

Grenzflächenchemie III

Errare humanum est. - Das vorliegende Skript ist die Mitschrift einer Vorlesung die konzentriert, manchmal aber auch weniger aufmerksam verfolgt wurde. Deshalb ist es möglich, wenn nicht sogar wahrscheinlich, dass in diesem Skript Fehler vorhanden sind, was aber nicht bedeuten soll, dass es von Fehlern vollständig durchsetzt ist. Es wurde nach bestem Wissen und Gewissen erstellt.

Bedanken möchte ich mich bei Amadeus Rose, der es durch das Ablichten der Tafelbilder ermöglichte „mehr als tausend Worte“ in die Mitschrift einfließen zu lassen.

Wolfgang Schneider

Inhaltsverzeichnis

1 Kolloide	1
2 Herstellung von Partikeln	2
2.1 Zerkleinern	2
2.1.1 Mahlen	2
2.1.2 Emulgieren von Flüssigkeiten	3
2.1.3 Tropfenerzeugung in der Gasphase	6
2.2 Fällung aus homogener Phase	6
3 Stabilität von Dispersionen	13
3.1 Sedimentation	14
3.2 Koaleszenz	14
3.3 Aggregation/Flockenbildung	14
3.4 Ostwald-Reifung	15
3.5 Zusammenfassung Mechanismen, nach denen Dispersionen zerfallen	18
4 Kolloidanalytik	19
4.1 Partikelgröße	19
4.1.1 Charakterisierung von Teilchengrößen mit Abbildung	19
4.1.2 Charakterisierung von Teilchengrößen ohne Abbildung	23

1 Kolloide

Begriff: Graham 18. Jahrhundert „leimartige Stoffe“

→ kristallisieren nicht

→ diffundieren nicht durch Schweinsblase

→ diese Definition schließt nicht ein:

- Makromoleküle
- Aggregate aus nicht kovalent gebundenen Molekülen
- kleine Partikel bzw. Tropfen

→ Kolloide sind alle oben genannten Stoffe, bis auf Makromoleküle

Def. Kolloide: Kolloide sind kleine Partikel

- zu groß um als Molekül/Cluster zu gelten
- zu klein, als dass man im Mikroskop ihre Form erkennen kann
- mit einer erkennbaren Grenzfläche und einem erkennbaren Inneren
- 20 nm - 1 μ m

Def. Dispersion: Partikel in einer kontinuierlichen Matrix

Bezeichnung für Dispersion:

		Matrix		
		gas	flüssig	fest
Partikel	gas	–	Schaum	Schaum
	flüssig	Nebel	Emulsion	Blend
	fest	Rauch	Suspension	Blend

Warum sind Dispersionen wichtig?

- Lebensmittel: Milch, Butter, Speiseeis, Eier...
- Beschichtungen, Farben, Tinte → niedrige Viskosität mit hohem Gehalt an Beschichtungssubstanz kombiniert
- Feinstaub, Abgase, Abwässer, Medikamente → Formulierung nicht wasserlöslicher Wirkstoffe, so dass sie vom Organismus aufgenommen werden
- Pflanzenschutz

2 Herstellung von Partikeln

2.1 Zerkleinern

feste Substanzen → Mahlen

flüssige Substanzen → Emulgieren (Homogenisieren)

2.1.1 Mahlen

Partikel kommt in Kontakt mit einer festen Oberfläche und erfährt dort:

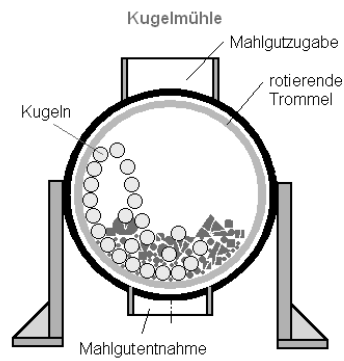
- Kompressionskräfte
- Scherkräfte

Mahlen mit Scherkräften:

- 2 Mahlsteine
- Mörser
- Rauigkeit benötigt, die an das Mahlgut angepasst ist
- Abstand zwischen Mahlkörpern ist mit Durchmesser der Partikel vergleichbar → wird durch günstige coplanare Auslegung der Mahlkörper gewährleistet
- wenn Partikel kleiner werden, muss Rauigkeit dementsprechend erniedrigt werden → wenn Rauigkeit zu gering, kann Oberfläche zu glatt sein, um entsprechende Haftung zu gewährleisten

Zerkleinern durch Stoßkräfte

- Prallen (Schlagmühle)
 - Mahlkörper trifft auf rundes Mahlgut, Beschleunigung des Mahlgutes benötigt eine Kraft → diese zerlegt das Mahlgut
 - die dabei entstehenden Kräfte nehmen mit abnehmender Partikelgröße ab → für kleine Partikel nicht geeignet
- zur Erzeugung kleiner Partikel müssen diese zwischen zwei Mahlkörper gebracht werden, die sich aufeinander zu bewegen
 - Schlagmörser
 - Kugelmühle
 - Kugelmühle (Sievermühle): effektivste Methode um sub- μm -Teilchen zu erzeugen (bis Teilchendurchmesser von 30 nm), viele Kugeln zertrümmern in einer Trommel das Mahlgut



2.1.2 Emulgieren von Flüssigkeiten

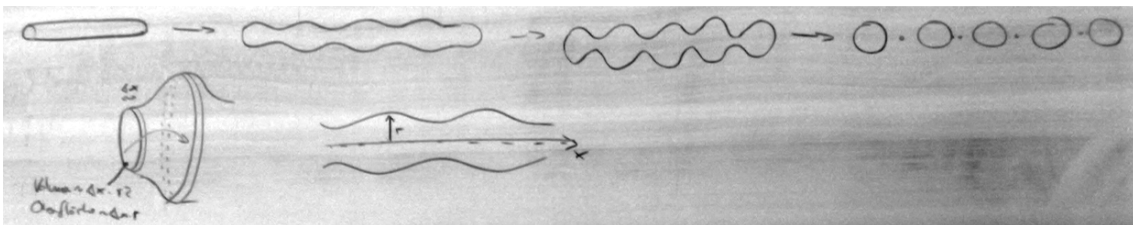
Dies geschieht in der Regel nicht durch Mahlen, da

- der Mahlkörper „verkleben“ kann und nicht mehr wirkt
- bei fehlender Benetzung des Mahlkörpers keine Kraft auf den zu zerreißenen Tropfen übertragen wird

Flüssigkeiten lassen sich jedoch gut durch Strömungen in der umgebenden Matrix zerteilen.

- Scherströmung
- Dehnströmung

Der zum Wurm deformierte Tropfen zerfällt in viele kleine Tropfen → Rayleigh-Instabilität



Verhältnis von Oberfläche zu Volumen bei einem normalen Zylinder

$$\text{Oberfläche: } = 2\pi r_0 l$$

$$\text{Volumen: } = \pi r_0^2 l$$

$$\frac{\text{Oberfläche}}{\text{Volumen}} = \frac{2}{r_0}$$

Verhältnis von Oberfläche zu Volumen bei gestörtem Zylinder:

Volumen:

$$\begin{aligned}
 V &= \pi r_0^2 l \\
 &= \int_{-\pi}^{\pi} 4\pi(\bar{r} + a \cdot \sin x)^2 dx \cdot \frac{l}{2\pi} \\
 &= \frac{l}{2} \int_{-\pi}^{\pi} r^2 + 2ar \sin x + a^2 + \sin^2 x dx \\
 &= \frac{l}{2} \left[\bar{r}^2 \int_{-\pi}^{\pi} dx + 2ar \int_{-\pi}^{\pi} \sin x dx + a^2 \int_{-\pi}^{\pi} \sin^2 x dx \right] \\
 &= \frac{l}{2} \left\{ \bar{r}^2 [\pi - (-\pi)] + 2ar [-\cos \pi + \cos(-\pi)] + a^2 \left(\left[\frac{\pi}{2} - \frac{-\pi}{2} \right] + \left[\frac{\sin 2\pi}{4} - \frac{-\sin 2\pi}{4} \right] \right) \right\} \\
 &= (\bar{r}^2 \cdot 2\pi + a^2 \pi) \cdot \frac{l}{2}
 \end{aligned}$$

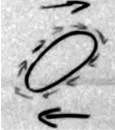
Daraus ergibt sich:

$$\begin{aligned}
 (\bar{r}^2 \cdot 2\pi + a^2 \pi) \cdot \frac{l}{2} &= \pi r_0^2 \cdot l \\
 \bar{r}^2 + \frac{a^2}{2} &= r_0^2 \\
 \bar{r}^2 &= r_0^2 - \frac{a^2}{2}
 \end{aligned}$$

Oberfläche des Zylinders:

$$\begin{aligned}
 \frac{l}{2\pi} \cdot \int_{-\pi}^{\pi} 2\pi(\bar{r} + a \sin x) dx &= l \cdot \left\{ \bar{r} \int_{-\pi}^{\pi} dx + a \int_{-\pi}^{\pi} \sin x dx \right\} \\
 &= l \left\{ \bar{r} [\pi - (-\pi)] + a [-\cos \pi - (-\cos(-\pi))] \right\} \\
 &= l 2\pi \bar{r} \\
 A &= l 2\pi \sqrt{r_0^2 - \frac{a^2}{2}}
 \end{aligned}$$

- Dehnströmung (wenn sie stark genug ist) führt zu einer Rayleigh-Instabilität → aus einem großen Tropfen werden viele Kleine
- Scherströmung deformiert den Tropfen ebenfalls in Richtung eines Ellipsoids, aber der Tropfen kann durch Rotationsbewegungen einen Teil der Kräfte dissipieren

-  Planierraupenbewegung (tank-chain-movement) → diese bewirkt, dass eine Scherströmung viel weniger effektiv ist, als eine Dehnströmung und dies ist um so drastischer, je kleiner die Tropfen sind.



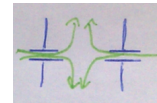

Vorrichtungen zum Erzeugen von Emulsionen:

Propellerrührer, Blattrührer erzeugt hauptsächlich Scherströmung, billig einfach robust, erzeugt aber keine feinteiligen Emulsionen

Turrax "Turbinen", bestehend aus Stator und Rotor, durch die Bewegung des Rotors wird die Mischung umgepumpt und gleichzeitig im Inneren des Turrax eine starke Drehströmung zwischen den Flügeln erzeugt



Hochdruckhomogenisatoren (Durchflusshomogenisatoren) eine Emulsion wird durch einen engen Spalt gepresst, dadurch entsteht Dehnströmung

- Lochblende: niedrigerer Strömungswiderstand 
- dünner Spalt: laminare Strömung entsteht → weitere Dehnkomponenten durch die laminare Strömung → Tropfen wird besser stabilisiert 
- Microfluidizer: zwei Strömungen werden aufeinander „geschossen“ 
- Dünnspalthomogenisatoren: für sehr kleine Mengen (0,1 ml), wird zum Zerstören von Zellen eingesetzt 
- Ultraschall: es laufen Druckwellen durch die Flüssigkeit, in den „Tälern“ dieser Druckwellen fällt der Druck unter den Siededruck der Flüssigkeit → es bilden sich kleine 'Bläschen' (cavitation)

Beim Herstellen werden i.d.R immer Tenside eingesetzt, da die entstandenen Emulsionen zum Entmischen neigen.

2.1.3 Tropfenerzeugung in der Gasphase

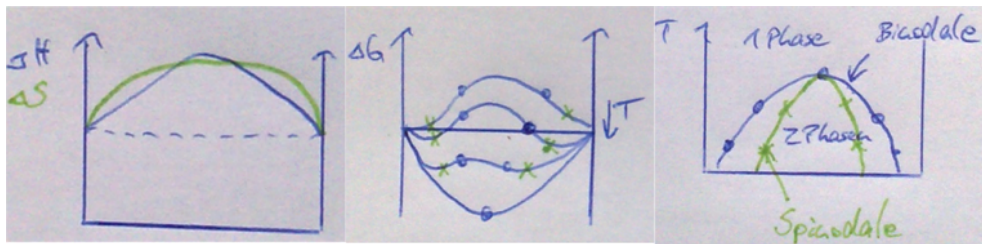
- Versprühen
- electro spray, electro spinning: Düse wird elektrisch aufgeladen
 - kugelförmige Tropfen werden durch starke elektrostatische Aufladung destabilisiert
 - ist eine planare Gegenelektrode vorhanden, wird der Flüssigkeitsstrahl stark in Richtung Gegenelektrode beschleunigt und somit gestreckt

Genereller Trick zum Erzeugen feiner Tropfen: Man dispergiert eine Lösung der zu dispergierenden Substanz in einem flüchtigen Lösungsmittel und zieht das Lösungsmittel anschließend ab. → wird hauptsächlich zur Erzeugung von Aerosolen eingesetzt, manchmal aber auch für Emulsionen

2.2 Fällung aus homogener Phase

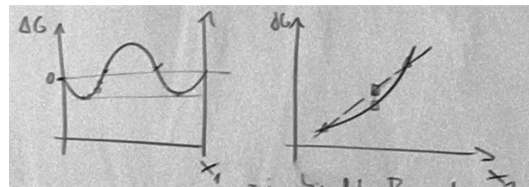
Man verändert den Zustand eines zunächst homogenen Systems so, dass es im Gleichgewicht 2phasig wird.

→ es bilden sich Partikel/Tropfen oder zwei cocontinuirliche Phasen

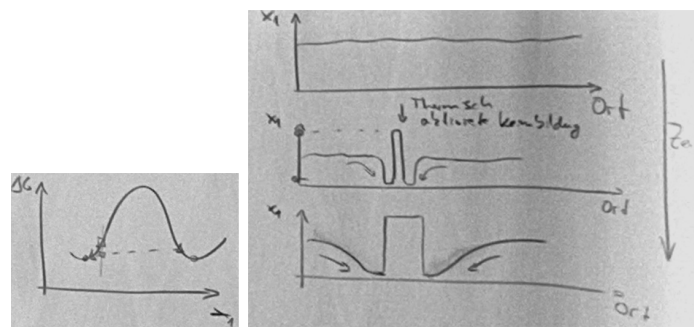


die meisten Entmischungen finden im binodalen Bereich, also durch Keimbildung statt → Keimbildung und Wachstum

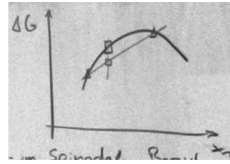
Binodale Entmischung:



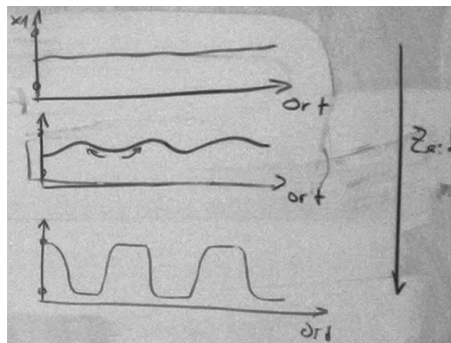
- im binodalen Bereich bewirkt eine geringe Fluktuation der Zusammensetzung zunächst eine Erhöhung von ΔG
- erst bei größeren Abweichungen der mittleren Zusammensetzung sinkt ΔG



Spinodale Entmischung:



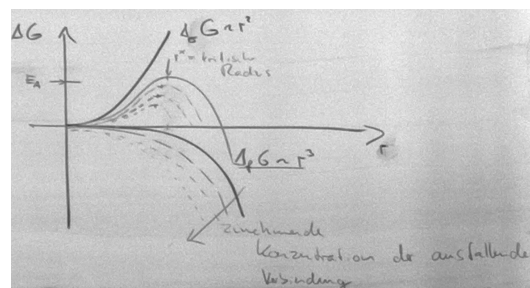
- im spinodalen Bereich bewirkt die geringste Störung eine Erniedrigung von ΔG und wird deshalb automatisch verstärkt



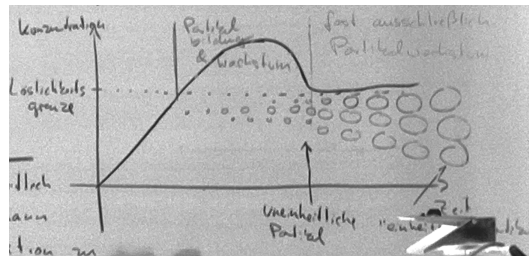
- bei der spinodalen Entmischung werden alle Konzentrationsfluktuationen verstärkt, welche Längenskala 'gewinnt' ist eine Funktion der Diffusionskonstante und der Nähe zum kritischen Punkt
- im Vergleich zum Mechanismus 'Keimbildung und Wachstum' erhält man sehr feinteilige Morphologien. Die Schwierigkeit besteht darin, diese nach ihrer Bildung zu fixieren

Keimbildung und Wachstum (LaMer-Modell)

- ΔG eines Keimes wird nicht nur durch seine Zusammensetzung bestimmt, sondern auch durch die Größe seiner Oberfläche
- dieser Keim in Form eines Tropfens ist charakterisiert durch:
 - Oberfläche \rightarrow freie Oberflächenenergie $\Delta_\sigma G \sim 4\pi \cdot \sigma$
 - Volumen \rightarrow freie Bildungsenthalpie des Inneren $\Delta_f G \sim \frac{4}{3}\pi r^3 \cdot \Delta_f G \cdot \left(\frac{\rho}{FW}\right)$



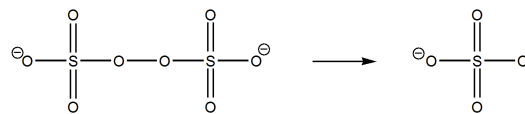
- Das Modell von LaMer beschreibt die Aktivierungsenthalpie, die zur Bildung eines Keimes notwendig ist und seine 'kritische' Größe, d.h. die Größe oberhalb derer der Keim weiter wächst.
- Die Aktivierungsenthalpie können wir in das Arrhenius-Gesetz einsetzen und erhalten so die Bildungsgeschwindigkeit (Anzahl neuer Partikel pro Zeiteinheit)
- Keimbildung und Wachstum bei kontinuierlicher Zugabe bzw. Bildung der zu fällenden Substanz:



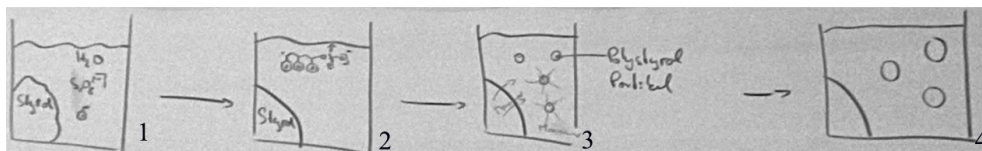
- In der Keimbildungsphase bilden sich zunächst uneinheitlich große Partikel. In der Wachstumsphase wächst diese dann mit der gleichen Geschwindigkeit → in Relation zu ihrer Größe werden die Unterschiede vernachlässigbar gering

Nach dem LaMer-Mechanismus laufen nicht alle Fällungsreaktionen. Ein Beispiel ist die so genannte „**emulgatorfreie Emulsionspolymerisation**“.

- gering wasserlösliches Monomer (Styrol)
- wasserlöslicher Initiator ($K_2S_2O_8$)
- Wasser
- durch sanftes Rühren vermischen und erwärmen



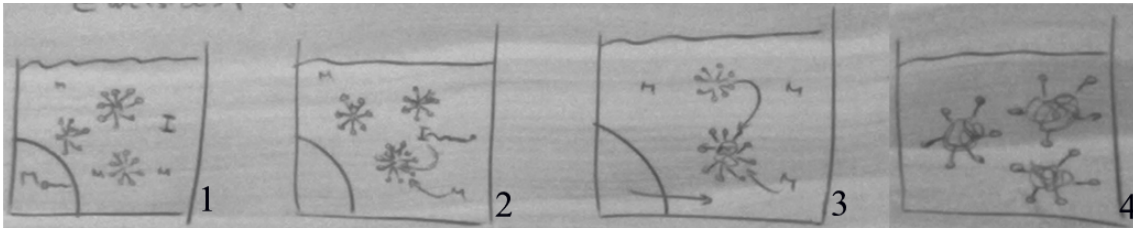
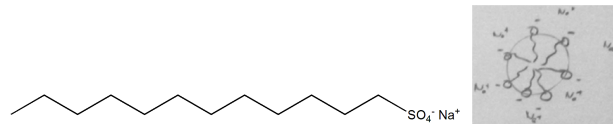
- → mikroskopische und sub-mikroskopische Polystyrolpartikel



1. Start der Reaktion
2. Peroxodisulfat bildet wasserlösliche Radikale, diese bilden wachsende Polystyrolketten (in der Wasserphase)

3. die Polystyrolketten fallen aus und bilden Primärpartikel in denen sich wachsende Ketten befinden
4. die Polymerpartikel quellen mit Monomer, Kettenwachstum verlagert sich in die Tropfen, Monomer wird über die Wasserphase nachgeliefert
5. nach der Startphase ist die Größe der Primärpartikel so groß, dass die Übersättigung an Polymerketten abgebaut wird → Partikelbildungsphase endet, neu gebildete Ketten werden von den existierenden Partikeln aufgenommen

Emulsionspolymerisation in Gegenwart eines Emulgators (klassische Emulsionspolymerisation) zusätzlich zu den Komponenten der emulgatorfreien Emulsionspolymerisation gibt man noch einen Emulgator hinzu, der Mizellen bildet (z.B. Natriumdodecylsulfonat)

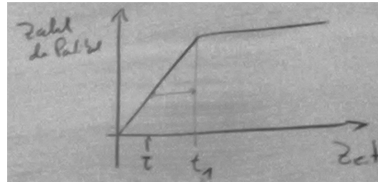


1. Start, dismial aber mit Mizellen
2. Polymerketten beginnen in der wässrigen Phase zu wachsen und werden von den Mizellen aufgenommen
3. Mizelle verarmt an Monomeren, Monomere aus der Lösung diffundieren in Mizelle; nicht in jeder Mizelle findet Polymerisation statt, Monomere migrieren zu Mizellen mit Polymerwachstum, leere Mizellen werden aufgelöst und die Tenside an die wachsenden Teilchen angelagert
4. wenn alle Mizellen entweder gefüllt oder aufgelöst sind, ist die Keimbildungsphase abgeschlossen, weiteres Wachstum führt zu einheitlichen Partikeln

Die von uns gewählte Konzentration an Tensiden ist nicht proportional zur Zahl der gebildeten Teilchen, sondern proportional zu der Oberfläche am Ende der Startphase

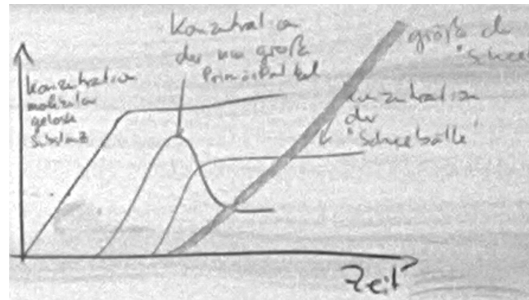
→ der Radius der Teilchen ist nicht Tensidkonzentration⁻¹

Annahme: zu jedem Zeitpunkt der Startphase werden die gleiche Zahl an Partikeln gebildet

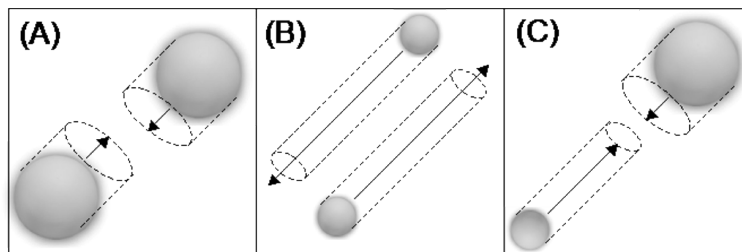


Zum Zeitpunkt t_1 habe ein Partikel, der zum Zeitpunkt τ entstanden ist, das Volumen $V \sim (t_1 - \tau)$, bzw. eine Oberfläche $A_\tau \sim (t_1 - \tau)^{2/3} \rightarrow$ die Oberfläche aller Partikel, die bis zum Zeitpunkt t_1 gebildet werden und in dieser Zeit auch schon gewachsen sind beträgt $A \sim \int_{\tau=0}^{t_1} d\tau \sim t_1^{5/3}$

- Zahl der Partikel $\sim t_1 \sim A^{3/5} \sim [\text{Tensid}]^{5/3}$
- Volumen der Partikel $\sim \frac{[\text{Monomer}]}{[\text{Tensid}]^{5/3}}$
- Radius der Partikel $\sim \frac{[\text{Monomer}]^{1/3}}{[\text{Tensid}]^{1/4}}$

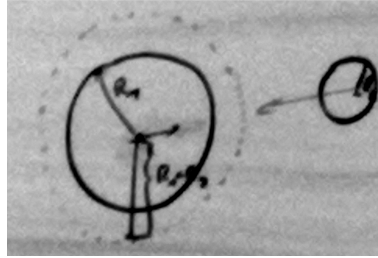


Nach der Matijevic-Theorie ist die Beobachtung, dass sich nur in einer kurzen Phase Aggregate bilden und danach nicht mehr eine Folge der Aggregationskinetik



- kleine Partikel unterliegen einer schnellen Brown'schen Bewegung aber haben nur einen kleinen Querschnitt
- große Partikel haben zwar einen großen Querschnitt, aber bewegen sich nur langsam
- \rightarrow die höchste Wahrscheinlichkeit für ein Zusammentreffen zweier Partikel hat die Kollision großer mit kleinen Partikeln
- damit sich regelmäßige Partikel bilden muss sich ein eingefangener Primärpartikel auf der Oberfläche des Aggregats bewegen können

Smoluchowski-Aggregationskinetik



An der gestrichelten Linie gezeichnete Kugeloberfläche sei die Konzentration der kleinen Partikel $c_2 = 0$

$$1. \text{ Fick'sches Gesetz } J_2 = -\frac{\partial N}{\partial t} = -D_2 \frac{dc}{dr}$$

$$2. \text{ Fick'sches Gesetz } 0 = \frac{dc}{dt} = \frac{1}{A} \cdot \frac{d}{dr}(J \cdot A)$$

stationärer Zustand, d.h. an jeder Stelle gelte $\frac{dc}{dt} = 0 \rightarrow$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dr}(J \cdot A) &= 0 \\ \frac{d}{dt}(D_1 \cdot 4\pi r^2 \frac{dc_1}{dr}) &= 0 \\ \frac{d}{dr} r^2 \underbrace{\frac{dc_1}{dr}}_{\text{sollte } \sim \frac{1}{r^2} \text{ sein}} &= 0 \\ c_1 &= \frac{-B}{r} + k \end{aligned}$$

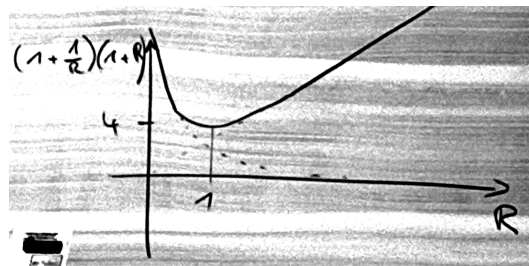
Randbedingungen: $\lim_{r \rightarrow \infty} c_1 = c_1^0 \rightarrow k = c_1^0$ $\lim_{r \rightarrow (R_1 + R_2)} c_1 = 0 \rightarrow B = c_1^0 \cdot (R_1 + R_2)$

Daraus folgt:

$$\begin{aligned} J_1(R_1 + R_2) &= -D_1 \frac{dc(R_1 + R_2)}{dt} \\ &= \frac{-D_1 \cdot B}{(R_1 + R_2)^2} \\ &= \frac{-D_1 \cdot c_1^0}{(R_1 + R_2)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\text{Kollisionsgeschwindigkeit (1} \rightarrow \text{2)} &= c_2^0 \cdot 4\pi(R_1 + R_2)^2 \cdot -\left(\frac{-D_1 + c_1^0}{(R_1 + R_2)}\right) \\
&= c_1^0 c_2^0 \cdot D_1 \cdot 4\pi(R_1 + R_2) \\
\text{Kollisionsgeschwindigkeit(2} \rightarrow \text{1)} &= c_1^0 c_2^0 \cdot D_2 \cdot 4\pi(R_1 + R_2) \\
\text{gesamte Kollisionsgeschwindigkeit} &= c_1^0 c_2^0 \cdot (D_1 + D_2) \cdot 4\pi(R_1 + R_2) \\
\text{Stokes-Einstein:} &D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R} \\
\text{Kollisionsgeschwindigkeit} &= c_1^0 c_2^0 \cdot \frac{2}{3} \frac{k_B T}{\eta} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) (R_1 + R_2)
\end{aligned}$$

Wenn man diese Kinetik als Basis einer numerischen Simulation benutzt, kann man zeigen, dass sich tatsächlich einheitliche Aggregate bilden können.



3 Stabilität von Dispersionen

Wenn man eine feinteilige Dispersion hat, kann sie durch folgende Vorgänge zerstört werden:

- Sedimentation/Aufrahmen
- Aggregation/Flockenbildung
- die Partikel/Tropfen werden größer
 - Koaleszenz
 - Ostwaldreifung
- o Reaktion auf Temperatur- und Konzentrationsänderung
- * dispergierte Substanz löst sich auf
- * dispergierte Substanz verändert Aggregatzustand

Was kann man gegen diese Effekte machen?

- Die triviale Lösung: ständig dispergieren (Kugelmühle oder Turrax ins Fass hängen)
- Wenn die Dispersion jedoch in einem geschlossenen Gebinde verkauft werden soll
 - selbst dispergierendes Trockenpräparat oder homogenes Flüssigpräparat

3.1 Sedimentation

Ursache: Dichteunterschied + Gravitationskraft

Gegenmaßnahmen:

- Dichte angleichen
- Viskosität erhöhen (Viskositäts erhöhern der Stoffe bezeichnen die Pharmazeuten als Pseudoemulgatoren)
- Partikedurchmesser herabsetzen:
 - reduziert die Sinkgeschwindigkeit
 - sehr kleine Partikel werden durch Positionsentropie in Suspension gehalten ($\hat{=}$ barometrischem Höhengaufwand)

3.2 Koaleszenz

Ursache: Verringerung der Oberfläche wenn zwei Tropfen zu einem verschmelzen

Gegenmaßnahmen:

- Oberflächenenergie der Tropfen vermindern
- die Oberfläche mit Tensiden oder Partikeln belegen, die langsam oder nicht desorbieren
- die Oberflächenenergie auf Null bringen
- die Tropfen aushärten
- die Viskosität des Mediums erhöhen

3.3 Aggregation/Flockenbildung

Aneinanderhaften von Partikeln, ohne dass sie miteinander verschmelzen

oft leicht wieder zerstörbar, aber sich wiederholend, sobald man die Dispersion in Ruhe lässt

Ursache: Attraktive Kräfte zwischen den Partikeln (Dispersionskräfte)

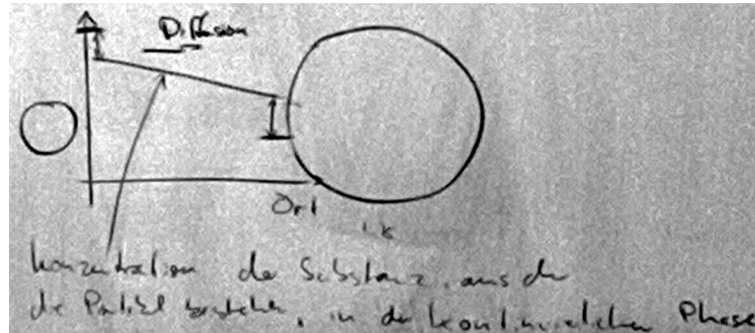
Gegenmaßnahmen:

- Brechungsindex anpassen
- repulsive Kräfte einführen
 - Polymerbürsten \rightarrow sterische Stabilisierung
 - Oberflächenladung (+ dissoziierte Gegenionen) \rightarrow elektrostatische Stabilisierung
 - beides gleichzeitig $\hat{=}$ elektrosterische Stabilisierung

3.4 Ostwald-Reifung

Phänomen: In einer Dispersion lösen sich die kleinen Partikel auf und die großen Partikel wachsen, ohne dass sich die Partikel berühren

- Ostwaldreifung findet statt, wenn die dispergierte Substanz eine (oft nur geringe) Löslichkeit in der kontinuierlichen Phase hat



- Das chemische Potential $\frac{dG}{dn}$ unserer Substanz in kleine Partikeln ist höher als in einem großen Partikel (Oberfläche pro Molekül steigt mit abnehmendem Radius)
- Das chemische Potential im Teilchen lässt sich als Funktion des LaPlace-Druckes beschreiben $P = \frac{2\gamma}{r}$ bzw. $P = \gamma(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2})$
- $d\mu = \frac{d}{dn} dG = \frac{d}{dn} (V dp) = \frac{dV}{dn} \cdot dp = \bar{V}_i dp$

Es gibt drei einfache Fälle

- Nebel (flüssige Tropfen im Gleichgewicht mit ihrer eigenen Gasphase)
- Eine Dispersion einer Stoffes in einer Lösung dieses Stoffes in einem zweiten Stoff (z.B Speiseeis)
- Eine Mischung aus einem (gering) löslichen Stoff in einer Mischung aus dem löslichen Stoff und einer dritten Komponente

Nebel

Wenn man einen Tropfen von $R = \infty$ auf einen Wert von R verkleinert, erhöht sich dessen LaPLace-Druch. In beiden Phasen erhöht sich die freie Enthalpue des Systems

$$d\mu_i = \bar{V}_i dp.$$

$$\text{In der flüssigen Phase } d\mu_{i,l} = \bar{V}_{i,l} dp_l = \bar{V}_{i,g} dp_g = d\mu_{i,g}$$

$\bar{V}_{i,g} dp$ ist in der kondensierten Phase eine Konstante

$$\text{In der Gasphase nehmen wir das ideale Gasesetz } \bar{V}_{i,g} = \frac{R \cdot T}{p}$$

$$\bar{V}_{i,g} dp_l = RT \cdot \frac{dp_g}{p_g}$$

Integration liefert

$$V_{i,l} \cdot (p_l - p_l^0) = RT \ln\left(\frac{p_g}{p_g^0}\right)$$

$$p_g(r) = p(r = \infty) \cdot \exp\left\{\bar{V}_{i,l} \cdot \frac{1}{RT} \cdot \frac{2\gamma}{r}\right\}$$

→ Kelvin-Gleichung

Die Kelvin Gleichung erklärt, warum man im Nebel > 100% Luftfeuchtigkeit haben kann. Sie erklärt die Kapillarkondensation (in diesem Fall ist r negativ und es bildet sich flüssiges Wasser, obwohl die Luftfeuchtigkeit < 100% ist). Sie erklärt auch das 'Nebelkammern', d.h. die Fähigkeit mancher Lebewesen aus feuchter Luft flüssiges Wasser zu gewinnen.

Partikel aus reiner Substanz 1 in einer Mischung aus Substanz 1 und 2

In Partikel

$$d\mu_i = \bar{V}_{i,p} dp = RT d \ln \phi_{i,l}$$

Integration liefert

$$\bar{V}_{i,p}(p(r) - p(r=\infty)) = RT \ln \frac{\phi_{i,l}(r)}{\phi_{i,l}(r=\infty)}$$

$$\phi_{i,l}(r) = \phi_{i,l}(r = \infty) \cdot \exp\left\{\bar{V}_{i,p} \cdot \frac{1}{RT} \cdot \frac{2\gamma}{r}\right\}$$

Partikel bestehen aus einer Mischung aus Substanz 1 und 2,

die kontinuierliche Phase aus einer Mischung aus Substanz 2 und 3

In diesem Fall könne wir ein Gleichgewicht zwischen großen und kleinen Partikeln erhalten.

kleine Partikel		große Partikel	
$d\mu_i = \bar{V}_i dp_A + RT \ln \phi_{i,A}$	=	$\bar{V}_i dp_B + RT \ln \phi_{i,B}$	
→ $\frac{2\gamma}{r_A} \bar{V}_i + RT \ln \frac{\phi_{i,A}}{\phi_i^0}$	=	$\frac{2\gamma}{r_B} \bar{V}_i + RT \ln \frac{\phi_{i,B}}{\phi_i^0}$	
→ $\ln \frac{\phi_{i,A}}{\phi_{i,B}}$	=	$\frac{2\gamma \bar{V}_i}{RT} \left(\frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} \right)$	

Fazit: Wenn eine Emulsion zu einer Ostwald-Reifung neigt, kann man dies kompensieren, indem man eine weitere Komponente hinzufügt, die sich nur in den Emulsionstropfen löst. Bei Emulsionen in Wasser nennt man diese Komponente 'Hydrphop'.

Kinetik der Ostwaldreifung

$$\frac{dn}{dt} = -D \frac{\Delta x_i}{R}$$

$$\Delta x_i = x_i^0 \left(\exp\left\{\frac{2\gamma \bar{V}}{k_B T r_A}\right\} - \exp\left\{\frac{2\gamma \bar{V}}{k_B T r_B}\right\} \right)$$

Ostwaldreifung ist um so schneller:

- je höher die Diffusionskontrolle D ist:
 - je höher die Temperatur ist
 - je niedriger die Viskosität ist
- je höher die Dichte an Partikeln ist
- je höher die Löslichkeit im Allgemeinen ist (x_i^0 ; Spuren von Alkohol können die Löslichkeit deutlich erhöhen)
- je höher die Temperatur ist, da sie die Löslichkeit erhöht
- je höher die Oberflächenspannung ist

3.5 Zusammenfassung Mechanismen, nach denen Dispersionen zerfallen

Mechanismus	Gegenmaßnahmen	Maßnahmen zur Beschleunigung
Sedimentation/ Aufrahmen	<ul style="list-style-type: none"> • Dichte anpassen • Partikel möglichst klein machen • Viskosität erhöhen 	<ul style="list-style-type: none"> • Zentrifugieren • Flotation einsetzen (Luft durch leiten, hydrophobe Partikel an den Luftblasen adsorbieren und mit diesen Aufrahmen) • Partikel aggregieren • Viskosität erniedrigen
Koaleszenz	<ul style="list-style-type: none"> • Tropfen verfestigen, bzw. Viskosität der Tropfen erhöhen • Viskosität des Dispersionsmittels erhöhen • niedrige Tropfendichte • Oberflächenspannung erniedrigen • Tropfen abkapseln • ständig redispergieren 	<ul style="list-style-type: none"> • Viskosität erniedrigen • Tropfen aneinander pressen, z.B. durch geschicktes Rühren, Zentrifugieren • Passage durch Phasentrennmedien, i.d.R. hydrophobiertes Papier oder Fasermatte an der die Tropfen verschmelzen, wenn dieser dick genug geworden ist, reißen durch die Strömung grobe Tropfen ab
Aggregation/ Flockenbildung	<ul style="list-style-type: none"> • sterische Stabilisierung • elektrostatische Stabilisierung • Viskosität erhöhen • ständig redispergieren 	<ul style="list-style-type: none"> • Polymerketten auf der Partikeloberfläche Fällen/ entfernen • Salz zugeben • pH-Wert in den isoelektrischen Punkt schieben • Partikel durch Rühren/ Zentrifugieren in Kontakt bringen
Ostwaldreifung	<ul style="list-style-type: none"> • Hydrophob zugeben • Löslichkeit erniedrigen (Temperatur erniedrigen oder Komponente entfernen) • Viskosität erhöhen • Partikel verkapseln • (Partikel einheitlich erzeugen) • Grenzflächenspannung herabsetzen 	<ul style="list-style-type: none"> • Löslichkeit erhöhen <ul style="list-style-type: none"> – Temperaturerhöhung – Zusatzstoffe • (Grenzflächenspannung heraufsetzen (Verdünnen der Dispersion, bewirkt Dissoziation der Tenside von der Partikeloberfläche)) • Teilchendichte erhöhen

4 Kolloidanalytik

- Partikeldurchmesser
 - Durchmesser, Volumen (Form)
- Wechselwirkungen zwischen den Partikeln
 - Kraft-Abstandsbeziehung
 - Ladung der Partikel

4.1 Partikelgröße

4.1.1 Charakterisierung von Teilchengrößen mit Abbildung

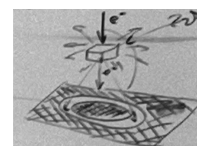
Methode der Wahl, aber nicht immer praktikierbar: **direkte Abbildung**

Lichtmikroskopie:

- billig, einfach, aber nur zur Größenermittlung von Partikeln $\leq 1 \mu\text{m}$ geeignet
- es gibt automatisierte Mikroskopiesysteme: Dispersion wird an der Optik vorbei gespült, Partikel automatisch erkannt, klassifiziert → statistische Auswertung

Transmissions-Elektronen-Mikroskopie:

- Auflösung bis hinunter zu atomarer Auflösung
- benötigt Dünnschliffe oder das Aufbringen der Dispersion auf einen Träger, der durchstrahlbar ist
- es gibt eine Vielzahl von Konstruktionen, Schattierung und Reaktionstechniken
 - Kontrastieren durch Behandeln mit Osmiumtetroxid, Rutheniumtetroxid etc.
 - Schattierung durch Schrägdampfen
 - Replizieren:
 1. Schrägbedampfen mit Platin
 2. Aufbringen einer durchstrahlten Kohleschicht
 3. Anheben von der Substanz
 4. Durchstrahlende Abbildung dieser Replik
 - Dunkelfeldaufnahme:
 - * erfasst nur Elektronen, die in einem Winkel aus der Probe austreten
 - man sieht nur Kristallite mit dem 'richtigen' Gitterabstand



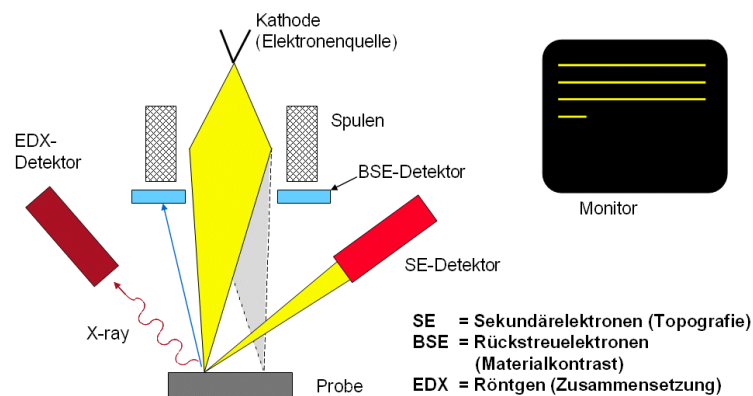
- energiegefilterte Aufnahme
 - * durch eine Kombination von elektrischen Feld und magnetischen Feld werden alle Elektronen entfernt, die von einer vorgegebenen Geschwindigkeit abweichen
- Man wählt durch diesem Trick solche Elektronen aus, die durch elastische Streuung mit der Probe einen charakteristischen Energiebetrag verloren haben. Bei inelastischer Streuung verliert das gestreute Elektron einen Energiebetrag, der für das Element charakteristisch ist, an dem es gestreut wurde → wir können den Kontrast so einstellen, dass nur ein einzelnes Element in der Probe sehen.
- Nachteil des Elektronenmikroskopes → Probe muss ins Vakuum gebracht werden

Röntgenmikroskopie: • Röntgenlicht hat sehr kurze Wellenlängen, soll daher die Abbildung im sub- μm -Maßstab möglich machen

- Problem: Brechungsindexunterschied zwischen Materie und Luft ist sehr klein
 - man schaltet viele Linsen hintereinander
 - man geht zur Spiegeloptik über (geht nur bei sehr flachem Reflektionswinkel)
 - man benutzt Frenell'sche Zonenplatten
- all diese Methoden bedeuten, dass eine deutliche Abschwächung des Röntgenlichts
- Röntgenmikroskopie benötigt eine brillante Lichtquelle (Synchrotron)

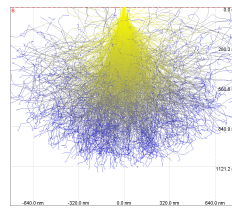
Abbildung mit **Raster(sonden)technologie**

Rasterelektronenmikroskopie



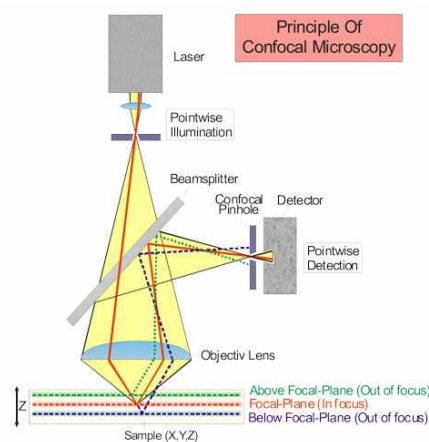
- Die Probe wird mit einem feinen Elektronenstrahl Zeile für Zeile beleuchtet.

- Die rückgestreuten Elektronen werden detektiert
 - Intensität der Rückstreuung und Ortsinformation → Bild
 - Auflösung hängt vom Strahldurchmesser ab, geht hinunter auf wenige nm
 - Probe muss die Elektronen abführen können, d.h. die meisten organischen Proben werden vor der Abbildung mit Pt/Au oder Pt/C oder C bedampft
 - elementsensitive Rasterelektronenmikroskopie (EDx), Elektronenstrahlmikroanalyse: analysiert wird bei dieser Technik das erzeugte Röntgenlicht (EDx: Halbleiterelemente; ESMA: Monochromator mit anschließender Detektion über Photomultiplier)
- Man kann selektiv für ausgesuchte Elemente die Verteilung abbilden
- Nachteile:
 - Auflösung nicht besser als 100 nm
 - Information kommt aus einer Tiefe von ca. 100 nm



→ Dieser Nachteil kann umgangen werden, wenn man zu Dünnschliffen oder Dünnschnitten übergeht und diese in Transmission untersucht. Wenn man die transmittierten Elektronen durch einen Energiefilter selektiert erhält man elementspezifische atomare Auflösung.

Konfokale optische Mikroskopie

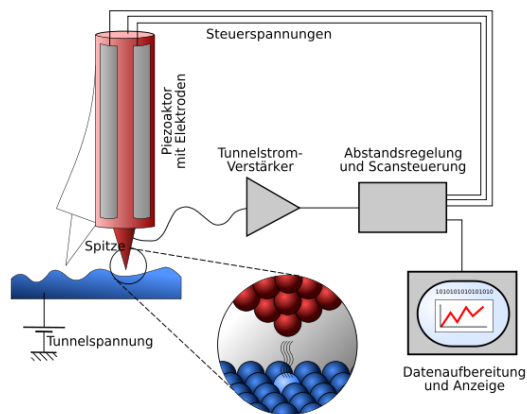


- Lichtfleck wird in der Probe fokussiert, das erzeugt Streu- oder Fluoreszenzlicht

so auf einer Blende abgebildet, dass nur aus einem Fleck wesentliche Anteil den Detektor erreichen

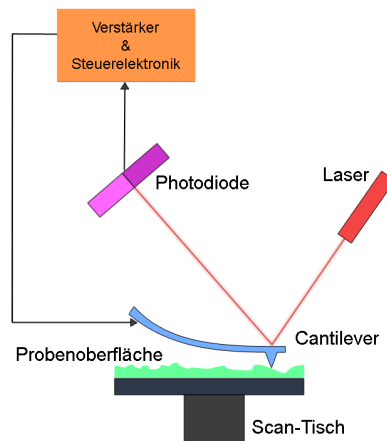
- entweder die Probe oder die Lochblende werden bewegt und somit die Probe durch Rastern abgebildet
- man erhält dreidimensionale Aufnahmen, allerdings wie üblich beugungslimitiert

Rastertunnel-, Rasterkraftmikroskopie



Rastertunnelmikroskop

- Kombination aus Höhen- und Ortsinformation → Bild mit atomarer Auflösung



Rasterkraftmikroskop

- Regelgröße ist die Detektion der Feder
- Höhen und Ortsinformation → Bild

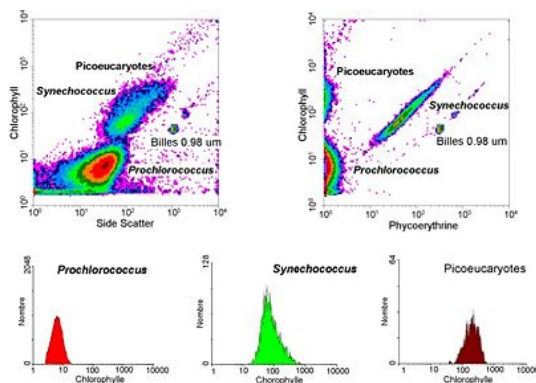
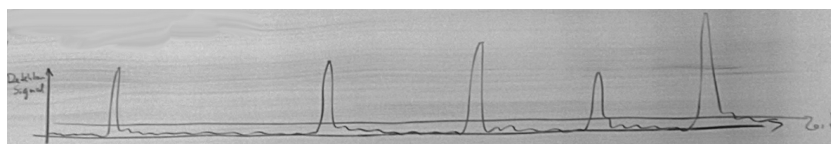
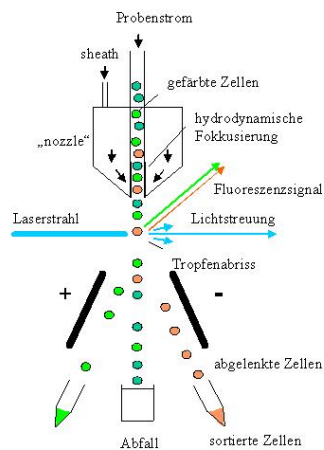
Charakterisierung durch **nicht abbildende Methoden**

- Siebanalyse**
- Ein Pulver wird auf eine Siebkaskade gegeben und eine ausreichende Zeit gerüttelt
 - auf jedem Sieb bleiben die Partikel zurück, die größer sind als die Maschenweite
 - eignet sich als Analysenmethode zur 'Klassierung', d.h. zur Auftrennung größerer Mengen
 - Nachteil: funktioniert nur für Partikel $\geq 0,25$ mm

4.1.2 Charakterisierung von Teilchengrößen ohne Abbildung

Einzelteilchencharakterisierung

Cytometrie/Einzelteilchenstreuung



- Neben der Detektion von Lichtstreuung oder Fluoreszenz kann auch die elektrische Leitfähigkeit längs der Kapillare gemessen werden. Da die Partikel die Kapillare teilweise blockieren, kann aus dem erhöhten Widerstand auf die Partikelgröße geschlossen werden.

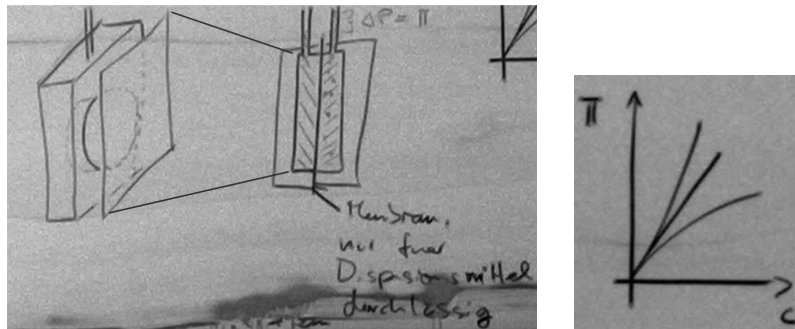
Analyse der Brown'schen Bewegung

$$(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2 \sim \frac{1}{r} \cdot \Delta t$$

- Beobachtung der Partikel durch ein Mikroskop
- Bestimmung des mittleren Verschiebungsquadrates
- Funktion der Zeit \rightarrow Diffusionskontrolle \rightarrow hydrodynamischer Radius

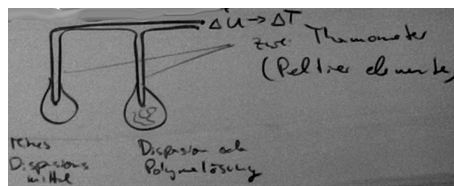
Ensemble Methoden

Kolligative Eigenschaften/Osmometrie



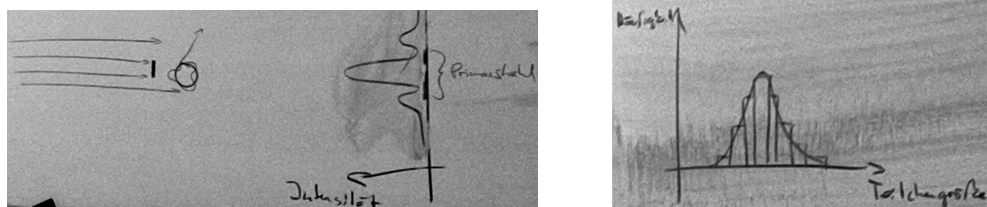
$$\frac{\bar{V}_1 \pi}{RT} = x_2 + Bx_2^2 + C \dots$$

Dampfdruckosmometrie



$$\ln x_1 \approx \frac{\Delta_{\text{vap}} \bar{H}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Lichtstreuung • Fraunhoferbeugung, Mie-Streuung



- statische Lichtstreuung
 - bei kleinen Objekten dominiert die Streuung, die von Konzentrationsfluk-

tuationen ausgeht

- ein Hertz'scher Dipol wird durch elektromagnetische Wellen zum Schwingen angeregt und schwingt mit einer Amplitude $\sim \frac{\alpha^2}{\lambda^4}$
- dieser Dipol strahlt mit einer charakteristischen Winkelabhängigkeit ab
- $\frac{I}{I_0} = \frac{\alpha^2}{\lambda^4} \cdot \frac{1 - \cos^2 \theta}{r^2}$
- Streuung an mehreren Streuzentren ist proportional zur Volumenkonzentration dieser Streuzentren

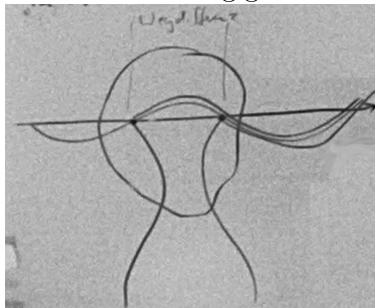
$$\frac{I}{I_0} \cdot \frac{1}{V} \frac{r^2}{1 + \cos^2 \theta} = \frac{n \alpha^2}{V \lambda^4}$$

$$R = \frac{n \alpha^2}{V \lambda^4} = K \cdot \overline{dc^2}$$

- K: Brechungsindexunterschied zwischen gelöster Substanz und Lösungsmittel
- $\overline{dc^2} \sim \frac{1}{dc} \frac{d\mu}{dc}$

$$\begin{aligned} \mu_1 &= \mu_0 + k_B T \ln x_{Lm} + B' k_B T (\ln x_{Lm})^2 + \dots \\ &= \mu_0 - k_B T x_S + B' k_B T x_S^2 + \dots \\ &= \mu_0 - k_B T \frac{\overline{V}_{Lm} \cdot c_S}{M_S} + B' k_B T \frac{\overline{V}_{Lm} \cdot c_S}{M_S} \\ \frac{d\mu}{dc} &= -k_B T \cdot \frac{V_{Lm} \cdot c_S}{M_S} + 2B' k_B T \cdot \left(\frac{V_{Lm}}{M_S} \right)^2 \cdot c_S \\ R &= \frac{\frac{K}{\overline{V}_M} k_B T \cdot c}{\frac{1}{M} + 2B' \cdot c + \dots} \end{aligned}$$

- Bestimmung der Streuintensität als Funktion der Massenkonzentration und Extrapolation gegen $c = 0$ sollte eine Größe ergeben, die $\sim M$ ist
- zusätzlich zur Abstrahlungscharakteristik eines Dipols gibt es aufgrund von Interferenzen eine weitere Winkelabhängigkeit

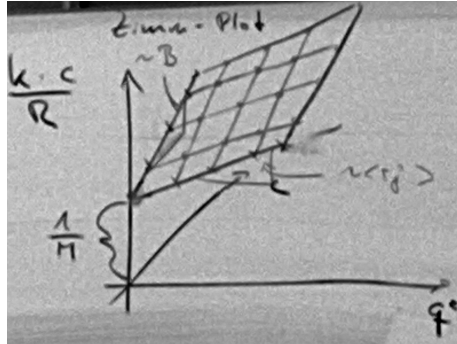


- Wegdifferenz führt zu nicht optimaler Überlagerung und daher teilweiser

Abschwächung

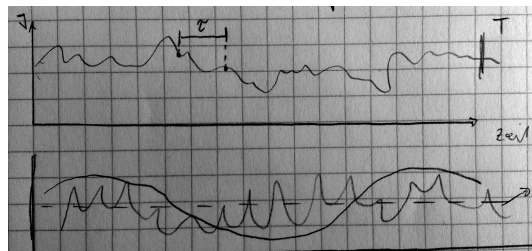
$$\rightarrow I \sim \left[1 + \left(\frac{4\pi}{\lambda} \cdot \sin \frac{\theta}{2} \right)^2 \frac{1}{3} \langle r_g^2 \rangle \right]^{-1}$$

$$\rightarrow \frac{K \cdot c}{R} = \left(\frac{1}{M} + 2B'c \right) \left(1 + \left(\frac{4\pi}{\lambda} \cdot \sin \frac{\theta}{2} \right)^2 \frac{1}{3} \langle r_g^2 \rangle \right)$$



• dynamische Lichtstreuung

- bei einer Konzentration und festem Winkel wird die Streuintensität beobachtet



$$- \langle \Delta I^2 \rangle = \frac{1}{t_{\text{Ende}}} \int_{t=0}^{t_{\text{Ende}}} (I - \langle I \rangle)^2 dt$$

$$- \text{Autokorrelationsfunktion } R(\tau) = \frac{1}{t_{\text{Ende}}} \int_{t=0}^{t_{\text{Ende}}} I(t) \cdot I(t + \tau) dt$$



$$- \text{man kann zeigen: } R(\tau) = \Lambda + B \exp\{-\Gamma \cdot \tau\}$$

$$- \Gamma \sim \frac{k_B T}{6\pi\eta r}$$