

gezeigt, daß diese geordnete Zusammenlagerung auch bei rekristallisiertem Kollagen erfolgt.

Zur Untersuchung werden Folien aus organischer Grundsubstanz von den Freudenberg-Werken benutzt. Es standen zwei Folien verschiedener Dicke zur Verfügung, deren dünnere schon äußerlich dem technischen Goldschlägerhäutchen sehr ähnlich sahen. Bei der Abbildung ergab sich die Bestätigung, daß dieses künstliche Erzeugnis dem natürlichen Blinddarm entspricht (Abb. 11 und 12).

Wir danken der Arbeitsgemeinschaft für Elektronenoptik und den Wirtschaftsministerien des Bundes und des Landes Baden-Württemberg für die Unterstützung unserer Untersuchungen.

#### Zusammenfassung

Es werden natürliche und künstliche Goldschlägerhaut sowie Ochsenblinddarm elektronenmikroskopisch untersucht. Die echte Goldschlägerhaut, die etwa 100-

mal so dick wie dünnstes technisches Blattgold ist, besteht aus Bündeln von Fibrillen, deren Querstreifung eine Periode von 180 m $\mu$  ergab. Die sehr große Elastizität und die Freiheit von harten Einschlüssen lassen es verständlich erscheinen, daß bisher kein brauchbarer Ersatzstoff gefunden wurde. Es wird auf die Möglichkeit aufmerksam gemacht, daß vielleicht halbkünstliche Erzeugnisse aus tierischem Bindegewebe (z. B. Naturin) zu künstlicher Goldschlägerhaut zu entwickeln sind. Wie weit solche Folien wirklich brauchbar wären, bedarf der Prüfung.

#### Schrifttum

- 1) Brüche, E. und K.-J. Schulze, Metall **12**, 21 (1958).
- 2) Schmitt, F. O., C. E. Hall und M. A. Jakus, J. Cell. Comp. Physiol. **20**, 11 (1942).
- 3) Wolpers, C., Klin. Wschr. **22**, 624 (1943).
- 4) Wyckoff, R. W. G. und R. B. Corey, Proc. Soc. Exp. Biol. Med. **34**, 285 (1936).
- 5) Beyersdorfer, K., Z. Naturforsch. **6b**, 57 (1951).
- 6) Jakus, M. A., J. Exper. Zool. **100**, 457 (1950).
- 7) Schmitt, F. O., C. E. Hall und M. A. Jakus, J. Cell. Comp. Physiol. **20**, 11 (1942) und J. Amer. Chem. Soc. **64**, 1234 (1942).
- 8) Hess, K., E. Gütter und H. Mahl, Kolloid-Z. **155**, 1 (1957); **158**, 115 (1958); dort auch ältere Zitate.
- 9) Wohlfahrt, K. E., Bottermann und F. Krüger, Z. Naturforsch. **9b**, 30 (1954).

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Bulgarischen Akademie der Wissenschaften Sofia (Bulgarien)

## Über den elektrostatischen Druck in Schaumfilmen aus wässrigen Elektrolytlösungen

Von A. Scheludko und D. Exerowa

Mit 1 Abbildung und 1 Tabelle

(Eingegangen am 9. April 1959)

### Einleitung

In einer ausführlichen Untersuchung wurde von Bartsch gefunden, daß Elektrolyte die Lebensdauer mancher Schäume verkürzen (1).

Bei Schäumen, die mit niedermolekularen Stoffen stabilisiert sind, ist dieser Einfluß dem ähnlich, den Elektrolyte auf die Stabilität der lyophoben Kolloide ausüben: Sie erniedrigen die Lebensdauer, falls ihre Konzentration verhältnismäßig klein ist (Größenordnung  $10^{-3}$  Mol/l bei 1,1-wertigen Elektrolyten). Es wurde von Bartsch außerdem gezeigt, daß ein gleicher der Lebensdauer kürzender Effekt mit verschiedenen Konzentrationen von verschiedenwertigen aktiven Ionen erzielt werden kann. Das Verhältnis dieser Konzentrationen entspricht dabei annähernd der Schulze-Hardyschen Regel.

Die Ähnlichkeit dieser beiden Effekte gibt Grund zu der Vermutung, daß bei Schäumen, ähnlich wie bei lyophoben Kolloiden, die erhöhte Stabilität bei kleinem Elektrolytgehalt auf eine elektrostatische Abstoßung der diffusen elektrischen Schichten vom Guy-Typ zurückzuführen ist.

Diese Vermutung bedeutet, daß das Potential der molekularen Oberflächenschicht im

Inneren der wässrigen Lösungen der entsprechenden Schaumstabilisatoren genügend hoch ist, um die Bildung einer genügend breiten diffusen elektrischen Schicht zu sichern. Dies wurde von Derjaguin und Titiewskaja (2) auf Grund direkter experimenteller Untersuchungen bestätigt. Die Untersuchungen dieser Autoren wurden hauptsächlich mit Schaumfilmen im Gleichgewicht, die mit Undecylsäure stabilisiert waren, durchgeführt. Für das  $\varphi_0$ -Potential der Guy-Schicht fanden sie dabei zuverlässige Werte von ca. 50–80 mV.

Bei diesen Untersuchungen wurde jedoch dem genauen Elektrolytgehalt der Lösung keine Beachtung gezollt; infolgedessen sind auch die Werte der Ionenatmosphärendicke, welche bei der  $\varphi_0$ -Berechnung verwendet wurden, nur annähernde.

In diesem Zusammenhang haben wir es für zweckmäßig gefunden, den Einfluß der Elektrolyte auf die Eigenschaften der Schaumfilme bei möglichst definierten Bedingungen zu untersuchen.

## Theorie

Die Theorie der elektrostatischen Abstößung zwischen zwei diffusen elektrischen Schichten im Falle einer dünnen unendlich ausgedehnten Schicht wässriger Lösung ist ausführlich von *Derjaguin* und *Landau* (3) entwickelt worden und von *Overbeek* in dem Buch von *de Kruyt* (4) dargelegt. Gemäß dieser Theorie gilt für den durch die in Frage stehende Abstößung hervorgerufenen Druck  $\pi_{el}$  bei 1,1-wertigen dissoziierten Elektrolyten mit Konzentration  $n$  (in Molekeln/cm<sup>3</sup>)

$$\pi_{el} = 2 \pi n k T \left( \cosh \frac{e}{k T} \varphi_d - 1 \right) \quad [1]$$

$k$  = Boltzmannkonstante,  $e$  = el. Elementarladung,  $T$  = abs. Temperatur, und  $\varphi_d$  = das Potential in der Mitte zwischen den beiden Oberflächen.

$\varphi_d$  ist unter der Annahme leicht zu finden, daß es dem doppelten Wert des Potentials in Entfernung  $\frac{h}{2}$  ( $h$  = Dicke der dünnen Schicht) von der Oberfläche einer unendlich dicken Schicht gleich ist. Natürlich ist dies nur bei genügend dicken Schichten erlaubt, bei denen die Verteilung des elektrischen Feldes durch das Feld an der entgegengesetzten Oberfläche nicht beeinflußt wird.

Die in Frage stehende Näherung bringt jedoch keine zusätzlichen Einschränkungen in die Theorie ein, weil die Berechnungen für den Fall: konstante DK  $\varepsilon$  und konstantes Potential  $\varphi_0$  durchgeführt werden. Letztere Bedingungen sind aber nur für ausreichend dicke Filme erfüllt. Die Prüfung der Theorie muß also möglichst an dickeren Filmen durchgeführt werden.

Unter diesen Annahmen erhält man den Zusammenhang zwischen Filmdicke und  $\varphi_d$  wie folgt

$$h = 2 \sqrt{\frac{\varepsilon k T}{8 \pi n e^2}} \ln \frac{\gamma_{\varphi_0}}{\gamma_{\varphi_d}},$$

mit:

$$\gamma_{\varphi_0} = \frac{\exp \frac{e}{2 k T} \varphi_0 - 1}{\exp \frac{e}{2 k T} \varphi_0 + 1},$$

$$\gamma_{\varphi_d} = \frac{\exp \frac{e}{2 k T} \frac{\varphi_d}{2} - 1}{\exp \frac{e}{2 k T} \frac{\varphi_d}{2} + 1}. \quad [2]$$

In Abb. 1 sind die Werte von  $h$  in Abhängigkeit von  $\lg c$  ( $c$  = Elektrolytkonzentration in Mol/l), berechnet nach den Formeln [1] und [2], wiedergegeben. Die Kurven sind für einen Druckunterschied  $\pi_{el} = 730 \text{ dyn/cm}^2$  und für eine Temperatur von

25°C berechnet. Je kleiner die Elektrolytkonzentration, desto stärker kommt der Einfluß von  $\varphi_0$  zum Vorschein. Deshalb ist es wünschenswert, die Untersuchungen bei möglichst niedrigen Elektrolytkonzentrationen (d. h. bei großen  $h$ -Werten) durchzuführen.

## Apparatives

Die Messungen wurden mit einer Apparatur ausgeführt, die im wesentlichen der in (5) beschriebenen ähnlich ist. Es wurden jedoch einige Verbesserungen hauptsächlich bei der Photometrierung getroffen. Die Apparatur ist in (6) ausführlich beschrieben.

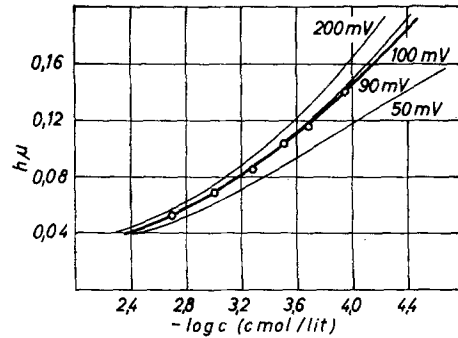


Abb. 1. Abhängigkeit zwischen Gleichgewichtsdicke und Elektrolytkonzentration. Die experimentellen Werte (Kreise) liegen auf der theoretischen Kurve für  $\varphi_0 = 90 \text{ mV}$  (dick ausgezogene Kurve)

Der Schaumfilm wurde durch Aussaugen der Flüssigkeit aus einem doppeltkonkaven, in einem senkrechten Röhrchen hängenden Tropfen gebildet. Der auf diese Weise im Zentrum des doppeltkonkaven Tropfens gebildete mikroskopische runde Film mit einem Radius von ca.  $10^{-2} \text{ cm}$  befindet sich unter der Wirkung eines ständigen Saugdrucks, welcher vom Kapillardruck  $\frac{2\sigma}{R}$  ( $\sigma$  ist die Oberflächenspannung der Lösung und  $R = 0,2 \text{ cm}$  der Radius des senkrechten Röhrchens) bestimmt wird. Wenn der Elektrolytgehalt in der Lösung genügend klein ist, so erreicht schließlich der Schaumfilm eine bestimmte Dicke, die sich dann zeitlich nicht mehr ändert. Bei dieser Dicke wird offensichtlich der elektrostatische Druck im Film  $\pi_{el}$  dem Saugdruck  $\frac{2\sigma}{R}$  gleich sein. Es bildet sich also ein Gleichgewichtsfilm mit konstanter Dicke. Letztere wurde in monochromatischem Licht interferometrisch gemessen (6). Auf diese Weise wurden alle Größen, die in [1] und [2] auftreten, mit Ausnahme des  $\varphi_0$ -Potentials, das ja aus diesen Formeln zu berechnen ist, erhalten. Offensichtlich sollen die für verschiedene Elektrolytkonzentrationen gemessenen  $h$ -Werte auf einer der in Abb. 1 gegebenen Kurven zu liegen kommen, falls die Oberflächenspannung, welche die Größe des Druckunterschieds  $\frac{2\sigma}{R}$  bestimmt, und das  $\varphi_0$ -Potential konstant bleiben.

Um eine möglichst genaue experimentelle Prüfung der Ausdrücke [1] und [2] zu erhalten, muß der Schaumstabilisator folgenden Bedingungen entsprechen. Er muß eine genügende Zerreißfestigkeit des Schaumfilms bei möglichst kleinen Konzentrationen sichern, damit

die mit ihm als Beimengung eingeführten Elektrolytmengen niedrig zu halten sind, so daß die Elektrolytkonzentration nur aus der Menge des Zusatzelektrolyten, sogar bei Konzentrationen von der Größenordnung  $10^{-4}$ , sicher berechnet werden kann. Die diesbezügliche Kontrolle wird am besten durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit durchgeführt. Bei einem auf diese Weise angepaßten Schaumstabilisator muß  $\varphi_0$  genügend hoch sein, damit der Gleichgewichtsfilm möglichst dick wird. Außerdem muß die Oberflächenspannung der Lösung bei allen benutzten Elektrolytkonzentrationen konstant und zeitlich stabil sein, damit

der Kapillardruck  $\frac{2\sigma}{R}$  gut definiert ist. Unter den verschiedenen von uns geprüften Schaumstabilisatoren – Isoamylalkohol, Natriumoleat, sowjetischer Schaumbildner OPIO und Saponin – entspricht diesen Bedingungen am besten das Saponin. Das von uns benutzte Saponin – „Schering Saponin gereinigt“ – verleiht dem Film die notwendige Zerreißfestigkeit bei sehr niedriger Konzentration (etwa  $5 \cdot 10^{-4}\%$ ). Die Oberflächenspannung der Lösungen bei dieser Saponinkonzentration, wie experimentell festgestellt wurde, unterscheidet sich praktisch nicht von der Oberflächenspannung des reinen Wassers; deswegen konnte mit Sicherheit angenommen werden, daß bei allen Messungen  $\frac{2\sigma}{R} = 730 \text{ dyn. cm}^{-2}$  gleich bleibt. Das  $\varphi_0$ -Potential

scheint sich beim Stehen der Lösung ein wenig zu ändern. Zum Beispiel liegen die Meßpunkte, wenn mit einer einige Tage alten Ausgangslösung mit 0,5% Saponin, aus der durch Verdünnen die Lösungen für die Messung bereitet werden, gearbeitet wurde, auf einer Kurve, die  $\varphi_0 = 150 \text{ mV}$  entspricht, während bei einer frisch gekochten Ausgangslösung sie dem Potential  $\varphi_0 = 90 \text{ mV}$  entsprechen. Da im letzten Falle die Streuung kleiner war, wurden die Messungen weiterhin mit solchen frischen Lösungen ausgeführt. Bei den Messungen wurde bidestilliertes Wasser mit einer elektrischen Leitfähigkeit von  $\kappa_{25^\circ} = 1,12 \cdot 10^{-6}$  verwendet, die ungefähr der Leitfähigkeit des Gleichgewichtswassers entspricht. Es hatte keinen Sinn, das Wasser besser zu reinigen, weil die Messungen im Freien ausgeführt wurden. Die elektrische Leitfähigkeit der Saponinlösung ( $5 \cdot 10^{-4}\%$ ) war  $1,94 \cdot 10^{-6}$ , d. h. größer als diejenige des verwendeten Wassers. Unter diesen Bedingungen betrug der niedrigste Wert an Elektrolyt, mit dem es noch Sinn hatte zu arbeiten,  $10^{-4} \text{ Mol/l KCl}$ . Die geringe Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit durch den Elektrolyten wurde berücksichtigt, indem dieselbe als eine durch eine zusätzliche KCl-Menge verursachte Leitfähigkeitszunahme betrachtet wurde. Es handelte sich um eine Korrektur von höchstens 10% bei den kleinsten ( $10^{-4} \text{ Mol/l}$ ) Konzentrationen.

## Ergebnisse

In Tab. 1 sind die auf diese Weise korrigierten  $c$ -Werte, die entsprechenden Korrekturen in Prozent und die gemessenen Dicken der entsprechenden Gleichgewichtsschaumfilme gegeben. Dieselben Werte sind auf Abb. 1 eingetragen. Sie liegen sehr gut auf der theoretischen Kurve für  $\varphi_0 = 90 \text{ mV}$ . Wir sehen dies als Bestätigung für die elektrostatische Theorie der stabilisierenden Wirkung der diffusen elektrischen *Guy*-Schichten bei Schaumfilmen an. Andererseits ergibt sich eine Methode für die Abschätzung des

Potentialsprunges an den Phasengrenzen Lösung/Luft, oder genauer gesagt desjenigen Teiles dieses Potentials, der sich auf die diffuse elektrische Schicht bezieht.

Tabelle 1

$C_{\text{Korr}}$ mol/l	Korr %	$h$ $\mu$
$1,13 \cdot 10^{-4}$	13,0	0,139
$2,05 \cdot 10^{-4}$	2,5	0,114
$3,13 \cdot 10^{-4}$	4,3	0,104
$5,20 \cdot 10^{-4}$	4,0	0,083
$8,10 \cdot 10^{-4}$	1,25	0,067
$2,02 \cdot 10^{-3}$	1,0	0,050

Es wurde auch eine beiläufige Kontrolle des Einflusses der Wertigkeit des Elektrolyts durchgeführt. Die Gl. [1] und [2], für einen binären  $z$ -wertigen Elektrolyten und für kleine Werte von  $\varphi_d$ , können durch Reihenentwicklung von  $\cosh \frac{e z}{k T} \varphi_d$  und von  $\varphi_d$  in folgender\*) Form dargestellt werden

$$\pi_{el} = 64 n k T \gamma_{\varphi_0}^2 \exp \sqrt{\frac{8 \pi n e^2 z^2}{\epsilon k T}} h, \quad [3]$$

$$\gamma_{\varphi_0} = \frac{\exp \frac{e z}{2 k T} \varphi_0 - 1}{\exp \frac{e z}{2 k T} \varphi_0 + 1}$$

Das Verhältnis der Gleichgewichtsdicken von Filmen bei sonst gleichen Daten, jedoch bei verschiedenen Wertigkeiten  $z_1$  und  $z_2$  ist gegeben als

$$\frac{h_1}{h_2} = \frac{z_2}{z_1}. \quad [4]$$

Als Elektrolyte wurden  $\text{BaCl}_2$  und  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  verwendet. Die Konzentrationen wurden so gewählt, daß die Dicke des dünneren Films  $> 0,04 \mu$  und diejenige des dickeren  $< 0,16 \mu$  war. Die erhaltenen Dickenverhältnisse entsprachen tatsächlich der Bedingung [4].

So betrug für  $\text{BaCl}_2$  bei  $c = 5 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l}$   $h = 0,043 \mu$  und für  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  bei  $c = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l}$   $h = 0,048 \mu$ . Die Dicke für  $c = 5 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l}$  und KCl als Elektrolyt betrug  $0,088 \mu$ , d. h. fast das Doppelte als bei  $\text{BaCl}_2$ , und für  $c = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l}$  KCl  $h = 0,154 \mu$ , d. h. fast das Dreifache als bei gleicher  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ -Konzentration. Diese Messungen wurden mit einer gealterten Saponinlösung durchgeführt; deshalb fallen die hier gegebenen Daten für KCl mit den Daten der Abb. 1 nicht zusammen. Die Kontrolle ist nicht ganz exakt, weil die von uns benutzten Elektrolyte nicht binär sind. Für asymmetrische Elektrolyte, wie die unseren, müßten eigentlich kompliziertere Ausdrücke benutzt werden.

\*) Bei 1,1-wertigen Elektrolyten ergibt die angenäherte Gleichung [3] fast genau dieselben Kurven (Abb. 1), die nach den genaueren Gleichungen [1] und [2] berechnet sind. Eine etwas größere Abweichung wird nur bei der 50 mV-Kurve bemerkt.

Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, daß der Druck im Film sich von dem Druck in der Masse der Lösung nur durch den elektrostatischen Druck  $\pi_{el}$  unterscheidet. Andererseits hat der eine von uns vor kurzem das Vorhandensein eines zusätzlichen Druckes  $\pi$  in den mit OPIO oder mit Na-oleat stabilisierten Schaumfilmen festgestellt. Dieser zusätzliche Druck steht mit den diffusen elektrischen *Guy*-Schichten in keinem Zusammenhang und wird wahrscheinlich durch *van der Waals*sche Kräfte bestimmt (7). Der in Frage stehende zusätzliche Druck wurde bei Elektrolytkonzentrationen von 0,1 Mol/l KCl gemessen und hat meßbare Werte bei einer Filmdicke unter  $0,1 \mu$ . Folglich müßte er bei den in dieser Arbeit beschriebenen Messungen eine Verminderung der Filmdicken im Vergleich zu den aus den Ausdrücken (1) und (2) berechneten verursachen, was nicht der Fall ist. Da der einzige Unterschied zwischen den damals und den jetzt untersuchten Filmen die KCl-Konzentration ist, muß angenommen werden, daß der in Frage stehende Druck nur bei genügend hohen KCl-Konzentrationen zum Vorschein

kommt. Diese Vermutung, welche es vielleicht erlauben wird, eine Erklärung für die anomal niedrigen Werte des zusätzlichen Druckes in dünnen Filmen aus wässrigen Lösungen zu finden, bedarf natürlich weiterer Untersuchungen.

#### Zusammenfassung

Es werden Daten über die Dicke von Gleichgewichtsschaumfilmen aus wässrigen Saponinlösungen ( $5 \cdot 10^{-4}\%$ ) bei Anwesenheit von KCl verschiedener Konzentration gegeben. Der experimentell gefundene Zusammenhang zwischen Filmdicke und Elektrolytkonzentration stimmt sehr gut mit der Theorie der elektrostatischen Abstoßung zwischen den diffusen elektrischen Schichten überein.

#### Schrifttum

- 1) Bartsch, Kolloid-Beih. **20**, 1 (1924).
- 2) Derjaguin u. Titiewskaja, Kolloid-J. (russ.) **15**, 416 (1953).
- 3) Derjaguin und Landau, Z. exper. Theor. (russ.) **15**, 663 (1945).
- 4) de Kruyt, Colloid Science (Amsterdam 1956).
- 5) Scheludko, Kolloid-Z. **155**, 1, 39 (1957).
- 6) Scheludko und Exerowa, Ber. Chem. Inst. Bulg. Akad. d. Wiss. (im Druck).
- 7) Scheludko, Ber. Ak. Wiss. UdSSR **123**, 1074 (1958).

Aus dem Anorganisch-Wissenschaftlichen Laboratorium der Farbenfabrik Wolfen; Wolfen, Kr. Bitterfeld

## Über Beziehungen zwischen Herstellungsbedingungen und Oberflächenstrukturen von Kieselgelen

Von F. Wolf und H. Beyer

Mit 4 Abbildungen und 2 Tabellen

(Eingegangen am 10. April 1959)

### Einleitung

Durch Variieren der Herstellungsbedingungen lassen sich verhältnismäßig leicht Kieselgele mit verschiedenen Porengefügen herstellen. Man hat es somit in der Hand, die Adsorptionseigenschaften dieser Adsorbentien bestimmten Verwendungszwecken anzupassen.

In den letzten Jahren sind mehrere systematische Untersuchungen über die Zusammenhänge zwischen Herstellungsbedingungen und Porengefüge von Kieselgelen und den damit verbundenen Adsorptionseigenschaften durchgeführt worden. Eine Reihe von Autoren hält die Bedingungen bei der Herstellung der Kieselgallerten für ausschlaggebend und vertritt die Meinung, daß die Oberflächenstruktur der Xerogele bereits in den Kieselgallerten vorgebildet ist. Dage-

gen ist es insbesondere die Schule von *Neimark* (1, 2, 3), die einen Einfluß der Vorgeschichte der Kieselgallertbildung auf das Endprodukt bestreitet und die Art der Nachbehandlung der Kieselgallerte als strukturbestimmend für Kieselxerogele ansieht.

Die vorliegende Arbeit soll ein Beitrag zur Klärung der wesentlichen und für das Kieselgel strukturbestimmenden Herstellungsbedingungen sein.

### Experimenteller Teil

#### Herstellung der Kieselgele:

In eine 10%ige Schwefelsäure wurde eine Wasserglaslösung der Dichte 1,23 ( $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O} = 3,35:1$ ) unter Rühren bis zu einem bestimmten pH-Wert zugegeben. Eine vorgegebene Temperatur, meistens  $10^\circ\text{C}$ , der Reaktionsmischung wurde durch indirektes Kühlen aufrecht erhalten. Nach dem Erstarren des Sols und 24-stündiger Alterung der Gallerte wurde das Hydrogel