

Charakterisierung von Kieselsäuresolen mit Röntgenkleinwinkelstreuung, Elektronenmikroskopie und Stickstoff-Adsorption

Von

K. Lederer, R. Hammel und J. Schurz*

Aus dem Institut für Makromolekulare Chemie, Lehrstuhl I,
Technische Hochschule Darmstadt, D-6100 Darmstadt,
und Sonderforschungsbereich 41, Mainz-Darmstadt

und

K.-H. Janzon

Anorganische Abteilung Forschung Chemie, Degussa,
Zweigniederlassung Wolfgang, Postfach 602, D-6450 Hanau

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 3. Februar 1972)

*Characterization of Silica Sols by Means of X-ray Small Angle
Scattering, Electron Microscopy and Nitrogen Adsorption*

X-ray small angle scattering and electron microscopy are used to determine average dimensions of particles in three silica sols. In contradiction to findings of other authors, a nearly complete agreement of both methods is found if the particle size distribution is taken into account. Identical average variations σ_m of the particle diameters are obtained for both methods. The inner surface determined by means of the X-ray small angle scattering is in all cases larger than that obtained from N_2 -adsorption, the difference increasing with average particle diameter. The inner hydration determined by means of the X-ray small angle scattering lies at 0.15–0.26 g H_2O/g SiO_2 .

Es werden die mittleren Dimensionen der Teilchen dreier Kieselsäuresole mit der *RKWS* und dem *E. M.* bestimmt. Entgegen der Angabe anderer Autoren ergibt sich dabei bei Berücksichtigung der Teilchengrößenverteilung nahezu völlige Übereinstimmung beider Methoden. *RKWS* und *E. M.* ergeben angenähert auch die gleiche mittlere Schwankung σ_m der Teilchendurchmesser. Die mit der *RKWS* bestimmte spezifische Oberfläche ist stets größer als die aus der N_2 -Adsorption bestimmte, und zwar nimmt der relative Unterschied mit dem mittleren Teilchendurchmesser zu. Die mit der *RKWS* bestimmte innere Hydratation liegt bei 0,15—0,26 g H_2O/g SiO_2 .

* Herrn Professor Dr. Dr. h. c. *Otto Kratky* zum 70. Geburtstag mit den herzlichsten Glückwünschen gewidmet.

1. Einleitung und Problemstellung

Die im Tonnenmaßstab erzeugten Kieselsäuresole können ihrer Struktur nach als Zweiphasensysteme betrachtet werden, mit Wasser als Dispersionsmittel und SiO_2 als kolloid disperser Phase. Die SiO_2 -Konzentration, die Viskosität, die Transparenz und die spezifische Oberfläche (Grenzfläche zwischen Dispersionsmittel und disperser Phase) bestimmen den Anwendungsbereich der Sole*. Im allgemeinen sind Sole mit hoher Stabilität und großer spezifischer Oberfläche bei möglichst hoher SiO_2 -Konzentration erwünscht. Diese Anforderungen können nur dann erfüllt werden, wenn die Größenverteilung der SiO_2 -Teilchen möglichst schmal ist und die Teilchen Ladungen tragen¹.

Es ist also für die Beurteilung eines Kieselsäuresols wünschenswert, neben der Konzentration die Gestalt und die Größenverteilung der SiO_2 -Teilchen zu kennen. Meist erfolgt die Charakterisierung der Sole mit dem Elektronenmikroskop (*E.M.*) nach Verdünnung und Auftrocknung der Proben. Hierbei bewirkt die Präparation eine gewisse Unsicherheit. Auch erfordert die Ermittlung der Teilchengrößenverteilung ein zeitaufwendiges Vermessen der Aufnahmen. Als weitere Methode bietet sich die Röntgenkleinwinkelstreuung (*RKWS*)** an, die es gestattet, die Teilchen im gelösten Zustand zu studieren. Es können hierbei in erster Linie die mittleren Abmessungen der Teilchen bestimmt werden; unter gewissen Voraussetzungen kann, wie in der vorliegenden Arbeit gezeigt werden soll, auch die Teilchengrößenverteilung abgeschätzt werden. Weiters läßt sich mit der *RKWS* die spezifische Oberfläche der Sole bestimmen; diese Meßgröße kann mit dem Ergebnis die Stickstoff-Adsorptions-Methode zur Ermittlung der spezifischen Oberfläche der Teilchen verglichen werden.

Es sollten durch diese Arbeit weitere Erfahrungen betreffend die Vergleichbarkeit der Ergebnisse obiger drei Methoden bei der Charakterisierung von Kieselsäuresolen gewonnen werden. Besonders sollte hierbei der Effekt der *E.M.*-Präparation und der Präparation für die Stickstoff-Adsorptions-Methode studiert werden.

Ein besonderes Interesse an dieser Studie ergab sich auch daraus, daß sich Kieselsäuresole mit enger Teilchengrößenverteilung für viele Untersuchungen als Modellsubstanzen eignen. Ferner sind solche Sole als Eichsubstanzen für eine Reihe von Meßgeräten der Kolloid-Forschung gut geeignet.

* Anwendungsgebiete von Kieselsäuresolen: Getränke-Industrie (Schönungsmittel), Metallindustrie (Kokillenschlichte), Textilindustrie (Schlichtemittel, Gewebeausrüstung), anorganische Fasern (Schlichtemittel), Chemische Industrie (SiO_2 -Rohstoff, Molekülsiebe, Katalysatorträger).

** Vgl. die Arbeit von Janosi, Kratky und Sekora²⁷: Die *RKWS*-Analyse kolloider SiO_2 -Lösungen.

2. Herstellung und analytisch-chemische Analyse der Proben

Die untersuchten Kieselsäuresole C30, O30 und T40 sind Versuchsprodukte des einen von uns (K. H. J.). Die Herstellung erfolgte in Anlehnung an ein von DuPont ausgearbeitetes Verfahren (US-Patente 2 244 325, 2 574 902, 2 577 484) aus verd. dekationisierter Wasserglaslösung. Dabei werden die durch Alkalisieren und Wärmebehandlung der dekationisierten Lösung hergestellten SiO_2 -Keime in der Siedehitze durch weitere Zugabe dekationisierter Wasserglaslösung zu größeren Teilen aufgebaut. Das Teilchenwachstum erfolgt etwa nach der Beziehung:

$$S_E^3 \sim S_A^3 \cdot C_A / C_E \quad (1)$$

wobei

- S_E = spezifische Oberfläche des Endproduktes,
- S_A = spezifische Oberfläche der Keime,
- C_A = Konzentration der Keime (Gew%),
- C_E = Konzentration des Endproduktes (Gew%).

Durch geeignete Wahl von Konzentration und Größe der Keime können demnach Sole mit einer gewünschten mittleren Teilchengröße bei vorgegebener Konzentration hergestellt werden. Im allgemeinen bilden sich die Keime bei der alkalischen Alterung der dekationisierten Wasserglaslösung in sehr gleichmäßiger Größe aus. pH-Wert, Temperatur und Erhitzungsdauer steuern hierbei die Keimgröße, wobei ein hoher pH-Wert, niedrigere Temperatur und kurze Erhitzungsdauer kleinere Keime begünstigen.

Das Ergebnis der quantitativen chemischen Analyse der Proben ist in der Tab. 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1. Ergebnisse der quantitativen chemischen Analyse

Probe	Zusammensetzung (Gew%)			
	SiO_2	Na_2O	Cl^-	SO_4^{--}
C 30	29,8	0,34	0,02	0,01
O 30	29,65	0,41	0,15	0,01
T 40	40,35	0,45	0,08	0,01

3. Methoden

3.1. Röntgenkleinwinkelstreuung

Die RKWS-Messungen wurden nach den Angaben von *Kratky*² ausgeführt. Es wurde eine *Kratky*-Kammer³ (Fa. Paar KG, Graz/Österreich) und eine Kupfer-Feinstruktur-Röntgenröhre (Philips RD 60/2) an ihrem Strichfokus ($12 \times 0,2$ mm) verwendet. Zur Messung der Streuintensität diente ein Proportionalzählrohr (Philips PW 1965/30) in Verbindung mit einem auf die Cu-K-Linien eingestellten Impulshöhendiskriminator. Sämtliche Proben wurden in derselben Mark-Kapillare ($d = 0,125$ cm) bei 21°C untersucht. Gewöhnlich wurden 10^5 Impulse für einen Meßpunkt der Streukurve gezählt, sowohl bei der Messung der Sole als auch bei der Messung des Lösungsmittels. Der Röntgengenerator (Philips „Mikro 1130“) und der Strahlungs-

meßplatz (Philips PW 1360/01) wurden in regelmäßigen Abständen mit einem Streustandard (Polyäthylen) auf ihre Konstanz überprüft. Genaue Regelung der Raumtemp. ($\pm 0,3^\circ\text{C}$) und der Kühlwassertemp. ($\pm 0,5^\circ\text{C}$) ermöglichte, die Intensitätsschwankungen kleiner als $\pm 0,5\%$ zu halten.

Zur Messung der Absolutintensität I_0/P [vgl. Gl. (4)] stand ein von *Kratky* und Mitarb. überlassenes Eichpräparat zur Verfügung^{4, 5, 6, 7}. Das zur Massebestimmung aus der *RKWS*⁸ erforderliche partielle spezif. Volumen, \bar{v} [vgl. Gl. (4)] wurde durch Messung der Dichte (Digitale Dichtemeßeinrichtung⁹ der Fa. Paar KG, Graz) und der Konzentration (gravimetrisch) ermittelt.

Die Konzentration der einzelnen Proben wurde durch Verdünnen der Stammsole (vgl. Tab. 1) mit destill. Wasser eingestellt.

3.2. Elektronenmikroskopie

Die etwa 30proz. Sole wurden mit bidestill. Wasser verdünnt, das Sol T40 etwa im Verhältnis 1:100 und die Sole C30 und O30 im Verhältnis 1:200. Ein Tropfen der verd. Lösung wurde auf die mit Formvar-Folie bedeckte Lochblende aufgetragen und langsam eingetrocknet. Die Aufnahme der *E. M.*-Bilder wurde mit dem Elmiskop 1 A von Siemens ausgeführt; die *E. M.*-Vergrößerung war hierbei 16 600:1.

3.3 Stickstoff-Adsorption

Es wurde die *Brunauer—Emmett—Teller (BET)*-Methode¹⁰ verwendet. Hierbei wurde sowohl der Adsorptions- als auch der Desorptionsast der Isotherme aufgenommen. Das hierbei verwendete Gerät entsprach dem von *Brunauer* u. a.¹⁰ beschriebenen.

Die Proben wurden hierzu folgendermaßen präpariert: etwa 500 ml Sol wurden mit entsalztem Wasser auf einen SiO_2 -Gehalt von 15 Gew% verdünnt. Hierauf wurde durch Zugabe eines Kationenaustauschers in der H-Form (Lewatit S 100, Bayer) bis zu einem $\text{pH} = 7,5$ dekationisiert. Nach Trennung vom Austauschere wurden die Sole durch Zugabe des gleichen Volumens *t*-Butylalkohol in den Gelzustand übergeführt. Die Proben wurden hierauf 15 Stdn. im Trockenschrank bei 100°C getrocknet, sodann gemörsert und zur vollständigen Entgasung nochmals 1 Stde. bei 200°C im Vak. (10^{-2} Torr) getrocknet.

4. Ergebnisse

4.1. Röntgenkleinwinkelstreuung

Abb. 1—3 zeigt die gemessenen Streukurven nach Korrektur für den Kollimationsfehler¹¹. Es wurde mit ausreichend langem Primärstrahl gearbeitet, so daß das Entschmierverfahren für unendlich langen Primärstrahl (Computerprogramm von *Heine*¹²) verwendet werden konnte.

Man sieht — besonders deutlich in Abb. 1 —, daß die Streuintensität bei den kleinsten Winkeln durch ein Maximum geht, und zwar liegt dieses mit steigender Konzentration bei größeren Winkeln. In Abb. 3 wurde nicht bis zu ausreichend kleinen Winkeln gemessen, um diesen Effekt zu demonstrieren. Eine eingehende Auswertung dieses Phänomens in bezug auf den Verlauf des interpartikulären Potentials nach der Theorie von *Fournet*¹³, wie sie neulich in einer Arbeit von *Tamagasaki* und *Shuin*¹⁴ ausgeführt wurde, soll in diesem Zusammenhang unterbleiben. Das Sol T40 (Abb. 3) zeigt als einziges dieser

Meßserie in seinen Streukurven ein schwaches Seitenmaximum, wie man es für eine monodisperse Lösung isometrischer Teilchen erwartet.

Abb. 4 zeigt die obigen Streukurven in *Guinierscher* Auftragung. Wie man sieht, ist eine zuverlässige Extrapolation auf I_0 in allen Fällen möglich. Auch die Anfangsneigung $\text{tg } \alpha$ kann sehr genau aus dieser Auftragung ermittelt werden.

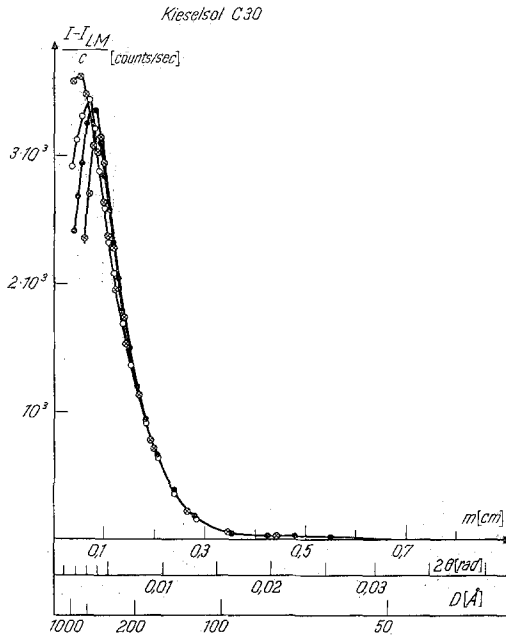


Abb. 1. Streukurven des Sols C30: I = Streuintensität der Lösung, I_{LM} = Streuintensität des Lösungsmittels. I und I_{LM} sind auf gleiche Primärintensität in der Registrierebene korrigiert. m = Abstand Primärstrahlenschwerpunkt—Zählrohrspalt in der Registrierebene; $2\Theta = m/a =$ = Streuwinkel, $a = 21,6$ cm (Abstand Probe—Registrierebene). Konzentration (g/ml): $\oplus = 0,0326$; $\bullet = 0,0171$; $\circ = 0,0116$; $\otimes = 0,00875$

Abb. 5 zeigt den Außenteil der Streukurven in einer Auftragung, wie sie von *Luzzati, Witz* und *Nicolaieff*¹⁵ vorgeschlagen wurde. Wie man sieht, können die Streukurven in dieser Auftragung in ihrem Außenteil durch Gerade angenähert werden und es ist möglich, den Ordinatenabschnitt K_1 und die Steigung K_2 dieser Geraden recht genau zu ermitteln.

Auf eine Beschreibung der Theorie der *RKWS* für verdünnte Systeme sei an dieser Stelle unter Hinweis auf Übersichtsarbeiten von *Kratky*^{16, 17} und *Guinier* und *Fournet*¹⁸ verzichtet. Die aus den Streukurven (Abb. 1—3) und der Absolutintensität ermittelten Strukturparameter sind in Tab. 2 zusammengefaßt. In dieser Tabelle sind auch Ergebnisse der \bar{v} -Messung, der Elektronenmikroskopie und der Stickstoff-Adsorption zur Erleichterung des Vergleichs angeführt.

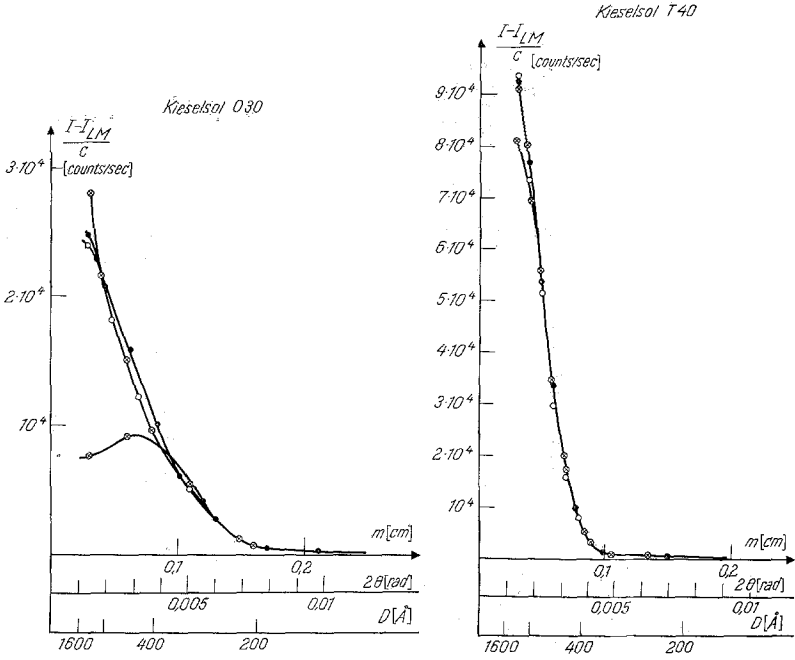


Abb. 2

Abb. 3

Abb. 2. Streukurven des Sols O30: Zur Bedeutung der Symbole vgl. Abb. 1. Konzentration (g/ml): \oplus = 0,179; \bullet = 0,0170; \circ = 0,0138; \otimes = 0,0115

Abb. 3. Streukurven des Sols T40: Zur Bedeutung der Symbole vgl. Abb. 1. Konzentration (g/ml): \oplus = 0,0477; \bullet = 0,0250; \circ = 0,0169; \otimes = 0,0128

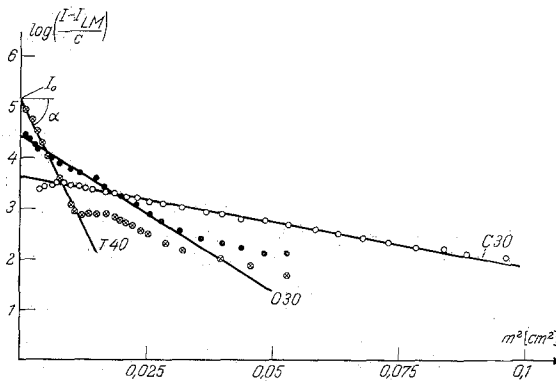


Abb. 4. Guiniersche Auftragung der Streukurven (Abb. 1—3)

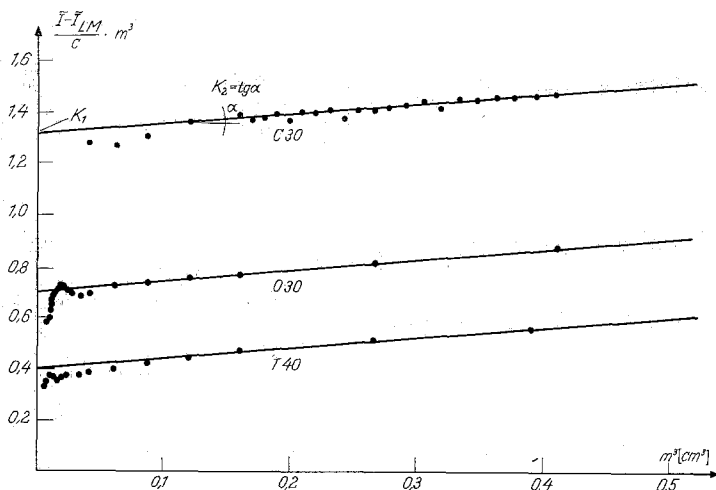


Abb. 5. $\frac{(\tilde{I} - \tilde{I}_{LM})}{c} m^3$ vs. m^3 ; \tilde{I} = „verschmierte“ Streuintensität

Tabelle 2. Zusammenfassung der Ergebnisse von *RKWS*, *E.M.* und Stickstoffadsorption

[Zur Bedeutung der Symbole vgl. Gl. (2)–(20)]

Gemessene Größe	Methode	Untersuchte Proben		
		C30	O30	T40
1 R (Å)	<i>RKWS</i>	58,4	108	195
2 d (Å)	<i>RKWS</i>	151	278	504
3 M (Dalton)	<i>RKWS</i>	$1,24 \cdot 10^6$	$8,69 \cdot 10^6$	$41,76 \cdot 10^6$
4 v (cm ³ /g)	Dichtemessung	$0,429 \pm 0,01$	$0,410 \pm 0,01$	$0,416 \pm 0,01$
5 V_a (Å ³)	<i>RKWS</i>	$1,79 \cdot 10^6$	$11,25 \cdot 10^6$	$67,0 \cdot 10^6$
6 V_M (Å ³)	<i>RKWS</i>	$8,84 \cdot 10^5$	$5,93 \cdot 10^6$	$28,8 \cdot 10^6$
7 V_Q (Å ³)	<i>RKWS</i>	$11,95 \cdot 10^5$	$9,60 \cdot 10^6$	$46,9 \cdot 10^6$
8 (gH ₂ O/gSiO ₂)	<i>RKWS</i>	0,151	0,254	0,261
9a O_s (Å ² /Å ³)	<i>RKWS</i>	0,0547	0,0322	0,0183
9b O_s (m ² /gSiO ₂)	<i>RKWS</i>	275,9	170,4	98,3
10 O_s (m ² /gSiO ₂)	N ₂ -Ads.	233	133	74,5
11 d (Å)	<i>E.M.</i>	\bar{d}_n 100	$\bar{d}_n = 216$ $\bar{d}_w = 250$ $\bar{d}_z = 274$ $\bar{d}_z' = 277$	$\bar{d}_n = 377$ $\bar{d}_w = 433$ $\bar{d}_z = 456$ $\bar{d}_z' = 458$
12 σ_m (%)	<i>E.M.</i>	—	22	16
13 σ_m (%)	<i>RKWS</i>	22	18	14

Die Werte der Größen in Tab. 2 wurden nach den folgenden Beziehungen aus den Meßdaten berechnet:

1. Streumassenradius, R : nach *Guinier*¹⁹ gilt bei den kleinsten Winkeln (Streuwinkel $2\Theta \rightarrow 0$)

$$I(\Theta) = I_0 \cdot e^{-kR^2\Theta^2}, \quad k = \frac{16\pi^2}{3\lambda^2} \quad (2)$$

R kann aus der Abb. 4 nach Formel $R(\text{Å}) = 0,644 \cdot a \cdot \sqrt{\text{tg } \alpha}$ berechnet werden.

2. Durchmesser der äquivalenten Kugel, d : eine Kugel mit dem Streumassenradius R hat (homogene Elektronendichte vorausgesetzt) den Durchmesser

$$d = 2R\sqrt{5/3} \quad (3)$$

3. Molekulargewicht M :

$$M = 21,0 \cdot \frac{I_0 \cdot a^2}{P \cdot D \cdot c \cdot (z_1 - \bar{v} \cdot \rho)^2} \quad (4)$$

wobei

I_0 = Intensität beim Winkel $2\Theta = 0$ (vgl. Abb. 4),

P = Primärintensität,

a = Abstand Probe—Registrierebene (cm),

D = Probendicke (cm),

c = Konzentration der Probe (g/ml),

$z_1 = n_e/N$; n_e : Anzahl der Elektronen pro Gramm Gelöstes,

N : Loschmidtsche Zahl,

z_1 : (Gramm Elektronen/Gramm Gelöstes),

\bar{v} = partielles spezif. Volumen des Gelösten (cm^3/g),

ρ = Elektronendichte des Lösungsmittels (Gramm Elektronen/ml).

4. Partielles spezif. Volumen, \bar{v} :

$$\bar{v} = \frac{1}{d_2} \left(1 - \frac{d_1 - d_2}{c} \right) \quad (5)$$

d_1 = Dichte der Lösung (g/cm^3),

d_2 = Dichte des Lösungsmittels (g/cm^3).

5. Volumen des Teilchens aus d , V_d :

$$V_d = d^3 \pi/6 \quad (6)$$

(vgl. Gl. 3).

6. Volumen des Teilchens aus M , V_M :

$$V_M = M \cdot \bar{v}/N \quad (7)$$

7. Volumen des Teilchens aus I_0 und der Invarianten Q , V_Q :

nach *Porod*²⁰ gilt

$$V_Q (\text{\AA}^3) = \frac{0,291 \cdot a^3 \cdot I_0}{Q}, \quad (8)$$

wobei *

$$2Q = \int_{m=0}^{m=\infty} \left(\frac{\tilde{I} - \tilde{I}_{LM}}{c} - K_2 \right) m \, dm.$$

Zur Bedeutung des Parameters K_2 vgl. Abb. 5.

8. Innere Hydratation, δ :

$$\delta = \frac{(V_Q - V_M) N}{M \cdot \bar{v}_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (9)$$

$$\delta = (g_{\text{H}_2\text{O}}/g_{\text{SiO}_2})$$

$$\bar{v}_{\text{H}_2\text{O}} = 1,00 \text{ cm}^3/\text{g}$$

9. Spezifische Oberfläche, O_s :

nach Porod²⁰ gilt

$$O_s = \frac{16,32 \cdot K_1 \cdot w_2}{a \cdot 2Q} \quad (10)$$

w_2 : Volumsanteil des Dispersionsmittels.

Für die Berechnung von O_s (Zeile 9 a, Tab. 2) wurde Q nach der Gl. (8) ermittelt. Die gegebenen Werte O_s ($\text{\AA}^2/\text{\AA}^3$) bedeuten \AA^2 -Phasengrenzfläche/ \AA^3 -disperser Phase, wobei die disperse Phase das SiO_2 -Gerüst und das schwammartig gebundene Wasser [Innere Hydratation, vgl. Gl. (9)] umfaßt. Für den Vergleich mit dem Ergebnis der N_2 -Adsorption (Zeile 10, Tab. 2) wurde angenommen, daß bei der Präparation für die N_2 -Adsorptionsmessung das schwammartig gebundene Wasser nicht entfernt wird. Die O_s ($\text{\AA}^2/\text{\AA}^3$)-Werte wurden daher nach der folgenden Beziehung in O_s (m^2/g_{SiO_2}) (Zeile 9 b, Tab. 2) umgerechnet:

$$O_s = (m^2/g_{\text{SiO}_2}) = \frac{O_s (\text{\AA}^2/\text{\AA}^3) \cdot 10^4 \cdot V_Q \cdot N}{M(1 + \delta)} \quad (10a)$$

V_Q (cm^3): vgl. Gl. (8).

Die obigen Beziehungen Gl. (2)—(10) entstammen der Theorie für verdünnte und monodisperse Zweiphasensysteme. Die untersuchten Proben weisen jedoch einen bestimmten Grad der Polydispersität auf. Die in Tab. 2 angeführten, aus der *RKWS* ermittelten Werte sind also Mittelwerte, welchen die folgende Art der Mittelung zugrunde liegt²¹:

* \tilde{I} = „verschmierte“ Streuintensität (ohne Korrektur für Kollimationsfehler).

a) Die Werte für M , V_M und V_Q sind Gewichtsmittelwerte nach der Beziehung:

$$\bar{x}_w = \frac{\sum_i n_i \cdot m_i \cdot x_i}{\sum_i n_i \cdot m_i} \quad (11)$$

b) Die Werte für B , d und V_d sind nach folgender, dem z -Mittelwert sehr nahekommender Mittelung gebildet:

$$\bar{x}_z = \sqrt{\frac{\sum_i n_i \cdot m_i^2 \cdot x_i^2}{\sum_i n_i \cdot m_i^2}} \quad (12)$$

wobei n_i die Anzahl der Teilchen mit der Masse m_i ist, für welche der zu mittelnde Parameter x gleich x_i ist.

c) Die Werte für O_s entsprechen dem Quotienten Gesamt-Phasengrenzfläche/Gesamt-Volumen aller hydratisierten Teilchen des streuenden Volumens.

Die *E.M.*-Aufnahmen (Abb. 7) zeigen, daß die Teilchen stets annähernd kugelförmig gebaut sind. Dies macht es möglich, aus den Streukurven recht einfach auch Information über die Teilchengrößenverteilung zu gewinnen. Hierzu wurde von *Mittelbach*²² ein sehr handliches Verfahren angegeben, das von dem folgenden, in 1. Näherung wohl oft realisierten Typ von Massenverteilungsfunktion ausgeht:

$$m(r) \sim r^n \cdot e^{-(n+1) \cdot r/\bar{r}_w} \quad (13)$$

\bar{r}_w = Gewichtsmittelwert des Kugelradius r .

Die Breite der Verteilung hängt demnach vom Wert des Parameters n ab. Für $n > 20$ werden die Verteilungsfunktionen einer *Gauß*-schen Verteilung sehr ähnlich und haben die Halbwertsbreite:

$$2 \sigma_m = \frac{200}{\sqrt{n+1}}, \quad (14)$$

wobei σ_m (%) = mittlere Schwankung.

Die theoretischen Streukurven für Kugeln mit derartiger Masseverteilung wurden für verschiedene Werte von n von *Mittelbach* angegeben. Der Kurvenvergleich in doppelt logarithmischer Auftragung ermöglicht die Ermittlung von n . Besonders sicher läßt sich n ermitteln, wenn die experimentellen Streukurven Seitenmaxima aufweisen. Dies ist in Abb. 6 a—c für die vorliegenden Proben gezeigt. Die aus den so ermittelten n -Werten sich ergebenden σ_m -Werte sind ebenfalls in Tab. 2 (Zeile 13) angeführt.

4.2. Elektronenmikroskopie

Die *E.M.*-Aufnahmen der Kieselsäuresole O30 und T40 (Abb. 7) wurden in bezug auf ihre Teilchendurchmesser ausgemessen. Das Sol C30 konnte

wegen des schlechten Kontrastes nicht ausgemessen werden. Es wurden jeweils 300 Teilchen vermessen und die Anzahl der Teilchen pro Größenbereich (= Breite der Stufen in Abb. 8) ermittelt. Daraus wurde die Massen-

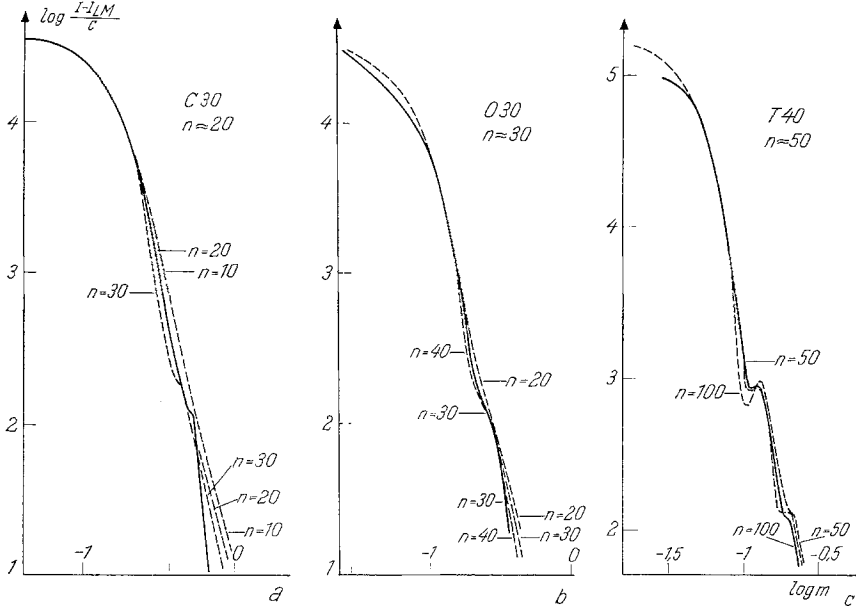


Abb. 6. Doppeltlogarithmische Auftragung der Streukurven der Abb. 1—3.
 a) Sol C30, b) Sol O30, c) Sol T40. n : vgl. Gl. (14)

verteilungsstufenfunktion (Abb. 8) berechnet, wobei $m(d) \sim d^3$ angenommen wurde. Aus der Anzahl der Teilchen/Größenbereich wurden die folgenden Mittelwerte berechnet:

a) das Zahlenmittel

$$\bar{d}_n = \frac{\sum_i n_i \cdot d_i}{\sum_i n_i} \tag{15}$$

b) das Gewichtsmittel

$$\bar{d}_w = \frac{\sum_i n_i \cdot d_i^4}{\sum_i n_i \cdot d_i^3} \tag{16}$$

c) das z -Mittel

$$\bar{d}_z = \frac{\sum_i n_i \cdot d_i^7}{\sum_i n_i \cdot d_i^6} \tag{17}$$

d) das z' -Mittel

$$\bar{d}_{z'} = \sqrt{\frac{\sum_i n_i \cdot d_i^8}{\sum_i n_i \cdot d_i^6}} \quad (18)$$

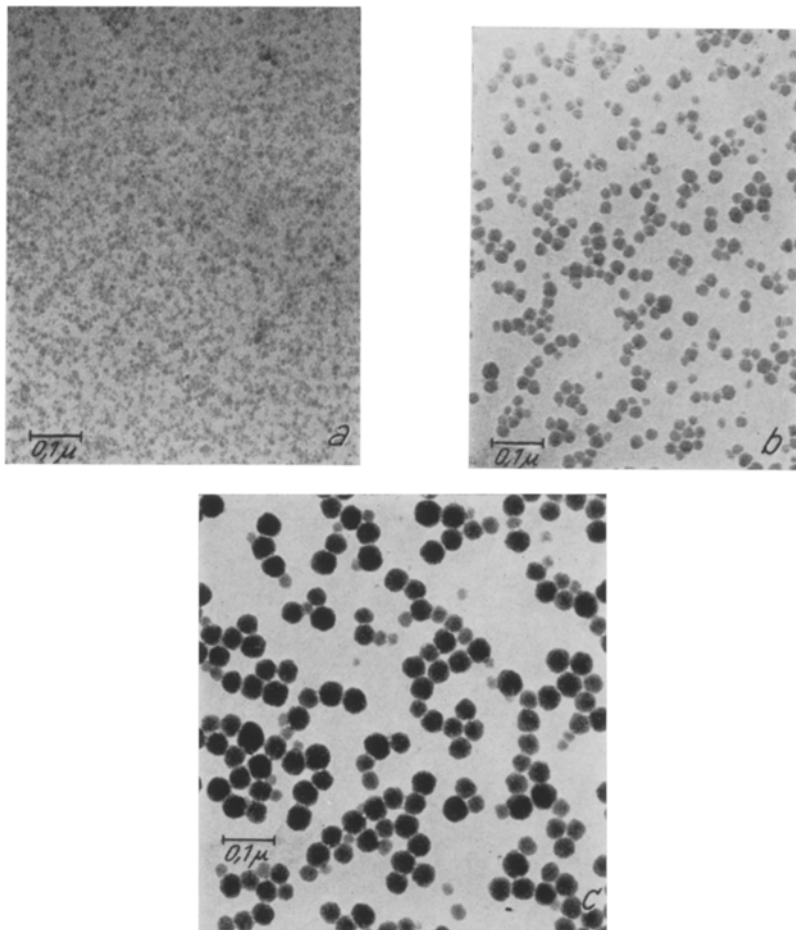


Abb. 7. *E.M.*-Aufnahmen der Sole (*E.M.*-Vergrößerung 1 : 16 600).
a) Sol C30; b) Sol O30; c) Sol T40

wobei n_i = Zahl der Teilchen im i -ten Größenbereich (= Breite der i -ten Stufe in Abb. 8); d_i = Wert von d in der Mitte des i -ten Größenbereiches.

Diese Mittelwerte sind ebenfalls in Tab. 2 (Zeile 11) gegeben. Ferner wurde die mittlere Schwankung σ_m aus den Masseverteilungsfunktionen in Abb. 8 a—b nach folgender Gleichung ermittelt:

$$\sigma_m (\%) = \frac{100 b}{\bar{d}_w} \quad (19)$$

Die sich ergebenden σ_m -Werte sind ebenfalls in Tab. 2 (Zeile 12) angeführt.

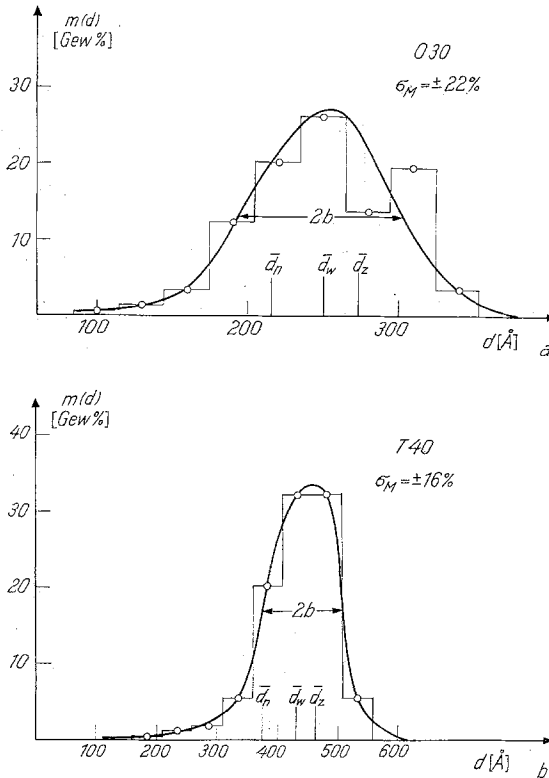


Abb. 8. Massenverteilungs-Stufenfunktion (aus Abb. 7b und 7c).
a) O30; b) T40

5. Diskussion

Elektronenmikroskopie und *RKWS* ergeben nahezu übereinstimmende Werte für den mittleren Teilchendurchmesser (Tab. 2, Zeile 2 und 11), wenn man berücksichtigt, daß der Teilchendurchmesser aus der *RKWS* ein Mittelwert entsprechend Gl. (12) ist und mit dem Mittelwert nach Gl. (18) verglichen werden muß. Die Zahlenmittelwerte \bar{d}_n , wie sie üblicherweise aus *E.M.*-Aufnahmen ermittelt werden, sind auch hier etwa 30% kleiner als der d -Wert aus der *RKWS*. In der Literatur^{14, 23, 24} werden meist aus der *RKWS* d -Werte angegeben, die um etwa 30% größer sind als die von den Herstellern angegebenen Teilchendurchmesser.

Diese Diskrepanz in der Literatur kann auf Grund unserer Ergebnisse jedenfalls nicht durch Schrumpfen der Teilchen bei der Präparation für das *E.M.* gedeutet werden. Es liegt nahe anzunehmen, daß die in der Literatur beschriebenen Abweichungen des Teilchendurchmessers d aus der *RKWS* vor allem durch eine nicht ausreichende Berücksichtigung der Teilchengrößenverteilung zustande kommen. Im Falle des Sols O30 erfolgte kein meßbares Schrumpfen der Teilchen bei der *E.M.*-Präparation, obwohl die innere Hydratation der Teilchen etwa $0,25 \text{ g H}_2\text{O/gSiO}_2$ beträgt. Beim Sol T40 scheint ein geringes Schrumpfen um etwa 9% des Durchmessers d erfolgt zu sein.

Die aus *E.M.* und *RKWS* ermittelte Breite der Massenverteilungsfunktion σ_m stimmt ebenfalls recht gut überein (Tab. 2, Zeile 12 und 13). Die Übereinstimmung ist erwartungsgemäß bei der schmäleren Verteilung des Sols T40 besser, denn die verwendete *Mittelbachsche* Methode ist für engere Verteilungen besser geeignet. Merkwürdigerweise ergibt die *RKWS* hier stets kleinere Werte für σ_m als das Vermessen der *E.M.*-Aufnahmen. An und für sich möchte man das umgekehrte erwarten, da jede geringe Anisotropie der Teilchen für die *RKWS* wie eine zusätzliche Polydispersität wirken sollte. Weiters sollte auch der Umstand, daß nicht mit völlig monochromatischer Röntgenstrahlung gearbeitet wurde, zu breite Werte von σ_m vortäuschen.

Von großem praktischen Interesse ist ein Vergleich der aus der *RKWS* und aus der Stickstoff-Adsorption ermittelten Werte für die spezifische Oberfläche (Tab. 2, Zeile 9 und 10). Hier ergibt sich in allen Fällen aus der *RKWS* ein größerer Wert. Man muß dabei beachten, daß die Umrechnung von O_s ($\text{\AA}^2/\text{\AA}^3$) in O_s (m^2/gSiO_2) nach Gl. (10a) sowohl durch die Unsicherheit in der Messung von V_Q und M als auch durch eine prinzipielle Unsicherheit betreffend den Wassergehalt der Teilchen bei der N_2 -Adsorptionsmessung behaftet ist.

Für die Proben O30 und T40 kann man aus der Teilchengrößenverteilung (Abb. 8 a, b) die minimale spezifische Oberfläche, $O_{s, \min}$ ausrechnen, wie sie ein Ersatzsystem aus glatten Kugeln mit gleicher Teilchengrößenverteilung hätte:

$$O_{s, \min} = 6 \frac{\sum_i n_i \cdot d_i^2}{\sum_i n_i \cdot d_i^3} \quad (20)$$

Zur Bedeutung von n_i und d_i vgl. Gl. (18).

Es ergibt sich für O30 $O_{s, \min} = 0,0278 \text{ \AA}^2/\text{\AA}^3$ und für T40 $O_{s, \min} = 0,0166 \text{ \AA}^2/\text{\AA}^3$.

Die *RKWS*-Werte für O_s ($\text{\AA}^2/\text{\AA}^3$) sind also nur wenig größer als diese minimalen Werte. Dies deutet darauf hin, daß die Kieselsäureteilchen

keine wesentlichen Hohlräume und Zerklüftungen der Oberfläche aufweisen, welche ausreichend groß wären, um von der *RKWS* erfaßt zu werden.

Die Differenz der O_s -Werte aus *RKWS* und N_2 -Adsorption ist demnach hier wohl kaum darauf zurückzuführen, daß die *RKWS* auch solche Hohlräume innerhalb der Teilchen erfaßt, die für das Gas unzugänglich sind²⁵. Die kleineren Werte von O_s aus der N_2 -Adsorption sind eher dadurch erklärbar, daß durch enges Aneinanderlagern der Teilchen durch die Präparation für die N_2 -Adsorption Bereiche der äußeren Oberfläche der Teilchen für das Gas unzugänglich gemacht werden²⁶.

Diese Arbeit wurde zum überwiegenden Teil im Rahmen des Projektes 21a des Sonderforschungsbereiches 41: Chemie, Physik und biologische Funktionen der Makromoleküle, Mainz-Darmstadt, ausgeführt. Wir danken der DFG für diese Unterstützung. Ferner danken wir Herrn Dr. H. Krüger, Degussa, Zweigniederlassung-Wolfgang, für anregende Diskussionen und manche Hilfe.

Literatur

- ¹ E. I. S. Verwey, J. T. G. Overbeck, Theory of the Stability of lyophobic Colloids. Elsevier. 1948.
- ² O. Kratky, in: Small Angle X-ray Scattering, S. 63 (H. Brumberger, Hrsg.), New York: Gordon and Breach. 1967.
- ³ O. Kratky, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **62**, 66 (1958).
- ⁴ O. Kratky und H. Wawra, Mh. Chem. **94**, 981 (1963).
- ⁵ O. Kratky, I. Pilz und P. J. Schmitz, J. Colloid Interface Sci. **21**, 24 (1966).
- ⁶ O. Kratky und I. Pilz, J. Colloid Interface Sci. **24**, 211 (1967).
- ⁷ I. Pilz, J. Colloid Interface Sci. **30**, 140 (1969).
- ⁸ O. Kratky, Z. Anal. Chem. **201**, 161 (1964).
- ⁹ O. Kratky, H. Leopold und H. Stabinger, Angew. Phys. **27**, 273 (1969).
- ¹⁰ S. Brunauer, P. H. Emmett und E. Teller, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 309 (1938).
- ¹¹ O. Kratky, G. Porod und Z. Skala, Acta Phys. Austriaca **13**, 76 (1960).
- ¹² S. Heine, Acta Phys. Austriaca **16**, 144 (1963).
- ¹³ G. Forunet, Acta Cryst. **4**, 293 (1951).
- ¹⁴ S. Tamagusuku und T. Shuin, J. Appl. Phys. [Japan] **9**, 356 (1970).
- ¹⁵ V. Luzzati, J. Witz und A. Nicolaieff, J. Mol. Biol. **3**, 367 (1961).
- ¹⁶ O. Kratky, Angew. Chem. **72**, 467 (1960).
- ¹⁷ O. Kratky, Progr. Biophys. **13**, 105 (1963).
- ¹⁸ A. Guinier und G. Fournet, Small Angle Scattering of X-rays. New York: Wiley. 1955.
- ¹⁹ A. Guinier, Ann. Physik. **12**, 161 (1939).
- ²⁰ G. Porod, Kolloid-Z. **124**, 83 (1951).
- ²¹ B. Vollmert, Grundriß der Makromolekularen Chemie, S. 286. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer. 1962.
- ²² P. Mittelbach, Kolloid Z. und Z. Polymere **206**, 152 (1965).

- ²³ *R. H. Bragg, I. Corvin und J. W. Buttrey, J. Appl. Phys.* **31**, 1183 (1960).
- ²⁴ *W. S. Rothwell, J. Appl. Phys.* **39**, 1840 (1968).
- ²⁵ *G. Porod, Fortschr. Hochpolym. Forsch.* **2**, 363 (1961).
- ²⁶ *E. Koberstein und M. Voll, Z. Phys. Chem. [N. F.]* **71**, 275 (1970).
- ²⁷ *A. Janosi, O. Kratky, und A. Sekora, Mh. Chem.* **100**, 1973 (1969).