

Die Röntgenkleinwinkelanalyse kolloider SiO₂-Lösungen

Von

A. Jánosi

Institut für Röntgenfeinstrukturforschung
des Vereins zur Förderung der Elektronenmikroskopie
und Feinstrukturforschung, Graz

O. Kratky und A. Sekora

Institut für Physikalische Chemie der Universität Graz

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 28. Juli 1969)

Es wurde im absoluten Maß die Röntgenkleinwinkelstreuung von kolloiden SiO₂-Lösungen (Ludox) in Wasser bei $c = 4, 2, 1$ und $0,5$ g/100 ml studiert. Die Auswertung führt auf die entsprechenden Mittelwerte des Streumassenradius, des Volumens und des Gewichtes der Teilchen.

Low-Angle X-Ray Diffraction of Colloid SiO₂-Solutions

Low-angle X-ray diffraction of colloid solutions of SiO₂ (Ludox) in water at concentrations $c = 4, 2, 1,$ and 0.5 g/100 ml has been studied using absolute intensity measurements. Evaluation of the data yielded the corresponding mean values of the radius of gyration, the particle volumes and the particle weights.

Einleitung

Kolloide Lösungen von SiO₂-Partikeln, wie z. B. des Präparates Ludox von Du Pont de Nemours, enthalten korpuskulare Teilchen. Die Polydispersität ist von der Herstellung des Präparates und der Alterung der Lösung stark abhängig.

Solche Lösungen eignen sich gut zum Studium der Röntgenkleinwinkelstreuung, weil die Dimensionen der Teilchen in der für dieses Verfahren günstigen Größenordnung von einigen Hundert Å liegen und die Substanz wegen der ausreichend großen Elektronendichtendifferenz gegen-

über dem als Lösungsmittel verwendeten Wasser ein sehr gutes Streuvermögen besitzt.

Konzentrierte Lösungen zeigen starke interpartikuläre Interferenzeffekte, welche die Auswertung des inneren Teiles der Streukurve unmöglich machen.

Die älteste Untersuchung an derartigen Präparaten ist die von *Dragsdorf*¹; in einer späteren Studie kommen *Bragg, Corvin* und *Buttery*² zu der Aussage, daß erst eine auf 5 Gew.% verdünnte Lösung frei von Interferenzeffekten sei. Wir weisen ferner auf die Arbeit von *Letcher* und *Schmidt*³ hin. In letzter Zeit haben *Brill, Weil* und *Schmidt*⁴ wegen des Interferenzeffektes Lösungen von zwei verschiedenen Konzentrationsbereichen verwendet; für den inneren Teil der Streukurve eine 0,75proz., für den äußeren Teil konzentrierte Lösungen.

Freundlicherweise hat uns Herr Professor *P. W. Schmidt* ein Ludox-Präparat überlassen, das er in seiner Veröffentlichung⁴ als Ludox III bezeichnet, und wir haben es zunächst benützt, um an einer 4proz. Lösung einen Vergleich der mit unserer Kamera hergestellten Messungen mit der von ihm mit einem anderen Kollimationssystem und einem anderen Entschmierungsverfahren durchgeführten vorzunehmen. Über diesen Vergleich wird gemeinsam berichtet werden⁵.

Die vorliegenden Untersuchungen unterscheiden sich von den vorhergehenden Arbeiten in zweierlei Hinsicht. Um die korrekte Partikelstreu-
kurve zu erhalten, begnügten wir uns nicht mit der Messung an einer niedrigen Konzentration, wir haben vielmehr an Hand einer bis herunter zur Konzentration von 0,5 g/100 ml durchgeführten Meßserie die Extrapolation auf die Konzentration Null durchgeführt. Ferner bedienen wir uns — erstmalig bei dieser Substanz — der absoluten Messung der Streuintensität zur direkten Bestimmung der mittleren Partikelmasse.

Experimentelle Hinweise

Die Röntgenstrahlenquelle war eine Siemens-Anlage (Kristalloflex IV) mit Kupferöhre, die mit 35 kV und 30 mA betrieben wurde. Die Registrierung erfolgte mit einem Proportionalzählrohr. Monochromatisiert wurde durch den auf die CuK α -Linie eingestellten Impulshöhendiskriminator in Verbindung mit einem 10 μ -Nickelfilter. Die a. a. O. beschriebene Kamera⁶ mit praktisch blendenstreuungsfreiem Kollimationssystem wurde am Quadrat-

¹ *R. Dean Dragsdorf*, J. Appl. Physics **27**, 620 (1956).

² *R. H. Bragg, I. Corvin* und *J. W. Buttery*, J. Appl. Physics **31**, 1183 (1960).

³ *J. H. Letcher* und *P. W. Schmidt*, J. Appl. Physics **37**, 649 (1966).

⁴ *O. L. Brill, C. G. Weil* und *P. W. Schmidt*, J. Colloid Interface Sci. **27**, 479 (1968).

⁵ *C. G. Weil, P. W. Schmidt, A. Jánosi, A. Sekora* und *O. Kratky*, Appl. Crystallogr., im Druck.

fokus aufgestellt. Zur Automatisierung der Messungen verwendeten wir das bereits beschriebene Schrittschaltwerk⁷. Die Messung der absoluten Streuintensität⁸ erfolgte mittels eines von uns⁹ kalibrierten Polyäthylenplättchens. Folgende Aufnahmedaten sind zu vermerken:

Eintrittsspalt in das Kollimationssystem: 150 μ

Zählrohrspaltdimensionen: 372 μ Breite und 6,5 mm Länge

Abstand Präparat—Registrierebene: $a = 213$ mm.

Der Meßbereich erstreckt sich von 560 Å bis 20 Å ($2\vartheta = 2,8 \cdot 10^{-3}$ bis $8,5 \cdot 10^{-2}$ rad).

Der in der Registrierebene 60 mm lange, strichförmige Primärstrahl darf als „unendlich“ betrachtet werden, weil die Effektbreite nur etwa 20 mm beträgt. Die Eliminierung des Kollimationseffektes, die „Längsverschmierung“, konnte nach dem Verfahren von *Guinier* und *Fournet*¹⁰ und dem Programm von *Heine* und *Roppert*¹¹ durchgeführt werden*.

Ergebnisse

Um eine korrekte Partikelstreuurve zu erhalten, wurde eine Konzentrationsserie des Präparates in Wasser von 4, 2, 1 und 0,5 g/100 ml studiert und die Streukurve auf die Konzentration null extrapoliert. In Abb. 1 sind innerer und mittlerer Teil der bereits vom Kollimationseffekt befreiten Streukurven nach *Guinier* dargestellt. Jede Kurve wurde als Differenz der Streukurven der Lösung und des Lösungsmittels erhalten, die nacheinander in derselben Markkapillare (Dicke $D = 1,12$ mm) zur Aufnahme gelangten. Alle Messungen wurden auf die Absorption des reinen Lösungsmittels (Wasser) und auf die Konzentration $c = 1$ g/100 ml normiert. Die auf verschwindende Konzentration extrapolierte Streukurve wird als die reine Partikelstreuurve betrachtet. Die Durchführung dieser Extrapolation erfolgte auf eine a. a. O. angegebene Weise¹³.

An der Streukurve der 4proz. Lösung können wir einen ziemlich starken interpartikulären Interferenzeffekt auch im mittleren Teil beobachten.

* Es sei auf eine zusammenfassende Darstellung aller mit der Kollimation zusammenhängenden Probleme verwiesen¹².

⁶ *O. Kratky* und *Z. Skala*, *Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **62**, 73 (1958).

⁷ *Ch. Kratky* und *O. Kratky*, *Z. Instrumentenk.* **72**, 302 (1964); *H. Leopold*, *Elektronik* **14**, 359 (1965).

⁸ *O. Kratky*, *G. Porod* und *L. Kahovec*, *Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **55**, 53 (1951); *O. Kratky*, *Progr. Biophysics* **13**, 105 (1963); *Z. analyt. Chem.* **201**, 161 (1964).

⁹ *O. Kratky*, *I. Pilz* und *P. J. Schmitz*, *J. Coll. Interf. Sci.* **21**, 24 (1966); *I. Pilz* und *O. Kratky*, l. c. **24**, 211 (1967); *I. Pilz*, l. c. **30**, 140 (1969).

¹⁰ *A. Guinier* und *G. Fournet*, *J. Phys. Radium* **8**, 345 (1947); *J. M. W. Du Mond*, *Physic. Rev.* **72**, 83 (1947).

¹¹ *S. Heine* und *J. Roppert*, *Acta Physica Austr.* **15**, 148 (1962); *S. Heine*, l. c. **16**, 144 (1963).

¹² *O. Kratky*, *G. Porod* und *Z. Skala*, *Acta Physica Austr.* **13**, 76 (1960).

¹³ *J. C. Cleeman* und *O. Kratky*, *Z. Naturforsch.* **15b**, 525 (1960).

Die übrigen Lösungen weichen dagegen von der Partikelstreckurve nur bei den kleinen Winkeln ab. Aus der auf verschwindende Konzentration extrapolierten Streckurve wurde durch *Guinier*-auftragung ein Streumassenradius von $R = 92 \text{ \AA}$ erhalten. Das gleiche Ergebnis finden wir durch Auftragung der scheinbarem Streumassenradien für die Lösungen mit $c = 2 \dots 1$ und $0,5 \text{ g/100 ml}$ und Extrapolation dieser Werte auf die Konzentration Null.

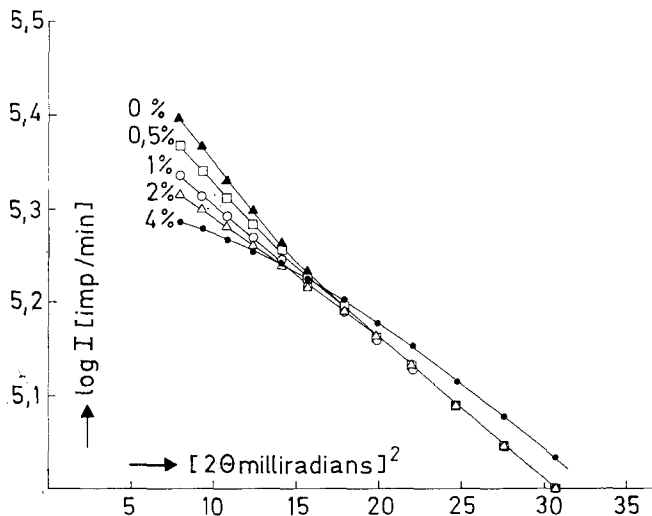


Abb. 1. *Guinier*-Auftragung einer Konzentrationsreihe von entschmierten Streckurven, normiert auf die Absorption des reinen Lösungsmittels und auf die Konzentration $c = 1 \text{ g/100 ml}$

Der Auslauf der Streckurve entspricht dem theoretisch zu erwartenden $1/q^4$ -Verlauf¹⁴, wie Abb. 2 zeigt. Diese Darstellung läßt erkennen, daß sich die Messungen über den Bereich von 5 Größenordnungen der Intensität erstrecken. Es fällt ferner die Inflexion in der Gegend des Abszissenwertes 1 auf. Die Vermutung, daß es sich um das durch Polydispersität abgeflachte Nebenmaximum eines Systems kugelförmiger Teilchen handelt, konnte durch Vergleich mit der Streckurve einer Kugel vom Radius $r = 86 \text{ \AA}$ bestätigt werden, wie Abb. 3 zeigt. Die Kurvenform läßt auch eine Schätzung der Größe der Polydispersität zu: wir vergleichen sie dazu mit der von *Mittelbach*¹⁵ berechneten Streckurve polydisperser Kugelsysteme und sehen, daß bei abnehmender Polydispersität bei einer quadratischen Schwankung von etwa 15% erstmals eine deutliche Inflexion auftritt. Die Polydispersität ist also verhältnismäßig gering. Im

¹⁴ G. Porod, *Kolloid-Z.* **124**, 83 (1951); **125**, 51 (1951).

¹⁵ P. Mittelbach, *Kolloid-Z., Z. Polym.* **206**, 152 (1965).

untersuchten Konzentrationsbereich war keine Veränderung der Form und Lage dieser Inflexion festzustellen, was deutlich darauf hinweist, daß bei Verdünnung der ursprünglichen 4proz. Lösung keine Teilchengrößenveränderung erfolgt.

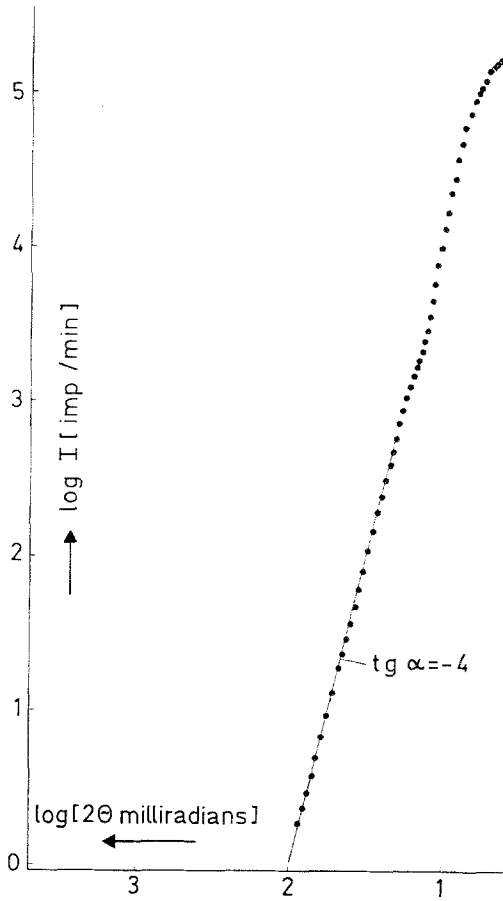


Abb. 2. Log—log-Auftragung der entschmierten Streukurve für die Suspension mit $c = 4 \text{ g/100 ml}$

Die weitere Auswertung der Partikelstreckurve liefert für die verschiedenen berechenbaren Parameter die folgenden Ergebnisse:

Das mittlere Teilchengewicht M wird aus der Absolutintensität^{8, 9} nach der von dem einen von uns gemeinsam mit *Porod* und *Kahovec* angegebenen Beziehung⁸ bestimmt:

$$M = \frac{21 \times 10^2 a^2}{c \cdot D (z_1 - \bar{v}_1 \rho_2)^2} \frac{I_0}{P_0 F}$$

Die bisher noch nicht besprochenen Größen haben folgende Bedeutung:

z_1 Zahl der Elektronenmole pro 1 g des Gelösten.

v_1 partielles spezif. Volumen des Kolloids

ρ_2 Elektronendichte des Lösungsmittels.

Gemäß der Normierung haben wir $c = 1$ zu setzen.

I_0/F Intensität beim Winkel Null in Impulsen/Min., normiert auf die Flächeneinheit des Zählrohrspalts.

P_0 Energie des Primärstrahls in 1 cm Länge, in Impulsen/Min.

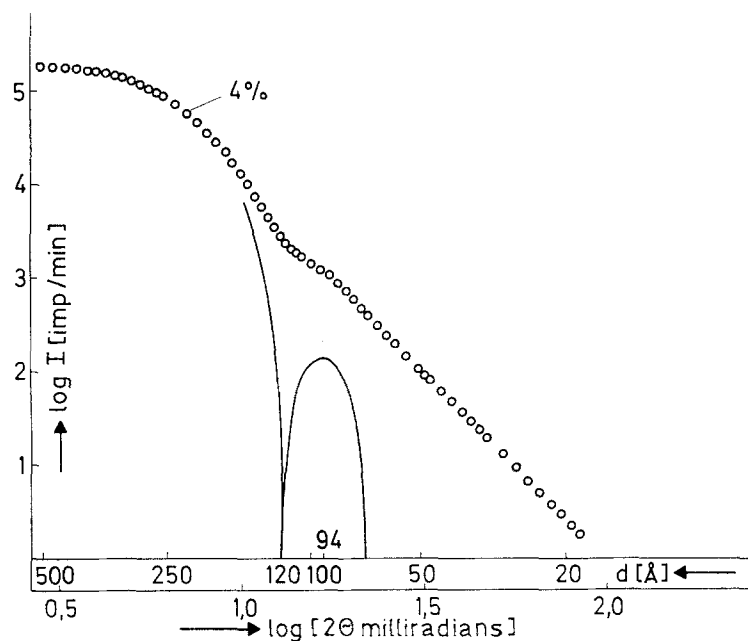


Abb. 3. Vergleich der theoretischen Kugelstreuereurve für $R = 86 \text{ Å}$ (ausgezogene Linien) mit der experimentellen Kurve der Lösung mit $c = 4 \text{ g/100 ml}$ (Punkte), log—log-Auftragung

Das partielle spezif. Volumen \bar{v}_1 des Kolloids wurde aus der Dichte der 4proz. Lösung berechnet. Diese konnte mittels des in unserem Arbeitskreis entwickelten Gerätes zur Präzisionsbestimmung der Dichte von Flüssigkeiten¹⁶ auf 6 Stellen genau gemessen werden. Daraus fanden wir $\bar{v}_1 = 0,3883^*$.

* Es sei darauf verwiesen, daß eine mehrmalige Wiederholung der Messungen nach Wochen und Monaten zu kleineren Werten führte, was auf eine langsam fortschreitende Koagulation und Dehydratisierung deutet.

¹⁶ H. Stabinger, H. Leopold und O. Kratky, Mh. Chem. **98**, 436 (1967); O. Kratky, H. Leopold und H. Stabinger, Z. angew. Physik **27**, 273 (1969).

Die absolute Intensitätsmessung ergab dann für die auf die Konzentration Null extrapolierte und auf die Konzentration 1 normierte Kurve:

$$I_0/P_0F = 4,39 \times 10^{-2}.$$

Mit diesen Daten sowie $z_1 = 0,4993$ und $\rho_2 = 0,5521$ errechnen wir für das mittlere Teilchengewicht:

$$M = 4,68 \times 10^6.$$

Die spezif. Oberfläche O_s wird aus der Intensität des Anlaufs zu¹⁵

$$O_s = 4,14 \times 10^{-2} \text{ \AA}^2/\text{\AA}^3$$

erhalten.

Das Volumen ergibt sich aus der Invariante¹⁵ zu

$$V = 3,75 \times 10^6 \text{ \AA}^3.$$

Berechnet man aus den obigen Werten unter Annahme des Vorliegens eines Systems monodisperser Kugeln deren Radius r , so findet man folgende Werte:

Aus R	$r_R = 118 \text{ \AA}$,
aus V	$r_V = 96 \text{ \AA}$,
aus M	$r_M = 90 \text{ \AA}$,
aus O_s	$r_O = 73 \text{ \AA}$,
aus der Lage des abgeflachten Nebenmaximums	$r_N = 86 \text{ \AA}$.

Die Unterschiede dieser Werte sind natürlich auf die Polydispersität des Präparates zurückzuführen, denn es hängen die Radien davon ab, in welcher Weise die der Rechnung zugrunde liegenden Größe (nämlich R , V , M oder O_s) die Mittelbildung vornimmt. Man versteht jedenfalls, daß r_R größer als r_V und r_M sein muß und diese beiden Werte wieder größer als r_O sind. Auf eine weitere Diskussion dieses Punktes wollen wir hier verzichten.

Für die Bereitstellung von apparativen Hilfsmitteln danken die Autoren auch an dieser Stelle bestens dem Bundesministerium für Bauten und Technik sowie dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung. Für die Gewährung von Mitteln für den Personalbedarf sei dem Bundesministerium für Handel und Industrie der beste Dank gesagt. Herrn Professor *P. W. Schmidt* danken wir verbindlichst für die Überlassung des untersuchten Präparates.