

# 1 Kolloide

## 1.1 Einführung und Definition

Das Wort Kolloide kommt aus dem griechischen von kolla (= Leim) und eidos (= Form, Aussehen). Dies beschreibt auch eine für viele Kolloide geltende charakteristische Eigenschaft der trüben, leimartigen Beschaffenheit, wie etwa Rauch, Nebel, Milch, etc. Kolloide sind mikroskopisch kleine Partikel, fein verteilt in einem homogenen Medium. Die Partikel bestehen dabei zumeist aus mehr als einem einzelnen Baustein bzw. Atom, können aber dennoch nicht durch die klassische Festkörperphysik beschrieben werden. Diese Beschaffenheit führt unter anderem zum bekannten Tyndalleffekt (benannt nach John Tyndall, britischer Physiker \*02.08.1820 †04.12.1893)<sup>1</sup>, welcher auf Streuung von sichtbarem Licht an mikroskopisch kleinen Partikeln beruht und etwa an leicht nebligen Tagen sehr schön die Sonnenstrahlen sichtbar macht (siehe Abbildung 1).



Abbildung 1 Von Sonnenstrahlen durchbrochene Nebelbank. Quelle: <http://de.wikipedia.org/wiki/Bild:SommeNebel.jpg>

Solche Kolloide sind in der Natur weit verbreitet, sowohl in der unbelebten Natur in Form von Rauch, porösem Gestein u.a., als auch in der belebten Natur, zum Beispiel Blut, Knochen, Organe, etc. Auch sind sie aus unserem täglichen Leben nicht mehr wegzudenken. Sie begegnen einem etwa als Reinigungsmittel, Schmierstoffe,

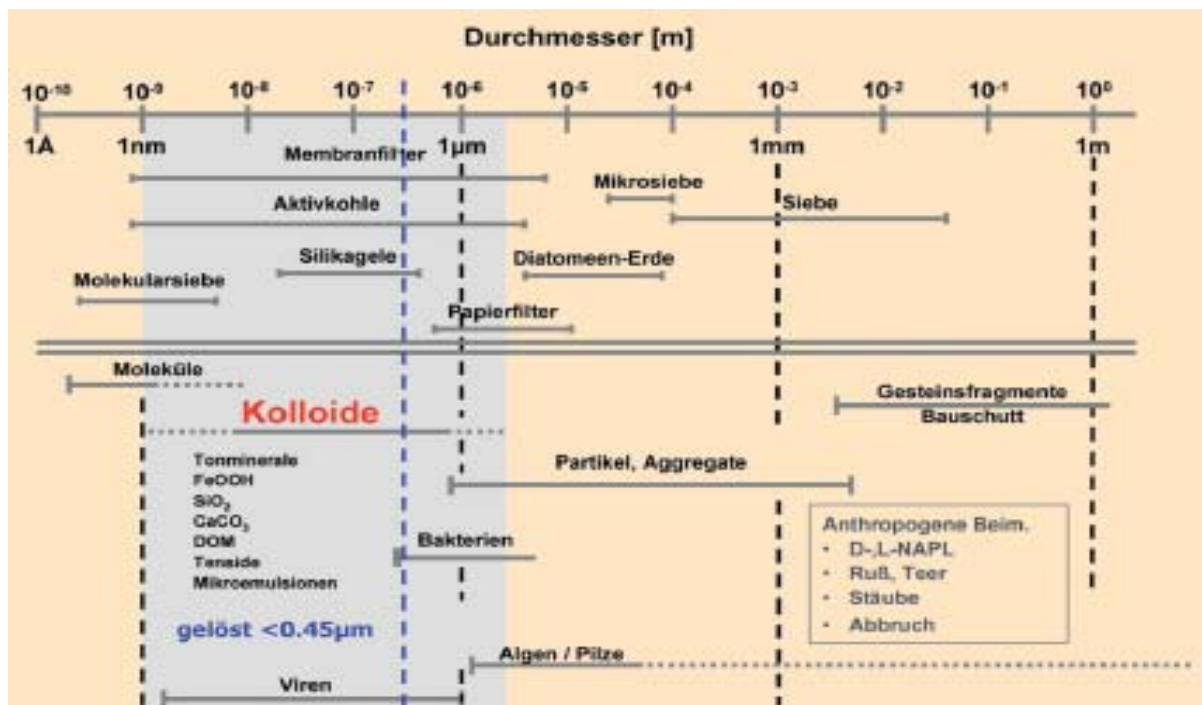


Abbildung 2 Größenspektrum natürlicher und anthropogener Teilchen. Blau unterlegt ist der Bereich der Kolloide. Quelle<sup>[2]</sup>

Kosmetika, Lebensmittel oder Arzneimittel. In der Industrie haben sie als Flotationsmittel, Kunststoff, Leim, Farben, Sprengstoff und Seifen Verwendung gefunden.

Eine klare Definition, welche alle zu der Gruppe der Kolloide gezählten Materialien zu finden, ist nicht einfach. In erster Näherung kann man Kolloide als mikroskopische heterogene Systeme bezeichnen, bei denen eine Komponente zumindest in einer Dimension eine Ausdehnung zwischen 1 und 1000nm hat (Seit 1971 offizielle IUPAC-Definition). Daneben versteht man unter Kolloiden nicht nur eine Stoffeigenschaft, sondern auch einen Systemzustand. Die reine Dimensionsbetrachtung wird durch die makroskopisch zu beobachtende Systemeigenschaft der Kolloide ergänzt. So ist ein kolloidales System durch eine gleichmäßige Verteilung gekennzeichnet, welche sich in einem definierten Beobachtungszeitraum nicht ändert.

Als erste grobe Einteilung hat Staudinger nach der Bindungsart zwischen den Atomen der Kolloide unterschieden:<sup>[2]</sup>

- **Dispersionskolloiden** = Der kolloidale Zustand stellt hier eine Zerteilungsform der Materie dar, der sich durch geeignete Methoden wie Zerkleinerung, Kondensation und Peptisation für die meisten Stoffe erreichen lässt, sofern sie nicht im Dispersionsmedium löslich sind (alle lyophoben Kolloide, z.B. Tonkolloide im Gewässern). Sie befinden sich thermodynamisch nicht im Gleichgewicht und neigen zur Auflösung oder Aggregation, so dass eine elektrostatische oder sterische Stabilisierung mit Schutzkolloiden zur Aufrechterhaltung des kolloidalen Zustandes notwendig ist.
- **Molekülkolloide** = Die Bindung der ca. 100 Atome, welche ein Kolloidteilchen aufbauen, erfolgt über Hauptvalenzen, z.B. Heteropolysäuren, Polysaccharide, Polyphosphate. Der Aufbau ist prinzipiell gleich wie der einer niedermolekularen Substanz.
- **Assoziationskolloide (Mizellkolloide)** = Kolloide mit einem besonderen Molekülaufbau, die sich erst ab einer bestimmten Konzentration einstellen (Mizellen). Sie werden beim Auflösen der reinen Substanzen gebildet, ohne dass Schutzkolloide oder Peptisatoren notwendig sind. Bekannte Beispiele sind Seifen, Tenside oder Farbstoffe.

Andere Einteilungen basieren auf den geometrischen Abmessungen (Filme, Fäden, Korpuskel, Wo. Oswald), auf der Teilchenform (globulär, fibrillär, linear), auf der chemischen Zusammensetzung (anorganisch, organisch, biologisch) auf der Herkunft (anthropogen, geogen, synthetisch) oder auf der beliebigen Wiederherstellbarkeit des kolloidalen Zustandes nach Entfernung des Dispersionsmedium (reversible Kolloide wie Seife und irreversible Kolloide wie Latex).

## **1.2 Beispiele verschiedener Kolloide**

Wie bereits erwähnt, bestehen kolloidale Systeme meistens aus zwei Komponenten, dem so genannten Dispersionsmedium und einer dispergierten Phase (besteht aus der Komponente, welche mindestens eine Dimension zwischen 1 und 1000 nm aufweist). Diese werden auch als einfache Kolloide oder kolloidale Dispersionen bezeichnet. Dabei können die disperse Phase und das Dispersionsmedium im gleichen oder in unterschiedlichen Aggregatzuständen vorliegen, in Tabelle 1-1 sind

verschiedene Kolloide mit ihren näheren Bezeichnungen und einigen Beispielen angegeben.

Zu erwähnen ist noch, dass Amphiphile in Lösung als assoziierte Kolloide bezeichnet werden, da die gebildeten Mizellen sich häufig sehr ähnlich den Kolloiden verhalten. Diese sollen im Kapitel Amphiphile noch genauer behandelt werden.

**Tabelle 1-1** Arten kolloidaler Dispersionen mit ihren gebräuchlichen Bezeichnungen und einigen Beispielen

Dispergierte Phase	Dispersionsmedium	Bezeichnung	Beispiel
Flüssigkeit	Gas	Flüssigaerosol	Nebel, Flüssigspray (siehe Abbildung 1)
Feststoff	Gas	Festaerosol	Rauch
Gas	Flüssigkeit	Schaum	Schaum
Flüssigkeit	Flüssigkeit	Emulsion	Milch, Majonaise
Feststoff	Flüssigkeit	Sol, kolloidale Dispersion oder Suspension, Paste	Farben, Zahncreme, Ferrofluide (siehe Abbildung 6)
Gas	Feststoff	Festschaum	Polyurethanschaum, Styropor®
Flüssigkeit	Feststoff	Festemulsion	Eiscreme (siehe Abbildung 5)
Feststoff	Feststoff	Festsuspension	Plaste mit Pigmenten, Gold-Rubin-Glas (siehe Abbildung 3)

Historisch werden Kolloide schon sehr lange genutzt, so färbte man Glas schon im Altertum bei den Römern mit Gold. Ein sehr schönes Beispiel dieser Kunstfertigkeit ist im Britischen Museum in London mit dem so genannten Lycurgus-Kelch, der bei Tageslicht grünfarben ist, aber von innen beleuchtet rubinrot erscheint, zu sehen (Abbildung 3). In die Glasschmelze wurde hierzu beispielsweise eine kleine Menge

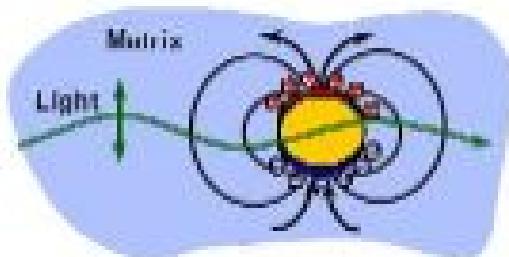


**Abbildung 3** Lycurgus-Kelch aus dem Britischen Museum (4. Jhr. Nach Christus): Links in Auflicht, rechts in Durchlicht aufgenommen. Quelle:

[http://www.expeditionzone.com/start\\_hi.cfm?story=2370&business=&club=&member=](http://www.expeditionzone.com/start_hi.cfm?story=2370&business=&club=&member=)

Gold zugegeben, welche sich in der Schmelze gleichmäßig verteilt und zunächst atomar in der Schmelze vorliegt. Erst erneutes Erhitzen für einige Stunden eines solchen erstarrten Glases auf 600°C bewirkt die Aggregation zu Partikeln mit einer Größe zwischen 20 und 100nm. Mit den Römern verschwand auch die Fertigkeit dieser Glasfärbetechnik, welche vom Chemiker Johann Kunckel (um 1638-1703) wieder entdeckt wurde. Heutzutage werden solche roten Gläser als Goldrubinglas (Gold-ruby-glass) verkauft und finden aufgrund des hohen Preises für dekorative Vasen oder Schalen genutzt.

Grund für diese Färbung ist die Wechselwirkung des durch das Glas fallenden sichtbaren Lichts mit den Goldpartikeln. Diese Plasmonen sind Dichteschwankungen von Ladungsträgern in Halbleitern oder Metallen und werden quantenmechanisch als Quasiteilchen behandelt. Im Allgemeinen sind Metalle für ihre gute Reflektivität von elektromagnetischer Strahlung (speziell im sichtbaren Bereich) bekannt. Dabei tritt die elektromagnetische Strahlung in das Metall ein, die Eindringtiefe ist dabei von der Wellenlänge und dem Metall abhängig. Aus diesem Grund sind speziell dünne Goldfilme von < 50nm teilweise transparent. Trotz dessen, dass die elektromagnetische Strahlung komplett reflektiert wird, baut sich ein elektrisches Feld an der Grenzfläche auf (das sogenannte Evaneszente Feld). In diesem elektrischen Feld wird auf die freien Elektronen des Metalls (auch Elektronengas) eine Kraft ausgeübt, durch die die Elektronen an die Oberfläche gezogen werden. Dort verteilen sie sich solange, bis das Innere des Metalls feldfrei ist. Ändert sich das elektrische Feld langsam (niedrige Frequenz), wird diese Bewegung der Elektronen durch den elektrischen Widerstand gehemmt. Bei elektromagnetischer Strahlung im sichtbaren Bereich ist die Feldänderung so schnell, dass sich eine Verzögerung der Bewegung durch die Eigenmasse der Elektronen bemerkbar macht: Das Metall besitzt im optischen Bereich eine negative Dielektrizitätskonstante. In kleinen Partikeln wie Goldpartikeln mit einem Durchmesser von 20 bis 100nm kann die elektromagnetische Strahlung nun das gesamte Elektronengas in eine kollektive



**Abbildung 4** Schematische Darstellung der Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung und einem Metallpartikel. Quelle: <http://de.wikipedia.org/wiki/Bild:SonneNebel.jpg>

Schwingung versetzen, das sogenannte Mie-Plasmon (siehe Abbildung 4). Die Resonanzfrequenz dieser Teilchen liegt im Frequenzbereich des grünen Lichtes, es kommt also zur Absorption dieses Lichtes. Interessant sind diese Mie-Plasmonen besonders deshalb, da in Ihnen im Gegensatz zu Oberflächen- bzw. Volumenplasmonen neben der Energie auch der Impuls des absorbierten Strahlung erhalten bleibt, Mie-Plasmonen können daher auch Licht emittieren. Diese Plasmonen können nun über eine bestimmte Distanz hinweg mit

einander koppeln und somit den Impuls übertragen. Diese Impulserhaltung kann zur Informationsübertragung genutzt werden: Sogenannte Plasmonenleiter sind zurzeit ein sehr aktuelles Forschungsgebiet, mit dem Ziel die Dimension von informationsverarbeitenden Systemen weiter zu verkleinern. Für eine genauere Einführung sei auf die Veranstaltung „Einführung in die Photonik“ verwiesen.

Mit Beginn der Industrialisierung hat sich die Bedeutung solcher Systeme stark erhöht, wie zum Beispiel oben angeführt als Farben und Pasten in der Industrie aber

auch für den Endverbraucher. Eine eingehende Beschäftigung mit den Grundlagen der Dispersionsbildung findet aber erst seit etwa 100 Jahren statt. Hierbei liegt ein Schwerpunkt auf den Solen, also Feststoffen in einer Flüssigkeit. Manchmal werden diese Sole auch als lyophile Feststoffe bezeichnet, welches auf eine weitere Klassifizierung von Kolloiden zurückzuführen ist: Es erfolgt eine Einteilung in lyophile Feststoffe (Lösungsmittel hassend) und lyophile Feststoffe (Lösungsmittel liebend).

Generell lässt sich sagen, dass aufgrund der Dimensionen der dispersen Phase das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen sehr groß ist, die Oberflächenphysik und – chemie also wesentlich die Eigenschaften beeinflussen. So weist ein Kilogramm Polymer in der Form von Kugeln eines Durchmessers von 200 nm (solch ein System ist z.B. in etwa 5 Liter Emulsions- oder Dispersionsfarbe zu finden) eine Oberfläche zwischen Wasser und Polymer von etwa  $15.000\text{m}^2$  auf.

Diese große Oberfläche macht Kolloide auch in der Trinkwasseraufbereitung interessant.<sup>[2]</sup> So können sie die Mobilität von Schadstoffen verringern bzw. die Aktivität von Schadstoffen verändern und damit deren Bioverfügbarkeit und Toxizität beeinflussen. Grund hierfür ist die Sorption (Physisorption ebenso wie Chemisorption) an die Partikel in der kolloidalen Lösung. Dabei kann es zu einer Änderung der Stabilität des Kolloids kommen, was eine Flockung bewirkt, wie sie etwa durch den Zusatz von Tensiden bei der Sanierung von Grundwasserschadensfällen ausgenutzt wird.

Auch in der Natur sind Kolloide sehr wichtig. So konnte gezeigt werden, dass entgegen den Annahmen das für den Stoffwechsel von Phytoplankton notwendige Eisen nicht in Form von Ionen vorliegt, sondern überwiegend kolloidal gebunden ist. Dieses Ergebnis ist bedeutsam, da das Wachstum von Phytoplankton sowie die Fixierung von Stickstoff und Kohlenstoff (hier maßgeblich Kohlendioxid) von der Speziation und Bioverfügbarkeit des Eisens abhängen. Da kolloidal gebundenes Eisen eine geringere Bioverfügbarkeit aufweist, ist das Wachstum daher limitiert, weswegen auch ein zusätzlicher Eintrag von Eisenionen nicht zu einem bedeutenden Wachstum von Phytoplankton und damit Fixierung von Kohlendioxid (Abbau des Treibhausgases  $\text{CO}_2$ ) führt. Auch im Boden tragen Kolloide entscheidend zur Stoffverlagerung bei, wobei einerseits die Bodenbildung durch die Verlagerung so genannter Tonkolloide beeinflusst wird und andererseits auch Nährstoffe, organische Substanzen und Schadstoffe kolloidal transportiert werden können.

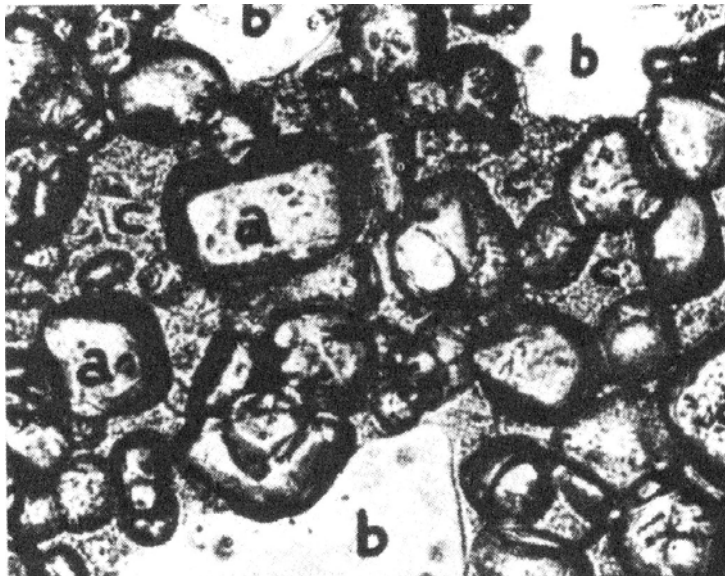
Ein weiterer wichtiger Bereich in dem Kolloide auftreten ist wie bereits erwähnt der Bereich der Nahrungsmittel. So ist Milch ein klassisches Nahrungsmittelkolloid, dessen Struktur und Konsistenz intensiv untersucht wurden. In erster Linie handelt es sich dabei um eine Öl-in-Wasser Emulsion (also ein Flüssig-flüssig Kolloid), welches durch Proteine stabilisiert wird. Grund für die milchige Farbe sind die etwa 100nm großen so genannten Caseinmizellen, welche das einfallende Licht streuen. Die Caseinmizellen sind polydisperse Assoziate von Proteinen mit kolloidalem Calciumphosphat. Der Name Mizelle führt hier etwas in die Irre, da es sich um recht stabile Gebilde handelt. Diese Caseinmizellen sind dispergiert in einer wässrigen Lösung aus Laktose (Milchzucker), kleinen Ionen und Molkeprotein. Das Fett der Milch ist in so genannten Globuli (0,2-15 $\mu\text{m}$  Durchmesser) enthalten, stabilisiert durch eine Membran aus Phospholipiden und Proteinen. Um die Stabilität zu erhöhen wird wie weiter unten erwähnt die sogenannte Homogenisierung durchgeführt, also die Vereinheitlichung der Größe dieser Fettglobuli. Dies bewirkt

neben der besseren Haltbarkeit auch eine bessere Verträglichkeit und besseren, vollmundigeren Geschmack. Des Weiteren verhindert man die Abscheidung von Rahm, die Koagulation der Fettglobuli.

Dieser Rahm wird heutzutage als Sahne bezeichnet. In geschlagener Sahne findet sich ein sehr komplexes System, welches sowohl eine Emulsion (Restwasser und Fett) als auch ein Schaum (Emulsion und Luft) ist. Wesentliche Ursache für die Stabilisierung ist hier die teilweise Zerstörung der Fettglobuli. Die austretenden flüssigen Fette formen eine Membran, die sowohl die restlichen Globuli als auch die Blasen stabilisiert. Werden nun zu viele der Globuli mechanisch zerstört, erhält man Butter. Die Struktur von Butter ist äußerst komplex, sie besteht aus flüssigen Fetten, in welchen Fettkristalle und feste Globuli sowie Wassertröpfchen und Luftbläschen eingeschlossen sind.

In Joghurt und Käse bilden die Caseinmizellen der Milch ein Netzwerk und damit ein kolloidales Gel.

Ein besonderes Kolloid bildet Eiscreme, welche eine ganze Reihe kolloidaler



**Abbildung 5** Elektronenmikroskopische Aufnahme einer typischen Struktur von Eiscreme (a) Eiskristalle, durchschnittliche Größe 50µm, (b) Luftbläschen, durchschnittliche Größe 100-200µm, (c) ungefrorenes Material. Quelle: W.S. Arbuckle, „Ice Cream“ Avi Publishing Company (1972)

Phänomene beinhalten und die unvergleichliche Textur bilden. Eiscreme kann als Emulsion oder kolloidale Dispersion bzw. Suspension aber auch als Schaum verstanden werden, da der weiche Festkörper auch Luftblasen enthält. Eiscreme zeichnet sich durch einen Luftgehalt von <50% aus, wobei die Luftbläschen im Gegensatz zu normalem Schaum nicht rund sondern oval sind. Das Fett in der Eiscreme ist dispergiert in einer Öl-in-Wasser-Emulsion. Eiscreme wird durch einen komplizierten Prozess mit verschiedenen Schritten ausgehend von der Mischung der Zutaten über

Pasteurisierung, Homogenisierung, Abkühlung, Alterung, Geschmackszugabe und abschließendem Gefrieren hergestellt. Die resultierende Struktur ist in Abbildung 5 zu sehen. Sie besteht aus kleinen Eiskristallen (etwa 50µm) und Luftbläschen (etwa 100-200µm) in einer kontinuierlichen Matrix einer ungefrorenen Emulsion aus hauptsächlich gezuckertem Wasser. Um eine wirklich gute Eiscreme mit passendem Schmelz zu präparieren ist eine genaue Kontrolle der Größe und Aggregation der Eiskristalle, der Menge an Luft, der Zustand der Aggregation der Fettglobuli sowie der Viskosität der wässrigen Phase notwendig. In wirklich guter Eiscreme wird diese Mischung durch eine sorgfältige und zeitaufwendige Herstellung erhalten, in industrieller Massenware werden hingegen gezielt sogenannte Emulgatoren und Stabilisatoren beigemischt, die die gewünschten Größen von Eiskristallen, Luftbläschen und Globuli stabilisieren.

Zunächst war die Herstellung eines stabilen Kolloids mehr eine Kunst als eine Wissenschaft. Erst in den letzten Jahrzehnten hat man sich mit den Kräften, die in einem solchen Kolloid wirken genauer beschäftigt. Das genauere Verständnis erlaubte dann die gezielte Herstellung von Kolloiden. Auf Grund dieser Erkenntnisse war es auch möglich sogenannte Ferrofluide herzustellen, also Flüssigkeiten, welche magnetisch sind. Hierzu werden kleinste Eisenpartikel (<20nm) in Wasser eingebracht. Die Kunst war nun diese zu stabilisieren, das heißt eine Aggregation zu vermeiden, was durch eine nichtmagnetische Hülle um den magnetischen Eisenkern erreicht wird. Verwendet werden hierzu meist organische Makromoleküle. Solche Ferrofluide, in denen es aufgrund der geringen Größe der Partikel nicht zur Ausbildung Weißscher Bezirke (ein Bereich konstanter und gleichgerichteter Magnetisierung) kommt, sind etwa interessant für die Anwendung im Bereich der Tumorthherapie. Außerdem ändern Ferrofluide unter dem Einfluss eines Magnetfeldes ihre Viskosität, was in manchen Fällen auch zu einer Aushärtung führt, so dass sie sich dann wie ein Festkörper verhalten. Dieser Effekt wird heutzutage schon in Dampfsystemen für Brücken oder Kraftfahrzeugen genutzt.



**Abbildung 6** Ferrofluid unter Einfluss eines magnetischen Feldes.

Quelle: <http://www.zarm.uni-bremen.de/dfg-priorityprogramme.html>

Um nun die Stabilität eines solchen Kolloids zu verstehen, ist es notwendig sich über die verschiedenen Kräfte, die auf ein Partikel wirken im Klaren zu werden. Zunächst wirkt auf ein Partikel die Schwerkraft, die sowohl zu einer Sedimentation führen kann, wenn das Partikel eine höhere Dichte als Lösungsmittel aufweist, als auch zu einer Abscheidung auf der Oberfläche des Lösungsmittels oder einem „Cremen“ (engl. creaming), wie es leicht bei unbehandelter Milch passieren kann, wenn die Partikel eine geringere Dichte als das Lösungsmittel aufweisen. Dieser Gravitationseffekt sinkt mit sinkender Partikelmasse. Dem entgegen steht die Brownsche Molekularbewegung, welche mit abnehmender Masse des Partikels zunimmt und damit irgendwann den Gravitationseffekt überkompensiert. Aus diesem Grund wird Milch homogenisiert, d.h. durch kleine Düsen (engl. nozzle) gepresst, wobei die der Durchmesser (und damit die Masse) der Fettglobuli verringert wird.

Ist die Masse der Partikel hinreichend klein, müssen noch die attraktiven und repulsiven Wechselwirkungen der Partikel der dispersen Phase berücksichtigt werden; diese sollen im Weiteren genauer betrachtet werden. Zunächst sei darauf hingewiesen, dass nur wenn beide Wechselwirkungen sich aufheben ein stabiles Kolloid gebildet wird. Ist die attraktive Wechselwirkung größer, so können die kolloidalen Partikel aggregieren. Ist dieser Prozess reversibel, kann also zum Beispiel durch Wärme oder mechanische Energie diese Aggregation wieder

aufgelöst werden, so spricht man auch von „Ausflocken“ (engl. flocculation). Ist diese Aggregation hingegen irreversibel, dann spricht man von „Koagulation“ (engl. coagulation). Ein koaguliertes System separiert entweder durch Sedimentation, wenn das Koagulat eine höhere Dichte als das Medium hat, oder durch eine Abscheidung an der Oberfläche (engl. creaming), wenn das Koagulat eine niedrigere Dichte als das Medium aufweist.

### 1.3 Ein einzelnes kolloidales Partikel<sup>[3]</sup>

Für das genauere Verständnis der Kräfte in einem Kolloid soll hier als erstes ein einzelnes unabhängiges festes Partikel betrachtet werden, welches sich in einer Lösung befindet. Hierzu kann zunächst ein einfacher fluid-mechanischer Ansatz betrachtet werden.

Die Gravitation zieht das Partikel zunächst nach unten, bis die „drag“ Kräfte die Gravitationskraft kompensieren und letztlich eine endliche Geschwindigkeit erreicht wird. Aus der Flüssigkeitsmechanik ist bekannt, dass der Mechanismus, welcher die „Drag“ bewirkt, von der dimensionslosen so genannten Reynoldszahl abhängt: Für eine Sphäre des Durchmessers  $a$ , welche sich mit einer Geschwindigkeit  $v$  durch eine Flüssigkeit der Dichte  $\rho$  und der Viskosität  $\eta$  bewegt, ist die Reynoldszahl  $Re$  wie folgt angegeben:

**Formel 1-1** 
$$Re = \frac{\rho \cdot v \cdot a}{\eta}$$

Die Reynoldszahl gibt die relative Wichtung von „inertia“ und Viskosität an: Für kleiner Partikel, geringere Geschwindigkeiten und größere Viskositäten findet sich ein viskoser Effekt, welcher mehr und mehr dominiert. Für Partikel auf der Kolloidskala ist die Reynoldszahl klein und in diesem viskosdominierten Regime gilt für die „Drag“Kraft  $F_S$  Stockes Gesetz.

**Formel 1-2** 
$$F_S = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot a \cdot v$$

Für eine einzelne isolierte Sphäre mit einem Dichteunterschied zum Lösemittel von  $\Delta\rho$  ist die Gravitationskraft  $F_G$  wie folgt gegeben:

**Formel 1-3** 
$$F_G = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot a^3 \cdot \Delta\rho \cdot g$$

Im Gleichgewicht, wenn die „Drag“Kraft die Gravitationskraft ausgleicht, erhält man für die Geschwindigkeit des Partikels  $v_t$

**Formel 1-4** 
$$v_t = \frac{2 \cdot a^2 \cdot \Delta\rho \cdot g}{9 \cdot \eta}$$



Schaut man sich ein kolloidales System genauer an, so findet man allerdings, dass ein solches statisches Bild der klassischen Fluidmechanik nicht ausreicht. Vielmehr kann man in einer Lösung hinreichend großer Partikel im optischen Mikroskop beobachten, dass sich diese regellos in der Dispersion bewegen, die Brownsche Molekularbewegung. Die Bewegung der Partikel ist auf die ständige und zufällige Kollision der Partikel mit Lösungsmittelmolekülen (und damit einer Übertragung von Impulsen) zurückzuführen. Da diese Kollisionen zufällig erfolgen, ist über einen langen Zeitraum gemittelt die Summe aller übertragenen Impulse (und Kräfte) gleich Null, zu jedem Zeitpunkt allerdings finden sich auf einer Seite mehr Stöße als auf der anderen Seite, womit sich ein ständig ändernder endlicher Impuls (bzw. endliche Kräfte) beim Partikel findet. Dieser Impuls führt zur regellosen Bewegung der Partikel in der Dispersion, dem so genannten „random walk“.

In einem solchen „random walk“ findet man für sehr kleine Zeitabschnitte, dass sich das Partikel bewegt hat, dass aber die Richtung der Bewegung nicht korreliert werden kann. In einem solchen „random walk“ ist nun der Mittelwert der Verschiebung eines Partikels gleich null, der Mittelwert des Quadrats der Verschiebung hingegen ist proportional der Anzahl der Zeitabschnitte und damit der Gesamtzeit. Daraus folgt, dass im Falle eines Verschiebungsvektors  $R(t)$  nach der Zeit  $t$  gilt:

**Formel 1-5** 
$$\langle (R(t))^2 \rangle = \alpha \cdot t$$

Der Wert der Konstanten  $\alpha$  (diese hängt mit der Diffusionskonstante  $D$  zusammen) kann mit Hilfe eines Argumentes von Einstein und Smoluchowski gefunden werden. Die Bewegungsgleichung für ein Partikel kann in folgender Form geschrieben werden:

**Formel 1-6** 
$$m \frac{d^2 R}{dt^2} + \xi \frac{dR}{dt} = F_{random}$$

Hier wird angenommen, dass es eine „drag“ Kraft gibt, welche auf das Partikel wirkt, proportional zur Geschwindigkeit ist und den „drag“Koeffizienten  $\xi$  besitzt. Für eine Sphäre des Radius  $a$  in einem Lösungsmittel der Viskosität  $\eta$  kann dieser „drag“Koeffizient durch das Stokessche Gesetz beschrieben werden.

**Formel 1-7** 
$$\xi = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot a$$

Die herrschende Kraft ist die statistische Kraft  $F_{random}$  resultierend aus der Kollision der Lösungsmittelmoleküle mit der Sphäre.

Da jede Raumrichtung äquivalent ist, muss jede Beschreibung für die Richtung  $x$  auch für  $y$  und  $z$  gelten, es gilt also:  $\langle x \rangle^2 = \langle y \rangle^2 = \langle z \rangle^2$  und  $\langle R^2 \rangle = 3 \langle x^2 \rangle$ . Da  $d(x^2)/dt = 2x(dx/dt)$  gilt, kann Formel 1-6 mit  $x$  multipliziert und wie folgt umgestellt werden:

**Formel 1-8** 
$$\frac{\xi}{2} \frac{d\langle x^2 \rangle}{dt} = \langle x \cdot F_{\text{random}} \rangle - m \cdot x \frac{d^2 x}{dt^2}$$

Für  $x(d^2 x/dt^2)$  muss nun folgende Substitution angewendet werden:

**Formel 1-9** 
$$x \frac{d^2 x}{dt^2} = \frac{d}{dt} \left( x \frac{dx}{dt} \right) - \left( \frac{dx}{dt} \right)^2$$

Somit ergibt sich für Formel 1-8 unter Berücksichtigung der Mittelwerte

**Formel 1-10** 
$$\frac{\xi}{2} \frac{d\langle x^2 \rangle}{dt} = \langle x \cdot F_{\text{random}} \rangle - m \frac{d}{dt} \left\langle x \frac{dx}{dt} \right\rangle - m \left\langle \left( \frac{dx}{dt} \right)^2 \right\rangle$$

Da die Richtung von  $F_{\text{random}}$  nicht mit der Position des Partikels korreliert ist, wird der erste Term aus Formel 1-10 auf der rechten Seite gleich Null. Auch der zweite Term der rechten Seite wird aus diesen Überlegungen (keine Korrelation zwischen Partikelposition und seiner Geschwindigkeit) heraus gleich Null. Der letzten Term auf der rechten Seite kann unter Berücksichtigung des Theorems der „Equipartition“ von Energie (im thermischen Gleichgewicht gilt  $m v_x^2/2 = k_B T/2$ ) umgeformt werden, es folgt:

**Formel 1-11** 
$$\frac{d\langle x^2 \rangle}{dt} = 2 \frac{k_B T}{\xi}$$

Daraus folgt das gesamte mittlere Verschiebungsquadrat

**Formel 1-12** 
$$\langle (R)^2 \rangle = \frac{6 \cdot k_B T}{\xi} t$$

Die Bewegung des Partikel ist diffusive mit einem Diffusionskoeffizienten D, welcher nach Einstein durch

**Formel 1-13** 
$$D = \frac{k_B T}{\xi}$$

angegeben ist. Für den Fall der Diffusion einer Sphäre durch eine Flüssigkeit ergibt sich mit Formel 1-2 die sog. Einstein-Stoke Beziehung:

**Formel 1-14** 
$$D_{\text{Sphäre}} = \frac{k_B T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot a}$$

Diese Beziehung wird auch als Stoke-Einstein Beziehung bezeichnet.

Die Stoke-Einstein Beziehung ist die Basis für eine sehr direkte Bestimmung der Boltzmannkonstante  $k_B$  durch die Verfolgung der Brownschen Bewegung eines kolloidalen Partikels bekannten Durchmessers in einer Flüssigkeit mit bekannter Viskosität. Heutzutage wird diese Beziehung zur Bestimmung des Durchmessers eines unbekanntes kolloidalen Partikels genutzt: Der Diffusionskoeffizient wird dabei durch dynamische Lichtstreuexperimente (Ultramikroskopie) ermittelt und der Durchmesser dann gemäß Formel 1-14 ermittelt.

## 1.4 Mehrere kolloidale Partikel

Wie eingangs bereits erwähnt, sind in einem kolloidalen System die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Partikeln (interpartikuläre Wechselwirkungen) entscheidend für die Stabilität eines Kolloids. Bei der Betrachtung dieser Wechselwirkungen ist es wichtig sich noch einmal die große Oberfläche ins Gedächtnis zu rufen. Einhergehend mit dieser Oberfläche ist eine Energie, dessen Ursprung in den fundamentalen Kräften zwischen Atomen und Molekülen, welche dieses Kolloid bilden, liegen. Um einen Eindruck der Größenordnungen dieser Energie zu erhalten, soll hier nochmals auf das Beispiel der Dispersionsfarbe hingewiesen werden. Geht man nun von Partikeln eines Durchmessers von etwa 100 nm aus, so beträgt die Grenzflächenenergie (hier ein polares Polymer wie Polyacrylat) in etwa  $20 \text{ mJ m}^{-2}$  und die korrespondierende Grenzflächenenergie eines Partikels in etwa  $2 \cdot 10^{-15} \text{ J}$ . Diese Energie ist in etwa  $10^6$  mal größer als  $k_B T$  bei Raumtemperatur, was bei erster Betrachtung eine hohe Instabilität solcher Kolloide vermuten lässt.

Da ein solches Kolloid allerdings stabil ist, müssen weitere Kräfte in diesem System wirken. Alle diese Kräfte können als elektrostatische Kräfte aufgefasst werden. Allerdings sind die Kräfte sehr unterschiedlich und können daher separat betrachtet werden. Selbst bei einer auf den ersten Blick sehr einfachen Situation zweier Oberflächen mit gleicher Ladung, ist die resultierende Kraft nicht in erster Linie durch einfache elektrostatische Repulsion zu beschreiben. Vielmehr ist es das Verhalten des separierenden Mediums zwischen den Oberflächen.

Im weiteren Verlauf sollen daher die einzelnen Kräfte genauer betrachtet werden.

### 1.4.1 van-der-Waals Kräfte

Die wichtigste Kraft, die in allen kolloidalen Systemen vorkommt, ist die van-der-Waals Kraft, also die attraktive Kraft, die bekanntermaßen zwischen allen Atomen und Molekülen wirkt und durch die Wechselwirkung der fluktuierenden Dipole erklärt werden kann. Wenn nun zwei Oberflächen in Wechselwirkung miteinander treten, so ergibt sich eine resultierende Kraft zwischen der beiderseitigen Wechselwirkung aller Paare von Molekülen (oder Atomen) der beiden Oberflächen. Hier stellt sich gleich die Frage, wie nahe sich die beiden Oberflächen kommen müssen, damit diese attraktive Kraft einen wesentlichen Effekt zeigt.

Aus der Quantenmechanik ist bekannt, dass das Potential  $V(r)$  zwischen zwei ungeladenen Atomen umgekehrt proportional zur Entfernung hoch sechs ( $1/r^6$ ) abnimmt. Genauer findet man unter Berücksichtigung der Polarisierbarkeit  $\alpha$  und der Ionisationsenergie  $\hbar\omega$

**Formel 1-15**

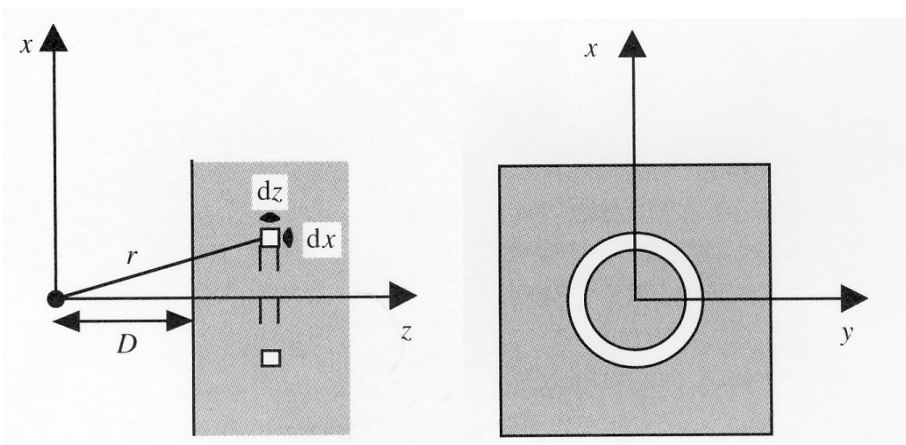
$$V(r) = -\frac{3}{4} \left( \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0} \right)^2 \frac{\alpha^2}{r^6} \hbar\omega$$

Der einfachste Ansatz um nun von der Kraft zwischen zwei Atomen zur Kraft zwischen zwei makroskopischen Körpern zu gelangen, ist die Summation der Wechselwirkungen zwischen allen Atompaaren in den beiden Körpern. Fassen wir alle Konstanten in Formel 1-15 zu  $C$  zusammen und bilden das Gesamtpotential  $U(h)$  zwischen zwei makroskopischen Körpern als Funktion der Separation  $h$  durch ein doppeltes Integral über das Volumen von beiden Körpern, so ergibt sich

**Formel 1-16**

$$U(h) = \iint -\frac{C}{r^6} \rho_1 dV_1 \rho_2 dV_2$$

wo die Dichte der „Atomzahl“  $\rho_1$  im Volumenelement  $dV_1$  des ersten Körpers ist.



**Abbildung 7** Schematische Darstellung der Wechselwirkung zwischen einem halben unendlichen Medium und einem Atom mit dem Abstand  $D$  von der Oberfläche. Die gesamte Wechselwirkung ergibt sich aus der Integration der Wechselwirkung zwischen dem Atom sowie einem Ring des Mediums. Quelle: R.A. Jones „Soft Condensed Matter“ Oxford University Press (2004) Oxford

Hier bietet es sich zum besseren Verständnis an, ein kurzes Beispiel anzusehen: Betrachtet man ein einzelnes Atom im Abstand  $D$  zu einem ringförmigen Volumenelement der Dichte  $\rho$  (siehe Abbildung 7) dessen Radius  $r$  beträgt und dessen Zentrum in einer Entfernung  $z$  vom Molekül entfernt ist, so

ergibt sich für die Wechselwirkung zwischen Molekül und Ring  $-2\pi\rho x dx dz C / (z^2 + x^2)^3$  und damit für die gesamte Wechselwirkungsenergie  $w(D)$

**Formel 1-17**

$$w(D) = -2 \cdot \pi \cdot \rho \cdot C \int_D^\infty dz \int_0^\infty \frac{x dx}{(z^2 + x^2)^3} = -\frac{2 \cdot \pi \cdot \rho \cdot C}{12 \cdot D^3}$$

Betrachtet man nun nicht ein einzelnes Atom sondern eine Anzahl von Atomen pro Einheitsfläche und eine Dicke  $dz$  in einer Entfernung  $z$  von dieser Einheitsfläche, so

kann die Energie der Einheitsfläche einfach durch  $-2 \cdot \pi \cdot \rho^2 \cdot C / 12 \cdot z^3$  angegeben werden. Die Gesamtwechselwirkung pro Einheitsfläche zwischen zwei Flächen des gleichen Materials kann durch eine weitere Integration errechnet werden:

**Formel 1-18**

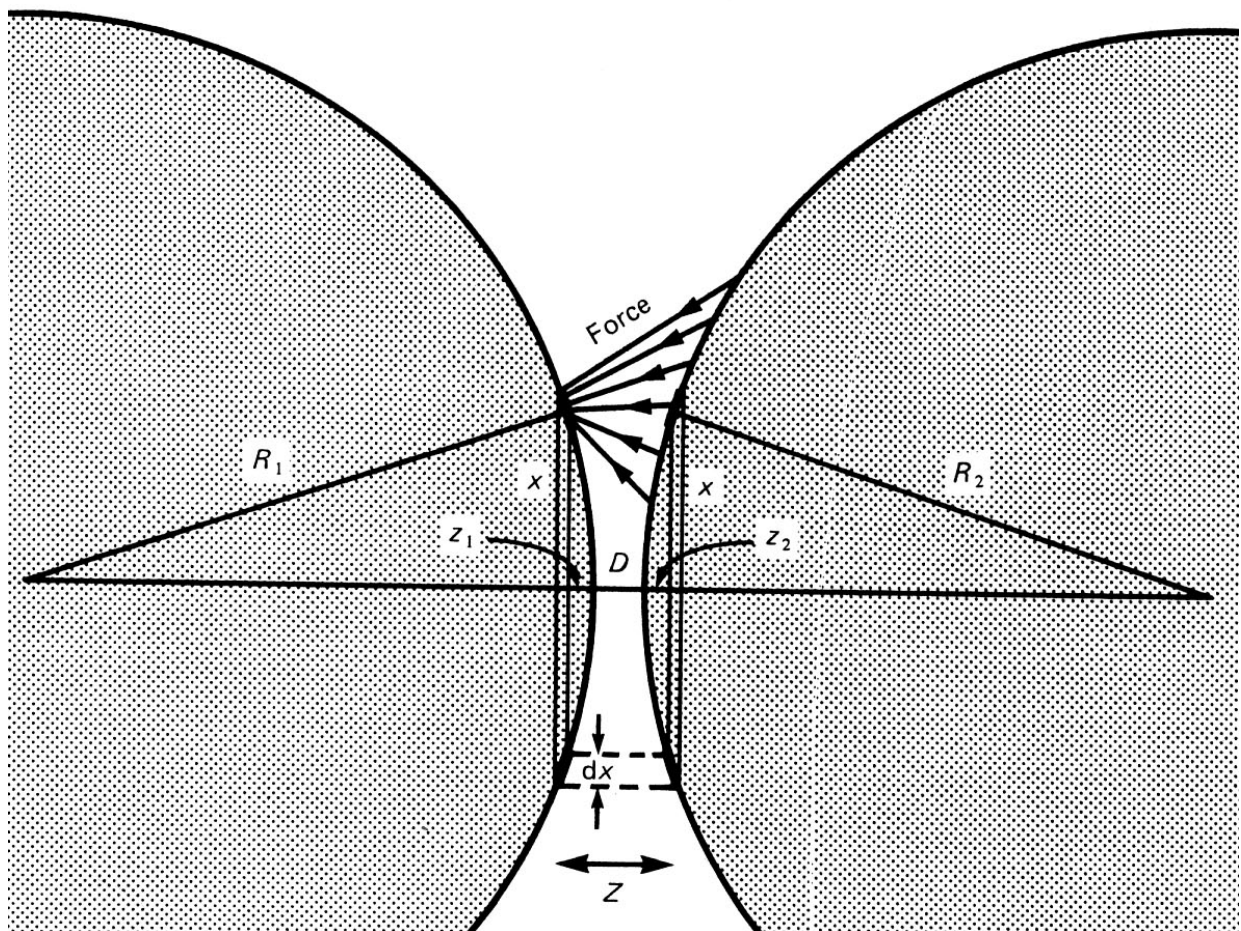
$$U(h) = -\frac{2 \cdot \pi \cdot \rho^2 \cdot C}{12} \int_h^\infty \frac{dz}{z^3} = -\frac{\pi \cdot \rho^2 \cdot C}{12 \cdot \pi \cdot h^2} = -\frac{A}{12 \cdot \pi \cdot h^2}$$

wobei die neue Konstante A auch als Hamaker Konstante bezeichnet wird. Diese Hamaker Konstante ist materialabhängig und hat die Einheit einer Energie. Für viele Materialien liegt sie in der Größenordnung von  $10^{-19}$  J; einige Werte für A sowie die dazugehörigen Werte für C und  $\rho$  sind in Tabelle 1-2 angegeben.

**Tabelle 1-2** Hamakerkonstanten für verschieden Stoffe

Material	A ( $10^{-19}$ J)	C ( $10^{-79}$ Jm <sup>6</sup> )	$\rho$ ( $10^{28}$ m <sup>-3</sup> )
Kohlenwasserstoff	0,5	50	3,3
Tetrachlormethan CCl <sub>4</sub>	0,5	1500	0,6
Wasser	1,5	140	3,3

Quelle: Israelachvili



**Abbildung 8** Darstellung der Derjaguin Approximation (Derjaguin, 1934), welche die Wechselwirkung zwischen zwei hinreichend großen sphärischen Partikeln auf die Wechselwirkung pro Einheitsfläche von zwei flachen Oberflächen betrachtet. Quelle: Israelachvili

Ein wesentlicher Aspekt der van-der-Waals Kräfte zwischen Körpern ist deren Größenordnung. Für zwei Platten im Abstand von 0,2 nm findet man eine attraktive Wechselwirkung mit einer Energie von etwa  $0,1 \text{ J m}^{-2}$  und eine Kraft pro Einheitsfläche von etwa  $10^9 \text{ Pa}$ . Selbst bei einer Separation von 10 nm sind die van-der-Waals Kräfte noch immer signifikant groß. Aufgrund des additiven Charakters der Wechselwirkungen zwischen einzelnen Atomen bzw. Molekülen können trotz recht schwacher Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Atomen bzw. Molekülen die Kräfte zwischen makroskopischen Körpern sehr groß sein.

Diesen Effekt nutzen in der Natur zum Beispiel Geckos aus. Deren Zehen besitzen eine große Anzahl feinsten Härchen, die sich jedem Untergrund sehr gut anpassen. Diese feinen Härchen kommen in sehr engen Kontakt zur Oberfläche, so dass sich analog dem obigen Beispiel in der Summe sehr starke attraktive Wechselwirkungen zwischen den Härchen und der Oberfläche ausbilden. Die hohe Anzahl dieser Härchen und damit die Summe aller Wechselwirkungen sind so stark, dass das Gecko ohne Probleme sich auch an der Decke bzw. sehr glatten Oberflächen wie etwa Glas fortbewegen kann. Die Kräfte sind dabei so groß, dass selbst ein einzelner Zeh die gesamte Masse des Geckos halten kann. Damit nun der Gecko nicht an einer Stelle haften bleibt, hat er spezielle Tricks entwickelt, wobei er seine Zehen langsam Stück für Stück von der Oberfläche durch „Aufrollen“ der Zehen löst.

Bei den meisten anderen festen Körpern ist die Oberfläche zu rau (selbst bei hochpolierten Materialien), als dass diese bei aufeinander pressen nah genug zueinander kommen können damit diese Kräfte wirksam werden. Die Rauigkeit bewirkt, dass nur wenige Punkte zweier Körper so dicht zusammen kommen, dass die attraktiven Wechselwirkungen relevante Größen erreichen.

Die bisherigen gemachten Annahmen beschreiben die Kraft zwischen sphärischen Partikeln. Ist der Radius  $R$  der Partikel nun sehr groß gegenüber dem Abstand zweier Partikel  $h$  ( $h \ll R$ ), so kann die so genannte Derjaguin Approximation gemacht werden, die statt einer Wechselwirkung zweier gekrümmten Oberflächen von einer Wechselwirkung zweier flacher Oberflächen (Potential  $U(h_{fl})$ ) ausgeht (siehe Abbildung 8). Damit ändert sich Formel 1-18 wie folgt:

**Formel 1-19** 
$$U(h_{fl}) = -\frac{A \cdot R}{12 \cdot h}$$

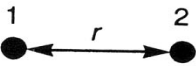

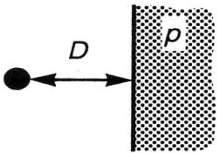
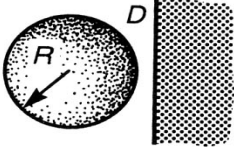
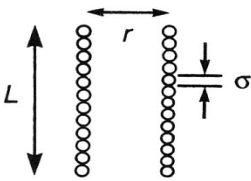
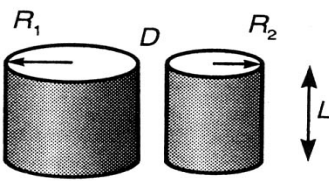
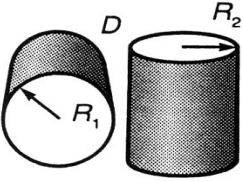
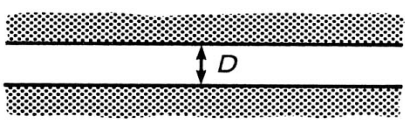
Auch hier wird nochmals deutlich, dass bei makroskopischen Körpern die Wechselwirkungen deutlich langreichweitiger sind, als es für einzelne Moleküle gefunden wird. Generell ergeben sich für die van-der-Waals Kräfte zwischen verschiedenen Körpern (einzelnen Atomen, Kugeln und Flächen) nach den freien Wechselwirkungsenergien auf Basis der paarweisen Addition folgende Zusammenhänge (siehe Abbildung 9):

Dieser einfache Ansatz der Berechnung der van-der-Waals Kräfte, der bis jetzt betrachtet wurde weist zwei wesentlich Fehler auf:

- a) Die Annahme der paarweisen Summation der Kräfte ist streng genommen falsch, da die Stärke und Ausrichtung der fluktuierenden Dipole in jedem Atompaar ist durch alle anderen Atome des Systems beeinflusst;

- b) Für größere Abstände ( $>10$  nm) wird die endliche Geschwindigkeit der Propagation des Feldes der fluktuierenden Dipole signifikant. Für große Werte  $r$  des Abstandes führen nur solche Fluktuationen zu einer attraktiven Kraft, deren Frequenz langsam bezogen auf  $c/r$  ( $c$  ist die Lichtgeschwindigkeit) sind. Resultat dieses so genannten Retardationseffekts ist eine Variation des Potentials bei großen Abständen von etwa  $r^{-7}$  anstatt  $r^{-6}$  bei kleinen Abständen. Damit ergibt sich anstelle einer  $h^{-2}$  Abhängigkeit wie in Formel 1-18 beschrieben, für große Separationen  $h$  eher eine  $h^{-3}$  Abhängigkeit.

Ein genauerer Ansatz zur Berechnung der Kräfte zwischen Körpern basiert auf der Quantenfeldtheorie, mit der die Eigenschaften des elektromagnetischen Effektes zwischen zwei Körpern bestimmt werden. Diese wird auch als Lifshitz-Theorie

<p>Two atoms</p>  $w = -C/r^6$	<p>Two spheres</p>  $W = \frac{-A}{6D} \frac{R_1 R_2}{(R_1 + R_2)}$
<p>Atom-surface</p>  $w = -\pi C \rho / 6D^3$	<p>Sphere-surface</p>  $W = -AR/6D$
<p>Two parallel chain molecules</p>  $W = -3\pi CL/8\sigma^2 r^5$	<p>Two cylinders</p>  $W = \frac{AL}{12\sqrt{2} D^{3/2}} \left( \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \right)^{1/2}$
<p>Two crossed cylinders</p>  $W = -A\sqrt{R_1 R_2}/6D$	<p>Two surfaces</p>  $W = -A/12\pi D^2 \text{ per unit area}$

**Abbildung 9** Freie van-der-Waals Wechselwirkungsenergien zwischen Körpern verschiedener Geometrien auf der Basis der paarweisen Addition (nach Hamaker).  $A$  ist die Hamakerkonstante mit  $A = \pi^2 C \rho_1 \rho_2$  mit  $\rho_1$  und  $\rho_2$  als der Anzahl der Atome je Einheitszelle in den Körpern und  $C$  als Koeffizient im Atom-Atom Paar Potential (siehe oben links) Quelle: Israelachvili

bezeichnet. Ein Spezialfall dieser Theorie wird durch die Kraft zweier perfekter Leiter im Vakuum bei 0K beschrieben; diese Kraft ist auch als Casimir-Effekt bekannt. Das sich daraus ergebende Potential ist stets attraktiv und hängt wie bei der einfachen van-der-Waals Betrachtung im Retardationsbereich von der inversen der Separation hoch drei ab (siehe Formel 1-20).

**Formel 1-20**

$$U_{\text{Casimir}}(l) = -\frac{\hbar \cdot c \cdot \pi^2}{720 \cdot l^3}$$

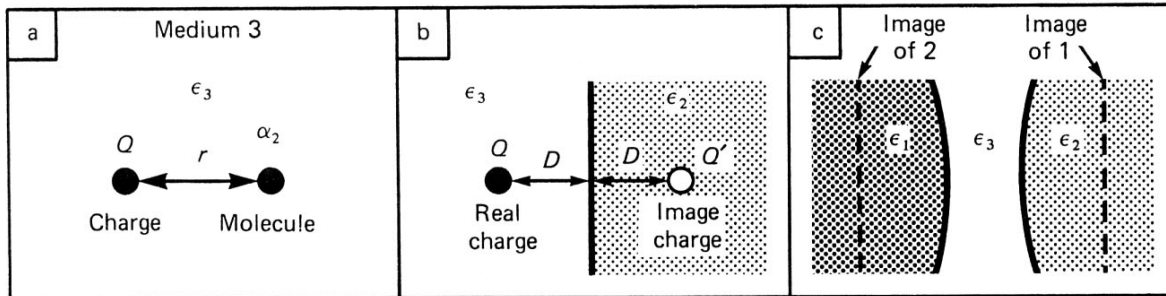
Die gesamte Beschreibung der van-der-Waals Kraft zwischen zwei Körpern sind sehr komplex und erfordert detaillierte Kenntnisse der elektrischen Eigenschaften des Materials. Meistens wird daher der Ansatz nach Formel 1-18 genutzt, wobei zur Angabe der Hamaker Konstante verschiedene Annahmen aus der Lifshitz Theorie verwendet werden.

Generell sind die van-der-Waals Kraft und ihr Spezialfall, die Casimir Kraft, ein direkter Ausdruck dafür, dass das elektromagnetische Feld zwischen zwei Körpern eine Nullpunktsenergie aufweist, dessen Stärke vom Abstand der beiden Körper abhängig ist. Die Kraft kann also als direkte Manifestierung der Vakuumfluktuationen im Raum zwischen den beiden Körpern verstanden werden. Dieser Ansatz, wie er beim Casimir Effekt gemacht wird, ist zwar sehr verschieden von dem des Ansatzes der fluktuierenden Dipole, beschreibt aber dasselbe Phänomen.

Wichtig ist, dass bei allen bisherigen Betrachtungen immer von der Wechselwirkung zweier Partikel im Vakuum ausgegangen wurde. Wird nun das Medium zwischen den Partikeln berücksichtigt, so wird das van-der-Waals Potential deutlich abgesenkt. Die Hamaker Konstante wird in diesem Fall durch die so genannte effektive Hamaker Konstante ersetzt. Diese kann in erster Näherung als Summation aus den verschiedenen Wechselwirkungen verstanden werden, so findet man für den Fall, dass die zwei Körper 1 und 2 in einem Medium 3 weit von einander entfernt sind und damit die Wechselwirkung zwischen den Körpern zu vernachlässigen ist, eine effektive Hamaker Konstante, die sich aus der Summe der beiden Körper-Medium Wechselwirkungen ergibt. Kommen nun die beiden Körper in engen Kontakt, so werden die Moleküle von Medium 3 von Körper 1 und 2 entfernt und durch den Kontakt von Körper 1 mit Körper 2 ersetzt. Damit ergibt sich auch eine Änderung des Potentials von Körper/Medium zu Körper/Körper und diese Änderung ist kleiner als eine Annäherung der Körper 1 und 2 im Vakuum. Die effektive Hamaker Konstante setzt sich dann aus der Wechselwirkung von Körper 1 und Körper 2 sowie der Wechselwirkung der Moleküle in Medium 3 zusammen. Zu beachten ist, dass auch in diesem Fall nur eine Näherung erhalten wird, da Mehrteilchenwechselwirkungen ebenso vernachlässigt werden wie eventuell auftretende Dipol - induzierter Dipol Wechselwirkungen.

Um diese Wechselwirkungen zu berücksichtigen, ist es gut sich die Lifshitz-Theorie etwas genauer anzusehen. Diese ignoriert die atomare Struktur (und damit das Problem der Addition der van-der-Waals Wechselwirkungen) und beschreibt die Wechselwirkungen als Kräfte zwischen ausgedehnten Körpern, welche als kontinuierlich betrachtet werden, womit die Wechselwirkungen durch „Bulk“Eigenschaften wie die dielektrische Konstante und den Refraktionsindex beschrieben werden können.





**Abbildung 10** Schematische Darstellung der Wechselwirkung einer Ladung mit einem Molekül (a), einer Ladung und einer Oberfläche, da diese Ladung an der Oberfläche reflektiert wird (b) sowie zweier Oberflächen untereinander, wobei jede Oberfläche an der anderen reflektiert und damit die van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen den beiden Oberflächen erhöht wird (c). Quelle: Israelachvili

Wie schon erwähnt sind die van-der-Waals Wechselwirkungen elektrostatischer Natur wo ein fluktuierender Dipol einen Dipol in einem Nachbaratom induziert. Hier macht es zunächst Sinn, sich zu überlegen, was passiert, wenn man nun das Nachbaratom durch eine planare Oberfläche ersetzt und das Atom mit dem fluktuierenden Dipol durch eine Ladung  $Q$  (siehe Abbildung 10). Für die Wechselwirkungsenergie  $w(r)$  einer Ladung mit einem Molekül (siehe Abbildung 10(a)) ergibt sich:

**Formel 1-21**

$$w(r) = -\frac{C}{r^n} = -\frac{Q^2 \cdot \alpha_2}{2(4\pi\epsilon_0\epsilon_3)^2 r^4}$$

wobei  $\alpha_2$  die Polarisierbarkeit von Molekül 2 im Medium 3 ist. Wird nun das Molekül 2 durch ein Medium 2 ersetzt (siehe Abbildung 10 (b)), so kann die Wechselwirkung zwischen der Ladung im Medium 3 und der Oberfläche von Medium 2 durch die Methode der Addition erhalten werden:

**Formel 1-22**

$$w(D) = -\frac{\pi \cdot Q^2 \cdot \rho_2 \cdot \alpha_2}{2(4\pi\epsilon_0\epsilon_3)^2 D}$$

wobei  $\rho_2$  die Dichte des Mediums 2 und  $D$  der Abstand der Ladung  $Q$  zur Oberfläche des Mediums 2 ist.

Nun ist allerdings bekannt, dass eine Ladung  $Q$  in einem Medium mit der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_3$  mit einem Abstand  $D$  zur Oberfläche eines Mediums mit der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_2$  eine Kraft aufbauen, die derjenigen entspricht, welche sich aus einer „Spiegelladung“ der Stärke  $-Q(\epsilon_2 - \epsilon_3)/(\epsilon_2 + \epsilon_3)$  im Abstand  $D$  auf der anderen Seite der Oberfläche befindet (siehe b) [Für eine genauere Betrachtung sei folgende Literatur erwähnt<sup>4</sup>]. Hiermit ergibt sich die Kraft  $F(D)$

**Formel 1-23**

$$F(D) = -\frac{Q^2}{(4\pi\epsilon_0\epsilon_3) \cdot (2D)^2} \left( \frac{\epsilon_2 - \epsilon_3}{\epsilon_2 + \epsilon_3} \right)$$

und die Wechselwirkungsenergie  $W(D)$  zu

**Formel 1-24** 
$$W(D) = -\frac{Q^2}{4(4\pi\epsilon_0\epsilon_3) \cdot D} \left( \frac{\epsilon_2 - \epsilon_3}{\epsilon_2 + \epsilon_3} \right)$$

Aus Formel 1-22 und Formel 1-24 ergibt sich

**Formel 1-25** 
$$\rho_2 \alpha_2 = 2\epsilon_0 \epsilon_3 \frac{\epsilon_2 - \epsilon_3}{\epsilon_2 + \epsilon_3}$$

Dies ist eine wichtige Gleichung, da sie die Polarisierbarkeit eines planaren dielektrischen Mediums 2 in einem Medium 3 nur durch reine makroskopische Größen beschreibt. Für die Hamakerkonstante  $A$  einer Wechselwirkung von zwei Medien 1 und 2 durch ein drittes Medium 3 (siehe Abbildung 10(c)) ergibt sich unter Berücksichtigung der sogenannte McLachlan-Gleichung:

**Formel 1-26** 
$$\begin{aligned} A &= \pi^2 C \rho_1 \rho_2 \\ &= \frac{6\pi^2 kT \rho_1 \rho_2}{(4\pi\epsilon_0)^2} \sum_{n=0,1,\dots} \frac{\alpha_1(iv_n) \cdot \alpha_2(iv_n)}{\epsilon_3^2(iv_n)} \\ &= \frac{3}{2} kT \sum_{n=0,1,\dots} \left[ \frac{\epsilon_1(iv_n) - \epsilon_3(iv_n)}{\epsilon_1(iv_n) + \epsilon_3(iv_n)} \right] \left[ \frac{\epsilon_2(iv_n) - \epsilon_3(iv_n)}{\epsilon_2(iv_n) + \epsilon_3(iv_n)} \right] \end{aligned}$$

wobei  $\alpha_i(iv_n)$  die Polarisierbarkeit des Mediums  $i$  (diese setzt sich aus der Energie bzw. Frequenz für die Ionisation und die Energie bzw. Frequenz für die Rotation zusammen) und  $\epsilon_i(iv_n)$  die Dielektrizitätskonstante des Mediums  $i$  in imaginären Frequenzen  $iv_n$  (aber einer realen Funktion von  $v$ ) mit

**Formel 1-27** 
$$v_n = \left( \frac{2\pi kT}{h} \right) n \approx 4 \cdot 10^{13} n [\text{sec}^{-1}]$$

bei 300K ist.

Integriert man nun statt der Aufsummierung, so ergibt sich die Lösung für die Hamakerkonstante nach der Lifshitz-Theorie:

**Formel 1-28** 
$$A \approx \frac{3}{4} kT \left( \frac{\epsilon_1 - \epsilon_3}{\epsilon_1 + \epsilon_3} \right) \left( \frac{\epsilon_2 - \epsilon_3}{\epsilon_2 + \epsilon_3} \right) + \frac{3h}{4\pi} \int_{v_1}^{\infty} \left( \frac{\epsilon_1(iv) - \epsilon_3(iv)}{\epsilon_1(iv) + \epsilon_3(iv)} \right) \left( \frac{\epsilon_2(iv) - \epsilon_3(iv)}{\epsilon_2(iv) + \epsilon_3(iv)} \right) dv$$

wobei  $\epsilon_i$  die statische Dielektrizitätskonstante des jeweiligen Mediums ist. Der erste Term gibt die Nullfrequenzenergie der van-der-Waals Wechselwirkungen und der zweite Term die Dispersionsenergie. Formel 1-26 und Formel 1-28 sind nicht exakt

sondern geben nur die ersten Terme einer unendlichen Folge an, allerdings tragen die weiteren Terme nur etwa zu 5% zur Hamakerkonstante bei, so dass diese vernachlässigt werden können.

Nun ist eine Angabe von  $\varepsilon_i(\nu_n)$  recht umständlich und sie variiert auch mit der Frequenz  $\nu$ . Man kann aber durch einige Überlegungen zu dieser Dielektrizitätskonstante herausfinden, dass diese vom Brechungsindex  $n$  im sichtbaren eines Mediums abhängt ( $n^2 = \varepsilon_{\text{vis}}(\nu)$ ).

Daraus ergibt sich schlussendlich für die Hamakerkonstante für die Wechselwirkung zwischen zwei makroskopischen Phasen 1 und 2 in einem Medium 3:

**Formel 1-29**

$$A_{\text{Total}} = A_{\nu=0} + A_{\nu>0}$$

$$\approx \frac{3}{4} kT \left( \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_3}{\varepsilon_1 + \varepsilon_3} \right) \left( \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_3}{\varepsilon_2 + \varepsilon_3} \right)$$

$$+ \frac{3h\nu_e}{8\sqrt{2}} \frac{(n_1^2 - n_3^2)(n_2^2 - n_3^2)}{(n_1^2 + n_3^2)^{1/2} (n_2^2 + n_3^2)^{1/2} \left[ (n_1^2 + n_3^2)^{1/2} + (n_2^2 + n_3^2)^{1/2} \right]}$$

Dieser Zusammenhang wird im Falle von zwei identischen Phasen 1, welche in einem Medium 3 wechselwirken etwas einfacher:

**Formel 1-30**

$$A_{\text{Total}} = A_{\nu=0} + A_{\nu>0}$$

$$\approx \frac{3}{4} kT \left( \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_3}{\varepsilon_1 + \varepsilon_3} \right)^2 + \frac{3h\nu_e}{16\sqrt{2}} \frac{(n_1^2 - n_3^2)^2}{(n_1^2 + n_3^2)^{3/2}}$$

Zu diesem Zusammenhang sollte man sich die vier folgenden Dinge vergegenwärtigen:

1. Die van-der-Waals Wechselwirkungen zwischen zwei identischen Körpern in einem Medium sind **immer** attraktiv ( $A$  positiv), wohingegen zwischen zwei unterschiedlichen Körpern in einem Medium diese WW sowohl attraktiv als auch repulsiv sein können ( $A$  positiv oder negativ)
2. Die van-der-Waals Wechselwirkungen zwischen zwei Körpern (gleich oder unterschiedlich) sind im Vakuum und in der Luft ( $\varepsilon_3 = 1$  und  $n_3 = 1$ ) **immer** attraktiv
3. Die Hamakerkonstante für die Wechselwirkung zweier ähnlicher Medien in einem dritten Medium bleiben gleich, wenn die Medien vertauscht werden. Das heißt, dass ein Flüssigkeitsfilm zwischen zwei Luftphasen immer dazu tendiert, dünner zu werden (wenn keine anderen Kräfte entgegenstehen), zwischen den Luftphasen wirken also attraktive Wechselwirkungen.
4. Der rein entropische Nullfrequenzbeitrag  $A_{\nu=0}$  kann nicht größer als  $\frac{3}{4} kT$  bzw.  $3 \times 10^{-21}$  J bei 300 K werden. Im Vakuum, wo die Dispersionswechselwirkungen  $A_{\nu>0}$  etwa  $10^{-19}$  J betragen, ist der Nullfrequenzbeitrag mit etwa 3% recht klein. In bestimmten Medien aber kann dieser Nullfrequenzbeitrag dominierend werden. So findet man für zwei Kohlenwasserstoffphasen in einem wässrigen Medium für die Dispersionswechselwirkungen

$$A_{v>0} \approx \frac{3(6,63 \cdot 10^{-34})(3 \cdot 10^{15})}{16\sqrt{2}} \frac{(1,41^2 - 1,33^2)^2}{(1,41^2 + 1,33^2)^{3/2}} \approx 1,7 \cdot 10^{-21} J$$

und für den Nullfrequenzbeitrag

$$A_{v=0} = \frac{3}{4} kT \left( \frac{80-2}{80+2} \right)^2 \approx 2,8 \cdot 10^{-21} J$$

Grund dafür ist, dass die Dielektrizitätskonstante von Wasser im statischen Fall sehr viel größer ist (80, diese wird ja zur Berechnung des Nullfrequenzbeitrags benötigt) als bei Frequenzen im sichtbaren Bereich (etwa 1,33, diese wird für die Dispersionswechselwirkungen benötigt, da die Absorptionsfrequenz bei etwa  $3 \times 10^{15} \text{sec}^{-1}$  liegt) ist, wohingegen sich die Dielektrizitätskonstante von Kohlenwasserstoffen fast gar nicht ändern (2 im statischen Fall zu 1,41 im sichtbaren Bereich).

## 1.4.2 Elektrostatische Wechselwirkungen

Auf viele Oberflächen findet man elektrische Ladungen, so auch Partikel in Kolloiden. Diese elektrischen Ladungen führen nun zu wesentlichen Kräften die zwischen Partikeln wirken. Zu beachten ist auch hier, dass die Partikel sich in einem Medium befinden, wenn sie sich etwa in einem wässrigen Medium befinden, sind gelöste Ionen vorhanden, welche die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Partikeln wesentlich beeinflussen. Genauer gesagt schirmen die gelösten Ionen die Partikel ab und statt der elektrostatischen Wechselwirkungen der reinen Partikel muss die Wechselwirkung der geschirmten Partikel berücksichtigt werden, welche eine exponentielle Abnahme ihrer Stärke mit dem Abstand aufweisen.

Nimmt man eine geladene Oberfläche (die Ladung kann durch geladenen chemische Gruppen an der Oberfläche aber auch durch die Adsorption von Ionen aus dem Medium auf die Oberfläche des Partikel gelangen), so bildet sich eine Lage aus Gegenionen im Medium in der Nähe der Oberfläche auf Grund des elektrostatischen Feldes auf, um möglichst eine Elektroneutralität der Partikel zu erhalten. Einige dieser Gegenionen sind schwach an der Oberfläche gebunden (diese Lage wird auch als „Stern-Schicht“ bezeichnet und hat weist das so genannte Sternpotential auf, welches durch die Linearität seiner Änderung (da nicht mobil) gekennzeichnet ist), der größere Teil der Ionen wird sich aber ungebunden im Medium um das Partikel befinden, wobei sich ein Konzentrationsgradient ausgehend von der Partikeloberfläche um das Partikel herum im Medium ausbildet (die so genannte „Diffuse Doppelschicht“), um das Partikel nach außen hin neutral erscheinen zu lassen.

Häufig wird auch das Zeta-Potential von Kolloiden angegeben. Dies ist das nach außen wirksame Potential der Teilchen und wird durch so genannte Elektrophoresemessungen bestimmt. Bewegt sich das geladene Partikel im Dispersionsmedium, so wandert dieses mit den angelagerten Ionen des Dispersionsmediums. Hierbei wird zwar die gesamte Stern-Schicht mitwandern, von der diffusen Doppelschicht hingegen wird nur ein Teil mitwandern, nach außen hin weist das Teilchen also ein Potential auf, das Zeta-Potential. Dieses Potential ist eine wichtige Größe zur Bestimmung der Partikelgröße in wässrigen Medien.

Wie kann nun aber die Konzentration als Funktion des Abstandes von der geladenen Oberfläche errechnet werden? Zunächst einmal findet man ein elektrostatisches Potential  $\Psi(x)$  im Abstand  $x$  von der Oberfläche. Die Konzentration von Ionen  $n(z)$  wird nun durch die Boltzmann-Gleichung beschrieben

**Formel 1-31**

$$n(z) = n_0 \exp\left(\frac{-z \cdot e \cdot \Psi(x)}{k_B T}\right)$$

wobei  $z$  die Ladung des Ions ist.

Das Potential  $\Psi(x)$  ist seinerseits gegeben durch die Verteilung der Nettoladung  $\rho(z)$  und kann mit der Poisson-Gleichung angegeben werden.

**Formel 1-32**

$$\rho(z) = -\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \left(\frac{d^2 \Psi}{dx^2}\right)$$

Im einfachsten Fall, wenn nur soviel Gegenionen vorhanden sind, um die Oberflächenladung zu kompensieren, wenn also  $\rho = ze$  ist, können Formel 1-31 und Formel 1-32 zur so genannten Poisson-Boltzmann Gleichung zusammengefasst werden.

**Formel 1-33**

$$\frac{d^2 \Psi}{dx^2} = -\left(\frac{z \cdot e \cdot n_0}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0}\right) \exp\left(-\frac{z \cdot e \cdot \Psi}{k_B T}\right)$$

Diese wichtige findet auch bei der Untersuchung von Elektronen im Festkörper oder in der Plasmaphysik Anwendung.

In den meisten Fällen ist das Partikel allerdings in einem Medium, welches sowohl Anionen als auch Kationen enthält, in biologischen Kolloiden ist dies sehr häufig und kann der Einfachheit halber als Kochsalzlösung verstanden werden, also einer Lösung die sowohl  $\text{Na}^+$  als auch  $\text{Cl}^-$  enthält. Bei der weitergehenden Betrachtung soll von einer Lösung ausgegangen werden, die ein univalentes Salz, also ein Salz in dem Anion und Kation die gleiche Ladung haben, enthält. In diesem Fall werden natürlich die Konzentration beider Ionen  $n_+$  und  $n_-$  zu berücksichtigen sein, Formel 1-32 wird damit zu:

**Formel 1-34**

$$n_{\pm} = n_0 \exp\left(\mp \frac{z \cdot e \cdot \Psi}{k_B T}\right)$$

$n_0$  ist hier die Ionenkonzentration in der Gesamtlösung. Die Netto Ladungsdichte wird durch

**Formel 1-35**

$$\rho = z \cdot e (n_+ + n_-)$$

Gegeben, so dass Formel 1-33 zu

**Formel 1-36**

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = \frac{2 \cdot z \cdot e \cdot n_0}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0} \sinh\left(\frac{z \cdot e \cdot \Psi}{k_B T}\right)$$

wird.

Für die Lösung dieser Gleichung benötigt man Grenzwerte: Für eine isolierte Platte in Lösung gilt, dass sowohl das Potential  $\Psi$  als auch der Gradient  $d\Psi/dx$  für  $x$  gegen Unendlich gegen Null geht.

Für kleine Potentiale kann man  $\sinh(ze\Psi/k_B T)$  gleich  $(ze\Psi/k_B T)$  setzen; diese Approximation ist auch als Debye-Hückel Approximation bekannt. Damit ergibt sich als Lösung für Formel 1-36

**Formel 1-37**

$$\Psi(x) = \Psi_0 \exp(-\kappa x)$$

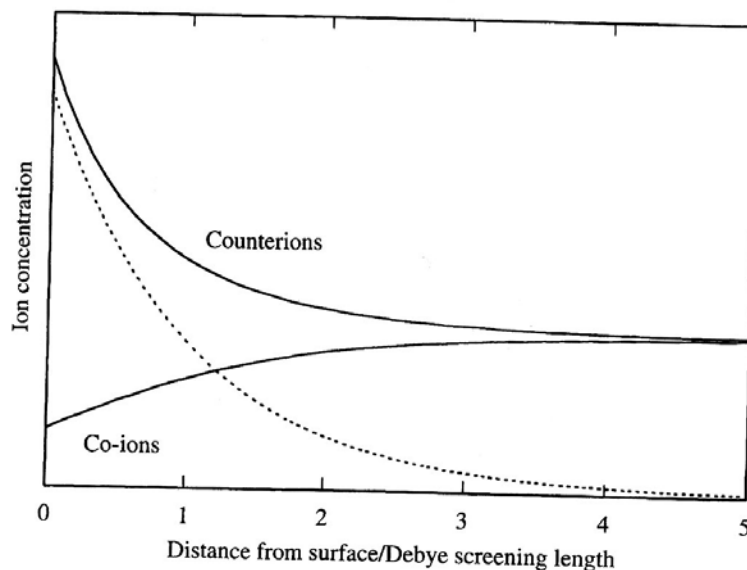
wobei sich die Konstante  $\kappa$  den Wert

**Formel 1-38**

$$\kappa = \left( \frac{2 \cdot e^2 \cdot n_0 \cdot z^2}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot k_B T} \right)^{1/2}$$

hat.

Daraus ergibt sich für das elektrische Feld eine Abschirmung. Die Länge welche diese Abschirmung charakterisiert,  $\kappa^{-1}$ , wird als Debeyelänge bezeichnet. Diese ist



**Abbildung 11** Verteilung von Ionen in der Nähe einer geladenen Oberfläche nach der Debye-Hückel-Theorie. Die gepunktete Linie zeigt den Potentialverlauf in der Nähe der Oberfläche. Quelle: R.A. Jones „Soft Condensed Matter“ Oxford University Press (2004) Oxford

umgekehrt proportional zur Wurzel der Salzkonzentration im Elektrolyten. Bei Abständen welche wesentlich größer als die Debeyelänge sind, geht die Stärke zwischen zwei geladenen Objekten schnell gegen Null.

Die Änderung der Ionenkonzentration in der Nähe einer geladenen Oberfläche ist in Abbildung 11 dargestellt. Für einfach geladene Ionen in Wasser ergibt sich für die Debeyelänge ein Wert von  $\kappa=0,304c^{-1/2}$ , wobei  $c$  die Konzentration des Salzes in Mol pro Liter ist.

Damit wird deutlich, dass selbst bei geringen Salzkonzentrationen die elektrostatischen Effekte stark abgeschirmt sind. Außerdem zeigt sich, dass selbst in unmittelbarer Umgebung der geladenen Oberfläche die Konzentration der Gegenionen, also die Ionen, welche die gleiche Ladung wie die Oberfläche besitzen, nicht gleich Null wird.

Was passiert jetzt aber, wenn der Abstand zwischen zwei gleich geladene Oberflächen verringert wird. Wie man richtig annimmt gibt es eine repulsive Kraft zwischen den beiden Oberflächen, welche aber nicht direkt auf die elektrostatische Abstoßung der beiden geladenen Oberflächen zurückzuführen ist, da die Kombination von geladener Oberfläche und angezogenen Ionen der entgegengesetzten Ladung in der Summe elektrisch neutral sein muss. Anstelle der repulsiven elektrostatischen Kraft tritt hier der überschüssige osmotische Druck der Ionen zwischen den Oberflächen. Es kann gezeigt werden, dass für den Fall eines großen Abstandes und eines geringen Oberflächenpotentials die repulsive Kraft je Einheitsfläche (also der Druck)  $P$  zwischen Platten mit dem Abstand  $D$  folgt:

**Formel 1-39**

$$P = 64 \cdot k_B \cdot T \cdot n_0 \cdot \tanh^2 \left( \frac{z \cdot e \cdot \Psi_0}{4 \cdot k_B \cdot T} \right) \exp(-\kappa D)$$

Diese Formel macht deutlich, dass die elektrostatischen Kräfte in Elektrolytlösungen kurzreichweitig sind, wobei die Debye-Länge  $\kappa$  die Reichweite determiniert. Die Abhängigkeit von  $\kappa$  von der Konzentration der Ionen bedeutet in der Praxis, dass die Stabilität kolloidaler Lösungen stark von der Salzkonzentration im Elektrolyten abhängig ist.

Die Bestimmung des Gesamtdruckes zwischen zwei geladenen Oberflächen lässt sich über das so genannte „Contact Value Theorem“ bestimmen. Hierbei nimmt man aus der Thermodynamik folgenden Zusammenhang zwischen Druck und chemischen Potential zu Hilfe:

**Formel 1-40**

$$\left( \frac{\partial P}{\partial x} \right)_{x,T} = \rho \left( \frac{\partial \mu}{\partial x} \right)_{x,T}$$

Das chemische Potential  $\mu$  ist (für den Fall, dass nur Gegenionen vorhanden sind) gegeben durch die Addition vom elektrostatischen Potential  $\Psi$  und der Dichte der Ionen  $\rho$ :

**Formel 1-41**

$$\mu = ze\Psi + kT \log \rho$$

Hieraus ergibt sich unter Vernachlässigung der Ausdehnungsrichtung  $x$  für den Gesamtdruck im Gleichgewicht mit der Dichte  $\rho$  im Abstand  $D$  und im unendlichen.

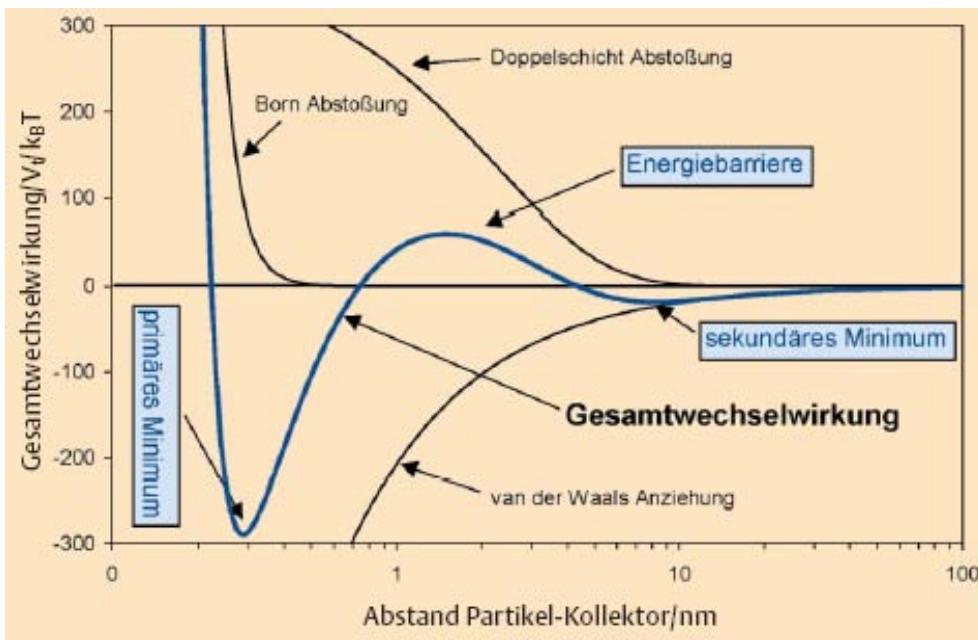
**Formel 1-42**

$$P(D) = kT [\rho_s(D) - \rho_s(\infty)]$$

Dieser Zusammenhang gilt sehr universell auch für andere Wechselwirkungen (siehe Kapitel 1.4.3 und ).

## DLVO-Kräfte

Hierbei handelt es sich um die Zusammenfassung der beiden bisher betrachteten



**Abbildung 12** Berechnung der Gesamtwechselwirkungen nach der klassischen DLVO-Theorie zwischen zwei geladenen Kolloidpartikeln. In den meisten wässrigen Systemen sind die Kolloidpartikel negativ geladen. Je höher die Energiebarriere ist, umso stabiler ist das System. Eine Koagulation kann im sekundären Minimum (reversibel durch Scherkräfte) oder im primären Minimum erfolgen (stabile Aggregation). Quelle:<sup>[2]</sup>

Kräfte, wie sie zwischen zwei geladenen Teilchen bzw. einem geladenen Teilchen und einer geladenen Oberfläche auftreten. Sie sind nach Derjaguin und Landau (beide aus Russland) sowie Verwey und Overbeek (beide aus den Niederlanden) benannt, die die Theorie dazu

in den 1940er Jahren aufgestellt haben.<sup>[5],[6]</sup> Entsprechend dieses klassischen Ansatzes wird hier also die Gesamtwechselwirkung durch die Addition der repulsiven elektrostatischen Wechselwirkung und der attraktiven van-der-Waals Wechselwirkung beschrieben. Mit Hilfe dieses Modells können viele experimentelle Befunde zumindest semi-quantitativ erklärt werden.

In Abbildung 12 ist schematische Verlauf der Gesamtwechselwirkungen in Abhängigkeit von der Entfernung zur Partikeloberfläche gezeigt: Die attraktiven van-der-Waals Wechselwirkungen sind dabei als umgekehrt proportional zum Abstand und die die elektrostatischen repulsiven Wechselwirkung als Exponentialfunktion in etwa nach Formel 1-39 dargestellt. Zusätzlich ist die so genannte Born-Abstoßung berücksichtigt, also die Abstoßung der Elektronenwolken bei sehr kleinen Abständen (hier  $< 0,26\text{nm}$ ). In der kleinsten Annäherung bestimmt ein tiefes Energieminimum (primäres Minimum die Kolloid-aggregation. Dieses Energieminimum ist so tief, dass ein Kolloid dessen Partikel sich soweit annähern aggregieren und einen stabilen Festkörper bilden. Eine Trennung ist dann nur mit großem Energieaufwand möglich, wobei aber auch die Partikel zerstört werden können. Kolloidpartikel, welche sich nur dem Abstand des zweiten Minimums annähern, können auch koagulieren. Sie weisen untereinander allerdings nur schwache Bindungskräfte auf, welche durch



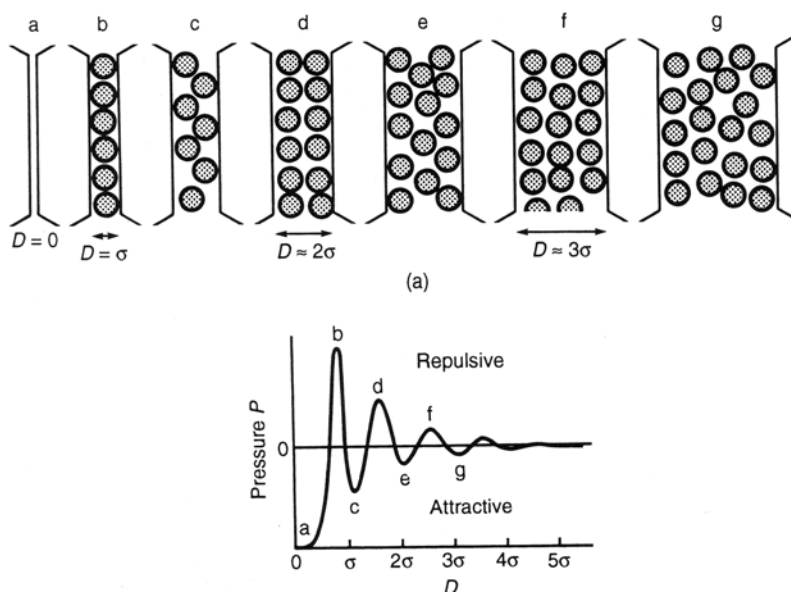
Scherkräfte, etwa durch Rühren, voneinander getrennt werden können. Grund für dies zweite Minimum ist die größere Reichweite der van-der-Waals Wechselwirkungen im Vergleich zu den elektrostatischen Wechselwirkungen. Die Höhe der Energiebarriere entscheidet über eine Annäherung der Kolloide und bestimmt somit die Kolloidstabilisierung. Ihre Höhe wird durch die Elektrolytkonzentration und die Oberflächenladung (wegen des Einflusses auf die Reichweite der elektrostatischen Wechselwirkungen) sowie durch Sorptionsprozesse verändert.<sup>[7]</sup>

Eine hohe Oberflächenladung und eine geringe Ionenstärke stabilisieren also das Kolloid. Niedrige Oberflächenladungen und eine hohe Ionenstärke führen hingegen zu einem starken Abfall der repulsiven elektrostatischen Wechselwirkungen in der diffusen Doppelschicht und somit zu einer geringen oder vollständig fehlenden Energiebarriere.

### 1.4.3 Solvations-, Struktur- und Hydratationswechselwirkungen

Wird der Abstand zwischen zwei Körpern bzw. Partikeln kleiner als einige nm, so versagen die kontinuierlichen Theorien zu den attraktiven van-der-Waals und den repulsiven Doppelschichtwechselwirkungen bei der Beschreibung des Systems. Dies kann sowohl dadurch begründet werden, dass eine oder beide Theorien nicht mehr als kontinuierlich zu beschreiben sind oder dass so genannte non-DLVO Kräfte einen wesentlichen Einfluss nehmen. Diese zusätzlichen Kräfte können monoton repulsiver oder monoton attraktiver oder auch oszillierender Natur sein und können bei kleinen Abständen überwiegen.

Von Flüssigkeiten ist bekannt, dass diese in der Nähe einer Oberfläche Lagen ausbilden können, welche in ihrer Dimension maßgeblich durch die Größe der Moleküle vorgegeben ist (siehe auch das Vorlesungsmodul über Flüssigkeiten). Dadurch ergibt sich eine Oszillation, welcher hauptsächlich geometrische Ursprung



ist. Grund hierfür ist, dass sich die Moleküle in der die Partikel umgebenden Flüssigkeit an der Oberfläche eben jener Partikel in Lagen (wenn auch mit zunehmendem Abstand unregelmäßiger) ordnen. Üblicherweise reicht diese Ordnung nicht sehr viel weiter als 4-5 Moleküllagen. Werden nun zwei Partikel angenähert, so besitzen beide Partikel diese geordneten Lagen, so dass der Einfluss schon bei etwa 8 Moleküllagen zu spüren ist. Nähert man nun die

**Abbildung 13** Molekulare Ordnung einer Flüssigkeit zwischen zwei Oberflächen unterschiedlichen Abstands. Zu beachten ist die Änderung der Dichte der Moleküle. Darunter der entsprechende Druck nach Formel 1-43. Quelle: Israelachvili

beiden Partikel weiter an, so presst man die Moleküle dazwischen zusammen, bis diese geordnet sind. Eine weitere Annäherung ist nur möglich, wenn man die Anzahl der Moleküle verringert, wobei wieder eine Zunahme der Unordnung (also Abnahme des Druckes) zu finden ist. Insgesamt erhält man eine entsprechend Abbildung 13 zwischen repulsiven und attraktiven Wechselwirkungen oszillierenden Druck in Abhängigkeit vom Abstand (ACHTUNG: Hier wird von kugelförmigen Molekülen ausgegangen). Dieser kann in erster Näherung durch eine exponentiell abnehmende Cosinus-funktion in Abhängigkeit vom Moleküldurchmesser  $\sigma$  und dem Abstand  $D$  dargestellt werden:<sup>[8]</sup>

**Formel 1-43** 
$$P(D) \approx -kT\rho_s(\infty)\cos\left(\frac{2\pi D}{\sigma}\right)\exp\left(-\frac{D}{\sigma}\right)$$

Durch Integration erhält man die Grenzflächenenergie  $\gamma_i$  zwischen zwei flachen Oberflächen

**Formel 1-44** 
$$\gamma_i \approx \frac{kT\rho_s(\infty)\sigma}{8\pi^2}$$

Da  $\rho_s(\infty)$  etwa gleich der Dichte des flüssigen Mediums sein sollte, kann man  $\rho_s(\infty) \approx \sqrt{2}/\sigma^3$  setzen, woraus sich folgende Vereinfachung ergibt:

**Formel 1-45** 
$$\gamma_i \approx \frac{\sqrt{2}kT}{8\pi^2\sigma^2} \approx \frac{0,02 \cdot kT}{\sigma^2}$$

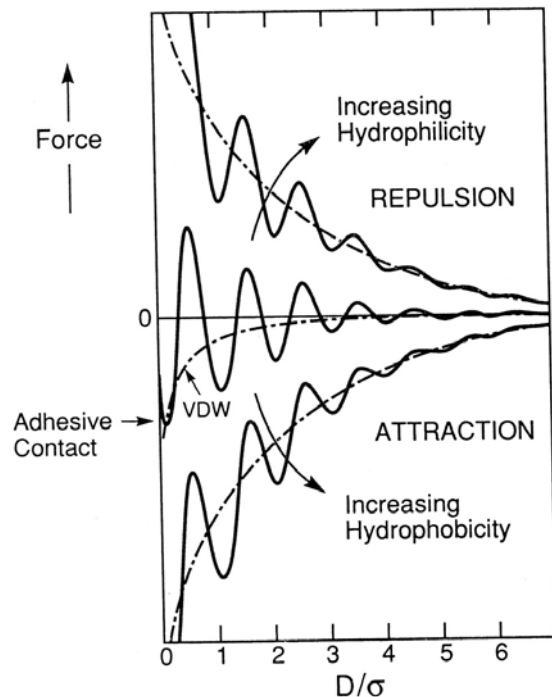
Vergleicht man diesen Wert mit dem Beitrag der entsprechenden Grenzflächenenergie gegeben durch die van-der-Waals Wechselwirkungen ( $\gamma_{i,vdW} = \sqrt{3}A/2\pi^2\sigma^2 \approx 0,1 \cdot A/\sigma^2$ ), so ergibt sich ein dominierender Beitrag der oszillierenden Solvatationskraft, wenn die Hamakerkonstante  $A \approx 0,2 \text{ kT}$  (also in diesem Fall  $A < 10^{-21} \text{ J}$ ) beträgt.

Einschränkend sei hier gesagt, dass die Dichte der Flüssigkeit im Bereich der Lagenbildung anders ist als im Volumen der ungestörten Flüssigkeit. Damit ändern sich aber auch die Dielektrizitätskonstante und die optische Konstante und damit auch die Hamakerkonstante. Außerdem sei hier noch mal darauf hingewiesen, dass alle bisherigen Betrachtungen von ideal kugelförmigen Flüssigkeitsmolekülen ohne besondere Wechselwirkung mit der Oberfläche gemacht wurden.

Weiterhin kann die Wechselwirkung zwischen Oberfläche und Lösemittel eine bestimmte Position bzw. Orientierung der Moleküle des Lösemittels induzieren. Die resultierende Solvatationswechselwirkung kann durch einen monotonen meist exponentiellen Abfall ausgehend von der Oberfläche beschrieben werden. Diese Solvatationswechselwirkungen können sowohl repulsiv als auch attraktiv sein und sind in ihrer Reichweite größer als die vorher beschriebenen oszillierenden Wechselwirkungen. Sie hängen aber nicht nur von den Eigenschaften des jeweiligen Mediums sondern auch von den physikalischen bzw. chemischen Eigenschaften der

Oberflächen ab, also ob sie etwa hydrophob oder hydrophil, amorph oder kristallin oder glatt bzw. rau sind.

Eine starke attraktive Wechselwirkung zwischen den Flüssigkeitsmolekülen und der Partikeloberfläche führt zu einer dichteren Packung der Moleküle an der Oberfläche<sup>[9],[10]</sup> und damit zu höheren Dichten  $\rho_s$  Werten und somit einer stärker repulsiven Wechselwirkung als die einfache oszillierende Wechselwirkung (siehe Abbildung 14). Sind die Wechselwirkungen zwischen Oberfläche und Flüssigkeit aber kleiner als zwischen Flüssigkeit und Flüssigkeit, so tendiert die Gesamtwechselwirkung zu einer attraktiveren Wechselwirkung. Diese Kombination aus kurzreichweisem oszillierendem Teil und langreichweisem monotonem Teil deutet auf deutlich komplexere Wechselwirkungen wie etwa eine langreichweitige Polarisierung oder Wasserstoffbrückenbindungen hin.<sup>[11],[12],[13],[14],[15],[16]</sup>



**Abbildung 14** Oszillierende Solvatationskraft plus langreichweitige Hydratationskräfte. Je nach Hydrophobizität sind die resultierenden Kräfte repulsiv bzw. attraktiv. Quelle: Israelachvili

Zusätzliche non-DLVO Wechselwirkungen beruhen auf der Störung des Wasserstoffbrückennetzwerkes im Lösemittel (meist Wasser) zwischen zwei Oberflächen, auf elektrostatischen Ionenbindungs- und Ionenkorrelationswechselwirkungen und auf molekularen „Brücken“effekten. So finden sich in wässrigen Systemen sowohl repulsive (auch als HydratationsWW bekannt) als auch attraktive (hier hydrophobe WW) Wechselwirkungen.

So findet man etwa für verschiedene Systeme wie Ton, ungeladene Lipiddoppelschichten, biologische Membranen oder auch Seifenfilme, dass diese in einer wässrigen Lösung aufquellen bzw. sich gegenseitig abstoßen. Im Gegensatz zu den bisherigen Ausführungen sind diese kurzreichweitigen Wechselwirkungen nicht oszillierender Natur sondern monoton. So ist die Kraft zwischen hydrophilen Oberflächen exponentiell repulsiv und wird üblicherweise auch als Hydratationskraft oder Strukturkraft bezeichnet. Sie erwachsen aus der starken Bindung von Wassermolekülen auf der Oberfläche, welche hydrophile Gruppen aufweist wie etwa ionische zwitterionische oder Wasserstoffbrückenbildende Gruppen. Diese Kräfte lassen sich in zwei Unterkategorien einteilen:

- Sterische Hydratationskräfte zwischen „flüssigen“ amphiphilen Strukturen  
Diese sehr starken kurzreichweitigen monotonen repulsiven Wechselwirkungen wurden in Seifenfilmen oder Doppelschichten gemessen. Die Reichweite liegt bei etwa 1 bis 2 nm mit einer exponentiellen Abnahme über 0,1-0,3 nm.(siehe auch Vorlesungsmodul Amphiphile).

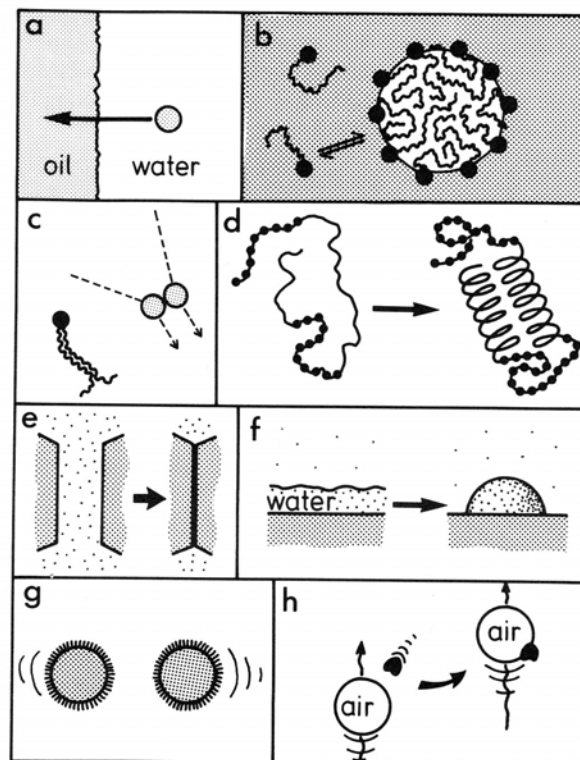
- Repulsive Hydratationskräfte zwischen festen kristallinen hydrophilen Oberflächen

Im Fall von Glimmer, Siliziumdioxid oder auch Ton beruhen die Kräfte auf starken Wasserstoffbrückenbindungen zum Beispiel mit OH-Gruppen, welche sich auf der Oberfläche befinden. Daraus resultiert eine Ordnung der Wassermoleküle induziert durch die gebundenen Moleküle, welche relativ langreichweitig ist.<sup>[17]</sup> Sie zeigen eine exponentielle Abnahme mit einer Abnahme von etwa 1nm Ihre effektive Reichweite beträgt etwa 3-5nm, was etwa der doppelten Reichweite der oszillierenden Wechselwirkung in Wasser entspricht. Empirisch findet man für die repulsive Wechselwirkung:

Formel 1-46 
$$W = +W_0 \exp\left(-\frac{D}{\lambda_0}\right)$$

wobei  $\lambda_0$  etwa 0,6 bis 1,1,nm für 1:1 Elektrolyte<sup>[18]</sup> und  $W_0$  unterhalb von 3-30mJm<sup>-2</sup> liegen.

Im Gegensatz zu den hydrophilen Oberflächen können hydrophobe Oberflächen kein Wasser über ionische WW oder Wasserstoffbrücken binden (siehe auch Vorlesungsmodul Flüssigkeiten). Der Kontakt zwischen einer hydrophoben Oberfläche (zum Beispiel für eine Alkanmonolage in Kontakt mit Wasser) und wässriger Lösung ist entropisch ungünstig und die freie Energie hoch. Dies führt zu einer attraktiven Wechselwirkung zwischen den beiden Oberflächen unter Verdrängung des Wassers (siehe Abbildung 15). Diese attraktiven Wechselwirkungen sind recht langreichweitig und zeigen eine exponentielle Abnahme mit einer charakteristischen Länge von 1-2 nm in einem Abstand zwischen 0 bis 10nm. Außerdem kann sie sehr viel stärker als die van-der-Waals Wechselwirkung werden, speziell zwischen Kohlenwasserstoffoberflächen mit denn recht kleinen Hamakerkonstanten. Die Stärke der hydrophoben Wechselwirkungen sinkt mit abnehmender Hydrophobizität der Oberflächen, wie es sich aus Messungen der Grenzflächenenergie mit Wasser  $\gamma_i$  oder aus Kontaktwinkelmessungen (siehe



**Abbildung 15** Beispiele attraktiver hydrophober Wechselwirkungen (a) geringe Löslichkeit, (b) Mizellbildung, (c) Dimerisierung/Assoziation von Kohlenwasserstoffketten, (d) Proteinfaltung, (e) starke Adhäsion, (f) Nichtbenetzung von Oberflächen, (g) schnelle Koagulation, (h) hydrophobe Partikel haften an Luftblasen. Quelle: Israelachvili

Kapitel 1.4.4 bzw. Vorlesungsmodul „Flüssigkeiten) ergibt. Für die reinen hydrophoben Wechselwirkungen zweier Oberflächen in Wasser ergibt sich danach mit typischen Werten für  $\gamma_i = 10 - 50 \text{ mJ}$  und  $\lambda_0 = 1 - 2 \text{ nm}$  für einen Abstand von  $0 - 10 \text{ nm}$ :

**Formel 1-47**

$$W_{Hyd} = -2\gamma_i \exp(-D/\lambda_0)$$

Anzumerken bleibt, dass die hydrophoben Wechselwirkungen auch über einen Abstand von  $10 \text{ nm}$  hinaus in manchen Fällen eine wichtige Rolle spielen. Außerdem zeigen manche Kopfgruppen von Amphiphilen in Mizellen eine starke Abhängigkeit der hydrophoben Wechselwirkungen von der Temperatur.

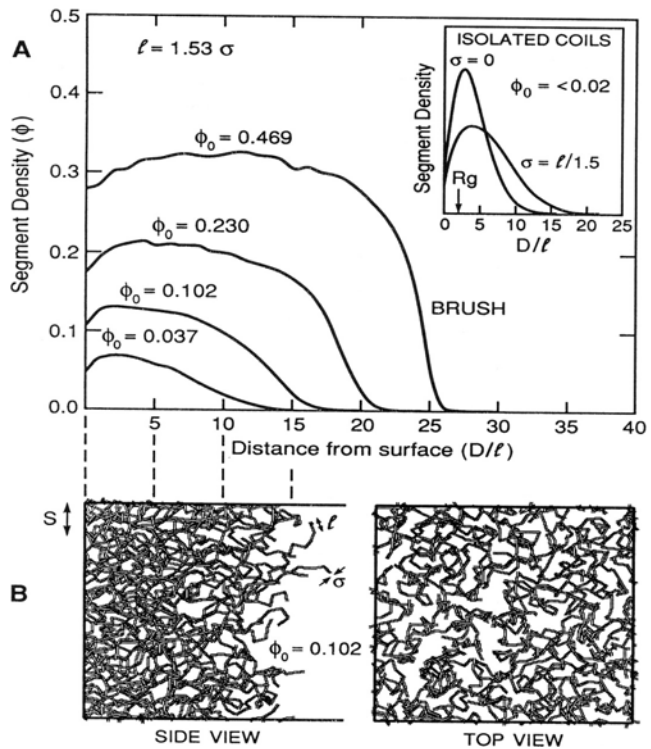
### 1.4.4 Sterische und Fluktuationswechselwirkungen

Dieses Kapitel soll recht kurz gehalten werden, da wesentliche Teile schon im Vorlesungsmodul „Makromoleküle“ und im Vorlesungsmodul „Amphiphile“ behandelt werden. Es geht hier mehr darum, nochmals kurz auf die Wechselwirkungen hinzuweisen, da diese teilweise auch die Eigenschaften der Kolloide beeinflussen.

Bis jetzt wurde immer angenommen, dass die Oberfläche der Partikel glatt (also ohne jede Rauigkeit) und starr. In der Realität sind die meisten Oberflächen durch eine gewisse Rauigkeit ausgezeichnet, die Oberfläche ist also „diffus“. Außerdem sind viele Partikel damit auch elastisch (zumindest an der Oberfläche) verformbar. Mit dieser Rauigkeit ist nicht die makroskopische Rauigkeit gemeint, sondern vielmehr diejenige, die durch die Flexibilität von Gruppen an der Oberfläche entstehen, es ist also eher eine dynamische denn eine statische Rauigkeit gemeint. Insgesamt unterscheidet man zwischen zwei verschiedenen Typen solch diffuser Oberflächen:

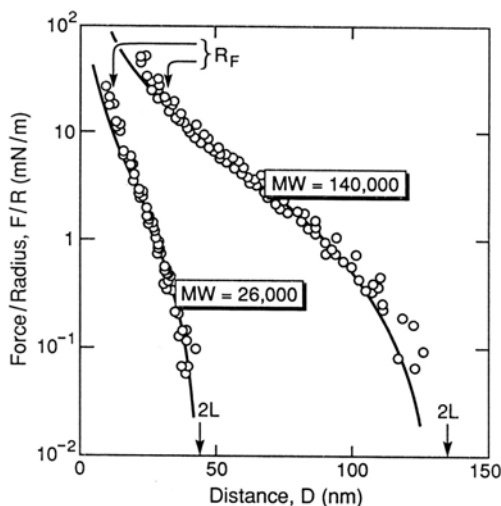
- Eine Oberfläche, welche nahezu inhärent mobil bzw. flüssig ist, wie sie etwa an flüssig-flüssig, flüssig-gas und amphiphil-wasser-Grenzflächen auftritt. Diese Mobilität der Moleküle an der Oberfläche beeinflusst die Struktur der Oberfläche wesentlich. Hierbei haben sowohl die Struktur der Moleküle als auch die spezifischen Interaktionen der Moleküle mit den Oberflächen. In einigen Fällen können diese so genannten Protrusionswechselwirkungen (Protrusion (engl.) = vorstehender Teil) eine recht große Amplitude aufweisen. Diese Kräfte werden explizit im Vorlesungsmodul „Amphiphile“ behandelt.
- Eine Oberfläche, an der langkettige Moleküle an irgendeinem Punkt mit dem Volumen verbunden sind, der Rest aber frei beweglich ist (etwa wie Seetang im Meer). Bei Annäherung an eine andere Oberfläche wird die Beweglichkeit dieser Ketten eingeschränkt, diese Einschränkung ist entropisch ungünstig, woraus dann eine repulsive (entropische) Wechselwirkung resultiert. Diese wird auch als sterische oder Überlappungsrepulsion bezeichnet. Die Reichweite dieser Wechselwirkungen ist dabei durch die Länge der jeweiligen freien Ketten bestimmt, ist also im Mittel vom Polymerisationsgrad abhängig.

Eine Computersimulation von Polymerketten unterschiedlicher Länge gebunden an eine Oberfläche ist in Abbildung 16 abgebildet. Man kann diese Polymermoleküle, die an der Oberfläche an einer Stelle verankert sind auch als Polymerbürste bezeichnen. Für solche polymerbeschichteten Oberflächen ergibt sich eine Wechselwirkungsenergie mit der Dicke der Gesamtlage der gebundene Polymere  $L$  und der mittleren Distanz zwischen zwei Bindungspunkten von Polymerketten  $s$  und der Anzahl der gebundenen Polymerkette je Einheitsfläche  $\Gamma=1/s^2$ .



**Abbildung 16** Computersimulation einer Struktur einer Polymerlage gebunden auf einer Oberfläche. Quelle: Israelachvili

**Formel 1-48** 
$$W_{sterP}(D) \approx \frac{100 \cdot L}{\pi \cdot s^3} kT \exp\left(-\frac{\pi \cdot D}{L}\right) = \frac{100 \cdot L}{\pi \cdot s} \Gamma kT \exp\left(-\frac{\pi \cdot D}{L}\right)$$



**Abbildung 17** Gemessene Kräfte zwischen zwei Polystyrolbürsten auf Glimmeroberflächen in Toluol. Die Linien zeigen die entsprechenden theoretischen Fits nach Formel 1-48 an

Dass dieses Modell zumindest für bestimmte Polymerketten gilt, ist in Abbildung gezeigt.

Wie bereits aus den Ausführungen zu entnehmen ist, sind diese Wechselwirkungen speziell für Kolloidpartikel, welche entweder mit einer Schicht Polymeren bzw. anderen Molekülen mit geringen intermolekularen Wechselwirkungen auf der Oberfläche modifiziert sind bzw. komplett aus Polymermaterial bestehen (z.B. Polystyrolkugeln in Wasser) oder den so genannten Mizellkolloiden oder biologischen Zellen von besonderer Bedeutung. Für starre Kolloidpartikel wie etwa Tone sind diese Wechselwirkungen meist zu vernachlässigen.

### 1.4.5 Adhäsion

Bis jetzt wurden die Wechselwirkungen bei der Annäherung zweier Partikel in verschiedenen Medien betrachtet. Hier sollen nun die Phänomene betrachtet werden, welche auftreten, wenn die beiden Partikel in Kontakt zueinander stehen. Hierzu sollen noch einmal kurz einige Definitionen in Erinnerung (in thermodynamischen Relationen) gerufen werden:

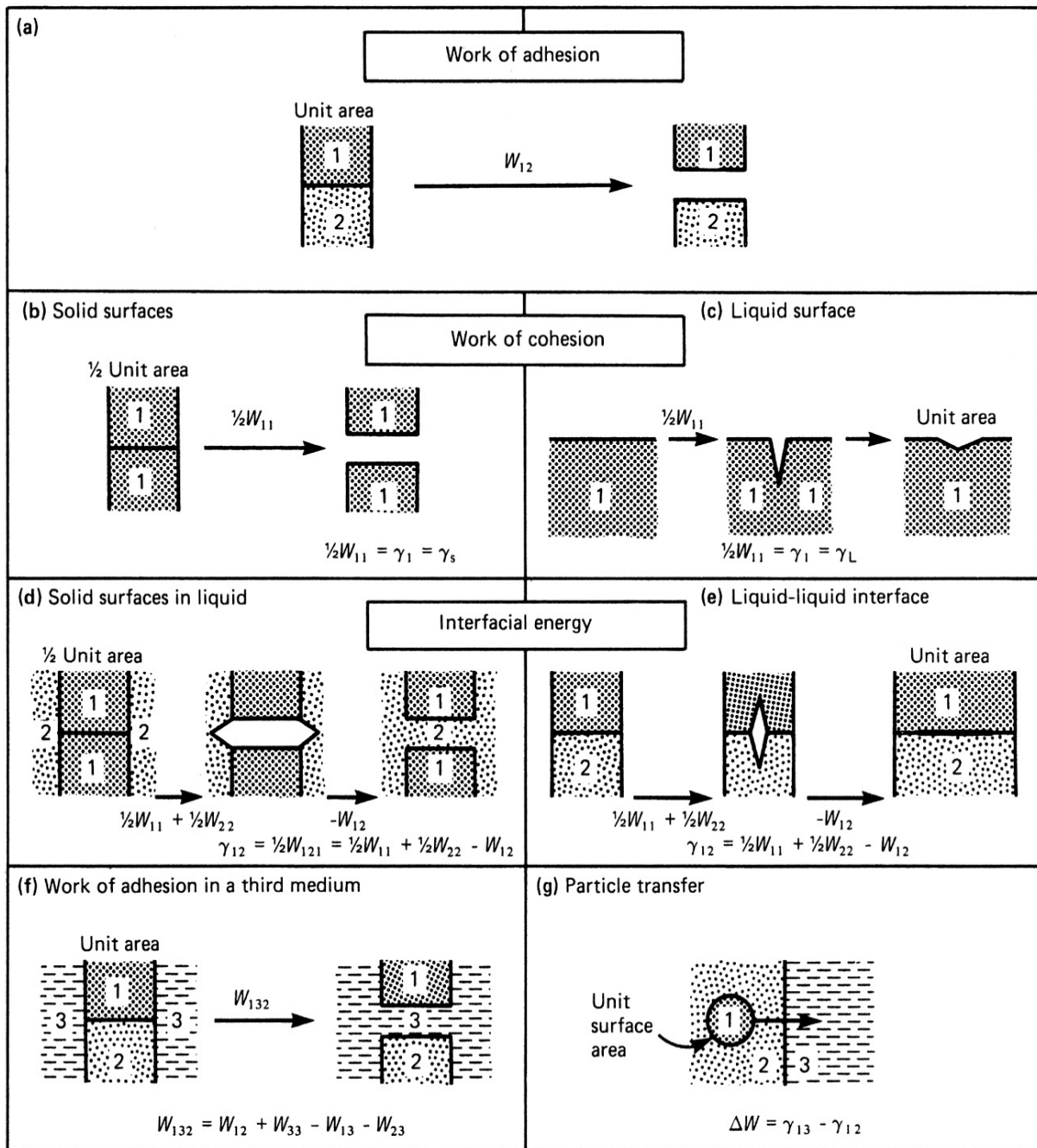
- Arbeit der Adhäsion und Kohäsion im Vakuum: Hiermit ist diejenige Änderung der freien Energie gemeint, welche aufgewendet werden muss, wenn zwei Medien 1 und 2 im Vakuum voneinander getrennt werden. (siehe Abbildung 18 a und b)
- Oberflächenenergie und Oberflächenspannung: Dies ist die Änderung der freien Energie  $\gamma_{OE}$  (für Feststoffe auch  $\gamma_S$  in  $\text{mJ/m}^2$  oder auch  $\text{erg/cm}^2$ ), wenn die Oberfläche eines Mediums erhöht wird (siehe Abbildung 18 b und c). Da bei der Oberflächenerhöhung gleich der Separation zweier halb so großer Flächen im Kontakt ist, ist

**Formel 1-49** 
$$\gamma_{OE} = \gamma_{11} = \frac{1}{2} W_{11}$$

- Grenzflächenenergie: Sind zwei unterschiedliche Medien 1 und 2 in Kontakt, so wird durch die Separation dieser beiden Medien die Änderung der freien Energie als Grenzflächenenergie  $\gamma_{GE}$  bzw.  $\gamma_{12}$  bezeichnet. Dieser Prozess kann in zwei hypothetische Prozesse der Generation neuer Oberflächen in dem jeweiligen Medium gefolgt von der Kontaktierung der beiden neuen Oberflächen verstanden werden (siehe Abbildung 18 d und e).

**Formel 1-50** 
$$\gamma_{GE} = \gamma_{12} = \frac{1}{2} W_{11} + \frac{1}{2} W_{22} - W_{12} = \gamma_{11} + \gamma_{22} - W_{12}$$

Ein gleiches gilt auch, wenn zwei gleichen Medien 1 in einem Medium 2 getrennt werden. Sind nun 2 verschiedene Medien 1 und 2 in einem Medium 3 beteiligt oder eine Medium 1 wandert von Medium 2 in Medium 3, so ändern sich die Zusammenhänge entsprechend (siehe Abbildung 18 f und g)



**Abbildung 18** Definition der verschiedenen Energien, welche mit der Adhäsion fester Oberflächen assoziiert werden. Zu beachten ist hier, dass es sich bei  $W$  und  $\gamma$  um wohl definierte Freie Energien handelt. Praktisch kann der Fall c nur für Flüssigkeiten unter der Voraussetzung der Reversibilität gelten, wohingegen Adhäsions-Kohäsions- und Ablösevorgänge zwischen Feststoffen normalerweise irreversibel sind. Quelle: Israelachvili

Die bisherigen Überlegungen sind allgemeine Zusammenhänge für die Adhäsion zwischen gleichen bzw. verschiedenen Medien. Im Folgenden soll die Adhäsion zwischen festen Partikeln betrachtet werden, wie sie in Kolloiden auftreten können.

Sind diese Partikel absolut nicht komprimierbar, also ein starrer Körper, so lässt sich die Abhäsionsarbeit  $F_{\text{stK}}$  durch folgenden Zusammenhang aus den Radi der beiden



Partikel  $R_1$  und  $R_2$  sowie der Adhäsionsenergie zweier Unterschiedlichen Medien in einem dritten Medium  $W_{132}$  (siehe Abbildung 18 f) erhalten:

Formel 1-51

$$F_{stK} = 2\pi \left( \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \right) W_{132}$$

Reale Partikel sind nun aber nicht absolut starr, vielmehr kommt es im Kontakt zu einer plastischen Deformation, da äußere Kräfte oder attraktive Kräfte zwischen den

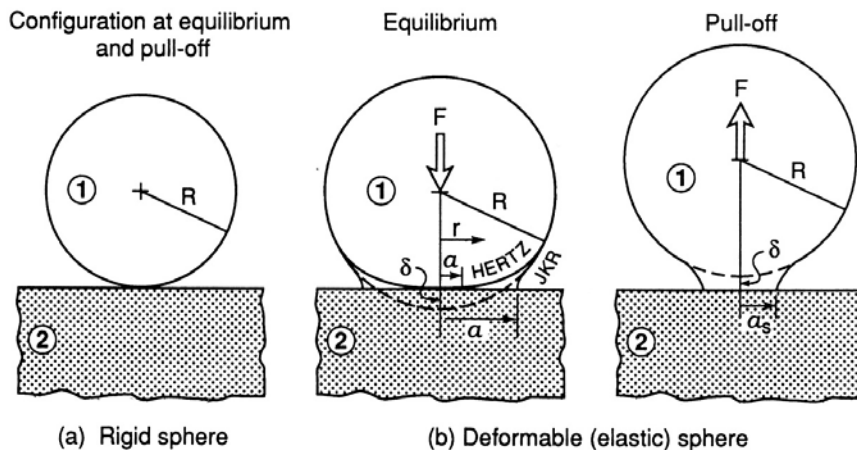


Abbildung 19 Schematische Darstellung einer starren Kugel auf einer starren Oberfläche (a) und einer elastischen Kugel auf einer Oberfläche nach Hertz und JKR (b, links) sowie der Adhäsion einer elastischen Kugel beim Entfernen von der Oberfläche (b, rechts). Quelle: Israelachvili

Theorie]<sup>[19]</sup> und im Falle des Fehlens einer Adhäsion zu einer Deformation der Partikel, ohne dass sich die Kontaktfläche wesentlich verändert (diese wird auch als Hertz-Theorie bezeichnet) (siehe auch Abbildung 19).

In der JKR-Theorie ergibt sich die durch Kompression für zwei Kugeln mit dem Elastizitätsmodul  $K$  und der Oberflächenenergie  $W_{12}$  induziert durch eine äußere Kraft  $F$  eine gebildete Kontaktfläche mit dem Radius  $a_{JKR}$ .

Formel 1-52

$$a^3 = \frac{R}{K} \left[ F + 3\pi R W_{12} + \sqrt{6\pi R W_{12} F + (3\pi R W_{12})^2} \right]$$

wobei  $R = (R_1 R_2) / (R_1 + R_2)$  ist. Für eine Kugel auf einer planen Oberfläche desselben Materials (siehe b) wird  $R_2 = \infty$  und  $R = R_1$  sowie  $W_{12} = 2\gamma_{SV}$ , so dass sich bei  $F=0$  für den Radius der Kontaktfläche  $a$  ergibt:

Formel 1-53

$$a_0 = \left( \frac{6\pi R^2 W_{12}}{K} \right)^{1/3} = \left( \frac{12\pi R^2 \gamma_{SV}}{K} \right)^{1/3}$$

Die Formel 1-52 zeigt auch, dass selbst unter geringer negativer Kraft ( $F < 0$ ) die Partikel bis zu einer bestimmten kritischen negativen Kraft „kleben“ und sich dann

Oberflächen wirken. Nun gilt es zwei Extremfälle zu betrachten: Zum einen kommt es im Falle des Vorhandenseins einer Adhäsion zu einer lokalen Planarisierung der Oberflächen der Partikel an der Kontaktfläche (dies wurde bereits 1971 von Johnson, Kendal und Roberts theoretisch betrachtet [JKR-

spontan entfernen. Diese Adhäsion  $F_{Ad}$  oder im englischen auch als „pull-off force“ bezeichnet einer Kugel auf einer ebenen Oberfläche ist gegeben durch

**Formel 1-54** 
$$F_{Ad} = -3\pi R \gamma_{sv}$$

Daraus ergibt sich auch der minimale Radius der Kontaktfläche  $a_{AD}$

**Formel 1-55** 
$$a_{AD} = \frac{a_0}{4^{1/3}} = 0,63 \cdot a_0$$

Die mittlere Änderung des Abstandes des Partikelmittelpunkts zur planen Oberfläche im Vergleich zum Partikeldurchmesser (das so genannte „Displacement“)  $\delta$  (siehe Abbildung 19 b) ergibt sich zu

**Formel 1-56** 
$$\delta = \frac{a^2}{R} \left[ 1 - \frac{2}{3} \left( \frac{a_0}{a} \right)^{3/2} \right]$$

Außerdem ergibt sich für den Druck in der Kontaktfläche (für r siehe Abbildung 19 b)

**Formel 1-57** 
$$P = \frac{3Ka}{2\pi R} \left( 1 - \left( \frac{r}{a} \right)^2 \right)^{1/2} - \left( \frac{3KW_{12}}{2\pi a} \right)^{1/2} \left( 1 - \left( \frac{r}{a} \right)^2 \right)^{-1/2}$$

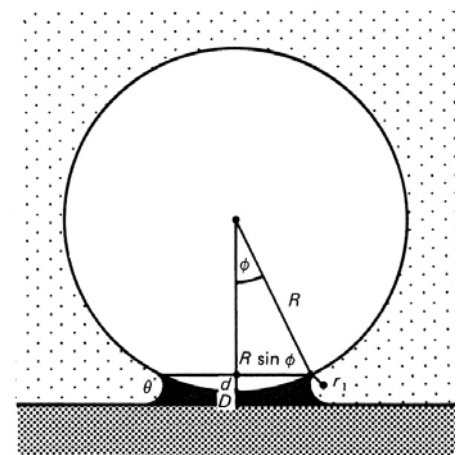
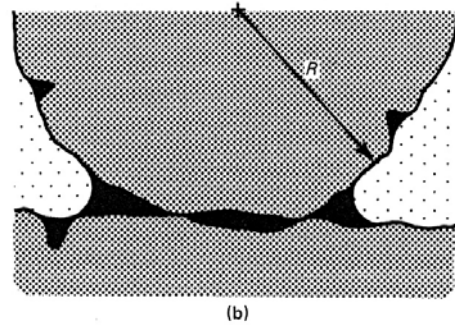
Ist  $W_{12} = 0$ , also zeigen Kugel und plane Oberfläche keine Adhäsion ergibt sich nach die Hertzsche Theorie mit:

- Adhäsionskraft:  $F_{AD} = 0$
- Kontaktradius:  $a^3 = RF/K$
- „Displacement“:  $\delta = a^2 / R = F / Ka$
- Druck: 
$$P = \frac{3ka \left( 1 - \left( r/a \right)^2 \right)^{1/2}}{2\pi R} = \frac{3F \left( 1 - \left( r/a \right)^2 \right)^{1/2}}{2\pi a^2}$$

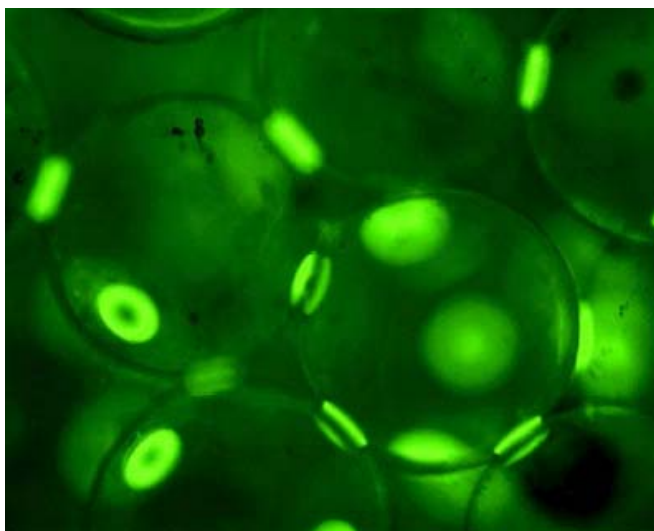
Abschließend soll hier noch auf ein den Einfluss der Kapillarkräfte auf die Adhäsion eingegangen werden, da diese einen sehr großen Einfluss auf die Adhäsion haben und somit die Eigenschaften eines Kolloids (oder auch Materials, welches aus vielen kleinen Partikeln besteht) haben. Auf die Kapillarkräfte wird noch genauer im Vorlesungsmodul „Flüssigkeiten“ eingegangen.

Generell zeigt sich, dass Flüssigkeiten, welche einen kleinen Kontaktwinkel auf der Oberfläche haben, dazu in Poren und Spalten bzw. an Kontaktflächen, welche spaltenartige Strukturen bilden wie etwa eine Kugel auf eine Oberfläche, zu kondensieren, wie in Abbildung 20 gezeigt. Der Radius des Meniskus ist im Gleichgewicht dann abhängig vom relativen Dampfdruck der Flüssigkeit. Diese Flüssigkeit erzeugt einen Druck auf die in Kontakt stehenden Partikel, den Laplace Druck, welcher die beiden Partikel mit einer Kraft  $F$  zusammenhält. Damit erhöht der Laplace Druck die Adhäsion zwischen den Partikeln.

Eine solche Kondensation ist von vielen Materialien unter Normalbedingungen bekannt, da die meisten Oberflächen recht hydrophil sind, so dass die Feuchtigkeit in den entsprechenden Hohlräumen kondensieren kann. Die Kapillarkräfte des Wassers können dabei sehr groß werden. Diesen Effekt kennt jeder vom Bauen einer Sandburg. Sand bildet nur in einem bestimmten Mischungsverhältnis mit Wasser eine stabile formbare Masse. Grund hierfür sind die Kapillarkräfte zwischen den Sandkörnern,



**Abbildung 20** Schematische Darstellung der Kondensation von Flüssigkeiten in Hohlräumen und Spalten. Quelle: Israelachvili



**Abbildung 21** Fluoreszenzaufnahme von Siliziumdioxidpartikel (188µm Durchmesser) bei einer Feuchtigkeit von 0,2%. Die gebildeten Kapillarbrücken wurden durch einen Fluoreszenzfarbstoff sichtbar gemacht. Quelle <sup>[20]</sup>

Wasser aus den Spalten und die Kapillarkräfte entfallen (die Sandburg fällt in sich zusammen).

wie es zum Beispiel für Kugeln aus Siliziumdioxid (wesentlicher Sandbestandteil) mit Wasser (siehe Abbildung 21) in Scherexperimenten zeigte, wobei Wassergehalte zwischen 0,2 und 5% am stabilsten gegen äußere Kräfte waren.<sup>[20]</sup> Wird mehr Wasser zugesetzt, so werden die Kapillarkräfte vernachlässigbar (Das Wasser ist nun nicht nur in den Spalten kondensiert, sondern füllt einen Großteil des Hohlraumes aus, womit die Kapillarkräfte entfallen, weshalb man unter Wasser keine Sandburg bauen kann). Wird der Wassergehalt geringer (etwa durch Verdunsten wie im Falle der Sandburg), so verschwindet das

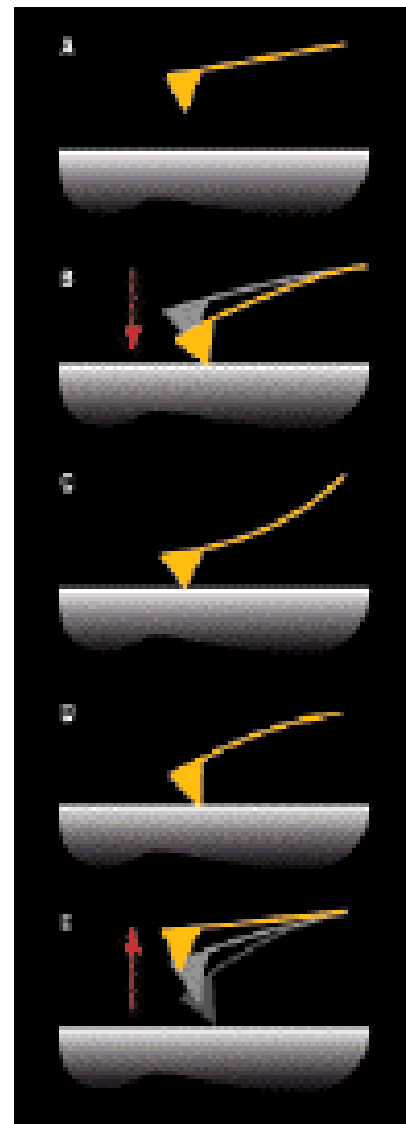
### 1.4.6 Experimentelle Bestimmung intermolekularer und Oberflächenwechselwirkungen

Im Prinzip ist jede Messung im Bereich kleiner 10 eV, egal ob in der Physik, der Chemie oder auch der Biologie, eine Messung intermolekularer Wechselwirkungen. So ergibt sich zum Beispiel aus der Bestimmung des Siedepunktes einer Substanz eine Information über die Stärke der intermolekularen Bindungsenergien. Daher soll hier keine Liste der Messmethoden erstellt werden, sondern vielmehr gezeigt werden, welche Daten genutzt werden können, wobei auch Wechselwirkungen zwischen Molekülen berücksichtigt werden (genauer dazu siehe auch die Vorlesungsmodul „Flüssigkeiten“, in dem einige Punkte genauer betrachtet werden):

- Thermodynamische Daten von Gasen, Flüssigkeiten und Feststoffen wie etwa Schmelz- und Siedepunkt, Gitterenergie, PVT-Daten. Diese geben Informationen über kurzreichweitige attraktive Wechselwirkungen zwischen Molekülen. Aus so genannten Adsorptionsisothermen lassen sich Informationen zur Wechselwirkung von Molekülen und Oberflächen gewinnen.
- Physikalische Daten von Gasen, Flüssigkeiten und Feststoffen wie etwa Viskosität, Diffusion, Kompressibilität, Kernspinresonanz (NMR). Diese geben Informationen über kurzreichweitige meist repulsive Wechselwirkungen von Molekülen.
- Thermodynamische Daten von Lösungen und Lösungsmischungen wie etwa Phasendiagramme, Löslichkeit, osmotischer Druck. Diese geben Informationen über kurzreichweitige gelöster Stoff – Lösemittel sowie gelöster Stoff – gelöster Stoff Wechselwirkungen

Die bisherigen Daten sind als thermodynamische Daten erlauben allerdings keinen direkten Zugang zu den intermolekularen Potentialfunktionen wie etwa ihre Abstandsabhängigkeit. Um diese zu erhalten sind direktere Messmethoden notwendig. Hierbei sind besonders Messmethoden (illustriert in Abbildung 25) zu erwähnen, die direkt die Wechselwirkungen makroskopischer Körper oder ausgedehnter Oberflächen in einer Auflösung von 0,1nm messen, wobei entropische (thermische) Einflüsse vernachlässigbar sind.

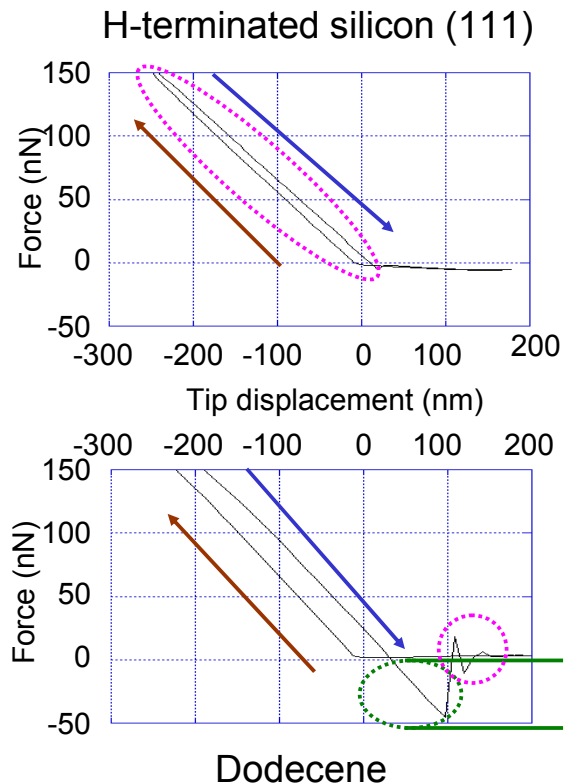
- Experimente zur Messung der Adhäsionskraft bzw. -energie (sog. Detaching oder Peeling Experimente (siehe Abbildung 25(a) und (b))) von festen Oberflächen im Kontakt mit Partikeln bzw. Kolloiden. Hier werden kurzreichweitige attraktive Kräfte gemessen, ein Beispiel ist die Messung von so genannten Kraft-Abstandskurven mit dem Rasterkraft-



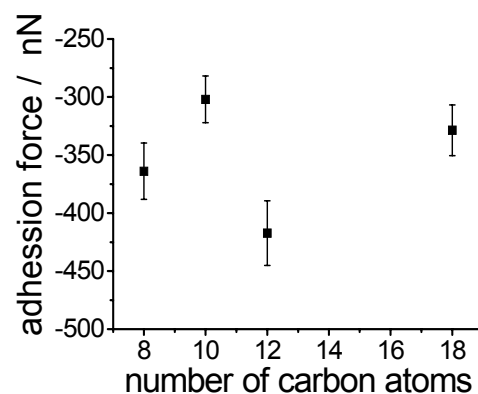
**Abbildung 22** Annäherung und Entfernung eines Cantilevers bei der Messung von Kraftkurven

mikroskop (AFM) (siehe Abbildung 22). Hierbei wird ein AFM-Cantilever der Probe angenähert, bis die Spitze im Kontakt mit der Oberfläche kommt. Eine weitere Annäherung führt zu einer Verbiegung des Cantilevers. Wird nun der Cantilever entfernt, so wird zunächst die Verbiegung geringer, bis der Zustand eines linearen Cantilevers erreicht ist. Durch attraktive Wechselwirkung kann nun die Spitze an der Oberfläche „haften“, so dass sich bei weiterer Entfernung des Cantilevers sich dieser nun entgegengesetzt biegt. Der Kontakt zwischen Spitze und Probe kann nun so lange aufrecht gehalten werden, bis die Rückstellkraft (hier spielt die Federkonstante des Cantilevers eine wesentliche Rolle) größer als die attraktive Kraft wird. So findet man für Alkanmonolagen kovalent gebunden auf Silizium eine deutlich höhere Adhäsion als mit einer reinen Siliziumoberfläche. Auch zeigt sich, dass die Adhäsion durch nur wenige Kohlenstoffatome geprägt wird, da für kurzkettigere Alkane (Oktan, 8 Kohlenstoffatome) die gleiche Adhäsion wie für langkettigere Alkane (Oktadekan, 18 Kohlenstoffatome) gefunden wird.<sup>21</sup> Prinzipiell sind Messungen der Adhäsion sehr wichtig in der Pulvertechnologie (wie haftet es an Oberflächen, gewollt bzw. nicht gewollt), der Xerographie, in keramischen Prozessen sowie in der Untersuchung elementarer Prozesse wie etwa dem Bruch einer Bindung zweier Partikel.

- Messungen der Kraft zwischen zwei makroskopischen Körpern als Funktion des Abstandes zur Oberfläche (siehe Abbildung 25(c)). Diese geben Aufschluss über das gesamte Kraftgesetz der Wechselwirkungen.
- Verschiedene Untersuchungen zur Oberflächenspannung und zum Kontaktwinkel geben Informationen über die Adhäsionsenergien von Flüssig-



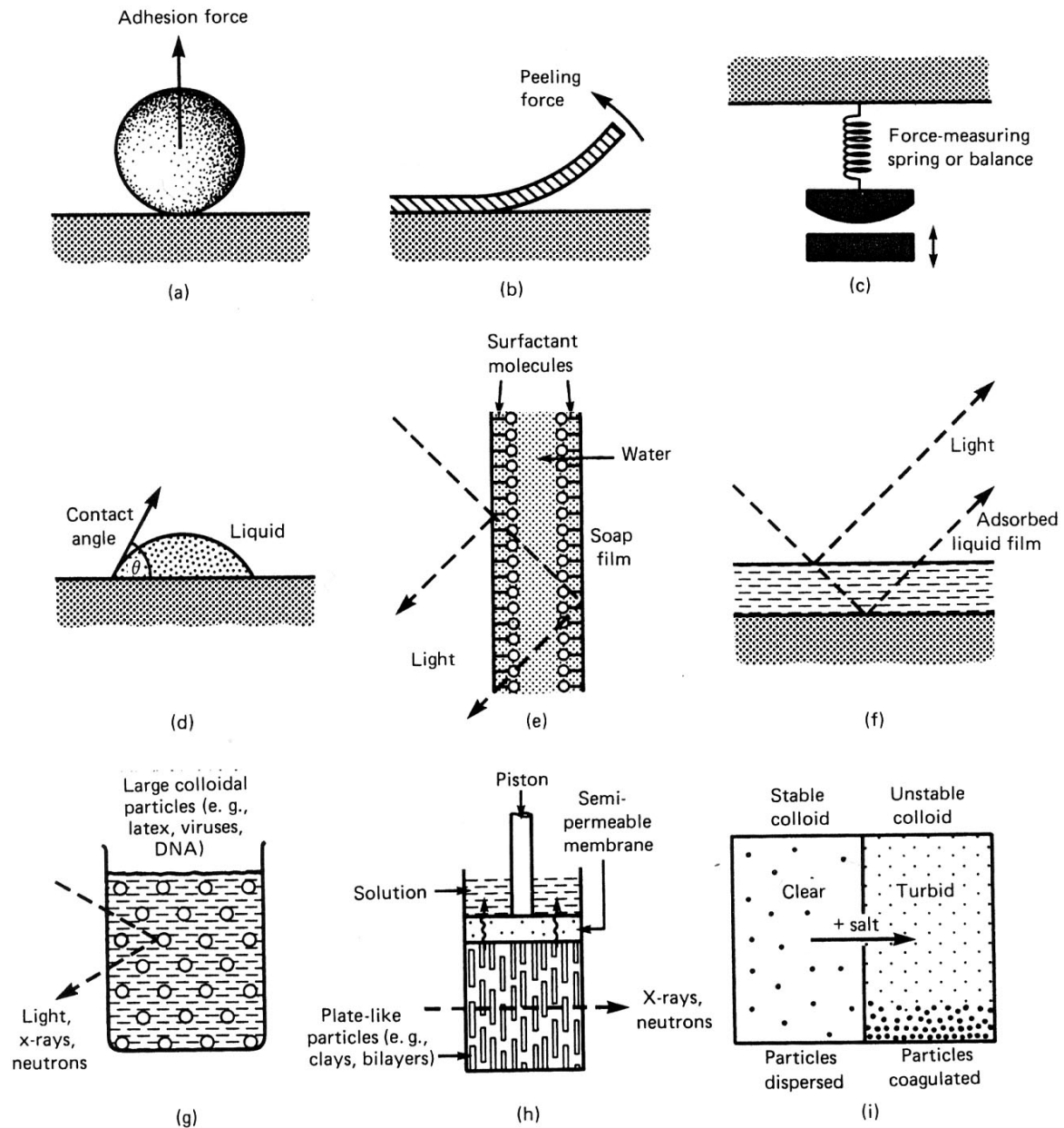
**Abbildung 23** Kraft-Abstandskurven für wasserstoffterminiertes Silizium (oben, der eingekreiste Bereich zeigt die Änderung der Kraft im Kontakt Cantilever-Probe an) und für eine kovalent gebundene Dodekanmonolage auf Silizium (unten, die markierten Bereiche zeigen die Adhäsion und die Oszillation nach dem lösen des Cantilevers. Quelle: eigene Ergebnisse (H. Graaf, H. Tada)



**Abbildung 24** Adhäsion an verschiedenen Alkanmonolagen kovalent gebunden an Silizium. Quelle:

Flüssig und Flüssig-Fest Wechselwirkungen (siehe Abbildung 25 (d)). Solche Untersuchungen zur Benetzung und zur Oberflächenspannung werden im Modul Flüssigkeiten noch näher beschrieben, sie sollen daher nur der Vollständigkeit halber Erwähnung finden.

- Die Dicke freier Seifenfilme bzw. flüssiger Filme absorbiert auf Oberflächen (Abbildung 25(e) und (f)) können als Funktion von Salzkonzentration oder Dampfdruck gemessen werden und geben Informationen über langreichweitige repulsive Wechselwirkungen, welche diese Filme stabilisieren. Mit verschiedenen optischen Techniken wie der Totalen Internen Reflexionsspektroskopie (ATR, attenuated total reflection) oder der Ellipsometrie können die Filmdicken mit einer Genauigkeit von 0,1nm gemessen werden.
- Dynamische interpartikuläre Separationen und Bewegung in einer Flüssigkeit können mittels NMR, Lichtstreuung, Röntgenstreuung und Neutronenstreuung untersucht werden (Abbildung 25(g) und (h)). In solchen Experimenten können sowohl sphärische Partikel (z.B. Mizellen, Vesikel, kolloidale Partikel, Viren) als auch plättchenförmige Partikel (z.B. Lipiddoppelschichten) und stäbchenförmige Partikel (z.B. DNA). Die interpartikulären Wechselwirkungen können durch die Änderung der Lösemittelbedingungen verändert werden. Die mittlere Separation kann durch die Quantität des Lösemittels etwa durch eine Änderung des hydrostatischen bzw. osmotischen Druckes mit Hilfe einer semipermeablen Membran eingestellt werden. Solche Techniken erlauben allerdings meist nur die Bestimmung des repulsiven Teils der Wechselwirkungen.
- Zur Bestimmung der Koagulation kolloidaler Lösungen (Abbildung 25(i)) wird entweder die Salzkonzentration, der pH-Wert oder die Temperatur des Kolloids soweit geändert, bis es zur Koagulation bzw. Flokation kommt. Die Geschwindigkeit der Koagulation variiert dabei stark. Solche Untersuchungen geben Informationen über das Zusammenspiel von repulsiven und attraktiven Wechselwirkungen zwischen Partikeln.



**Abbildung 25** Schematische Darstellung verschiedener Messmethoden zur Bestimmung der Wechselwirkungen (WW) zwischen Partikeln und Oberflächen [inkl. Praktischer Anwendungen]: (a) Adhäsionsmessungen [Xerographie, Pulvertechnologie, keramische Prozesse], (b) „Peling“ Messungen [Klebeband, Materialbrüche], (c) direkte Messung der WW zwischen Partikel und Oberfläche in Abhängigkeit vom Abstand zur Oberfläche [Theoriebestätigung von interpartikulären WW], (d) Kontaktwinkelmessungen [Benetzungsmessungen, Stabilität von Oberflächen, Detergenzien], (e) Messung der Gleichgewichtsdicke eines freien Films [Seifenfilme, Schäume], (f) Messung der Gleichgewichtsdicke eines adsorbierten Films [Vakuumdeposition, schützende Oberflächenmodifikationen, photographische Filme], (g) Abstand zwischen Partikeln in Flüssigkeiten [Farben, Pharmazeutische Dispersionen], (h) Interpartikulärer Abstand zwischen Scheibchenpartikeln in Flüssigkeiten [Lehm/Tonquellverhalten, Mikrostruktur von Seifen/biologischen Membranen], (i) Koagulationsuntersuchungen [Stabilitätsuntersuchungen] Quelle: Israelachvili

## 1.5 Charakterisierung von Kolloiden

Die Charakterisierung von Kolloiden beinhaltet verschiedene Aspekte. Wichtig zur Beschreibung bzw. zum Verständnis der Eigenschaften der Kolloide sind, die Bestimmung der Größe sowie die Eigenschaften der Partikel. Daher soll zunächst auf die Möglichkeiten der Analyse eingegangen werden, bevor verschiedene Möglichkeiten der Untersuchung der Eigenschaften folgen sollen. Hierbei wird davon ausgegangen, dass die chemische Zusammensetzung der verschiedenen Medien bekannt ist.

### 1.5.1 Größe und Form von Partikeln

Zunächst ist es gut sich in Erinnerung zu rufen, dass Kolloidpartikel (sofern sie fest sind) in sehr unterschiedlichen Formen vorliegen können, welche dreidimensional (wie etwa sphärische Partikel; z.B. Latexkügelchen in einer Latexfarbe), zweidimensional (wie etwa stäbchenförmige Partikel; z.B. Asbestfasern) oder eindimensional (wie etwa plättchenförmige Partikel; Tonpartikel) sein können. Um die Größe eines Partikels, bzw. in einem Kolloid zu analysieren, ist es daher ratsam mehrere Analysemethoden zu kombinieren.

#### 1.5.1.1 Elektronenmikroskopie

Da die Partikelgröße (nach der Definition)  $1\mu\text{m}$  nicht übersteigt, ist eine direkte Betrachtung der Partikel im optischen Mikroskop zwar möglich, allerdings ist eine genaue Größenbestimmung nicht möglich. Dieses Problem kann durch die Elektronenmikroskopie umgangen werden, welche strukturelle Informationen bis hinunter in den Subnanometerbereich bietet. Problem bei dieser Methode ist, dass alle Messungen im Hochvakuum durchgeführt werden müssen. Daher können nur feste Partikel untersucht werden welche dann nicht mehr in ihrem jeweiligen Medium vorliegen.

Die Elektronenmikroskopie kann in zwei große Klassen eingeteilt werden, das Raster Elektronen Mikroskop (REM oder engl. Scanning electron microscope [SEM]) und das Transmission Elektronen Mikroskop (TEM).

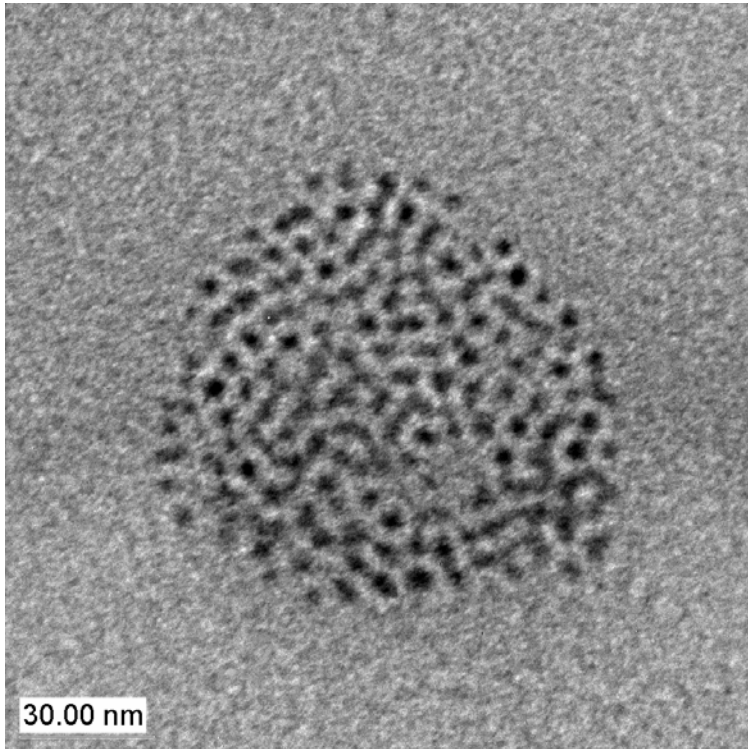
Beim REM wird ein fein fokussierter Elektronenstrahl (Durchmesser ist typischerweise  $< 100\text{nm}$ , Beschleunigungsspannung  $E_0 = 10 - 100\text{ kV}$ ) über die zu untersuchende Oberfläche bzw. Probe gescannt. An der Probenoberfläche kommt es zu verschiedenen Rückstreuprozessen (Rückgestreute Elektronen, Ausschlagen von Sekundärelektronen, Röntgenstrahlung) welche detektiert werden können:

- Rückstreuerelektronen mit einer Energie  $E \approx 0,5E_0$ . Sie liefern Informationen über die Oberflächentopographie und zeigen einen Materialkontrast (Die Rückstreuwahrscheinlichkeit steigt mit der Atomzahl  $Z$ ). Die Auflösung ist schlechter als bei der Detektion der Sekundärelektronen, die Ausbeute beträgt etwa  $0,2 - 0,5$  rückgestreute Elektronen je einfallendes Elektron.
- Sekundärelektronen (SE) mit der Energie  $E \approx 50\text{eV}$  sind das am häufigsten verwendete Signal. Sie liefern wie die rückgestreuten Elektronen



Informationen über die Topographie, den Materialkontrast und zum Teil zusätzlich auch Informationen über die Orientierung. Die Ausbeute beträgt etwa 1,5 SE je einfallendes Elektron.

- Charakteristische Röntgenstrahlung, die von den einfallenden Elektronen angeregt wird, kann sowohl energieaufgelöst (EDX) als auch spektral aufgelöst (WDX) analysiert werden. Daraus lässt sich die chemische Zusammensetzung einer Probe ableiten, da die Emissionswellenlänge (und auch die Intensität) für jedes Element charakteristisch ist.



**Abbildung 26** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Aggregats aus CdSe-Nanopartikeln ( $\varnothing$ : 5nm). Quelle: Thomas Blaudeck, Dissertation 2006 TU Chemnitz

Die maximale Vergrößerung kann bis etwa  $10^5$  (in manchen Fällen bis  $10^6$ ) gehen und besitzt eine relative hohe Tiefenschärfe. Das Auflösungsvermögen wird durch den Strahldurchmesser und die Strahlverbreiterung in der Probe sowie die Erzeugung von Sekundärelektronen durch rückgestreute Elektronen begrenzt.

In Abbildung 26 ist eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Aggregats aus Cadmiumselenid Nanopartikel mit einem Durchmesser von nm gezeigt. Die dunklen Punkte sind jeweils ein einzelnes Nanopartikel, welche durch eine

organische Stabilisierungshülle ( ) voneinander getrennt sind (helle Bereiche zwischen den Partikeln)

Beim TEM wird eine dünne Probe (typisch sind Dicken zwischen 10 und 100nm) mit energiereichen Elektronen ( $E = 100 - 1000 \text{ kV}$ ) durchstrahlt. An den Netzebenen der kristallinen Probe werden die Elektronen nach Bragg reflektiert (100keV Elektronen haben eine deBroglie Wellenlänge von etwa 3,4 pm) und das entstehende Beugungsbild in einer Zwischenbildebene wieder zu Bildpunkten vereinigt. Man unterscheidet zwischen zwei Betriebsmodi:

- Beugungsmodus: Hier wird in der hinteren Brennebene das Interferenzbild aufgenommen, welches genaue Informationen über den Kristall (Abstände und Winkel) enthält.
- Abbildungsmodus: Hier wird in der Zwischenbildebene das wiedervereinigte Beugungsbild aufgenommen, wobei durch spezielle Kontrastblenden die meisten Braggreflexe ausgeblendet werden

Ein Kontrast entsteht hier aufgrund verschiedener Mechanismen:

- Veränderung der lokalen Beugungsbedingungen durch Gitterverbiegung (sog. Verzerrungscontrast)
- Lokal anderes Streuvermögen durch andere chemische Zusammensetzung (sog. Massenkcontrast)
- Andere Gitterstruktur oder –Orientierung (sog. Orientierungscontrast)

Das maximale Auflösungsvermögen beträgt für ein normales TEM etwa 0,5nm mit einer Vergrößerung von etwa  $5 \cdot 10^5$ . Begrenzend ist hierbei nicht die Wellenlänge der Elektronen sondern die Optik.

Für beide Proben ergibt sich häufig das Problem (speziell bei Weicher Materie), dass die zu untersuchenden Proben nur aus sehr leichten Atomen (kleiner Wirkungsquerschnitt) wie etwa Kohlenstoff aufgebaut sind. Zur Erhöhung des Wirkungsquerschnittes werden solche Proben häufig mit schweren Elementen bedampft (Gold), wobei aber die Information über den Materialcontrast verloren geht.

### 1.5.1.2 Streumethoden

Die sogenannten Streumethoden werden sehr häufig zur Bestimmung von Größe und Form von Partikeln eingesetzt. Hierbei nutzt man die Winkelabhängigkeit der Streuintensität aus. Genutzt werden hier sowohl die Streuung von Licht (Small-angle light scattering SALS) als auch Röntgenstrahlung (small-angle X-Ray scattering SAXS) und Neutronenstreuung (small-angle neutron scattering SANS).

#### 1.5.1.2.1 Lichtstreuung

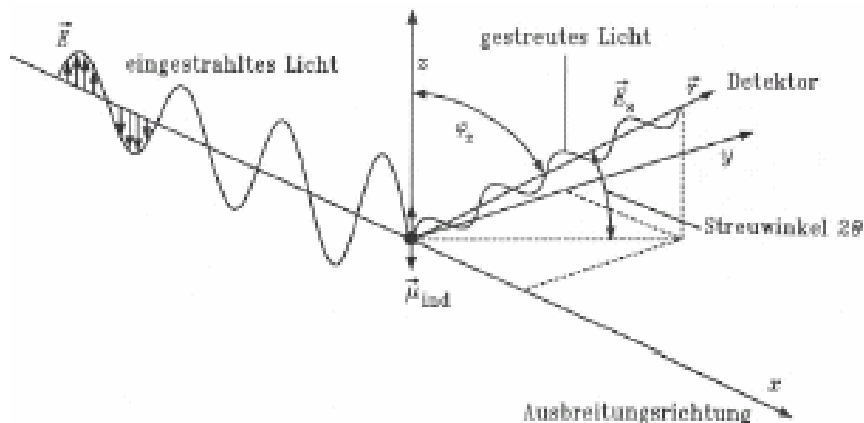
Im Bereich der Kolloiden findet man sowohl die statische Lichtstreuung als auch die dynamische Lichtstreuung, welche genutzt wird um z.B. die Migration von Kolloidpartikeln zu beobachten. Zunächst soll hier aber auf die Theorie der Streuung eingegangen werden. Wie bereits am Anfang erwähnt, ist die Streuung von Licht durch Kolloide schon lange Gegenstand von Untersuchungen (siehe auch Kapitel 1.1). Erste Gedanken machte sich bereits Lord Rayleigh (1871: „Warum ist der Himmel blau?“) (englischer Naturwissenschaftler, geb als John William Strutt 12.11.1842 Nobelpreis für Physik 1904 gest. 30.06.1919), nach dem auch die Streuung an Partikeln, welche sehr viel kleiner als die Wellenlänge  $d \ll \lambda$  (üblicherweise  $d < \lambda/20$ ) sind. In diesem Fall können die Partikel als punktförmige Streuzentren betrachtet werden.

Grundlage der Lichtstreuung ist die Wechselwirkung zwischen dem oszillierenden elektrischen Feld der elektromagnetischen Strahlung und dem Streuzentrum (siehe dazu auch Kapitel 1.2 über das Plasmon). Dieses oszillierende elektrische Feld induziert einen oszillierenden Dipol in dem Streuzentrum (siehe Abbildung 4), welcher auch als induzierter Hertz-Dipol mit dem induzierten Dipolmoment  $\vec{\mu}$  bezeichnet werden kann:

Formel 1-58

$$\vec{\mu} = \alpha \cdot \vec{E}$$

mit der Polarisierbarkeit des Punktstreuers  $\alpha$  und dem elektrischen Feld der elektromagnetischen Strahlung  $\vec{E}$ . Dieser oszillierende Dipol kann nun seine Energie durch Abstrahlung von elektromagnetischer Strahlung abgeben. Im Falle eines Punktstreuers ( $d \ll \lambda$ ) oszillieren alle Elektronen mit gleicher Phase, die Aussendung elektromagnetischer Strahlung erfolgt in alle Richtungen. Die Intensität der abgestrahlten elektromagnetischen Strahlung hängt von der Stärke des induzierten



**Abbildung 27** Lichtstreuung an einem punktförmigen Streuzentrum. Quelle: Winter/Noll, Methoden der Biophysikalischen Chemie, TeubnerVerlag

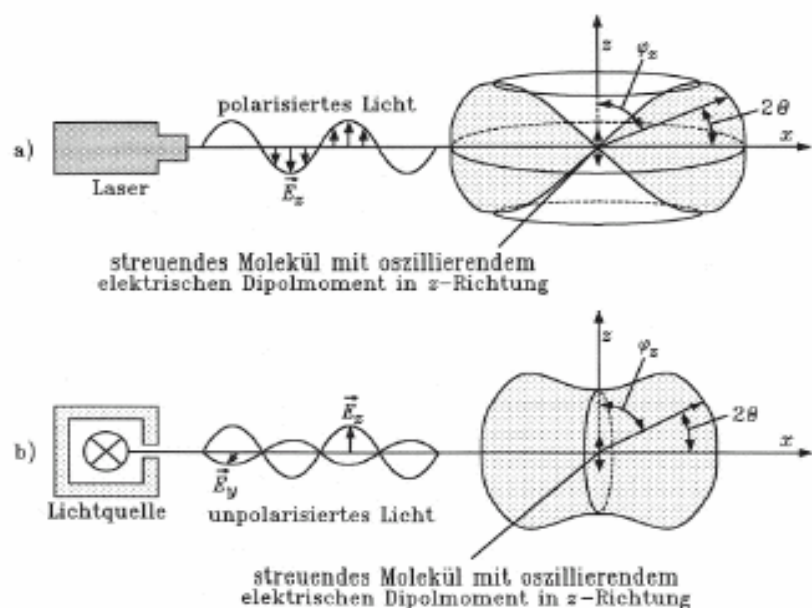
Dipols ab. Je größer die Polarisierbarkeit  $\alpha$  ist, desto größer ist der induzierte Dipol (siehe Formel 1-58) und somit die Intensität der gestreuten elektromagnetischen Strahlung  $I_S$  im Vergleich zur Intensität der einfallenden elektromagnetischen Strahlung  $I_0$ . Für die Winkelabhängigkeit der gestreuten

elektromagnetischen Strahlung (siehe Abbildung 27,  $\Theta$  ist der so genannte Streuwinkel und  $\varphi_z$  der Winkel zwischen Streurichtung und z-Achse, somit ergibt  $\Theta + 2\varphi = 90^\circ$ ) bezüglich der Oszillationsrichtung des induzierten Dipols ergibt sich im Falle von in z-Richtung linear polarisiertem Licht (z.B. Laser):

**Formel 1-59**

$$\frac{I_S}{I_0} = \frac{\alpha^2 \cdot \pi^2 \cdot \sin^2 \varphi_z}{\varepsilon_0^2 \cdot r^2 \cdot \lambda^4}$$

mit dem Abstand von Streuzentrum zum Detektor  $r$  und der Wellenlänge  $\lambda$  der einfallenden elektromagnetischen Strahlung. Aus diesem Zusammenhang ergibt sich, dass die Streuung sehr stark von der Wellenlänge der elektromagnetischen Strahlung abhängig ist. Außerdem wird klar, dass keine elektromagnetische Strahlung in Richtung der z-Achse gestreut wird.



**Abbildung 28** Winkelabhängigkeit in der x-y-Ebene der Lichtstreuung an einem Punktstreuer (a) linear polarisiertes Licht (b) nicht polarisiertes Licht. Quelle: Winter/Noll, Methoden der Biophysikalischen Chemie, TeubnerVerlag

Für die x-y Ebene findet sich für linear polarisierte elektromagnetische Strahlung keine Winkelabhängigkeit, wohingegen im Falle nicht polarisierter elektromagnetischer Strahlung auch in der x-y Ebene eine Winkelabhängigkeit zu finden ist (siehe Abbildung 28) Wird der Abstand zwischen Streuzentrum und Detektor mit in das Intensitätsverhältnis eingerechnet, so ergibt sich das so genannte Rayleigh-Verhältnis  $R_{\Theta}$ :

**Formel 1-60**

$$R_{\Theta} = \frac{I_s \cdot r^2}{I_0} = \frac{\alpha^2 \cdot \pi^2}{\varepsilon_0^2 \cdot \lambda^4}$$

Diese Zusammenhänge der Rayleigh-Streuung gelten genau genommen nur für Teilchen in Luft bzw. im Vakuum. Ansonsten muss noch der Refraktionsindex des umgebenden Mediums  $n_{LM}$  und natürlich die Konzentration der Partikel  $c$  berücksichtigt werden. Damit ergibt sich für die Rayleigh-Streuung von Partikeln des Molekulargewichts  $M_w$  in Lösung aus der Rayleigh-Debye-Gans Theorie folgende von Bruno Zimm 1948 beschriebene Gleichung:<sup>[22]</sup>

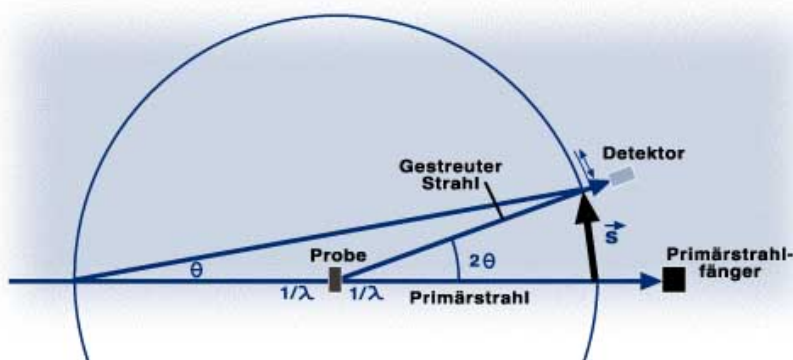
**Formel 1-61**

$$\frac{K \cdot c}{R_{\Theta}} = \frac{1}{M_w} + 2 \cdot B \cdot c$$

mit dem Rayleigh-Verhältnis  $R_{\Theta}$ , dem sogenannten Virialkoeffizienten  $B$  (dieser entspricht dem zweiten Virialkoeffizienten der Virialexpansion des osmotischen Drucks) und der Konstanten  $K$ :

**Formel 1-62**

$$K = \frac{4 \cdot \pi^2 \cdot n_{LM}^2}{\lambda^4 \cdot N_A} \left( \frac{dn}{dc} \right)^2$$

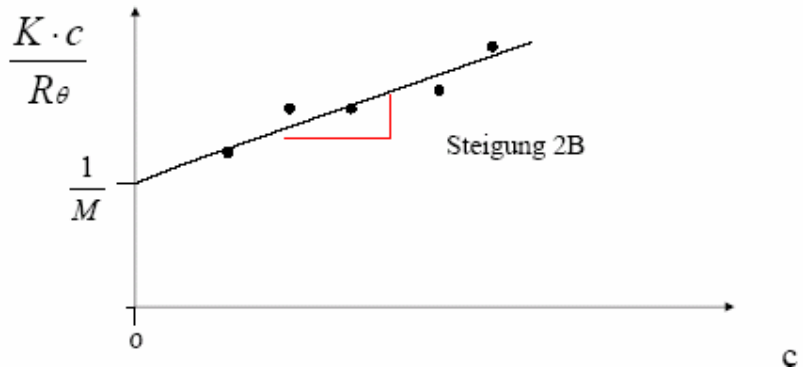


**Abbildung 29** Schematische Darstellung eines Aufbaus zur Detektion des Streulichts. Quelle: [http://www.nanolytics.de/andmeth/andme\\_5.htm](http://www.nanolytics.de/andmeth/andme_5.htm)

Durchgeführt werden solche Messungen in einem einfachen Aufbau mit einer linear polarisierten Quelle elektromagnetischer Strahlung (Laser), einem Probenhalter, welcher genau auf der Drehachse einer verstellbaren optischen Schiene montiert ist und einem Photodetektor auf der anderen Seite

der Probe. Die verstellbare optische Schiene erlaubt die Bestimmung der Winkelabhängigkeit der Streuung (siehe Abbildung 29). Ein so genannter Primärstrahl fänger absorbiert dabei nicht gestreutes Licht. Durchgeführt werden solche Messungen bezüglich eines Standards mit bekanntem Rayleigh-Verhältnis (Häufig Toluol, da dessen Brechungsindex in etwa dem des Glasmaterials der

Messküvetten entspricht). Danach wird zunächst das Streuverhalten des Lösemittels vermessen und dann die Streuintensität für verschiedene Probenkonzentrationen (üblich sind 0,2 bis 1 mg/ml). Aus diesen Messungen lässt sich nun sowohl das Molekulargewicht  $M_w$  (interessant ist so etwas zum Beispiel für die



**Abbildung 30** Debye-Plot zur Bestimmung von Molekulargewicht und Virialkoeffizient. Quelle: Christian Lange, Lichtstreuung in der Vorlesung „Strukturaufklärung von Biomolekülen, Universität Karlsruhe

Bestimmung des Molgewichtes von Polymeren) als auch der Virialkoeffizient A graphisch im so genannten Debye-Plot bestimmen (siehe Abbildung 30). Das erhaltene Molekulargewicht ist das Gewichtsmittel  $\bar{M}_w$  (siehe Vorlesungsmodul „Makromoleküle“). Der Virialkoeffizient B lässt Rückschlüsse auf das Lösemittel zu:

- $B < 0$ : gutes Lösemittel für das Streumaterial
- $B = 0$ : so genanntes Thetalösemittel (siehe auch Vorlesungsmodul „Makromoleküle“)
- $B > 0$ : schlechtes lösemittel für das Streumaterial

Für Teilchen, welche größer sind (allerdings immer noch kleiner als die Wellenlänge der elektromagnetischen Strahlung), können die Streuzentren nicht mehr als Punkte betrachtet werden. Vielmehr kommt es zur Induktion von Dipolen an verschiedenen Stellen des Partikels. Alle Dipole sind nun in ihrer Ausrichtung und Stärke gleich und emittieren ihrerseits elektromagnetische Strahlung. Diese elektromagnetische Strahlung besitzt nun aufgrund der verschiedenen Ausgangspunkte eine bestimmte Phasendifferenz, die je nach Differenz zu konstruktiver oder destruktiver Interferenz führen kann. Dies führt zu einer Richtungsabhängigkeit der Intensität (Debye-Streuung). Um diese Winkelabhängigkeit zu berücksichtigen wird Formel 1-61 zu:

**Formel 1-63**

$$\frac{K \cdot c}{R_\theta} = \left( \frac{1}{M_w} + 2 \cdot B \cdot c \right) \cdot P$$

wobei P die Winkelabhängigkeit beinhaltet und den so genannten Gyrationradius  $r_G$  beinhaltet und wie folgt genähert werden kann:

**Formel 1-64**

$$P \approx 1 - \frac{16 \cdot \pi^2}{3 \cdot \lambda_0^2} \langle r_G^2 \rangle \sin^2\left(\frac{\Theta}{2}\right) + O\left(\sin^4\left(\frac{\Theta}{2}\right)\right) - \dots$$

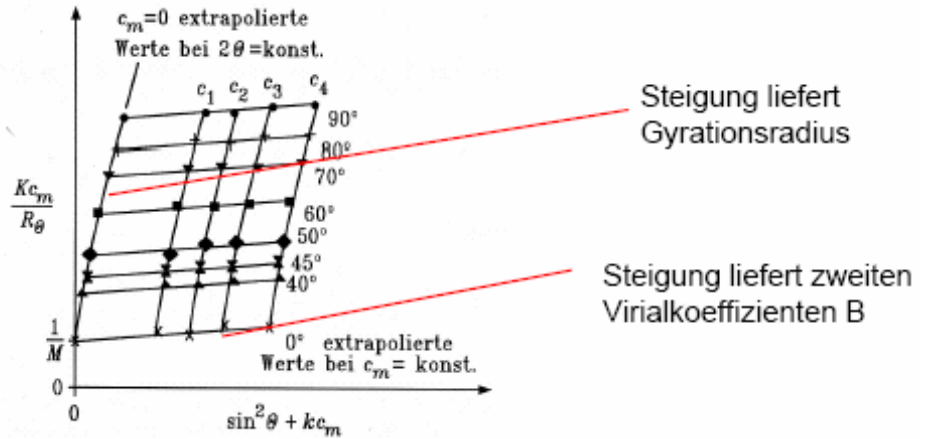
Bei der Analyse der Daten werden nur die ersten beiden Terme von P berücksichtigt. Wie man erkennt, erhält man auch für diesen Fall größerer Partikel Formel 1-61, wenn  $\Theta \rightarrow 0$  geht. Aus diesem Grund werden die meisten Messungen an Kolloiden unter kleinen Winkel durchgeführt, so genannte „small angle light scattering“ (SALS)

Messungen. Geht die Konzentration  $c \rightarrow 0$  erhält man unter der Berücksichtigung, dass nur die ersten zwei Terme von Formel 1-64 wesentlich zum Ergebnis beitragen:

**Formel 1-65**

$$\frac{K \cdot c}{R_\theta} = \frac{1}{M_w} + \frac{16 \cdot \pi^2}{3 \cdot \lambda_0^2 \cdot M_w} \langle r_G^2 \rangle \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

Werden nun die Streudaten graphisch so ausgewertet, dass man sowohl die Abhängigkeit des Streuwinkels als auch der Partikelkonzentration berücksichtigt, so erhält man das so genannte Zimm-Diagramm, aus dem sich das Gewichtsmittel des Molekulargewichts (aus dem Achsenabschnitt mit der y-Achse), der Virialkoeffizient (aus der Extrapolation der Messwerte auf  $\theta = 0$ ) und auch der Gyrationradius (aus der Extrapolation der Messwerte auf  $c = 0$ ) ergibt (siehe Abbildung 31)



**Abbildung 31** Zimm-Diagramm Quelle: Christian Lange, Lichtstreuung in der Vorlesung „Strukturaufklärung von Biomolekülen, Universität Karlsruhe

Der Gyrationradius ist ein Maß für die Ausdehnung des Moleküls im Raum. Anschaulich stellt er die (kugelförmigen) Umriss eines Moleküls, das nur sehr unscharf erkannt wird, dar und wird auch als Trägheitsradius bzw. Streumassenradius bezeichnet. Er sagt also nichts über die reale Teilchenform aus. Er errechnet sich aus dem Abstand  $r_i$  einer Teilmasse  $m_i$  des Partikels (z.B. ein Atom in einer Polymerkette) zum Schwerpunkt des Gesamtpartikels wie folgt:

**Formel 1-66**

$$\langle r_G^2 \rangle = \frac{\sum_i r_i m_i^2}{\sum_i m_i}$$

Bei homogen gefüllten Körpern kann die Summation über die Massezentren durch eine Integration über das Volumen ersetzt werden, falls die Dichte konstant ist.

**Formel 1-67**

$$\langle r_G^2 \rangle = \frac{\int_0^V \rho \cdot r^2 \cdot dV}{\rho \cdot V} = \frac{\int_0^V r^2 \cdot dV}{V}$$

Für eine Kugel ( $dV=4\pi r^2 dr$  mit dem Abstand zum Kugelmittelpunkt  $r$ ) ergibt sich daraus:

Formel 1-68

$$\langle r_G^2 \rangle = \frac{\int_0^R r^2 \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2 dR}{4 \cdot \pi \cdot R^3} = \frac{3}{5} R^2$$

womit der Gyrationradius einer Kugel kleiner als die Kugel selbst ist.

Für verschiedene Körper ergeben sich daraus folgende Werte:

Tabelle 1-3 Gyrationradien für verschiedene geometrische Körper

Geometrie	Parameter	Gyrationradius
Kugel	R: Kugelradius	$\langle r_G^2 \rangle = \frac{3}{5} R^2$
Langer Stab	L: Stablänge	$\langle r_G^2 \rangle = \frac{1}{12} L^2$
Zylindrische Scheibe	R <sub>S</sub> : Scheibenradius	$\langle r_G^2 \rangle = \frac{1}{2} R_S^2$
Ellipsoid	a,b,c: Halbachsen	$\langle r_G^2 \rangle = \frac{1}{5} (a^2 + b^2 + c^2)$
Zufallsknäuel	$\bar{h}^2$ : mittlerer quadratischer End-zu-End-Abstand	$\langle r_G^2 \rangle = \frac{1}{6} \bar{h}^2$

Die Streuung elektromagnetischer Strahlung an sehr großen Partikeln ( $d \approx \lambda$ ) kann man nicht mehr durch die Rayleigh-Beziehung verstehen. Vielmehr ist es hier notwendig die Mie-Theorie zu bemühen. Aufgrund deren Komplexität soll diese hier nur erwähnt werden. Die Mie-Streuung ist nach Gustav Adolf Ludwig Mie (dt. Physiker (geb: 29.09.1869, gest. 13.02.1957) benannt. Diese weist zwei wesentliche Unterschiede zur Rayleigh-Streuung auf:

- Die Streuintensität ist nicht von der Wellenlänge der einfallenden elektromagnetischen Strahlung abhängig
- Die Richtungsverteilung der Streuung ist sehr viel asymmetrischer als bei der Rayleigh-Streuung

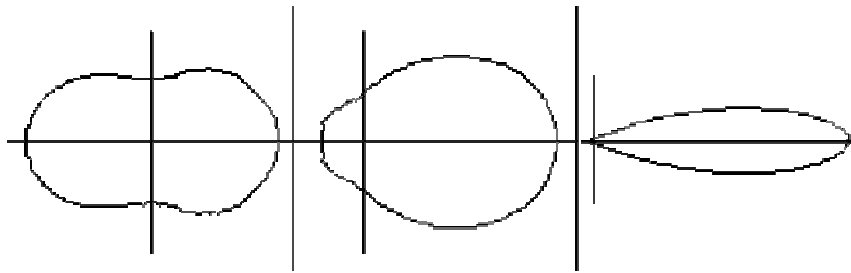
Die üblicherweise verwendete Phasenfunktion zur Angabe der richtungsabhängigen Intensitätsverteilung der gestreuten elektromagnetischen Strahlung im Falle der Mie Streuung ist die Henyey-Greenstein Funktion:

Formel 1-69

$$I_{\Theta} = \frac{1 - g^2}{\sqrt{(1 + g^2 - 2g \cos \Theta)^3}}$$

wobei g hier einen Asymmetriefaktor bezeichnet, der den Grad der Abweichung von der Rayleigh Streuung unter Berücksichtigung des Verhältnisses zwischen der Wellenlänge der einfallenden elektromagnetischen Strahlung und der Partikelgröße angibt. Die Unterschiede zwischen Rayleigh und Mie-Streuung lassen sich recht schön in einem Polarkoordinatendiagramm darstellen, wo die Intensitäten der gestreuten elektromagnetischen Strahlung als Funktion des Winkels zur einfallenden elektromagnetischen Strahlung dargestellt wird. In Abbildung 32 sind für drei verschiedene Partikeldurchmesser solche Polardiagramme gezeigt. Hier zeigt sich schön, dass für sehr kleine Teilchen die Streuung gleichmäßig in alle Richtungen

findet, wohingegen mit steigender Teilchengröße die Streuung nach vorne dominiert. Bei Teilchen größer der Wellenlänge der elektromagnetischer Strahlung findet man nur noch eine Streuung nach vorne. Solche Streuung findet man in der Natur in Wolken, einem Aerosol aus Wassertröpfchen unterschiedlicher Größe in Luft.



**Abbildung 32** Polardiagramme der Streuung für verschiedene Partikeldurchmesser (links:  $d = 0,062\lambda$ , mitte  $d = 0,316\lambda$ , rechts  $d = 1,91\lambda$ )  
Quelle: [http://www.gup.uni-linz.ac.at/thesis/diploma/paul\\_heinzreiter/html/node11.html](http://www.gup.uni-linz.ac.at/thesis/diploma/paul_heinzreiter/html/node11.html)

### 1.5.1.2 Röntgen und Neutronenstreuung

Aufgrund der sehr viel kleineren Wellenlänge verglichen mit elektromagnetischer Strahlung im sichtbaren Bereich, erlauben Streumessungen mit Röntgen- bzw. Neutronenstrahlung die Vermessung deutlich kleinerer Strukturen. Speziell die kleinere Wellenlänge der Röntgenstrahlung wird zur Ergänzung von SALS eingesetzt. So benutzt man als Röntgenquelle die sehr häufig in Röntgendiffraktometern genutzte Cu-K $\alpha$  Strahlung ( $\lambda = 0,154\text{nm}$ ) bzw. monochromatische Röntgenstrahlung aus Synchrotronquellen ( $\lambda = 0,037\text{nm} - 0,43\text{nm}$ ).

Die Röntgenstrahlung wird durch die Elektronen der Atome in den Partikeln gestreut, so dass die Beugung der Röntgenstrahlung durch die Verteilung der Elektronendichte im Partikel erfolgt. Neutronen werden hingegen an Atomkernen gestreut. Allgemein unterscheidet man bei den Streumethoden weiterhin auch nach deren Streuwinkeln. Bei den Röntgenstreumethoden unterscheidet man zwei Klassen:

- $2\theta < 5^\circ$ : Röntgenkleinwinkelstreuung (small-angle X-ray scattering, SAXS)  
Experimentell sind in SAXS-Apparaturen ein Streuwinkelbereich zwischen  $2\theta = 0,02^\circ - 8^\circ$  zugänglich.
- $2\theta > 5^\circ$ : Röntgenweitwinkelstreuung (wide-angle X-ray scattering, WAXS)

Bei den Neutronenstreumethoden unterscheidet man ähnlich:

- $2\theta < 5^\circ$ : Neutronenkleinwinkelstreuung (small-angle neutron scattering, SANS)
- $2\theta > 5^\circ$ : Neutronenweitwinkelstreuung (wide-angle neutron scattering, WANS)

Aufgrund der Ergänzung zu der Streuung elektromagnetischer Strahlung im sichtbaren Bereich (und der einfacheren experimentellen Zugänglichkeit) soll zunächst etwas ausführlicher auf die Röntgenkleinwinkelstreuung eingegangen werden. Die angeführte Theorie lässt sich dann aber mit geringen Abweichungen auch auf die Neutronenstreuung anwenden.



Generell ist der so genannte Streuvektor  $q$  definiert durch die Differenz zwischen dem Wellenvektor der einfallenden elektromagnetischen Strahlung  $\vec{k}_E$  und dem Wellenvektor des gestreuten Lichtes  $\vec{k}_S$ . Für den Fall einer elastischen (verlustfreien) Streuung (es gilt, dass die Beträge beider Wellenvektoren gleich sind) ergibt sich für den Betrag des Streuvektors

**Formel 1-70** 
$$|q| = \frac{4\pi \sin \Theta}{\lambda}$$

Somit ergibt sich für die in SAXS-Messungen genutzten Streuwinkel ein Streuvektorbereich von  $q = 0,02 \text{ nm}^{-1} - 6 \text{ nm}^{-1}$ .

In Kristallen findet man eine konstruktive Interferenz von elektromagnetischer Strahlung als Überlagerung von an den Kristallebenen reflektierter elektromagnetischer Strahlung, welche sich nach Bragg wie folgt berechnen lässt:

**Formel 1-71** 
$$n\lambda = 2d \sin \Theta$$

Dieser Zusammenhang wird speziell in der WAXS zur Bestimmung der Kristallparameter genutzt: Aus Pulverdiagrammdateien lassen sich die auftretenden Reflexe zur Bestimmung der Kristallklasse verwenden, wohingegen die Reflexe an Einkristallen sich zur Bestimmung einer Atomanordnung in einer Einheitszelle nutzen lassen.

Zusammen mit Formel 1-70 ergibt sich aus Formel 1-71, dass die zu erfassende Teilchendimension durch SAXS-Messungen etwa zwischen 2 und 200nm liegt.

Auch nicht geordnete Systeme zeigen Beugungsphänomene, welche sich aber nicht durch das Modell nach Bragg erklären lassen. Vielmehr müssen hier für exakte Erklärungen quantenmechanische Störungsrechnungen durchgeführt werden. Quantitativ lässt sich dieses Phänomen auch klassisch betrachten. Hierzu soll zunächst die Streuung einer elektromagnetischen Welle an einem einzelnen ungebundenen Elektron betrachtet werden. Von diesem geht eine Kugelwelle mit der Intensität  $I_S$  im Winkel  $2\Theta$  im Abstand  $r$  zwischen Elektron und Detektor aus, welche sich mit Hilfe der so genannten Thompsonschen Gleichung beschreiben lässt:

**Formel 1-72** 
$$\frac{I_S}{I_0} = \left( \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{1}{r^2} \frac{1 + \cos^2(2\Theta)}{2}$$

wobei der erste Term den klassischen Elektronradius beschreibt und der letzte Term mit der cos-Funktion den Polarisationsfaktor. Betrachtet man nun eine Ansammlung von Elektronen (in einer Ansammlung von Atomen), so kann die resultierende Welle durch die Summation aller Streuwellen gebildet werden (Konstruktive und destruktive Interferenz durch Phasenverschiebung wie bei der SALS), wobei sich die messbare Intensität wie folgt durch das Quadrat der Summe über alle Atome  $i$  ergibt:

Formel 1-73

$$I(\vec{q}) = \sum_i \sum_j f_i f_j \exp(i\vec{q}\vec{r}_i) \exp(-i\vec{q}\vec{r}_j)$$

$f_i$  ist hierbei ein Maß für die Stärke der Wechselwirkung des Atoms  $i$  mit dem einfallenden Röntgenstrahl und eine Funktion des Streuwinkels bzw. des Streuvektors. Voraussetzung für diesen Ansatz ist die Gültigkeit folgender Annahmen:

- Alle Atome streuen unabhängig voneinander
- Jedes Atom wird als unabhängig betrachte, Elektronen in Bindungen werden vernachlässigt
- Eine Mehrfachstreuung ist vernachlässigbar
- Die Phasendifferenz der gestreuten Wellen hängt nur von der Anordnung der Atome ab.

Da nun die Streuung an einem einzelnen Atom im Kleinwinkelbereich keinen Beitrag leistet, ist es angezeigt ein bestimmtes Volumenelement  $dV$  zu definieren, welches durch eine bestimmte Elektronendichte  $\rho_e(r)$  beschrieben wird. Diese Elektronendichte ist gleichzeitig ein Maß für die Stärke der Wechselwirkung von einfallender Welle mit dem Volumenelement. Daraus ergibt sich Formel 1-73 zu:

Formel 1-74

$$I(\vec{q}) = \int_V \int_V \rho(\vec{r}_i) \rho(\vec{r}_j) \exp(i\vec{q}\vec{r}_{ij}) d\vec{r}_i d\vec{r}_j$$

mit  $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$ .

Zur Berechnung dieser Gleichung sind zwei Schritte notwendig. Zunächst wird die Korrelationsfunktion der Elektronendichte berechnet (Patterson-Funktion,  $P(r_{ij})$ ):

Formel 1-75

$$P(\vec{r}_{ij}) = \frac{1}{V} \int_V \rho(\vec{r}_i) \rho(\vec{r}_{ij} - \vec{r}_i) d\vec{r}_i = \langle \rho(\vec{r}_i) \rho(\vec{r}_{ij} - \vec{r}_i) \rangle$$

Dann muss nur noch über die Korrelationsfunktion integriert werden, die Indices zur Unterscheidung der Volumenelemente können dabei weggelassen werden:

Formel 1-76

$$I(\vec{q}) = \int_V \rho^2(\vec{r}) \exp(i\vec{q}\vec{r}) d\vec{r}$$

Damit ist also die Streufunktion die Fourier-Transformierte der Korrelationsfunktion der Elektronendichteverteilung. Diese Gleichung berücksichtigt allerdings nur eine feste Orientierung, weswegen in kolloidalen und amorphen Systemen von folgenden zwei Annahmen ausgegangen wird:

- Das System ist isotrop (d.h. ohne Vorzugsrichtung)
- Es existiert keine Fernordnung

Daher muss die Streufunktion über alle möglichen Orientierungen gemittelt werden. Formel 1-76 muss deshalb im Kugelkoordinatensystem über alle Winkel integriert werden.<sup>[23]</sup> Die Winkel  $\Phi$  und  $\Theta$  sind der Azimutal- und der Polarwinkel in einem Kugelkoordinatensystem zwischen den Vektoren  $\vec{r}$  und  $\vec{q}$ . Mit Hilfe einer Bessel Funktion erhält man:

**Formel 1-77** 
$$\frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\Phi \int_0^\pi \sin \Theta \exp(iqr \cos \Theta) d\Theta = \frac{1}{4\pi} \cdot 2\pi \cdot 2 \frac{\sin(qr)}{qr}$$

Die Intensität folgt dann mit  $dV = 4\pi r^2 dr$  nach:

**Formel 1-78** 
$$I(q) = \int 4\pi r^2 \rho^2(r) \frac{\sin(qr)}{qr} dr$$

Nun muss noch eine Korrelationsfunktion  $\gamma$  eingeführt werden, welche berücksichtigt, dass die Elektronendichte jedes Volumens von der mittleren Elektronendichte abweicht. Nach Debye et.al ergibt sich demnach für die Intensität:<sup>[24]</sup>

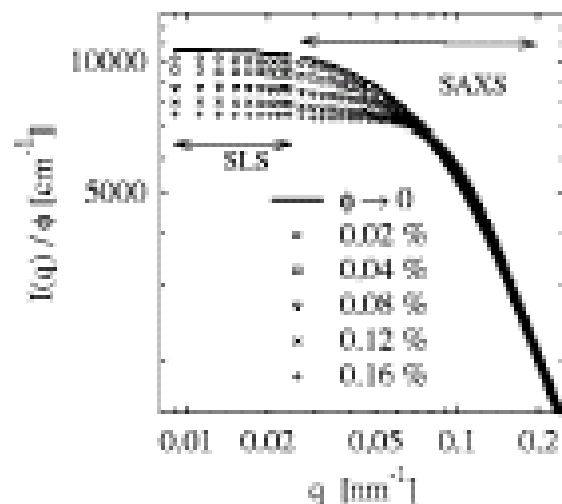
**Formel 1-79** 
$$I(q) = V \int_0^\infty 4\pi r^2 \gamma(r) \frac{\sin(qr)}{qr} dr$$

Betrachtet man nun Partikel mit endlichen Volumina, so kann man auch hier den Gyrationradius zur Hilfe nehmen. Unter Berücksichtigung dieses Gyrationradius ergibt sich die Intensität nach der Guinier-Näherung zu:

**Formel 1-80** 
$$I(q) = (\Delta\rho)^2 V^2 \exp\left(-\frac{q^2 r_G^2}{3}\right)$$

Die Gyrationradien für verschiedene geometrische Körper sind in Tabelle 1-3 angegeben.

Wie bereits in der Einführung gesagt, werden häufig SALS und SAXS kombiniert, um den Messbereich zu erweitern. In Abbildung 33 ist die absolute Streuintensität ermittelt mit SALS und SAXS Messungen eines Laponite Kolloids (dieses ist ein Tonmineral, welches aus plättchenförmigen geladenen Partikeln (Dicke



**Abbildung 33** Absolute Streuintensitäten von Laponitsuspensionen bezogen auf den Volumenanteil  $\Phi$ . Die Daten wurden durch Lichtstreuung in einer Region der kleinsten Werte für  $q$  ( $7.9 \cdot 10^{-3} - 2.3 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ ) erhalten. Die Messwerte für größere  $q$  ( $15 \cdot 10^{-2} - 0.67 \cdot 10^{-1} \text{ nm}^{-1}$ ) wurden mit Hilfe der beamline ID2 2. und mit einer konventionellen Kratky Kamera  $0.07^{-6} \text{ nm}^{-1}$  aufgenommen. Die durchgezogene Linie ist die Extrapolation auf eine vernachlässigbare Konzentration. Quelle: <sup>[25]</sup>

D  $\sim$  1nm und Durchmesser R  $\sim$  12,5nm) besteht.)<sup>[25]</sup>  $q$  ist hier die Amplitude des Streuvektors  $\vec{q}$  ( $Q = (4\pi/\lambda)\sin(\Theta/2)$ ) mit der Anregungswellenlänge  $\lambda$  und dem Streuwinkel  $\Theta$ . Schön zu sehen ist, dass die beiden Methoden sich gut ergänzen, so dass ein weiterer Messbereich abgedeckt und damit die Analyse der Daten eindeutiger wird. Insgesamt hat sich in dieser Arbeit gezeigt, dass zwischen diesen Partikeln ein effektives Potential zu finden ist, welches zunächst attraktiv für kleine Abstände aber repulsiv für große Abstände ist.

Bei der Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS) gelten nun in etwa die gleichen Streugesetze wie bei der SAXS. Allerdings streuen Neutronen nicht an Elektronen sondern an den Kernen und die Neutronenbeugung ist dabei abhängig von der Kernstreuendichte (nuclear scattering length density). Die Streulänge gibt an, wie stark ein Kern ein Neutron streut (Es ist eine Messung seiner effektiven Größe bei der Kollision mit einem Neutron). Wichtig ist hierbei, dass diese Streulänge nicht systematisch mit der Atomzahl korreliert werden kann, was im Gegensatz zur SAXS steht, bei der eine steigende Elektronenzahl (und damit Dichte) zu einer steigenden Streuung führt. So findet man bei der Neutronenstreuung, dass die Streulänge für einen Wasserstoffkern  $^1_1\text{H}$  ganz anders als die eines Deuteriumkernes  $^2_1\text{H}$  ist.



**Abbildung 34** Schematische Darstellung der Kontrastübereinstimmungstechnik in SANS Messungen. Der Kern ist deuteriert, die Schale protoniert. (a) das Lösemittel enthält Deuterium und Wasserstoff, sowohl Schale als auch Kern zeigen Kontrast. (b) das Lösemittel enthält nur Deuterium, nur die Schale zeigt Kontrast, (c) das Lösemittel enthält nur Protonen, nur der Kern zeigt Kontrast

Diesen Unterschied in der Streustärke kann man sich nun zunutze machen, indem man speziell bei der Untersuchung von Polymeren in bestimmte Teile des Polymers (die zu untersuchen sind) die Wasserstoffatome durch Deuteriumatome substituiert.

Eine Veranschaulichung dieser Untersuchung ist in Abbildung 34 zu sehen: Diese Beispiel illustriert eine Mizelle, deren Kopfgruppen Protonen (diese bilden die Schale) und deren Schwänze (diese bilden den Kern) Deuterium enthalten. Es ist nun möglich die Streuung so zu isolieren, dass entweder die Kopfgruppen, die Schwänze oder beide sichtbar werden; dies geschieht durch die Änderung des umgebenden Lösemittels. Besitzen Lösemittel und Schale die gleiche Streuintensität (beide enthalten nur Protonen), so können beide nicht voneinander unterschieden werden, man spricht auch von einer Kontrastübereinstimmung (engl. Contrast matching). Besitzen Lösemittel und Kern die gleiche Streuintensität (beide enthalten nur Deuterium), so können diese beiden nicht voneinander unterschieden werden. Praktisch wird dieser Kontrast durch eine Kombination verschiedener Markierungen im Lösemittel, in der Schale und im Kern erreicht. SANS mit Kontrastübereinstimmung kann auch genutzt werden um die Länge bestimmter Teilstücke in Polymeren oder auch den Gyrationradius ganzer Polymerstränge zu bestimmen.

Ganz allgemein findet man auch für die SANS für die Intensität in Abhängigkeit vom Streuvektor

**Formel 1-81**

$$I(q) = k(\Delta\rho)^2 P(q)S(q)$$

wobei  $k$  eine Konstante ist, welche die geometrischen Effekte und das Streuvolumen beinhaltet, und  $(\Delta\rho)^2$  den Streukontrast zwischen Probe und Lösemittel (bei SAXS den Unterschied in der Elektronendichte) darstellt.  $P(q)$  ist der Term, welcher die Streuung an einem Partikel beschreibt (er ist das Quadrat des Formfaktors) und  $S(q)$  der Term, welche die interpartikuläre Streuung determiniert (auch Strukturfaktor genannt). Genau genommen gilt dieser Zusammenhang allerdings nur für sphärische Partikel, er kann allerdings als gute Näherung auch für andere Partikel genutzt werden.

Insgesamt ist die Ähnlichkeit zwischen Formel 1-80 und Formel 1-81 erkennbar:  $k$  in Formel 1-81 entspricht dem  $V^2$  in Formel 1-80 und  $P(q)S(q)$  dem Exponentialterm. Bei genauerer Betrachtung findet man, dass man auch den Form und den Strukturfaktor noch separieren kann. Dann kann man aus  $P(q)$  noch durch geschickte Modellierung Informationen über die Partikelgröße und die Partikelform erhalten. Aus dem Strukturfaktor kann man durch Fouriertransformation die radiale Verteilungsfunktion  $g(r)$  erhalten:

**Formel 1-82**

$$S(q) = 1 + \frac{N}{V} \int (g(r) - 1) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) dr$$

Hier ist  $N/V$  die Anzahl der Partikel je Einheitsvolumen. Die radiale Verteilungsfunktion ist ein Maß für die interpartikuläre Ordnung, speziell ist  $g(r)r^2 dr$  die Wahrscheinlichkeit, dass sich ein Partikel in einem Teilstück  $dr$  im Abstand  $r$  von einem anderen befindet.

### 1.5.1.3 Trägheitsverfahren

Bei diesen Verfahren macht man sich die unterschiedliche Trägheit der Kolloidpartikel aufgrund ihrer unterschiedlichen Masse und Größe zu nutze. Je nach System sind hier unterschiedliche Methoden gebräuchlich, welche kommerziell und in der Forschung weitläufig eingesetzt werden, um die Partikel zu charakterisieren bzw. zu separieren.

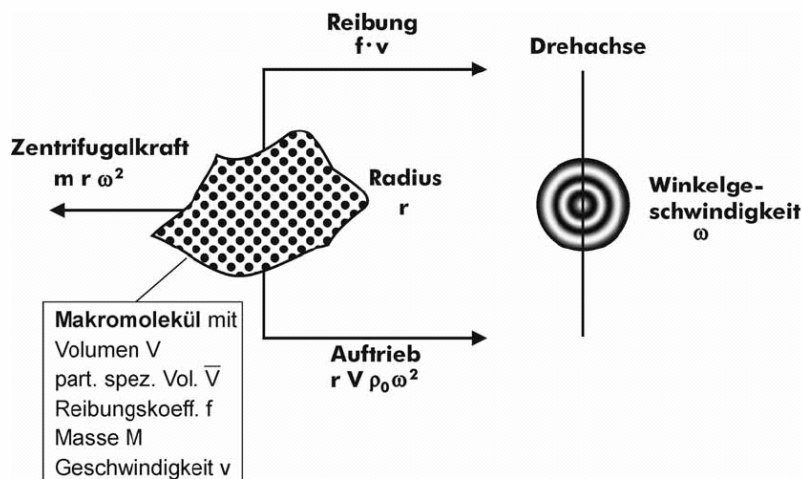
Wie bereits in Kapitel 1.3 angeführt wurde, unterliegt natürlich jedes Teilchen der Gravitation, welche das Teilchen so lange beschleunigt, bis die Reibungskräfte (also die Stöße mit den Lösemittelmolekülen) im Gleichgewicht mit der Gravitationskraft stehen. Das Teilchen besitzt dann die Geschwindigkeit  $v_t$  (siehe Formel 1-4). In der Praxis misst man nun die Konzentration an Partikeln, welche eine bestimmte Höhe  $h$  „fallen“. Die Verteilung der Partikel, die diese Distanz in einer Zeit  $t$  zurücklegen, ergibt die Verteilung der Partikelgrößen.

Da die technisch relevanten Kolloide Emulsionen und Suspensionen sind, sind die entsprechenden Trägheitsverfahren für diese beiden Kolloidsorten besonders weit verbreitet und sollen hier genauer besprochen werden.

### 1.5.1.3.1 Ultrazentrifugation

Dieses Verfahren wird bei Emulsionen und Suspensionen eingesetzt.

Wie bereits erwähnt sind Kolloide meist sehr stabil, weswegen die Sedimentation sehr langsam ist. Diese Sedimentationsgeschwindigkeit kann nun aber durch Zentrifugation dramatisch erhöht werden. Hierbei wirkt nun nicht mehr primär die Gravitation als Kraft, sondern die Zentrifugalkraft auf die Partikel. Zu beachten ist, dass die Brownsche Molekularbewegung (vgl. Kapitel 1.3) natürlich auch während der Zentrifugation vorhanden ist. Diese ist bei Zentrifugationsgeschwindigkeiten von typischerweise 1000 bis 8000 Umdrehungen pro Minute noch recht hoch, man muss also von einem Gleichgewicht von Zentrifugalkraft und Brownscher Molekularbewegung ausgehen; dieses wird auch als Sedimentationsgleichgewicht (engl. Sedimentation equilibrium) bezeichnet. Um nun die Brownsche Bewegung zu unterdrücken, werden diese Messungen bei sehr hohen Umdrehungszahlen von bis zu 60.000 Upm (entspricht etwa 26.000 mal der Erdanziehung) durchgeführt; diese werden auch als Ultrazentrifugation bezeichnet.



In Abbildung 35 sind die verschiedenen Kräfte gezeigt, welche auf ein Partikel während einer Zentrifugation wirken. Ist nach der kurzen Anlaufphase nun die Winkelgeschwindigkeit konstant, so sind auch die Kräfte gleich groß (Zentrifugalkraft gleich Reibung + Auftrieb), das Partikel sedimentiert also mit konstanter Geschwindigkeit:

**Abbildung 35** Die auf ein Partikel (hier Makromolekül) wirkenden Kräfte in einem Schwerfeld. Quelle: <http://www.tu-darmstadt.de/fb/ch/Fachgebiete/BC/AKDencher/praktikum/ultrazentrifugation.pdf>

**Formel 1-83**

$$m \cdot r \cdot \omega^2 = f \cdot v + r \cdot V \cdot \rho_0 \cdot \omega^2$$

$r$  ist hier der Abstand des Mittelpunktes des Partikels (in einer Lösung aus mehreren Teilchen der Abstand zwischen Mittelpunkt des Konzentrationsgradienten von der Rotorachse) von der Rotorachse.

Ist nun das Volumen des Partikels  $V$  bekannt (zum Beispiel durch Streuexperimente), kann man diese durch das spezifische Volumen ( $\bar{V} = V/m$ ) ersetzen und durch umstellen für die Geschwindigkeit folgenden Zusammenhang erhalten:

**Formel 1-84**

$$v = \frac{m(1 - \bar{V}\rho_0)}{f} \cdot r\omega^2$$

Um nun die verschiedenen Sedimentationsgeschwindigkeiten zu vergleichen, wird die  $s_e$  Geschwindigkeit in den Sedimentationskoeffizienten  $s$  umgerechnet, welcher in „Svedberg“ Einheiten ( $1S = 10^{-13} \text{sec}$ ) (Theodor Svedberg, schwedischer Chemiker, \* 1884 , † 1971) gemessen wird:

**Formel 1-85**

$$s = \frac{v}{r \cdot \omega^2} = \frac{1}{\omega^2} \left( \frac{d \ln r}{dt} \right) = \frac{m(1 - \bar{V} \rho_0)}{f}$$

Dieser Zusammenhang erlaubt nun die Bestimmung der Masse der Kolloidpartikel aus der Sedimentationsgeschwindigkeit. Bemüht man nun noch Einstein zur Umrechnung von  $f$  in den Diffusionskoeffizienten  $D$

**Formel 1-86**

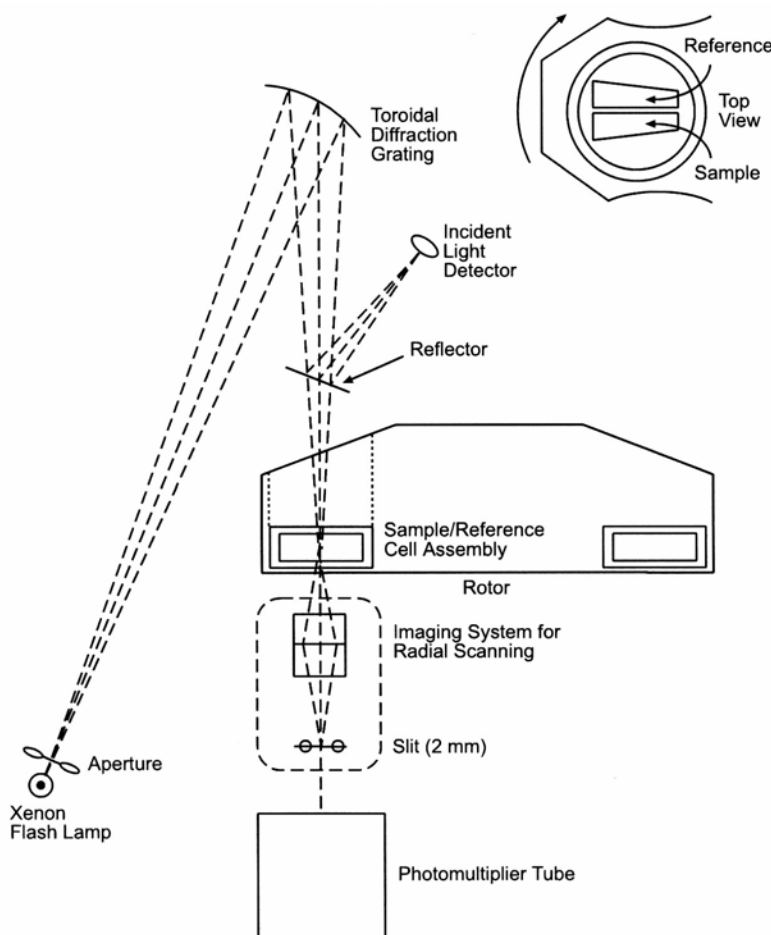
$$f = \frac{kT}{D}$$

und die Einstein-Stoke Gleichung, welche den Zusammenhang von Partikelradius (wenn dieses sphärisch ist) zum Diffusionskoeffizienten herstellt (Formel 1-14), so erhält man für den Partikelradius  $a$

**Formel 1-87**

$$a^2 = \frac{9 \cdot \eta_0 \cdot s}{2 \cdot \rho_0}$$

Experimentell wird heutzutage meist die sogenannte analytische Ultrazentrifugation genutzt. Hierzu wird während die Sedimentation in der Messzelle parallel zur Rotationsachse z.B. optisch detektiert (siehe Abbildung 36).<sup>[26]</sup> Als optische Detektion können hier sowohl die Absorption als auch die Lichtstreuung genutzt werden. Man erhält so ein ortsaufgelöstes Konzentrationsprofil

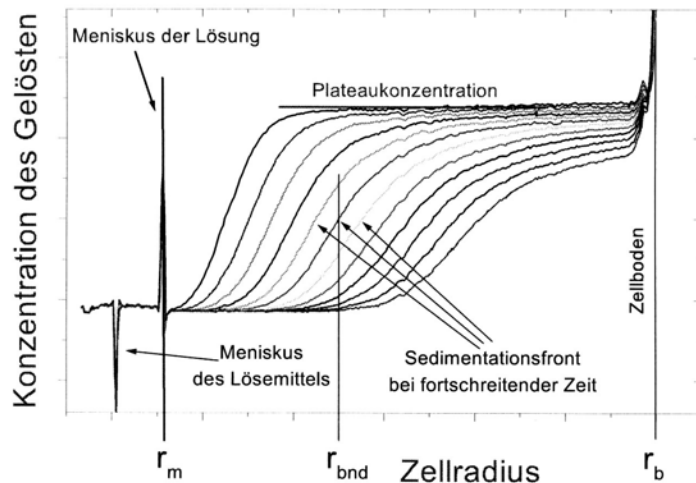


**Abbildung 36** Schematische Darstellung einer analytischen Ultrazentrifuge inkl. Optischer Detektion. Quelle <sup>[26]</sup>

über den radialen Verlauf der Meßzelle zu einem bestimmten Zeitpunkt  $t$ . Wird diese Messung nun während der Sedimentation wiederholt, erhält man den zeitlichen

Verlauf der Änderung des Konzentrationsprofils. Diese Konzentrationsprofile werden dann ausgewertet.

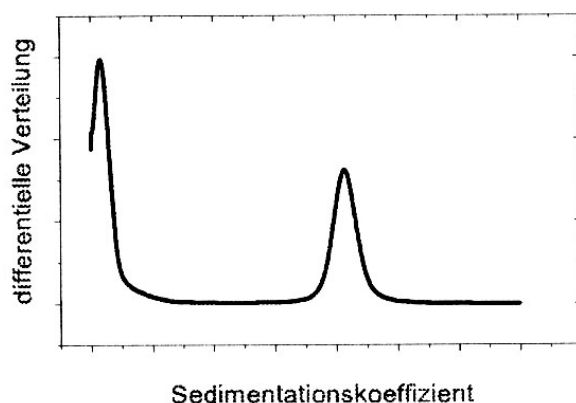
Eine solche zeitliche Änderung des Konzentrationsprofils ist in Abbildung 37 dargestellt. Vom Meniskus her verarmt die Lösung an Partikeln, wohingegen sich die Partikel am Zellboden anreichern. An der Sedimentationsfront steigt die Konzentration stark an. Im zeitlichen Verlauf wandert diese Sedimentationsfront in Richtung Zellboden;



**Abbildung 37** Konzentrationsgradienten zu verschiedenen Zeitpunkten während einer Ultrazentrifugation. Quelle <sup>[26]</sup>

aus dieser Geschwindigkeit sind Partikeleigenschaften zugänglich. Bei Anwesenheit mehrerer Partikelarten bilden sich nun verschiedene Sedimentationsfronten aus, welche als Treppenprofil sichtbar werden können. Nicht zu vernachlässigen ist natürlich die Diffusion, welche sich aufgrund der unterschiedlichen Konzentrationen einstellen. Diese Diffusion wird mit zunehmender Anreicherung am Zellboden größer, so dass sich ein Gleichgewicht ausbildet. Aus diesem Gleichgewicht sind nun auch verschiedene Parameter zu erhalten, üblicherweise werden aber aus dem Sedimentationsprozess die Daten extrahiert.

Bricht man den Sedimentationsprozess nach einer deutlichen Trennung ab, kann man die unterschiedlichen Phasen von einander abtrennen. Diese Verfahren wird in der Biotechnologie häufig zur Separation kleiner mengen biologischen Materials genutzt, da hierbei das System nicht stark beeinflusst wird.



**Abbildung 38** Differentielle Abbildung der Verteilung der Sedimentationskoeffizienten Quelle <sup>[26]</sup>

Primär erhält man die Sedimentationsgeschwindigkeit. Aus der Konzentrationsverteilung innerhalb der Messzelle kann man nun direkt die sog. Sedimentationskoeffizientenverteilung durch Umrechnung jedes Zellradius in einen s-Wert erhalten. Zur besseren Darstellung wird meist diese Sedimentationskoeffizientenverteilung in differenzieller Form dargestellt (siehe Abbildung 38). Hieraus ergeben sich Informationen zur Anzahl und Konzentration der

Komponenten, Homogenität der Probe und so weiter.

Auch die Teilchengröße kann so bestimmt werden, wozu allerdings die Kenntnis der Dichte der Partikel notwendig ist. Insgesamt ist diese Methode sehr genau, so dass selbst kleinste Partikel mit einer Auflösung von 0,1nm bestimmt werden können.

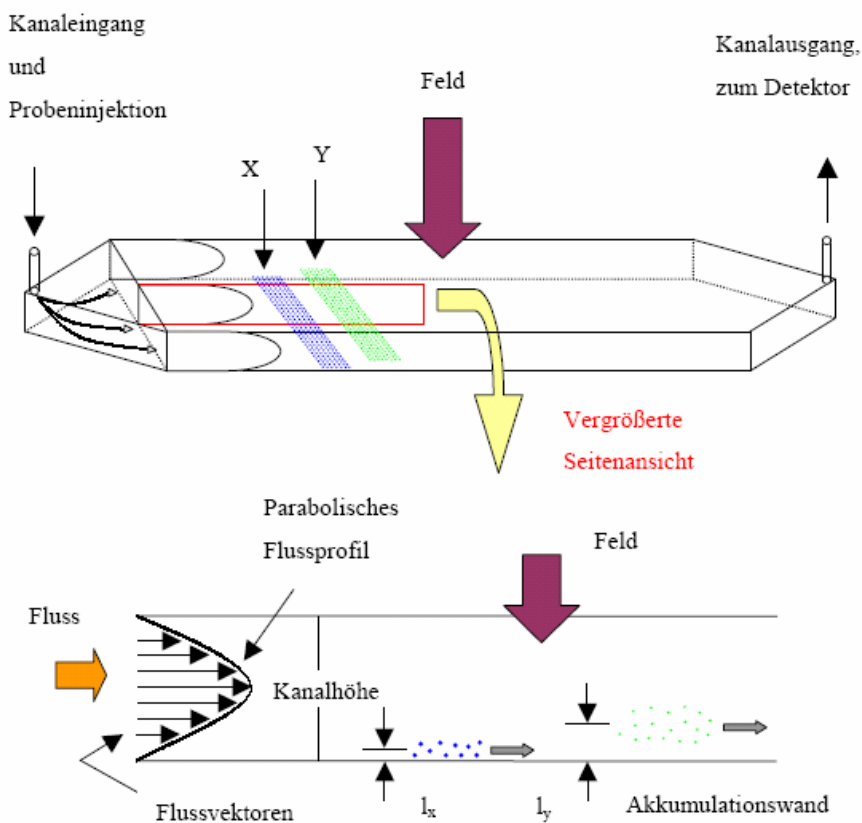


Um die Dichte von Kolloidpartikeln zu messen, kann man der Probe etwas Cäsiumsalz zusetzen. Aufgrund der hohen Masse werden die Cäsium Ionen ( $\text{Cs}^+$ ) in der Ultrazentrifugation bereits deutlich sedimentiert. In Abhängigkeit der Winkelgeschwindigkeit bildet sich aus einer homogenen Konzentrationsverteilung an Cäsium Ionen ein annähernd linearer Gradient aus, welcher aufgrund der Masse relativ gering ist. Befinden sich in der Lösung nun Partikel der Dichte  $\rho_P$ , so sedimentieren diese in der Zelle soweit, bis die Dichte der umgebenden Lösung  $\rho_L$  genauso groß wie die Partikeldichte ist. Außerdem können auf diese Weise auch Partikel verschiedener Dichte gut getrennt werden.

### 1.5.1.3.2 Feld-Fluss-Fraktionierung

Auch diese Verfahren wird für Suspensionen genutzt.

Grundlage dieses Verfahrens ist das Anlegen eines Kraftfeldes senkrecht zum Fluss eines Kolloids. Dieses Kraftfeld bewirkt, dass die Partikel entgegen dem normalen Fluss in einem dünnen, bandförmigen Kanal in die Richtung einer Wand (sog. Akkumulationswand) gezwungen werden siehe Abbildung 39). Entgegen dieser Kraft wirkt die Diffusion der Partikel, wobei ein kleiner Diffusionskoeffizient eine kleinere



Rückdiffusion bedeutet. Diese Kraft kann zum Beispiel durch ein thermisches Feld erzeugt werden (so genannte Thermische Feld-Fluss-Fraktionierung, thFFF) (also des Anlegens einer Temperatur senkrecht zum Fluss). Daneben können zum Beispiel ein elektrisches Feld (bei geladenen Partikeln) oder auch ein magnetisches Feld (bei magnetischen Partikeln, siehe auch Kapitel 1.2)

Abbildung 39 Trennprinzip einer Feld-Fluss-Fraktionierung. Quelle <sup>[27]</sup>

Um nun eine Trennung von Partikeln zu erreichen wird in den Kanaleingang eine kleine Menge der Probe injiziert. Anschließend wird mit der reinen flüssigen Phase ein Fluss vom Kanaleingang zum Kanalausgang eingestellt, welcher die injizierten Partikel transportiert. Die sich aufgrund von Masse und Radius einstellenden

unterschiedlichen Abstände von der Akkumulationswand bringen die Partikel in verschiedene Bereiche des parabolischen Flusses im laminaren Kanalstrom, die Partikel auftrennt und es zu einem zeitlichen Versatz in der so genannten Elution der Partikel kommt. Die Detektion und Charakterisierung der Teilchen findet anschließend separat statt.

Die verschiedenen Feld-Fluss-Fraktionierungsmethoden werden häufig in der Polymerdiagnostik und zur Trennung großer Moleküle bzw. kleiner Partikel eingesetzt.

Für diesen Fall eines Temperaturgradienten wird die auf die Partikel wirkende Kraft  $F$  durch die „normale“ Diffusion, die thermische Diffusion und den gewählten Temperaturgradienten definiert:<sup>[27]</sup>

**Formel 1-88**

$$F = kT \cdot \frac{D_T}{D} \cdot \frac{dT}{dx} \approx kT \cdot \frac{D_T}{D} \cdot \frac{\Delta T}{w}$$

mit dem thermischen Diffusionskoeffizienten  $D_T$ , dem „normalen“ Diffusionskoeffizienten  $D$  und der Kanalhöhe  $w$ .

Die Separation beruht also auf der unterschiedlichen Größe des Quotienten aus dem „normalen“ Diffusionskoeffizienten und dem thermischen Diffusionskoeffizienten. Das Verhältnis der beiden wird auch als Soret-Koeffizienten bezeichnet.

Das Entgegenwirken von „normaler“ und thermischer Diffusion führt zu einem stationären Zustand, in welchem die Partikel exponentiell im Kanal verteilt sind. Diese exponentielle Verteilung ergibt sich aus der Konzentration an der Akkumulationswand  $c_0$ , der Konzentration  $c$  im Abstand  $x$  und beinhaltet eine charakteristische mittlere Schichtdicke  $l$ :

**Formel 1-89**

$$c = c_0 \exp\left(-\frac{x}{l}\right)$$

Diese charakteristische Schichtdicke  $l$  kann nun durch folgenden Zusammenhang beschrieben werden:

**Formel 1-90**

$$l = \frac{D}{U} = \frac{kT}{F}$$

mit der Partikelgeschwindigkeit  $U$  welche vom Feld induziert wird:

**Formel 1-91**

$$U = \frac{D_T \cdot \Delta T}{w}$$

Aus den Diffusionskoeffizienten und dem Temperaturgradienten lässt sich nun auch der dimensionslose Retentionsparameter  $\lambda_R$  generieren:

Formel 1-92

$$\lambda_R = \frac{D}{D_T \Delta T} = \frac{l}{w}$$

welcher mit der Retention R wie folgt verknüpft ist:

Formel 1-93

$$R = 6\lambda_R \left( \cot\left(\frac{1}{2\lambda_R}\right) - 2\lambda_R \right)$$

Bei starkem Feld ist  $\lambda_R$  sehr klein, so dass sich die Retention vereinfacht zu  $R = 6\lambda_R$ .

Der Temperaturgradient bewirkt nun aber auch eine Veränderung des Flussprofils, da die Viskosität von der Temperatur abhängig ist, es entsteht also auch ein Viskositätsgradient. Folge ist eine Verzerrung des Flussprofils, man spricht auch von einem asymmetrischen Fluss (siehe Abbildung 41). Dieser Viskositätsgradient ändert nun die Retention. Da allerdings die meisten Partikel in der Nähe der Akkumulationswand zu finden sind, kann diese Änderung häufig vernachlässigt werden.

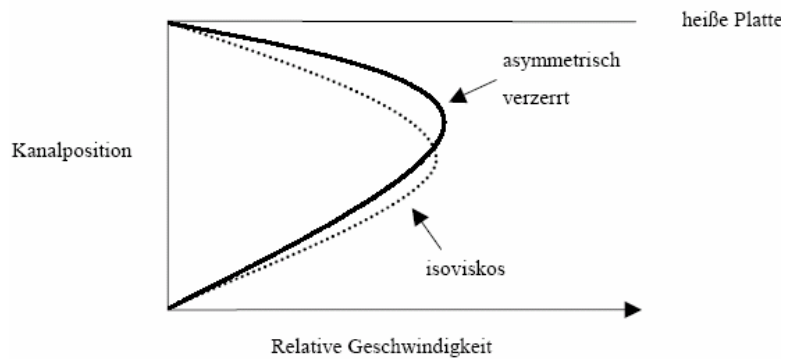


Abbildung 41 Schematische Darstellung der asymmetrischen Verzerrung des Flussprofils, Quelle<sup>[27]</sup>

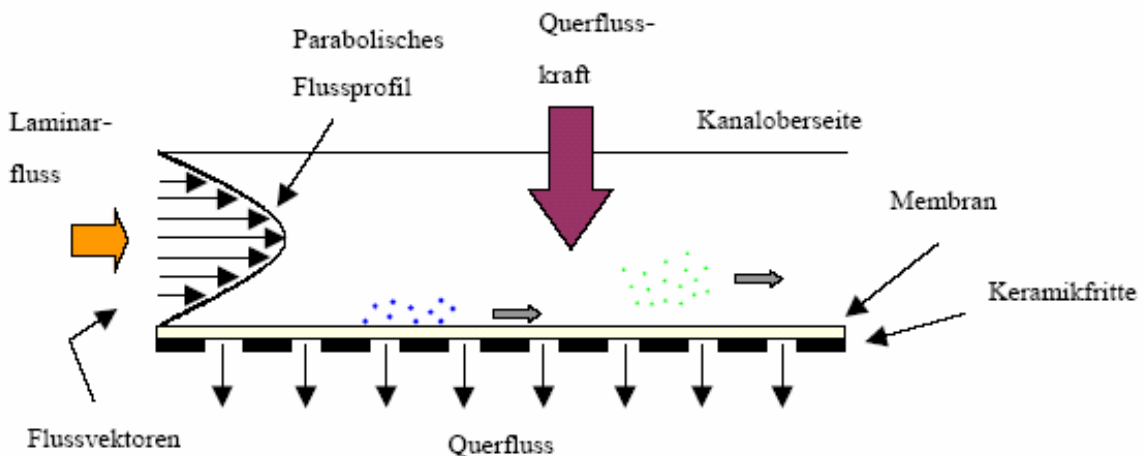


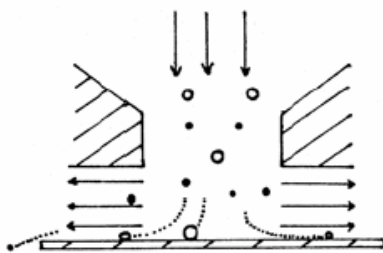
Abbildung 40 Trennprinzip der asymmetrischen Feld-Fluss-Fraktionierung. Quelle<sup>[27]</sup>

Neben der thermischen Feld-Fluss-Fraktionierung ist auch die asymmetrische Feld-Fluss-Fraktionierung (AF<sup>4</sup>) eine weit verbreitete Methode zur Trennung von Partikeln bzw. Molekülen. Hierbei wird die senkrechte Kraft durch einen Querfluss erreicht,

welcher durch eine für die Flüssigkeit durchlässige Membran auf der Akkumulationsseite erreicht wird. Da dabei die Menge an Flüssigkeit abnimmt, wird die Probenzelle trapezförmig aufgebaut. Diese Methode erreicht eine hohe Trennleistung und durch die Aufkonzentrierung der Proben auch ein besseres Signal-Rauschverhältnis bei der Detektion der Teilchen.

### 1.5.1.3.3 Impaktoren

Diese Technik der Impaktoren (aus dem englischen: impact = Einschlag) wird genutzt um Aerosole zu untersuchen und ist dabei ein wichtiges Mittel um einfach Partikel in gasförmigen Medien nach ihrer Größe zu selektieren (Stichwort Luftgüteuntersuchung, Abgasuntersuchung bei Industriebetrieben, Medizintechnik).

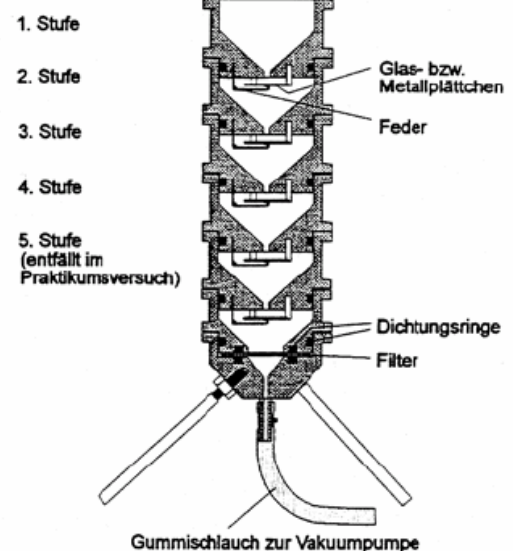
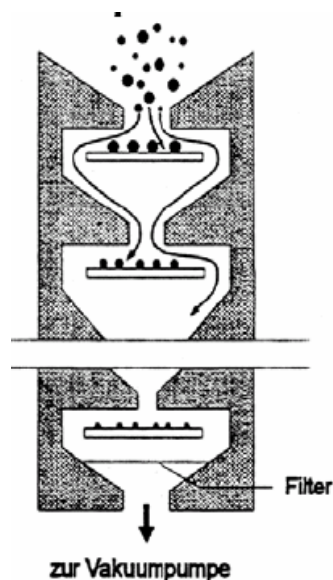


**Abbildung 42** Schematische Darstellung der Umlenkung eines Aerosolstroms und Partikelabscheidung in einem Impaktor. Quelle:

<http://www.uni-saarland.de/fak8/lehr/download/SS2005/Respiration/RESP5.pdf>

Hierbei wird der Strom des Aerosols gezwungen, abrupt seine Richtung um 90° zu ändern. Aufgrund der Trägheit der Partikel, fliegen diese noch ein bestimmtes Stück (in der Technik als Stop-Distanz bezeichnet) bzw. Zeit (sog. Relaxationszeit) geradeaus weiter. Physikalisch gesehen werden die Partikel durch eine Druckdifferenz senkrecht nach unten beschleunigt, es wirkt eine Kraft senkrecht nach unten auf sie. Nach dem Durchtritt durch das Loch wirkt eine Kraft senkrecht zur Ausgangskraft, die Partikel erfahren also eine Beschleunigung senkrecht zur Ausgangsbeschleunigung, die Partikel werden abgelenkt, die „Flugbahn“ der Teilchen ist

gekrümmt. Mit steigender Masse wird die Krümmung kleiner, das Partikel braucht also länger um seine Bahn um 90° zu ändern („Stop-Distanz“). Wird nun in diese Krümmung ein Fänger eingeführt („cut-off“), kollidieren die Partikel mit diesem Fänger (Impact), auf dem die Partikel haften bleiben.



**Abbildung 43** Schematische Darstellung eines Kaskaden-Impaktors. Quelle: <http://www.uni-saarland.de/fak8/lehr/download/SS2005/Respiration/RESP5.pdf>

Werden nun in verschiedenen Impaktoren diese Fänger in verschiedenen Distanzen zum Einlass angebracht (unterschiedlicher „Cut-off“), so kann man Partikel massenselektiv abscheiden; man spricht von einem so genannten

Kaskaden-Impaktor. Dabei werden die Partikel mit absteigender Masse (Durchmesser) abgeschieden.

## 1.5.2 Eigenschaften von Kolloiden

Wie bereits anfangs erwähnt, findet man speziell in Emulsionen und Suspensionen eine regellose Bewegung der Kolloidpartikel. Diese kann nun gut durch sogenannte dynamische Methoden untersucht werden. Sehr verbreitet ist hier die Methode der dynamischen Lichtstreuung.

Wichtig bei Kolloiden sind auch die rheologischen Eigenschaften. Hier sei nur das Beispiel der Margarine erwähnt, welche unter Normalbedingungen fest ist, aber unter Druck anfängt zu fließen (ansonsten könnte man die Margarine nicht auf ein Brot schmieren). Diese Änderung im Fließverhalten sind sehr wichtig und werden genau im Vorlesungsmodul „Flüssigkeiten“ behandelt.

### 1.5.2.1 Dynamische Lichtstreuung

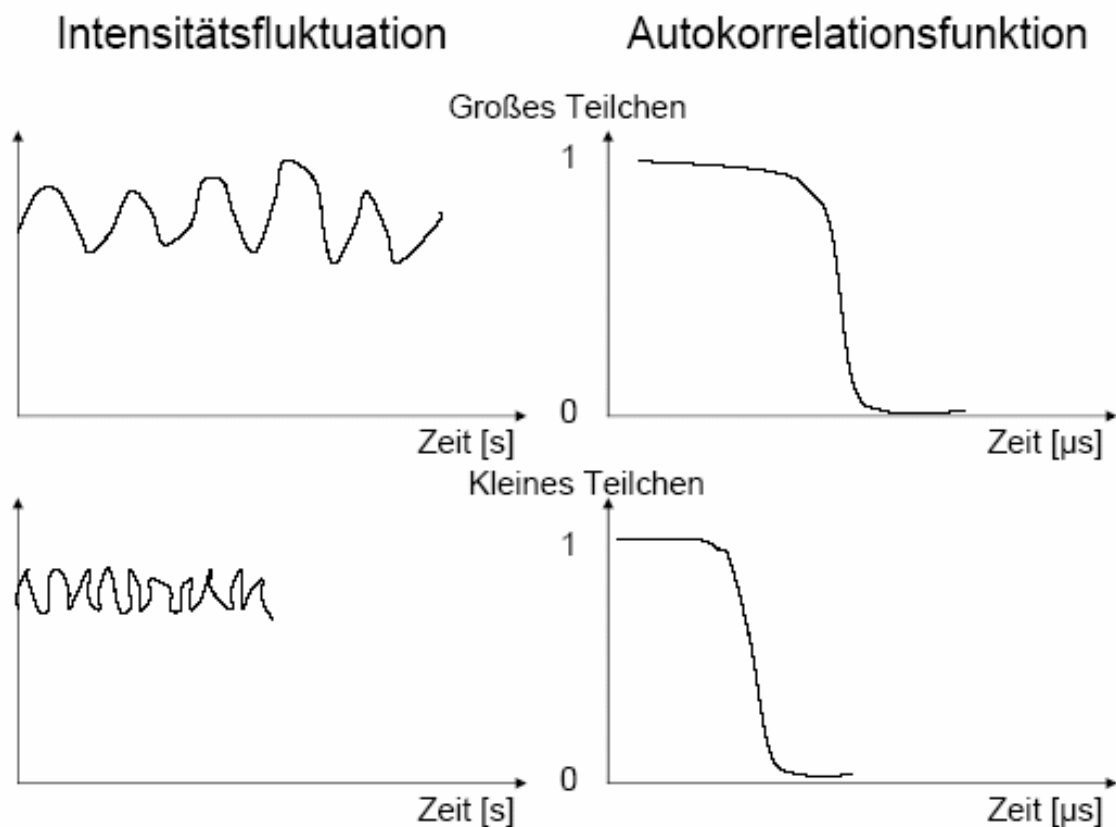
Bei der dynamischen Lichtstreuung (DLS) (diese wird auch als Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS) bezeichnet) misst man die zeitabhängige Intensitätsfluktuation des gestreuten Lichts. Grund für diese Intensitätsfluktuationen ist die Interferenz zwischen dem an verschiedenen Partikeln (bzw. Teile des Partikels wie etwa Teile einer Polymerkette), welche von deren Anordnung zueinander abhängig ist. Diese Anordnung der Partikel ändert sich aufgrund der Brownschen Molekularbewegung (hier sein auf Kapitel 1.3 verwiesen), so dass auch die Interferenz sich ändert, woraus die Intensitätsfluktuationen resultieren. Da es sich bei der Brownschen Bewegung um eine zufällige Bewegung handelt, sind auch die Intensitätsfluktuationen zufällig sind.

Um nun diese Fluktuationen auswerten zu können, erstellt man die Autokorrelationsfunktion  $C(\delta t)$  (AKF). Zur Ermittlung der so genannten Korrelationsfunktion wird die Streuintensität zu einem gegebenen Zeitpunkt  $I_s(t_i)$  mit der Streuintensität ein kurzes Zeitintervall später  $I_s(t_i + \delta t)$  multipliziert. Diese Prozedur wird für viele Zeiten wiederholt, bevor man das Mittel aus den erhaltenen Produkten berechnet. Das Ergebnis ist nur noch vom Intervall  $\delta t$  abhängig. Die Art und Weise, wie die Korrelationsfunktion auf einen konstanten Wert relaxiert, enthält nun alle Informationen über die Teilchengröße. Der Korrelator einer Anlage zur Messung der dynamischen Lichtstreuung berechnet aus den gemessenen Intensitäten  $I_s(t_i)$  und  $I_s(t_i + \delta t)$  die Korrelationsfunktion  $C(\delta t)$ :

Formel 1-94

$$C(\delta t) = \frac{1}{b} \sum_{i=0}^b I_s(t_i) \cdot I_s(t_i + \delta t)$$

In Abbildung 44 sind schematisch Intensitätsfluktuationen und dazugehörige Autokorrelationsfunktionen für verschiedene Kolloide gezeigt. Bei großen Teilchen ist die Brownsche Bewegung kleiner, woraus sich eine langsamere Änderung der Intensität ergibt. In der Autokorrelationsfunktion ist dies durch einen späteren Abfall der AKF zu erkennen.



**Abbildung 44** Schematische Illustration von Intensitätsfluktuation und zugehöriger Autokorrelationsfunktion. Zu beachten ist, dass die beiden Zeitachsen unterschiedlich sind: Bei der Fluktuation ist es die Zeit des Experiments und bei der Korrelationsfunktion die Zeitdifferenz  $\delta t$ . Quelle: Christian Lange, Lichtstreuung in der Vorlesung „Strukturaufklärung von Biomolekülen, Universität Karlsruhe

Als erstes kann also aus den Daten auf die Größe der Partikel geschlossen werden, da mit steigender Partikelgröße der Abfall der AKF bei höheren  $\delta t$  zu finden ist.

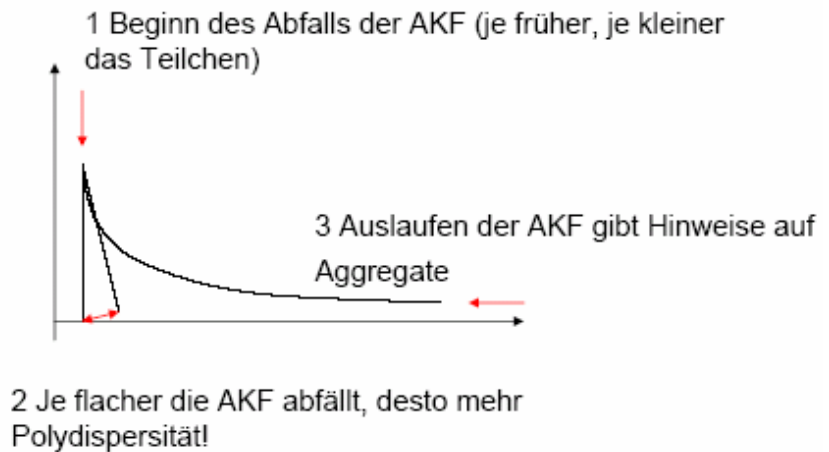
Wenn nur eine Partikelsorte vorhanden ist, kann diese AKF durch eine einfache Exponentialfunktion beschrieben werden:

**Formel 1-95** 
$$C(\delta t) = A_1 + A_2 \exp(-2DQ^2 \delta t)$$

Hierbei beschreibt  $A_1$  die Verschiebung (diese ist Partikelgrößenabhängig),  $A_2$  eine Konstante und  $D$  die Diffusionskonstante.  $Q$  beschreibt die Abhängigkeit der AKF vom Brechungsindex des Mediums  $n$ , der Wellenlänge der genutzten elektromagnetischen Strahlung  $\lambda$  und dem Streuwinkel  $\Theta$

**Formel 1-96** 
$$Q = \left( \frac{4\pi \cdot n}{\lambda} \right) \sin\left(\frac{\Theta}{2}\right)$$

Aus diesem einfachen exponentiellen Zusammenhang ergibt sich die Diffusionskonstante (und daraus der mittlere Partikeldurchmesser, wobei zu beachten ist, dass es sich hierbei um den Hydrodynamischen Durchmesser, also den effektiven Durchmesser handelt) und auch eine Breite der Größenverteilung, denn je flacher die AKF abfällt, umso höher ist die Polydispersität (siehe Abbildung 45). Außerdem kann über das Auslaufen noch Informationen über mögliche Aggregate aus Kolloidpartikel gewonnen werden. Ist ein Fit mit mehreren Exponentialfunktionen notwendig, kann die Verteilung der Teilchengrößen ermittelt werden.



**Abbildung 45** Informationsgehalt der Autokorrelationsfunktion. Quelle: Christian Lange, Lichtstreuung in der Vorlesung „Strukturaufklärung von Biomolekülen, Universität Karlsruhe

Außerdem kann aus der Diffusionskonstante  $D$  das Molekulargewicht  $M$  von Makromolekülen bzw. Partikel über die so genannte Mark-Houkin-Beziehung gewonnen werden:

Formel 1-97 
$$D = k \cdot M^{-\alpha}$$

$k$  und  $\alpha$  sind hierbei die Mark-Houkin-Parameter, welche tabelliert sind.

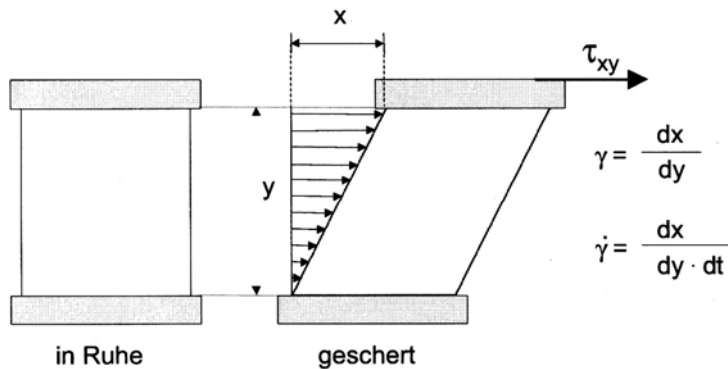
## 1.5.2.2 Rheologie

### 1.5.2.2.1 Definition Rheologie<sup>28</sup>

Die Rheologie (von griechisch  $\rho\acute{\epsilon}\tilde{\iota}$  *rhei* „fließen“ und  $\lambda\acute{o}\gamma\omicron\varsigma$  *logos* „Lehre“, vgl. *panta rhei*) ist die Wissenschaft, die sich mit dem Verformungs- und Fließverhalten von Materie beschäftigt. Die Rheologie umfasst daher Teilgebiete der Elastizitätstheorie, der Plastizitätstheorie und der Strömungslehre (Nicht-Newton'sche Flüssigkeiten). Sie beschäftigt sich sowohl mit kontinuumsmechanischen Problemen als auch mit der Herleitung der dafür benötigten Materialgesetze aus der Mikro- bzw. Nanostruktur verschiedener Klassen kondensierter Materie (z.B. makromolekulare Systeme, Suspensionen). Als typisches interdisziplinäres Fach steht die Rheologie in Kontakt mit der Physik, der Physikalischen Chemie und den Werkstoffwissenschaften.

Im Folgenden sollen die dynamische Scherviskosität und die Viskoelastizität näher betrachtet werden, da diese beiden wesentlichen Eigenschaften von Kolloiden beschreiben.

### 1.5.2.2 Dynamische Scherviskosität



**Abbildung 46** Scherung zwischen zwei parallelen Platten. Quelle: M.A. Drost, Dissertation 1998, ETH Zürich

Bei der Scherviskosität wird das zu untersuchende Fluid zwischen zwei parallele Platten gebracht, von der eine fest ist. Die andere wird parallel zur anderen verschoben, es wird die so genannte Schubspannung  $\tau_{xy}$  aufgewendet (siehe Abbildung 46). Man spricht davon, dass das Fluid unter dem Einfluss einer Scherkraft geschert wird. Daraus resultiert im Fluid

eine Scherrate  $\gamma$  bzw. eine Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}$ . Unter dem Einfluss dieser Scherkraft bewegen sich die Partikel im so genannten Scherfeld, wobei sie sowohl die Bewegung sowohl Rotation als auch Translation sein kann. Geht man zunächst von Fluiden aus, welche keine Änderung der Viskosität unter dem Einfluss einer Scherkraft aufweisen (so genannte Newtonsche Fluide), so kann die dynamische Scherviskosität dieser newtonschen Fluide mit dem newtonschen Schubspannungsansatz beschrieben werden:

**Formel 1-98** 
$$\tau_{xy} = \eta \cdot \dot{\gamma} = konst.$$

Hierbei bezeichnet  $\eta$  die dynamische Scherviskosität und wird in  $\text{kg/ms} = \text{Pa}\cdot\text{s}$  angegeben. In manchen Arbeiten wird auch noch Poise (=  $0,1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ) verwendet. Diese wird häufig einfach als 'Viskosität' bezeichnet.

Zwischen der Scherviskosität von makromolekularen und kolloidalen Lösungen und dem Molekulargewicht der dispersen Teilchen besteht ein funktionaler Zusammenhang. Einstein leitete bereits 1906 eine Beziehung zwischen der spezifischen Viskosität  $\eta_{sp}$  einer Lösung nicht-solvatisierter Kugeln und deren Volumenbruch  $\Phi$  ab.

**Formel 1-99** 
$$\eta_{sp} = \frac{\eta}{\eta_s} - 1 = 2,5 \cdot \Phi$$

mit der Viskosität der Lösung  $\eta$ , der Viskosität des Lösungsmittels  $\eta_s$ . Der dimensionslosen Volumenbruch  $\Phi$ , welcher mit der Konzentration  $c$ , dem hydrodynamischen Volumen  $V_h$  (also das Volumen, welches das Partikel inkl. der möglichen umgebenden Moleküle (vgl. Kapitel 1.4.2, Partikel und Doppelschicht) aufweist) und dem Molekulargewicht  $M_r$  (bzw. der Partikelmasse) zusammenhängt, ergibt sich zu:

**Formel 1-100** 
$$\Phi = c \frac{N_A \cdot V_h}{M_r}$$



Damit wird Formel 1-99 zu:

**Formel 1-101**

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = 2,5 \frac{N_A \cdot V_h}{M_r}$$

Der Term  $\eta_{sp}/c$  wird auch als reduzierte Viskosität bezeichnet, wobei der Grenzwert

**Formel 1-102**

$$\lim_{\substack{c \rightarrow 0 \\ \dot{\gamma}, \tau \rightarrow 0}} \left( \frac{\eta_{sp}}{c} \right) = [\eta]$$

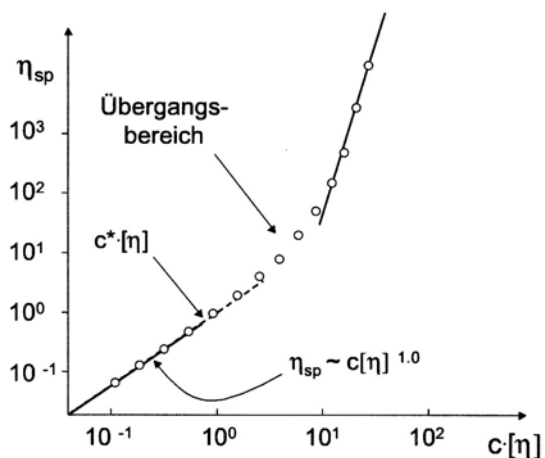
als Grenzviskosität oder *Staudinger-Index* bezeichnet wird.  $[\eta]$  hängt nach Formel 1-101 sowohl vom Molekulargewicht als auch vom hydrodynamischen Volumen der gelösten Teilchen ab. Das hydrodynamische Volumen  $V_h$  wiederum kann als eine Funktion der Masse, Form und Dichte der Moleküle verstanden werden.<sup>29</sup> Die Grenzviskosität ist ein Maß für das Vermögen eines einzelnen Makromoleküls, die Viskosität einer Lösung zu erhöhen. Für starre nicht solvatierte kugelförmige Teilchen beträgt die Grenzviskosität nach Einstein  $[\eta] = 2.5 \text{ [cm}^3/\text{g}]$ .<sup>30</sup> Da die Messungen der reduzierten Viskosität bei endlicher Konzentration ausgeführt werden müssen, wird auf  $c \rightarrow 0$  extrapoliert. Nach *Huggins* gilt:

**Formel 1-103**

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k_H \cdot [\eta]^2 \cdot c$$

Trägt man die  $\eta_{sp}/c$ -Messwerte gegen die Konzentration  $c$  auf, so erhält man eine Gerade, deren Durchgang durch die  $y$ -Achse  $[\eta]$  und deren Steigung  $k_H[\eta]^2$  entspricht. Dieser Wert von  $k_H[\eta]^2$  kann auch als Maß für die energetische Wechselwirkung zwischen dem Partikel (z.B. ein Makromolekül) und dem umgebenden Medium verstanden werden. Der Beginn eines gekrümmten Verlaufs von  $\eta_{sp}/c = f(c)$  mit zunehmender Steigung wird in der Regel als Hinweis auf intermolekulare Wechselwirkungen gedeutet. Solche Wechselwirkungen sollten bei der Bestimmung von  $[\eta]$  durch hinreichende Verdünnung ausgeschlossen werden.

Bei Auftragung von  $\log(\eta_{sp})$  über  $\log(c[\eta])$  findet man zwei Bereiche für große und kleine  $c$   $[\eta]$ -Werte, welche lineare Zusammenhänge aufweisen (siehe Abbildung 47). Die Beziehung zwischen  $\eta_{sp}$  und  $c[\eta]$  lässt sich mit der allgemeinen Virialgleichung beschreiben.<sup>31</sup>



**Abbildung 47** Schematische Darstellung der spez. Viskosität  $\log \eta_{sp} = f(\log c[\eta])$  und der graphischen Bestimmung der krit. Konzentration  $c^*$ . Quelle: M.A. Drost, Dissertation 1998, ETH Zürich

Formel 1-104

$$\eta_{sp} = B_1(c[\eta])^1 + B_2(c[\eta])^2 + B_3(c[\eta])^3$$

Die Konzentration, bei welcher der nahezu lineare Abschnitt mit  $\eta_{sp} \sim c[\eta]$  1.0 - 1.2 in den Übergangsbereich übergeht, wird als  $c^*$  bezeichnet. Bei  $c[\eta] < c^*$  sind die "hydrodynamischen Körper" der Teilchen voneinander getrennt. Bei  $c[\eta] > c^*$  kommt es zu sterischen Überlappungen ("entanglements") zwischen den Partikeln.

Speziell Kolloide zeigen allerdings keine von der Scherrate unabhängige Viskosität, sie sind so genannte „nicht-Newtonsche“ Fluide. Wie eingangs bereits angedeutet, findet man stattdessen, wie etwa bei Margarine, unter dem Einfluss einer Scherung eine Abnahme der Viskosität. Diese Viskositätserniedrigung wird auch als „shear thinning“ bezeichnet. Im Gegensatz dazu ist bei anderen Kolloiden wie etwa Schlagsahne eine Erhöhung der Viskosität unter dem Einfluss einer Scherkraft, das so genannte „shear thickening“. Wieder andere Materialien verhalten sich ab einer bestimmten Scherkraft plastisch, es kommt also bei höherer Scherkraft zu einem zusätzlichen irreversiblen Fluss. Fluide, welche den plastischen Fluss ab einer bestimmten Scherkraft  $\tau_0$  erreichen, werden als Bingham-Fluide bezeichnet wie folgt beschrieben:

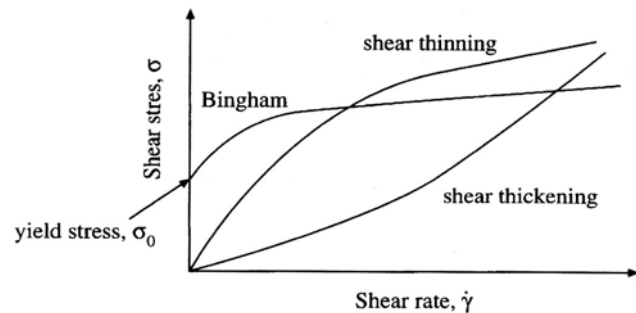


Abbildung 48 Schematische Darstellung verschiedenen „Nicht-Newtonschen“ Fliessverhaltens. Quelle: Hamley, Introduction to Soft Matter, Wiley (2000)

Formel 1-105

$$\tau_{xy} = \dot{\gamma}\eta + \tau_0$$

In Abbildung 48 ist die Änderung der Viskosität in Abhängigkeit von der Scherkraft für die drei oben angeführten verschiedenen „Nicht-Newtonschen“ Fluiden dargestellt.

### 1.5.2.2.3 Dehnviskosität

Die Dehnviskosität  $\eta_D$  ist eine Materialfunktion, welche das viskose Verhalten einer Flüssigkeit bei Dehnbeanspruchung beschreibt. Die Dehnviskosität kann eine Funktion der Dehnrate  $\dot{\epsilon}$  sein. Die Dehnviskosität  $\eta_D$  errechnet sich für eine uniaxiale Dehnströmung in Analogie zum newtonschen Schubspannungsansatz für die Scherströmung (siehe Formel 1-98) ergibt sich für die Dehnspannung  $\sigma_{xx}$ :

Formel 1-106

$$\sigma_{xx} = \eta_D \cdot \dot{\epsilon}$$

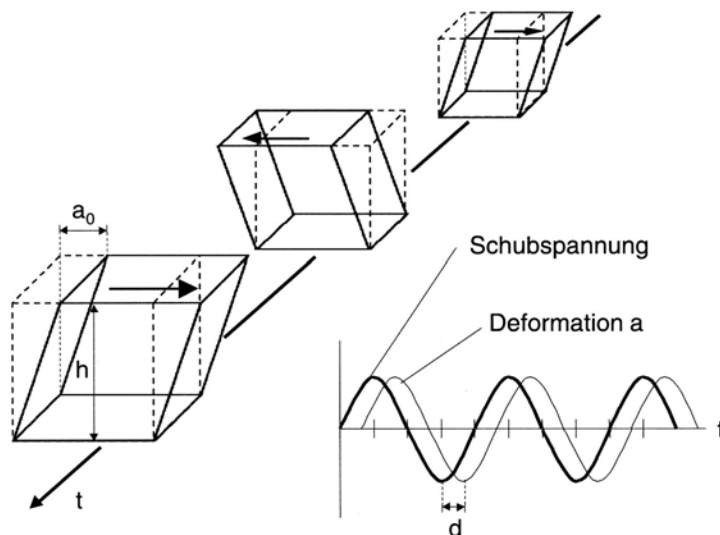
Bei newtonschen Fluiden bzw. bei niedrigen Dehn-/Scherraten unterscheiden sich die Dehnviskosität  $\eta_D$  und die Scherviskosität  $\eta$  derselben Flüssigkeit um den Faktor 3 (Trouton-Verhältnis):

Formel 1-107

$$\eta_D = 3 \cdot \eta$$

### 1.5.2.2.4 Viskoelastizität

Bei kolloiden oder dispersen Systemen treten mitunter sowohl viskoses als auch elastisches d.h. viskoelastisches Verhalten auf. Elastisches Verhalten bedeutet, dass ein Körper nach Aufprägung einer Deformation wieder in seinen Ausgangszustand zurückkehrt. Viskoelastisches Verhalten hingegen bedeutet, dass ein Körper nach einer erfolgten Deformation zeitabhängig mehr oder weniger vollständig in seinen Ausgangszustand zurückkehrt. Insbesondere bei plötzlichen Beanspruchungen oder Beanspruchungsänderungen können viskoelastische Eigenschaften auftreten.



**Abbildung 49** Schematische Darstellung einer dynamischen uniaxialen Scherbeanspruchung in einem Oszillationsversuch unter Vorgabe eines sinusförmigen Verlaufes der Schubspannung  $\tau$ . Der zeitliche Verlauf der Deformation  $a$  mit Amplitude  $a_0$  ist um die Phasendifferenz  $\delta$  zum zeitlichen Verlauf der Schubspannung  $\tau$  mit Amplitude  $\tau_0$  verschoben (Grafik rechts unten). Quelle: M.A. Drost, Dissertation 1998, ETH Zürich

Die Messung von viskoelastischen Effekten erfolgt beispielsweise mittels Oszillationsexperimente oder durch Kriech- bzw. Kriech-Erholungs-Experimente. Bei Oszillationsexperimente erfolgt eine sinusförmige uniaxiale Scherbeanspruchung z.B. unter Vorgabe einer Schubspannung  $\tau$  und Messung der entsprechenden ebenfalls oszillierenden Deformation  $a$  wie in Abbildung 49 gezeigt. Für die Schubspannung  $\tau$  mit der Amplitude  $\tau_0$  kann geschrieben werden

**Formel 1-108**

$$\tau = \tau_0 \cos(\omega t)$$

Die daraus resultierende Deformationslänge  $a$  mit der Amplitude  $a_0$  und die entsprechende Scherdeformation  $\gamma$  mit der Scherdeformationsamplitude  $\gamma_0$  ergeben sich wie folgt:

**Formel 1-109**

$$a = a_0 \cdot \cos(\omega t - \delta)$$

und

**Formel 1-110**

$$\gamma = \frac{a_0}{h} \cdot \cos(\omega t - \delta) = \gamma_0 \cdot \cos(\omega t - \delta)$$

Bei rein elastischen Körpern ist die Phasendifferenz  $\delta = 0$ , bei rein viskosen Flüssigkeiten beträgt  $\delta = 90^\circ$ . Bei viskoelastischen Flüssigkeiten liegt die

Phasenverschiebung zwischen  $\delta = 0 - 90^\circ$ . Für die Schubspannung im Oszillationsversuch ergibt sich:

**Formel 1-111** 
$$\tau = \gamma_0 (G' \sin(\omega t) + G'' \cos(\omega t))$$

Die beiden Vorfaktoren  $G'$  und  $G''$  werden als Speichermodul und Verlustmodul bezeichnet und ergeben sich wie folgt:

**Formel 1-112** 
$$G' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos \delta$$

Und

**Formel 1-113** 
$$G'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \sin \delta$$

Der Speichermodul  $G'$  beschreibt bei viskoelastischen Flüssigkeiten den elastischen Anteil des Deformationsverhaltens und der Verlustmodul  $G''$  den entsprechenden viskosen Anteil. Bei der Beschreibung harmonischer Funktionen mittels Differentialgleichungen werden in der Rheologie üblicherweise komplexe Funktionen verwendet (*Euler-Schreibweise*):

**Formel 1-114** 
$$\tau^* = \tau_0 \exp(i\omega t)$$

Und

**Formel 1-115** 
$$\dot{\gamma}^* = \gamma_0 \exp(i\omega t)$$

Der komplexe Schermodul  $G^*$  und die komplexe Viskosität  $\eta^*$  werden durch Gl. 19 und 20 definiert.

**Formel 1-116** 
$$G^* = \frac{\tau^*}{\dot{\gamma}^*} = G' + iG''$$

und

**Formel 1-117** 
$$\eta^* = \frac{\tau^*}{\dot{\gamma}^*} = \eta' - i\eta''$$

Zur Charakterisierung von viskoelastischen Flüssigkeiten sind die Größen  $\eta^*$ ,  $\eta'$ ,  $G'$  und  $G''$  von besonderem Interesse.

- 
- <sup>1</sup> <http://de.wikipedia.org/wiki/John-Tyndall> (vom 07.10.2005)
- <sup>2</sup> T. Hofmann, *Chem. Unserer Zeit*, 38 (2004) 24-35
- <sup>3</sup> Diese Kapitel wurde in wesentlichen Teilen dem R.A. Jones „*Soft Condensed Matter*“ Oxford University Press (2004) Oxford
- <sup>4</sup> L.D. Landau, E.M. Lifshitz, „*Electrodynamics of Continuous Media*“ vol. 8, 2<sup>nd</sup> ed. (1984) Pergamon Press, Oxford.
- <sup>5</sup> B. Derjaguin, L. Landau, *Acta Physicochim. U.R.S.S.* 14 (1941) 633-622
- <sup>6</sup> E.J.W. Verwey, J.T.G. Overbeck „*Theory of the stability of lyophobic colloids*“, Elsevier Science Publisher (1948) Amsterdam
- <sup>7</sup> L. Lyklema, „*Surface chemistry of colloids in connection with stability*“ in K.J. Ives (Ed.): “*The Scientific basis of Flocculation*” Sijthoff und Noordhoff (1978) 3-36, Rotterdam
- <sup>8</sup> P. Tarazona, L. Vincente *Mol.Phys* 56 (1985) 557-572
- <sup>9</sup> F.F. Abraham: *J.Chem.Phys.* 68 (1978) 3713-3716
- <sup>10</sup> I.K. Snook, W. van Meegen: *J.Chem.Phys.* 70 (1979) 3099-3105
- <sup>11</sup> S. Marcelja, N. Radic : *Chem.Phys.Lett.* 42 (1976) 129-130
- <sup>12</sup> S. Marcelja, D.J. Mitchell, B.W. Ninham, M.J. Sculley : *J.Chem.Soc .Faraday Trans.2* 73 (1977) 630-648
- <sup>13</sup> B. Jönsson : *Chem.Phys.Lett.* 82 (1981) 520-525
- <sup>14</sup> D.W.R. Gruen, S. Marcelja : *J.Chem.Soc .Faraday Trans.2* 79 (1983) 225-242
- <sup>15</sup> D. Schiby, E. Rueckenstein: *Chem.Phys.Lett.* 95 (1983) 435-438
- <sup>16</sup> P. Attard, M.T. Batchelor: *Chem.Phys.Lett.* 149 (1988) 206-211
- <sup>17</sup> H.E. Stanley, J. Teixeira: *J.Chem.Phys.* 73 (1980) 3404-3422
- <sup>18</sup> R.M. Pashley: *Adv.Colloid Interface Sci.* 16 (1982) 57-63
- <sup>19</sup> Johnson, Kendal, Roberts (1971)
- <sup>20</sup> D. Geromichalos, M. M. Kohonen, M. Scheel S. Herminghaus. eingereicht bei *New Journal of Physics*, 31. Juli, 2003.
- <sup>21</sup> H. Graaf, M. Ara, H. Tada: *Mol.Cryst.Liq.Cryst.* 377 (2002) 33-37
- <sup>22</sup> B. Zimm: *J.Chem.Phys.* 16 (1948) 1093-1099
- <sup>23</sup> P.Debye: *Annalen der Chemie* 40 (1915) 809-828
- <sup>24</sup> P.Debye, A.M. Bueche *J.Appl.Phys.* 20 (1949) 518-525
- <sup>25</sup> Li Li, L. Harnau, S. Rosenfeldt, M. Ballauff: *Phys.Rev.E* 71 (2005) 051504
- <sup>26</sup> K. Schilling „Analytische Ultrazentrifugation – Übersicht“ Firma Nanolytics GmbH ([http://www.nanolytics.de/auz/auz\\_einf.pdf](http://www.nanolytics.de/auz/auz_einf.pdf)) (25.01.2006)
- <sup>27</sup> V. Gerstung, „Analytik von komplexen Polymeren mittels der Feld-Fluss-Fraktionierung“ Dissertation FU Berlin (2002)
- <sup>28</sup> <http://de.wikipedia.org/wiki/Rheologie> (27.01.2006)
- <sup>29</sup> H.-G. Elias “*Makromoleküle*”. Hüthig & Wepf (1975) Basel
- <sup>30</sup> A. Einstein, *Ann.Phys.* 19 (1906) 289-306 **und** *Ann.Phys.* 34 (1911) 591-592
- <sup>31</sup> W.M. Kulicke “*Fliessverhalten von Stoffen und Stoffgemischen*”. Hüthig & Wepf (1986) Basel