

International Congress of Surface Activity

8.—12. April 1957 in London

Aus den Vorträgen:

Grenzflächen Gas/flüssig und flüssig/flüssig

Unlösliche Filme:

H. B. KLEVENS und J. T. DAVIES, Paris und London: *Assoziation in Perfluorcarbonsäuren. Oberflächeneigenschaften von Perfluordekansäure.*

Perfluorierte Alkansäuren sind starke Säuren und zeigen zugleich hohe Oberflächenaktivität. So ist es zu erklären, daß an monomolekularen Filmen von Perfluordekansäure auf Oberflächen wäßriger Elektrolytlösungen außerordentlich große und vom p_{H} -Wert praktisch unabhängige Oberflächenpotentiale — etwa 1000 mV — gefunden wurden. Die Potentiale an der Grenzfläche Wasser-Petroläther unterscheiden sich nur wenig von denen an der Grenzfläche Wasser-Luft. Die aus der Desorptionsgeschwindigkeit des Filmes berechnete Adsorptionsenergie sowie die aus der Abhängigkeit der kritischen Mizellbildungskonzentration der Perfluoralkansäuren von der Kettenlänge ermittelte Assoziationsenergie pro CF_2 -Gruppe sind wesentlich höher als die entspr. Energiegrößen pro CH_2 -Gruppe bei den Alkansäuren. Das wird darauf zurückgeführt, daß die CF_2 -Ketten eine geringere Kohäsion gegenüber Wasser ausüben als die CH_2 -Ketten.

H. B. KLEVENS und J. VERGNOLLE, Paris: *Assoziation in Perfluorcarbonsäuren.*

Die spezifische Leitfähigkeit κ wäßriger Lösungen der Perfluoralkansäuren von C_2 bis C_8 wurde als Funktion der Konzentration c gemessen. Sie zeigt eine plötzliche Verminderung des Anstieges bei der kritischen Mizellbildungskonzentration (c.m.c.). Die Verminderung ist jedoch bei weitem nicht so ausgeprägt wie bei den bekannten Paraffinkettenzahlen. Daraus ist zu schließen, daß die Mizellen der Perfluoralkansäuren viel stärker ionisiert sind. Maxima in den κ, c -Kurven sind, wenigstens bei den längerkettigen Gliedern, wahrscheinlich auf Adsorption an den Elektroden zurückzuführen. Bei den kürzerkettigen Gliedern, die in allen Mengenverhältnissen mit Wasser mischbar sind, strebt die Äquivalentleitfähigkeit Λ einem Wert von annähernd null für die wasserfreien Säuren zu. Unterhalb der c.m.c. sind die Λ, \sqrt{c} -Kurven der Perfluoralkansäuren denen der entspr. Paraffinkettensalze sehr ähnlich. Die auf unendliche Verdünnung extrapolierten Λ sind denen der entspr. Alkansäure-Ionen annähernd gleich.

H. C. PARREIRA und B. A. PETHICA, Cambridge (England): *Die Oberflächencchemie der Alkylphosphate.*

An monomolekularen Filmen von Mono- und Dioktadecylphosphorsäure, die auf wäßrigen Elektrolytlösungen von verschiedenem p_{H} -Wert gespreizt waren, wurde der Spreitungsdruck π als Funktion der Fläche A pro Molekel gemessen, außerdem das Oberflächenpotential als Funktion des p_{H} -Wertes bei konstantem A. Unter mehreren Arten von anorganischen Kationen in der Lösung zeigt vor allem UO_2^{2+} eine starke Wechselwirkung mit den Filmen. Aus der p_{H} -Abhängigkeit von π ergibt sich bei Mono-octadecyl-phosphorsäure für die erste Dissoziationsstufe $p_K \sim 1,0$, bei Dioktadecyl-phosphorsäure $p_K = 2,5$. Die Verbindungen zeigen ein intermediäres Verhalten zwischen den schwach ionisierten Carboxylaten und den fast vollständig dissozierten Alkylsulfaten.

Mit Monododecyl-phosphorsäure wurde die Oberflächenspannung als Funktion der Konzentration in reinem Wasser und in NaCl-Lösungen bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Hieraus wurden nach der Gibbschen Gleichung die π, A -Kurven ermittelt und die integralen, die isosterischen und die Standard-Adsorptionswärmen berechnet. Sie sind sehr stark temperaturabhängig.

Die oberflächenaktiven Eigenschaften der Alkylphosphate sind von besonderem Interesse, da Phosphat-Gruppen vielfach Strukturkomponenten von biologischen Membranen sind.

L. OSIPOW, F. D. SNELL und J. HICKSON, New York: *Die Oberflächencchemie von Saccharose-alkylestern.*

Aus den Oberflächenspannungs-Konzentrationskurven wäßriger Lösungen von Saccharose-monolaurat und -stearat wurden die kritischen Mizellbildungskonzentrationen (c.m.c.) bestimmt. Der Einfluß der Länge der Alkyl-Kette auf die c.m.c. ist ebenso groß wie es bei anderen homologen Reihen von grenzflächenaktiven Paraffinketten-Verbindungen bekannt ist. Durch gleichzeitige Anwesenheit von Natrium-laurylsulfat oder Polyäthylenglykol-monolaurat wird die c.m.c. herabgesetzt, während sie durch Lauroyl-däthanolamid erhöht wird. Die Herabsetzung wird mit einer H-Brückenbindung zwischen den OH-Gruppen des Saccharose-Radi-

kals einerseits und den Sulfat-Ionen bzw. den Äther-Brücken anderseits erklärt. Die Oberflächenviscosität der Lösungen ist sehr gering und zeigt keine Abweichungen vom Newtonschen Gesetz. Demnach befinden sich die aus der Lösung adsorbierten Oberflächenfilme im expandierten Zustand.

Ergebnisse über den Einfluß von Zusätzen auf die Schaumstabilität der Lösungen von Saccharose-monolaurat werden auf der Grundlage der Vorstellung diskutiert, daß durch eine mechanische Beanspruchung entstehende lokale Unterschiede in der Oberflächenspannung der Schaumlamellen teils durch einen Oberflächentransport zu Zonen größerer Oberflächenspannung, teils durch Adsorption des oberflächenaktiven Stoffes aus der Lösung ausgeglichen werden. Nur durch den ersten Effekt werden die Schaumlamellen stabilisiert. Daher wird die Schaumstabilität verbessert, wenn der letztere Vorgang verzögert wird. Das ist offenbar bei Zusatz von Lauroyl-diäthanolamid oder von Polyäthylenglykol-monolaurat zum Saccharose-monolaurat der Fall, wohingegen ein Zusatz von Natrium-laurylsulfat die entgegengesetzte Wirkung hat.

T. A. J. PAYENS, Ede (Holland): *Das Verhalten ionisierter monomolekularer Schichten.*

Unter Anwendung des Gibbschen Adsorptionstheorems wurde eine Gleichung für den Anteil der elektrischen Doppelschicht am Spreitungsdruck π eines geladenen Grenzflächenfilms abgeleitet. Mit Hilfe dieser Gleichung kann der Einfluß der Salzkonzentration und des p_{H} -Wertes der wäßrigen Phase berechnet werden. Während π bei vollständig dissozierten Filmen von gegebener Oberflächenkonzentration mit steigender Salzkonzentration infolge der Verminderung des Grenzflächenpotentials in allen Fällen abnimmt, kann bei teilweise dissozierten Filmen der umgekehrte Effekt eintreten. Das liegt daran, daß bei solchen Filmen mit zunehmender Salzkonzentration auch eine Erhöhung des Dissoziationsgrades eintritt.

Die theoretisch geforderte Zunahme von π mit steigender Salzkonzentration wurde experimentell an gespreizten Filmen von Stearylphosphorsäure an der Grenzfläche Wasser-Petroläther gefunden. Bis zu Salzkonzentrationen von 0,1 n NaCl herrscht auch quantitative Übereinstimmung zwischen der beobachteten Erhöhung von π durch das Salz und der theoretisch berechneten Zunahme. Abweichungen oberhalb 0,1 n werden mit einem Eindringen der Gegenionen in den Film erklärt. Die Dissoziationskonstante im Film ist offenbar kleiner als im Innern der Lösung.

Weiterhin wurde eine Zustandsgleichung für unvollständig dissozierte Filme abgeleitet. Ein Vergleich mit den experimentellen Daten läßt darauf schließen, daß auch an der Grenzfläche Wasser-Öl eine Kohäsion innerhalb des Filmes eintritt, die jedoch bei hohen Salzkonzentrationen durch die Wirkung des Eindringens der Gegenionen in den Film überkompensiert wird.

F. C. GOODRICH, Richmond (Californien): *Molekulare Wechselwirkung in gemischten monomolekularen Schichten.*

Die molare freie Zusatzenergie G_{xs} für einen gemischten Oberflächenfilm kann aus dem Verlauf des Spreitungsdrucks als Funktion der molaren Fläche für die reinen Komponenten und die Mischung ermittelt werden. Experimentell wurde dies für Mischungen aus je einem langkettigen Natrium-alkylsulfat, -alkylsulfonat oder Alkylamin-hydrochlorid mit je einem langkettigen Alkohol gemessen. Unter den Alkylsulfaten befand sich eines mit verzweigter Kette. G_{xs} zeigt als Funktion des molaren Mischungsverhältnisses im Film immer ein Minimum beim Verhältnis 1:1. Haben die beiden Komponenten die gleiche Alkyl-Gruppe, so ist G_{xs} unabhängig von der Art der Endgruppe der ionogenen Komponente. Daraus ist zu schließen, daß die Wechselwirkung im wesentlichen durch van der Waalsche Kräfte bedingt ist. Diese Vorstellung wird gestützt durch den Befund, daß G_{xs} bei Vorhandensein einer Kettenverzweigung, welche eine sterische Behinderung der Packung für die Molekelketten bedeutet, einen wesentlich kleineren Absolutwert hat als bei unverzweigten Ketten. Aus dem verhältnismäßig geringen Wert für die molare Zusatzentropie wird geschlossen, daß beim Mischen der Komponenten im Film keine zusätzlichen Wasserstoff-Brücken gebildet werden.

Lösliche Filme:

A. LAKE, A. S. C. LAWRENCE und O. S. MILLS, Sheffield: *Die genaue Messung der Grenzflächenspannung von Seifenlösungen und die zweidimensionale Zustandsgleichung.*

Die Grenzflächenspannung wäßriger Cetyl-trimethyl-ammoniumbromid- und Natrium-dodecylsulfat-Lösungen gegen Cyclohexan wurde nach der Methode des hängenden Tropfens gemessen. Alle Substanzen waren sorgfältig gereinigt. Vor allem bei sehr ver-

dünntesten Lösungen zeigte sich eine ausgeprägte Zeitabhängigkeit der Grenzflächenspannung, bis sich der Gleichgewichtswert eingestellt hatte.

Aus den Gleichgewichtsdaten wird unter Benutzung der zweidimensionalen Zustandsgleichung, die die Co-Fläche (entspricht dem Co-Volumen der von der Waalsschen Gleichung) berücksichtigt, der Wert dieser Fläche für die genannten Substanzen bestimmt. Entsprechende Grenzflächenspannungsdaten anderer Autoren gehorchen der verwendeten Zustandsgleichung nicht. Die Vortr. halten diese Werte daher für falsch.

Schäume:

J. T. DAVIES, Cambridge (England): Untersuchung von schaumstabilisierenden Substanzen unter Benutzung eines neuen Oberflächenviscosimeters.

Das Oberflächenviscosimeter besteht aus zwei konzentrischen, unten scharfkantigen Metallringen geringen Abstandes. Die filmtragende Flüssigkeit steht auf einem drehbaren Tisch. Das Viscosimeter wird so auf die Flüssigkeit herabgesenkt, daß die (paraffinierten) scharfen Ringkanten gerade die Oberfläche berühren und die Viscosimeterachse mit der Drehachse des Tisches zusammenfällt. Dann wird der Tisch in Drehung versetzt (1,6 Umdrehungen/min). Auch wenn die Flüssigkeit bereits unverzögert an der Bewegung teilnimmt, dauert es eine gewisse Zeit, bis dasselbe für den Oberflächenfilm in dem ringförmigen Kanal des Viscosimeters eintritt, hervorgerufen durch die verzögerte Wirkung der ruhenden Kanalwände. Die Verzögerungszeit läßt sich durch Beobachtung der Bewegung einiger in den Kanal eingebrachter Talkstäubchen bestimmen. Das Gerät wird geeicht durch Messung der Verzögerungszeit bei Filmen bekannter Oberflächenscherscherviscosität.

Mit dieser Methode wurden die Oberflächenscherscherviscositäten der Filme einiger löslicher kapillaraktiver Substanzen für verschiedene Konzentrationen gemessen und mit der Schaumstabilität derselben Lösungen verglichen. Es ergab sich eine gewisse Parallelität dieser Größen.

Monoschichten an der Grenzfläche flüssig/fest:

G. A. ELTON und R. G. PICKNETT, London: Die Vereinigung von Wassertropfen mit einer Öl/Wasser Grenzfläche.

Mit einer gegenüber früheren Messungen verfeinerten Methode wurde die Zeit bestimmt, die verstreicht, bis sich auf einer Anisol-Wasser Grenzfläche liegende Wassertropfen mit dem Wasser vereinigt haben. Wiederum ergab sich die früher festgestellte statistische Streuung der Zeiten bei konstanter Tropfengröße. Mit wachsender Tropfengröße nahm sowohl die Zeittdauer bis zur Vereinigung als auch die Streuung zu. Für Lösungen drei- und vierwertiger Ionen war die Zeit zwei bis dreimal so groß wie für Lösungen ein- und zweiwertiger Ionen. Die Ergebnisse werden von der Annahme ausgehend diskutiert, daß die Verdrängung des Anisols zwischen Wassertropfen und ausgedehnter wässriger Phase den zeitbestimmenden Vorgang darstellt.

W. KLING und H. LANGE, Düsseldorf: Grenzflächenspannung wässriger Lösungen von Natriumalkylsulfaten gegen n-Heptan.

Die Grenzflächenspannung γ von prim. Natrium-n-alkylsulfaten von C_8-C_{18} gegen n-Heptan bei $50^\circ C$ wurde unter Verwendung reinster Substanzen als Funktion der Konzentration c gemessen. Mit der C_{10} , C_{12} - und C_{14} -Verbindung wurde auch je eine Meßreihe bei konstanter Ionenstärke ausgeführt. Mit der C_{20} -Verbindung waren Messungen nur bei noch höherer Temperatur und nur bei kleinsten Konzentrationen möglich.

Durch Vergleich der $\gamma/\log c$ -Kurven für salzfreie Lösungen mit den Kurven für konstante Ionenstärke wird bewiesen, daß der in der Literatur vielfach umstrittene Faktor 2 in der Gibbschen Gleichung für dissozierte grenzflächenaktive Stoffe bei Abwesenheit zusätzlicher Salze, wenigstens bei nicht zu kleinen Konzentrationen, zu recht besteht.

Die Ergebnisse für konstante Ionenstärke lassen sich durch eine zweidimensionale Zustandsgleichung von der Form $\pi (A-A_0) = 1,5 kT$, welche der Theorie von Cassie und Palmer entspricht, in Verbindung mit der Gibbschen Gleichung darstellen. Eine Anwendung der Zustandsgleichung von Davies ergibt eine weniger gute Übereinstimmung.

Ein Versuch, die Ergebnisse für salzfreie Lösungen mit derselben Zustandsgleichung und der Gibbschen Gleichung mit dem Faktor 2 zu interpretieren, führte zu erheblichen Abweichungen bei kleinen Grenzflächenkonzentrationen Γ . Die Abweichungen sind möglicherweise darauf zurückzuführen, daß der Faktor 2 nach der Theorie von Pethica bei kleinen Γ nicht mehr gilt.

Solubilisation und Mizellen:

D. G. DERVICHIAN, Paris: Solubilisation durch Assoziation.

Das Zustandsdiagramm des Dreistoffsystems Kaliumcaprat-Oktanol-Wasser wurde bei $21-22^\circ C$ untersucht. Isotrope wässrige Lösungen können nur bis zu 1 Mol Oktanol auf zwei Mol Caprat enthalten. Im gesamten Zustandsdiagramm tritt eine Reihe von isotropen und anisotropen Phasen auf. Es ergibt sich, daß die Solubilisation von Oktanol in der wässrigen Lösung des Caprats nur eine unter vielen Möglichkeiten der Assoziation der drei Komponenten untereinander ist.

M. B. SMITH und A. E. ALEXANDER, Sydney: Solubilisation in Seifenmizellen.

Werden zu Mizellenlösungen von Cetyl-pyridiniumchlorid (0,1 molar + 0,5 n NaCl) steigende Mengen einer aromatischen flüssigen Verbindung (Toluol, 1,2,4-Trichlorbenzol) zugegeben, so steigt die Viscosität bis zu einem Maximum steil an, um bei weiteren Zugaben wieder auf ungefähr den Anfangswert abzusinken. Hieraus und aus dem mit der Ultrazentrifuge gemessenen Verlauf der Sedimentationskonstanten ergeben sich Aufschlüsse über die Änderung der Größe und Gestalt der Mizellen bei steigendem Zusatz der aromatischen Verbindung. Die ohne Zusatz vorhandenen kleinen Mizellen wachsen in einer Dimension und gehen in stäbchenförmige Gebilde über. Bei der Konzentration, in der das Viscositätsmaximum überschritten wird, beginnt die Bildung einer neuen kompakteren Mizellenart, die mit der Stäbchenmizelle im Gleichgewicht steht. Wird an Stelle der aromatischen Verbindung eine andere, z. B. Cyclohexan, zugegeben, so bleibt das Viscositätsmaximum aus. Statt dessen folgt nur ein mäßiger und monotoner Viscositätsanstieg; die Größe und Gestalt der Mizellen ändert sich nur wenig.

Die durch aromatische Verbindungen hervorgerufene eindimensionale Vergrößerung der Mizellen wird damit in Zusammenhang gebracht, daß ein Teil der aromatischen Moleküle durch die geladenen Endgruppen an der Mizellenoberfläche polarisiert wird und sich orientiert zwischen den Endgruppen einlagert.

M. RAISON, Paris: Der Kraft-Punkt binärer Mischungen von Natriumalkylsulfaten.

Unter dem Kraft-Punkt versteht man die Temperatur, bei der die isotrope Mizellare Lösung einer Seife im Gleichgewicht mit Seifenkristallen steht. Bei reinen Seifen ist der Kraft-Punkt von der Konzentration über einen weiten Bereich praktisch unabhängig, bei Mischungen jedoch nicht. Darum wurde in der Untersuchung durchweg eine willkürliche Konzentration von 0,5 molar zugrundegelegt. Es wurden Mischungen von Natrium-dodecylsulfat mit je einem Natrium-alkylsulfat mit Kettenlängen von C_2 bis C_{18} bei verschiedenem Molverhältnis untersucht. Von C_6 an aufwärts gilt die Regel, daß der Kraft-Punkt durch Zusatz von längerkettigen Homologen erhöht und durch kürzerkettige herabgesetzt wird. Die C_2 - und die C_4 -Verbindung verhalten sich als Zusätze zum Dodecylsulfat wie gewöhnliche Salze. Es ergeben sich Anzeichen für die Bildung eutektischer Gemische in den Reihen $C_{10}-C_{12}$ und $C_{12}-C_{14}$.

Emulsionen:

A. S. C. LAWRENCE und E. ROTHWELL, Sheffield: Die anomale Viscosität von konzentrierten Öl/Wasser Emulsionen.

Viscositätsmessungen an mit Natriumoleat stabilisierten, konzentrierten Paraffinöl/Wasser-Emulsionen (50 bis 65 Volumen-% Paraffinöl als disperse Phase) werden mitgeteilt. Es lassen sich drei Bereiche unterscheiden: Bei kleinsten Schergeschwindigkeiten haben die Emulsionen einen hohen Zähligkeitswert und zeigen Newtonsches Fließverhalten. Mit steigender Schergeschwindigkeit nimmt dann die Fluidität zu, bis sich schließlich bei großen Schergeschwindigkeiten wieder Newtonsches Verhalten einstellt. — Bei konstanter Ölkonzentration und verschiedener mittlerer Teilchengröße ist die Emulsion mit den kleineren Teilchen zähflüssiger. Bei konstanter Ölkonzentration und gleicher mittlerer Teilchengröße nimmt die Zähflüssigkeit mit steigendem Natriumoleat-Gehalt zu.

Allgemeine Phänomene:

W. SCHWINDT und B. STUKE, München: Die Abhängigkeit der "zweiten" Grenzflächenviscosität kapillarinaktiver wässriger Lösungen von der Wasserstoffionen-Konzentration.

Die Messung der stationären Steig- bzw. Fallgeschwindigkeit von Körpern läßt bei hinreichender Meßgenauigkeit und passenden Körperabmessungen den Einfluß des Grenzschichtverhalts auf die Bewegung erkennen. Auf diese Weise wurde die Abhängigkeit des Grenzschichtfließverhalts kapillarinaktiver wässriger Lösungen von der Wasserstoffionen-Konzentration bei den Systemen

Lösung/Gas, Lösung/organische Flüssigkeit und Lösung/Festkörper untersucht. Es zeigt sich eine ausgeprägte Abhängigkeit der „zweiten“ Grenzflächenzähigkeit (zweidimensionales Gegenstück zur „zweiten“ Zähigkeit des Flüssigkeitsinneren) von der Wasserstoffionen-Konzentration in einem beschränkten Konzentrationsbereich. An Festkörpern macht sich das veränderte Fließverhalten durch die entsprechende Mitnahme einer in ihrer Dicke von der Wasserstoffionen-Konzentration abhängigen Flüssigkeitsschicht bemerkbar. An Schwefel-Kugeln ist zwischen schwach saurer und schwach alkalischer Lösung ein Schichtdickenunterschied von 10^{-4} cm vorhanden. An den Grenzflächen flüssig/flüssig zeigen sich Abweichungen vom Newtonschen Fließverhalten.

Die Veränderung des Fließverhaltens der Grenzschichten mit der Wasserstoffionen-Konzentration wird auf die Änderung der Assoziationsgeschwindigkeit der in der Grenzfläche befindlichen Molekelpkomplexe zurückgeführt.

Grenzflächen fest/flüssig

Waschen:

K. DURHAM, Port Sunlight, England: *Der Einfluß des elektrischen Grenzflächenzustandes auf das Aufziehen von Schmutzteilchen auf Baumwolle aus Waschmittellösungen.*

Das Aufziehen von Schmutzteilchen, die in einer Waschflotte suspendiert sind, auf das Textilmaterial wird als ein Vorgang angesehen, welcher der Koagulation eines hydrophoben Sois analog ist. Ferner wird vorausgesetzt, daß die Hemmung des Aufziehens des Schmutzes in geeigneten Waschfritten, ebenso wie die Stabilität von Solen, auf einer Energieschwelle beruht, die bei der Annäherung der Teilchen überschritten werden muß, und die durch die Überlagerung der durch die elektrischen Doppelschichten bewirkten Abstoßung und der *van der Waalschen* Anziehung hervorgerufen wird. Unter der Annahme, daß bei einer Energieschwelle von mindestens 15 kt das Aufziehen praktisch vollständig unterdrückt wird, können die hierzu an den Oberflächen von Schmutzteilchen und Textilfasern notwendigen Grenzflächenpotentiale ψ_{B1} und ψ_{B2} berechnet werden; sie sind von der Teilchengröße und von der gesamten Ionenkonzentration abhängig. Unter der Voraussetzung, daß die tatsächlich vorhandenen Potentiale durch die experimentell ermittelten elektrokinetischen Potentiale ζ_1 und ζ_2 richtig wiedergegeben werden, wird der Quotient $(\zeta_1 \cdot \zeta_2)/(\psi_{B1} \cdot \psi_{B2})$ als maßgebend für die Hemmung des Aufziehens angesehen; für eine vollständige Unterdrückung soll der Quotient ≥ 1 sein. Die experimentelle Nachprüfung geschah mit Baumwollgewebe in Suspensionen von Ruß, Eisenoxyd oder Kupferoxyd in Anwesenheit eines Natrium-dodecyl-benzolsulfonats als waschaktiver Substanz und verschiedener Salze, die als Waschmittelzusatzstoffe üblich sind. Gemessen wurden die Menge des auf das Gewebe aufgezogenen Pigments sowie die ζ -Potentiale. In großen Zügen herrscht Übereinstimmung zwischen den experimentellen Befunden und der Theorie. Zur Deutung gewisser Abweichungen wird auf den Einfluß einer solvatisierten Schicht an der Oberfläche der Partikeln sowie auf die Wirkung der durch die adsorbierten Ionen bedingten sterischen Effekte hingewiesen.

J. BOLLE, P. RAGON, T. JULLIG und D. BOIDO, Paris: *Quaternäre Ammonium-Derivate mit Polypeptid-Charakter.*

Eine neue Art von kationaktiven Verbindungen wurde hergestellt durch alkalische Hydrolyse von Gelatine, Kondensation mit Chloracetylchlorid und anschließende Bildung einer quarternären Ammonium-Verbindung mit einem langketigen tertiären Amin. Die erhaltenen Produkte sind stark oberflächenaktiv. Ihr Benetzungsvermögen – beurteilt nach der Ausbreitung von Tropfen der wäßrigen Lösung auf einer Paraffinoberfläche – ist gut. Ihr Schaumvermögen hängt erheblich von dem Grad des Abbaues der Gelatine ab.

A. S. PORTER, Birmingham: *Einige Grenzflächeneffekte von Calcium-Ionen beim Waschprozeß.*

Ca-Ionen vermindern die elektrophoretische Beweglichkeit von emulgiertem Paraffinöl. Sie verstärken das Aufziehen von Öl aus einer wäßrigen Flotte auf Baumwolle und verschlechtern dessen Auswaschbarkeit. Ferner zeigen Ca-Ionen eine starke austrocknende Wirkung auf eine Kaolin-Suspension, die jedoch bei gleichzeitiger Anwesenheit waschaktiver Substanzen aufgehoben wird. Der Wascheffekt von anionaktiven Waschmitteln an Baumwolle, die mit Kaolin und Ruß angeschmutzt ist, wird durch Ca-Ionen verschlechtert. Die Adsorption von Ca-Ionen an Baumwolle, die vorher mit Säure behandelt war, ist im pH-Bereich 6 bis 10 konstant und entspricht der Aufnahme von je einem Ca-Ion pro Carboxyl-Gruppe. Unterhalb pH 6 nimmt die Adsorption ab, oberhalb steigt sie an. Die adsorbierten Ca-Ionen können teilweise durch Na-Ionen ausgetauscht werden.

Die Verminderung des Wascheffektes durch Ca-Ionen wird damit erklärt, daß die adsorbierten Ca-Ionen die negative Oberflächenladung und damit die elektrostatische Abstoßung zwischen Faser und Schmutz in der wäßrigen Flotte vermindern. Die an dem Textilmaterial aus einer Flotte adsorbierten Ca-Ionen können in dem folgenden Waschbad durch darin enthaltene Na-Ionen verdrängt werden und dem Bad einen für den Wascheffekt ungünstigen Gehalt an Ca-Ionen erteilen. Durch Zusatzstoffe, welche die Ca-Ionen durch Komplexbildung unschädlich machen, können deren unerwünschte Wirkungen verhindert werden.

H. G. WAGNER, Ludwigshafen: *Wäßrige Ruß-Dispersionen.*

Dispersionen von Ruß in wäßrigen Lösungen verschiedener anionaktiver und nichtionogener Wasch- und Dispergiermittel wurden hergestellt, wobei die Rußmenge und die Konzentration des Dispergiermittels variiert wurden. Der Grad der Dispergierung wurde nach der Ausbreitung des Rußes an einem auf Filterpapier aufgesetzten Tropfen und der Lichtdurchlässigkeit der Dispersion beurteilt. Ferner wurde das Aufziehen des Rußes aus der Dispersion auf Baumwolle untersucht.

Bei anionaktiven Dispergiermitteln zieht eine von der Rußkonzentration in der Dispersion nahezu unabhängige Menge Ruß so fest auf, daß er kaum wieder auswaschbar ist. Bei nichtionogenen Mitteln ist der auf der Baumwolle abgelagerte Ruß leicht wieder zu entfernen. Wird bei gegebener Rußmenge die Konzentration des Dispergiermittels variiert, so kann man eine Konzentration für den Beginn der Dispergierung und eine für maximale Dispergierung angeben. Wird die letztere überschritten, so setzt bei anionaktiven Mitteln Flockung ein, während bei den nichtionogenen die maximale Dispergierung erhalten bleibt. Als wirksamstes Dispergiermittel überhaupt unter den untersuchten erwies sich Natrium-dibutyl-naphthalinsulfonat.

Die der Lösung durch Adsorption am Ruß entzogenen Mengen des Dispergiermittels wurden aus der Konzentration der beginnenden Flockung sowie aus der durch Rußzugabe zu der reinen Lösung verursachten Verminderung des Netzvermögens ermittelt. Die letztere Methode hat den Vorzug, daß sie auch bei nichtionogenen Mitteln anwendbar ist.

Suspensionen und Agglomerationen:

P. E. WATKINS und T. WHITE, Harpenden, England: *Verwendung von Tannin-Extrakt, um die physikalischen Eigenschaften von Tonsuspensionen zu beeinflussen.*

Die Zugabe von pflanzlichen Tannin-Auszügen zur Regelung der Eigenschaften von Spülflüssigkeit bei Bohrungen wurde kritisch untersucht und auf die Veränderung der physikalischen Eigenschaften hingewiesen. Die Molekulargewichte derartiger Tannin-Extrakte liegen zwischen 500 und 300000. Sie haben entweder einen verteilenden oder absetzenden Einfluß auf die Wasser/Ton-Suspension. Untersucht wurde der Einfluß von Zugaben von Quebracho-, Mimos- und Kastanien-Tannin auf Suspension von Wasser mit Altwarmbüchener Ton und mit Bentonit. Bei Zulauf von salzhaltigem Wasser wird noch die Zugabe von Stärke oder Carbonylmethyl-cellulose erforderlich.

In der Keramik bewirkt der Zusatz von Tanninsäure ein leichteres Ausarbeiten und geringeres Schwinden der Rohformlinge und verbessert die Haftfestigkeit der Glasur und vermindert somit wesentlich den Ausseß an Fertigware.

C. E. BERRY und H. J. KAMACK, Wilmington, Del.: *Oberflächenaktivität bei der trockenen Feinmahlung.*

Es wurde untersucht, wie man in Kugelmühlen bei Trockenmahlung in möglichst kurzer Zeit ein Endprodukt unter 10 Mikron erhalten kann. Das Zusammenbacken von kleinsten Teilchen, die Größe der Mahlkugeln und die Dimension der Mahlanlage, nicht zuletzt der Charakter des Mahlgutes selbst, sind für den Mahleffekt ausschlaggebend. Bei Zusätzen von Naphthensäure als Mahlhilfe kann der Mahlprozeß etwa auf die halbe Zeit verkürzt werden. Maßgebend ist nicht die Menge der Zugabe an Mahlhilfe, vielmehr beschleunigen kleine Portionen alle 2 Stunden zu gegeben wesentlich den Mahlprozeß und verhindern das Ankleben des Mahlgutes. Es wird angenommen, daß bei einmaliger Zugabe die Naphthensäure sich schon bald am Mahlgut restlos anlagert, so daß für nachträglich auftretendes Feinstkorn keine Mahlhilfe mehr vorhanden ist.

F. DREXLER, Ludwigshafen: *Die Waschwasserklärung bei der Steinkohlenaufbereitung mit Hilfe von Sedimentationsbeschleunigern.*

Die Klärung von Kreislaufwassern von Kohlen-, Erz- und anderen Wäschern und deren Abwässern war stets schwierig. Erst die Fortschritte auf dem Gebiet der Synthese fadenförmiger, hochpolymerer, wasserlöslicher Verbindungen brachten Produkte auf

den Markt, welche es bei geringem Zusatz ($0,1\text{--}0,5 \text{ g/m}^3$) ermöglichen, dieses Problem wirtschaftlich zu lösen.

Bei der unterschiedlichen Zusammensetzung der zu klärenden Wässer ist man bis jetzt noch auf Empirie angewiesen.

Beim Waschen in wirklich klarem Wasser erhöht sich das Ausbringen an verwertbarer Kohle bis zu 2,75%; der Wassergehalt sämtlicher Wäscheprodukte, auch der Koksfinkohle, fällt bis zu 3%. Eine wesentliche Steigerung der spezifischen Filterleistung ermöglicht die Beseitigung des anfallenden Dickschlams. Der Zusatz von Hochpolymeren stört in keiner Weise die Flotation. Zu diesen wirtschaftlich sehr ausschlaggebenden Gewinnen kommen noch weitere Vorteile wie Schonung der Koksöfen durch den geringen, gleichmäßigen Feuchtigkeitsgehalt und Schonung der Pumpen und Becherwerke.

Es ist erforderlich, die Hochpolymeren gut in dem gesamten Wasser zu verteilen, etwa im Pumpensumpf; weiter ruhiger Einlauf in die Kläranlage, darin turbulenzerfreie Strömungsverhältnisse und eine wirkliche (nicht theoretische) Verweilzeit bis zu 6–10 min; das geklärte Wasser muß aus den oberen Regionen der Kläranlage durch Überläufe oder schwimmende Abzüge entnommen werden. Die nachgeschalteten Anlagen zur Weiterverarbeitung des anfallenden Dickschlams wie Filter, Flotation u. a. müssen in ausreichender Kapazität vorhanden sein, damit nicht Überschüsse an Dickschlamm wieder in den Kreislauf zurückgeführt werden müssen und sich dort anreichern.

Bei optimaler Kohlenwäsche betragen die Kosten für die Klärung nur Bruchteile von Pfennigen pro Tonne Wäscheaufgabe.

Grenzfläche fest/Gas

Physikalische Adsorption:

D. J. C. YATES und N. SHEPPARD, Cambridge, England: *Untersuchung physikalisch adsorbiert Gase mit Hilfe der Infrarotspektroskopie*.

Die IR-Spektroskopie liefert direkt Erkenntnisse über Änderungen innerhalb der Moleküle durch Adsorptionskräfte. Die Vortr. legen entspr. Material vor, das bei der physikalischen Adsorption von Methan, Äthylen, Acetylen und Wasserstoff auf porösem Glas gesammelt wurde. Die Methode ist sehr empfindlich. In den Spektren wurden neue Adsorptionsbanden gefunden, welche durch Symmetrie-Änderung entstehen, weil auf das Adsorbat oberflächenaktive Kräfte einwirken. Im Falle von Methan wurde versucht, aus den Daten der Spektren den Grad der Beweglichkeit der adsorbierten Moleküle abzuleiten. Die Messung der Intensität der Wasserstoff-Bande bei bekannter Bedeckung ermöglichte eine angenäherte experimentelle Messung des elektrischen Feldes in der Nähe der Oberfläche eines Adsorbenten.

Chemisorption:

G.-M. SCHWAB und H. MARHENKEL, München: *BET-Oberflächen und ihre Veränderlichkeit*.

Es wurden Pulveroberflächen durch Stickstoff-Adsorption nach BET gemessen. Die wesentlichen Ergebnisse sind:

1) Die Oberfläche von Raney-Nickel ist etwa 100 mal größer als die der Mutterlegierung. Bei monatelangem Lagern nimmt sie nach erster Ordnung ab. Die BET-Oberflächen stimmen mit denen nach der ferromagnetischen Methode überein. 2) Die Oberfläche gefällter Zinkoxyde ist kleiner, wenn diese unmittelbar gefällt werden, als wenn sie aus primärem Hydroxyd entstanden sind. Die BET-Oberflächen sind etwa 25% kleiner als die durch Isotopenaustausch gemessenen. 3) Die BET-Oberfläche von Aluminiumoxyd ist größer, wenn dieses aus Bayerit gebildet wurde, als aus Böhmit. 4) Bei Pulverreaktionen zwischen zwei Oxyden machen sich die Hüttigschen Perioden der intermediären Aktivierung und Desaktivierung nur teilweise durch Vergrößerungen oder Verkleinerungen der BET-Oberfläche bemerkbar, müssen also z. T. auf qualitativen Veränderungen der Oberfläche beruhen. 5) Alle Oxyde zeigen in Abhängigkeit von der Temperatur der Vorerhitzung zunächst eine Oberflächenzunahme durch Dehydratation und dann eine Abnahme durch Rekristallisation.

R. M. BARRER und J. S. S. REAY: *Interlamellare Sorption durch Montmorillonit*.

Natürlicher, natrium-reicher Ton nimmt unpolare Stoffe kaum durch Sorption auf. Anders ist dies bei polaren Stoffen wie H_2O , NH_3 , CH_3OH und Pyridin, welche die Lamellen durchdringen, wenn auch nicht ohne zunächst eine Druckstufe zu passieren. Eine sperrige Molekül wie Tertiär-Butanol zeigte nur geringes Vermögen, in das Kristallgitter einzudringen. Falls Natrium ersetzt wird durch Alkyl-Ammonium-Ionen ändern sich die sorbierenden Eigenschaften grundlegend. Die einzelnen Lamellen der Ton-Kristalle werden dann permanent auseinander gehalten und sowohl polare als auch unpolare Substanzen können bei entsprechenden

Temperaturen und Drucken in das Gefüge eindringen. Eine bestimmte Druckstufe war hierbei nicht erforderlich. Es wurden Isothermen erzielt, die entweder einen sigmoiden Verlauf oder die Form der Gleichung von Langmuir zeigen.

J. C. ARNELL und H. L. MEDERMOT, Ottawa/Canada: *Sorptions-Hysterese*.

Bei den festen Sorbenten kann man drei Kategorien unterscheiden: Poröse Feststoffe, nichtporöse Feststoffe und quellbare Feststoffe. Kapillare Kondensation des Sorbates ist bei porösen Feststoffen normalerweise die Ursache für Hysterese. Bei nicht porösen Feststoffen sind Chemisorption, Verunreinigungen der Oberfläche oder zweidimensionale Änderungen des absorbierten Films hierfür verantwortlich. Bei den quellbaren Feststoffen entsteht Hysterese beim Eindringen des Sorbates in den Sorbenten, soweit dessen Struktur ein Hineinlösen des Sorbates zuläßt.

Grenzfläche fest/flüssig

Kontaktwinkel, Spreading und Benetzung:

J. J. BIKERMAN, Massachusetts (USA): *Feste Oberflächen*.

Der normale Begriff der Oberflächenspannung trifft für kristalline Körper nicht zu und Gleichungen, welche das Differential der Fläche enthalten, z. B. Adsorptionsgleichungen, sind bei festen Körpern kritisch zu betrachten. Das gilt auch für die Youngsche Gleichung, nach der üblicherweise der Randwinkel definiert wird.

Weiter lassen sich nach neueren Vorstellungen die unterschiedlichen Benetzungs geschwindigkeiten fester Oberflächen in ihrer Abhängigkeit von deren Rauigkeit theoretisch und praktisch leichter erklären.

Unterschiedliches Verhalten der Festkörperoberflächen an verschiedenen Stellen, Gitterstörungen und enge Poren erschweren die einheitliche Verteilung adsorbieter Substanzen an der festen Oberfläche. Während bei Flüssigkeiten die höhere Oberflächenspannung in der Nachbarschaft Anhäufungen von oberflächenaktiven Substanzen auseinanderreißt, können sich an festen Körpern durch Assoziation der an bevorzugten Stellen adsorbierten Molekülen Tröpfchen und Kristallchen ausbilden und so die einheitliche Bedeckung verhindern.

Diese Vorstellungen lassen sich auf die Bewegung der Randzonen von Flüssigkeiten an festen Körpern, Oberflächen- und Strömungspotentiale, Adhäsion an festen Oberflächen und die verschiedenen Arten der Reibung übertragen.

B. A. PETHICA und T. J. PETHICA, Cambridge, England: *Das Randwinkel-Gleichgewicht*.

In der Formel

$$F_{\text{fest/gas}} - F_{\text{flüssig/fest}} = F_{\text{flüssig/gas}} \cdot \cos \Theta$$

darf die freie Oberflächenergie für die Flächeneinheit, F , nicht ohne weiteres durch γ , die entsprechende Grenzflächenspannung ersetzt werden, z. B. ist $F_{\text{flüssig/gas}}$ nur dann gleich $F_{\text{flüssig/gas}}$ wenn bei reinen Flüssigkeiten oder Lösungen, deren gelöste Bestandteile im Adsorptionsgleichgewicht mit den Phasen stehen, im allgemeinen aber nicht bei Flüssigkeitsoberflächen, die von einer unlöslichen Monoschicht bedeckt sind. Auf Grund thermodynamischer Betrachtungen des Verhaltens eines auf einer glatten, horizontalen Fläche sitzenden Tropfens hängt der Gleichgewichtswinkel außer von den freien Oberflächenergien auch von Gravitation, Gestaltfaktoren u. a. ab. Obige Gleichung ist nur im Grenzfall ohne Korrektur gültig. Die Einflüsse der Rauigkeit einer festen Oberfläche sind schwer zu erfassen. Bei Kristallen hängt die Oberflächenergie von der Lage der Fläche zum Kristallgitter ab. Porosität der Oberfläche verhindert meist die Anwendung der Gleichung.

J. GUASTALLA, Paris: *Benetzungsmaße und ihre Anwendung*.

Es wird vorgeschlagen, die Be- oder Entnetzungstendenz der Oberfläche eines festen Körpers durch Messung der für Be- oder Entnetzung von 1 cm^2 Oberfläche erforderlichen Arbeit τ unmittelbar zu bestimmen. Mit dem Randwinkel und der Oberflächenspannung γ der Flüssigkeit steht τ in der Beziehung: $\tau = \gamma \cdot \cos \theta$.

Ist die Oberfläche gut benetzbar, dann ist τ positiv, und Arbeit wird gewonnen, ist sie schlecht benetzbar und θ größer als 90° , so muß Arbeit aufgewendet werden und τ wird entsprechend negativ.

Eine Apparatur¹⁾ gestattet τ unmittelbar zu messen. Der richtige Wert für τ bei Lösungen kapillarraktiver Stoffe kann erst nach Einstellung des Gleichgewichtes der Oberflächenspannung gemessen werden. Es wurden deshalb zwei Torsionswaagen kombiniert, die bei feststehendem Meßtrog selbst vertikal beweglich sind. In geringem Abstand können zwei Plättchen mit Hilfe der Torsions-

¹⁾ Vgl. J. Guastalla, J. chim. Physics. 51, 583 [1954].

waagen in kurzem Abstand voneinander in die gleiche Flüssigkeit eingetaucht werden. Das eine Plättchen, z. B. aus aufgerauhem Platin, ist vollkommen benetzbar und dient zur Messung der Oberflächenspannung nach *Wilhelmy*, das andere besteht aus dem zu prüfenden, mehr oder weniger unvollkommen benetzbaren Material oder ist damit (z. B. Paraffin) überzogen und dient der Bestimmung der Be- und Entnetzungsarbeit beim Senken und Heben der Torsionswaagen.

Auch die dynamische Benetzung poröser Substanzen kann aus der Gewichtszunahme in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt werden, wenn ein von der Torsionswaage getragenes Stück der zu prüfenden Substanz in Kontakt mit der Wasseroberfläche gebracht wird.

Oberflächenspannung und Netzarbeit im System Paraffinwachs/wässrige Lösung von Cetyl-trimethylammoniumbromid erreichen einen konstanten Wert bei der kritischen Micellbildungs-Konzentration. Beim Herausziehen eines Glasplättchens aus der Lösung eines kationaktiven Reagens können dessen Moleküle adsorbiert und beim erneuten Tauchen wieder an die Lösung abgegeben werden, während die von einer Paraffin-Oberfläche einmal adsorbierten gleichen Substanzen beim Ein- und Austrauchen festgehalten werden.

Für das System Glas/Wasser/Myristylammoniumbromid wird angenommen, daß eine bessere Benetzung bei höherer Konzentration nicht die Ausbildung einer zweiten Adsorptionsschicht verlangt, was für die Flotation von Bedeutung sein könnte.

Flotation:

A. M. GAUDIN, H. L. MIAW und A. R. SPEDDEN, Massachusetts (USA): Natürliche Flotationsfähigkeit und Kristallstruktur.

Die Ansicht, Kohlenwasserstoff-Gruppen seien die Voraussetzung für die Flotationsfähigkeit, ist zu eng gefaßt und die natürliche Flotierbarkeit hängt vielmehr von der Kristallstruktur ab.

Sind die durch Zerkleinerung des Flotationsmaterials getrennten Bindungen schwache Restkräfte, so bildet sich in Berührung mit Wasser und Luft ein von Null abweichender Randwinkel aus. Enthalten aber die Bruchflächen über einen gewissen Schwellenwert hinaus ionische Bindungen, so fehlt die natürliche Flotationsfähigkeit, auch wenn Kohlenwasserstoff-Gruppen anwesend sind.

Auf die Bindungsverhältnisse im Kristall weist der Vergleich der intra- und intermolekularen Atomabstände hin. Sind letztere groß, 3–4 Å, so kann auf eine sehr schwache Bindung geschlossen werden. Molekül- und Schichtgitter weisen solche Verhältnisse auf und für sie ist natürliche Flotierbarkeit zu erwarten.

Umgekehrt kann aus dem Flotationsverhalten auf die Bauweise des Kristalles geschlossen werden. Talk und Pyrophyllit flotieren ohne Reagentien, Glimmer und Tone aber nicht, obwohl sie alle Silicate mit Schichtgittern darstellen.

Natürliche Flotationsfähigkeit besitzen: Graphit, Schwefel, Bornitrid, Borsäure, Quecksilberoxyd, Arsentrioxyd, Realgar, Auri-pigment, aber auch Jod, Kohlenstofftetraiodid und Kohlendioxyd: Feste Kohlensäure flotiert unter –76,5 °C, dem Sublimationspunkt, auf einer 25 proz. Salzsäure mit einem Randwinkel wie Paraffin auf Wasser.

Flotationsfähig sind auch flüssiger Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und Lösungen von Schwefel in Schwefelkohlenstoff. Unpolarität der Oberfläche und Flotationsfähigkeit sind danach nicht nur dem kristallinen Zustand vorbehalten.

Nicht nur Paraffin und Naphthalin flotieren, sondern auch viele langketige Säuren, Amine, Salze, Amide, sogar Ameisensäure auf eutektischem Gemisch mit Wasser nahe der eutektischen Temperatur. Oxalsäure-dihydrat besitzt geringe Flotierbarkeit, für andere zweibasische Carbonsäuren wächst sie mit der Länge der Kohlenstoff-Kette. Phenole, Kresole, Xylenole flotieren leicht. Pyrogallol und 1,2,3-Trioxibenzoil sind nicht flotationsfähig; Phloroglucin, das symmetrische 1,3,5-Trioxibenzoil flotiert leicht.

A. MOELLER, H. NEU und K. H. LIST, Frankfurt/M.: Verflüchtigung aus der Wasseroberfläche und Diffusionsgeschwindigkeit von Flotationsschäumern und der Einfluß von Elektrolyten.

Moeller hat 1955¹⁾ auf die Verflüchtigung von oberflächenaktiven Substanzen, vor allem organischen Hydroxyl-Verbindungen, aus der Grenzfläche wässrige Lösung/Luft und deren Bedeutung für das Verhalten von Flotationsschäumern hingewiesen und Beziehungen zur Konstitution und Abhängigkeit von der Wasseroftionen-Konzentration erwähnt. Jetzt wurden die Einflüsse anorganischer und organischer Elektrolyte und der Diffusionsgeschwindigkeit der Schäumermoleküle auf Verhalten und Verflüchtigung der Flotationsschäumer untersucht.

¹⁾ Z. Elektrochem. 59, 296 [1955].

Die Verflüchtigung wurde in Glaszylin dern mit Frittenboden durch Messung der Veränderung der Oberflächenspannung des Wassers in Abhängigkeit von der durchgeleiteten Luftmenge bestimmt.

Die Diffusionskoeffizienten wurden nach Washburn und Dunning²⁾ gemessen. Dabei diffundieren die Moleküle aus der Lösung in eine eintauchende geeichte und kalibrierte Kapillare, die zunächst bis zu einem bestimmten Punkt mit reinem Wasser gefüllt ist. Mit eindiffundierender oberflächenaktiver Substanz sinkt die Oberflächenspannung und damit der Gegendruck, der den Meniskus in der Kapillare auf dem gleichen Punkt hält. Die Messung des Gegendruckes liefert die Oberflächenspannung und die Konzentration der oberflächenaktiven Substanz am Meniskus. Der Verlauf des Druckabfalles in Abhängigkeit von der Zeit läßt den Diffusionskoeffizienten errechnen.

Elektrolytzusätze von mehr als 1 Mol/l begünstigen mit steigender Konzentration die Verflüchtigung flüchtiger Schäumer, so daß dann geringere Luftmengen genügen, um die oberflächenaktive Substanz zum größten Teil auszutreiben. Bei gleicher molarer Konzentration wirken Salze höherwertiger Kationen stärker als die einwertiger Kationen.

Xanthate beeinflussen die Oberflächenspannung der Lösung ähnlich wie die anorganischen Elektrolyte. Dagegen wird die Verflüchtigung mit steigender Xanthat-Konzentration deutlich verlangsamt. Hexylxanthat hemmt die Verflüchtigung des Schäumers wesentlich stärker als Äthylxanthat. Diese Ergebnisse deuten auf eine Wechselwirkung zwischen Schäumer- und Sammlermolekülen an der Grenzfläche Wasser/Luft hin³⁾.

Die Diffusionskoeffizienten betragen in $\text{cm}^2/\text{sec} \cdot 10^{-6}$ 0,902 für Tetraäthylen-glykolmonoäthyläther, 1,24 für Diäthylen-glykolmonoäthyläther, 1,27 für Tetrapropyl-glykolomonomethyläther, 1,87 für Triäthoxybutan, 4,83 für Terpineol; 5,9 für Hexanol und 9,9 für Xylenol. Schaumstabilität und Leistung als Flotationsschäumer nehmen in dieser Reihe mit steigendem Diffusionskoeffizienten ab; der geringeren Diffusionsgeschwindigkeit entspricht eine größere Lebensdauer der Grenzschicht – auch eine geringere Verflüchtigung – und eine Erhöhung der Schaumstabilität. Für ein Alkylphenylsulfonat beträgt unter gleichen Bedingungen $D = 0,072 \text{ cm}^2/\text{sec} \cdot 10^{-6}$, also eine Größenordnung weniger als für die leistungsfähigsten Flotationsschäumer. Die Stabilität dieser Schäume ist für Flotationsszwecke im allgemeinen unerwünscht hoch.

J. ROGERS und J. H. SCHULMAN, Cambridge, England: Ein Mechanismus der selektiven Flotation von löslichen Salzen in gesättigten Lösungen.

Einfache Beziehungen zwischen der Lösungswärme und der Flotierbarkeit löslicher Salze wurden gefunden: Ist die Lösungswärme des Salzes positiv, so werden von der Kristalloberfläche Wassermoleküle adsorbiert und die Adsorption polar-unpolaren Sammlermolekülen und die Flotation verhindert; ist die Lösungswärme ausreichend negativ, so sind Adsorption und Flotation möglich. Die Epitaxis, für die bestimmte Beziehungen zwischen den Dimensionen im Kristallgitter und der adsorbierten Substanz vorausgesetzt werden müssen, scheint keine wesentliche Rolle zu spielen.

Die energetischen Verhältnisse werden nicht nur durch Flotationsversuche, sondern auch die entspr. ausgearbeiteten Langmuir-Adam-Trotterfahren belegt. Messungen mit Flotationsreagentien wie Alkylaminen und Alkylsulfaten lassen die Assoziationen zwischen den Kohlenwasserstoff-Ketten einerseits, den polaren Gruppen der Moleküle und den Wassermolekülen und den Ionen der Salzlösung andererseits erkennen und erlauben unmittelbare Schlüsse auf die Adsorption der Reagentien an der Oberfläche des Salzkristalls.

Kristallwasser braucht die Adsorption des oberflächenaktiven Agens nicht zu verhindern, kann sie sogar oft erst ermöglichen. So ist die Lösungswärme von Natriumjodid-dihydrat, das leicht mit Alkylaminen und Alkylsulfaten flotiert negativ (–3,9 kcal/mol), für das wasserfreie Natriumjodid, das über 70 °C im Gleichgewicht mit der Lösung steht und nicht flotiert positiv (+1,4 kcal/mol). Analog flotiert Bariumchlorid-dihydrat mit negativer Lösungswärme; über 90 °C ist das wasserfreie Salz mit positiver Lösungswärme beständig und die Flotation hört auf.

Positiv substituierte Alkylamine bilden auf den Salzlösungen stark expandierte Monoschichten, während die kleinere polare Gruppe normaler Amine die Assoziation der Kohlenwasserstoffketten erleichtert und die Monoschichten in der kondensierten Form stabilisiert. Auch auf den Kristallflächen löslicher Salze, wo der Ionenaustausch die Adsorption beherrscht, bilden substituierte Amine keine kondensierten Filme und ermöglichen nicht deren Flotation, anders als bei unlöslichen Mineralien, wie Quarz und Flußspat, wo die Ionenkonzentration klein ist und die Ober-

²⁾ J. Amer. chem. Soc. 73, 1311 [1951].

³⁾ H. Schulman u. J. Leja, Kolloid-Z. 136, 107 [1954].

flächenladung (ζ -Potential) die Adsorption bestimmt und substituierte Amine als Flotationssammler brauchbar sind. Natrium-octylsulfat und Dodecylamin-hydrochlorid sind als Sammler für die technische Salzflotation geeignet, weil sie ausreichende Löslichkeit besitzen und die kritische Micellkonzentration nicht erreicht wird, bei der die Flotation aufhört.

K. L. WOLF und E. BISCHOFF, Kirchheimbolanden/Pfalz:
Über Sedimentation und Flotation in nichtwässrigen Flüssigkeiten.

Das Sedimentvolumen von salzartigen festen Stoffen sowie von Glas, Quarz und dergleichen ist in unpolaren Flüssigkeiten am größten, hat mittlere Werte in Flüssigkeiten mit schwer zugänglichen polaren Gruppen (Ester, Äther, Ketone) und ist am kleinsten in Flüssigkeiten mit offenliegenden polaren Gruppen (Wasser, Formamid, Alkohole). Bei den unpolaren Flüssigkeiten verkleinern geringe Zusätze polarer, „sedimentaktiver“ Zusätze das Sedimentvolumen.

Infolge von Assoziationserscheinungen können Maxima der Sedimentaktivität bei sehr kleinen Konzentrationen auftreten. Aus der Abhängigkeit der Sedimentvolumina von der Temperatur in Gegenwart der Zusätze kann deren Adsorptionswärme errechnet werden. Bei den Systemen Steinsalz oder Sylvian in Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff mit Butylamin, Diäthylamin, Caprylsäure oder Oktanol nehmen die Sedimentvolumina mit der Temperatur ab, bei den Systemen Calciumcarbonat oder Bleichromat in Benzol mit Butylamin zu.

Eine Reihe von sedimentaktiven Reagentien wird auch als Sammler in der Flotation, üblicherweise in wässriger Trübe, verwendet. Auch in nichtwässrigen Flüssigkeiten ist durch Zusatz sedimentaktiver Stoffe eine Flotation möglich. Geringe Mengen Silikonöle als Schäumer verstärken den Effekt. Anders als in Wasser soll das zu flotierende Material nicht geflockt, sondern weitgehend zu kleinen Sedimentvolumen entflockt sein.

Als flüssiges Medium eignet sich am besten Tetrachlorkohlenstoff, es folgen Tetrachloräthylen, Chloroform, Cyclohexan, Benzol, Essigsäureäthylester, Dichloräthylen und Äthylenbromid. Bei der Flotation von Alkalihalogeniden in CCl_4 mit Alkylaminen C_7 bis C_{18} kann wie in gesättigten Salzlösungen durch Variation des Amins und seiner Konzentration Sylvian bevorzugt aufgeschwemmt und vom Steinsalz getrennt werden.

Das Sedimentvolumen von Pulvern von $CaCO_3$, $BaCO_3$, $PbCrO_4$, Cr_2O_3 und TiO_2 in Dioxan und Tetrahydrofuran wird durch Wasserzusatz entweder nicht beeinflusst oder unter Ausbildung grober Flocken stark erhöht. Bei Zusatz von mehr als 20–30 Volum-% Wasser bleibt die überstehende Flüssigkeit trüb. In manchen Systemen wie $CaCO_3$ oder $BaCO_3$ in Dioxan oder Tetrahydrofuran und Wasser tritt bei einer Steigerung des Wasserzusatzes über 70 % Flotation ein, und zwar am stärksten bei sehr kleinen Konzentrationen von Dioxan und Tetrahydrofuran in Wasser. Mit geringen Zusatzmengen dieser Flüssigkeiten allein kann nach Vortrin den genannten Systemen, aber auch bei Sylvian in Hartsalzlauern, Flotation erreicht werden.

J. LEJA, Cambridge, England: Wechselwirkungen an Grenzflächen und ihre Beziehungen zur Schaumflotation.

Zwei Gruppen von Sammlerarten sind zu erkennen:

1. Carbonsäuren, Alkylamine, -sulfate, -phosphate und ihre Salze, die z. T. gleichzeitig als Schäumer wirken können, spreiten an der Wasser/Luft-Grenzfläche, sind entsprechend mit Monoschichtmethoden gut zu untersuchen, liefern an festen Pulvern Adsorptionsisothermen mit Stufen, die verfestigte Einfach- und Doppelschichten erkennen lassen. Flotation ist nur mit der hydrophoben Monoschicht möglich.

2. Thio-Verbindungen, etwa Xanthate, Dithiophosphate und Dithiocarbamate sind auch bei längeren C-Ketten, Monoschichtstudien nicht ohne weiteres zugänglich. Adsorptionsisothermen deuten auf kontinuierliche Übergänge zwischen Ein- und Mehrfachschichten hin. Auch Mehrfachschichten sind hydrophob und erlauben Flotation. Unter der Einwirkung des Luftsauerstoffes entstehen Disulfide, die in die Schichten eingebaut werden. Bei Fällung der Xanthate nicht nur von Kupfer, sondern auch von Blei entstehen Dixanthogene, dagegen nicht bei Zinkxanthaten, wie Little und Leja mit IR-Spektren nachwiesen.

Für Gruppe 1 bestehen enge Beziehungen zwischen dem Verhalten an der Wasser- und der Mineraloberfläche, wie aus Randwinkelmessungen und Flotationsversuchen hervorgeht. Flotation ist möglich unter Bedingungen, die im Trog zu verfestigten Monoschichten führen. Bei Thio-Verbindungen scheint der maximale Randwinkel nach Vollendung eines kontinuierlichen Überzuges durch Zusammenwachsen ursprünglich isoliert entstandener Stellen von Mehrfachschichten erhalten zu werden.

Flotation setzt außer Adsorption auch Kohäsion der Sammerschichten voraus, die bei beiden Gruppen von unterschiedlichen

Faktoren geregelt wird. Für Gruppe 1 sind analoge Dimensionen in Kristallgitter und Monoschicht wichtig, die in der Monoschicht wesentlich von der sterischen Ausbildung der Moleküle bestimmt wird. Für Thio-Verbindungen wirkt sich die Kohäsion des Schwefels zu Ionen im Kristallgitter und zu Schwefel-Atomen und Kohlenwasserstoff-Ketten in der Nachbarmolekel aus. Oxydation sulfidischer Erze beeinflusst Adsorption und Adhäsion, die auch unter den mechanischen Bedingungen der Flotationstrübe erhalten bleiben sollen.

Wechselwirkungen von Sammlern und Schäumern sind für Reagenzien der Gruppe 1 leicht nachweisbar. Auch für Gruppe 2 scheint die Anheftung der Luftblase innerhalb der kurzen Kontaktzeit von 0,001 bis 0,01 sec der technischen Flotation durch ähnliche Vorgänge erleichtert zu werden.

Die Luftblasenanheftung kann als Durchdringung eines „diffusen Filmes“ auf der Teilchenoberfläche durch eine hoch-diffuse Monoschicht eines Schäumers an der Wasser/Luft-Grenzfläche aufgefaßt werden.

Diese Vorstellungen führen zu einem neuen Schema für das System Mineralteilchen/Wasser/Luft der Flotation: Während Spalten und Vertiefungen der an die Luftblasen angehefteten Teilchen noch von Wasser erfüllt sind, sitzt die von Schäumermolekülen durchdrungene Sammerschicht an diskreten Stellen, vorwiegend den Rauhigkeiten der Mineraloberfläche und vermittelt den Kontakt zur Luftblase.

J. N. PLAKSIN, Moskau: Die Anwendung der Mikroautoradiographie zur Untersuchung des Verhaltens von Reagenzien und Mineralien bei der Flotation.

Mit der Mikroautoradiographie ist es möglich, in den Korngrößenbereich der Flotation vorzudringen.

Es gibt verschiedene Ausführungsformen der Methode. Die entzündeten Erzpulver, z. B. Bleiglanz, werden mit Sammlerlösung, z. B. 50 g/t Kaliumäthylxanthat, das mit ^{35}S radioaktiv gekennzeichnet ist, behandelt und durch Auswaschen bis zu konstanter Strahlung von der überschüssigen Reagentienmenge befreit. Die getrockneten Körner werden auf einem Objektivträger aufgekittet und mit einer Photoplatte in unmittelbare Berührung gebracht, die eine für β -Strahlen sensibilisierte Schicht hoher Lösungsfähigkeit trägt. Anschließend werden die Bleiglanz-Teilchen im auffallenden Licht im Mikroskop photographiert, um die Oberflächenstruktur erkennen zu können. Ein Vergleich dieser Aufnahme mit einer Mikrophotographie des entwickelten Autoradiogramms im durchfallenden Licht im gleichen Vergrößerungsmaßstab läßt die Besetzung der Bleiglanz-Oberfläche erkennen. Weitere Methoden sind: Aufstreuen der Körner auf die erweichte photographische Schicht und schließlich Überziehen der Körner mit einer β -Strahlen-empfindlichen Schicht und Ablösen dieser Schicht. Durch mikrophotometrische Ausmessung der Schwärzung können quantitative Aussagen erreicht werden.

Untersucht wurden außer reinen Erzen auch Mineralgemische und Flotationskonzentrate. Die Oberfläche der flotierenden Erzteilchen ist keineswegs einheitlich vom Xanthat-Sammlerfilm überzogen, sondern dieser sitzt nur an ungleichmäßig verteilten Stellen in unterschiedlicher Stärke auf. Entsprechend sind auch die verschiedenen Erzteilchen uneinheitlich besetzt. Das gilt sowohl für Bleiglanz als auch für Kupferkies. Quarz wurde, wie erwartet, nicht besetzt.

J. N. PLAKSIN und S. V. BESSONOV, Moskau: Die Rolle der Gase bei Flotationsvorgängen.

Die Erze wurden unter Sauerstoff-Ausschluß vermahlen und gesiebt und mit inerten Gasen (Stickstoff, Argon) in Wasser ohne und mit steigendem, genau bestimmten Sauerstoff-Gehalt und bei verschiedenen pH -Werten flotiert. Als Sammler wurde Kaliumäthyl-Xanthat evtl. mit radioaktivem ^{35}S gekennzeichnet, als Schäumer verwendet. Stickstoff und Argon sind ohne Einfluß und liefern nur die das Erz austragenden Gasblasen.

Eine Reihe sulfidischer Erze schwimmt in sauerstoff-freiem Wasser nicht auf. Die Flotationsfähigkeit steigt mit wachsendem Sauerstoff-Gehalt für verschiedene Erze in unterschiedlichem Maße. Für eine vollständige Bleiglanz-Flotation reichen 1,0–1,5 mg/l Sauerstoff aus, Kupferkies verlangt ein Vielfaches. Für gute Flotation sind in folgender Reihenfolge steigende Mengen Sauerstoff erforderlich: Bleiglanz, Eisenkies, Zinkblende, Kupferkies, Magnetkies, Arsenkies. Kohlendioxyd wirkt sich im wesentlichen nur durch pH -Veränderung aus.

Wasserstoff als Trägergas erfordert bei der Flotation von Kupferkies einen höheren Sauerstoff-Gehalt im Wasser als die inerten Gase Stickstoff oder Argon.

Die gelegentlich bemerkbare geringe Flotationsfähigkeit ohne Sammler, nur mit einem Schäumer, ist gleichfalls nur bei Anwesenheit von Sauerstoff vorhanden und ordnet sich in die Reihenfolge für sulfidische Erze ein.

Die erforderliche Kontaktzeit mit Luft ist für Bleiglanz und Pyrit sehr gering, für Kupferkies länger. Lange Einwirkung von Sauerstoff ist bei allen sulfidischen Erzen nachteilig.

Der Fixierung des Xanthates geht die Sauerstoff-Adsorption voraus. Der im Wasser gelöste Sauerstoff wird an der frischen Oberfläche eines sulfidischen Minerals im Vergleich zu anderen Gasen (Stickstoff, Kohlendioxyd u. a.) bevorzugt adsorbiert. Einer labilen Adsorption folgt eine aktivierte Adsorption und Fixierung des Sauerstoffes und schließlich eine Oxydation der Oberfläche. Diese Vorgänge und damit die Fixierung des Xanthates sind für verschiedene Sulfide und Metalle entsprechend ihrer Aktivität gegenüber Sauerstoff von unterschiedlicher Dauer. Durch Regelung des Sauerstoff-Zutrittes war die flotative Trennung von Kupfer-Blei-Zink-Erzen möglich.

A d häs i o n :

I. I. A B R I K O S S O V A und *B. V. D E R J A G U I N*, Moskau: *Die Messung der molekularen Anziehung zwischen festen Körpern bei großen Abständen.*

Die zwischen makroskopischen Körpern wirkenden molekularen Anziehungs Kräfte wurden für verschiedene Abstände (10^{-5} bis 10^{-4} cm) an den Systemen Quarz/Quarz, Thalliumbromid-chlorid/Thalliumbromid-chlorid und Quarz/Chrom gemessen. Sie erweisen sich als viel kleiner als nach Rechnungen von Hamaker, die von den Londonschen Wechselwirkungskräften ausgehen und deren Additivität voraussetzen, zu erwarten wäre. Die Ergebnisse bestätigen eine in den letzten Jahren von Lifschitz veröffentlichte Theorie⁴⁾, die unter Beschränkung auf Abstände, die groß gegen die Atomabstände in Festkörpern sind, von der elektro-magnetischen Wechselwirkung zwischen den Körpern herrührende Kräfte berechnet. — Die Resultate sind über ihre grundsätzliche Bedeutung hinaus für viele Fragen der Grenzflächenchemie und -Physik von großem Interesse; z. B. für die Kolloidstabilität.

B. V. D E R J A G U I N, *N. A. K R O T O V A*, *V. V. K A R A S S E V*, *Y. M. K I R I L L O V A* und *I. N. A L E I N I K O W A*, Moskau: *Elektrische Erscheinungen bei der Bildung neuer Oberflächen und ihre Bedeutung für Adhäsion und Kohäsion.*

An Glas oder Metall haftende Filme hochpolymerer Substanzen wurden in verschiedener Gasatmosphäre und bei unterschiedlichen Gasdrücken von der Unterlage abgezogen. Bei hinreichender Abziehgeschwindigkeit treten elektrische Entladungen und die Emission schneller Elektronen auf. Diese Erscheinungen sind auf das ausziehen der Kraftlinien der elektrischen Doppelschicht zwischen haftendem Film und Unterlage zurückzuführen. Die Abzieharbeit wurde gemessen. Sie erwies sich außer von der Abziehgeschwindigkeit auch von der Art und dem Druck des umgebenden Gases abhängig. Die Ergebnisse wurden vom Standpunkt der Gasentladungerscheinungen qualitativ und größtenteils quantitativ gedeutet. Die aus der Geschwindigkeit der schnellsten beim Abziehen emittierten Elektronen berechnete Abzieharbeit hatte ebenfalls die Größenordnung der mechanisch gemessenen Abzieharbeiten (10^4 bis 10^5 erg/cm²). Da diese Arbeiten groß sind gegenüber der Arbeit, die gegen die molekularen Adhäsionskräfte (10^2 erg/cm² bei Gleichgewichtsbedingungen) geleistet werden müssen (und die Berücksichtigung etwaiger Relaxationsvorgänge diesen Unterschied kaum zu überbrücken gestattet) kann man die elektrischen Kräfte als allein maßgeblich für die betrachteten Vorgänge ansehen.

A d s o r p t i o n :

B. T A M A M U S H I und *K. T A M A K I*, Tokyo: *Die Adsorption langkettiger Elektrolyten an der Grenzfläche fest/flüssig.*

Die Adsorption einiger langkettiger Elektrolyte aus wäßriger Lösung auf Aluminium mit bekannter Oberfläche erreicht in allen Fällen ein Sättigungsgleichgewicht bei bestimmten Konzentrationen, welches ungefähr übereinstimmt mit der kritischen Konzentration für die Mizellenbildung der langkettigen Elektrolyte. Unterhalb des Sättigungspunktes sind die Adsorptions-Isothermen normalerweise S-förmig und stellen eine Brunauer-Emmett-Teller-Gleichung dar. Temperatur, Kettenlänge und elektrische Ladung mit adsorbierbaren Ionen beeinflussen die Adsorptions-Isothermen.

M. M I L O N E und *G. C E T I N I*: *Variation der Oberflächenspannung und das Wachsen modifizierter Kristalle in wäßriger Lösung.*

An Lösungen von Salzen sollte festgestellt werden, inwieweit oberflächenaktive Substanzen die Form der entstehenden Kristalle beeinflussen. Hierzu wurden die verschiedenen Phasen der Kristallbildung von Mikro- und Makro-Kristallen untersucht. Als Elektrolyt wurde Natriumchlorit verwendet, darüber hinaus auch einige Alaune, weil bei diesen Mikro- und Makro-Kristallen die

⁴⁾ Dok. Akad. Nauk S. S. R. 97, 643 [1954]; 100, 897 [1955]; Zh. eksp. teor. fiz. 29, 94 [1955].

jeweilige Modifikation der Kristallform leicht zu erkennen und das Kristallgitter relativ einfach ist. Natriumchlorit zeigt auf seinen 111 Flächen Ionen der gleichen Ladung und auf 100 Flächen abwechselnd positive und negative Ionen, während bei den Alaunen die Situation gerade umgekehrt ist.

A. C. Z E T T L E M O Y E R, *C. H. S C H N E I D E R* und *I. D. S K E W I S*, Bethlehem, Pa. (USA): *Immersionswärme von Graphon in wäßrigeren oberflächenaktiven Lösungen.*

Es wird eine neue Apparatur beschrieben für die Bestimmung des Netzvermögens von oberflächenaktiven Substanzen aus wäßriger Lösung. Graphon ist ein graphitierter Ruß, welcher eine homogene Oberfläche von geringer Energie besitzt, und sich daher besonders dafür eignet, die Immersionswärme in Lösungen von oberflächenaktiven Substanzen zu messen. Während die Immersion von Graphon in Wasser 32 erg/cm² freimacht, sind die entspr. Werte in Lösungen von oberflächenaktiven Substanzen 40–140 erg/cm². Indem man diese Wärmewerte in Beziehung setzt mit den Werten für Lösungswärme und Mizellierungswärme, kann die Adsorptionswärme errechnet werden. Der Zusatz von Salzen zu den Lösungen von oberflächenaktiven Substanzen unterhalb der kritischen Konzentration für die Mizellenbildung hat keinen Einfluß auf die Immersionswärme. Der Zusatz von verschiedenen Natriumphosphaten und Natriumsulfat zu der Lösung von Natriumdodecylbenzolsulfonat oberhalb ihrer kritischen Konzentration der Mizellenbildung beeinflußt die Immersionswärme, falls geringe Verunreinigungen in dem Netzmittel anwesend sind. Die Messung der Leitfähigkeit zeigt ebenfalls daß die Mizellen langsamer abgebaut werden, wenn das verwendete Natriumdodecylbenzolsulfonat in nicht ganz reiner Form vorliegt.

S c h m i e r u n g :

B. V. D E R J A G U I N und *V. V. K A R A S S E V*, Moskau: *Die Untersuchung der Viscosität von Flüssigkeitsgrenzschichten nach der „Wegblasmethode“.*

Die Versuchsanordnung besteht aus einem von zwei parallelen Platten geringen Abstandes (0,2 mm) gebildeten Kanal. Die eine der Platten ist in einiger Entfernung von der Einlaßöffnung mit der zu untersuchenden Flüssigkeit benetzt. Wird ein Luftstrom konstanter Geschwindigkeit in den Kanal eingeblasen, so ändert sich sowohl das Profil an der Benetzungsrandlinie als auch die Dicke des Filmes. — Die Scherfähigkeit des Filmes, abhängig vom Abstand von der Wand, wurde bestimmt: 1. aus der Messung des Randprofils nach einer bestimmten Blasdauer des Luftstromes, 2. aus der zeitlichen Änderung der Filmdicke an einer Stelle des Profils. Dickenmessungen des Filmes sind nach verschiedenen optischen Methoden möglich; besonders genau ist das modulationspolarimetrische Verfahren, das beschrieben wird.

Für unpolare Flüssigkeiten erweist sich die Scherfähigkeit bis zu 10^{-7} cm Abstand von der Wand als konstant. Polare Flüssigkeiten und Lösungen polarer Stoffe zeigen dagegen ortsabhängige Zähigkeiten bis zu Abständen von 10^{-5} cm, die sowohl größer als auch kleiner als die Zähigkeiten im Flüssigkeitsinneren sein können. In einem Falle wird Gleiten an der Wand beobachtet (bisher nur bei Quecksilber an Glas festgestellt). Auch unregelmäßiger Zähigkeitsverlauf abhängig vom Ort tritt auf. Alle Zähigkeitsänderungen in Wandnähe sind auf die gegenüber dem Flüssigkeitsinneren ausgeprägte Struktur der Grenzschicht zurückzuführen. Ein unregelmäßiger Zähigkeitsverlauf sollte demnach einem entsprechend diskontinuierlichen Strukturverlauf entsprechen.

R. F. D E A C O N und *D. T A B O R*, Cambridge, England: *Das Schmierungsverhalten perfluorierter Fettsäuren an Metallocberflächen abhängig von der Temperatur.*

Das Grenzschichtschmierverhalten von Mono- und Mehrfachschichten perfluorierter Caprinsäure wurde in einem größeren Temperaturbereich (Zimmertemp. bis 300 °C) an verschiedenen Metallocberflächen untersucht. Es entspricht in großen Zügen dem der normalen Fettsäuren. Auch die Reibungskoeffizienten haben im unteren Temperaturbereich ähnliche Werte wie normale Caprinsäure (und sind beträchtlich höher als man sie für Polytetrafluoräthylen gefunden hat). Bemerkenswert ist die gute Schmierungswirkung der fluorierten Säure bei höheren Temperaturen (hoher Schmelzpunkt). Dem steht allerdings die chemische Aggressivität der beim Reibungsvorgang sich bildenden Zerfallsprodukte gegenüber.

K e i m b i l d u n g :

R. SÄNGER, Zürich: *Eisbildende Keimsubstanzen.*

Die für die Wolkenphysik bedentsame Tatsache, daß unterkühlte Wassertröpfchen oberhalb –40 °C nicht spontan, sondern erst in Gegenwart gewisser Substanzen (in Staubform) gefrieren,

hat zu verschiedenen Erklärungen Anlaß gegeben: Adsorptionsmessungen deuten auf eine Sublimation des Wasserdampfes an den Eiskeimen hin (*Schäfer, Birstein*); andererseits wird auf die Möglichkeit hingewiesen, daß eine Dipol-Schicht an der Oberfläche der Tröpfchen, die das Gefrieren verhindert, durch Dipol-Schichten der Keim-Oberflächen zerstört werden könnte.

Die Untersuchung einer großen Anzahl von Keimsubstanzen durch den Vortr. bestärkte die Auffassung, daß es sich um eine Oberflächenwirkung handeln muß; auch sind alle aktiven Substanzen äußerst unlöslich in H_2O . Eine Entscheidung zugunsten eines der beiden oben erwähnten Mechanismen kann aber noch nicht getroffen werden; einerseits scheitert die Epitaxie nicht die Hauptrolle zu spielen, da verschiedene Keimsubstanzen keine eisähnlichen Gitter-Netzebenen aufweisen; andererseits erklärt die Doppelschicht-Theorie die Verschiedenheit der Eiskeimwirkung nicht befriedigend.

G. I. IZMAILOVA, P. S. PROKHOLOV und B. V. DERJAGUIN, Moskau: *Möglichkeit der Oberflächen-Aktivierung und -Passivierung von Keimen für die Wasserdampf-Kondensation*.

Zur Untersuchung der Wasserkondensationskerne NaCl und SiO_2 verwenden die Autoren eine Mischkammer, in der ein gereinigter, warmer, feuchter Luftstrom mit kalter Luft, der Kerne beigeben wurden, zusammentrifft. Die Temperatur des warmen Luftstroms wird so variiert, bis gerade Kondensation eintritt; die benötigte Übersättigung errechnet sich aus den Zustandsdaten der beiden Luftmassen.

Für zersprühte NaCl-Lösung als Kerne wird ein Vergleich mit der Theorie angestellt. Die kritische Übersättigung in Funktion der Kerngröße ergibt für große Kerne im Experiment zu kleinen Werten, wegen der verfrühten Sichtbarkeit, für kleine Kerne jedoch zu großen Werten, da die Theorie mit einem quasistatischen Prozeß

rechnet. Durch Adsorption verschiedener Gase an den NaCl-Partikeln vor deren Eintritt in die Mischkammer konnte ihre Aktivität als Kondensationskerne verstärkt oder abgeschwächt werden. Die SiO_2 -Teilchen wurden einer Hitzebehandlung unterzogen, wodurch die kritische Übersättigung erhöht wurde, was von den Vortr. einer erschwerten Bildung von Donator-Acceptor-Bindungen zugeschrieben wird.

V. K. LA MER und V. G. DROZIN, New York: *Filtration monodisperser fester Aerosole*.

Die Erzeugung fester monodisperser Aerosole wird diskutiert: Die pneumatische Zerstäubung von Pulvern hat verschiedene Nachteile, wie Klumpenbildung, schlecht definierte Teilchenform, starke Verdünnung, variierende Partikelgröße. Die Ausnutzung der Kondensationskerne ergibt bessere Resultate. Die Substanz, von der man ein festes Aerosol wünscht, wird in Dampfform mit Kernen versetzt und in einer Kühlsäule kältewärts bewegt, wobei an einem gewissen Punkt Kondensation und nachfolgend Verfestigung eintritt; je nach Substanz geschieht dies sofort (z. B. mikrokristalline Wachse) oder erst nach geraumer Zeit (Stearin-Säure, Schwefel).

Mit den so erzeugten monodispersen Aerosolen wurden Filtrationsversuche unternommen. An Diagrammen wurde die Durchlässigkeit verschiedener Filterpapiere in Funktion der schon vorhandenen Filtertmenge, der Geschwindigkeit und der Teilchengröße gezeigt. Besonders wurde darauf hingewiesen, daß das feste Aerosol im Gegensatz zum flüssigen sich in den Zwischenräumen der Filterfasern festsetzt und das Filter blockiert; der Logarithmus der anfänglichen Durchlässigkeit ist proportional zum Radius der Teilchen, jedoch kaum von der Geschwindigkeit (im Bereich 3–30 cm/s) abhängig. [VB 943]

Deutsche Mineralogische Gesellschaft

4. Diskussionstagung der Sektion für Kristallkunde

Darmstadt, 25. und 26. April 1957

Aus den Vorträgen:

A. SEEGER, Stuttgart: *Fehlstellen in Kristallen und ihr Einfluß auf die Kristalleigenschaften*.

Eine Reihe von physikalischen Eigenschaften der Festkörper läßt sich nicht mit der Vorstellung eines homogenen Kontinuums oder der eines idealen Gitters erklären. Die Erscheinungen der Reaktivität der Festkörper, der elektrolytischen Leitfähigkeit von Kristallen, der Selbstdiffusion und der Kristallplastizität zwingen vielmehr zur Betrachtung der Kristallbaufehler. Diese kann man unterteilen in: nulldimensionale Fehler (Leerstellen und Zwischengitteratome bei Frenkel- und Schottky-Fehlordnung); eindimensionale Baufehler (einschließlich in einen Zylinder, z. B. Versetzungen; nicht zu verwechseln mit eindimensionaler Fehlordnung nach Jagodzinski und Laves); zweidimensionale Baufehler (Korngrenzen, Zwillingsgrenzen, Stapelfehler); dreidimensionale Baufehler (bedingen eigentlich schon neue Phase). Weiter gibt es Fehlstellen im thermodynamischen Gleichgewicht und solche im Nichtgleichgewicht. Versetzungen z. B. liegen stets im Nichtgleichgewicht vor, da ihre Bildungsenergie sehr groß, der Entropiegewinn dagegen klein ist.

Die Zusammenhänge zwischen den Typen wurden an Beispielen behandelt. So können etwa Leerstellen und Zwischengitteratome an Versetzungen erzeugt oder eingebaut werden. Nachweisen kann man Versetzungen elektronenmikroskopisch an Platin-Phthalocyanin und Kupfer-Phthalocyanin. Röntgenographisch sollen sie sich in der Kleinwinkelstreuung bemerkbar machen, da ihre Wirkung im Gitter sehr weit reicht. Zur Erklärung muß man aber die nicht-lineare Elastizitätstheorie heranziehen. Auch die Änderung der Gitterkonstanten auf Grund von Versetzungen wurde an kaltverformten Metallen nachgewiesen. Schließlich läßt sich die Versetzungszahl aus dem elektrischen Widerstand bestimmen.

G. E. R. SCHULZE, Dresden: *Erforschung der Orientierungsmagnetischer Atommomente in Kristallen mittels Neutroneninterferenzen*.

Die Neutroneninterferenzen werden im allgemeinen durch dieselben Gesetzmäßigkeiten beschrieben wie die Röntgeninterferenzen. Wichtig sind einige Abweichungen, die neue Aussagen erlauben. 1. Die Neutronen werden hauptsächlich durch den Kern gestreut, dem man eine Kernstreuamplitude zuordnen kann. Diese muß experimentell bestimmt werden, und ist keine einfache Funktion des Atomgewichts. Auch haben verschiedene Isotope desselben Elements verschiedene Kernstreuamplituden, die sich sogar im Vorzeichen unterscheiden können. Die Kernstreuampli-

tude ist wegen der Kleinheit der Kerne praktisch winkelunabhängig. 2. Der Kernstreuung überlagert sich eine Streuung, die durch Wechselwirkung der magnetischen Momente der Neutronen mit dem resultierenden magnetischen Moment der Elektronenhülle zustande kommt. Diese Streuung ist stark winkelabhängig und überlagert sich der Kernstreuung. Mit ihr kann man die Verteilung der magnetischen Momente der Atome auf die Gitterplätze und ihre absolute Lage im Gitter untersuchen. So prüfte man etwa Stoffe, die auf Grund der Zahl der ungepaarten Elektronen ein hohes atomares magnetisches Moment besitzen müßten, das nicht nachweisbar war. Da man mit Neutronenbeugung auch keinen Antiferromagnetismus finden konnte, muß man annehmen, daß hier die d-Elektronen nicht mehr den einzelnen Atomen zugeordnet sind, sondern kollektiv aufgefaßt werden müssen. Der Antiferromagnetismus von MnO dagegen konnte durch Neutronenbeugung nachgewiesen werden, der Einfluß des S auf die Kopplung der Mn-Spins in den beiden MnS-Modifikationen konnte festgestellt werden.

A. NEUHAUS, Bonn: *Partiell-isomorphe Mischbarkeit, insbesondere am Beispiel der Mischpartner $NaF-Na_2U_2O_7$* .

NaF baut Uran in das Kristallgitter ein und ergibt dann im UV-Licht eine intensive Fluoreszenz. Dieses Verhalten wird zu einem qualitativen Uran-Nachweis benutzt. Die Art, in der das Uran eingebaut wurde, war bislang unbekannt.

Bis 1% Uran konnte als Natriumuranylacetat oder Urannitrat in NaF-Einkristalle (gezüchtet nach dem Nacken-Kyropoulos-Verfahren) homogen eingebaut werden. Bei höheren Temperaturen nimmt NaF bis 3% Uran homogen auf, die dann beim Abkühlen als eigene Phase ausgeschieden werden. Diese Phase kann durch Herauslösen des NaF rein gewonnen werden. Optische und röntgenographische Untersuchungen zeigen, daß sie rhombisch kristallisiert und sich in Blättchen || (111) NaF abscheidet. Die Zusammensetzung wurde zu $Na_2U_2O_7$ bestimmt. Fluor wird an Stelle von Sauerstoff höchstens in ganz geringen Mengen eingebaut.

Die Gitterkonstanten der neuen Substanz wurden bestimmt. Da in drei Gitterdimensionen sehr gute Übereinstimmung zwischen den $\frac{1}{2}NaF$ -Werten und denen des $Na_2U_2O_7$ besteht ($2 \times [1\bar{1}\bar{2}]_{NaF} = 11,318 \text{ kX}$, $3 \times [100]_{Na_2U_2O_7} = 11,175 \text{ kX}$; $2 \times [110]_{NaF} = 6,534 \text{ kX}$, $[010]_{Na_2U_2O_7} = 6,685 \text{ kX}$; $3 \times [111]_{NaF} = 12,0 \text{ kX}$, $[001]_{Na_2U_2O_7} = 11,88 \text{ kX}$; $V = 295,83 \text{ kX}^3$ in beiden Fällen), liegt ein typischer Fall partiell-isomorpher Mischbarkeit vor, und das Uran kann als Natriumdiuranat bis zu Teilchen molekularer