

Charakterisierung von Silika (Aerosil) Hydrosolen durch Photonenkorrelationsspektroskopie

E. Killmann, J. Eisenlauer und P. Kaniut

Institut für Technische Chemie, Lehrstuhl für Makromolekulare Stoffe,
Technische Universität München, Garching

Z. Naturforsch. **34a**, 68–75 (1979); eingegangen am 13. Juni 1978

Herrn Professor Dr. G.-M. Schwab zum 80. Geburtstag gewidmet

Characterization of Silica(Aerosil)Hydrosols by Photon Correlation Spectroscopy

The diffusion of silica(Aerosil)-hydrosols has been studied by photon correlation spectroscopy. For data analysis the method of cumulants, proposed by Koppel, was used. Effects of charge and hydration of the silica particles and their complicated aggregated structure required an extrapolation to the solconcentration $c_s = 0$ and the scattering angle $\theta = 0$.

The described data analysis combined with the methodical proceeding — using Aerosil aggregates as a model system — shows how to evaluate the diffusion coefficient and its normalized variance. These data of characterization are important for many kinds of aggregated particles in technical applied dispersions.

Einführung

Der Einsatz von Lasern und integrierter Schalttechnik hat in den letzten 10 Jahren zu revolutionären Verbesserungen und Neuentwicklungen der optischen Meßmethoden geführt. Ein Beispiel dafür sind die Fortschritte auf dem Gebiet der Laser-Streulichtspektroskopie. Vor allem die Intensitätsfluktuations- (quasielastische, dynamische oder Photonen-Korrelations-) Spektroskopie bei der Rayleigh-Streuung entwickelt sich immer mehr zur Methode der Wahl für die schnelle und präzise Messung von Diffusionskoeffizienten in kolloidalen Dispersionen.

Entsprechend umfangreich ist die zugehörige Fachliteratur. Im Grundlagenbuch von Chu [1] ist der Stand des Wissens bis 1974 in über 500 Literaturhinweisen zusammengefaßt. Neben Veröffentlichungen von Messungen an verschiedenartigsten kolloidalen Systemen sind seither mindestens sieben weitere Übersichtsartikel [2–8], drei Grundlagenbücher [9–11] und drei Tagungsberichte [12–14] erschienen. Mit den dort beschriebenen Versuchsanordnungen und Auswertemethoden ist es möglich, den translatorischen (gegebenfalls auch den rotatorischen) Diffusionskoeffizienten D idealer Systeme, d.h. mit monodispersen, kugelförmigen Streuern ohne kolloidspezifische, interpartikulare Wechselwirkungen, in wenigen Minuten mit einem Fehler $\delta D < 0,5\%$ zu bestimmen [14]. Dieser Präzisionsgrad ermöglicht auch die Messung von bisher nicht erfassbaren hydrodynamischen und kolloidspezifischen Effekten, wie z.B. intramolekulare Fluktuationen in Polymeren [10] oder Strukturierungsphänomene in Dispersionen mit

geladenen Partikeln [14]. Ein Großteil der veröffentlichten Untersuchungen wurde in lyophilen, kolloidalen Dispersionen und Polymerlösungen durchgeführt. Messungen in lyophoben kolloidalen Dispersionen sind bisher in der Literatur sehr selten zu finden. Während für Untersuchungen in Solen mit monodispersen, kugelförmigen und homogenen Feststoffpartikeln problemlos die gängigen Auswertemethoden aus der Literatur übernommen werden können, erfordert die Messung und die Datenanalyse bei Feststoffteilchen mit komplizierter Aggregatmorphologie besondere Sorgfalt.

Anwendungsbezogene kolloidale Suspensionen beinhalten meistens Feststoffpartikel in Form von Aggregaten, die irreversibel aus kleineren Primärpartikeln zusammengewachsen sind [15]. Hydrosole aus flammhydrolisiertem (pyrogenem) Silika sind typische Vertreter dieser Partikelklasse. Sie werden häufig für Modelluntersuchungen in den Kolloid- und Grenzflächenwissenschaften verwendet und haben neben gefällten Silikahydrosolen eine weitgefächerte, anwendungsbezogene Verbreitung gefunden [16]. Ihre ungewöhnliche kolloidale Stabilität gegenüber Elektrolytzusätzen war der Grund für ein gesteigertes Interesse an elektrischen Doppelschichtphänomenen der dispersen Silika/Wasser-Grenzfläche [17, 18, 19] und für Untersuchungen zur Stabilitätsbeeinflussung mit polymeren Zusatzstoffen [20]. Für eine fundierte Interpretation und einen Vergleich derartiger Messungen ist die eindeutige, hydrodynamische Charakterisierung der jeweils verwendeten Silikahydrosole unumgänglich.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht:
Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Die vorliegenden Diffusionsuntersuchungen sind Teil einer umfangreicheren Charakterisierung von Aggregaten aus flammhydrolisiertem Silika [21]. Die Messungen sollen auch demonstrieren, wie die aktuelle Methode der Laser-Streulichtspektroskopie mit einer geeigneten Datenanalyse, trotz der komplizierten Morphologie und Grenzflächenstruktur der dispersen Feststoffpartikel zuverlässige Informationen über ihr Diffusionsverhalten liefern kann.

Herstellung der Silikahydrosole

Das verwendete flammhydrolisierte SiO_2^* hat nach Herstellerangaben eine BET-Oberfläche von $200 \pm 25 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; der mittlere, elektronenmikroskopisch bestimmte Durchmesser der Primärpartikeln beträgt 120 Å. Diese Primärpartikeln sind herstellungsbedingt irreversibel in Form von sekundären Aggregaten zusammengewachsen, die sich ihrerseits zu Agglomeraten bzw. lockeren Partikelverbänden auf Grund von mechanischen Verhakungen zusammenlagern. Durch effektive Dispergiermethoden, z.B. Ultraschall können zumindest die Verhakungen und Agglomerate soweit abgebaut werden, daß die diffusive Vermischung der verbleibenden Grenzaggregate ausreicht, um eine Destabilisierung der Hydrosole durch Sedimentation zu verhindern. In Solen mit pH-Werten über dem Ladungsnnullpunkt der Aerosoloberfläche von pH 2–3 laden sich die Partikeln infolge von Dissoziation der Silanolgruppen bzw. Adsorption von Hydroxylgruppen negativ auf [17, 18]. Die daraus resultierenden elektrischen Doppelschichten sorgen für eine zusätzliche Ladungsstabilisierung, die eine Zusammenlagerung zu größeren Partikel-einheiten weitgehend verhindert.

Zur Herstellung der verwendeten Hydrosole wurden im alkalischen Bereich wäßrige KOH-Lösungen bzw. im sauren Bereich HCl-Lösungen als Dispersionsmedien verwendet. Die Dispergierung erfolgte nach einer standardisierten Ultrabeschallungsmethode, bei der die fortschreitende Dispergierung viskosimetrisch kontrolliert wurde. Das Erreichen des optimalen Dispersionsgrades äußerte sich in einem asymptotischen, minimalen Grenzwert der Solviskosität [21]. Aus diesen über Tage hinweg stabilen, standardbeschallten Stamm-solen der pH-Werte 4,7 bzw. 10,2 und der Konzen-

tration $0,01 \text{ g cm}^{-3}$ wurden durch Verdünnen die vermessenen Sollkonzentrationen hergestellt. Die pH-Werte wurden vor und nach Zugabe des Aerosils mit Hilfe einer üblichen Einstabmeßkette ermittelt.

Apparatur

Die Meßanordnung für das verwendete Photonenz-Korrelationsspektrometer (Malvern System 4300, Precision Devices and Systems Ltd., Malvern, U.K.) bestand aus einer im Querschnitt quadratischen Küvette, in einem temperaturgeregelten Wasserbad montiert auf einem Drehtisch, einer Präzisions-Photoröhre (EMI 9863), deren Signale nach der Verstärkung in einer discriminator/shaper-Einheit standardisiert und einem 96-Kanal-Korrelator (Typ K 7023 Malvern) zugeführt wurden. Der Korrelator wurde in der single-clipped-Einstellung betrieben. Als Lichtquelle diente ein He-Ne-Laser (Typ 124 A Spectra Physics) ($\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$) mit einer Ausgangsleistung von $\sim 15 \text{ mW}$.

Analyse der Meßdaten

Zur Auswertung der anfallenden Meßdaten wurde die von Koppel [22] vorgeschlagene und von Brown, Pusey et al. [23] angewandte Momentenmethode verwendet. Für ein polydisperse System mit idealen Einzelpartikeln kann die normierte zeitliche Korrelationsfunktion $|g^{(1)}(\tau)|$ des elektrischen Streulichtfeldes als Summe von Exponentialfunktionen ausgedrückt werden.

$$|g^{(1)}(\tau)| = \sum_i B_i(\Gamma_i) \exp(-\Gamma_i \tau). \quad (1)$$

Mit den Linienbreiten Γ_i für jede Partikelgrößenklasse erhält man für die mittlere Linienbreite Γ :

$$\Gamma = \sum_i B(\Gamma_i) \Gamma_i, \quad (2)$$

wobei $B(\Gamma_i)$ die normierte Verteilungsfunktion der Linienbreiten Γ_i repräsentiert, d.h. also

$$\sum B(\Gamma_i) = 1.$$

Über die Beziehung

$$\Gamma_i = D_i \cdot K^2 \quad (3)$$

lässt sich mit dem Streuvektorbetrag K

$$K = (4\pi \cdot n_0 / \lambda_0) \cdot \sin(\Theta/2) \quad (4)$$

der translatorische Diffusionskoeffizient D bestimmen. (λ_0 = Wellenlänge des einfallenden Lichts,

* Aerosil 200 der Firma Degussa, Hanau.

n_0 = Brechungsindex des Dispersionsmediums, Θ = Streuwinkel.) Unter Verwendung von Gleichung (5),

$$g_k^{(2)}(\tau) = 1 + \gamma |g^{(1)}(\tau)|^2, \quad (5)$$

die die gemessene normierte *single-clipped* Autokorrelationsfunktion $g_k^{(2)}(\tau)$ in Beziehung zur normierten Korrelationsfunktion des elektrischen Streulichtfeldes $|g^{(1)}(\tau)|$ setzt, läßt sich Gl. (1) nach Entwicklung in eine Taylor-Reihe um den Mittelwert $\bar{\Gamma}$ und nachfolgender Logarithmierung umschreiben:

$$\begin{aligned} & \ln \sqrt{g_k^{(2)} - 1} \\ &= \ln \sqrt{\gamma - \bar{\Gamma} \cdot \tau + \frac{\mu_2}{2!} \tau^2 - \frac{\mu_3}{3!} \tau^3 + \dots} \end{aligned} \quad (6)$$

Die einzelnen Momente μ_n sind folgendermaßen definiert:

$$\mu_n = \sum_i (\Gamma_i - \bar{\Gamma})^n B(\Gamma_i). \quad (7)$$

Die Gerätekonstante γ ist eine Funktion des *clipping-level* k , der mittleren ungeklippten Photonenrate $\langle n \rangle$ und der Detektorkenngrößen [24].

Nach Gl. (6) lassen sich durch eine Anpassungsrechnung (z.B. Methode der kleinsten Fehlerquadrate) aus der gemessenen Funktion $g_k^{(2)}(\tau)$ die unbekannten Parameter γ , $\bar{\Gamma}$ und μ_n bestimmen. Die sehr kleinen höheren Momente μ_4, μ_5, \dots liegen in der Praxis innerhalb der Fehlerbreite der Messung. Ihr statistischer Fehler ist so groß, daß sie zur Auswertung nicht mehr herangezogen werden können. Für die im Streulicht vieler kolloidaler Systeme gemessenen Typen von Linienbreitenverteilungen $B(\Gamma_i)$ (z.B. Gauß-förmige oder schiefe Schultz-Verteilungen) ist der Beitrag dieser höheren Reihenglieder vernachlässigbar. Für relativ enge, annähernd symmetrische Verteilungen $B(\Gamma_i)$ mit $\mu_2/\bar{\Gamma}^2 \lesssim 0,1$ und $\mu_3/\bar{\Gamma}^3 \sim 0$ sind deshalb die drei ersten Glieder von Gl. (6) für die Beschreibung der Meßdaten in einem weiten τ -Bereich ausreichend. Es läßt sich zeigen [23, 25], daß der daraus ermittelte Parameter $\bar{\Gamma}/K^2$ einem nach Gl. (8) definierten z -Mittel des translatorischen Diffusionskoeffizienten und $\mu_2/\bar{\Gamma}^2$ der Varianz der Verteilungsfunktion des translatorischen Diffusionskoeffizienten (Gl. (9)) entspricht.

$$\begin{aligned} D_z &= \frac{\bar{\Gamma}}{K^2} \\ &= \sum_i N_i m_i^2 P(K, m_i) D_i / \sum_i N_i m_i^2 P(K, m_i), \end{aligned} \quad (8)$$

$$\mu_2/\bar{\Gamma}^2 = ((\bar{D}^2)_z - \bar{D}_z^2)/\bar{D}_z^2, \quad (9)$$

(N_i = Zahl der Partikel mit Massenanteil m_i).

In Gl. (8) erkennt man auch den Einfluß der Streufunktion $P(K, m_i)$: Für Teilchen mit dem Brechungsindex n , die nicht mehr als Rayleigh-Streuer ($((2/\lambda_0)\pi d|n/n_0 - 1| \ll 1$) gelten können, nimmt $P(K, m_i)$ einen von 1 verschiedenen Wert an. Handelt es sich jedoch um ein monodisperses System kugelförmiger Teilchen, so eliminiert sich nach Gl. (8) der Einfluß der Streufunktion auf den Diffusionskoeffizienten auch für Teilchendurchmesser, die im Bereich der Lichtwellenlänge liegen, und man erhält mit der linearen Anpassung nach Gl. (6) (Abbruch nach dem zweiten Reihenglied) den wahren Diffusionskoeffizienten. Für polydisperse Systeme mit großen Teilchen ist die Extrapolation $\Theta \rightarrow 0$ (entsprechend $K \rightarrow 0$ nach Gl. (4)) notwendige Bedingung für die Ermittlung des wahren mittleren Diffusionskoeffizienten.

Für breitere bzw. schiefe $B(\Gamma_i)$ -Verteilungen wird die Datenanalyse nach Gl. (6) erschwert, da nicht von vornherein feststeht, wieviele Reihenglieder für eine ausreichende Anpassung des Datensatzes erforderlich sind. Wird die Ordnung des Polynoms zu klein gewählt, erhält man auf Grund der kleineren Anzahl von Anpassungsparametern zwar geringere statistische Fehler,

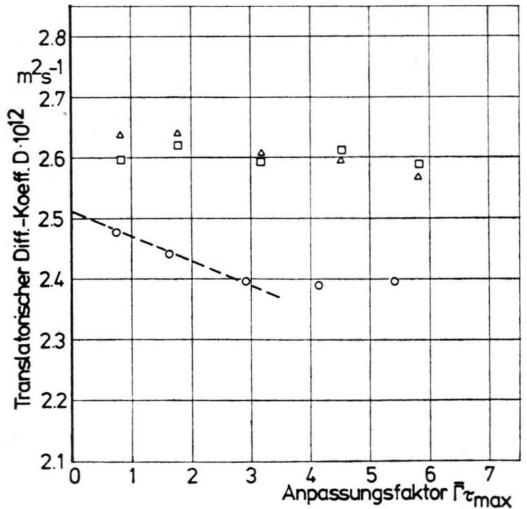


Abb. 1. Aerosil 200; US-Standard (standardbeschallt); $c_s = 5 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; $T = 25^\circ\text{C}$; pH 10,2. Abhängigkeit der translatorischen Diffusionskoeffizienten D_1 , D_2 , D_3 von der Größe $\Gamma_1 \cdot \tau_{\max}$, $\Gamma_2 \cdot \tau_{\max}$, $\Gamma_3 \cdot \tau_{\max}$ für die lineare \circ , quadratische \square und kubische \triangle Anpassung der gemessenen zeitlichen Autokorrelationsfunktion.

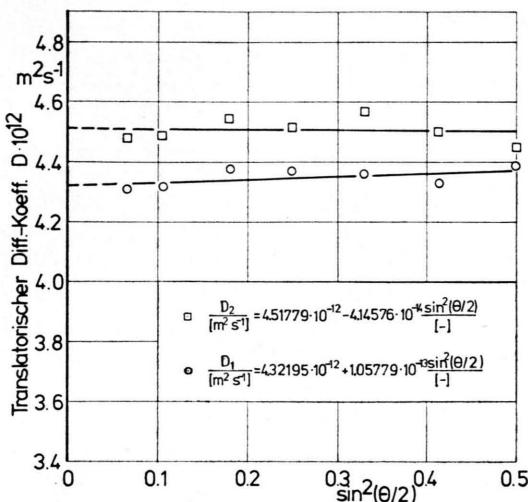


Abb. 2. Polystyrol-Eichlatex (Dow Chemicals) $d = 109 \pm 2,7 \text{ nm}$; $c_v \leq 5 \cdot 10^{-4}$; 2mal gefiltert mit Membranfilter 150 nm; $T = 25^\circ\text{C}$. Abhängigkeit des translatorischen Diffusionskoeffizienten D_1 \circ bzw. D_2 \square vom Streuwinkel $\sin^2(\theta/2)$.

aber infolge der Zwangsanpassung größere systematische Fehler. Wählt man die Ordnung des Polynoms zu hoch, können die statistischen Fehler größer werden als die Glieder höherer Ordnung. Beim optimalen Anpassungspolynom sollten statistischer und systematischer Fehler von gleicher Größe sein. Nach einem Vorschlag von Brown und Pusey et al. [23] erfolgte die Bestimmung des bestpassenden Polynoms durch Variation der Größe $\bar{T} \cdot \tau_{\max}$. Grundlage dafür ist, daß die höheren Reihenglieder mit $\tau \rightarrow 0$ progressiv an Bedeutung verlieren. Entsprechend wurden in Abb. 1 für verschiedene Werte $\bar{T} \cdot \tau_{\max}$ die Diffusionskoeffizienten bestimmt. Die aus der Anpassung der Meßdaten durch Polynome ersten, zweiten und dritten Grades genommenen effektiven Werte für den (mittleren) Diffusionskoeffizienten sind für das jeweils am besten passende Polynom unabhängig von $\bar{T} \cdot \tau_{\max}$.

Aufgrund der schwach ausgeprägten Dissymmetrie der Aerosolteilchen konnte im Ansatz auf deren

AUTOKORRELATIONSFUNKTION

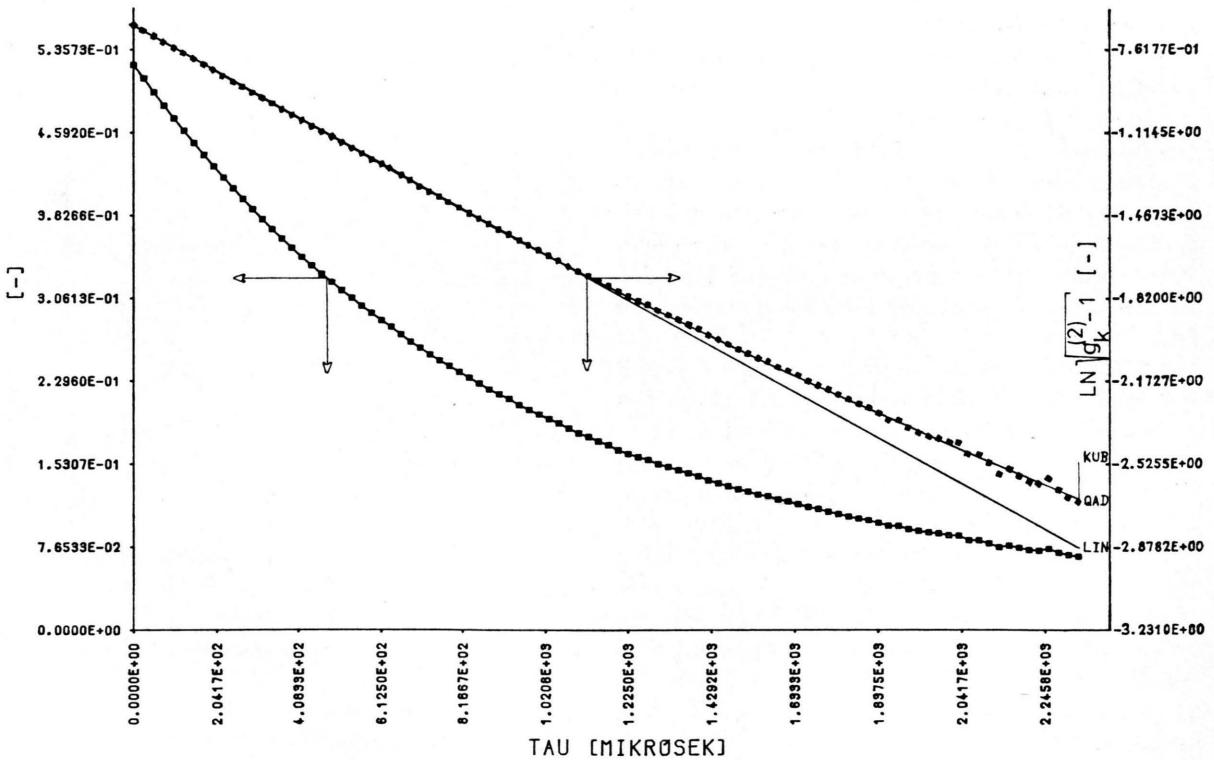


Abb. 3. Aerosil 200; US-Standard; $c_s \leq 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; gefiltert mit Membranfilter 450 nm; $T = 25^\circ\text{C}$; pH 4,7; zeitliche Autokorrelationsfunktion bzw. logarithmierte zeitliche Autokorrelationsfunktion (Originalplots).

Berücksichtigung in Form eines rotatorischen Diffusionskoeffizienten verzichtet werden [21].

Meßergebnisse

PS-Latex

Zur Kalibrierung der Meßanordnung wurde ein Eichlatex* mit einem angegebenen elektronenmikroskopischen Durchmesser von $(109 \pm 2,7)$ nm vermessen, der nach Verdünnung durch ein Membranfilter von 150 nm gefiltert wurde. Diese wäßrige Dispersion von kugelförmigen Polystyrolpartikeln kommt im hochverdünnnten Zustand einem idealen kolloidalen System sehr nahe. Entsprechend weichen die drei routinemäßig errechneten Anpassungspolynome ersten, zweiten und dritten Grades nach Gl. (6) nur wenig voneinander ab und die Meßpunkte lassen sich in erster Näherung ausreichend genau mit der zweiparametrischen (linearen) Anpassung nach Gl. (6) beschreiben. Dies kommt durch einen linearen Regressionskoeffizienten von nahezu -1 und die nur unwesentliche Verkleinerung des mittleren Anpassungsfehlers beim Übergang von der linearen zur quadratischen bzw. kubischen Anpassung zum Ausdruck.

Zur weitergehenden Charakterisierung des Eichsystems wurde die Winkelabhängigkeit der gemessenen Linienbreiten bzw. Diffusionskoeffizienten untersucht. Für ein ideales monodisperses System müßte ein linearer Zusammenhang zwischen der Linienbreite $\bar{\Gamma}_1$ und der Streuwinkelkoeffizienten $\sin^2(\theta/2)$ existieren. Der gefundene endliche Ordinatenabschnitt deutet darauf hin, daß die lineare Anpassung noch nicht ganz ausreichend ist.

Im Rahmen der Meßgenauigkeit wird erst mit der quadratischen Anpassung der geforderte Geradenverlauf durch den Ursprung gefunden.

In der Abb. 2 sind die Diffusionskoeffizienten D_2 dieser quadratischen Anpassung über dem Streuwinkel konstant und der gegen $\Theta = 0$ extrapolierte Wert beträgt $4,52 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Demgegenüber zeigen die D_1 -Werte der linearen Anpassung in Abb. 2 eine erkennbare positive Steigung. Die $\bar{\Gamma}_3$ - bzw. D_3 -Werte aus der kubischen Anpassung sind identisch mit den Werten der quadratischen Anpassung, aber mit größeren statistischen Fehlern behaftet. Die normierte Varianz $\mu_2/\bar{\Gamma}_2^2$ aus der

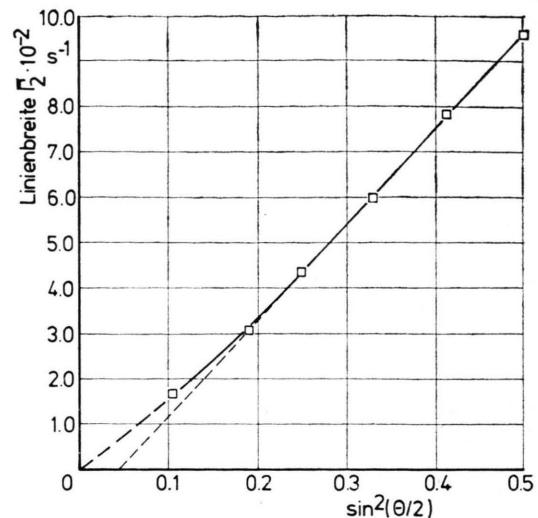


Abb. 4. Aerosil 200; US-Standard; $c_s \leq 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; gefiltert mit Membranfilter 450 nm; $T = 25^\circ\text{C}$; pH 4,7; Abhängigkeit der Linienbreite $\bar{\Gamma}_2$ vom Streuwinkel $\sin^2(\theta/2)$.

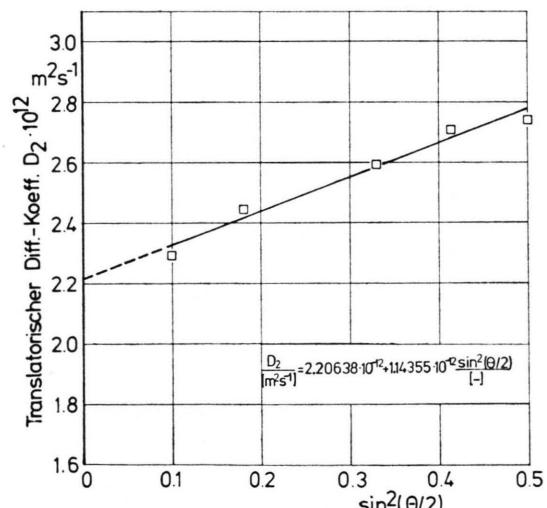


Abb. 5. Aerosil 200; US-Standard; $c_s \leq 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; gefiltert mit Membranfilter 450 nm; $T = 25^\circ\text{C}$; pH 10,2; Abhängigkeit des translatorischen Diffusionskoeffizienten D_2 vom Streuwinkel $\sin^2(\theta/2)$.

quadratischen Anpassung ist nahezu unabhängig von $\sin^2(\theta/2)$ und liegt im Mittel bei 0,053.

Das normierte dritte Moment $\mu_3/\bar{\Gamma}_3^3$, ein Maß für die Schiefe der Verteilung lag stets sehr nahe bei Null.

Vergleicht man den über die Einstein-Stokes-Beziehung (10) aus den Herstellerangaben (Partikel-durchmesser $d = 109 \pm 2,7$ nm) errechneten äquivalenten Diffusionskoeffizienten ($D = 4,50 \pm 0,02$

* Fa. Dow Chemicals.

$\cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) mit dem gemessenen D_2 -Wert, so zeigt sich, daß Gl. (10) innerhalb von 0,8% erfüllt ist.

$$D = kT/(3\pi\eta d). \quad (10)$$

Aerosilhydrosole

Eine typische Autokorrelationsfunktion für ein durch ein Membranfilter mit 450 nm Porengröße gefiltertes Aerosilhydrosol zeigt Abbildung 3. In der halblogarithmischen Auftragung erkennt man die deutliche Abweichung vom Geradenverlauf. Die eingezeichneten Ausgleichspolynome zweiten und dritten Grades sind praktisch identisch und beschreiben den Verlauf der Meßpunkte optimal.

Die Diffusionskoeffizienten D_2 bzw. D_3 aus der Anpassung der Meßpunkte durch ein Polynom zweiten bzw. dritten Grades sind ebenso wie bei der ungefilterten Probe (Abb. 1) unabhängig von der Größe $\bar{T} \cdot \tau_{\max}$.

Die Winkelabhängigkeit der Linienbreite \bar{T}_2 (Abb. 4) weist im Gegensatz zum Eichlatex bei kleiner werdenden Winkeln eine ausgeprägte konkave Krümmung auf. Die Winkelabhängigkeit der D_2 -Werte (Abb. 5) kann in erster Näherung durch einen Geradenverlauf beschrieben werden. Der daraus für $\Theta = 0$ extrapolierte D_2 -Wert ergibt sich zu $2,21 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Die entsprechende Extrapolation der D_3 -Werte aus der kubischen Anpassung führt im Rahmen der Meßgenauigkeit zum iden-

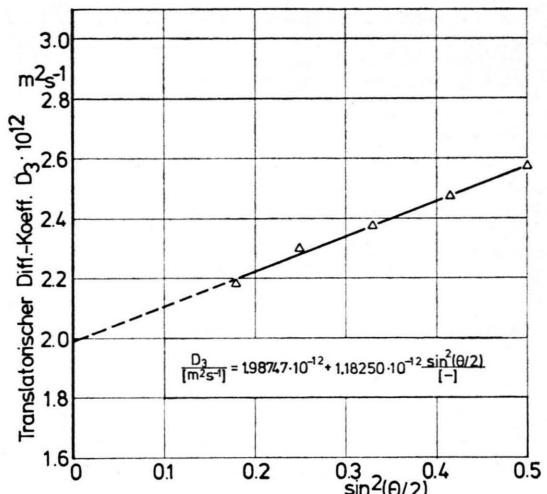


Abb. 7. Aerosil 200; US-Standard; $c_s = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; pH 10,2; Abhängigkeit des translatorischen Diffusionskoeffizienten D_3 vom Streuwinkel $\sin^2(\Theta/2)$.

tischen Wert von $2,19 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Dieser extrapolierte Diffusionskoeffizient ist von der Konzentration und vom pH-Wert des Sols (spezifische Oberflächenladung) abhängig.

Zur weiteren Charakterisierung der ultrabeschallten Aerosilhydrosole bzw. zur Kombination mit Ergebnissen aus anderen Meßmethoden [21] wurden deshalb die translatorischen Diffusionskoeffizienten nicht gefilterter Aerosilhydrosole in zwei Konzentrationsreihen bei den pH-Werten 4,7 und 10,2 ermittelt. Die Winkelabhängigenzen der Diffusionskoeffizienten des nicht gefilterten Sols zeigen die Abb. 6 und 7. Es ergibt sich ein ähnlicher Verlauf wie beim gefilterten Sol (Abb. 4 und 5). Die Messungen bei kleineren Winkeln sind jedoch durch die Anwesenheit einzelner Teilchen über 450 nm, die große, unregelmäßige Stabilitätschwankungen des Detektorsignals verursachen, nicht mehr zur Auswertung zu verwenden. Der auswertbare Winkelbereich ist dennoch ausreichend für eine Extrapolation gegen den Streuwinkel $\Theta = 0$ (Abbildung 7). Die Ergebnisse dieser Messungen sind in den Tab. 1 und 2 zusammengestellt. Für alle Messungen sind die aus der Extrapolation gegen den Winkel $\Theta = 0$ gewonnenen Diffusionskoeffizienten D_2 der quadratischen Anpassung etwas kleiner als die D_3 -Werte aus der kubischen Anpassung. Die Werte für die normierte Varianz der Verteilung wurden für jede Konzentration über den vermessenen Winkelbereich gemittelt, da sie nahezu

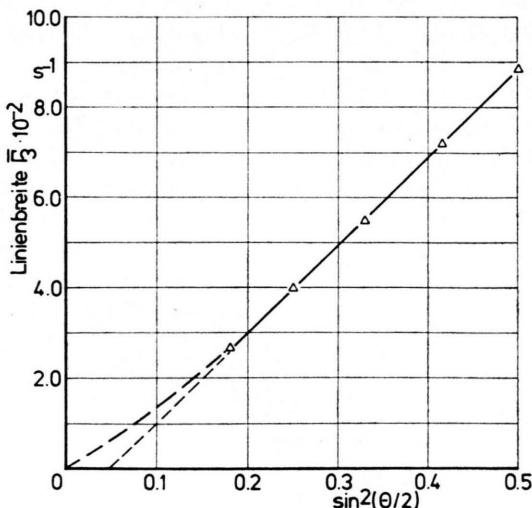


Abb. 6. Aerosil 200; US-Standard; $c_s = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; $T = 25^\circ\text{C}$; pH 10,2; Abhängigkeit der Linienbreite \bar{T}_3 vom Streuwinkel $\sin^2(\Theta/2)$.

Tabelle 1. Aerosil 200; US-Standard; $T = 25^\circ\text{C}$; pH 4,7; Abhängigkeit der gegen den Streuwinkel $\Theta = 0$ extrapolierten Werte D_2 bzw. D_3 und der über den Streuwinkelbereich gemittelten Werte μ_2/\bar{T}_2^2 bzw. μ_2/\bar{T}_3^2 von der Solkonzentration c_s .

$c_s \cdot 10^4$ g · cm ⁻³	5	2,5	1,13
$D_2 \cdot 10^{12}$ m ² · s ⁻¹	2,15	2,08	2,00
$D_3 \cdot 10^{12}$ m ² · s ⁻¹	2,19	2,09	2,04
μ_2/\bar{T}_2^2 [—]	0,13	0,14	0,15
μ_2/\bar{T}_3^2 [—]	0,18	0,18	0,17

Tabelle 2. pH 10,2; sonst wie Tabelle 1.

$c_s \cdot 10^4$ g · cm ⁻³	5	2,5	1,13
$D_2 \cdot 10^{12}$ m ² · s ⁻¹	2,10	1,96	1,87
$D_3 \cdot 10^{12}$ m ² · s ⁻¹	2,19	1,99	1,89
μ_2/\bar{T}_2^2 [—]	0,13	0,16	0,18
μ_2/\bar{T}_3^2 [—]	0,18	0,17	0,18

unabhängig vom eingestellten Streuwinkel waren. Sie liegen bei der quadratischen Anpassung niedriger als bei der kubischen. Sowohl die D_2 - als auch die D_3 -Werte nehmen mit steigender Solkonzentration zu. Die Werte μ_2/\bar{T}_2^2 zeigen mit wachsender Solkonzentration c_s eine deutliche Abnahme, während die Werte für μ_2/\bar{T}_3^2 nahezu konstant bleiben. Die Unterschiede in beiden Anpassungen weisen darauf hin, daß zur Beschreibung der nicht filtrierten Probe auf die vierparametrische Anpassung

zurückgegriffen werden muß. Der Effekt der Filtration soll am Beispiel der Solkonzentration $c_s = 2,5 \cdot 10^{-4}$ g cm⁻³ bei pH 4,7 verdeutlicht werden: der D_3 -Wert von $2,09 \cdot 10^{-12}$ m² s⁻¹ steigt nach der Ultrafiltration auf $2,19 \cdot 10^{-12}$ m² s⁻¹, gleichzeitig erniedrigt sich die normierte Varianz μ_2/\bar{T}_3^2 von 0,18 auf 0,14 und wird identisch mit dem Wert μ_2/\bar{T}_2^2 aus der quadratischen Anpassung.

Diese Effekte sind auf einen geringen Anteil an Aggregaten mit charakteristischen Abmessungen größer als 450 nm zurückzuführen. Dieser Anteil verursacht bei den unfiltrierten Proben eine unsymmetrische Größenverteilung, die durch die Ultrafiltration weitgehend beseitigt wird. Die damit verbundene Annäherung an die symmetrische Verteilung kann infolge der statistischen Unsicherheit des Parameters μ_3/\bar{T}_3^3 leider nicht direkt bestätigt werden. Die Konzentrationsverminderungen bei der Filtration sind demgegenüber vernachlässigbar.

Die Konzentrationsabhängigkeit der D_3 -Werte ist bei pH 10,2 deutlicher ausgeprägt als bei pH 4,7, was auf die Unterschiede in der spezifischen Oberflächenladung und auf die unterschiedliche Hydratation [17] zurückzuführen ist.

Um detaillierte Aussagen über kolloidspezifische bzw. hydrodynamische Effekte durch pH-Wertänderungen zu erhalten, werden die Messungen auf weitere Konzentrationen, pH-Werte und Ionenstärken ausgedehnt.

Die gegen unendliche Verdünnung extrapolierten und für standardbeschallte Aerosilhydrosole repräsentativen und voraussetzungslosen Werte für die translatorischen Diffusionskoeffizienten D_3 sind $D_3 = 1,99 \cdot 10^{-12}$ m² s⁻¹ bei pH 4,7 und $D_3 = 1,79 \cdot 10^{-12}$ m² s⁻¹ bei pH 10,2. Mit Gl. (10) ergeben sich daraus die hydrodynamischen Durchmesser der diffusionsäquivalenten Kugeln zu $d_{\text{hä}} = 245$ nm bei pH 4,7 bzw. $d_{\text{hä}} = 274$ nm bei pH 10,2.

- [1] B. Chu, *Laser Light Scattering*, Academic Press, New York 1974.
- [2] R. Pecora und B. J. Berne, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **25**, 233 (1974).
- [3] W. Gelbart, *Advanc. Chem. Phys.* **26**, 1 (1974).
- [4] B. R. Ware, *Advan. Colloid Interface Sci.* **4**, 1 (1974).
- [5] F. D. Carlson, *Ann. Rev. Biophys. Bioeng.* **4**, 243 (1975).
- [6] H. F. P. Knaap und P. Lallemond, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **26**, 59 (1975).
- [7] D. R. Bauer, J. J. Brauman und R. Pecora, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1976**, 27.
- [8] B. Chu, *Pure Appl. Chem.* **49**, 941 (1977).
- [9] B. Crosignani, P. Di Porto und M. Bertolotti, *Statistical Properties of Scattered Light*, Academic Press, New York 1975.
- [10] B. J. Berne und R. Pecora, *Dynamic Light Scattering*, John Wiley Intersci., New York 1975.
- [11] B. Saleh, in D. L. Mac Adam (Ed.), *Springer Series in Optical Sciences*, Vol. 6, *Photoelectron Statistics*, Springer-Verlag, Berlin 1978.
- [12] H. Z. Cummins und E. R. Pike (Eds.), *Photon Correlation and Light Beating Spectroscopy*, Plenum Press, New York 1974.
- [13] H. Z. Cummins und E. R. Pike (Eds.), *Photon Correlation and Laser Velocimetry*, NATO Advanced Study Institute Series, Plenum Press, New York 1977.

- [14] M. Kerker (Ed.), ACS Symposium on Light Scattering, New Orleans, March 1977, *J. Colloid Interface Sci.* **63**, 177 (1978).
- [15] I. Goodarz-Nia und D. N. Sutherland, *Chemical Engineering Sci.* **30**, 407 (1975).
- [16] R. K. Iler in: E. Matijević (Ed.), *Surface and Colloid Science*, Vol. 6, John Wiley Intersci., New York 1973.
- [17] D. Kerner u. W. Leiner, *Colloid Polym. Sci.* **253**, 960 (1975).
- [18] H. Sonntag und H. Pilgrimm, *Progr. Colloid Polym. Sci.* **61**, 87 (1976).
- [19] D. Eagland und A. P. Allen, *J. Colloid Interface Sci.* **58**, 230 (1977).
- [20] J. Rubio und J. A. Kitchener, *J. Colloid Interface Sci.* **57**, 132 (1976).
- [21] J. Eisenlauer, Dissertation an der Techn. Universität München 1978.
- [22] D. E. Koppel, *J. Chem. Phys.* **57**, 4814 (1972).
- [23] J. C. Brown, P. N. Pusey u. R. Dietz, *J. Chem. Phys.* **62**, 1136 (1975).
- [24] A. J. Hughes, E. Jakeman, C. J. Oliver u. E. R. Pike, *J. Phys. A: Math., Nucl. Gen.* **6**, 1327 (1973).
- [25] P. C. Killgoar Jr. u. R. A. Dickie, *J. Appl. Pol. Sci.* **21**, 1813 (1977).