

Zur Kenntnis des Aufbaues thixotroper Systeme.

Von Bunichi TAMAMUSHI.

(Eingegangen am 22. Januar 1938.)

Freundlich⁽¹⁾ hat in seiner Monographie allgemeine Betrachtungen über die möglichen Ursachen der Thixotropie zusammengestellt. Bei der genannten Erscheinung handelt es sich sicherlich um die Wechselwirkung der abstossenden und anziehenden Kräfte zwischen den Teilchen der Sole oder Suspensionen, wenngleich die Meinungen über den feinen Mechanismus der Thixotropie auch noch divergieren. Bemerkenswert ist dabei der von Freundlich aufgestellte Zusammenhang zwischen Thixotropie und Koagulation, wonach die Thixotropie als Zwischenstufe von zwei extremen Zuständen, d.h. dem stabilen Solzustand einerseits und der vollkommenen Ausflockung anderseits, aufgefasst ist. Dieser bemerkenswerte Gedanke bedürfte jedoch noch weiterer experimenteller Unterstützung.

Nun hat J. Russell,⁽²⁾ der den Koagulationsprozess mit Suspensionen von einem englischen Ton (Oxford clay) untersucht hat, gefunden, dass sich die Koagulation mit sich vermehrender Elektrolytkonzentration in drei Typen A, B und C einteilen lässt, von denen A die partielle Koagulation mehr oder weniger lyophoben Charakters, B die thixotrope Gelatinierung und C die vollkommene Ausflockung lyophiler Natur darstellt. Eine ähnliche Erscheinung erkannte ich auch mit Suspensionen von einem Ton, der aus einem natürlichen japanischen Wasserstoffton durch Behandlung mit Natriumhydroxyd hergestellt wurde, indem man den Koagulationsprozess makroskopisch und ultramikroskopisch beobachtete. Diese Erfahrungen können im Grunde mit dem oben genannten Gedanken in Einklang gebracht werden.

Der untersuchte Natrium-Ton war thixotrop in seiner 10 prozentigen Suspension in destilliertem Wasser mit der Erstarrungszeit von etwa 6 Stunden. Durch Zusatz von 100–200 Millimol Natriumchlorid wird die Erstarrungszeit auf 15 Sekunden herabgesetzt, während die Suspensionen bei grösseren Elektrolytkonzentrationen unbeständig sedimentieren. Mit verdünnten Suspensionen (0.4 und 2%) dieses Tons untersuchte man

(1) H. Freundlich, „Thixotropy“ *Actualités scientifiques et industrielles*, No. 267, Paris (1935).

(2) J. L. Russell, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A, **154** (1936), 550.

die Koagulation unter Zusatz von NaCl, indem man das Sedimentvolumen nach einigen Tagen abliest und dann die Suspensionen durch ein neues Leitzsches Spaltultramikroskop beobachtet. Bei niedrigen Elektrolytkonzentrationen sedimentieren die Teilchen zum Teil, während die obere Flüssigkeit lange getrübt bleibt (partielle lyophobe Koagulation). Bei mittleren Elektrolytkonzentrationen (30–120 Millimol für 0.4 prozentige Suspension, und 15–60 Millimol für 2 prozentige Suspension), bilden die Teilchen mit den vielen Dispersionsmitteln eine uniforme, weiche, mehr oder weniger elastische Masse, wobei das Maximum des Sedimentvolumens aufgewiesen wird (thixotrope Gelatinierung). Bei höheren Elektrolytkonzentrationen flocken sich alle Teilchen in verhältnismässig kurzer Zeit vollkommen aus (lyophile Koagulation).

Noch einleuchtender war dieser Unterschied in den Typen der Koagulation im Feld des Ultramikroskops. Bei niederen Elektrolytkonzentrationen zeigen die Teilchen der Suspension lebhaft Brownsche Rotationsbewegung und teilweise noch Translationsbewegung. Mit steigender Elektrolytkonzentration werden diese Bewegungen allmählich schwächer, gleichzeitig sammeln sich die Teilchen zu Nebelflecken zusammen. In den optimalen Elektrolytkonzentrationen, wo das grösste Sedimentvolumen aufgewiesen ist, sieht man im Mikroskopfeld eine uniform ausgedehnte nebelartige Struktur, in der die Teilchen noch ganz schwache Brownsche Rotationsbewegung ausführen. Bei höheren Elektrolytkonzentrationen wird diese uniforme Struktur in mehrere irregular gebildete Flocken, die im Mikroskopfeld als dicke weisse Wolken glänzend erscheinen, umgewandelt, in denen die Teilchen bewegungslos dicht miteinander zusammenhalten. Im letzten Zustand sieht man jedoch noch einige Teilchen, die im Dispersionsmittel mehr oder weniger frei beweglich sind.

Ein analoges Verhalten findet man in denselben Ton-Suspensionen bei Zusatz von KCl, aber nicht bei Zusatz von BaCl_2 oder AlCl_3 , in welchen letzteren Fällen die Koagulation in allen Elektrolytkonzentrationen fast gleichartig stattfindet, sodass sich kein merklicher Unterschied im Sedimentvolumen sowie im Flockungszustand erkennbar macht. Dies war auch der Fall, als man die Suspensionen von einem elektrodialysierten Wasserstoffton mit NaCl koagulieren liess. In allen diesen Fällen spielt sicherlich der Effekt der Entladung der Teilchen durch zugesetzte Ionen eine Hauptrolle, wobei die Teilchen überhaupt lyophob in dichte Packung eingepackt werden, welche gerade für das Entstehen der thixotropen Gelatinierung nachteilig ist. Die thixotrope Gelatinierung kommt also als eine Zwischenstufe des Koagulationsprozesses zustande, wobei die Teilchen zum Teil lyophob und zum Teil lyophil zu einer uniform gebildeten lockeren Struktur eingebaut sind.

Man könnte dann mit Freundlich⁽³⁾ annehmen, dass die Thixotropie dadurch zutage tritt, dass die Teilchen in diesem Zustande in eine Gleichgewichtslage kommen, die einem schwachen Minimum der Potentialkurve der abstossenden und anziehenden Kräfte zwischen den Teilchen entspricht. Und zwar sind zwei Teilchen in dieser Gleichgewichtslage noch von einem mit ihrer Grösse vergleichbaren Abstände voneinander getrennt, welchen Abstand hindurch die anziehenden Kräfte wirken würden. Der durchschnittliche Abstand zwischen zwei Teilchen ist für den Fall der von Freundlich und Mitarbeitern⁽⁴⁾ untersuchten 14 prozentigen Suspension von Bentonit, dessen Teilchengrösse im Mittel 0.1μ ist, auf etwa $100 m\mu$ geschätzt. Beinahe die gleichen Umstände gelten für die hier von mir untersuchten Ton-Suspensionen. Für den von mir früher untersuchten Fall der 33 prozentigen Kaolin-Suspensionen⁽⁵⁾ bzw. Wasserstoffton-Suspensionen,⁽⁶⁾ deren Teilchengrösse im Mittel 1μ ist, ergibt sich der durchschnittliche Abstand gleich 1μ , indem ein Teilchen etwa 10^{12} Wassermoleküle um sich trägt, unter Annahme, dass alle Teilchen für die Festigkeit des Systems verantwortlich sind. Die Anziehungskräfte, die in so grossem Abstände noch wirksam sind, kann man auf Grund der neuen quantenmechanischen Theorie der van der Waalsschen Kräfte begreifen.⁽⁷⁾ Nach Kallmann und Willstätter,⁽⁸⁾ welche versuchten die Londonsche Theorie auf kolloide Systeme zu übertragen, lassen sich die Kräfte zwischen zwei Teilchen folgendermassen ausdrücken: $U = \frac{16}{9} \pi^2 C N^2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6$,

worin r_0 den Teilchenradius und r den Abstand zwischen zwei Teilchen darstellt. Wie man sieht, ist dieser Ausdruck für einen bestimmten Wert von r_0/r unabhängig von der Teilchengrösse, und zwar für $r_0 \cong 2r$ wird diese Wechselenergie von der Grössenordnung einiger Zehntel Elektronvolt, die gerade gross genug, um das Zusammenhalten der Teilchen gegenüber der Temperaturbewegung aufrechtzuerhalten. Die grossen Teilchen können demnach bei relativ grossen Abständen noch mit Energie $> kT$ einander beeinflussen. Diese Schlussfolgerung macht eben die experimentellen Befunde, dass die Teilchen immer von Abständen, die ihrer Grösse vergleichbar sind, voneinander getrennt sind, verständlich. Dabei nimmt man allerdings an, dass der Typ der Koagulation mit der variierten Elektrolytkonzentration stetig von einem zum anderen übergeht, was an-

(3) H. Freundlich, „Thixotropy“, S. 13, Paris (1935).

(4) H. Freundlich, O. Schmidt und G. Lindau, *Kolloid-Beihfte*, **36** (1932), 43.

(5) B. Tamamushi, *J. Chem. Soc. Japan*, **57** (1936), 132.

(6) B. Tamamushi, *Kolloid-Z.*, **79** (1937), 309.

(7) F. London, *Z. physik. Chem.*, B, **11** (1930), 222.

(8) H. Kallmann und M. Willstätter, *Naturwissenschaften*, **20** (1932), 952.

scheinend sowohl nach den Russellschen als auch nach meinen Erfahrungen berechtigt ist. Die Verwendung der neuerdings von Hamaker⁽⁹⁾ formulierten Energiekurven soll demnach hier ausser Betracht gestellt werden.

Man beobachtete ferner eine hoch konzentrierte thixotrope Ton-Suspension (10%) unter Ultramikroskop und zwar im festen bzw. flüssigen Zustand. Im flüssigen Zustand, den man durch Hin- und Herbewegung der Gel in Quarzsküvette mittels eines Handblasebalges erzielte, erkannte man deutlich Brownsche Rotationsbewegung der Teilchen, während sie nach dem Erstarren des Systems vollkommen bewegungslos wurden. Die Potentialenergie zwischen zwei ruhenden Teilchen übertrifft die kinetische Energie, aber sie muss jedoch genügend klein sein, damit die Struktur durch äusseren mechanischen Effekt leicht zerstört werden kann. Es handelt sich hier so zu sagen um ein stark gequelltes Gitter von sehr kleiner Gitterenergie.

Man stösst nun auf die Frage, ob die Teilchen im festen Zustand durch die Schicht des Dispersionsmittels einzeln voneinander getrennt sind, oder ob sie durch eine orientierte Anlagerung in einem dreidimensionalen Netzwerk, in welchem die Flüssigkeit durch die Netzarne in Kanälen oder in Tunneln gehalten wird, eingebaut sind. Auch wenn die Teilchen unter Ultramikroskop voneinander getrennt erscheinen, kann man nicht einfach daraufhin die erste Möglichkeit annehmen, da das Vorhandensein amikroskopischer Teilchen, die auch für die Thixotropie verantwortlich sind, nicht ausgeschlossen ist.

Rideal und Russell⁽¹⁰⁾ schliessen sich lieber der zweiten Auffassung an, auf Grund der Tatsachen, (1) dass manchmal so verdünnte Sole, in denen man für die Dicke der angenommenen Lyosphere einen unbegreiflich grossen Wert gestatten muss, noch thixotrop sein können, und, (2) dass die thixotropen Sole im allgemeinen Teilchen enthalten, die anisometrisch sowie anisotrop sind.

Der erste Grund soll durch folgende Abschätzung anschaulich gemacht werden. Es sei hier angenommen, dass die Teilchen der Sole oder Suspensionen kugelförmig sind. Berechnet man die Zahl des Wassermoleküls, dessen Radius gleich 2.3×10^{-8} cm. gesetzt ist, die ein Teilchen durchschnittlich trägt, so ergibt sich Tabelle 1, worin einmal Lyosphere um die Teilchen und ein anderes mal dreidimensionales Netzwerk der Teilchen, in welchem die Flüssigkeit enthalten ist, angenommen ist.

(9) H. C. Hamaker, *Rec. trav. chim.*, **55** (1936), 1015; **56** (1937), 3, 727.

(10) E. K. Rideal und J. L. Russell, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A, **154** (1936), 540.

Tabelle 1.

Radius der Teilchen	Zahl des Wassermoleküle pro Teilchen					
	unter Annahme der Lyosphere		unter Annahme des dreidimensionalen Netzwerkes			
	$r = r_0$	$r = \frac{1}{2} r_0$	Teilchen in einer Netzmasche			
			4—5	10	40—50	100
1 m μ	6×10^2	2×10^2	2×10^2	10^3	2×10^4	10^5
10 m μ	6×10^5	2×10^5	2×10^5	10^6	2×10^7	10^8
100 m μ	6×10^8	2×10^8	2×10^8	10^9	2×10^{10}	10^{11}
1 μ	6×10^{11}	2×10^{11}	2×10^{11}	10^{12}	2×10^{13}	10^{14}
10 μ	6×10^{14}	2×10^{14}	2×10^{14}	10^{15}	2×10^{16}	10^{17}

Die Zahl der Wassermoleküle, die in der Netzwerkstruktur enthalten ist, ist also immer grösser als die in der Lyosphere, soweit eine Netzmasche mindestens aus 10 Teilchen besteht. Berechnet man ferner die Wassermoleküle pro Teilchen je nach der variierten Konzentration der Sole oder Suspensionen, indem man die Dichte des Teilchens gleich 2 setzt, so bekommt man die Ergebnisse der Tabelle 2, woraus man sieht, dass die grössere Zahl der Wassermoleküle bei geringeren Konzentrationen gerade nur durch die Netzwerkstruktur umfasst werden kann. Eine Lyosphere grösserer Dicke kann man allerdings nicht annehmen, soweit man für die Anziehungskräfte die Potentialenergie $> kT$ gestatten muss.

Tabelle 2.

Radius der Teilchen	Zahl der Wassermoleküle pro Teilchen je nach der Konzentration der Suspension			
	10%	1%	0.1%	0.01%
1 m μ	2.7×10^3	2.7×10^4	2.7×10^5	2.7×10^6
10 m μ	2.7×10^6	2.7×10^7	2.7×10^8	2.7×10^9
100 m μ	2.7×10^9	2.7×10^{10}	2.7×10^{11}	2.7×10^{12}
1 μ	2.7×10^{12}	2.7×10^{13}	2.7×10^{14}	2.7×10^{15}
10 μ	2.7×10^{15}	2.7×10^{16}	2.7×10^{17}	2.7×10^{18}

Es scheint demnach sehr berechtigt zu sein für thixotrope Systeme geringer Konzentrationen eine Struktur des dreidimensionalen Netzwerkes

anzunehmen, während eine Annahme der Lyosphere dabei unbefriedigend ist. Das sich die kugeligen Teilchen im Netzwerk linear einander anlagern werden, hat auch einen theoretischen Grund, welcher von Usher⁽¹¹⁾ angedeutet worden ist. Die neueren ultramikroskopischen Untersuchungen von Hauser und Reed⁽¹²⁾ an Bentonit-Suspensionen sprechen auch für die Annahme der Strukturbildung des Netzwerkes.

Der zweite Grund, dass die Teilchen meistens anisometrisch und anisotrop sind, ist auch ohne Zweifel günstig für die Strukturbildung eines Netzwerkes oder einer Zone. Eine so orientierte Anlagerung der stark anisometrischen Teilchen könnte eventuell durch die regelmässige langsame Bewegung des Systems veranlasst werden, und dadurch wird das System schneller zur Erstarrung gebracht werden. Diese Erscheinung, die Rheopexy genannt ist, ist in der Tat zuerst von Freundlich und Juliusburger⁽¹³⁾ z. B. bei thixotropen Gyps-Suspensionen und V_2O_5 -Solen entdeckt worden. Immerhin müssen sich die Teilchen bei so orientierter Anlagerung in einem Gleichgewicht befinden, und sie müssen dabei locker, eventuell durch die Schicht des Dispersionsmittels getrennt, aneinander gebunden sein, sodass die Orientierung durch mechanischen Effekt leicht zerstört wird. Die Erstarrungszeit ist dann die Zeit, in der die einmal relaxierten Teilchen wieder zur Orientierung gebracht werden.

Wenn man nun die thixotrope Gelatinierung als Zwischenstufe der lyophoben und lyophilen Koagulation auffasst, so ergibt sich die Möglichkeit, dass das thixotrope System durch die Mischung von lyophoben und lyophilen Teilchen realisiert wird. Bary⁽¹⁴⁾ deutete darauf hin, dass alle thixotropen Systeme eine Mischung von lyophoben und lyophilen Bestandteilen sind, wo die Gelatinierung durch die gegenseitige Orientierung dieser zwei Bestandteile zustande kommt.

Dass ein lyophobes, nicht thixotropes Material unter Zusatz eines lyophilen Materials thixotrop wird, ist in der Tat z. B. in der Rideal- und Russellschen Untersuchung⁽¹⁰⁾ demonstriert worden, in welcher eine nicht thixotrope Quartz-Suspension bei Zusatz von einer sehr geringen Menge kolloidalen Aluminiumoxyds deutlich thixotrop gemacht werden konnte. Auch nicht thixotrope $BaSO_4$ -Suspensionen werden durch Mischung mit Natrium-Ton thixotrop. Mit $BaSO_4$ allein, ist seine 30 prozentige Suspension weder thixotrop noch plastisch, während eine Mischung von 29.85 prozentigem $BaSO_4$ und 0.15 prozentigem Na-Ton in destilliertem Wasser

(11) Usher, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A, **125** (1929), 143.

(12) E. A. Hauser und C. E. Reed, *J. Phys. Chem.*, **41** (1937), 911.

(13) H. Freundlich und F. Juliusburger, *Trans. Faraday Soc.*, **31** (1935), 920.

(14) Bary, *Compt. rend.*, **196** (1933), 183.

bedeutende thixotrope und plastische Eigenschaften erwirbt.⁽¹⁵⁾ Experimentiert man dabei mit gröberen Teilchen von BaSO_4 einerseits und mit feineren Teilchen andererseits, so tritt die Thixotropie bzw. Plastizität bei feineren Teilchen in stärkerem Masse auf. Hier erkennt man den Einfluss der Teilchengrösse auf die Thixotropie. Der Mechanismus, ob das lyophile Material durch nicht thixotrope lyophobe Teilchen adsorbiert wird, sodass sie genug Wasser um sich binden und demnach eine stark gelockerte Struktur bilden können, oder die beiden lyophilen und lyophoben Bestandteile durch eine orientierte Anlagerung zu einem Netzwerk eingebaut werden, kann doch von Fall zu Fall verschieden sein.

Um in den Mechanismus der Thixotropie weiter einzudringen, wäre es erwünscht Kenntnisse über die Mobilisierung bzw. Immobilisierung des Dispersionsmittels im flüssigen bzw. festen Zustande zu gewinnen, wozu wahrscheinlich die Messung des Dampfdrucks in den beiden Zuständen von Nutzen sein kann. Dieser von Herrn Professor Katayama freundlicherweise mündlich mitgeteilte Hinweis soll noch in Zukunft bearbeitet werden.

Zusammenfassung.

Auf Grund der Untersuchung des Koagulationsprozesses, die mit Suspensionen von einem Natrium-Ton durchgeführt wurde, ist festgestellt, dass die thixotrope Gelatinierung als Zwischenstufe von zwei extremen Zuständen, nämlich der partiellen lyophoben Koagulation einerseits und der vollkommenen lyophilen Ausflockung andererseits, auftritt.

Im Fall von konzentrierten thixotropen Suspensionen (grösser als etwa 10%), ist die Theorie der Lyosphere befriedigend, wobei man zwischen zwei Teilchen weitreichende van der Waalssche Kräfte annimmt. Dagegen bei thixotropen Systemen von geringeren Konzentrationen ist die Struktur eines dreidimensionalen Netzwerkes mit Recht annehmbar. Die Umstände, dass die Teilchen anisometrisch und anisotrop sind, begünstigen auch die Theorie der Strukturbildung eines orientierten Netzwerkes.

Dass ein thixotropes System durch Mischung von lyophilen und lyophoben Bestandteilen zu Tage tritt, wird demonstriert, indem man lyophoben nicht thixotropen BaSO_4 -Suspensionen eine geringe Menge lyophilen Natrium-Ton zusetzt.

*Nedzu Chemisches Laboratorium,
Musashi Hoch-Schule,
Itabashiku, Tokyo.*

(15) Unveröffentlichte Versuche von H. Sekiguchi.