

men nicht mit den experimentellen Werten überein. Hingegen gibt das Modell II befriedigende Werte für  $\delta V_0$ . Es zeigt zudem, daß die Polydispersität der Micelle nicht zu unterschätzen ist.

#### References

- 1) Graber, E., J. Lang et R. Zana, Kolloid-Z. u. Z. Polymere **238**, 470 (1970).
- 2) Eigen, M. et De Maeyer, Technique of Organic Chemistry, Vol. 8, partie 2, Ed. Lewis, Friess et Weissberger (New York 1963).
- 3) Jaycock, M. et R. Ottewill, Int.-Cong. Surface Activity, Bruxelles (Septembre 1964).
- 4) Kresheck, G., E. Hamori, G. Davenport et H. Scheraga, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 246 (1966).
- 5) Nakagawa, T., H. Inoué, H. Jizomoto et K. Horincho, Kolloid-Z. u. Z. Polymere **229**, 159 (1969).
- 6) Zana, R. et J. Lang, Comptes Rendus Acad. Sci. (Paris), **266**, 1347 (1968).
- 7) Grindley, J. et C. Bury, J. Chem. Soc. **131**, 679 (1929).
- 8) Davies, D. et C. Bury, J. Chem. Soc. **132**, 2263 (1930).
- 9) Hutchinson, E., A. Inaba et L. Bailey, Z. Phys. Chem. (Frankfurt), **5**, 344 (1955).
- 10) Davies, J. et E. Rideal, Interfacial Phenomena (New York 1961).
- 11) Shinoda, K., T. Nakagawa, B. Tamamushi et T. Isemura, Colloidal Surfactants (New York 1963).
- 12) Reiss-Husson, F. et V. Luzzati, J. Phys. Chem. **68**, 3504 (1964).
- 13) Hoeve, C. et C. Benson, J. Phys. Chem. **61**, 1149 (1957).
- 14) Andreae, J., P. Edmonds et J. McKellar, Acustica **15**, 74 (1965).
- 15) Tamm, K., Handbuch der Physik, Akustik **1**, Ed. S. Flügge (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1961).
- 16) Tartar, H., J. Coll. Sci. **14**, 115 (1959).
- 17) Corkill, J., J. Goodman et T. Walter, Trans. Far. Soc. **63**, 768 (1967).
- 18) Scheraga, H., Ann. N. Y. Acad. Sci. **125**, 253 (1965).
- 19) Poland, D. et H. Scheraga, J. Phys. Chem. **69**, 2431 (1965).

Adresse des auteurs:

Dr. Graber et al.

C.N.R.S. Centre de Recherches sur les Macromolécules  
6 rue Boussingault, F-67 Strasbourg (France)

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

## Anordnung und Orientierung kationischer Tenside auf Silicatoberflächen

### III. Paraffinartige Strukturen bei *n*-Alkylammonium-Schichtsilicaten mit mittlerer Schichtladung (Vermiculite)

Von G. Lagaly und Armin Weiss

Mit 6 Abbildungen in 10 Einzeldarstellungen und 3 Tabellen

(Eingegangen am 4. Dezember 1969)

Für das Studium von langkettigen Verbindungen an Phasengrenzflächen sind die *n*-Alkylammoniumderivate der glimmerartigen Schichtsilicate mit einer Schichtladung von 0.55 bis 0.75 (Vermiculite) besonders interessant. Bei diesen Verbindungen steht nämlich jedem *n*-Alkylammoniumion eine Fläche von 33–45 Å<sup>2</sup> zur Verfügung, die wesentlich größer ist als der Platzbedarf senkrecht stehender unverzweigter Alkylketten in Monoschichten (19–25 Å<sup>2</sup>), aber bei großer Kettenlänge nicht mehr für eine flache Lagerung der Ionen auf der Silicatschicht ausreicht. Die Untersuchung der Alkylammonium-Vermiculite sollte zeigen, wie die Alkylketten in solchen Fällen an Festkörpergrenzflächen angeordnet sein können.

Über *n*-Alkylammonium-Vermiculite wurde in vielen Arbeiten berichtet. Die Ergebnisse erscheinen auf den ersten Blick widerspruchs-

voll. Soweit jedoch Vermiculite aus den gleichen einheitlichen Lagerstätten untersucht wurden, stimmen die Ergebnisse innerhalb der Fehlergrenze überein. Dies deutet darauf hin, daß sich die Vermiculite der verschiedenen Lagerstätten stärker unterscheiden, als bisher angenommen wurde.

Nach unseren Untersuchungen lassen sich die Vermiculite auf Grund der Schichtabstände der *n*-Alkylammoniumderivate in drei Gruppen einteilen (Abb. 1):

1. Der Schichtabstand nimmt im Mittel linear mit der Zahl der Kohlenstoffatome (= *n<sub>c</sub>*) in der Alkylkette zu. Bei ganz regelmäßiger Zunahme beobachtet man eine Alternation, indem die Schichtabstandsänderungen beim Übergang von einer Alkylkette mit gerader C-Atomzahl in eine solche mit ungerader Zahl und umgekehrt verschieden sind. Die (001)-Serien sind streng integral.

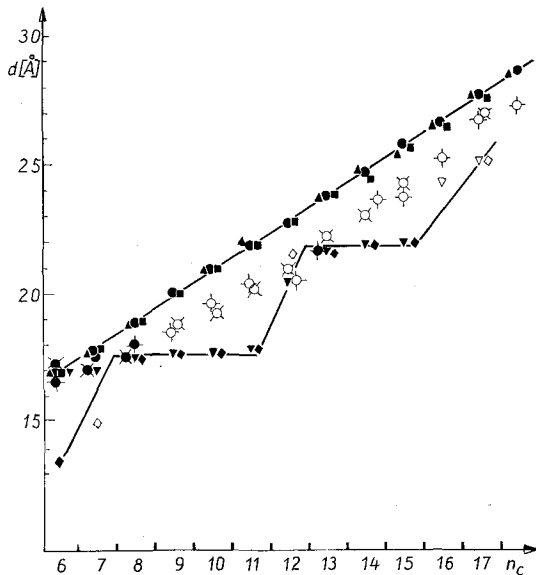


Abb. 1. Änderung des Schichtabstandes von  $n$ -Alkylammonium-Vermiculiten mit der Zahl  $n_C$  der Kohlenstoffatome in der Alkylkette. Fundorte der Vermiculite: ● Texas Mines Magnesit, Ll. Co, Texas, ■ Batavit, Kropfmühl, Passau, ▲ USA, Sample 5, ◆ USA, Sample 6, ○ USA, Sample 8, ▼ Beni-Buxera, ◆ Young River, Australien (Ausgefüllte Zeichen zeigen integrale, nichtausgefüllte nichtintegrale (001)-Serien an)

2. Der Schichtabstand ändert sich weitgehend unregelmäßig mit  $n_C$ . Bei fast allen Werten von  $n_C$  treten nichtintegrale (001)-Serien auf.

3. Der Schichtabstand ist in bestimmten Bereichen, nämlich zwischen 17 und 18 Å und zwischen 20 und 22 Å über einige Werte von  $n_C$  konstant und nimmt erst bei größerer Kettenlänge linear mit  $n_C$  zu. Im Bereich der konstanten Schichtabstände und bei großer Kettenlänge werden integrale (001)-Serien beobachtet, im Übergangsbereich treten nichtintegrale (001)-Serien auf.

Zur ersten Gruppe gehören relativ hochgeladene Vermiculite mit einheitlicher Ladungsverteilung wie z. B. Vermiculit v. Carl Moss Ranch, Llano County, Texas; Vermiculit v. Texas Mines Magnesite, Llano County, Texas und Batavit von Kropfmühl, Passau. Bei diesen Vermiculiten ist die Anordnung der  $n$ -Alkylammoniumionen besonders übersichtlich. Die zweite Gruppe umfaßt Vermiculite, bei denen die Ladungsverteilung innerhalb der einzelnen Kristalle weitgehend uneinheitlich ist. Zur dritten Gruppe gehören die niedriger geladenen Vermiculite, bei denen mit kurzen Alkylketten ähnliche Anordnungen wie in den

hochgeladenen Montmorilloniten auftreten (vgl. Teil 4 dieser Arbeit). Sie werden gesondert behandelt.

## 1. Hochgeladene, regelmäßige Vermiculite

### a) Die ideale Anordnung

Der Schichtabstand der hochgeladenen Vermiculite nimmt im allgemeinen um etwa 1.0 Å pro C-Atom in der Kette des Alkylammoniumions zu, wenn über einen größeren Bereich von  $n_C$  gemittelt wird. Als Beispiel sind in Tab. 1 die Schichtabstände des Vermiculits von Carl Moss Ranch, Llano County, Texas angegeben. Hier beträgt die mittlere

Tab. 1. Schichtabstände  $d$  der  $n$ -Alkylammoniumderivate eines hochgeladenen Vermiculits (C. Moss Ranch, Llano County, Texas) in Abhängigkeit von der Zahl  $n_C$  der Kohlenstoffatome in der Alkylkette

$n_C$	$d$ [Å]	$\Delta d$ (gerade $\rightarrow$ ungerade)	$\Delta d$ (ungerade $\rightarrow$ gerade)
6	16,95		
7	17,80	0,85	
8	18,94		1,14
9	19,74	0,80	
10	20,80		1,06
11	21,70	0,90	
12	22,81		1,11
13	23,63	0,82	
14	24,76		1,13
15	25,61	0,85	
16	26,76		1,15
Mittelwert		$0,84 \pm 0,04$	$1,12 \pm 0,03$

Zunahme 0,98 Å pro C-Atom. Die genaue Betrachtung zeigt allerdings, daß der Schichtabstand um 0,84 Å steigt, wenn eine  $n$ -Alkylkette mit einer geraden Zahl von Kohlenstoffatomen in eine solche mit einer ungeraden Zahl übergeht, und um 1,12 Å beim Übergang von einer geradzahligem Kette in eine ungeradzahligem. Aus diesen experimentellen Daten läßt sich ein einfaches Modell für die Anordnung der  $n$ -Alkylammoniumionen im Schichtzwischenraum ableiten. Unter der Annahme, daß die Alkylketten gestreckt sind (trans-trans-Konformation), bedeutet die mittlere Zunahme des Schicht-

abstandes von etwa  $1,0 \text{ \AA}$  pro  $\text{CH}_2$ -Gruppe, daß die Ketten zur Silicatschicht geneigt sind (Abb. 2). Bei senkrecht stehenden Ketten müßte die mittlere Zunahme gleich der Projektion der C-C-Bindung auf die Längsachse der gestreckten Kette, nämlich  $1,26 \text{ \AA}$ , sein. Aus der beobachteten Schichtabstandszunahme pro  $\text{CH}_2$ -Gruppe ( $= \Delta d$ )

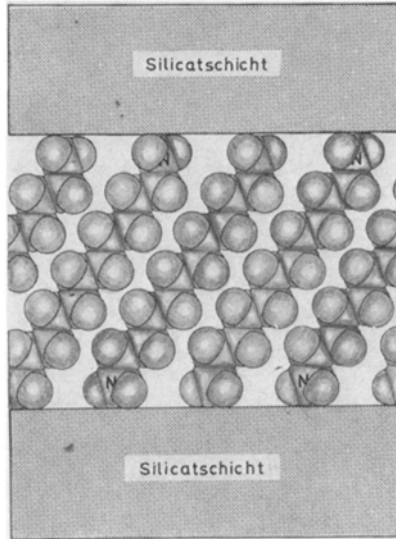


Abb. 2. Anordnung der  $n$ -Alkylammoniumionen im Schichtzwischenraum von  $n$ -Alkylammonium-Vermiculiten

läßt sich der Winkel  $\alpha$  zwischen den Längsachsen der Alkylketten und der Silicatschicht nach der Gleichung berechnen:

$$\sin \alpha = \frac{\Delta d}{1,26} \quad [1]$$

Im Falle des Vermiculits von der Carl Moss Ranch berechnet man einen Neigungswinkel von  $\alpha = 51^\circ$ . Bei dieser Neigung läßt sich die Alternation des Schichtabstandes am einfachsten deuten, wenn man annimmt, daß die Alkylketten in der Ebene der Kohlenstoffatome geneigt sind, wie es in Abb. 3 dargestellt ist. Im Modell wurde zur Vereinfachung angenommen, daß  $\alpha = 55^\circ$  ist. Für  $\alpha = 55^\circ$  stehen die Bindungen N-C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> usw. senkrecht zur Silicatschicht, während die Bindungen C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> usw. einen Winkel von etwa  $110-90 = 20^\circ$  mit der Silicatschicht bilden. Der Schichtabstand nimmt daher von  $n_C$  (geradzahlig) auf  $n_C + 1$  (ungeradzahlig) ( $\equiv \Delta d_{g/u}$ ) um eine volle Bindungslänge ( $1,54 \text{ \AA}$ ), von  $n_C'$  (ungeradzahlig) auf  $n_C' + 1$  (geradzahlig) ( $\equiv \Delta d_{u/g}$ ) dagegen nur um  $1,54 \cdot \sin 20^\circ = 0,53 \text{ \AA}$  (Abb. 3a) zu.

Andere Verhältnisse treten auf, wenn die Methylengruppen in die *van-der-Waals*-Dicke der Silicatschicht eintauchen. Wegen der sterischen Hinderung durch die letzte Methylengruppe können sie bei ungeradzahigen Ketten tiefer eintauchen als für geradzahlige. Das hat zur Folge, daß die Alternation im Schichtabstand geringer wird. Tauchen sie z. B. für  $n_C =$  ungeradzahlig um  $t = 0,5 \text{ \AA}$  tiefer ein als für  $n_C =$  geradzahlig, verschwindet die Alternation völlig (Abb. 3b). Tauchen sie noch tiefer ein, ändert die Alternation das Vorzeichen (Abb. 3c).

Setzt man die Länge N-C  $\approx C_n - C_{n+1}$ , so ergibt sich der Schichtabstand für  $n_C =$  geradzahlig (Abb. 4) aus:

$$\Delta d_{(g/u)} = 6,6 + x_N \dots 0 + n_C \cdot 1,26 \cdot \sin \alpha + (x_{\text{CH}_3} \dots 0) \quad [2]$$

und für  $n_C' =$  ungeradzahlig ( $n_C' = n_C \pm 1$ )

$$\Delta d_{(u/g)} = 6,6 + x_N \dots 0 + n_C' \cdot 1,26 \sin \alpha + 0,88 \cos \alpha + (x_{\text{CH}_3} \dots 0) \quad [3]$$

Die Änderung des Schichtabstandes von  $n_C =$  geradzahlig auf  $n_C' =$  ungeradzahlig ist

$$\Delta d_{(g/u)} = 1,26 \sin \alpha + 0,88 \cos \alpha$$

und von  $n_C' =$  ungeradzahlig auf  $n_C =$  geradzahlig:

$$\Delta d_{(u/g)} = 1,26 \sin \alpha - 0,88 \cos \alpha$$

Damit ergibt sich die Alternation zu:

$$\Delta d_{(g/u)} - \Delta d_{(u/g)} = 2 \cdot 0,88 \cdot \cos \alpha \quad [4]$$

Tauchen die Endgruppen von ungeradzahigen Ketten nun  $t \text{ \AA}$  tiefer in die *van-der-Waals*-Dicke der Silicatschicht ein als von geradzahigen Ketten, so ändert sich der Wert der Alternation. Während sich der Schichtabstand für geradzahlige Ketten wie oben nach Gl. [2] berechnet, ergibt sich bei ungeradzahiger Kette nach Gl. [3a]:

$$d_{(u/g)} = 6,6 + x_N \dots 0 + n_C \cdot 1,26 \cdot \sin \alpha + 0,88 \cos \alpha + (x_{\text{CH}_3} \dots 0 - t) \quad [3a]$$

Die Alternation hat dann den Wert:

$$\Delta d_{(g/u)} - \Delta d_{(u/g)} = 2 \cdot 0,88 \cdot \cos \alpha - 2t \quad [5]$$

Im speziellen Fall des Vermiculits von der Carl Moss Ranch beträgt die Alternation  $-0,3 \text{ \AA}$ . Aus Gl. [5] berechnet man, daß die Methylengruppen bei ungeradzahigen Ketten um  $0,7 \text{ \AA}$  tiefer eintauchen als bei geradzahigen.

Aus den beobachteten Schichtabständen kann auch die Länge  $x_N \dots 0 + x_{\text{CH}_3} \dots 0$  entnommen werden. Bei geradzahigen Ketten beträgt sie  $4,5 \text{ \AA}$  und bei ungeradzahigen  $3,8 \text{ \AA}$ . Daraus ergibt sich  $x_{\text{CH}_3} \dots 0$ , wenn für  $x_N \dots 0$  in erster Näherung  $1,2 \text{ \AA}$  eingesetzt wird. Dieser Wert wird durch *Fourier*-Projektionen an  $n$ -Hexylammonium-Batavit (1) gestützt.

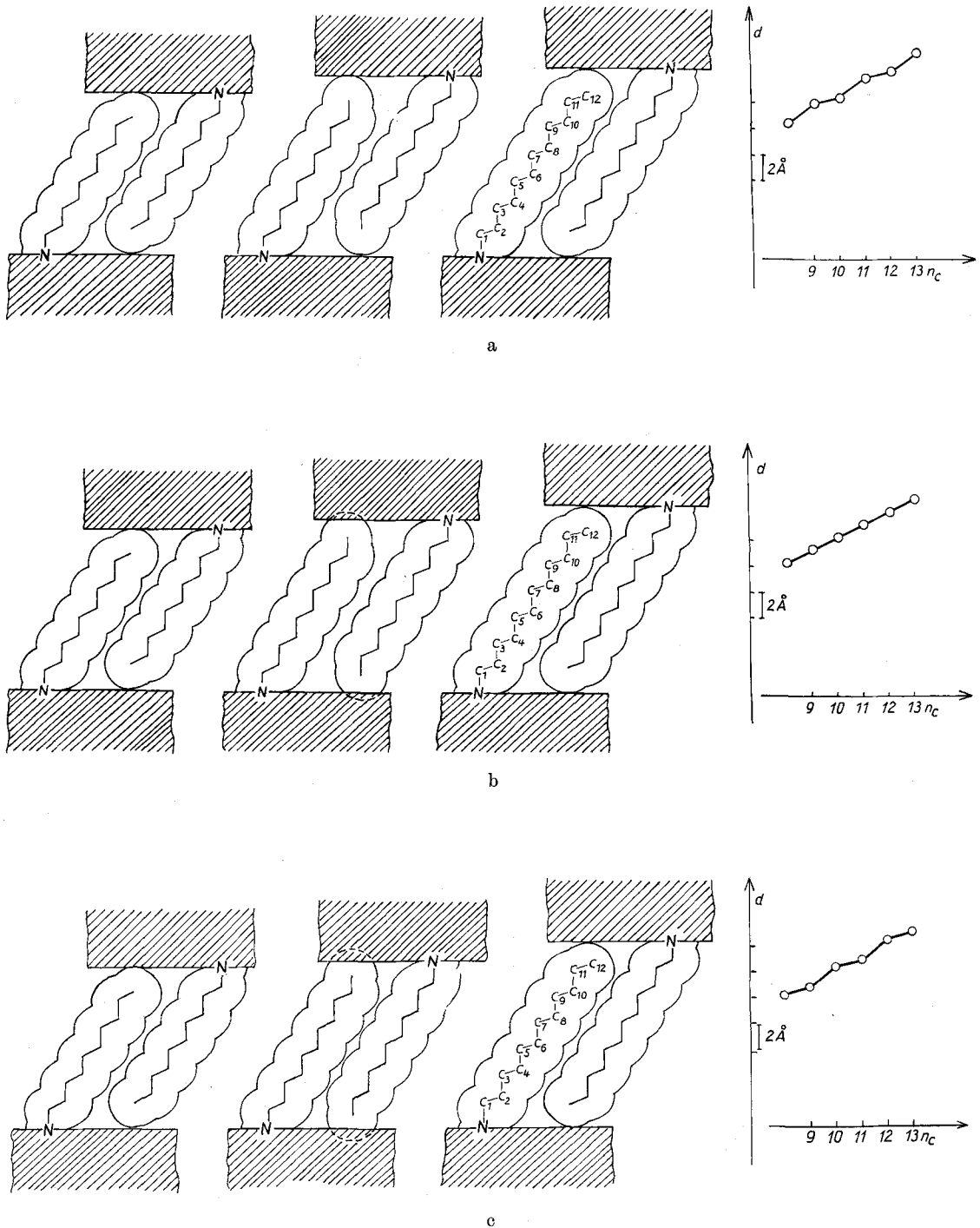


Abb. 3. Abhängigkeit der Alternation im Schichtabstand von der Eintauchtiefe der endständigen Methylgruppe in die „van-der-Waals-Dicke“ der Silicatschichten (Neigungswinkel der Ketten zur Silicatschicht  $55^\circ$ ). a) die endständigen Methylgruppen tauchen nicht ein; der Schichtabstand nimmt um  $1,54 \text{ \AA}$  zu, wenn eine geradzahlige Kette in eine ungeradzahlige übergeht und um  $0,53 \text{ \AA}$ , wenn eine ungeradzahlige in eine geradzahlige übergeht. b) die endständigen Methylgruppen tauchen bei ungeradzahligen Ketten um  $0,5 \text{ \AA}$  tiefer ein als bei geradzahligen. Die Alternation verschwindet. c) die endständigen Methylgruppen tauchen bei ungeradzahligen Ketten um mehr als  $0,5 \text{ \AA}$  tiefer ein als bei geradzahligen Ketten; die Alternation ist umgekehrt wie in a)

Ähnliche Werte sind auch in der Literatur angegeben: 1,3 Å von *Brindley* (2) und 1,4 Å von *Goupta* (3). Mit  $x_{N...O} = 1,2$  Å wird  $x_{CH_3...O} = 3,3$  bzw. 2,6 Å. Wenn die Zahl der Kohlenstoffatome in der Kette gerade ist, tauchen die Methylendgruppen nur wenig ein [maximal ist  $x_{CH_3...O} = 3,4$  Å (4)]. Bei ungeradzahligter Kette tauchen sie dagegen weitgehend ein (minimal ist  $x_{CH_3...O} = 2,1$  Å).

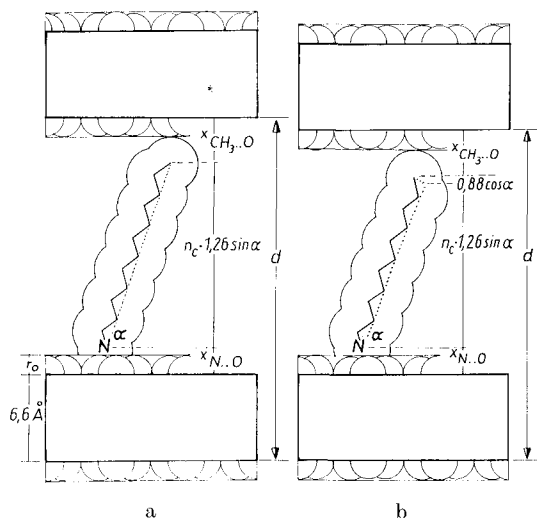


Abb. 4. Modell zur Berechnung des Schichtabstandes von  $n$ -Alkylammonium-Vermiculiten. a) bei Alkylketten mit einer geraden Zahl von Kohlenstoffatomen, b) bei Alkylketten mit einer ungeraden Zahl von Kohlenstoffatomen

#### b) Abweichung von der idealen Anordnung

Eine über den ganzen Bereich hinweg regelmäßige Alternation setzt voraus, daß die Eintauchtiefe der endständigen Methylgruppen von der Kettenlänge unabhängig ist. Dies ist der Fall, wenn die Bewegung der Silicatschicht bei der Schichtaufweitung nicht in Richtung der Schichtnormalen, sondern entlang der  $c$ -Achse erfolgt. Dann liegen die Schwerpunkte der Sauerstoffsechseringe immer so übereinander, daß die Endgruppen gleich tief eintauchen können. Erfolgt die Aufweitung in Richtung der Schichtnormalen, können Unregelmäßigkeiten im Gang der Schichtabstände auftreten. In der Tat nehmen bei mehreren Vermiculiten die Schichtabstände etwas weniger regelmäßig mit der Zahl der Kohlenstoffatome in der Alkylkette zu. Die Abweichungen können aber noch eine andere Ursache haben. Unabhängig vom absoluten Betrag, um den die Silicatschichten bei den verschiedenen Abständen gegeneinander verschoben sind, kön-

nen sich die Kettenenden durch eine Änderung der Konformation an die Silicatschichten adaptieren. Der Energieverlust durch die Abweichung von der strengen trans-trans-Konformation sollte hier durch den Gewinn an *van-der-Waals*-Energie bzw. Wasserstoffbrückenbindungsenergie der  $NH_3$ -Gruppen kompensiert werden. Schließlich ist noch ein weiterer Punkt zu berücksichtigen. In den bisherigen Betrachtungen wurde angenommen, daß die ebenen trans-Ketten in der Ebene der Kohlenstoff-Atome geneigt sind, wie es z. B. Abb. 3 zeigt. Die Ebene der Kohlenstoff-Atome der Kette bildet einen rechten Winkel mit der Silicatschicht. Sind die Ketten aber so geneigt, daß die Ebenen der Kohlenstoffatome den Neigungswinkel  $\alpha$  mit der Silicatschicht bilden, dann verschwindet die Alternation. Sind nun im Schichtzwischenraum die Ketten zwar alle in gleiche Richtung geneigt, aber die Ebenen der Kohlenstoffatome nicht parallel zueinander, wird die Alternation dem Absolutwert nach geringer und unregelmäßig. Die Schichtabstände hängen dann in komplizierter Weise von der Kettenlänge, dem Neigungswinkel  $\alpha$ , der Orientierung der Kettenebenen und der Neigung der  $c$ -Achse zur Silicatschicht ab. Der Einfluß all dieser Faktoren ist bei den hochgeladenen Vermiculiten im allgemeinen gering. Die Abweichungen vom streng regelmäßigen Gang betragen nur wenige Zehntel Å. Das Modell der schrägliegenden gestreckten Alkylketten ist daher bei der Mehrzahl der hochgeladenen Vermiculite befriedigend.

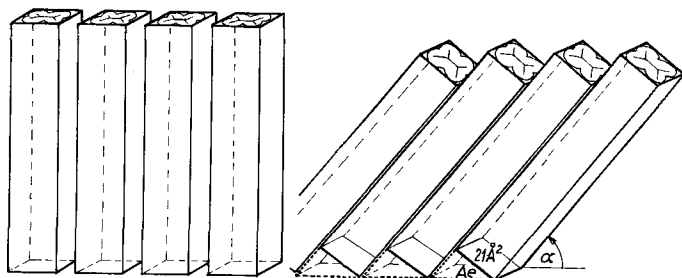
#### c) Die Raumerfüllung im Schichtzwischenraum der hochgeladenen $n$ -Alkylammonium-Vermiculite

Aufgrund der regelmäßigen Schichtabstandsänderung hochgeladener  $n$ -Alkylammonium-Vermiculite sollte man vermuten, daß die Raumerfüllung besonders gut ist. Jedem einwertigen Kation steht auf der Silicatschicht eine bestimmte Fläche zur Verfügung. Sind die Kationen in einer monomolekularen Schicht angeordnet, ist diese Fläche gleich der Äquivalentfläche. Bei den hochgeladenen Vermiculiten beträgt sie 33 bis 38 Å<sup>2</sup>.

Die Alkylketten können als prismatische Säulen mit einer Querschnittsfläche von 19 Å<sup>2</sup> betrachtet werden. Dieser Wert läßt sich direkt aus den Strukturen der langkettigen Alkylverbindungen ableiten. Da in diesen die Ketten ineinander verzahnt sind, kann man für dicht gepackte, aber nicht in-

einander verzahnte Ketten mit einem etwas höheren Platzbedarf von 20–21 Å<sup>2</sup> rechnen.

Da bei senkrecht stehenden, vereinfacht als prismatische Säulen betrachteten Ketten die Grundfläche nur 20–21 Å<sup>2</sup> beträgt, stehen die Ketten nicht dicht (Abb. 5). Eine dichte Packung könnte nur dann erreicht werden, wenn die Ketten geneigt sind. Daher sollten solche Neigungswinkel bevorzugt werden, bei denen die Standfläche der prismatischen



thylengruppe auf die Sauerstoffatome der Silicatschicht, so daß sich auch aus diesem Grund strenge ebene trans-trans-Ketten nicht wesentlich stärker neigen können. Bei weniger regelmäßigen Anordnungen kann der kleinere Neigungswinkel durch die mehr oder weniger starke Verdrehung der Ebenen der Kohlenstoffatome der trans-trans-Ketten gegeneinander bedingt werden. In diesem Fall können nur die NH<sub>3</sub>-Gruppen der Ketten,

Abb. 5. Raumerfüllung der *n*-Alkylammoniumionen in den *n*-Alkylammonium-Vermiculiten. a) Die als prismatische Säulen dargestellten Alkylketten stehen senkrecht zu den Silicatschichten; die Packung der Ketten ist locker. b) durch Neigung der Alkylketten in eine Richtung wird die Packung dichter

Säulen gerade gleich der Äquivalentfläche wird. In diesem Fall müßte  $\sin \alpha = 21/A_e$  sein und  $\alpha$  zwischen 34 und 40° liegen.

Derartige kleine Neigungswinkel wurden aber experimentell bisher nicht gefunden. Im allgemeinen liegen die Winkel zwischen 50 und 60°.

Bei der Ableitung des Neigungswinkels wurde angenommen, daß sich die Alkylketten in jedem beliebigen Winkel zur Silicatschicht einstellen können. Diese Annahme ist jedoch unberechtigt, wenn der Wasserstoffbrückenbindung zwischen den NH<sub>3</sub>-Gruppen und den Sauerstoffatomen der Silicatschicht eine besondere Bedeutung zukommt (1). Die Ausbildung solcher Bindungen ist besonders begünstigt, wenn die Stickstoffatome senkrecht über den Zentren der Sauerstoffsechseringe sitzen. Dann können drei gleich lange Wasserstoffbrückenbindungen zu drei der sechs Sauerstoffatome eines Sauerstoffsechseringes ausgebildet werden (4). Die Bildung der Wasserstoffbrückenbindungen ist durch die Verkürzung des N–H–O-Abstandes von 3,1–3,2 Å (aus den Ionenradien für Koordinationszahl 12 berechnet) auf 2,8–2,9 Å bewiesen (1). Bei dieser Anordnung ist dann die Längsachse in einem Winkel von 55° zur Silicatschicht geneigt. Die beobachteten Neigungswinkel zwischen 50 und 60° können demnach eine Folge der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Ammoniumgruppen und den Sauerstoffatomen der Silicatschicht sein. Zudem stößt bei  $\alpha \approx 55^\circ$  die  $\beta$ -ständige Me-

die in der Ebene der Kohlenstoffatome geneigt sind, drei gleich lange Wasserstoffbrückenbindungen zur Silicatschicht ausbilden.

Bei der bisherigen Diskussion wurde angenommen, daß die Alkylketten weitgehend die ebene trans-trans-Konformation ( $T_\infty$ ) haben. Es kann jedoch nicht mit voller Sicherheit ausgeschlossen werden, daß in den *n*-Alkylammonium-Vermiculiten auch andere Konformationen auftreten. So ließe sich der Gang der Schichtabstände mit der Zahl der Kohlenstoffatome in der Alkylkette zwanglos durch gauche-trans-Konformationen wie  $(TG)_\infty$  (Symmetrie  $D_3$ ) oder  $(TG TG')_\infty$  (Symmetrie  $C_{2h}$ ) erklären (Abb. 6). Die potentielle Energie der gauche-Bindungen enthaltenden Ketten ist immer höher als die der all-trans-Ketten. Im allgemeinen rechnet man (5, 6) für eine gauche-trans-Konformation  $TG$  mit einer Energie von 0,6 kcal/mol und für eine  $GG$ -Kombination mit 1,0–2,6 kcal/mol gegenüber  $TT$ . Daraus läßt sich ableiten, daß z. B. eine gauche-trans-Decylkette mit der Konformation  $GTGTGTG$  um etwa  $4 \cdot 0,6 = 2,4$  kcal/mol energiereicher ist als die all-trans-Kette. Dieser Wert kann nur als Anhaltspunkt betrachtet werden. Wie Scott und Scheraga (6) gezeigt haben, hängen die Energieunterschiede merklich von den Diederwinkeln, den C–C–C-Winkeln (111–113°) in den Ketten und von der Kettenlänge ab.

Man sieht jedoch, daß zur Stabilisierung von gauche-trans-Formen z. B. bei Decyl-

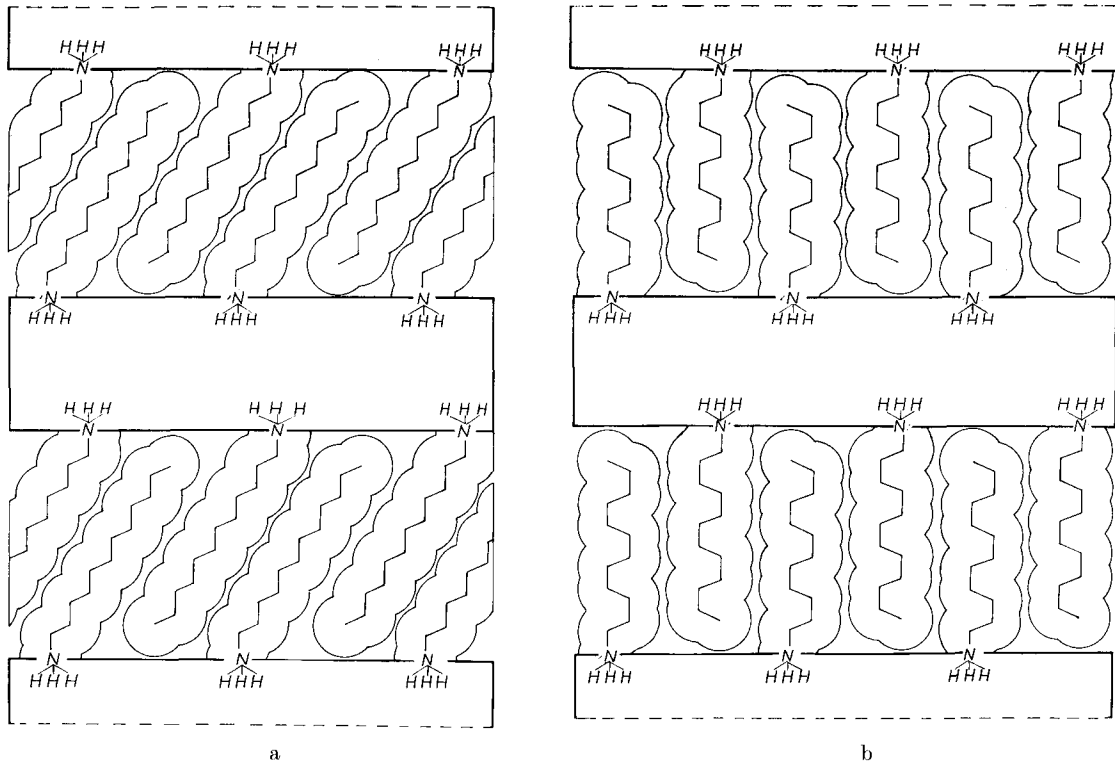


Abb. 6. Unterschiedliche Konformationen von Alkylketten im Schichtzwischenraum der *n*-Alkylammonium-Vermiculite. a) trans-trans-Konformation (*TT*-Konformationen, Symmetrie  $D_{2h}$ ). b) cis-trans-Konformationen (*TG*-Konformationen). (Zur Vereinfachung ist die ebene Kette gezeichnet, in Wirklichkeit sind die Ketten geschraubt, Symmetrie  $D_3$  oder  $C_{2h}$ )

ammoniumionen eine Energie von etwa 2 kcal notwendig ist, die unter Umständen durch die besondere Art der Fixierung der Ketten zwischen den starren Silicatschichten und durch *van-der-Waals*-Wechselwirkungen zwischen den Ketten und den Silicatschichten und zwischen den Silicatschichten aufgebracht werden könnte.

## 2. Vermiculite mit uneinheitlicher Ladungsverteilung

Vermiculite, die nach dem Eintausch von *n*-Alkylammoniumionen eine streng integrale (001)-Serie bis zu hohen Ordnungen aufweisen, können als einheitlich bezeichnet werden. Diese Bezeichnung bezieht sich darauf, daß die Anordnung der Alkylketten und damit der Abstand zwischen den Silicatschichten in allen Schichtzwischenräumen eines Kristalls gleich ist. Bei vielen Vermiculiten trifft dies jedoch nicht zu.

Wenn die Ladungsdichte der einzelnen Schichten nicht gleich oder innerhalb der Schichten ungleichmäßig ist, kann die Zahl

der Zwischenschichtkationen von Schichtzwischenraum zu Schichtzwischenraum variieren. Überschreitet der Unterschied bestimmte Grenzen, wird die Anordnung der *n*-Alkylammoniumionen in den einzelnen Schichtzwischenräumen unterschiedlich. Dies hat unterschiedliche Abstände der Silicatschichten zur Folge. Die Identitätsperiode ist nicht von Schichtzwischenraum zu Schichtzwischenraum konstant, sondern schwankt zwischen bestimmten Werten. Röntgenographisch macht sich dies dadurch bemerkbar, daß die Zahl der beobachtbaren (001)-Interferenzen abnimmt, bestimmte (001)-Interferenzen verbreitert werden und ihre Folge nichtintegral wird.

Als Beispiel sei ein (gemahlener) Vermiculit von Südafrika aufgeführt. Nach dem Eintausch der *n*-Alkylammoniumionen sind jeweils nur einige wenige (001)-Reflexe erkennbar (Tab. 2), die eine nichtintegrale Reihe bilden. Da in solchen Fällen der Abstand zwischen aufeinanderfolgenden Silicatschichten nicht konstant ist, kann der Schichtabstand nicht genau angegeben werden. Der

Tab. 2. Schichtabstände der *n*-Alkylammonium-derivate von Vermiculit von Südafrika nach sorgfältigem Auswaschen mit Methanol oder Äthanol und Trocknen bei 65 °C im Hochvakuum

$n_C$	ausgewertete Ordnungen der (001)-Interferenzen	$d_{001}^*$ Å
10	1.2.6. nicht-integral	19.4 (19,3, 19,6)
12	1.2.6.7. „ „	22.2 (22,0, 22,8)
14	1.2.6.7.8. „ „	23.4 (23,0, 24,2)
16	1.2. „ „	25.4 (24,9, 26,2)
18	1.2.3. „ „	27.8 (26,9, 27,9)

\*) Die angegebenen Werte sind die am häufigsten beobachteten Werte; die Werte in Klammern die Extremwerte.

$d_{(001)}$ -Wert mag dann als Maß für den mittleren „Schichtabstand“ betrachtet werden. Er gibt einen allerdings nicht arithmetischen Mittelwert aus den einzelnen im Kristall vorkommenden Schichtabständen an. Die in Tab. 2 angegebenen  $d_{(001)}$ -Werte sind nicht streng reproduzierbar. Abweichungen bis zu 1 Å treten auf. Dies trifft nicht nur für Präparate aus verschiedenen Eintauschansätzen zu, sondern auch für Präparate aus gleichem Ansatz, die nebeneinander im Hochvakuum getrocknet worden sind. Bei der Untersuchung zahlreicher Präparate hat sich gezeigt, daß bestimmte  $d_{(001)}$ -Werte besonders häufig beobachtet werden. Diese Werte sind in der Tabelle angegeben. Die in den Klammern eingetragenen Werte sind die beobachteten Extremwerte.

Andere Verhältnisse treten auf, wenn die Vermiculite nach dem Eintausch nicht erschöpfend mit Wasser-Äthanol ausgewaschen und nicht im Hochvakuum, sondern über  $P_4O_{10}$  bei etwa 0,1 Torr getrocknet werden. Die Röntgenaufnahmen zeigen dann durchweg scharfe (001)-Interferenzen, die bis zu hohen Ordnungen zu erkennen sind. Die Schichtabstände liegen deutlich höher als bei den im Hochvakuum getrockneten Proben. Von Dodecyl- bis Octadecylammonium-Vermiculit beträgt die mittlere Schichtabstandszunahme 1,03 Å, entsprechend einem Neigungswinkel von 55° (Tab. 3). Präparate mit ähnlichen Röntgendiagrammen werden auch erhalten, wenn sorgfältig ausgewaschene Präparate mit 0,1% alkoholischen Lösungen des betreffenden Amins behandelt und bei Zimmertemperatur über Phosphorpentoxid getrocknet werden. Dies zeigt an, daß die 55°-Struktur durch die Aufnahme von Aminmolekülen in den Schichtzwischenraum stabilisiert wird.

Tab. 3. Schichtabstände der *n*-Alkylammonium-derivate von Vermiculit von Südafrika, wenn das Amin nicht vollständig ausgewaschen wird. (Trocknung bei 65 °C, 0,1 Torr über  $P_4O_{10}$ )

$n_C$	ausgewertete Ordnungen der (001)-Interferenzen	Schichtabstand Å
10	1.2.4.6.7. integral	21,0
11	1.2.6.7. „	22,0
12	1.2.4.7.8. „	22,8
13	1.2.7.8. „	23,9
14	1.2.7.8. „	24,9
15	1.2.7.8. „	26,0
16	1.2.3.5.7.8. „	26,9
18	1.2.3.4.5.8.9. „	29,0

Die Stabilisierung durch Aufnahme von neutralen Aminmolekülen ist offensichtlich. Bei unterschiedlicher Kationendichte können in den Schichtzwischenräumen mit hoher Dichte regelmäßige paraffinartige Anordnungen ausgebildet werden. In den Schichtzwischenräumen mit niedriger Kationendichte treten weitgehend unregelmäßige paraffinartige oder andersartige Anordnungen, z. B. nahezu flach liegende Ketten, auf, die andere Schichtabstände als die paraffinartigen haben. Durch die Erhöhung der Moleküldichte im Schichtzwischenraum bei der Aufnahme von neutralen Aminmolekülen bilden sich auch hier paraffinartige Strukturen aus. Durch die höhere Ordnung nehmen Zahl und Schärfe der jetzt streng integralen (001)-Serien zu. Es bildet sich die 55°-Form, die wegen der besonderen geometrischen Verhältnisse energetisch begünstigt ist.

Zur Stabilisierung der 55°-Struktur genügen auch geringe Mengen von Wasser. Nach gravimetrischen Untersuchungen sind dazu etwa 1 Gew.-% Wasser notwendig. Die 55°-Struktur bricht zusammen und die kleineren Schichtabstände treten auf, wenn etwa  $\frac{3}{4}$  dieses Wassers im Hochvakuum entfernt wird. Die Wirkung geringer Mengen von  $H_2O$  ist weniger klar. Wahrscheinlich decken die aufgenommenen  $H_2O$ -Moleküle die Silicatschichten ab und drängen die Alkylketten von der Silicatschicht weg, so daß notwendigerweise die paraffinartigen Strukturen entstehen.

#### Zusammenfassung

In den *n*-Alkylammonium-Derivaten der glimmerartigen Schichtsilicate mit einer Schichtladung von 0,55-0,75 Ladungen/(Si, Al) $_2O_{10}$ -Einheit steht jedem *n*-Alkylammoniumion auf der inneren Silicatoberfläche eine Fläche von 33-45 Å<sup>2</sup> zur Verfügung. Diese Fläche ist deutlich größer als der Platzbedarf senkrecht stehender Alkylketten. Schichtabstandsmessungen zei-



gen, daß in diesem Fall die Ketten in Winkeln von 50 bis 60 °C zur Silicatschicht geneigt sind. Die Anordnung kann je nach Art des Vermiculits mehr oder weniger regelmäßig sein.

#### Summary

In the *n*-alkylammonium derivatives of mica-type layer silicates with a layer charge of 0,55–0,75 eq/(Si, Al)<sub>4</sub>O<sub>10</sub> unit, each *n*-alkylammonium ion occupies an area of 33–45 Å<sup>2</sup> on the internal surfaces. Since this area is larger than the cross section of the alkyl chains, the chains are tilted against the silicate layers with angles between 50 and 60°. The arrangement can be more or less regular, depending on the vermiculites.

#### Literatur

- 1) Weiss, A., Chem. Ber. **91**, 487 (1958).
- 2) Brindley, G. W., Clay Minerals **6**, 91 (1965).
- 3) Johns, W. D. and P. K. Sen Gupta, Amer. Min. **52**, 1706 (1967).
- 4) Lagaly, G. und A. Weiss, Kolloid-Z. u. Z. Polymere **237**, 364–366 (1970).
- 5) Snyder, R. G., J. Chem. Phys. **47**, 1316 (1967).
- 6) Scott, R. A. and H. A. Scheraga, J. Chem. Phys. **44**, 3054 (1966).

Anschrift der Verfasser:

Prof. Dr. Armin Weiss und Dr. Gerhard Lagaly  
Institut für Anorgan. Chemie der Universität  
8000 München-2, Meiserstr. 1

*From the Dow Chemical Company, Physical Research Laboratory, Midland, Michigan 48640 (U.S.A.)*

## Heterogeneous polymer systems\*)

### VI. Influence of molecular weight on the POO-emulsifier activity of SB-block copolymers

By G. E. Molau

With 5 figures and 3 tables

(Received October 12, 1969)

#### Introduction

In preceding papers (1), polymeric oil-in-oil emulsions (POO-emulsions) have been described, and a mechanism for their stabilization by block or graft copolymers (abbrev. BG copolymers) has been proposed. A POO-emulsion consists of immiscible polymer solutions; it can be prepared by dissolving two chemically different polymers (poly-A and poly-B) in a mutual solvent and adding a BG copolymer, poly (A-b-B) or poly (A-g-B), which corresponds in composition to the two homopolymers.

Solutions of chemically different polymers separate usually into two phases (2, 3) because the dissolved homopolymers are incompatible. In the absence of BG copolymer emulsifiers, the resulting two-phase systems are coarse blends which "demix" readily, i. e. which separate into two layers on standing. When BG copolymers of suitable composition and molecular weight are added, the coarse blends are transformed into smooth and uniform looking POO-emulsions which are very stable against demixing and are characterized microscopically by the roundness and uniformity of the dispersed emulsion droplets. In most

systems, well-defined round droplets are not formed unless a BG copolymer is added. Typical drop sizes in stable POO-emulsions range from 1–20 μ; less stable POO-emulsions may have droplets as large as 50 μ in diameter.

The stabilizing action of BG copolymers can be observed under the microscope. On a freshly prepared microscopic slide, the droplets are in rapid motion because the system flows under the weight of the cover slip. In the absence of BG copolymer emulsifiers, irregularly shaped globules are usually observed which merge readily when they collide. When BG copolymer emulsifiers are present, round droplets of quite narrow size distribution are formed, and colliding droplets bounce off each other like colliding billiard balls rather than merging together.

As discussed in detail previously (1) this emulsifying effect of BG copolymers is believed to be a result of interactions between the chains of the BG copolymer emulsifier and the homopolymer chains in a POO-emulsion. In the present paper, data are presented which support this belief, because they show that the emulsifying effect of styrene-butadiene block copolymers is strongly dependent on molecular weight. This should be so if polymer-polymer inter-

\*) Part of a presentation at the Gordon Research Conference on Chemistry at Interfaces, Kimball Union Academy, Meriden, New Hampshire, July 21–26, 1968.