

Über mesomorphe Zustände bei Seifen und Waschmitteln.

Bemerkungen zu dem Aufsatz von Dr.-Ing. Willy Seck.*)

Von Dr. R. BRILL.

(Eingeg. 12. Juni 1936.)

Forschungslaboratorium Oppau der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft Ludwigshafen/Rhein.

In dieser Zeitschrift veröffentlichte vor einigen Wochen *W. Seck* einen Aufsatz, in dem aus röntgenographischen Untersuchungen an Na-Salzen der Stearinsäure, Oxystearinsäure, des Oxystearinschwefelsäureesters und des Stearylschwefelsäureesters Schlüsse über den Waschvorgang gezogen werden. Im ersten Teil dieser Arbeit findet *Seck* ein neues Gitter für die genannten Natriumsalze, und im zweiten Teil der Arbeit werden an Hand von Röntgenaufnahmen von „wäßrigen Seifenlösungen“ Schlüsse gezogen über die Struktur der Kolloidteilchen in solchen Lösungen. Im folgenden sei diese Arbeit an Hand einer Nachprüfung einiger darin beschriebener Versuche einer Kritik unterzogen:

Seck bespricht zunächst die Ergebnisse der bisherigen röntgenographischen Untersuchungen an normalen Fettsäuren unter Erwähnung der Arbeiten von *Piper*, *Trillat*, *Müller* und *Shearer* und *Brill* und *K. H. Meyer* und stellt fest, daß alle diese Autoren übereinstimmend gefunden haben, daß die Gitter der Fettsäuren und ihrer Salze aus Doppelmolekülen gebildet werden, deren gleichnamige Enden einander zugekehrt sind.

Im Gegensatz hierzu findet nun *Seck* (nach Versuchen von *Skrilez*) bei den Natriumsalzen der Stearinsäure, der Oxystearinsäure, der sulfonierten Oxystearinsäure und des sulfonierten Stearinalkohols einen Gitterbau aus Schichten, deren Abstand nur einer einfachen Moleküllänge entspricht. Er gibt für diesen neuen Befund folgende Erklärung: Die Versuche früherer Forscher seien stets so angestellt worden, daß die untersuchten Fettsäuren bzw. Seifen auf irgendwelchen Oberflächen zur Kristallisation gebracht worden seien, während seine Präparate aus dem Lösungsmittel in normaler Weise abgeschieden und dann in üblicher Art zur Herstellung von *Debye-Scherrer*-Aufnahmen benutzt worden seien. Die orientierte Kristallisation auf Oberflächen soll, so folgert *Seck*, die Polarität der endständigen Gruppen beeinflussen, so daß ein anderes als das normale, von ihm gefundene Gitter entstehe.

Nun haben seinerzeit *K. H. Meyer* und ich unsere Untersuchungen an Laurinsäure¹⁾ mit Kristallen angestellt, die in üblicher Weise aus dem Lösungsmittel auskristallisiert waren, ohne daß eine orientierte Ausscheidung an irgendwelchen Grenzflächen stattgefunden hätte, was von uns auch ausführlich beschrieben wurde. Diese Kristalle wiesen ebenfalls die aus Doppelmolekülen gebildete Schichtstruktur auf, so daß sich schon hieraus Zweifel an der *Seckschen* Erklärung für seine abweichende Struktur ergeben²⁾.

Es wurde daher zur Prüfung des abweichenden Befundes von *Seck* zunächst einer seiner einschlägigen Versuche wiederholt. Zu diesem Zweck wurde aus einem käuflichen Natriumstearat des Handels in üblicher Weise ein Pulverpräparat für die *Debye-Scherrer*-Aufnahme hergestellt. Da sich aus dem *Braggschen* Gesetz ($n\lambda = 2d \sin \vartheta/2$) ergibt, daß der Winkel ϑ nur etwa 20° beträgt, wenn in den Kristallen Netzebenen mit dem Abstand von der Größenordnung von Doppelmolekülen vorhanden sind, muß man, um zu prüfen, ob ein Interferenzkegel mit diesem kleinen halben

Öffnungswinkel auftritt, entweder den Abstand Platte-Präparat schon etwa 25–30 cm groß wählen, oder eine besonders konstruierte Nullstrahlblende verwenden³⁾, damit nicht der entsprechende Interferenzring im Primärfleck verschwindet. Ich wählte eine Plattenentfernung von 27 cm an. Trotzdem muß man – wie es in solchen Fällen üblich ist – auch hierbei den Primärfleck ausblenden, damit nicht die sonst vom Primärfleck ausgehende diffuse Streustrahlung

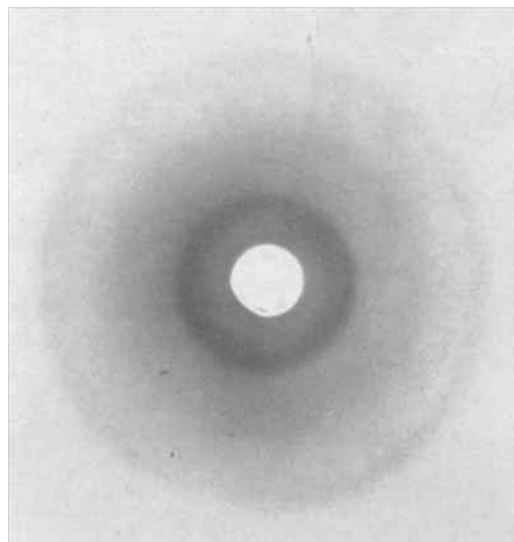


Abb. 1. Na-Stearat (Handelsprodukt).

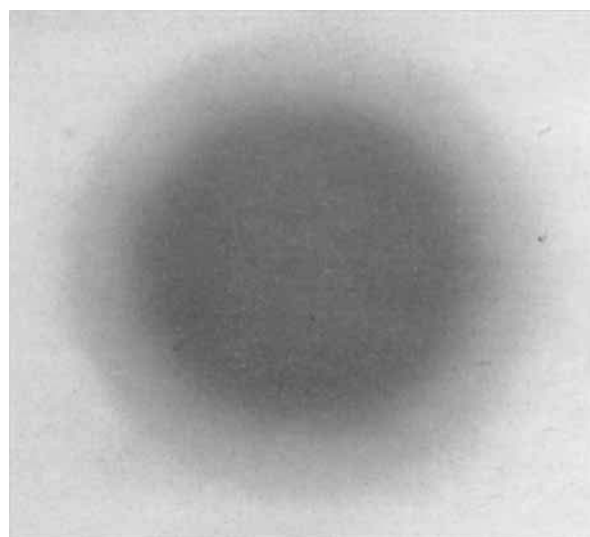


Abb. 2. Die gleiche Aufnahme ohne Ausblendung des Primärstrahls.

des Bromsilbers der photographischen Schicht die inneren Interferenzringe verdeckt. Macht man die Aufnahme unter diesen, an sich selbstverständlichen Vorsichtsmaßregeln⁴⁾, so erhält man das Röntgenogramm der Abb. 1. Auf diesem Diagramm sind 3 Ringe vorhanden. Der stärkste innerste Ring

*) Diese Ztschr. 49, 203 (1936).

¹⁾ Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.) 67, 570 (1928).

²⁾ Wie *Seck* demgegenüber zu seiner Äußerung kommt: „Der Grund für die Anwendung orientierter Kristallisation waren offenbar die Erfahrungen bei Fettsäuren und Wachsen. Diese Stoffe zeigten bisher erst nach mechanischer Orientierung durch Pressen Interferenzen“, ist völlig unverständlich.

³⁾ Vgl. hierzu *P. A. Thiessen* u. *E. Ehrlich*, Z. physik. Chem., Abt. A 165, 471 (1933).

⁴⁾ Die Herstellung derartiger Aufnahmen ist z. B. bei *Thiessen* u. *Spychalski*, Z. physik. Chem. Abt. A 156, 448 (1931), beschrieben.

entspricht einem Netzebenenabstand von 43 Å. Die genaue Auswertung des Diagramms findet sich in Tabelle 1.

Tabelle 1.

Auswertung des Röntgenogrammes von Na-Stearat (Handelsprodukt).
Cu-Strahlung, Abstand Platte-Präparat 27 cm.

Nr. des Ringes	Durchmesser des Ringes in cm	θ	n/d	d	n
1	1,92	29°2'	43,4	43,4	1
2	3,9	49°8'	21,3	42,6	2
3	5,92	69°5'	14,1	42,3	3

Man sieht, daß die beobachteten Interferenzen sämtlich von einer Netzebene mit dem Abstand von etwa 43 Å herrühren. Sie sind Reflexionen dieser Netzebene in erster, zweiter und dritter Ordnung. Dieser Abstand stimmt gut mit dem von Piper⁵⁾ bei Kaliumstearat gefundenen von 42 Å überein. Wenn man berücksichtigt, daß die großen Abstände bei den Na-Salzen noch etwas größer sind als bei den K-Salzen, stimmt er sogar ganz ausgezeichnet mit den alten Messungen.

Dieser Befund steht aber im Widerspruch zu den Angaben von Seck. Es läßt sich nun auch vermuten, warum Seck zu seinen abweichenden Ergebnissen gekommen ist. Unterläßt man es nämlich, z. B. den Primärstrahl auszublenden, so erhält man bei sonst der gleichen Anordnung das Diagramm der Abb. 2. Hier ist nur ein Ring, und zwar der dritte, vorhanden, während die anderen beiden in der Streustrahlung des Bromsilbers untergegangen sind. Errechnet man den Netzebenenabstand aus diesem dritten Ring, ohne zu wissen, daß er eine Reflexion dritter Ordnung ist, also unter der Annahme, daß er einen Reflex erster Ordnung darstellt, so ergibt sich (siehe Tabelle 1) 14,1 Å. Dieser Wert entspricht etwa der Seckschen Angabe von 15,5 Å, so daß zu vermuten ist, daß Seck auf ähnliche Weise zu seiner Messung der „einfachen Moleküllänge“ gekommen ist.

Im Anschluß daran ist es selbstverständlich, daß auch die von Seck aus seiner falschen Gitterperiode errechneten Neigungswinkel der Moleküle gegen die Schichtebene unrichtig sind.

Der Versuch ergibt also, daß man auch bei „in ganz normaler Weise aus dem Lösungsmittel ausgeschiedenem“ Natriumstearat den bisher stets bei den Fettsäuren und ihren Salzen festgestellten Kristallbau findet, der dadurch gekennzeichnet ist, daß der Abstand zweier Schichten gegeben ist durch die Länge von zwei mit den gleichnamigen Enden gegeneinander stehenden Molekülen.

Im zweiten Teil der Arbeit wird von Versuchen berichtet, in denen das Röntgenogramm wäßriger Lösungen von Seifen (z. B. Na-Stearat) mit dem der trocknen Seife verglichen wurde. Es wird zunächst festgestellt, daß von den drei von Seck bei der trocknen Substanz beobachteten Interferenzen bei der Wasseraufnahme zwei, die erste und dritte, sofort verschwinden, während die zweite auch bei großen Wassergehalten noch erhalten bleibt. Aus diesem Befund wird auf einen „nematischen“ Zustand der wäßrigen Phasen geschlossen. Die Untersuchungen werden mit 60-, 40- und 10%igen „Lösungen“ angestellt. Da diese Ergebnisse in Widerspruch stehen zu denen von Thiessen und Spychalski⁶⁾, habe ich auch einen derartigen Versuch wiederholt. Zunächst zeigte sich, was dem Fachmann ja längst bekannt ist, daß man z. B. eine 40%ige wäßrige Lösung von Oxystearinsäure nicht herstellen kann, jedenfalls keine Lösung von „ausgesprochenem Solcharakter“, wie Seck schreibt. Man erhält vielmehr eine recht steife Paste,

die als Gel anzusprechen ist. Ich habe daher meine Kontroll-Röntgenaufnahme mit einem Gel angestellt, das 93 % Wasser und 7 % Natriumstearat enthält⁷⁾, und das Röntgenogramm dieses Gels mit dem des Handelsproduktes (s. o.) verglichen. Dabei erhielt ich die Aufnahmen Abb. 3 und 4. Der Plattenabstand betrug hier nur 4 cm, weil es in erster Linie darauf ankam, die Interferenzen d_2 und d_3 zu erhalten, die kleinen Netzebenenabständen entsprechen. Beim luft-

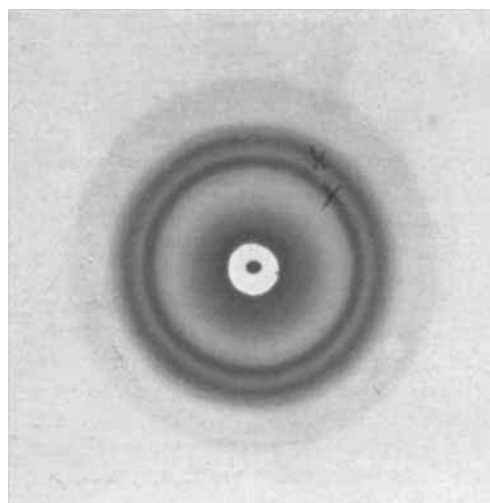
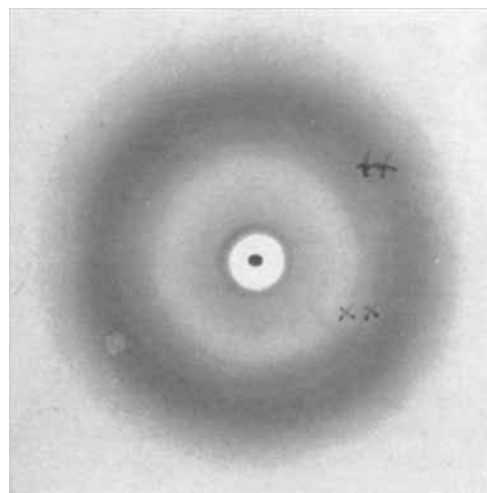


Abb. 3. Lufttrockenes Na-Stearat (Handelsprodukt).

trockenen Na-Stearat wurden neben höheren Ordnungen des großen Schichtebenenabstandes von etwa 43 Å als stärkste die beiden mit je einem liegenden Kreuz versehenen Interferenzen gefunden, zu denen die Netzebenenabstände $d_2 = 4,8$ Å und $d_3 = 4,1$ Å gehören. Auf dem Diagramm der 7%igen „Lösung“ finden sich die gleichen Interferenzen wieder, jedoch sind sie jetzt bedeutend schwächer, da das Präparat ja überwiegend aus Wasser bestand. Daher ist

Abb. 4. Gel mit 93 % H₂O und 7 % Na-Stearat.

auch der Wasserhalo (bezeichnet mit einem aufrechten Doppelkreuz) sehr deutlich sichtbar. Bemerkenswert ist, daß auch die Netzebene mit dem großen, den Doppelmolekülen entsprechenden Schichtabstand in dritter Ordnung deutlich auftritt. (Die ersten beiden Ordnungen fallen wegen der geringen Plattendistanz bei dieser Aufnahme in die Ausblendung des Primärstrahls hinein.) Aus meinem experimentellen Befund an der 7%igen Lösung ergibt sich

⁵⁾ J. Chem. Soc., London 1929, 234.

⁶⁾ Z. physik. Chem. Abt. A 156, 435 [1931].

⁷⁾ Durch Erwärmen wurde zunächst eine klare Lösung hergestellt, die dann auf Zimmertemperatur abgekühlt wurde.

also, daß neben dem Halo des Wassers mit der zu erwartenden Intensität die Interferenzen des kristallinen Na-Stearats auftreten. Daraus folgt in Bestätigung des Befundes von *Thiessen* u. *Spychalski*⁶⁾, daß bei dieser Verdünnung ein Gel vorliegt, das aus normalen Na-Stearatkristallen besteht, zwischen die das Wasser eingetreten ist, und an deren Oberfläche es offenbar stark festgehalten wird. Ein geringer Teil des Na-Stearats mag dabei auch den Kristallverband verlassen haben und in Lösung gegangen sein. Dieser Teil macht sich jedoch im Röntgenogramm nicht bemerkbar.

Mein Versuch fällt auch hier anders aus als der von *Seck*, insofern, als von einem Verschwinden der Interferenzen 1 und 3 keine Rede ist. Es bleiben vielmehr

auch bei einer 7%igen Lösung alle Interferenzen 1 bis 3 erhalten und nicht nur Interferenz 2. Vielleicht erklärt sich der Befund von *Seck* durch die Anwendung einer Blende mit verhältnismäßig großem Durchmesser, so daß die beiden Interferenzen 2 und 3 ineinander verschwinden, wodurch eine einzige Interferenz vorgetäuscht werden kann. Damit entfallen natürlich auch die weiteren Schlußfolgerungen von *Seck*, auf die näher einzugehen ich mir wohl ersparen kann und die überdies auch durch die Arbeit von *Thiessen* u. *Spychalski*⁷⁾ hinreichend widerlegt sind, insbesondere da in dieser Arbeit auch gezeigt wird, daß sogar bei Solen die Seifenmicellen das dreidimensionale Gitter des normalen Salzes zeigen. [A. 78.]

Vorläufige Bemerkungen zu den vorangehenden Ausführungen von Thiessen u. Mitarbeitern und Brill:

Die genannten Ausführungen beziehen sich auf die vom Verfasser gemeinsam mit *G. Skrilecz* durchgeführten röntgenographischen Untersuchungen an Seifen und Waschmitteln. Über diese Untersuchungen hat der Verfasser anlässlich der Königsberger Tagung des V. D. Ch. im Juli 1935 berichtet. Eine Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse erschien in dieser Zeitschrift⁸⁾. Leider konnten wir unsere Absicht, unmittelbar anschließend das

gesamte Material an dieser Stelle zu veröffentlichen, nicht durchführen, da der eine von uns (*G. Skrilecz*) seine Arbeit unterbrechen mußte und noch nicht wieder aufnehmen konnte. Die Ergebnisse unserer zusammenfassenden Arbeit durch die zahlenmäßige Wiedergabe unserer experimentellen Befunde zu stützen, ist für uns eine Selbstverständlichkeit. Im Rahmen dieser Veröffentlichung werden wir uns auch vorbehalten, auf die neuerlichen Ausführungen von *Thiessen* und *Brill* zurückzukommen. Dr.-Ing. Willy Seck.

*) Diese Ztschr. 49, 203 [1936].

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Internationaler Photolumineszenz-Kongreß veranstaltet von der Polnischen Physikalischen Gesellschaft. vom 21. — 25. Mai 1936 in Warschau.

II. Beutler, Berlin: „Sensibilisierte Fluoreszenz.“

Wird in einem Gemisch zweier Gase oder Dämpfe ein Atom bzw. Molekül der einen Komponente A durch Absorption in einen angeregten Zustand gebracht, und stößt es innerhalb seiner Verweilzeit mit einem Atom der anderen Komponente B zusammen, so kann die Anregungsenergie von A nach B übertragen werden. Das nunmehr angeregte Atom B kann seine Anregungsenergie durch Ausstrahlung abgeben, so daß also bei Einstrahlung einer Eigenschwingung des Atoms A eine Fluoreszenz der Wellenlänge einer Linie von B beobachtet wird. Dieser Vorgang wird mit „sensibilisierter Fluoreszenz“ bezeichnet. Die Ausbeute der Energieübertragung ist von der Lage der Energieniveaus von B relativ zu dem angeregten Zustand von A abhängig, sie ist für das Niveau von B am größten, welches die kleinste Energiedifferenz zu dem angeregten Niveau von A besitzt. Es wird eine Übersicht über die theoretischen Ansätze zur exakten Behandlung der sensibilisierten Fluoreszenz sowie über das bisher vorhandene Beobachtungsmaterial gegeben.

H. Niewodniczanski, Wilno: „Verbotene Spektrallinien.“

Es wird eine Übersicht über die neuesten Forschungsergebnisse der elektrischen Quadrupollinien und magnetischen Dipollinien gegeben. Elektrische Quadrupollinien entsprechen Übergängen zwischen zwei geraden bzw. zwei ungeraden Atomzuständen. Die Übergangswahrscheinlichkeiten für die elektrischen Quadrupollinien sind etwa 10^6 mal kleiner als für die elektrischen Dipollinien, die für magnetische Dipollinien etwa 10^8 — 10^9 mal kleiner, so daß wegen der langen Lebensdauer der oberen Terme unter den im Laboratorium herstellbaren Bedingungen meist eine Auslöschung dieser Linien erfolgt. Eine Beobachtung ist deshalb i. allg. nur in Absorption möglich. Vortr. beobachtet in Emission in einer Hochfrequenzentladung in Pb-4 Ar 4 Linien, von denen 3 als elektrische Quadrupolstrahlung und eine als magnetische Dipolstrahlung des Pb-Atoms gedeutet und durch Untersuchung des Zeeman-Effektes dieser Linie bestätigt werden.

Die verbotenen Hg- und Cd-Linien 3P_2 , 3P_0 , 1S_0 sind sowohl für elektrische Dipol- wie für elektrische Quadrupolstrahlung wie für magnetische Dipolstrahlung verboten. Als Deutungsversuch dieser auch in Emission beobachteten verbotenen Übergänge wird auf eine Kopplung zwischen Kernspin und Bahnmoment des Elektrons hingewiesen.

W. Hanle, Jena-Leipzig: „Polarisation der Fluoreszenz sowie ihre elektrische und magnetische Beeinflussung.“

Zusammenfassender Bericht über die Polarisation der Fluoreszenz einatomiger Dämpfe im Hinblick auf ihre Beeinflussung durch äußere Einwirkungen wie elektrische und magnetische Felder und Stöße. Die Polarisationseigenschaften einer Linie hängen von ihrer Zeeman-Struktur ab; die Beeinflussbarkeit von der Lebensdauer der Terme; zur Depolarisation kurzlebiger Terme sind stärkere magnetische oder elektrische Felder erforderlich als für langlebige. Stöße mit artgleichen oder -fremden Molekülen zerstören die Polarisation der Fluoreszenz.

A. Kastler, Bordeaux: „Fluoreszenz des Quecksilberdampfes durch stufenweise Anregung“ (vorgetragen von P. Soleillet, Straßburg).

Vf. gibt eine Übersicht über die Depolarisation der stufenweise mit polarisiertem Licht angeregten Linien des sichtbaren Hg-Tripletts durch Magnetfelder oder Stöße. Es wird eine große Empfindlichkeit des 6^3P_1 -Terms festgestellt, der durch ein Magnetfeld von 0,35 Gauß um 50 % depolarisiert wird, und eine relative Unempfindlichkeit des 7^3S_1 -Terms, dessen Lebensdauer etwa um den Faktor 10 kürzer ist, und dessen „charakteristische Feldstärke“ dementsprechend 3,5 Gauß beträgt. Vf. hat es unternommen, die depolarisierende Wirkung eines Magnetfeldes für den Fall zu untersuchen, wo die Anregung in 2 Stufen, nämlich durch die Linien 2537 Å und eine der sichtbaren Triplettslinien, beide polarisiert, erfolgt. Durch Auswahl der Polarisationsart (linear verschiedenen Winkels, zirkular) und des Magnetfeldes lassen sich die Zeeman-Komponenten gesondert anregen, insbesondere kann eine optische Trennung der Quecksilberisotope erfolgen.

P. Soleillet, Straßburg: „Über die für die Polarisation der Fluoreszenz charakteristischen Parameter und ihre Anwendung.“

Es wird zur Deutung der Versuche von *Kastler* eine Systematik der bei Anregung in zwei Stufen vorkommenden Polarisationsmöglichkeiten entwickelt. Im allgemeinen Fall des