

308. Kurt Hess und Josef Gundermann: Röntgenographische Untersuchungen an ruhenden und strömenden kolloidalen Lösungen (Nachweis der Orientierung von Kolloidteilchen beim Strömen durch Capillaren durch das Auftreten von Faserdiagrammen; Hydratation von Kolloidteilchen in der Lösung).

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Abteil. Hess, Berlin-Dahlem.]
(Eingegangen am 5. Juli 1937.)

1) Einleitung.

Nach der hydrodynamischen Strömungstheorie orientieren sich die Teilchen einer kolloidalen Lösung beim Strömen über eine ruhende Unterlage durch das auftretende Strömungsgefälle, falls die räumliche Gestalt der Teilchen anisodimensional ist. Man hat diesen Effekt an zahlreichen Beispielen mit Hilfe der dabei auftretenden optischen Doppelbrechung untersucht, wobei indes ungewiß bleibt, ob es sich in der beobachteten Doppelbrechung um Orientierungs- oder Spannungsdoppelbrechung handelt bzw. um beides zusammen.

Eindeutige Ergebnisse und weitere Erkenntnisse über den Aufbau und die Form der Kolloidteilchen sind bei Verwendung von röntgenoptischen Methoden zu erwarten, falls es sich bei den kolloidalen Teilchen in einem strömenden Sol um gittermäßig geordnete Gebilde handelt, und falls deren Konzentration für einen röntgenographischen Nachweis ausreicht.

Bekanntlich ist schon frühzeitig für feste Kolloide der kristalline Charakter mit Hilfe der Röntgenmethode nachgewiesen worden¹⁾, wobei im allgemeinen so verfahren wurde, daß die disperse Phase der Lösungen durch Ausflocken, Zentrifugieren oder Ultrafiltrieren vom Dispersionsmittel weitgehend abgetrennt und die festen Sole im feuchten Zustand durchstrahlt wurden. In günstigen Fällen, d. h. bei genügend hoher Konzentration, die gegebenenfalls durch Eindunsten eingestellt wurde, sind die kolloidalen Lösungen auch direkt durchstrahlt worden.

Röntgenuntersuchungen an laminar strömenden kolloidalen Lösungen sind bisher unseres Wissens nicht durchgeführt worden. Ein Hinweis auf einen röntgenographischen Nachweis der Orientierung gestreckter Kolloidteilchen beim Strömen findet sich in einer Arbeit von J. Böhm²⁾, der angibt, daß V_2O_5 -Sole beim Aufstreichen auf eine Glasplatte durch das auftretende Strömungsgefälle orientiert werden und dann ein Röntgenfaserdiagramm geben³⁾.

Um einen Anhalt über die geringsten Konzentrationen zu gewinnen, bei denen Röntgeninterferenzen von suspendierten Kolloidteilchen in Lösungen noch deutlich auftreten, wurden Röntgenaufnahmen an ruhenden Kolloidlösungen, die in etwa 1 mm weite Keesom-Röhrchen eingefüllt waren, hergestellt. Es ergab sich, daß beispielsweise bei einem Silbersol von 0.2%

¹⁾ P. Scherrer, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen **1918**, 98; P. Scherrer in R. Zsigmondys Kolloid-Chemie, 3. Aufl., 387 [1920]; P. A. Thiessen und R. Szychalski, Ztschr. physik. Chem. (A) **156**, 435 [1931]; J. Böhm u. H. Niessen, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **132**, 1 [1932] u. weitere Mitteil.; vergl. ferner auch J. R. Katz, Die Röntgenspektrographie als Untersuchungsmethode (Urban u. Schwarzenberg), 1934, S. 247 f.

²⁾ Kolloid-Ztschr. **42**, 284 [1927].

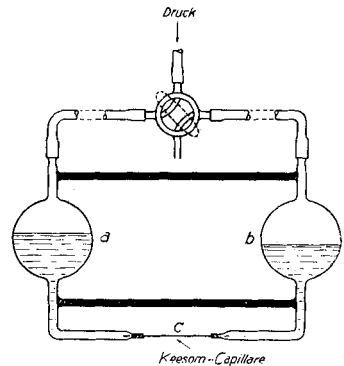
³⁾ Offenbar aber nach dem Eintrocknen des Sols. Eine Beschreibung oder eine Wiedergabe derartiger Röntgendiagramme ist nicht erfolgt.

Silber bei der üblichen Aufnahmetechnik (Cu-K_α-Strahlen, 35 KV, 10 mA) nach einer Belichtungszeit von 10 Stdn. die wesentlichen Interferenzen des Silbers noch deutlich erkennbar sind. Selbst bei 0.1-proz. Silberlösungen ist die (111)-Interferenz noch festzustellen. Obwohl die Reflexionsverhältnisse bei den Metallsolen besonders günstig liegen, lud das Ergebnis doch ein, die Untersuchung auf andere Sole namentlich in strömendem Zustand auszuweiten, für den im Falle einer Orientierung reflexionsfähiger Teilchen eine Erhöhung der Empfindlichkeit der Röntgenmethode zu erwarten war.

Wir berichten im folgenden über Beobachtungen an strömenden Lösungen von Vanadinpentoxyd und Quecksilbersulfosalicylat, die beide als klassische Vertreter stäbchenförmiger Kolloide bekannt und optisch gut untersucht sind, sowie an strömenden Lösungen von Eisenhydroxyd und von Seife (zunächst Natriumoleat.).

2) Versuchsanordnung.

Die Röntgenaufnahmen von strömenden Solen wurden in der in Abbild. 1 wiedergegebenen Vorrichtung durchgeführt, indem die Lösung abwechselnd aus dem Vorratsgefäß a nach Vorratsgefäß b und umgekehrt durch die beide Gefäße verbindende Capillare c gedrückt wurde. Die Vorrichtung wird so vor die Blende einer Laue-Kamera gebracht, daß der Primärstrahl etwa in der Mitte der Capillare c senkrecht zur Strömungsrichtung die strömende Lösung trifft. Die Capillare c besteht aus einem gewöhnlichen Keesom-Röhrchen (Wandstärke 0.01 mm), das durch einen geeigneten Kitt (Piccin, Wasserglas oder Siegellack) in die Zuleitungsrohre zu den Vorratsgefäßen eingesetzt ist. Der Durchmesser der Capillaren läßt sich beliebig wählen, je nach der Zähligkeit der zu untersuchenden Lösung und der gewünschten Schubspannung. Die Grenze der Beanspruchung dieser Vorrichtung auf Druck ist lediglich durch die Vorratsgefäße a und b (Glaskugeln) zu etwa 4—5 Atm. gesetzt, nicht, wie man zunächst annehmen könnte, durch die dünnwandige Keesom-Capillare c, die bei Abmessungen unter 0.5 mm Durchmesser, wie besondere Versuche gezeigt haben, Innendrucke bis 100 Atm. auszuhalten vermag. Bei Ersetzung der Glasgefäße a und b durch Metallgefäße⁴⁾ kann man Schubspannungen beliebiger Höhe in der Capillare c erzielen.



Abbild. 1. Vorrichtung zur Röntgenaufnahme strömender Flüssigkeiten.

Die Grenze der Beanspruchung dieser Vorrichtung auf Druck ist lediglich durch die Vorratsgefäße a und b (Glaskugeln) zu etwa 4—5 Atm. gesetzt, nicht, wie man zunächst annehmen könnte, durch die dünnwandige Keesom-Capillare c, die bei Abmessungen unter 0.5 mm Durchmesser, wie besondere Versuche gezeigt haben, Innendrucke bis 100 Atm. auszuhalten vermag. Bei Ersetzung der Glasgefäße a und b durch Metallgefäße⁴⁾ kann man Schubspannungen beliebiger Höhe in der Capillare c erzielen.

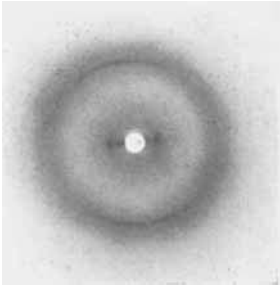
3) Versuchsergebnisse.

Vanadinpentoxyd: 1.4-proz. Sol-Lösungen von Vanadinpentoxyd, hergestellt nach den Angaben von W. Biltz⁵⁾, zeigen in Ruhe durchstrahlt neben den Flüssigkeitsinterferenzen des Wassers zwei deutlich erkennbare Debye-Scherrer-Krystallinterferenzen mit den Netzebenen-Abständen $d_1 = 9.3 \text{ \AA}$ und $d_2 = 3.3 \text{ \AA}$. Ring 2 liegt in dem diffusen Wasserring, in der Nähe seines inneren Randes.

⁴⁾ Eine derartige Vorrichtung mit automatischer Wechselschaltung zum Überdrücken der Flüssigkeit von einem Gefäß in das andere wird später beschrieben.

⁵⁾ B. 37, 1095 [1904].

Diese beiden Interferenzringe spalten sich beim Strömen der Lösung in der oben beschriebenen Vorrichtung zu punkt- bzw. sichelförmigen Interferenzen auf, deren Intensität nunmehr entsprechend größer ist (vergl. Abbild. 2). Faßt man die Strömungsrichtung als Faserrichtung auf, so erscheint der innere Reflex als Äquator-, der äußere als Basis-Interferenz (Faserdiagramm). Daneben erkennt man auf dem Originalfilm noch eine dritte schwache Interferenz auf dem Meridian mit $d = 3.0 \text{ \AA}$. Bei gut belichteten Aufnahmen ist auch noch die zweite Ordnung der starken Basis Interferenz ($d = 3.3 \text{ \AA}$) zu erkennen.



Abbild. 2. Faserdiagramm einer strömenden Lösung von kolloidem Vanadinpentoxid (1.4%). Plattenabstand 20.5 mm.

Aus der Ausdehnung der Interferenzsicheln in Richtung der Debye-Scherrer-Kreise muß man folgern, daß die Orientierung der Teilchen in die Strömungsrichtung sehr weitgehend ist.

Die Aufnahmebedingungen bei Versuch entsprechend Abbild. 2 waren: Capillardurchmesser $\sim 1 \text{ mm}$, Capillarlänge 50 mm, angelegter Überdruck $\sim 50 \text{ mm}$, Wassersäule (daraus berechnete Schubspannung $\approx 25 \text{ dyn/cm}^2$).

Die Orientierung in der Lösung erfolgt also in diesem Falle bereits durch sehr geringe Kräfte, wie dies auch schon aus den Doppelbrechungsversuchen⁶⁾ von H. Zocher u. a. hervorgeht. Durch das Röntgenfaserdiagramm ist bewiesen, daß die auftretende optische Anisotropie wenigstens z. Tl. durch den anisotrop-kristallinen Charakter der suspendierten Teilchen bedingt ist.

Die sehr leichte Orientierung der Teilchen geht auch aus der weiteren Beobachtung hervor, daß in ein Keesom-Röhrchen eingeschmolzene Proben des Sols bei Durchstrahlung unmittelbar nach dem Einfüllen vollkommene Debye-Scherrer-Ringe, also keine Orientierung zeigen, nach mehrtägigem Lagern aber eine Aufspaltung der Ringe zu Sicheln, also eine „spontane“ Orientierung erkennen lassen, wie sie ebenfalls auf Grund optischer Untersuchungen bereits gefolgert worden ist.

Von J. Böhm ist berichtet worden, daß V_2O_5 -Sol ein anderes, allerdings nicht näher beschriebenes Röntgenbild zeigt als reines V_2O_5 , dessen genaue Struktur unlängst von J. A. A. Ketelaar⁷⁾ angegeben wurde. Dies wird durch den Vergleich des oben beschriebenen Faserdiagramms des V_2O_5 -Sols bestätigt, dessen starke Äquator-Interferenz ($d = 9.3 \text{ \AA}$) in dem von Ketelaar vermessenen V_2O_5 nicht vorkommt.

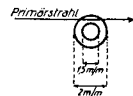
Eisenhydroxyd: Käufliche dialysierte Sollösungen von Eisenhydroxyd zeigen infolge der Anregung der Fe-Eigenstrahlung durch die verwendete Cu- K_α -Strahlung stark geschleierte Filme, in denen aber schwache Krystallinterferenzen sehr deutlich erkennbar sind. Zwischen Aufnahmen ruhender und strömender Lösungen ist kein Unterschied zu erkennen. Wir ließen auch das Eisenhydroxydsol zwischen zwei ineinandergeschobenen, im Durchmesser etwas verschiedenen Keesom-Röhrchen (Durchmesser des äußeren Röhr-

⁶⁾ H. Zocher, Ztschr. physik. Chem. **98**, 312 [1921].

⁷⁾ Ztschr. Kristallogr., Kristallogometr., Kristallphysik, Kristallchem. **95**, 9 [1936].

chens 2 mm, des inneren 1.5 mm) strömen (vergl. Abbild. 3). Das innere Röhrechen war beiderseitig abgeschmolzen und in dem weiteren Teil des äußeren Röhrechens festgeklemmt. Der sich ausbildende dünnwandige Zylindermantel aus strömender Söllösung wurde senkrecht zur Strömungsrichtung nur an einer Seite tangierend durchstrahlt. Auch hierbei war keinerlei Orientierungseffekt im Röntgendiagramm zu erkennen.

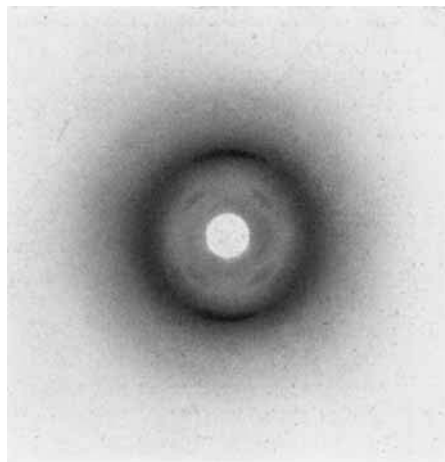
Auf Grund des bekannten blättchenförmigen Habitus der Solteilchen von Eisenhydroxyd sollte man erwarten, daß sich beim Strömen die Blättchenebene parallel zur Strömungsrichtung und evtl. auch parallel zur ruhenden Unterlage zu orientieren streben. Eine solche Orientierung könnte sich in der Hauptsache nur in einer Aufspaltung der Basis-Interferenzen bemerkbar machen, wie es auch tatsächlich bei Natriumoleat-Lösungen beobachtet wird (vergl. S. 1806). Daß dieser Effekt im vorliegenden Fall nicht auftritt, kann entweder daran liegen, daß von den im Ruhezustand der Eisensole beobachteten Interferenzen keine der Basis angehört, oder daß die Anisotropie der Teilchen zu gering ist.



Abbild. 3.

Quecksilbersulfosalicylat: Als weiteres Beispiel eines Kolloids mit ausgeprägt länglichen Teilchen wurde für die Strömungsversuche das von Wo. Ostwald⁸⁾ und später von S. Berkman und H. Zocher⁹⁾ in kolloidchemischer Hinsicht näher untersuchte Quecksilbersulfosalicylat herangezogen. Bei diesem Salz bestand trotz seines organischen Charakters infolge des schweren Kations die Aussicht, ebenfalls Röntgenversuche an verhältnismäßig verdünnten Lösungen durchzuführen.

Etwa 2-proz. Lösungen zeigen bei normalen Belichtungszeiten neben den Interferenzen des Wassers eben noch erkennbare deutliche Krystallinterferenzen. 3- und 5-proz. Lösungen, die für die Strömungsversuche der Einfachheit halber in erster Linie herangezogen wurden, sind ebenfalls noch völlig klar, gut filtrierbar, zeigen den charakteristischen seidigen Glanz und haben die bekannte gelartige Beschaffenheit. Die Lösungen geben beim Strömen gut ausgebildete Faserdiagramme. In Abbild. 4 ist das Röntgenfaserdiagramm einer strömenden 5-proz. Salicylatlösung wiedergegeben; Strömungsbedingungen: Capillardurchmesser ~ 0.6 mm, Capillarlänge 35 mm, Druck 24 cm Hg-Säule (daraus berechnete Schubspannung ~ 1200 dyn/cm²); Belichtungsdauer 3 Stdn., Plattenabstand 21 mm, Vermessungsergebnis in Tab. 1.



Abbild. 4. Faserdiagramm einer strömenden Lösung von kolloidem Quecksilbersulfosalicylat (3—5%). Plattenabstand 20.5 mm.

⁸⁾ z. B. Wo. Ostwald u. M. Mertens, Kolloid-Beih. **23**, 242 [1926].

⁹⁾ Kolloid-Ztschr. **42**, 309 [1927].

Tabelle 1.

Röntgen-Faserdiagramm eines laminarströmenden Quecksilbersulfosalicylat-Soles (5%).

Interferenz	Intensität	d in Å	Faserperiode in Å
A ₁	s. sch.	6.12	
I ₁	m. st.	4.90	
I ₂	sch.	4.00	
II ₀	s. st.	3.27	6.54
III ₀	s. sch.	2.20	6.60

Auch in Abbild. 4 erkennt man, daß die Orientierung in der Strömungsrichtung praktisch vollständig ist. Aufnahmen mit niedrigeren Strömungsdrücken als im Falle der Abbild. 4 ergaben ebenfalls noch gut Orientierung, so daß auch für dieses Sol die aus optischen Versuchen bereits gefolgerte leichte Orientierbarkeit röntgenographisch bestätigt wird.

Das Röntgendiagramm des strömenden Sols zeigt ähnlich wie im Falle des Vanadinpentoxyds keine Übereinstimmung mit dem des festen Quecksilbersulfosalicylats.

Zum Unterschied der Röntgendiagramme der Sole und der festen Verbindungen (zur Frage der Hydratation): Als Erklärung für den festgestellten Unterschied bei beiden Stoffen liegt die Annahme nahe, daß es sich bei den kolloidalen Solteilchen in Lösung um krystallwasserhaltige Formen handelt, die beim Trocknen unter Änderung des Gitterbaues ihr Krystallwasser verlieren.

Berücksichtigt man indes, daß bei beiden Solen die stärkste Interferenz, nämlich die meridiale Sichel den gleichen Netzebenen-Abstand (3.27 Å bzw. 3.28 Å) ergibt und daß gerade dieser Reflex bei den trockenen Verbindungen fehlt, so ist in Betracht zu ziehen, daß in dieser Interferenz eine den Solen gemeinsame Eigentümlichkeit zum Ausdruck kommt. Die Interferenz könnte sehr wahrscheinlich durch eine weitgehend gitterartig orientierte Hydrathülle um die einzelnen Kolloidstäbchen hervorgerufen sein. Infolge der Länge der Teilchen sind schon bei wenigen Moleküllagen dicken Hydrathüllen verhältnismäßig scharfe Basis-Interferenzen zu erwarten. Die Solvathülle ist alsdann als dünnwandiger im Verhältnis zur Wandstärke langgestreckter Schlauch mit gitterartiger Anordnung der Bausteine in der Wand aufzufassen, so daß in Richtung der Längsachse verhältnismäßig viel Netzebenen hintereinander geschaltet sind, die demzufolge zu scharfen Interferenzen Anlaß geben. Parallel zur Längsachse wäre unter diesen Umständen die Zahl der hintereinander geschalteten Netzebenen nur sehr gering (im ungünstigsten Falle monomolekular), so daß von diesen Ebenen weniger scharfe oder gar keine Interferenzen zu erwarten sind. Diese Deutung gewinnt durch die Tatsache an Wahrscheinlichkeit, daß die in Frage stehende Interferenz mit dem d-Wert von 3.3 Å annähernd mit dem Haupttring des flüssigen Wassers zusammenfällt und gleichzeitig die intensivste und schärfste der beobachteten Interferenzen ist. Die Auffassung würde in Übereinstimmung mit den Versuchen von J. A. Prins^{9a)} stehen, der gefunden hat, daß die Debye-Scherrer-Interferenz des Wassers auf Zusatz von Alkalihydroxyden infolge Orientierung der H₂O-Moleküle durch die gelösten Ionen eine merkliche Ver-

^{9a)} Journ. chem. Physics 3, 77 [1935].

schärfung erfährt. Wir halten im Zusammenhang hiermit die zweite Deutung der in Frage stehenden meridialen Sichel gegenüber der ersteren Möglichkeit für die wahrscheinlichere und werden sie an weiteren Beispielen strömender Sole prüfen.

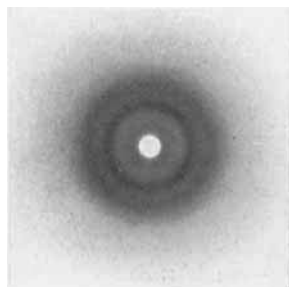
Natriumoleat: Als Beispiel für ein organisches Kolloid untersuchten wir wäßrige Lösungen von Natriumoleat in ruhendem und strömendem Zustand. Die Lösungen wurden durch Auflösen von käuflichem Natriumoleat (Kahlbaum, reinst) in Wasser unter Zusatz geringer Mengen NaOH hergestellt (p_H 7—7.5). Die Lösungen waren bei Raumtemperatur völlig klar, gut filtrierbar und zeigten bis zu Konzentrationen von 35% nur einen sehr schwachen Tyndall-Effekt.

Wie zu erwarten, waren wesentlich höhere Konzentrationen notwendig, um neben den Wasser-Interferenzen noch Interferenzen des dispergierten Oleates zu erkennen. K. Krishnamurti¹⁰⁾ hat bereits angegeben, daß bei hochkonzentrierten Lösungen neben dem Wasserring ein 2. Ring auftritt, den er den Kolloidteilchen des Natriumoleates zuordnet. Wir haben festgestellt, daß diese Interferenz entsprechend einem d -Wert von 4.5 Å von einer Konzentration von etwa 7% an gerade zu erkennen ist, mit steigender Konzentration sehr schnell an Intensität zunimmt, so daß er bei etwa 20% Natriumoleat die Stärke des intensivsten Wasserringes erreicht. Abbild. 5 zeigt das Röntgenbild einer 30-proz. Oleatlösung.

Bei größerem Plattenabstand stellten wir in unmittelbarer Nähe des Durchstoßpunktes noch eine zweite und zwar sehr intensive Interferenz, entsprechend einem d -Wert von 48 Å, fest (Abbild. 6 a, b und c). Daraus geht hervor, daß mit zunehmender Konzentration Schärfe und Intensität dieses Ringes bei gleichbleibender Lage zunehmen.

Die Unabhängigkeit des Ringdurchmessers von der Konzentration, die auch für den anderen Ring ($d = 4.5$ Å) gilt, zeigt an, daß es sich bei den zugehörigen d -Werten nicht um von der Konzentration abhängige mittlere Molekül- bzw. Teilchenabstände der dispersen Phase handelt, sondern um Netzebenen-Abstände innerhalb der suspendierten Teilchen selbst. Damit ist einwandfrei erneut nachgewiesen, daß in den klaren Lösungen von Natriumoleat in Wasser tatsächlich kristalline Mizelle vorliegen.

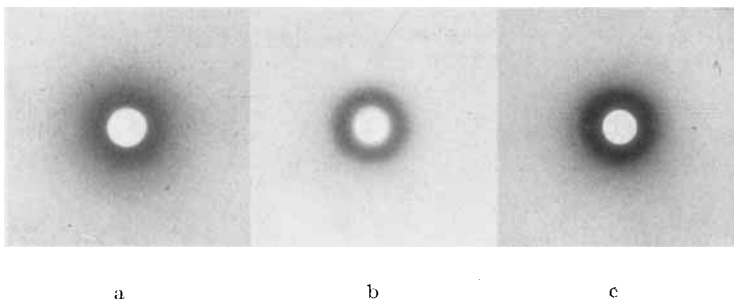
Nähere Angaben über die Form dieser Mizellen lassen sich nun aus den Strömungsversuchen ableiten. Um Orientierungseffekte zu erkennen, waren Strömungsdrucke von 2—3 Atm notwendig bei einer Capillare von ~ 0.6 mm Durchmesser und 35 mm Länge, entsprechend einer Schubspannung von 10000 dyn/cm².



Abbild. 5. Röntgen-Aufnahme von 30-proz. wäßriger Natriumoleat-Lösung in Ruhe. Plattenabstand 30 mm. Zu erkennen Ring 2 der Natriumoleat-Mizelle $d = 4.5$ Å sowie Wasserring $d = 3.3$ Å.

¹⁰⁾ Indian Journ. Physics Proc. Indian Ass. Cultivat. Science **3**, 209, 307 [1928].

Das Strömen ist auf den äußeren Interferenzring ohne Einfluß, dagegen wird der innere Ring mit $d = 48 \text{ \AA}$ in bezug auf die Strömungsrichtung auf den Äquator zu 2 Intensitätsmaxima aufgespalten. Man muß daraus folgern, daß die suspendierten Teilchen die Form von Blättchen besitzen, die sich beim Strömen mit der Blättchenebene parallel zur Strömungsrichtung einzustellen suchen (Ausbildung der Interferenzmaxima in Richtung senkrecht zur Strömungsrichtung).



Abbild. 6. Röntgen-Aufnahmen von wäßrigen Natriumoleat-Lösungen in Ruhe bei weitem Plattenabstand (120 mm); a) 20-proz. Lösung, b) 30-proz. Lösung, c) 33-proz. Lösung. Zu erkennen Ring 1 der Natriumoleat-Mizelle $d = 48 \text{ \AA}$.

Die Verhältnisse lassen sich am besten durch die Annahme erklären, daß die Mizelle wie Schichtpakete aufgebaut sind, indem in den einzelnen Schichten die Fettsäureketten senkrecht zur Schichtebene parallel nebeneinander angeordnet sind. Vergleicht man die beiden für die Lösungen beobachteten Interferenzen mit dem Röntgen-Pulverdiagramm des festen Natriumoleats, wie es für die Herstellung der Lösungen benutzt wurde, so findet man, daß an Stelle des Ringes 2 der Lösung ($d = 4.5 \text{ \AA}$) die feste Ausgangssubstanz zwei nahe benachbarte, besonders starke Ringe mit $d_1 = 4.27$ und $d_2 = 4.76 \text{ \AA}$ aufweist. Ring 2 der Lösung liegt also ziemlich genau in der Mitte dieser beiden starken Interferenzen des festen Natriumoleates, kann also als Überlagerung dieser beiden betrachtet werden.

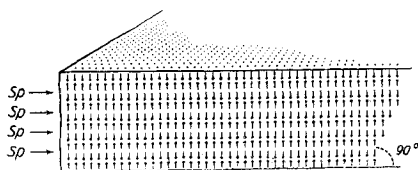
Bekanntlich zeigen die meisten Stoffe mit langen Kohlenwasserstoffketten in der Nähe von $d = 4.50 \text{ \AA}$ eine besonders starke Interferenz (Paraffine, Wachse, Fettsäuren, Fettalkohole u. a.), deren Lage ziemlich unabhängig von der Kettenlänge ist. Diese Interferenz steht in Zusammenhang mit dem seitlichen Abstand der parallel nebeneinander liegenden Kohlenwasserstoffketten, und ihre Konstanz zeigt, daß dieser Abstand unabhängig von der Kettenlänge konstant bleibt.

Der nahe am Durchstoßpunkt liegende intensive Ring 1 der Lösung, der beim Strömen der Lösung im Sinne einer Aufspaltung, d. h. Orientierung der Teilchen anspricht und der der Basis-Interferenz der blättchenförmigen Micele entspricht, ergibt mit 48 \AA einen wesentlich größeren Netzebenen-Abstand zwischen den aufeinander folgenden Schichten, als er am festen Natriumoleat ($d_{\text{Basis}} = 41 \text{ \AA}$) beobachtet wird. Der Wert von 48 \AA entspricht ziemlich genau der Länge von zwei Oleatmolekülen zuzüglich einem Inkrement für die beiden OONa-Endgruppen, wie er sich auch aus allen anderen

bisherigen Beobachtungen ergibt $(2 \text{ CH}_3[\text{CH}_2]_7\text{CH} : \text{CH}[\text{CH}_2]_7 \cdot \text{COONa}) = 2 \times 1, 3 \times 18 + (2 \text{ bis } 3) = \sim 49 \text{ \AA}$.

Der Unterschied zwischen den Schichtebenen-Abständen in Lösung und im festen Krystall ist so zu deuten, daß im festen Krystall die Doppelmoleküle schräg zur Schichtebene (etwa 60°) eingestellt sind, während sie in den Mizellen der Lösung praktisch senkrecht auf der Schichtebene ausgerichtet sind (vergl. das Schema in Abbild. 7).

Daraus geht hervor, daß die Mizelle der Lösung nicht einfach submikroskopische Bruchteile des festen Natriumoleates sind, sondern beim Lösen des Salzes in Wasser tritt offenbar neben der Dispergierung der festen Substanz in die kolloiden Teilchen auch eine Verschiebung im Gitter innerhalb der Mizelle ein, die in einer Aufrichtung der Ketten senkrecht zur Basis besteht. Möglicherweise befindet sich



Abbild. 7. Schematische Wiedergabe des Aufbaus einer Natriumoleat-Mizelle in den Lösungen. Sp = Krystallflächen, an denen beim Verdünnen der Lösung die Spaltung erfolgt. Nach den bekannten Vorstellungen*) liegen die COONa-Gruppen den Spaltflächen zugekehrt.

die Mizelle in einem von den flüssigen Krystallen her bekannten „nematischen“ Zustand, d. h. innerhalb der einzelnen Schichten sind die stäbchenförmigen Moleküle nach Art einer statistisch dichten Zylinderpackung angeordnet (etwa wie die Streichhölzer in einer Streichholzschachtel bei evtl. freier Rotation um die Stäbchenachse). Hierfür spricht die Breite des Ringes 2 der Lösung (vergl. Abbild. 3), dessen Schärfe sich mit der Konzentration nicht ändert. Bei dem innersten Ring ($d = 48 \text{ \AA}$) ist zu beobachten, daß mit zunehmender Konzentration neben einer Intensitätssteigerung auch eine Verschärfung des Ringes eintritt, so daß er in der höchstkonzentrierten Lösung die Schärfe einer normalen Krystall-Interferenz fast erreicht. Dies beweist, daß beim Verdünnen der Lösung die Micelle parallel zur Schichtung in immer dünnere Blättchen aufgespalten werden (im Extrem bis zu einer bimolekularen Schicht), während die Abmessungen in der Blättchenebene ziemlich unverändert bleiben.

4) Zusammenfassung und Schlußbetrachtung.

Aus der Röntgenuntersuchung strömender wäßriger Sole von Vanadinpentoxyd, Quecksilbersulfosalicylat und Natriumoleat geht hervor, daß die Reflexionsverhältnisse bei verhältnismäßig niedrigen Konzentrationen ausreichen, um über die bisherigen Erkenntnisse hinaus Näheres über das Wesen der suspendierten Teilchen in der Lösung direkt zu erfahren. In Bestätigung der optischen Untersuchungen (Doppelbrechung), vornehmlich der Freundlichen Schule, erweisen sich Vanadinpentoxyd und Quecksilbersulfosalicylat durch Faserdiagramme ihrer strömenden Lösung als langgestreckte starre Teilchen (Stäbchenkolloide) von krystallinem Charakter, die in diesen beiden Fällen wahrscheinlich durch eine Hülle von gittermäßig geordneten Wassermolekülen umgeben sind.

*) vergl. bei P. A. Thiessen u. R. Spsychalski, Ztschr. physik. Chem., (A) 156 435 [1931].

Im Gegensatz hierzu erweisen sich die Natriumoleat-Teilchen in den wäßrigen Lösungen nach den Orientierungseffekten im Röntgendiagramm bei laminarer Strömung als blättchenförmig aufgebaut, wobei die Blättchen den Charakter von Schichtpaketen besitzen, in denen die Oleatmoleküle senkrecht zur Basisfläche stehen. Mit zunehmender Verdünnung blättern die Pakete zu immer dünneren Blättchen auf (im Extrem bimolekulare Schicht paarig angeordneten Oleatketten), ein Verhalten, das recht gut mit den bisherigen Feststellungen über den Aufbau der Seifen¹¹⁾ in Übereinstimmung zu bringen ist.

Die unmittelbare Röntgenuntersuchung der Sol-Lösungen bietet danach den großen Vorteil, daß sekundäre Änderungen beim Abtrennen der dispersen Phase vom Dispersionsmittel ausgeschlossen werden und man dabei den Zustand der Kolloidteilchen in Lösung direkt erfaßt, was bei konzentrationsvariablen Systemen von besonderer Bedeutung ist. Die Untersuchung der Kolloidlösungen im strömenden Zustand bietet den weiteren Vorteil, daß man über die Form der Teilchen eine Aussage machen kann (langgestreckt, blättchenförmig oder kugelig). Treten beim Strömen Orientierungseffekte auf, so ergibt sich gegenüber der Untersuchung im ruhenden Zustand der weitere Vorteil, daß durch die Intensitätserhöhung, die beim Aufspalten der ursprünglichen Debye-Scherrer-Ringe zu sichel- oder punktförmigen Reflexen eintritt, die direkte Untersuchung bis zu wesentlich tieferen Konzentrationen ausgedehnt werden kann.

Die Anwendung der Methode wird auf weitere Systeme ausgedehnt.

Der I.-G. Farbenindustrie A.-G. sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Mittel, die die Durchführung dieser Untersuchung ermöglicht haben.

309. W. Philippoff und Kurt Hess: Das viscosimetrische Verhalten von Natriumoleat-Lösungen.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Abteil. Hess, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 19. Juli 1937.)

1) Einleitung.

Im Zusammenhang mit der röntgenographischen Untersuchung strömender Kolloid-Lösungen¹⁾, bei denen wie z. B. bei konzentrierten Natriumoleat-Lösungen der Mizellare Aufbau klar hervortritt, schien es namentlich im Hinblick auf den Zusammenhang von Konstitution und Eigenschaft bei Mizellaren Lösungen von Interesse, derartig definierte Lösungen auch bezüglich ihrer Viscosität festzulegen.

Die Untersuchung wurde in derselben Weise durchgeführt wie in den früher bearbeiteten Fällen organischer Kolloide (Nitrocellulose, Kautschuk, Buna 115), d. h. durch Bestimmung von Fließkurven, Konzentrationsabhängigkeit und Temperaturabhängigkeit der Viscosität²⁾.

¹¹⁾ P. A. Thiessen u. R. Spsychalski, l. c; vergl. dort besonders S. 452 ff.

¹⁾ K. Hess u. J. Gundermann, B. **70**, 1800 [1937].

²⁾ W. Philippoff u. K. Hess, Ztschr. physik. Chem. (B) **31**, 237 [1936]; Cellulosechem. **17**, 57 [1936]; Kautschuk **12**, 102, 124 [1936]; W. Philippoff, Vortrag auf der Kautschuk-Gesellschaft in Frankfurt a. M., Juli 1937 (im Druck).