

Über den experimentellen Nachweis adsorbierter Seifenschichten

Von Dr. R. Brill und Dr. F. Rieder, I. G. Farbenindustrie A.-G., Forschungslaboratorium Oppau

Problemstellung.

Von einem guten Waschmittel verlangt man, daß es das verschmutzte — vor allem das fettig verschmutzte — Waschgut benetzbar macht und den Schmutz in Lösung bringt, ohne daß eine Wiederanschmutzung während des Waschprozesses stattfindet. Derartigen Forderungen genügen i. allg. die Seifen. Beim Waschen pflegt man sie in Konzentrationen anzuwenden, die in der Größenordnung von einigen Prozenten liegen. Solche Lösungen stellen ein ziemlich kompliziertes System dar¹⁾, das neben Seifenmolekülen noch Fettsäureionen, Fettsäuremoleküle, Doppelmoleküle aus Fettsäure und Seife (saure Seife) und Micellen, die negative Ladungen tragen, enthält. Obwohl noch keineswegs Klarheit darüber vorhanden ist, welche Funktionen den einzelnen Komponenten einer solchen Lösung beim Waschen zukommen, herrscht doch die durch Experimente gestützte Ansicht vor, daß die in der Lösung vorhandene Seife am Schmutz sowohl als auch an der Faser adsorbiert wird. Dadurch wird zunächst die Faser und insbes. auch der fettige Schmutz benetzbar. Die beim Waschen gleichzeitig stattfindende mechanische Einwirkung begünstigt ein „Zwischenschieben“ der adsorbierten Seife zwischen Schmutz und Faser, wodurch eine Abhebung des Schmutzes hervorgerufen wird. Außerdem wird der Schmutz durch die an seiner Oberfläche adsorbierte Seifenschicht in Wasser emulgierbar. Ob nun bei diesen Vorgängen die Seife in Form von Molekülen oder Micellen adsorbiert wird, war noch eine offene Frage. Wir haben daher, um diesen Primärakt des Waschvorganges aufzuklären, Versuche angestellt, die einen Einblick in den Aufbau derartiger Adsorptionsschichten und in die Art ihrer Entstehung geben sollen. Zu diesem Zweck wurden in geeigneter Weise hergestellte, adsorbierte Seifenschichten mittels Elektronenbeugung untersucht.

Versuchsmethodik.

Für die Versuche wurde ein Elektronenbeugungsapparat nach P. A. Thieffen u. Th. Schoon²⁾ benutzt. Grundsätzlich stehen zur Untersuchung an Oberflächen adsorbierter Schichten zwei Möglichkeiten zur Verfügung. Man kann 1. die Elektronen an glatten Oberflächen, die mit den adsorbierten Schichten versehen sind, reflektieren lassen (Reflexionsmethode) oder 2. die Adsorption an sehr dünnen Folien vornehmen, die für die Elektronen weitgehend durchlässig sind, so daß die adsorbierten Schichten Anlaß zur Entstehung von Debye-Scherrer-Diagrammen geben (Durchstrahlungsmethode).

Nach der Reflexionsmethode sind bereits Untersuchungen von Germer u. Storks³⁾ an Langmuir-Filmen⁴⁾ aus Ba-Stearat ausgeführt worden, deren Ergebnisse wir experimentell bestätigen konnten. Danach erhält man an solchen Schichten Oberflächenreflexionen, die einer Periode von 2,5 Å entsprechen, also der Entfernung direkt übereinanderliegender Kohlenstoffatome einer Zickzackkette. Außerdem sind die ziemlich unscharfen Reflexe nicht verschieden, wenn sie von einer ein- oder einer mehrmolekularen Schicht erzeugt werden. Die Unschärfe der Reflexe rührt her von der geringen Zahl von Netzebenen, die zu ihrer Entstehung beitragen. Wegen der starken Absorption der unter sehr flachem Winkel auf die Oberfläche einfallenden Elektronen wird offenbar die Beugung immer nur von einigen Netzebenen der obersten Molekülschicht bewirkt. Die tiefer liegenden Molekülschichten tragen also zum Interferenzeffekt nichts mehr bei. Diese Tatsache und der Umstand, daß außerdem die Interferenzen wenig zahlreich sind, was bei weniger regelmäßig aufgebauten Filmen noch eher der Fall ist, lassen die Reflexionsmethode zur Untersuchung des geschilderten Problems ungeeignet erscheinen. Wir haben deshalb unsere Versuche nach der Durchstrahlungsmethode gemacht.

Dabei ist die Verwendung einer Trägerfolie erforderlich. Eine derartige Folie muß extrem dünn sein (höchstens 1000 Å), damit sie nicht die Elektronen zu sehr zerstreut und verlangsamt; außerdem soll sie nach Möglichkeit amorph sein, damit nicht ihr Diagramm das der zu prüfenden Schicht zu sehr stört und schließlich muß sie eine gewisse mechanische Festigkeit besitzen, um die verschiedenen Arbeitsgänge, die bei der Herstellung der Präparate notwendig sind, auch auszuhalten. Bei unseren Versuchen erwiesen sich Träger aus Nitrocellulose (Celluloid) als geeignet. Sie werden am besten aus käuflichem Zaponlack (Z 116, Agfa Wolfen) durch Auftropfen

auf Wasser und Verdunsten des Lösungsmittels gewonnen. Die auf der Wasseroberfläche gebildete Folie wird dann durch Ablassen des Wassers auf einen vergoldeten Ring von 5 mm lichter Weite gebracht und getrocknet⁵⁾.

Während des ganzen Arbeitsganges werden zur Vermeidung auch der geringsten Fettschichten, die sich im Elektronendiagramm sofort äußern würden, sämtliche Teile mit gründlich entfetteten Pinzetten angefaßt und vor jeder neuen Verwendung mehrmals mit CCl₄ gewaschen. Dadurch wurden Störungen durch fremde Fettschichten ausnahmslos vermieden. Die von uns verwendeten Folien haben eine Dicke von schätzungsweise einigen hundert Ångström. Sie noch dünner zu machen, ist für diese Untersuchung nicht notwendig. Dies wäre auch nur bei wesentlicher Verkleinerung ihrer Fläche möglich. Das Elektronendiagramm dieser Folien besteht aus drei schwachen Halos und hat die Versuche niemals gestört.

Die Folien werden in die Lösung der zu untersuchenden Seife eingetaucht. Beim Herausnehmen bleibt stets ein Tropfen der Lösung daran hängen, meist sogar an beiden Seiten. Würde man diese Tropfen eintrocknen lassen, so entstünde eine so dicke Seifenschicht, daß deren Interferenzen die einer evtl. adsorbierten Schicht völlig überdeckten. Deshalb werden die Tropfen mit reinem Filterpapier vom Rande her sorgfältig entfernt (abgesaugt). Die so präparierte Folie wird im Exsiccator getrocknet und mit Hilfe eines Rähmchens in den Präparatorträger der Elektronenbeugungskammer eingesetzt.

Die Konzentration der verwendeten Seifenlösungen sollte möglichst den beim Waschvorgang gebräuchlichen angeglichen werden. Da aber die dort üblichen von einigen Promille bei Zimmertemperatur bereits zu viscos sind, wurden die meisten Versuche mit einer Konzentration von 1:1000 gemacht. Die Zeit, während welcher die Folien mit der Lösung in Berührung waren (Tauchzeit), betrug in den meisten Fällen 30 s.

Soll die Abwaschbarkeit einer Schicht geprüft werden, so wird die Folie in reines Wasser getaucht und dieses während der ganzen Tauchzeit gerührt.

Versuchsergebnisse.

Um die Frage zu entscheiden, ob eine Adsorption von Seife an der untersuchten Oberfläche stattfindet, muß die Möglichkeit ausgeschlossen werden, daß eine Seifenschicht durch Eintrocknen eines nach dem Tauchen und Absaugen an der Oberfläche der Trägerfolie verbliebenen unsichtbaren Lösungsrestes entsteht. Nun ist aber in einem Lösungsrestfilm von z. B. 10 µ Dicke (dicker ist dieser zurückbleibende Film bestimmt nicht) noch Na-Stearat für etwa 4 Molekülschichten enthalten. Es war daher notwendig zu prüfen

1. ob Schichten, die sicher nicht durch Adsorption entstanden sind, sich von möglicherweise adsorbierten unterscheiden,
2. ob auch bei einer so geringen Konzentration der Lösung, [daß das Entstehen eines Seifenfilmes durch Eintrocknen eines Lösungsrestes nicht mehr möglich ist, eine Schicht nachweisbar ist.

Zu 1. Taucht man eine Folie in eine Na-Stearatlösung 1:1000 und läßt den beim Herausnehmen hängenbleibenden Lösungstropfen eintrocknen, so entsteht eine Schicht, die auch mikroskopisch gut sichtbar ist, und die sicher zum überwiegenden Teil nicht durch Adsorption sondern durch Eintrocknen entstanden ist. Das Elektronendiagramm eines solchen Präparates ist ein Debye-Scherrer-Diagramm mit ziemlich vielen Linien, die völlig glatt sind, d. h. auf der ganzen Peripherie überall dieselbe Intensität besitzen (Abb. 1⁶⁾).

Wird dagegen der Lösungsrest auf der Trägerfolie gleich nach dem Tauchen in der geschilderten Weise gut mit Filterpapier abgesaugt, so ist im Mikroskop keine Schicht mehr zu sehen, sondern die Folie erscheint vollkommen klar, wie vor dem Tauchen. Trotzdem zeigt das Elektronenbeugungsbild, daß auch jetzt die ganze Folie von einem Seifenfilm bedeckt ist. Das Debye-Scherrer-Diagramm eines derartigen Präparates unterscheidet sich aber von dem einer Folie, bei der der Lösungstropfen nicht abgesaugt wurde, ganz charakteristisch dadurch, daß die Ringe in der Regel 6 deutliche Intensitätsmaxima aufweisen (Abb. 2). Der Unterschied ist sehr auffallend. Das Auftreten der 6 Maxima in gleicher Entfernung

¹⁾ J. Stauff, Z. physik. Chem. Abt. A 183, 55 [1939]. Dasselbst auch ausführliche Zusammenstellung der einschlägigen Literatur.

²⁾ Z. physik. Chem. Abt. B 38, 195 [1937]; vgl. dazu auch Schoon, diese Ztschr. 52, 245, 260 [1937]. ³⁾ J. chem. Physics 6, 280 [1938].

⁴⁾ Vgl. Langmuir u. Blodgett, Kolloid-Z. 73, 257 [1935] und Physic. Rev. 31, 964 [1937], sowie Blodgett, J. Amer. chem. Soc. 58, 284 [1936]. R. Brill, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 44, 459 [1936].

⁵⁾ Vgl. H. Ruska, Naturwiss. 27, 289 [1939], wo sich die ausführliche Beschreibung eines ähnlichen Verfahrens findet.

⁶⁾ Nur in seltenen Ausnahmefällen erscheinen sechs regelmäßig angeordnete Stellen auf den Ringen durch eine ganz geringe Verstärkung der Intensität ausgezeichnet. Der Grund dafür wird später diskutiert werden (vgl. Fußnote 7).

voneinander (Winkeldifferenz 60°) auf jedem Ring bedeutet offenbar, daß die Mikrokristalle, aus denen der betreffende Film besteht, hexagonal sind mit einer annähernd parallelen Orientierung der Sechseckseiten der einzelnen Kriställchen. Durch diese Sekundärstruktur unterscheiden sich die Filme auf Folien, von denen der Lösungstropfen durch Absaugen entfernt wurde, von solchen, bei denen das nicht der Fall war. Dieser Unterschied des kristallinen Aufbaus läßt auch auf einen Unterschied in der Entstehung der Filme schließen, wenn er auch noch kein bündiger Beweis dafür ist, daß die Schichten auf Folien, von denen der Tropfen abgesaugt wurde, wirklich durch Adsorption entstanden sind. Ein solcher wird aber durch den nächsten Versuch geliefert.

Zu 2. Oben wurde dargelegt, daß die bei der Konzentration 1:1000 in einem gegebenenfalls zurückbleibenden Lösungsfilm noch enthaltene Seife zur Ausbildung von 4 Molekülschichten ausreichen kann. Geht man zu einer Verdünnung von 1:5000 über, so reicht sie noch knapp für einen monomolekularen Film. Nun wird aber bei dieser Konzentration die Viskosität der Lösung schon wieder viel geringer, so daß der beim Absaugen nicht mitgehende Rest ebenfalls geringer wird und somit auch die Bildung einer monomolekularen Schicht durch Eintrocknen dieses Restes bereits sehr unwahrscheinlich ist.

Wie Abb. 3 zeigt, beobachtet man nun auch bei dieser Konzentration und einer Tauchzeit von 30 s eine ausgezeichnet orientierte Seifenschicht an der Folie, von der nun mit großer Wahrscheinlichkeit behauptet werden kann, daß sie wirklich durch Adsorption entstanden ist.

Um ganz sicher zu gehen, wurde der gleiche Versuch noch mit einer Konzentration von $1:10^6$ wiederholt. Bei dieser Konzentration kann, selbst wenn der ganze beim Tauchen sich an die Folie hängende Tropfen darauf eintrocknen würde, nicht einmal mehr eine monomolekulare Schicht entstehen. Nach einer Tauchzeit von 30 s und Absaugen des Tropfens ist nun mittels Elektronenbeugung tatsächlich nicht die

geringste Spur eines Seifenfilms auf der Folie nachzuweisen. Läßt man die Folie bei sonst gleicher Behandlung jedoch 3 h in der Lösung, so zeigt das Elektronendiagramm (Abb. 4), daß jetzt ihre ganze Fläche von einer Seifenschicht bedeckt ist. Daß der Seifenfilm erst nach so langer Zeit entsteht, liegt offensichtlich daran, daß bei so großer Verdünnung schon eine erhebliche Diffusionszeit zur Bildung der Adsorptionsschicht notwendig ist.

Damit ist bewiesen, daß Natriumstearat aus seiner wäßrigen Lösung an Folien von Nitrocellulose wirklich adsorbiert wird. Daß auch die bei der Konzentration 1:1000 entstandenen Filme wenigstens zum wesentlichen Teil durch Adsorption entstanden sind bzw. daß die Adsorption an ihrem Entstehen und Aufbau entscheidend beteiligt ist, erscheint ebenfalls sichergestellt, und zwar aus folgenden Gründen:

Die Diagramme von bei einer Konzentration 1:1000 adsorbierten Filmen (Abb. 2) weisen viel mehr Interferenzen auf als die aus stärker verdünnten Lösungen adsorbierten Filme (vgl. Abb. 3—4). Das rührt daher, daß die aus den konzentrierteren Lösungen entstehenden Filme dicker sind. Das bedeutet zwar nicht, daß die Schicht in ihrer ganzen Dicke durch Adsorption entstanden sein muß, denn es kann die erste adsorbierte Schicht auf die weitere Kristallisation orientierend einwirken; aber diese Orientierung ist doch zumindest ein Beweis für das Vorhandensein einer ersten adsorbierten Schicht⁷⁾.

Damit kann man den Nachweis wirklicher Adsorption als gesichert betrachten.

Aus den geschilderten Ergebnissen kann aber auch noch etwas über den Mechanismus der Adsorption ausgesagt

⁷⁾ Es ist daher plausibel, daß diese ersten orientierten Schichten sich mitunter auch dann im Elektronenbeugungsdiagramm noch schwach bemerkbar machen, wenn der dem Film anhaftende Lösungstropfen nicht durch Absaugen entfernt wurde, sondern eintrocknete (vgl. Fußnote 6).

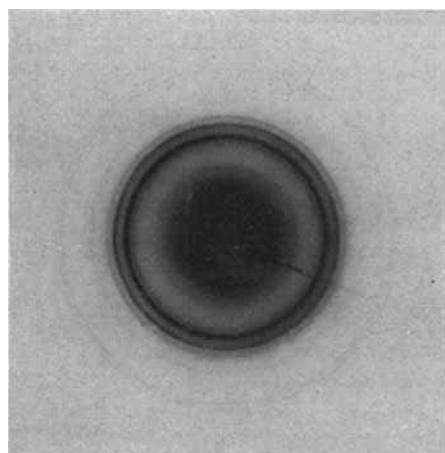


Abb. 1. Diagramm eines durch Eintrocknen entstandenen Films. Die Linien sind gleichmäßig.

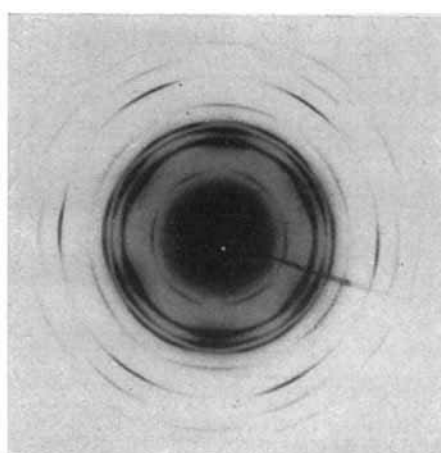


Abb. 2. Diagramm eines bei Konzentration 1:1000 adsorbierten Films. Sämtliche Linien haben 6 Intensitätsmaxima.

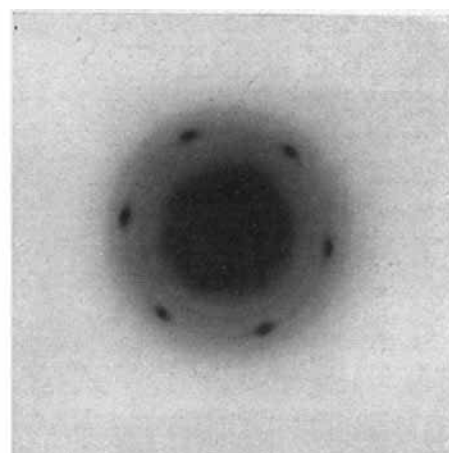


Abb. 3. Bei Konzentration 1:5000 adsorbierter Film. Die Maxima sind beinahe vollkommen isoliert.

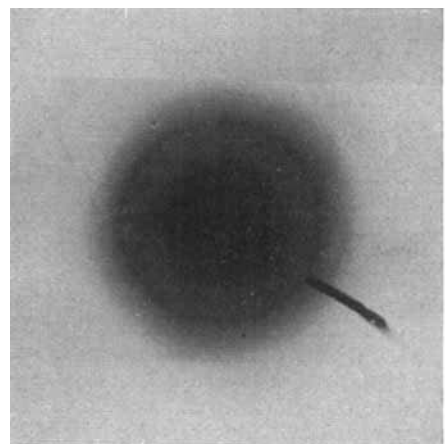


Abb. 4. Bei Konzentration $1:10^6$ adsorbierter Film. Die Maxima fehlen gänzlich.

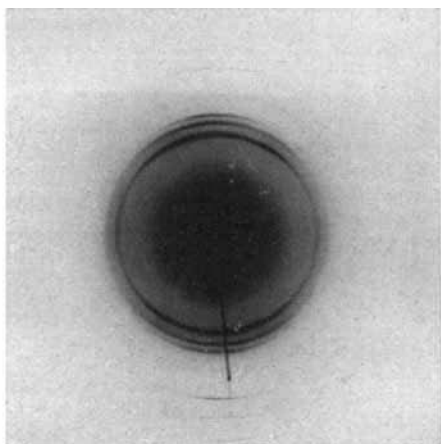


Abb. 5. Schräg durchstrahlter Film. Drehungsachse senkrecht.

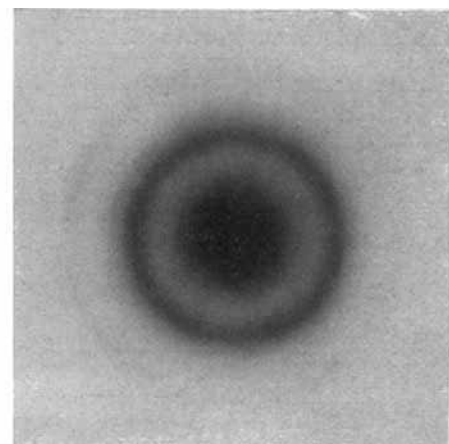


Abb. 6. Monomolekularer Langmuir-Film von Ba-Stearat.

werden, nämlich ob die Seife in Form von einzelnen Molekülen oder von in der Lösung bereits gebildeten Kristallen an die Oberfläche geht.

Bekanntlich ist in den Waschflotten und ebenso in der Seifenlösung der Konzentration 1:1000 die Seife zum weitaus überwiegenden Teil in Form von Micellen gelöst, und nur ein sehr geringer Bruchteil liegt als freie Moleküle oder Ionen vor. Demnach ist die Annahme, daß die Seife auch in Form der Micellen adsorbiert wird, naheliegend.

Mit der Annahme micellarer Adsorption sind jedoch die Ergebnisse unserer Versuche kaum verträglich, und zwar aus folgenden Gründen:

Die beobachteten 6 Maxima der Interferenzringe bedeuten, daß der Aufbau der Schicht hexagonal ist, und die Einzelkristallite innerhalb eines bestimmten Bereiches untereinander parallel gerichtet sind. Dieser Bereich muß wenigstens so groß sein, wie das vom Strahlenbündel auf einmal erfaßte Gebiet, d. h. er muß einen Durchmesser von einigen zehntel Millimeter haben. Die Erklärung dieser Tatsache stößt auf Schwierigkeiten, wenn man annimmt, daß Micellen adsorbiert werden. Außerdem müßten die Micellen dann hexagonale Struktur besitzen, was jedoch keineswegs der Fall ist. Nach G. S. Hartley⁸⁾ u. a. bestehen sie aus regellosen Molekülhaufen, nach P. A. Thießen⁹⁾ haben sie die Struktur des kompakten Seifenkristalls, sind also monoklin bzw. rhombisch.

Man könnte nun auch annehmen, daß größere Kristalle oder Kristallaggregate adsorbiert werden, wie sie von P. Ekwall¹⁰⁾ in — auch sehr verdünnten — Seifenlösungen nachgewiesen wurden. Derartige Kristalle können aber nur in gealterten Lösungen beobachtet werden. Die zu den hier beschriebenen Versuchen verwendeten Lösungen waren stets frisch und enthielten keine bei 300facher Vergrößerung sichtbaren Teilchen, während Ekwall die Kristalle bereits bei 60facher Vergrößerung beobachtete.

Unter der Annahme molekularer Adsorption jedoch könnte man sich den Vorgang folgendermaßen vorstellen: Die ersten adsorbierten Moleküle stehen senkrecht auf der Folienoberfläche und bilden Kristallisationszentren, um die herum sich die anderen in dichtester Packung wie die Borsten einer Bürste absetzen. Daß die Moleküle borstenartig senkrecht auf der Oberfläche sitzen, geht aus den Diagrammen hervor, die man bei schräger Durchstrahlung des Präparates erhält. Auf ihnen bleiben nämlich die Debye-Scherrer-Ringe nur in der zur Drehungsachse des Präparates parallelen Richtung erhalten und werden senkrecht dazu erst unscharf, um bei starken Neigungen ganz zu verschwinden (Abb. 5), wie es beim Vorliegen derartiger Orientierungen gefordert werden muß. Die Moleküle ordnen sich also in der Oberfläche genau so an, wie bei einem komprimierten monomolekularen Langmuir-Film auf einer Wasseroberfläche, und es ist interessant, daß auch solche Langmuir-Filme hexagonale Struktur aufweisen. Das rührt vielleicht daher, daß die Moleküle der Seifen unter den Entstehungsbedingungen solcher Filme als näherungsweise zylindersymmetrisch zu betrachten sind.

Man kann nun die Adsorption als Wachstum „zweidimensionaler Kristalle“ auffassen. Ist die Adsorptionsgeschwindigkeit — also die „Wachstumsgeschwindigkeit“ — groß gegen die Keimbildungsgeschwindigkeit, so werden sich wenige und große „Einkristalle“ ausbilden, und das vom Strahlenbündel durchsetzte Gebiet wäre dann eben ein solcher. (Mitunter werden zwei auf einmal getroffen, die gegeneinander verschoben sind, dann entstehen 12 Maxima.) Daß die Maxima nicht ideal scharf sind, ist durch schlechte Ausbildung oder nicht völlig gleiche Orientierung übereinanderliegender Molekülschichten der Kristalle erklärbar. Der außerdem überlagerte volle Ring kann als Diagramm der aus dem beim Absaugen zurückgebliebenen Lösungsrest entstandenen Schicht erklärt werden (s. o.). Bei größerer Verdünnung (1:5000) fehlt er auch wirklich fast vollkommen (Abb. 3). Dort wird keine Seife mehr durch Eintrocknen abgesetzt und man hat den reinen Adsorptionsfilm vor sich, dessen Debye-Scherrer-„Ringe“ im Idealfall nur aus 6 Punkten bestehen. Geht man jedoch zu ganz großen Verdünnungen über (1:10⁶), so fehlen die Maxima, und das Diagramm besteht im wesentlichen nur aus 2 glatten Ringen (Abb. 4). Das läßt sich vielleicht so erklären, daß die Wachstumsgeschwindigkeit der zweidimensionalen Kristalle hier infolge der langsamen Diffusion (s. o.) so gering ist, daß die Keimbildungsgeschwindigkeit bereits wirksam mit ihr in Konkurrenz tritt und sich nur kleine Kristalle bilden können.

Alle diese Erscheinungen lassen sich also durch die Annahme, daß die Schichten durch Adsorption einzelner Moleküle und nicht von Micellen oder Kristallen entstehen, zwanglos deuten.

Die Frage, ob die Schichten monomolekular sind oder nicht, läßt sich nicht mit Sicherheit beantworten. Es wurden zwar zum Vergleich Aufnahmen an Langmuir-Filmen mit einer und 9 Molekülschichten gemacht (Abb. 6), doch konnten diese Versuche nur mit Ba-Stearat ausgeführt werden, das mit Na-Stearat nicht ohne weiteres vergleichbar ist. Die aus den konzentrierteren Lösungen entstandenen Filme sind wahrscheinlich nicht monomolekular, die aus verdünnteren aber möglicherweise doch. Jedenfalls bestehen die letzteren nur aus ganz wenigen Molekülschichten.

Ebenso kann die Frage nach der Kristallstruktur der Filme noch nicht genau beantwortet werden. Sicher ist, daß die adsorbierten Schichten hexagonal sind, während der kompakte Na-Stearatkristall nach Thießen u. Stauff⁹⁾ monoklin ist. Die gefundenen Netzebenenabstände stimmen auch mit den Thießenschen nur teilweise überein. Um zu entscheiden, ob der Unterschied vielleicht darauf beruht, daß die adsorbierten Schichten nicht aus neutralen, sondern etwa aus saurem Stearat bestehen, wurde untersucht, ob die Anwesenheit von CO₂ bei der Bildung der Filme auf deren Beschaffenheit einen Einfluß hat. Es wurden deshalb Versuche mit hochgradig reinem Na-Stearat, das uns von Prof. Thießen freundlichst zur Verfügung gestellt wurde, unter strengstem Ausschluß von CO₂ gemacht. Die dabei erhaltenen Diagramme stimmten aber mit den unter Normalbedingungen erhaltenen völlig überein.

Abwaschbarkeit.

Es ist, hauptsächlich im Hinblick auf den Waschvorgang, interessant, wie an Oberflächen adsorbierte Seifenschichten sich bezüglich der Desorption verhalten. Es wurden daher zur Prüfung dieser Frage einige Versuchsreihen durchgeführt.

Eine aus einer Na-Stearatlösung von der Konzentration 1:1000 frisch adsorbierte Schicht ist durch Spülen mit einem Überschuß von Wasser in 5 min quantitativ abwaschbar. Läßt man die Folie nach dem Tauchen in die Seifenlösung einen Tag liegen und spült sie dann 5 min, so ist der Seifenfilm nicht entfernt. Am Elektronendiagramm ist kaum eine Veränderung zu bemerken. Auch nach längerem Spülen (bis zu 1 h) sind noch deutlich Reste des Seifenfilms durch ihr Diagramm nachweisbar.

Ein ähnlicher Effekt tritt auf, wenn die Folien nicht bei Zimmertemperatur, sondern bei einer merklich höheren Temperatur in die Seifenlösung gebracht werden. Ein bei 80° adsorbierter Seifenfilm ist deutlich schwerer von der Unterlage abwaschbar als ein bei 25° entstandener (Temperatureffekt). Der Effekt wurde in 2 Versuchsreihen mit verschiedenen Temperaturen zwischen 25 und 85° festgestellt. Gespült wurde stets in 200 cm³ Wasser unter ständigem Rühren, u. zw. bei der einen Versuchsreihe je 5 min, bei der zweiten je 2 × 5 min mit einem Wasserwechsel. Eine Temperatur, von der ab sich die Abwaschbarkeit sprunghaft ändert, eine Art Umwandlungspunkt, wurde nicht festgestellt. Die Ergebnisse streuen etwas; auch läßt sich ein quantitatives Maß für die Abwaschbarkeit kaum angeben, doch ist sowohl der Unterschied zwischen den Extremfällen als auch der ganze Gang der Erscheinung klar und eindeutig.

Orientierende Versuche mit aus synthetischen Fettsäuren gewonnener Seife zeigen keine Abweichungen gegenüber dem Verhalten des Na-Stearates.

Diese beiden Effekte könnte man mit Hilfe einer aktivierten Adsorption erklären. Demnach würde nach Überwindung einer Potentialschwelle eine festere Bindung an die Oberfläche, an der die Moleküle adsorbiert sind, eintreten. Bei 80° wäre die zur Überschreitung dieser Potentialschwelle notwendige Energie vorhanden, bei 20° noch nicht (Temperatureffekt). Läßt man die Folie längere Zeit liegen, so wird auch bei der niedrigeren Temperatur jedes der zunächst in normaler Weise adsorbierten Moleküle einmal Gelegenheit haben, infolge zufälliger Energieanhäufung über den Potentialberg hinwegzukommen und fester gebunden zu werden, so daß nach längerer Zeit der gesamte Film in den Zustand festerer Adsorption übergegangen ist (Zeiteffekt). Ohne weiteres einleuchtende Vorstellungen über die Natur des Unterschiedes zwischen normaler und aktivierter Adsorption sowie über die Natur des Potentialwalles kann man sich dabei nicht machen.

⁸⁾ Trans. Faraday Soc. **31**, 31 [1935].

⁹⁾ Siehe z. B. Naturwiss. **24**, 763 [1936], sowie Thießen u. Stauff, Z. physik. Chem., A **176**, 397 [1936].

¹⁰⁾ Kolloid-Z. **77**, 320 [1936].

Man kann diese Effekte aber auch mit Hilfe einer anderen Vorstellung erklären, die den Vorteil hat, auch anschaulich zu sein. Beim Eintauchen der Folie in die Lösung wird zunächst eine Schicht Wassermoleküle, die ja in großem Überschuß vorhanden sind, adsorbiert. An diesen Wasserfilm lagern sich nun die Seifenmoleküle an, wobei die auf die Seife wirkenden Adsorptionskräfte durch die Wasserhaut natürlich geschwächt werden. Bei Lagern an der Luft verdunstet die Wasserhaut, und für jedes sich entfernende Wassermolekül wird ein Seifenmolekül direkt adsorbiert. Nach Ablauf einer gewissen Zeit ist der Wasserfilm verdunstet, und der Seifenfilm sitzt direkt an der Oberfläche und haftet dadurch fester (Zeiteffekt). Bei höherer Temperatur wird natürlich ebenso zuerst der Wasserfilm adsorbiert, aber infolge der stärkeren Temperaturbewegung ist die Wahrscheinlichkeit eines Austausches zwischen Wasser- und Seifenmolekülen viel größer, so daß nach kurzer Zeit auch in der Lösung eine direkte Adsorption der Seife stattfindet (Temperatureffekt).

Unsere Versuche zeigen somit, daß der Primärakt des Waschvorganges tatsächlich ein Adsorptionsvorgang ist und daß an diesem Vorgang die molekular-dispers verteilte Seife beteiligt ist. Sie zeigen weiter, daß bei den üblichen Spülprozessen die beim Kochen der Wäsche mit Seifenlösung adsorbierte Schicht kaum entfernt werden dürfte. Die An-

wesenheit von Ca-Ionen im gebräuchlichen Wasch- und Spülwasser spielt bei den von uns beobachteten Effekten keine Rolle, da durch diese Ionen lediglich ein äquivalenter Teil von Fettsäure ausgefällt wird, der sich an der Adsorption gar nicht beteiligt.

Zusammenfassung.

Es werden Elektronenbeugungsversuche über die Adsorption von Natriumstearat an dünnen Folien von Nitrocellulose beschrieben.

Dabei werden Seifenschichten nachgewiesen, die durch Adsorption entstanden sind.

Die Adsorption erfolgt molekular.

Die adsorbierten Moleküle stehen senkrecht auf der Oberfläche und bilden zweidimensionale hexagonale Kristalle. Die aus Lösungen mit der Konzentration 1:1000 gebildeten Schichten bestehen wahrscheinlich aus mehreren Molekülschichten, während die aus verdünnten Lösungen gebildeten möglicherweise monomolekular sind. Über ihre Struktur können genaue Angaben noch nicht gemacht werden.

Die adsorbierten Schichten sind leicht wieder abwaschbar. Nach einer Alterung von Tagen ist die Abwaschbarkeit beträchtlich erschwert. Dasselbe tritt ein, wenn die Adsorption bei höherer Temperatur (bis 85°) erfolgt ist.

Eingeg. 1. Februar 1940. [A. 11.]

Untersuchungen von Katalysatoren mit dem Universal-Elektronenmikroskop

Von M. v. ARDENNE und D. BEISCHER

Mitteilung aus dem Laboratorium v. Ardenne, Lichterfelde-Ost,

und dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem

Bei der heterogenen Katalyse ist bekanntlich die Reaktionsgeschwindigkeit nicht allein von der Masse des Katalysators abhängig, sondern einer Größe proportional, in die vor allem die Oberflächenentwicklung und die chemischen sowie physikalischen Eigenschaften der Oberflächen eingehen. Zur Ermittlung der Oberflächengestalt war man bisher im wesentlichen auf indirekte Methoden angewiesen, da die Feinstruktur der Katalysatoren unterhalb des Auflösungsvermögens des Lichtmikroskopes liegt. Als indirekte Methoden seien in diesem Zusammenhang die Hahnische Emaniermethode, die Oberflächenbestimmung durch Farbstoffadsorption und die Ausmessung der Kristallitgrößen aus der Verbreiterung der Röntgen- und Elektroneninterferenzen erwähnt. Alle diese indirekten Methoden geben nur Mittelwerte und vermitteln nicht die Feinheiten des morphologischen Bildes. Außerdem ist ihre Anwendung in der Regel sehr zeitraubend. Direkten Einblick in die Oberflächengestaltung der Katalysatoren gewährt die elektronenmikroskopische Abbildung. Nachdem M. v. Ardenne die Entwicklung eines Universal-Elektronenmikroskopes, dessen Auflösungsvermögen bei Objektdurchstrahlung und Hellfeldbildern (etwa 30 Å (3m μ) beträgt¹⁾, durchgeführt hatte, erschien es aussichtsreich, das neue Instrument auf dem Gebiete der Katalysatorforschung einzusetzen.

Der durch das Universal-Elektronenmikroskop erzielte Fortschritt im Auflösungsvermögen gründet sich auf eingehendere Vorarbeiten²⁾ und ist zum Teil auf die Schaffung sehr kurzbreitwertiger Elektronenobjektive mit herabgesetztem Öffnungsfehler, auf die einer neuen Konstruktionsweise zu verdankende Erschütterungsunempfindlichkeit des Instrumentes, auf die Stabilisierung der Scharfstellungsbedingungen, sowie auf die Verwendung von Schumann-Platten zurückzuführen. Durch sehr einfache Bedienungsmaßnahmen lassen sich mit dem neuen Elektronenmikroskop, das wahlweise mit magnetischen und elektrostatischen Objektiven arbeitet, Hellfeldbilder, Dunkelfeldbilder und Stereobilder aufnehmen. Da die Katalysatoren räumliche Gebilde darstellen, und da viele ihrer Feinstrukturen in dem durch das Universal-Elektronenmikroskop erschlossenen Größenbereich zwischen 50–100 Å

(bestes bisher gegebenes Auflösungsvermögen) und 30 Å liegen, und da ferner der Katalysatorforschung größte Bedeutung zukommt, erfolgte der erste umfangreichere Einsatz des neuen Gerätes auf diesem Gebiet. Zur ersten Orientierung ist aus der sehr großen Anzahl von Katalysatorsystemen eine Reihe von charakteristischen Beispielen ausgewählt worden. Da die Raumbilder mit feinen Einzelheiten schwer im Rahmen einer Zeitschrift reproduzierbar sind, beschränkt sich die vorliegende Arbeit auf die Mitteilung einfacher Aufnahmen. Systematische Untersuchungen an einzelnen besonders interessierenden Systemen können durch Herstellung von Aufnahmereihen, die naturgemäß wesentlich mehr geben als Einzelbilder, leicht durchgeführt werden. Da die Aufnahme selbst nur wenige Minuten Zeit benötigt, und da die Treffsicherheit der Aufnahmen außerordentlich groß ist, können solche Reihenuntersuchungen auch in verhältnismäßig kurzer Zeit zum Abschluß gebracht werden.

Kolloide Metalle als Katalysatoren.

In der Laboratoriumspraxis leisten kolloide Metalle der Platingruppe, die nach den Verfahren von Paal³⁾ und von Skita⁴⁾ hergestellt werden, bei Hydrierungen wertvolle Dienste. Da diese Metalle in ihrer kolloiden Aufteilung eine sehr große Oberfläche haben, ist die Hydrierungsgeschwindigkeit meist wesentlich größer als bei der Aufteilung des Metalls in Form von moor- oder schwammförmigen Katalysatoren. Die Bestimmung der Teilchengröße dieser kolloiden Katalysatoren stieß bisher auf große Schwierigkeiten, da die Teilchen mit Hilfe des Ultramikroskopes wegen ihrer Kleinheit nur schwer oder überhaupt nicht ausgezählt werden konnten.

Ein mit 75 000facher Vergrößerung gewonnenes Elektronenbild eines nach Paal hergestellten Platinkatalysators zeigt Abb. 1. Die Aufnahme läßt nicht nur die Teilchengröße mit etwa 30–100 Å (im Mittel 50 Å) erkennen, sondern zeigt sehr schön eine bisher unbekannte fadenförmige Aneinanderreihung der Einzelteilchen. Diese Kettenbildung ist offenbar durch die Wirkung des Schutzkolloides bedingt. Die Teilchen liegen hier auf einer etwa 10⁻⁵ mm starken, mit höchstem Reinheitsgrad hergestellten Kollodiumhaut. Sie wurden durch Auftrocknen eines Tropfens des Sols auf die Trägerfolie gebracht. Das Sol wurde nach folgender Herstellungsmethode gewonnen:

1 g lysalbinsaures Natrium wird in 30 cm³ Wasser gelöst und mit etwas mehr Natronlauge versetzt, als zur Neutralisation von

¹⁾ M. v. Ardenne, Ergebnisse einer neuen Elektronen-Übermikroskopanlage, Nat. wiss. 28, 113 [1940].

²⁾ M. v. Ardenne, Die Grenzen für das Auflösungsvermögen des Elektronenmikroskopes Z. Physik 108, 338 [1938]; Intensitätsfragen und Auflösungsvermögen des Elektronenmikroskopes, ebenda 112, 744 [1939]; Das Auflösungsvermögen photographischer Schichten für Elektronenstrahlung, ebenda 114, 379 [1939]. In vorstehenden Literaturstellen sind diejenigen Arbeiten fremder Autoren aufgeführt, die für die eigenen Arbeiten wesentlich gewesen sind.

³⁾ C. Paal, Ber. dtsh. chem. Ges. 37, 126 [1904].

⁴⁾ A. Skita, z. B. Liebigs Ann. Chem. 427, 268 [1922]; 431, 1 [1923].