahrscheinlich die Änderung der Dichte der Dioxan-Wasser-Gemische zusammen, die, wie Tabelle 6 zeigt, bei der Zusammensetzung von etwa 80%-Dioxan auch ein Maximum darstellt.

Die 62%-Stärke-Suspension in reinem Dioxan verhält sich thixotrop; das thixotrope Verhalten tritt

bei dem Zusatz von geringer Menge Wasser noch günstiger auf, was dem Ansteigen des S.V. der Teilchen entspricht. Es tritt aber hierbei in allen Fällen die Synärese auf. Bei Zusatz von grösserer Menge Wasser verlieren die Suspensionen wieder die Stabilität und zwar verhält sich die Suspensionen in reinem Wasser nicht mehr thixotrop sondern dilatant.

IV. Im System: Quarz- CCl_4 , scheint der Effekt der Fettsäuren, wie bereits Harkins und Gans⁽⁷⁾ darauf aufmerksam gemacht haben, durch die monomolekulare Adsorptionsschicht zur Wirkung zu kommen. Auch in den vorliegenden Versuchen wurden in der Tat die Grenzkonzentrationen der Fettsäuren, bei denen ein merklicher Effekt auf das S.V. bzw. die S.Z. hervortritt, so gering gefunden, dass sie nicht grösser sind als der Konzentrationen, die der monomolekularen Adsorptionsschicht entsprechen.

Die Kenntnisse über die von Teilchen aufgenommene Menge des Wassers wären auch nutzbar für die Aufklärung des Mechanismus der Erscheinung; die Bestimmung des adsorbierten Wassers ist aber gewöhnlich nicht leicht durchzuführen. Die Bestimmung von Wassergehalten durch die Messung der Dielektrizitätskonstanten (abgekürzt DK)⁽¹¹⁾ wird jedoch gerade hierzu anwendbar, wenn man insbesondere das System Dioxan-Wasser betrachtet. Mit Hilfe dieser Methode haben wir versucht die adsorbierte Wassermenge durch Quarz bzw. Stärke in Dioxan-Wasser-Gemischen zu bestimmen in der Weise, wie im folgenden beschrieben wird. Man bestimmte im voraus die DK der Dioxan-Wasser-Gemische von bekannten Zusammensetzungen, woraus man eine geradlinige Beziehung zwischen der DK und der Zusammensetzung erhielt, wie in Tabelle 7 und in Fig. 2 gezeigt ist. Man bereitete dann die Dioxan-Wasser-Gemische

Tabelle 7. Dielektrizitätskonstante der Dioxan-Wasser-Gemische.

Wassergehalt (%)	DK
0	2.281
2.30	2.866
4.14	3.454
6.12	4.132
6.65	4.269
8.09	4.848
8.73	5.004
11.15	5.783

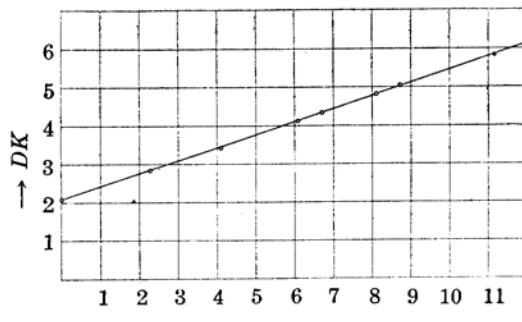


Fig. 2.

von willkürlichen Zusammensetzungen, in denen man Quarz bzw. Stärke suspendierte, stark schüttelte, und die DK der Lösung vor und nach der Adsorption bestimmte. Durch Interpolierung in der oben erhaltenen Linie bestimmte man die Differenz in Zusammensetzungen vor und nach der Adsorption, woraus sich die aufgenommene Wassermenge, wie in Tabelle 8 gezeigt ist, ergab.

(11) Vgl. L. Ebert, *Z. Angew. Chem.*, **47** (1934), 305; R. Büll, *Z. V. D. I.*, **79** (1935), 133.

Tabelle 8. Dielektrische Bestimmung adsorbiert Wassermenge.

	Zusammensetzung der Lösung (% Wasser)	D K der Lösung im Adsorptions- Gleichgewicht	Adsorbierte Wasser (Millimol/g.)	Zahl der Wasser- moleküle pro Teilchen
Quarz	2.55	2.766	0.3	$\approx 10^{12}$
	6.03	3.984	0.2	
Stärke	2.48	2.732	4.1	$\approx 2 \cdot 10^{13}$
	4.29	3.302	4.3	
	6.22	3.761	5.1	
	8.16	4.427	5.1	

Verteilt man diese Wassermenge auf je ein Teilchen des festen Körpers, dessen Radius als eine Kugel betrachtet, im Mittel als 10μ gesetzt ist, so erhält man die Zahl der zu einem Teilchen gebundenen Wassermoleküle, die auch in der Tabelle angegeben ist. 10^{10} Wassermoleküle bilden schon eine monomolekulare Adsorptionsschicht um die Teilchen, sodass die oben erhaltenen Zahlen eher einer multimolekularen Adsorptionsschicht entsprechen. Hier spielen also dickere Lyosphären eine Rolle. Die Methode der Messung der Dielektrizitätskonstante ist für die Bestimmung der Wasseradsorption von Quarz oder von Stärke in Benzol- bzw. Tetrachlorkohlenstoff-Lösungen nicht mit Sicherheit anzuwenden, da die Löslichkeit des Wassers in diesen Lösungsmitteln sehr beschränkt ist.

Zusammenfassung.

Die Sedimentation und Agglomeration grob disperter Teilchen in apolaren organischen Flüssigkeiten — Quarz in Tetrachlorkohlenstoff, Stärke in Benzol bzw. Dioxan — wurden bei Zusatz von einem polaren Stoff wie Fettsäure oder Wasser untersucht, unter besonderer Berücksichtigung des möglichen Zusammenhangs zwischen diesen Vorgängen und den Fließeigenschaften, insbesondere Thixotropie und Dilatanz der Suspensionen.

Im System: Quarz in CCl_4 wirkt eine geringe Menge von Palmitinsäure oder anderen Fettsäuren die Teilchen dispergierend, indem sie das Sedimentvolumen verkleinert und die Sedimentierungszeit vergrößert; dagegen wirkt Wasser die Teilchen agglomerierend, indem es das Sedimentvolumen vergrößert und die Sedimentierungszeit verkleinert. Eine instabile Suspension mit getrockneten Quarzpulvern wird bei Zusatz von geringer Menge Wasser mehr oder weniger stabiler und thixotrop.

Im System: Stärke in Benzol ist Einwirkung vom zugesetzten Wasser sehr bedeutend, wobei das Sedimentvolumen mit dem Wassergehalt allmählich ansteigt, während dabei die Sedimentierungszeit sinkt. Die Stärkepulver mit genügend grossem Wassergehalt quellen in Benzol stark auf, wobei die Benzol-Aufnahme von Stärke mit ihrem Wassergehalt anwächst. Die thixotrope Eigenschaft der Suspension wird allerdings durch Zusatz von Wasser begünstigt.

Das Sedimentvolumen und die Sedimentierungszeit der Stärke wurden in Gemischen von Dioxan und Wasser in verschiedenen Zusam-

mensetzungen beobachtet, wobei das Sedimentvolumen bei gewisser Zusammensetzung der Gemische (Dioxan 90: Wasser 10) ein Maximum aufweist, dementsprechend die Sedimentierungszeit dabei ein Minimum aufweist.

Die konzentrierten Suspensionen der Stärke in Dioxan-Wasser-Gemischen mit kleinerem Wassergehalt verhalten sich thixotrop, dagegen verhalten sich die Suspensionen mit grösserem Wassergehalt nicht mehr thixotrop, sondern dilatant.

Zur Bestimmung der adsorbierten Menge des Wassers an den festen Teilchen wurde die Messung der Dielektrizitätskonstante angewandt, die aber vorläufig nur an den Systemen mit Dioxan als Dispersionsmittel durchgeführt wurde. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass die adsorbierten Wassermoleküle an Quarz- oder Stärke-Teilchen in Dioxanlösungen eine mehr oder weniger dicke Lyosphäre um die Teilchen bilden.

*Nedzu Chemisches Laboratorium, Musashi Hochschule,
Itabashiku, Tokyo.*
