

7. Literatur

- [1] LÖFFLER, J.: Untersuchungen im Dreistoffsystem $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{ZrO}_2$. Inauguraldissertation, Berlin, März 1930.
- [2] D'ANS, J. und LÖFFLER, J.: Untersuchungen im Dreistoffsystem $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{ZrO}_2$. Z. anorg. allg. Chem. **191** (1930) S. 1.
- [3] KRACEK, F. C.: The system sodium oxide-silica. J. phys. Chem. **34** (1930) S. 1583–1597. [Ref. Glastechn. Ber. **9** (1931) S. 167.]
- [4] EITEL, W.: Physikalische Chemie der Silicate. 2. Aufl. Leipzig: Barth 1941. S. 343. [Ref. Glastechn. Ber. **19** (1941) S. 111.]
- [5] DIETZEL, A.: Zusammenhang zwischen Phasendiagrammen, Reaktionsverlauf und Struktur von Schmelzen. Glastechn. Ber. **40** (1967) S. 378–381.
- [6] LEVIN, E., ROBBINS, C. R. und MCMURDIE, H. F.: Phase diagrams for ceramists. Columbus (Ohio): Amer. ceram. Soc. 1964. [Ref. Glastechn. Ber. **38** (1965) S. 222.]
- [7] GMELIN: Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl. Natrium. Ergänzungsbd. 4. Lief. Weinheim: Verl. Chemie 1966. S. 1466.
- [8] ZINTL, E. und MORAWIETZ, W.: Orthosalze von Sauerstoffsäuren. Z. anorg. allg. Chem. **236** (1938) S. 372 bis 407.
- [9] ZINTL, E. und LEVERKUS, H.: Gleichgewichtsmessungen an Natriumsilicaten. Z. anorg. allg. Chem. **243** (1939) S. 1–13. [Ref. Glastechn. Ber. **18** (1940) S. 53.]
- [10] GÜRTLER, W. und LEITGEBEL, W.: Vom Erz zum metallischen Werkstoff. Leipzig: 1929. S. 347.
- [11] BUNZEL, E. G. und KOHLMAYER, E. J.: Über das thermische Verhalten von Natriumverbindungen, im besonderen von Natriumoxid und Natriumsulfid und ihre Reaktionen mit Metallen. Z. anorg. Chem. **254** (1947) S. 1–63.
- [12] WEVER, F. und APEL, K.: Einige Bemerkungen zur Anwendung der thermischen Analyse. Mitt. Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Eisenforsch., Düsseldorf, **4** (1922) S. 87 bis 94.
- [13] GMELIN: Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl. Natrium. Ergänzungsbd. 3. Lief. Weinheim: Verl. Chemie 1966. S. 1320. (48351)

DK 539.26:666.192.2:546.284-31:549.514.51:535.322.2

Kleinwinkelbeugung an hochdispersen amorphen Kieselsäuren

VON HANS BRADACZEK, KARL PLIETH UND KARL SCHÜLLER, Berlin

(Mitteilung aus dem Institut für Kristallographie der Freien Universität Berlin)

(Eingegangen am 24. Juli 1968)

Mit Hilfe der Kleinwinkelbeugungsmethode werden die Teilchenradien und die Polydispersitäten von verschiedenen hochdispersen Kieselsäuren bestimmt. Von einer Probe mit genügend kleiner Polydispersität gelingt es, die spezifische Oberfläche zu ermitteln. Der Wert hierfür stimmt befriedigend mit dem nach der BET-Methode bestimmten überein.

Im Rahmen einer Untersuchung von verschiedenen hochdispersen Kieselsäuren war die Frage nach der röntgenografischen Teilchengrößenbestimmung zu behandeln. Die mit monochromatisierten Röntgenstrahlen unter Verwendung eines Counting-Rate-Computers angefertigten Diffraktometeraufnahmen (Bild 1) zeigen, daß im wesentlichen nur mehr oder minder geringe Unterschiede in der Halbwertsbreite des Haupthalos vorlagen. Da mit diesen Angaben keine vernünftigen Aussagen über die tatsächlichen Teilchengrößen zu erhalten waren, schien es angebracht, mit allen Proben Kleinwinkelbeugungsuntersuchungen durchzuführen.

Für die Herstellung der Aufnahmen wurde an einem Quarzplankristall monochromatisierte, durch eine Tantalblende fein ausgeblendete Molybdänstrahlung ver-

wandt (Bild 2). Sie fiel auf eine im Mittelpunkt eines Goniometers befindliche justierte Probe und lieferte das Beugungsbild auf einem im Abstand von 21,5 cm befindlichen fotografischen Film. Der Primärstrahl fänger aus Silberblech von 0,5 mm Dicke befand sich 30 mm vor dem Film. Der Primärstrahl wies eine Länge von 15 mm und eine Halbwertsbreite von 0,2 mm auf. Der kleinste noch beobachtbare Streuwinkel betrug etwa 4 Winkelminuten, so daß die Anordnung ein Auflösungsvermögen von 600 Å besaß.

Die Belichtungszeiten wurden so gewählt, daß die Schwärzungen für die Intensitäten im Maximum der Momentenkurve nie den Wert 0,8 überschritten. Sie lagen damit im linearen Teil der Schwärzungskurve des verwendeten Agfa-Gevaert-Zahnfilmes (Ultra Rapid L).

Die Auswertung der ersten Aufnahmen mit dem Aerosil Standard¹⁾ erlaubte einen direkten Vergleich mit den entsprechenden, aus elektronenmikroskopischen Daten ermittelten Werten. So wurden aus den elektronenmikroskopischen Messungen ein massenmäßig mittlerer Teilchenradius von $\bar{x} = 82 \text{ Å}$ und eine Polydispersität von $g = 0,68$ ermittelt. Die Kleinwinkelbeugung lieferte hierfür gut übereinstimmende Werte mit $\bar{x} = 69 \text{ Å}$ und mit $g = 0,71$. Bild 3 gibt das elektronenmikroskopische Bild der verwendeten Probe wieder.

In den Bildern 4 und 5 werden die Kleinwinkelbeugungsaufnahmen und die dazugehörigen Fotometer- und Momentenkurven von zwei sich stark unterscheidenden Kieselsäuren gezeigt.

Die Vergrößerungen der Aufnahmen und der Fotometerkurve stimmen überein. Bei den unsymmetrischen

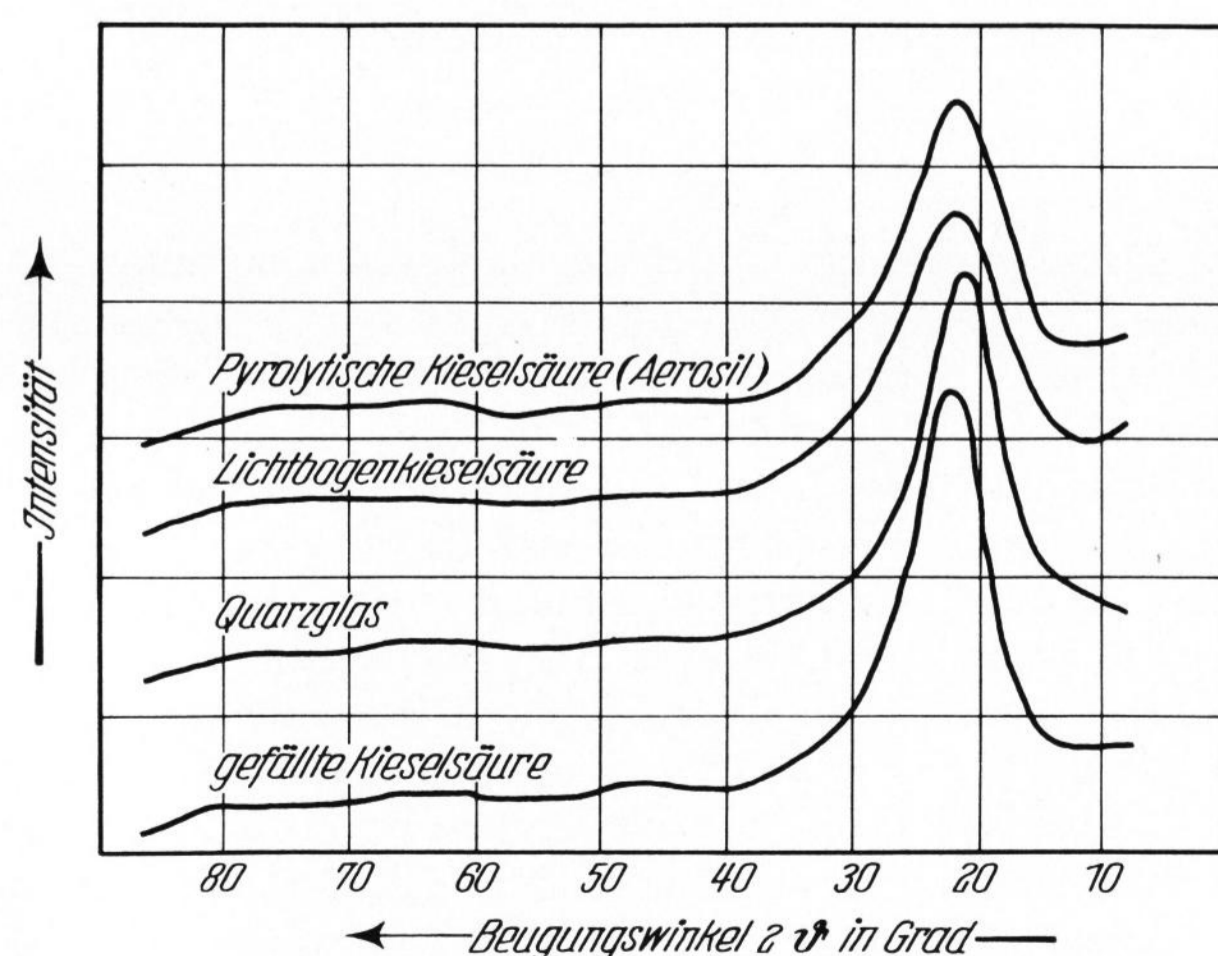


Bild 1. Normale Beugung an unterschiedlich hergestellten amorphen Kieselsäuren.

¹⁾ Handelsname einer von der Degussa hergestellten feinteiligen Kieselsäure mit glasartigem Charakter.

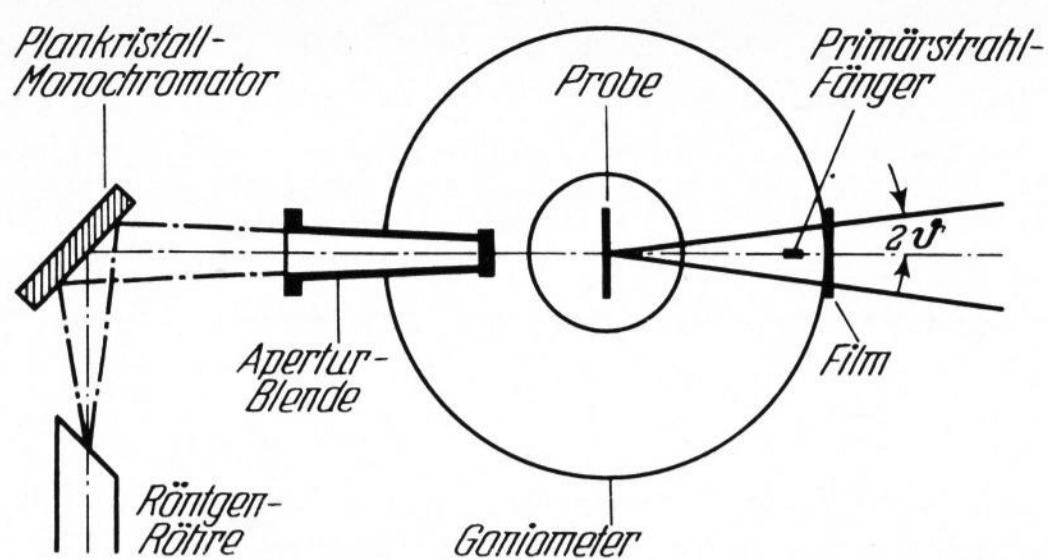


Bild 2. Schematische Darstellung der Kleinwinkelbeugung.

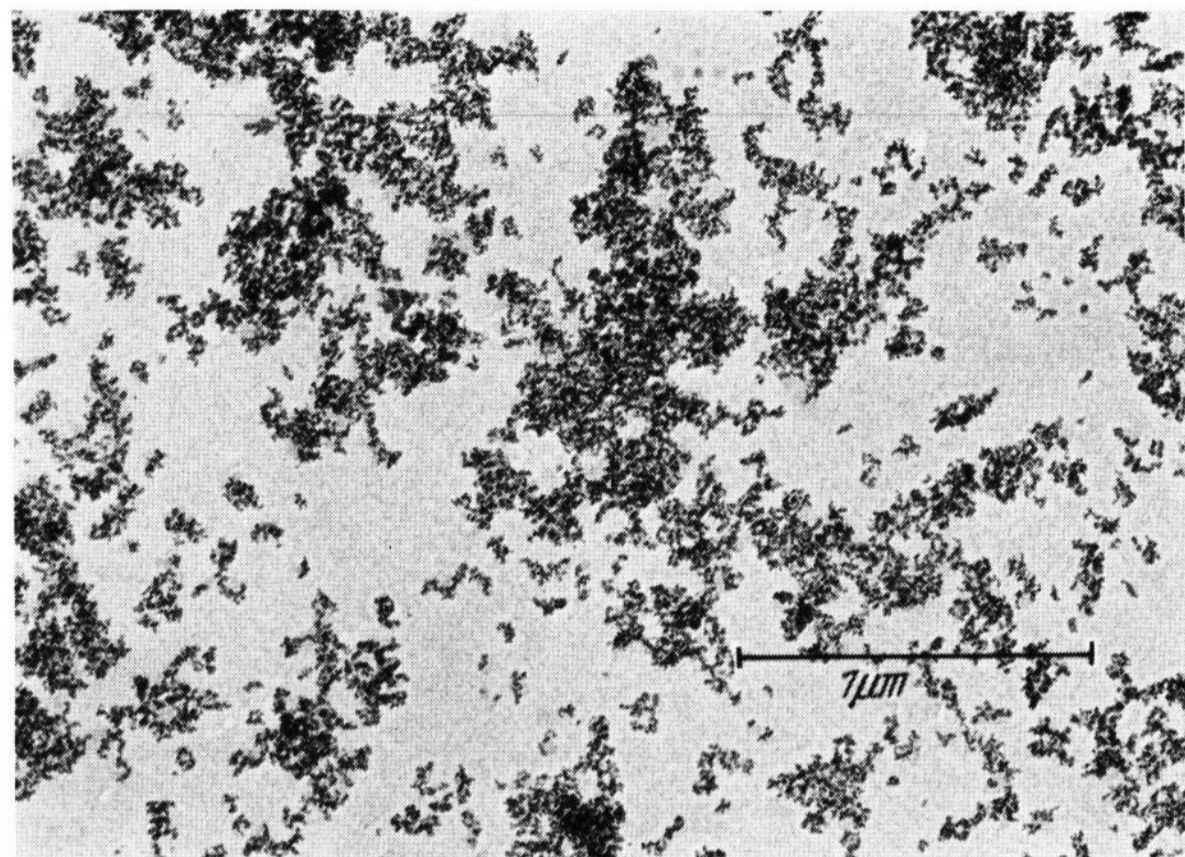


Bild 3. Aerosil-Standard, ungetempert.
(Elektronenmikroskopische Aufnahme.)
(Vergr. 25 000fach).

Aufnahmen, die eine Registrierung von Intensitäten bei kleineren Winkeln gestatten, können die Primärstrahl-schwerpunkte wegen der symmetrischen Streuung aus den beiderseitigen gleichen Intensitätswerten ermittelt werden. Die Auswertung der Aufnahmen erfolgt nach dem von MOTZKUS [2] angegebenen Verfahren. Es werden auch hier die dort verwandten Bezeichnungen benutzt. Zunächst wird aus dem Beugungswinkel θ die Variable

$$u = \frac{2\pi \cdot 2 \cdot \sin \theta}{\lambda} \quad (1)$$

gebildet. Die Beugungsintensitäten werden mit u^2 multipliziert und gegen u aufgetragen. Aus der so gebildeten



Kleinwinkel-aufnahme

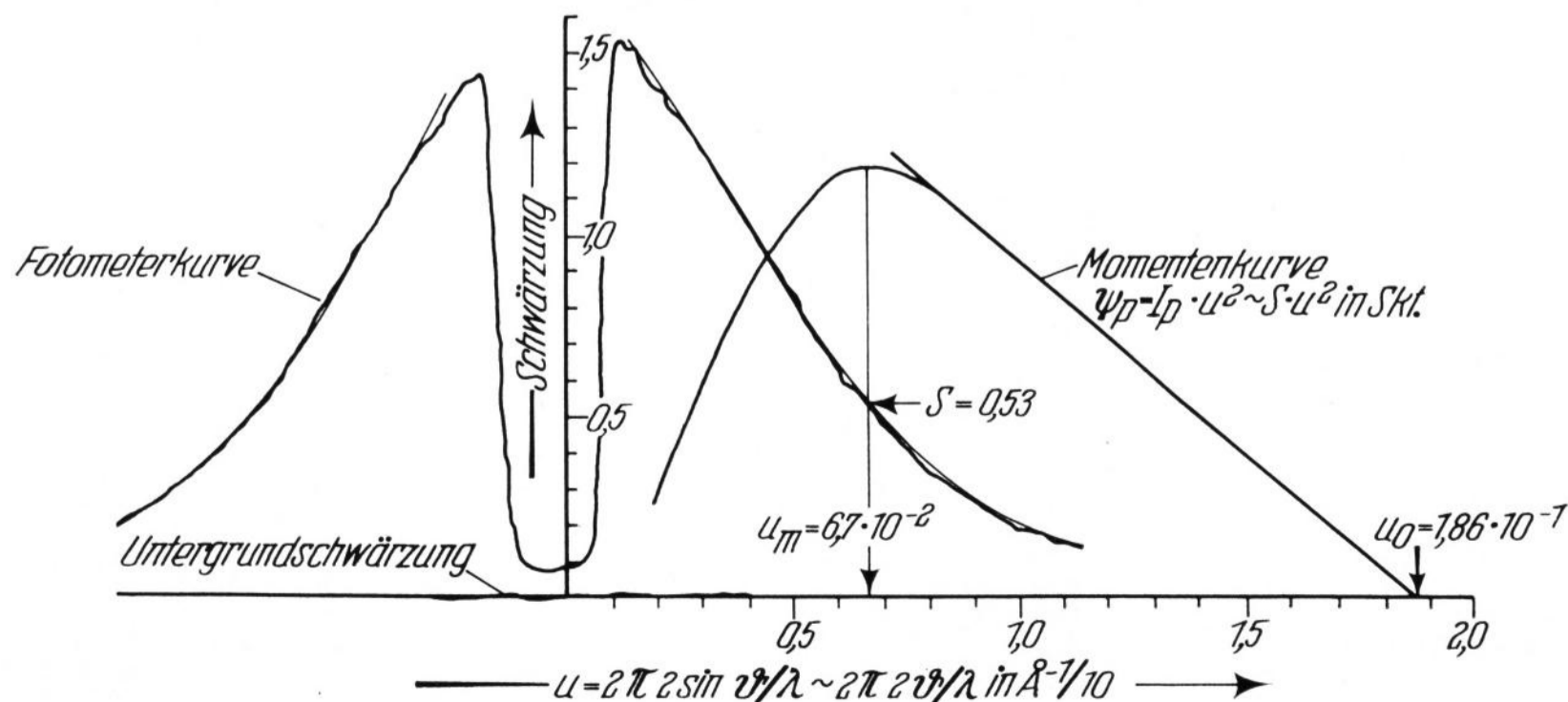


Bild 5. Kleinwinkelbeugungsaufnahme von Kieselgel mit Auswertungskurven.
(Vergrößerung beim Fotometrieren 50:1.)

Momentenkurve werden die Abszisse u_m des Maximalwertes von $(I \cdot u^2)$ und der Schnittpunkt u_0 der Wendetangente der Momentenkurve mit der Abszisse entnommen. Die Polydispersität wird nach der Beziehung:

$$g = \sqrt{\frac{M - 2,1}{9,6 - 2M}} \quad (2)$$

in der $M = \frac{u_0}{u_m}$ ist, berechnet. Den massenmäßig mittleren Teilchenradius \bar{x} erhält man aus der Beziehung:

$$\bar{x} = \frac{0,93}{u_m} \cdot \frac{9,6 - 2M}{\sqrt{7,5 - M}} \quad (3)$$

Die genannten Formeln dürfen aber nur verwendet werden, wie DEXTER und BEEMANN [3] sowie LAMBERT und GUINIER [4] zeigten, wenn man die Vielfachstreuung bei der Kleinwinkelbeugung vernachlässigen kann. Das ist dann der Fall, wenn das Verhältnis aus dem Massenstreuoeffizienten μ_s und dem Massenabsorptionskoeffizienten μ/ρ kleiner als 1 ist. Der letzte Koeffizient kann aus den Werten der Internationalen Tabellen [5] berechnet werden. Es ist $\mu/\rho = 3,76 \frac{\text{cm}^2}{\text{g}}$. Der Massenstreuoeffizient μ_s ergibt sich nach MOTZKUS [2] zu

$$\mu_s = 0,0108 \cdot \lambda^2 \cdot \rho \cdot \bar{x} \frac{\text{cm}^2}{\text{g}} \quad (4)$$

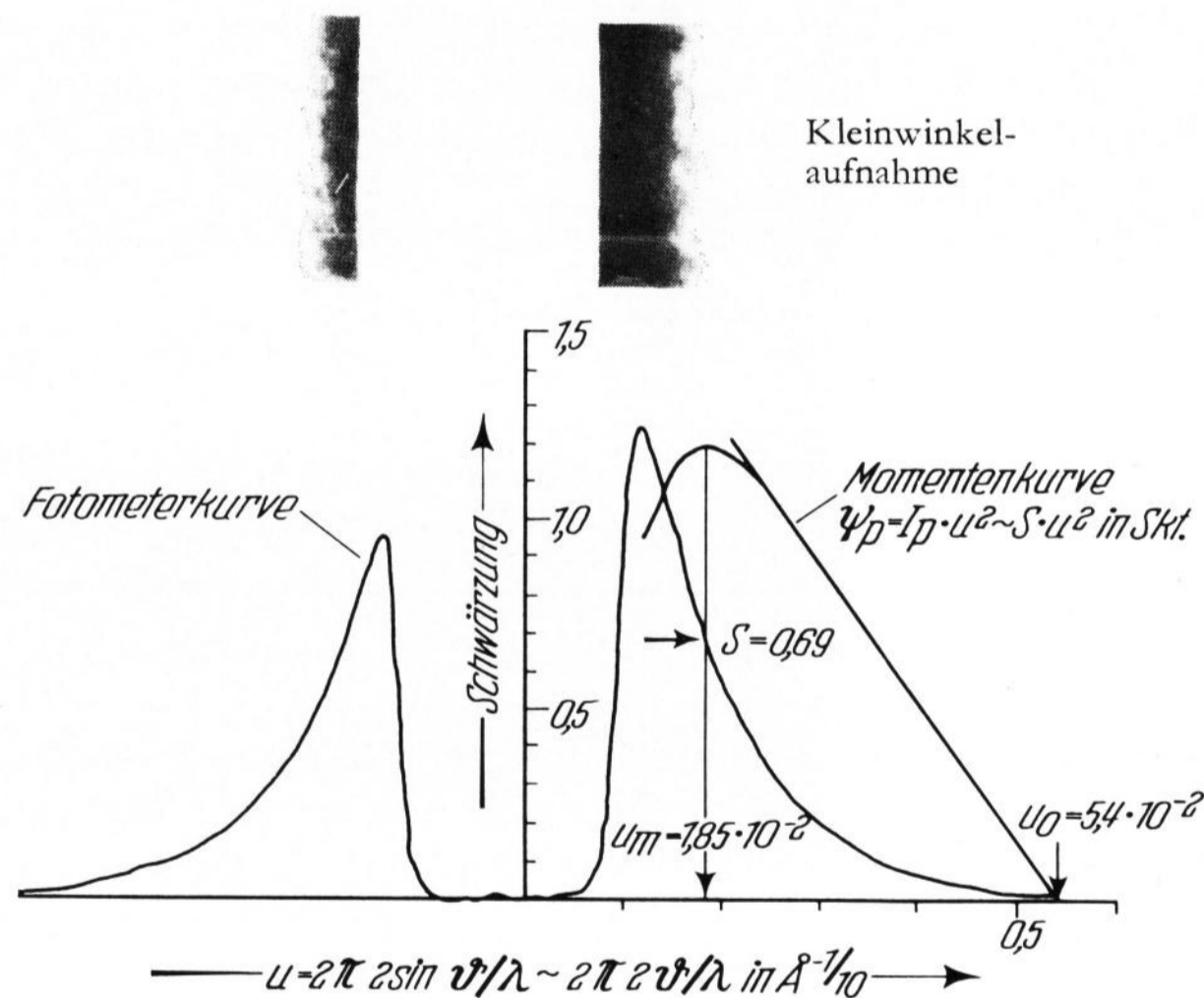


Bild 4. Kleinwinkelbeugungsaufnahme von Aerosil AE 130 mit Auswertungskurven.
(Vergrößerung beim Fotometrieren 100:1.)

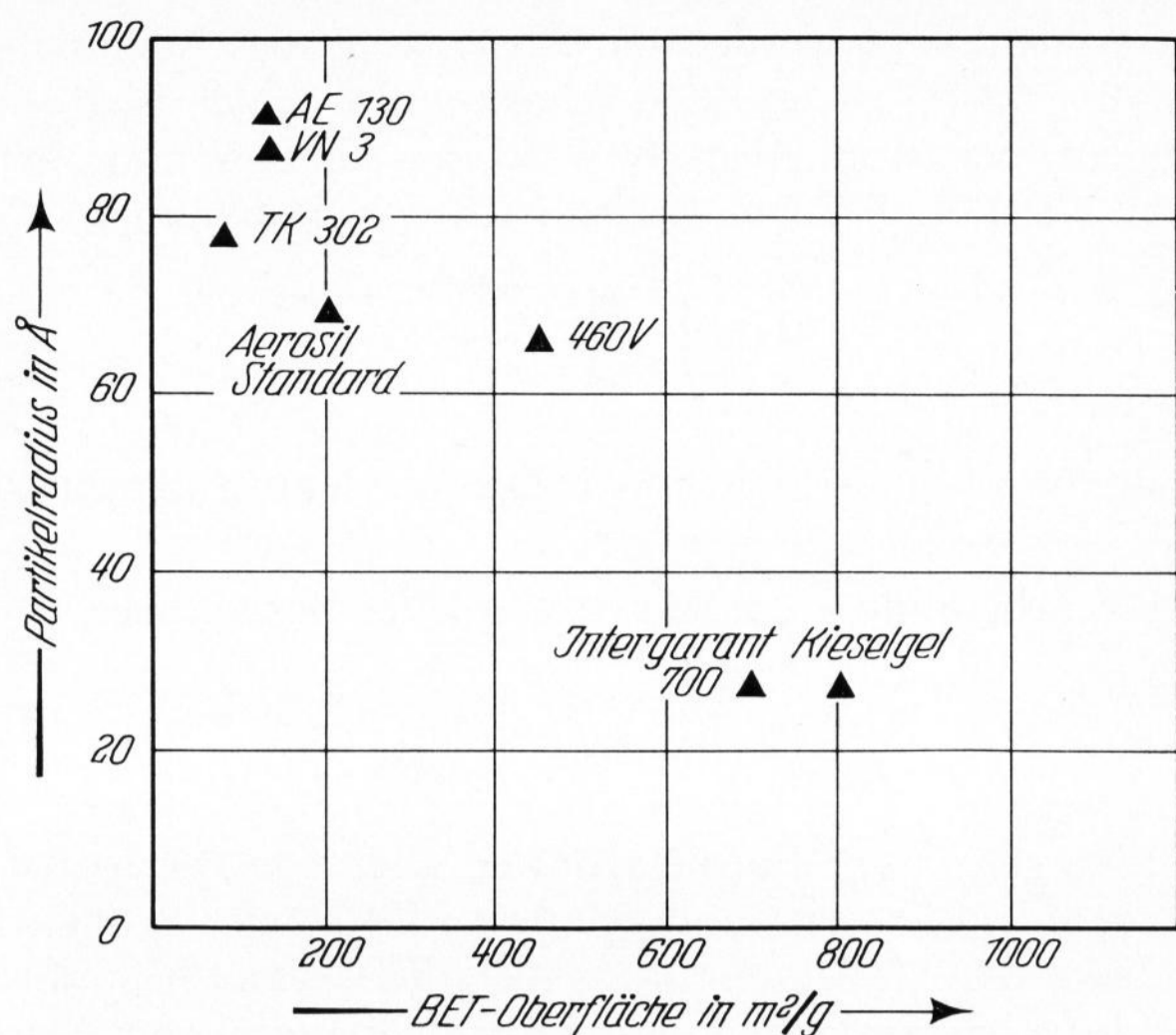


Bild 6. Der massenmäßig mittlere Teilchenradius als Funktion der spezifischen Oberfläche.

Im ungünstigsten Fall, also beim größten massenmäßig mittleren Teilchenradius \bar{x} des Aerosils 130, errechnet sich für Molybdänstrahlung ($\lambda = 0,71 \text{ \AA}$) mit einer Dichte von $2,2 \text{ g/cm}^3$ und mit $\bar{x} = 91 \text{ \AA}$ der Wert $\mu_s = 1,09 \text{ cm}^2/\text{g}$. In den vorliegenden Fällen ist damit $\frac{\mu_s}{\mu/\rho}$ sicher kleiner als 1 [6].

Die ermittelten Werte müssen noch wegen der Flüssigkeitstreuung, die bei gepreßten Tabletten neben der reinen Partikelstreuung auftritt, korrigiert werden. Diese Korrektur geschieht nach zwei von JOERCHEL [7] angegebenen Beziehungen:

$$M_{\text{kor.}} = M_{\text{exp.}} \left(1 + \frac{\epsilon^{(3)}}{4} (1 - 2g^2) \right), \quad (5)$$

$$\mu_{\text{kor.}} = \mu_{\text{exp.}} \left(\frac{1}{1 + \frac{\epsilon^{(3)}}{3} (1 + 2g^2)} \right). \quad (6)$$

Als wesentliche Größe geht hier die Packungsdichte, das Verhältnis aus dem Raumgewicht der Probe und dem spezifischen Gewicht der verwendeten polydispersen Kieselsäuren, ein. Die Probendicke wird mit der Mikrometerschraube bestimmt. Aus den Abmessungen und dem Gewicht ist das Raumgewicht zu berechnen. Das spezifische Gewicht der Kieselsäuren wird in einer besonderen Apparatur an evakuierten Proben pyknometrisch mit Tetrachlorkohlenstoff bestimmt. Der für $20 \text{ }^\circ\text{C}$ erhaltene Dichtewert beträgt $\rho = 2,20 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$.

Von sieben verschiedenen Proben, bei denen die spezifische Oberfläche bekannt war, wurden nach dem eben beschriebenen Verfahren die massenmäßig mittleren Teilchenradien ermittelt. In Bild 6 sind die Verhältnisse aufgetragen. Sehr deutlich läßt sich der allgemeine Zusammenhang zwischen der Teilchengröße und der spezifischen Oberfläche entnehmen.

HOSEMANN und BAGCHI [1] haben gezeigt, daß man im Falle kleiner Polydispersität g die spezifische Oberfläche des Stoffes nach der Beziehung:

$$\frac{O}{V} = \frac{3\alpha\epsilon^{(3)}}{\bar{x}} \cdot \frac{1 - g^2}{1 - 2g^2} \quad (7)$$

aus der Polydispersität g , dem massenmäßig mittleren Teilchenradius \bar{x} und der Packungsdichte $\epsilon^{(3)}$ berechnen kann.

Niedrige Polydispersität weist von den untersuchten Kieselsäuren nur die Probe Intergarant 700 auf. Hier betragen $g = 0,34$; $\bar{x} = 28 \text{ \AA}$, $\epsilon^{(3)} = 0,314$ und $\alpha = 1$ wie für kugelförmige Teilchen. Für $\frac{O}{V}$ erhält man $388 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$, und mit dem Raumgewicht von $0,69 \text{ g/cm}^3$ folgt eine spezifische Oberfläche von $560 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$. Nach der BET-Methode beträgt der entsprechende Wert $700 \text{ m}^2/\text{g}$. Die Übereinstimmung ist recht befriedigend, wenn man bedenkt, daß z. B. die mittels des Elektronenmikroskops bestimmten spezifischen Oberflächen bei sehr feinteiligen Stoffen kleiner als die nach der BET-Methode erhaltenen ausfallen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde auch das Kieselglas Suprasil mit der Kleinwinkelmethode untersucht. Selbst bei sehr langen Belichtungszeiten konnte keine Kleinwinkelstreuung beobachtet werden. Dieses Ergebnis weist darauf hin, daß das Kieselglas nicht aus Teilchen mit Radien kleiner als 600 \AA besteht, zwischen denen die Elektronendichte absinkt oder gar zu Null wird. Bei den gepreßten hochdispersen Kieselsäuren dagegen liegen separate Teilchen vor, die bei der normalen Röntgenstrahlbeugung praktisch gleiche Beugungsdiagramme wie das Kieselglas geben.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß man endgültige Aussagen über den Aufbau von nichtkristallinen festen Stoffen auf Grund von Röntgenstrahluntersuchungen nur machen kann, wenn sowohl die normale Beugung als auch die Kleinwinkelbeugung in die Betrachtung einbezogen werden.

Herrn GEBAUER vom Institut für physikalische Chemie der Zentralforschung der Degussa in Wolfgang danken die Autoren für die elektronenmikroskopische Aufnahme.

Literatur

- [1] HOSEMANN, R. und BAGCHI, S. N.: Direct analysis at diffraction by matter. Amsterdam: North Holl. Publ. Comp. 1962.
- [2] MOTZKUS, F.: Untersuchung kolloider Systeme auf Partikelgröße und Polydispersität mit Hilfe der Röntgenkleinwinkelstreuung. Diss. Berlin 1958.
- [3] DEXTER, D. L. und BEEMANN, W. W.: Diffuse Kleinwinkel-Mehrfachstreuung von Röntgenstrahlen. (Orig. engl.) Phys. Rev. **76** (1949) S. 1782—1786.
- [4] LAMBERT, M. und GUINIER, A.: Über die Verbreiterung eines Röntgenstrahlenbündels beim Durchgang durch einen heterogenen Stoff. (Orig. franz.) J. Phys. Radium **17** (1956) S. 420—425.
- [5] O. Verf.: International tables for x-ray crystallography.
- [6] BRADACZEK, H., PLIETH, K. und SCHÜLLER, K.: Einfluß der Vielfachstreuung bei der Kleinwinkelbeugung an Aerosil. Glastechn. Ber. **42** (1969) (in Vorbereitung).
- [7] JOERCHEL, D.: Beugungsspektroskopie polydisperser Systeme. 1. Mitt. Interferenztheorie eines Haufwerks globulärer Partikel. Z. Naturforschg. **12a** (1957) S. 123 bis 140. 2. Mitt. Experimenteller Teil und Auswertung. Z. Naturforschg. **12a** (1957) S. 200—212. (48352)