

# 三元系会合物 (液晶) の X-線的研究

佐 藤 均

X-ray Studies of Association Systems (liquid crystal).

Ternäre Mischung von LangketterAlkoholen Seifen und Wasser (flüssiger Kristall). (Phasegleichgewicht und Wechselwirkung über ternäre wäßrige Molekular Assoziation bildende aus Langketteralkoholen, Seifen und Wasser, und Fettsäuren Seifen und Wasser respektive wie NaKaprylat-Dekanol-Wasser, und NaKaprylat-Kaprylsäure-Wasser mit Hilfe der Kleinwinkel-Röntgenaufnahme, Polarisationsmikroskop usw.)

Von Hitoshi Sato

Mit 3 Abbildungen und 1 Tabelle

(Eingegangen am 30 Juni 1976)

## ◇Inhalt:

1. Übersicht 2. Verkürzung 3. Technik, Provenmaterial u. Untersuchungsmethoden 4. Ergebnis der Versuchung 5. Diskussion u. Überlegung 6. Schlußwort (summary) 7. Anmerkung 8. Literaturverzeichnis

## ◇Übersicht

Untersuchungen des Solubilisierungs- und Phasegleichgewichtes über Dreikomponent System von obigen Gesagten, und einige Wechselwirkungen zwischen Paraffinketter n-Alkoholen und wäßrige Mizellar Substanzen wurde mittels hauptsächlich Forschung der Kleinwinkel-Röntgengebiet der Kolloidpartikeln, Polarisationmikroskop Beobachtung durch Gekreuzte Nikol, Ultrazentrifugalfeld und anderen physikalische Hilfsmitteln und sogar chemische Analyse bei 20°C ausgeführt um Dreiecke Phase Diagramm zu ergänzen, reele geometrische Gestalten bezüglich verschiedene Aggregatstufen der Mizellar Substanzen zu beleuchten und schließlich rechnen wichtiger Parametern wie Größe, Netzebeneabstände und Oberflächen Areal der verschiedenen mesomorpher Phasen. Wir bemühen uns zu verklären Beziehungen zwischen Phasen Struktur und stöchiometrische PhasenZusammensetzung, und Wasseraufnahmes Mechanismus der verschiedenen mesomorpher Phasen.

## ◇Gemeinsame Verkürzung: (Verklärung des Zeichens)

Naky: Na-Kaprylat

Dek: n-Dekanol

Hky: Kaprylsäure

Naky/Dek, Dek/Naky : Molenverhältnis der Seife auf Alkohol oder Alkohol auf

dem Na-Kaprylat Seifen.

Verkürzung für Abb. 1: (Längs Bodenlinie  $H_2O-NaKy$ )

AMSC: Alkohol Klumpfseife Ecke

MSSC: Klumpfseife Abtrennungs Konzentration

CMC: Kritische Mizelle Konzentration

2nd CMC: zweitens Kritische Mizelle Konzentration

LAC: Grenze Assoziation Konzentration

E: eine mesomorpher Phase (Klumpfseife)

G: Gelgebiet kristallin und hydrierte NaKaprylat mit Fiberstruktur (Kernseife)

### ◇Technik Probematerial und Untersuchungsmethoden

Mit der Frage der Reindarstellung ist natürlich die Frage nach der chemische Zusammensetzung der Präparate eng verknüpft. Bei Herstellung des Präparates, innige Mischung wurde nur durch Schütteln, Warmbehandlung aber ohne Einfluße von Ultraschallvibrator, ausgeführt. Dabei gewöhnliche Ampullen als zweckmäßigsten Gefäßchen zu Präparatherstellung dienen zu können für Chemikalien Abwaage, Mischung durch Schütteln, Erwärmen, Aufbewahren in Thermostat und eventuell Nachkontrolle des Präparates.

Wir haben also nur Sonderklasse Chemikalie für Probeherstellung und übrige Versuchen gebraucht. Kaprylatseifen wurde auch mit reinigste Fettsäuren und Natriumalkoholat zusammengesetzt und gewäscht sorgfältig mit reinem Ethylalkohol um eventuell Überschuß von Alkali zu vermeiden. Wassergehalt in hergestellte Seifen wurde mit Hilfe von Karl Fischer Titrierungsmethode quantitativ analysierte und nachkontrollte.

Sorche hergestellten Proben bestand zuerst in vollkommige Separation im Hochgeschwindigkeit Zentrifugalfeld bis zu ungefähr 30,000g und 56 Std. Danach Kolloid Proben sind im Kapillarröhren mit ungefähr 1mm Durchmesser, eingeschlossen für Röntgenphotogramm-Aufnahme.

### ◇Um Röntgen Apparat und Röntgen Kamera

Unseres RöntgenAggregat ist ein gewöhnlich Philips Norelco Typ, und darauf wird zwei verschiedene Type Vakuum RöntgenBeugungsapparaturen (Röntgen Kamera) geliegt sind, das eine Kiessig Typ sogenannte Nadelloch Korrimeter Kamera mit Röntgenfilm, das andere Kratky Typ<sup>2)</sup> mit Film oder gekoppelt zu Geiger-Müller Zähler. Wir brauchten zumeist Kiessig Typ Kamera: d. h. Jener für Phaseidentifizierung und Berechnung der Netzebeneabstand der Mizellarsubstanz und dieser für Erhalten des ReflexionsKurven (Intensität  $\log I$  versus  $s^2$ :  $s=2 \sin \theta/\lambda$ ) und bisweilen radial Verteilungsfunktion  $4\pi r^2 D(r)$  versus  $r \text{ \AA}$  der Mizellarlösung z. B. um Flüssigkeit Struktur der 41 Gew% ige Naky Lösung zu beleuchten. (Abb. 3)

Röntgenröhr hat Kupfer Anod mit Ni-Filter und ausgewählte Betriebs-Bedingungen der Röntgenapparat war folgende:

Elektrische Strom: 10 amp, Spannung: 40kV

Bestrahlungsweile für Proben: 10~16 Std.

Innen Kiessig Vakuum RöntgenKamera, Abstand zwischen horizontal liegende Probekapillarröhre und Röntgenfilmen war 212mm.

Außerdem obigen, mikroskopische Beobachtung wurde mit  $200\times$  oder  $300\times$  Vergrößerung durch Gekreuzte Nikol ausgeführt, das auch ermöglichte zumeist Phase Identifizierung befriedigend.

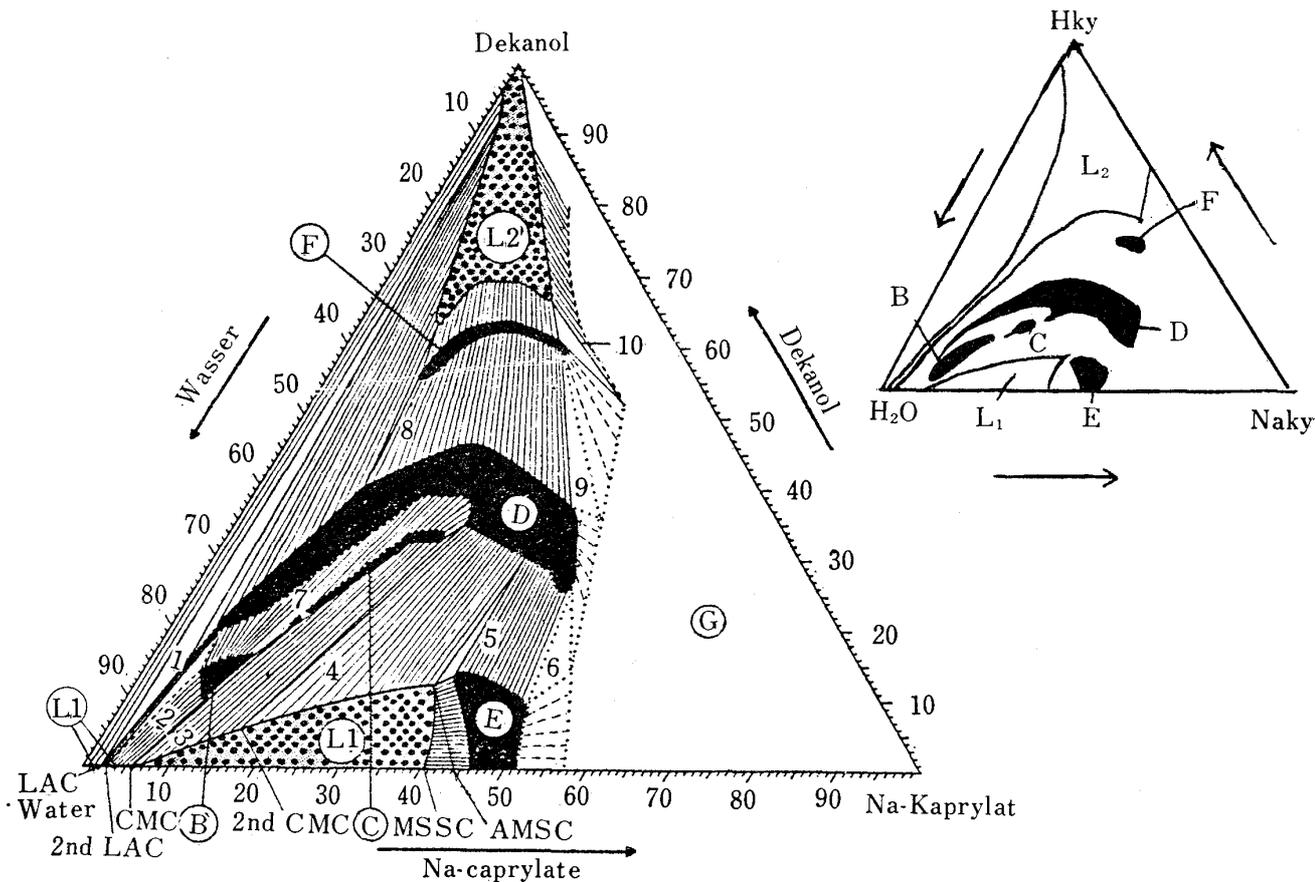


Abb. 1 links: Gleichgewicht PhaseDiagramm für Dreikomponent System Naky-Dek-H<sub>2</sub>O bei 20°C. Die Konzentrationen sind in Gew. % angegeben.

L1: Homogene isotrope Wasserlösungen, L2: Homogene isotrope Dekanol Lösungen  
Homogene mesomorphe Phasen A\*~F (oder B~F)

3Phase Dreiecke: 1~10. Gebieten mit Konodenlinie: 2-Phase Gebiet. rechts oben:

Gleichgewichte PhaseDiagramm für Dreikomponent System Naky-Hky-H<sub>2</sub>O bei 20°C mit Gew% dargestellt.

L1: Homogen isotrope Wasser Lösung, L2: Homogene isotrope Kaprylsäure Lösung

\*Es ist leider noch nicht ausschließlich entgeschieden ob Phase A eigentlich selbständig sei oder sie gehört nur zu Phase D. Aber nach unser Meinung, vielleicht Phase A mag eine "Halbinsel" von Phase D sein.

Die Kaprylatwäßrigelösungen stehen im Gleichgewicht mit fünf mesomorphen Phasen oder Phasenabschnitte. Die Phasenabschnitte sind durch 3 Phasedreiecke getrennt, die von der LAC bzw 2nd LAC, CMC, 2nd CMC und Alkohol Klumpfseife Ecke (AMSC) ausgehen.

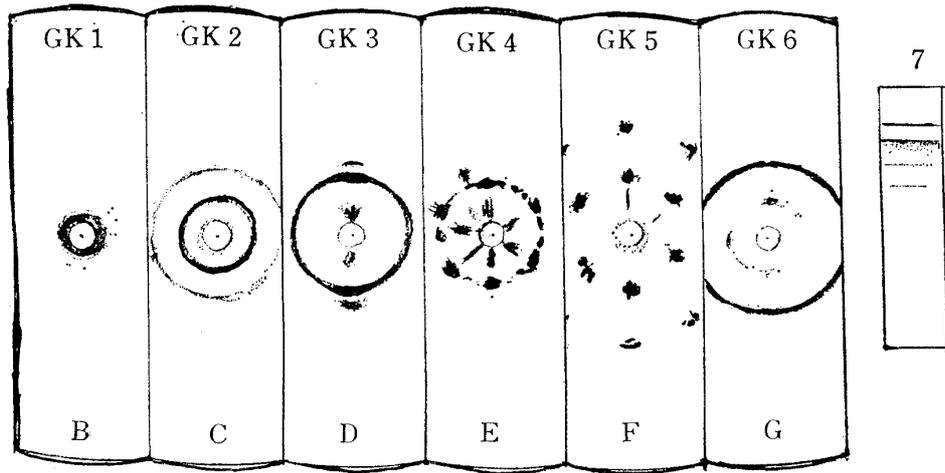


Abb. 2 Qualitative Aussehen des Kleinwinkel-Röntgen Diagramms für verschiedene mesomorpher Phasen mittels Kiessig vakuu Röntgen-Kameras (1~6) und Kratky Kameras (7). Wobei sehen wir es steht im umgekehrt Verhältnis zwischen Diametern der Reflexionsringen (mm) und Netzebene-Abstände ( $d$  Å) der Phasen, weil Kiessig Röntgen-Apparatur gehört zu einem sogenannte "Pin hole" Kamera.

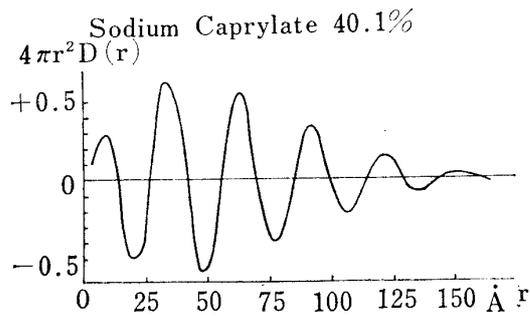


Abb. 3 Radial Verteilungsfunktion von 40%-rige Na. Kaprylat.

Tabelle Einige Werten des Braggsche Raums für drei innerst kristallin Reflexionen von verschiedenen mesomorpher Phasen E, D, F, und Kristallin Gel Phase G.

Phase	Na-Ky Gew %	Dek Gew %	H <sub>2</sub> O Gew %	$d_1$	$d_2$	$d_3$ (Å)
D	40.2	34.7	25.1	30.4	14.9	9.9
D	31.9	41.8	26.3	31.2	15.5	10.2
E	41.0	7.7	51.3	30.1	17.4	15.1
E	47.0	4.0	49.0	27.8	15.9	14.2
E	45.9	6.1	48.0	28.8	16.7	14.7
F	13.0	57.0	30.0	37.3	21.4	18.7
G	23.0	66.0	11.0	23.3	—	—

#### ◇ Ergebnis der Versuchung

Von flüssige Kristallin Phasen, die unter gewissen Bedingungen scheiden sich ab aus hoch konzentrierte wäßrige Assoziations Kolloid Systemen, die sogenannte Klumpfseife entsprechend E-Phase mit ein zweidimensional hexagonal Struktur.

Diese Tatsache wurde schon von McBain und Marsden<sup>9)</sup> in spezifische Fall der Dodecylsulfonsäure-Triethanolamin-Laurat System vorgeschlagen. Sie haben dabei daß die problematische Phasen besteht aus lange Fibern, Zylinder oder Banden, die werden in eine hexagonal Netswerke angeordnet mit eingeschlossene Wasser zwischen Fibern, geschlossen.

Luzzati und seiner Mitarbeitern<sup>1, 7)</sup> neuerlich festgestellt daß Assoziationskolloid von verschiedenen Typen, eingeschlossene Seifen der längere Ketter Fettsäuren (Kohlenstoff Zahl 12~18) bilden Klumpfseifen mit ein zweidimensional hexagonal Struktur und es ermöglichte zu vorstellen ausführliche Berichte um die inneren Struktur und Elementarzelle-Größe der Phasen.

Wir haben um Klumpfseife Bildung von eine Fettsäure Seifen mit etwas kürzere Kette wie Natrium-Kaprylat (Kohlenstoff Zahl entspricht 8) eingehend untersucht.

Nach unsere Vorbereitungsversuchen, eine flüßige kristallin Phase scheidet sich ab bei 20°C aus wäßrigen Seifenlösung, sobald wenn Seifenkonzentration überschritt 40.5% (Gewicht Prozent). Zwischen 46.0 und 51.5 Gew % von Natrium-Kaprylat, diese mesomorpher Phase ist nur homogen. Diese Phase ist beide makroskopische (sie ist ein durchsichtig, fest Gel) und mikroskopische (sie hat eine federähnlich steif ungeschliffene Gewebe) ähnlich mit Klumpfseifen der noch längere Ketter Fettsäuren, und seine KleinwinkelRöntgenBeugungs-Diagramm zeigte sich eine zweidimensional hexagonal Struktur.

Infolgedessen, es scheint für uns sehr gehörig sein zu schließen daß NaKaprylat Klumpfseife hat eine gleichartige innerliche Struktur wie dieselben von noch mehr längere Ketter-Seifen wie zB. Parmitinsäure oder Stearinsäure Seifen.

Diese Folgerung wurde auch mittels von anderen verschiedene physikalische Hilfsmitteln bei uns festgestellt. (Viskosität Messung, Spezifische Volume, elektrische Leitfähigkeit, Lichtstreuung, osmotische Faktor usw.)

Eine allgemeine Eigentümlichkeit der Kleinwinkel RöntgenBeugungsMustern der verschiedene mesomorpher Phase-Seifen beruht auf daß gibt es eine Reihe von zwei bis sieben deutliche Reflexionen erhaltend ebenso wie aus Kristallin Substanzen, in Mitten Teil des Diagramms die entspricht Werte von  $s < 0,1 \text{ \AA}^{-1}$ . Außerhalb von dieser scharfe Reflexionen, es gibt ein oder zwei Reflexion im Gebiet zwischen  $s=0.2$  und  $s=0.33 \text{ \AA}^{-1}$ .<sup>8, 4)</sup>

Wir haben betreffend NaKaprylat Klumpfseife außer eine schwache diffuse Reflexion in die Lage von  $s=1/4.5 \text{ \AA}^{-1}$  (wobei  $s=2 \sin \theta / \lambda$ ,  $\theta$ : Röntgenbeugungswinkel,  $\lambda$ : Wellenlänge der Röntgenstrahlen), noch drei scharfe Reflexionen mit Bragg'sche Räume respektiv 29.95, 15.0 und 13.0 Å in Mitten des RöntgenBeugungs-Diagramms, verzeichnet. Diese Reflexionslagen ändern sich doch nicht so groß innerhalb von homogen Klumpfseife Gebiet. Es ist ja gerade Bedingung für eine zweidimensional hexagonal Partikelanordnung daß das Verhältnis der Bragg'sche

Räume ist von  $1 : 1/\sqrt{3} : 1/\sqrt{4}$  ( $d_1 : d_2 : d_3 \text{Å}$ ), sogenannte "Heilige Zahl" Verhältnis. Beispielweise wenn eine Ebene wird mit Indizes ( $10\bar{1}0$ ,  $11\bar{2}0$ ,  $20\bar{2}0$ ) angegeben, so es bedeutet Elementarzellegröße von zweidimensional hexagonal Zelle ungefähr von  $30\text{Å}$  entzusprechen soll.

Nach experimental Beobachtungen, schließen wir jetzt daß NaKaprylat Klumpfseife hat ebenso gleichartige Struktur wie derselben der noch mehr längere Ketter Seifen mit parallel hexagonal angeordneten Zylinder Aggregate, die sind ja wohl nun bestehet aus radiale orientierend KaprylatIonen mit Kohlenwasserstoffketten gerichtet nach inneren und Karboxylgruppen gerichtet nach äußerlich zu Wasser, die separieren ZylinderAggregaten voneinander.

Die Bedingungen für ZylinderAggregaten bildende aus Paraffinketter Kohlenwasserstoff sind, wie Luzzati und seiner Mitarbeitern<sup>1,7)</sup> schon hinweist, ähnlich mit dieselben in flüssige Kohlenwasserstoff Verbindungen, aber anderseits Aggregaten an und für sich angeordnet sind in solcher Weise daß sie zeigen "Kristallin" Reflexionen auf RöntgenDiagramme. Unser frühere Arbeiten doch beziehen sich nicht nur zwei Komponentensystem wie NaKaprylat-Wasser, sondern auch doch hauptsächlich ternären System NaKaprylat-Dekanol-Wasser, dieser wird als ein ausgezeichnet Modellsystem für große Anzahl von Dreikomponentensystemen bestehend aus ein AssoziationKolloid, eine amphiphilen Verbindung mit zumeist lipophile Beschaffenheit, und Wasser genützen sind.

Dreiecke Diagramm in Abb. 1 zeigt Phase Gleichgewichte von obigen Genannten System bei  $20^\circ\text{C}$  angeboten von P. Ekwall und L. Mandell.

Die Gegenwart der reversibel thermodynamische Gleichgewichte in System, ist vor allem durch die Tatsache daß eine gewissen Mischung des Naky-Dek- $\text{H}_2\text{O}$  Systems ergibt sich gleichartige Phasen mit identische physikalische Eigenschaften und auch stöchiometrische Zusammensetzung trotzdem Probeherstellungsmethode und frühere Historie der Mischung, untergestützt. Dieses DreieckeDiagramm hinweist nun Gegenwart der einige homogene Phase, getrennt durch 2-PhaseGebieten und 3-Phase-Dreiecke Gebieten, einschließend zwei isotrope Lösungen  $L_1$  und  $L_2$ , und wenigstens vier bis fünf verschiedene homologen mesomorpher Phasen (B~F).

Die obigen Gesagten Klumpfseife Gebiet des NaKaprylat-Wasser-Systems liegt auf dem Bodenlinie des DreieckeDiagramms zwischen Kaprylatlösung von 46.0 und 51.5 Gew.%. Durch allmähliche Dekanolverleibung, dieser Klumpfseife Gebiet streckt sich so daß es deckt ganzen Gebiete, die mit Buchstabe E verzeichnet. In dieselben Bereich, mesomorphe Substanz hat eine unveränderliche beide makro- und mikroskopische Eigenschaften und sie ergibt sich auch qualitative gleichartige Aussehen auf RöntgenDiagramme. Unser frühere ausgestellte Ansicht, daß mesomorphe Substanz vorliegend im Gebiet E, hat gleichartige Struktur wie Dekanolfreie Kaprylat-Wasser Klumpfseife, wurde auch durch KleinwinkelRöntgen Untersuchungen festgestellt. Über ganzen Gebiete E, wurde im wesentlich ähnliches

RöntgenbeugungsDiagramm bemerkte und deren Braggsche Räume füllen Bedingungen befriedigend für zweidimensional hexagonal Verhältnis (Siehe Tabelle). Elementarzellegröße der zweidimensional hexagonal Zelle wächst ein bisschen linear an mit Dekanolgehalt. Experimental Data übereinstimmt mit einer plausiblen Annahme daß Dekanolmolekülen sind innerhalb Kaprylatzylinders der Klumpfseife einverleibt, mit Kohlenwasserstoff Ketten gerichtet nach inneren und polar Hydroxylgruppen gerichtet nach äußerlich zu Wasser. Oberhalb des Dreiecke Diagrammes, es gibt eine lange und schmale horizontal liegend homogene Monophasen Gebiet, wo eine mesomorphe Phase bezeichnet Buchstabe mit F, vorliegt. Wie wir schon sahen, es gibt einige Ähnlichkeit beide makro- und mikroskopische Hinsicht zwischen Phase E und F (durchsichtig, steif Gel mit federähnlich und eckig-ungeschliffene Gewebe) und eben gleichartige Aussehen der Reflexion auf Kleinwinkel-RöntgenDiagramme. Nämlich Phase F zeigt sich auch eine hexagonal Symmetrie auf Röntgenbeugungs Diagramme. Wobei fanden wir Phase F ergibt sich eine diffuse Reflexion in die Lage  $s=1/4 \cdot 5\text{\AA}^{-1}$  ( $s=2 \sin \theta/\lambda$ ) und in Mitten Teil des RöntgenDiagramms noch zwei scharfe Reflexionen, deren Braggsche Verhältnis befriedigte diesen Bedingung  $1 : 1/\sqrt{3} : 1/\sqrt{4}$  ( $d_1 : d_2 : d_3\text{\AA}$ ). Während Elementarzellegröße der Phase F, die bestehende aus zweidimensional hexagonal Zelle wächst linear an mit Wassergehalt d. h. Molenverhältnis  $\text{H}_2\text{O}/\text{Naky}$ , sie hat verhältnismäßig mit Dekanolgehalt nicht zu tun. Experimental Resultat unterstützte diese Tatsache und Versuchs Data übereinstimmt mit einer annehmbar Struktur bestehende aus parallel hexagonal orientierende dicht verpackte ZylinderAggregat mit Wasser gefüllt Kern, umgeschlossenen mit radial aufgestellte KaprylatIonen und Dekanolmolekülen, dieser polar karboxyl- und hydroxyl Gruppen nach innerlich gerichtet zu Wasser und unpolar Kohlenwasserstoffketten nach äußerlich gerichtet sind.

Diese diffuse schwache Reflexion in die Lage  $s=1/4 \cdot 5\text{\AA}$  (wo  $s=2 \sin \theta/\lambda$ ) bedeutet daß das Kohlenwasserstoff Bereich, umgeschlossenen mit Wasserzylinder muß flüssige sein. Mitten auf dem DreieckeDiagramme zwischen Phase E und F, gibt es eine verhältnismäßige breite gestreckt Gebiet verzeichnet mit D, bestehend aus einer homogenen mesomorphen Phase, die unterscheidet sich vollständig von zwei genannten Phase E und F in beide makro- und mikroskopische Eigenschaften. Aus rheologischer Gesichtspunkt, Phase D ist mehr zähflüssiger als übrigen zwei Phasen E und F, und hinweist eine Mosaik u. planar Gewebe ebenso wie sphärische positiv Einheiten. (122.1, 122.3, 121.1 und 113.1 in Rosevearsche System). Solcher Unterschied ist noch auf RöntgenbeugungsDiagramme zwischen Phase D und Phasen E, F nachgewiesen. Auf dieselben Diagramme es gibt noch eine deutliche Verschiedenheit zwischen Phase E und F. Es gibt diffuse Reflexionen in Bereich  $s=1/4 \cdot 5\text{\AA}$ , eine starke und zwei schwachere Reflexionen mitten auf dem RöntgenDiagramme, deren Braggsche interplanare Räume sind eine Reihe von Verhältnis  $1 : 2 : 3$  ( $d_1 : d_2 : d_3\text{\AA}$ ).

### ◇ Diskussion und Überlegung

In vielen Fällen hinweist D Phase auf dem Röntgenphotogramme ganzen kraftige Ringe mit ausgeprägte Musterorientierung, deren maximum Filmverschwarzung vorliegt senkrecht gegen Achsen der Probekapillarröhren.

Unterhalb von D Phase liegt ein langgestrecktes enges Gebiet C sogenannte "Weiß Phase". Phase C hinweist dagegen nur kraftige gleichmäßige Reflexionsringen ohne Verschwarzungs max. Solange Molenverhältnis Dek/Naky überschreitet einen Werte von ungefähr 2/1, Wassergehalt der Phase D ist verhältnismäßig niedrig (es überschritt niemals ungefähr 40 Gew %) und die Werten der Braggsche Räume sind ziemlich unveränderlich.

Dagegen wenn obigen genannten Molenverhältnis ist größer als zwei, Wasser gehalt dann zunimmt sich bis zu 76~80 Gew% ohne merkwürdige Eigenschaften-Verschiebung von diese Phase. Die Netzebeneabstände (d.h. Braggsche Räume) wachsen linear an von Wassergehalt oder genauere gesagt von Molenverhältnis  $H_2O/mol$  (Dek+NaKy). Phase D folglich zeigt sich eine Schichtstruktur bestehen aus Doppelschichten von KaprylatIonen und Dekanol Molekeln, die durch Wasser Schichten voneinander getrennt und innerhalb von dieselben, hydrophilen Gruppen nach inneren gerichtet sind.

Das KohlenwasserstoffGebiet von Doppelschicht ist in diesem Fall auch flüßig: d.h. Dichtigkeit der Doppelschichte ändert sich nur gering, aber dieselbe der Wasserschicht ändert sich groß in die Präparaten welches Molenverhältnis Dek/Naky ist größer als zwei. Mit guten Gründen in unserem Dreikomponent System Naky-Dek-Wasser, es gibt zwei verschiedene Gebieten der zweidimensional hexagonal mesomorpher Phasen E und F, die durch ziemlich breite Gebiet d.h. eine mesomorphe Phase D mit Schichtstruktur voneinander getrennt. Es würde besonders interessant zu sein daß die Gegenwartbereich für hexagonal Phasen unter diesen Bedingungen, ist durch eine gewissen Molenverhältnis von Dek/Naky strenge beschränkt.

Wir fanden nämlich weder solche E-Phase, deren Molenverhältnis Dek/Naky ist größer als 1/3, noch F-Phase, deren Dek/Naky ist kleiner als Wert von 2/1. Wenigstens sobald wenn jenes Verhältnis übergeschritten wird (Phase E) oder Dekanolgehalt vermindern sich unterhalb von dieses Verhältnis (Phase F), entsteht ein 3-Phasegebiet innerhalb dieser System wird zwei separierte Phase getrennt die eine zweidimensional hexagonal Phase-E, die andere D-Phase mit Schichtstruktur. Dieser 2-Phase-Gebieten liegend zwischen Phase-E und D respektive zwischen Phase-F und D, sind ziemlich breite wie wir sehen Dreiecke Diagramm (Abb. 1 links). Jede Konodenlinie in 2-PhaseGebiet bedeutet stöchiometrische Verteilung dieser Phasen. Wegen ziemlich großes Areal der D-Phase, Zusammensetzungen diese Phase ändern sich noch mehr weitere Gebietgrenzen des Molenverhältnis als dasselben der Phase-E und F. Innerhalb von D-Phase es hinweist sich daß diese Molenverhältnissen Dek/Naky ändern sich zwischen 10/3 (als max. Wert) und 3/5 (als min. Wert). Es muß gerechte sein zu betonen die Tatsache daß dieser zwei zweidimensional hexagonal Phasen sind niemals unmittelbar im Gleichgewicht stehen voneinander, sondern nur mit Übergangsstufen Phase-D mit Schichtstruktur. Unsere Auffassung u. Untersuchungen nach, haben wir Kohlenwasserstoff Gebiet in gesamte drei mesomorpher Phasen müssen flüssige oder wenigstens halbflüssige sein, beleuchtet. Infolgedessen es scheint vielleicht nicht dasjenige Austausch von Paraffinketten Kohlenwasserstoff der Kaprylat mit dasselbe des Dekanols, das veranlaßt hexagonal Struktur der Phase E wird durch Phase D mit Schichtstruktur und wiederum durch die Phase F mit hexagonal Struktur abwechselt sind mit reinem NaKaprylat Klumpfseife als Ausgangspunkt, wenn Dekanolgehalt des Systems zunimmt auf Kosten der beide Kaprylat und Wassergehalt. Es ist ebenso wahrscheinlich daß die Ursache muss eine Veränderung sein in der Schicht der hydrophilen Gruppen längs an Oberflächen

zwischen beide Kohlenwasserstoff- und Wasser Bereich.

Während elektronegative Karboxylgruppe der Kaprylat-Ionen voneinander zurückstoßen, Wasserstoffbindungen zwischen Hydroxylgruppen des Dekanolmoleküles und Sauerstoffatomes von Karboxylgruppe gebrückt sind, Einverleibung der Hydroxylgruppe der Dekanolmolekeln in die abdissoziierte Karboxylgruppe der NaKaprylat, veranlaßt schließlich noch dichtere Verpackung in Schichten der hydrophilen Gruppen des Kohlenwasserstoffes.

Obgleich unsere Berechnung nach, das ist ein aktuell Fall, Verpackungsdichtigkeiten in Bereich der ein homogen mesomorphe Phase variieren sich zwischen vielmehr schmale Grenzwerten. Unterschieden der Verpackungsgrad zwischen verschiedenen Phasen dagegen ziemlich groß sind. Oberflächenareal pro polar Gruppen des Kohlenwasserstoffes ist noch mehr kleiner in Phase D als in Phase E, und wiederum noch kleiner in Phase F als in Phase D, wir sehen folgend:

E Phase	ungefähr	47~40	A <sup>2</sup>
D //	//	25	
C //	//	35	
F //	//	18	

Also bei Phase E, berechnet Oberflächenareal besitzend von eine hydrophilische Gruppen über Oberfläche des ZylinderAggregates abnimmt ungefähr von 47 zu 40 Å<sup>2</sup> mit zunehmende DekanolGehalt. Es scheint folglich daß die Gegenwart der verschiedene mesomorpher Phasen werden durch Dichtigkeit der Verpackungsgrad der Endgruppen des Kohlenwasserstoffes, welche auf jeden Fall abweichen nicht so groß von eine gewissenen charakteristische Werte, entgescheiden kann. Die Ursache für diese Unterschied wird auf Grade der Ion-Dipol Wechselwirkung und sogar Wasserstoffbindung zwischen Endgruppen des Langketter-Kohlenwasserstoffes zurückzuführen ist.

Phase G im rechten Teil des Diagramms ist weiß, undurchsichtig und sie tritt mit Fiberstruktur auf. Das KleinwinkelRöntgendiagramm besteht aus einem scharfen Ring darauf einen Netzebeneabstand beinahe immer von 23.5 Å, hinweist. Überdies haben wir bei 20°C ein andere System Naky-Hky-H<sub>2</sub>O das enthält eine freie Fettsäure anstatt von ParaffinkettenAlkohol eingehend untersuchte. Hierbei, fanden wir auch zwei Gebieten, homogen isotroper Lösungen L1 und L2. In diese System Gebiet L2 (Kaprylsäure Lösung) streckt sich bis zu gerade ein Null-Wassergehalt und fällt zu Wasserecke ab als ein langes Keil. Areal L2 und Phase B sind noch breitere und Phase F ist kleiner und liegt noch mehr rechts als in Naky-Dek-H<sub>2</sub>O System, auf Abb. 1 rechts oben. Aus diesem Gesichtspunkt Naky-Hky-H<sub>2</sub>O, scheint es im wesentlich ähnlich sein mit Kaliumlaurat-Laurinsäure-Wasser Systeme untersuchte von McBain et al, und wir haben eben dieselbe Zahl der mesomorpher Phasen (B~F) gefunden.

Wir fanden erst wenn der Dekanolgehalt der Mizellarenssubstanz bis zu einem gewissen Grenzwert von ungefähr 13% gewachsen ist, führt die durch Einverleibung von Dekanol bewirkte Gleichgewichtverschiebung in lipophilen Neigung des amphiphilen Eigenschaftens der Mizellen zu einer Löslichkeitänderung der mizellaren Substanz. Und Wasseraufnahme einiger mesomorpher Phasen kan mehr erheblich schwieriger sein als wir bevor erwähnte, wegen der Hydrolyse der Seifen, und Wasseraufnahme wird durch Solvatwasser der Gegenionen Na<sup>+</sup> und Membran-Gleichgewicht der Gegenion geregelt.

#### ◇Schlußwort:

Um es kurz zusammengefasst, können wir ausgehen mit feste Kristallin AssoziationKolloid rechts unten Hörne von unserem DreieckeDiagramme mit Schichtstruktur und dort hinzufügen Wasser zwischen Doppelschichten ohne Zers-

törung der Schichtstruktur. Während Umwandlung von ein fest zu flüssige Kristallinzustand entwickeln sich, Wasserschichtsdicke wächst mit Wassergehalt zu links und Beschaffenheit der Schicht ist mit ein intermizellar Lösung immer mehr ähnlich geworden. Diese Schichtstruktur in Mitten des Diagramms, sind ein Übergangsstufe zwischen sphärische Struktur in wasserreich Gebiet und in lipophil Gebiet des Systems (längs an Bodenlinie und obige Ecke des DreieckeDiagramms). Aus wäßrigen Lösung L1 mit kleine Aggregat und sphärische oder zylinderformige Mizellen und aus mesomorpher Phase E mit lange ZylinderAggregaten, mit eine Kohlenwasserstoffkern innerlich herumgeschlossene von hydrophilen Gruppen und ein Wassergebiet, dann wir treten nach Durchgang der Schichtstruktur lipophile Teil des Systems ein (Phase F und L2) mit ähnlich aber umgekehrte aufgestellte sphärische Struktur, mit Wasserkern herumgeschlossen von einem Kohlenwasserstoff Gebiet.

#### ◇Summary

We may summarize the above mentioned that the mesomorphous phases in three components Desyl-alcohol-Sodiumcaprylate-Water system containing association colloids often give rise to "crystalline" X-ray diffraction patterns in small angle region, permit a plausible elucidation of the phase structures. We have also discussed the relation between various phases. It is comprehensible that two-dimensional hexagonal arrangement of packed chains can occur only with relatively long chains hydrocarbon, and when the six corners of each hexagone are occupied by Naky-molecules and the center of that by one Dek-molecule, we can indeed explain the stoichiometric simple proportions found in mixed monolayers such as Naky/Dek=2/1. Naky-Hky-H<sub>2</sub>O System was also researched.

#### ◇Anmerkung:

Darf ich hiermit zu Professor Per Ekwall (aus dem Institut für Physikalische Chemie AboAkademi Åbo, Finland und Oberflächen Chemie Lab.\* Stockholm, Schweden) herzlichsten Dankbarkeit auszusprechen für freundliche Leitung unter vergangene Zeiten als ich verbleibe in Schweden. Diese Aufsatz bezieht sich teilweise eine Symposion über Oberflächen-Chemie, veranstaltet im Aug 1966 in Kopenhagen, Dänemark.

#### ◇Literaturverzeichnis

1. Luzzati, V Mustacci, H Discussions Faraday Soc. 25 1958 43.
2. Kratky, O. Österreichische Chemiker-Zeitung 54 1955 193.
3. Guinier, A and Fournet, G. Small angle scattering of X-ray, New York 1956.
4. Ekwall, P. und Fontell, K. Acta Chem. Scand. 10 1956 327.
5. Ekwall, P. und Fontell, K. Acta Chem. Scand. 11 1957 568.
6. Andersen, D.E. and Carpenter, G.B. JACS 75 1953 850.
7. Luzzati, V. Mustacci, H. Skoulios A. Acta Cryst. 13 1960 660.
8. Ekwall, P. Danielsson, I. Fontell, K. Finska Kemistsamf. Medd. 70 (1961) 51.
9. Marsden, S. McBain JW. J. A. C. S. 70 (1948) 1973.

\*本論文は1966年8月コペンハーゲンで行われた界面化学の Symposion で、著者の発表した論文の一部分を修正し短縮しまとめたものである。