

Skript: Physikalische Chemie der Grenzflächen und Kolloide

D. Johannsmann, Institut für Physikalische Chemie, TUC

Das Skript enthält auch Hintergrund-Information. Halten Sie sich bei der Prüfungsvorbereitung bitte vor allem an die Prüfungsfragen aus den zurückliegenden Prüfungen.

Stand: 26.08.2022

Inhalt

| | | |
|-----|---|----|
| 1 | Literatur | 3 |
| 2 | Die Grenzflächenenergie | 3 |
| 2.1 | Allgemeines | 3 |
| 2.2 | Thermodynamische Behandlung der Grenzflächenenergie | 6 |
| 2.3 | Die Grenzflächenenergie als Konsequenz der fehlenden Nachbarn | 11 |
| 2.4 | Elektrokapillarität und negative Grenzflächenenergien | 14 |
| 2.5 | Grenzflächenenergien von Festkörpern | 15 |
| 3 | Der Kapillardruck | 17 |
| 3.1 | Motivation | 17 |
| 3.2 | Die Laplace-Gleichung | 20 |
| 3.3 | Konsequenzen des Kapillardrucks | 24 |
| 3.4 | Kapillare Instabilitäten | 26 |
| 3.5 | Ostwald-Reifung | 27 |
| 4 | Dampfdruck über gekrümmten Oberflächen, Nukleation | 29 |
| 4.1 | Die Kelvin-Gleichung | 29 |
| 4.2 | Homogene Nukleation | 30 |
| 4.3 | Kapillarkondensation | 32 |
| 5 | Adsorption | 34 |
| 5.1 | Allgemeines | 34 |
| 5.2 | Die Gibbs'sche Adsorptions-Isotherme und ihre Konsequenzen | 35 |
| 5.3 | Langmuir-Isotherme und BET-Isotherme | 39 |
| 5.4 | Adsorptionsenergien | 42 |
| 5.5 | Struktur und Dynamik von Adsorbaten | 43 |
| 5.6 | Inverse Gas Chromatographie | 44 |
| 6 | Benetzung und Kontaktwinkel | 45 |
| 6.1 | Allgemeines | 45 |
| 7 | Tenside und Selbstorganisation | 50 |
| 7.1 | Mechanismen der Selbstorganisation | 50 |
| 7.2 | Exkurs: Langmuir-Schichten | 55 |
| 7.3 | Exkurs: Schäume | 57 |
| 8 | Bemerkungen zur Tribologie | 59 |
| 8.1 | Zur Reibung in Fluiden | 60 |
| 8.2 | Reibung zwischen festen Oberflächen | 62 |
| 8.3 | Bemerkungen zu praktischen Tribo-Systemen und Schmiermittel | 64 |
| 9 | Kolloide | 65 |
| 9.1 | Beispiele für kolloidale Systeme | 69 |
| 9.2 | Tenside | 71 |
| 9.3 | Grenzflächen sind in Wasser oft geladen | 73 |
| 9.4 | Exkurs: Kathodische Tauchlackierung | 75 |
| 9.5 | Dielektrische und elektrostatische Abschirmung | 75 |

| | | |
|------|---|----|
| 9.6 | Organisation der Gegenionen an geladenen Oberflächen..... | 77 |
| 9.7 | Debye-Länge, Elemente der Debye-Hückel-Theorie | 79 |
| 9.8 | Erfolge der DH-Theorie, Ionen-spezifische Effekte, Hofmeister-Reihe | 84 |
| 9.9 | Kolloid-Stabilisierung gemäß der DLVO-Theorie, sterische Stabilisierung | 86 |
| 9.10 | Flokkulation..... | 88 |
| 10 | Filmbildung aus Latex-Dispersionen..... | 90 |
| 10.1 | Allgemeines | 90 |
| 10.2 | Der Filmbildungs-Prozess und die Landkarte der Filmbildung..... | 92 |
| 10.3 | Stage I: Evaporation | 93 |
| 10.4 | Stage II: Particle Deformation | 95 |
| 10.5 | Stage III: Interdiffusion | 98 |

1 Literatur

- Butt, H.-J. et al. *Physics and Chemistry of Interfaces* [1]
- Goodwin, J., *Colloids and Interfaces with Surfactants and Polymers* [2]
- Morrison, I. D. et al., *Colloidal Dispersions* [3]

2 Die Grenzflächenenergie

2.1 Allgemeines

Grenzflächen sind charakteristisch für *Phasenkoexistenz*. Eine Phase ist ein Bereich, innerhalb dessen die Materialparameter entweder konstant sind oder nur langsam variieren. Das letztere kann z.B. verursacht sein durch das Schwerfeld (wie das in der Atmosphäre der Fall ist) oder durch ein elektrisches Feld (wie das bei der elektrochemischen Doppelschicht der Fall ist).⁴ An den Phasen-Grenzflächen machen die physikalischen Parameter einen scharfen (aber nicht unendlich scharfen) Sprung. Weil der Sprung recht scharf ist wird die Grenzflächenenergie durchaus von den Details der molekularen Organisation an der Grenzfläche beeinflusst. Z.B. steigern die meisten im Wasser gelösten Ionen die Grenzflächenenergie. Für manche Ionen-Sorten sinkt sie aber auch.

An den Phasen-Grenzflächen ist die freie Energie pro Molekül höher als im Bulk.⁵ Wenn man diese erhöhte Energie (genauer: die erhöhte Freie Enthalpie) auf die Fläche normiert, kommt man zur Grenzflächenenergie γ .

Zur Terminologie: Hier wird der Begriff „Grenzflächen-Spannung“ als synonym zu „Grenzflächenenergie“ benutzt.⁶ Solange γ positiv ist, versucht das System, seine Grenzfläche zu minimieren.⁷ Tropfen und Blasen streben deshalb zur Kugelgestalt. Auf negative Grenzflächenspannungen, welche im Zusammenhang mit Elektrokapillarität auftreten und welche zu einer Instabilität führen, gehen wir in Abschnitt 2.4 ein.

Die Dimension der Grenzflächenenergie ist entweder J/m^2 oder N/m . (Zur Erinnerung: $1 \text{ J} = 1 \text{ Nm}$.) Die zweite Sicht ist durchaus nahe an der Intuition. Abb. 1.1 zeigt eine planare Wasseroberfläche; welche von einem Faden in zwei Kompartimente geteilt wird.

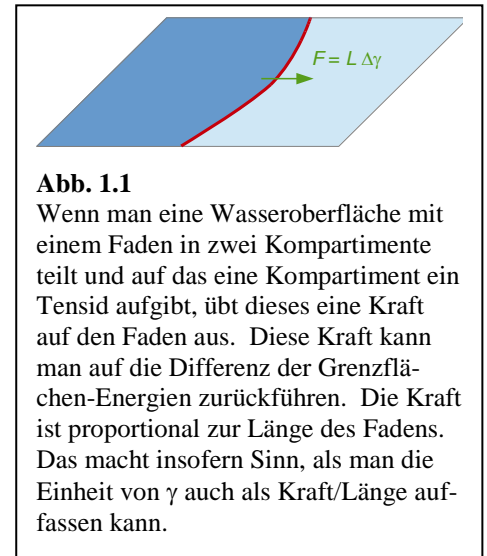


Abb. 1.1

Wenn man eine Wasseroberfläche mit einem Faden in zwei Kompartimente teilt und auf das eine Kompartiment ein Tensid aufgibt, übt dieses eine Kraft auf den Faden aus. Diese Kraft kann man auf die Differenz der Grenzflächen-Energien zurückführen. Die Kraft ist proportional zur Länge des Fadens. Das macht insofern Sinn, als man die Einheit von γ auch als Kraft/Länge auffassen kann.

An den Phasen-Grenzflächen ist die freie Energie pro Molekül höher als im Bulk.⁵ Wenn man diese erhöhte Energie (genauer: die erhöhte Freie Enthalpie) auf die Fläche normiert, kommt man zur Grenzflächenenergie γ .

Zur Terminologie: Hier wird der Begriff „Grenzflächen-Spannung“ als synonym zu „Grenzflächenenergie“ benutzt.⁶ Solange γ positiv ist, versucht das System, seine Grenzfläche zu minimieren.⁷ Tropfen und Blasen streben deshalb zur Kugelgestalt. Auf negative Grenzflächenspannungen, welche im Zusammenhang mit Elektrokapillarität auftreten und welche zu einer Instabilität führen, gehen wir in Abschnitt 2.4 ein.

Die Dimension der Grenzflächenenergie ist entweder J/m^2 oder N/m . (Zur Erinnerung: $1 \text{ J} = 1 \text{ Nm}$.) Die zweite Sicht ist durchaus nahe an der Intuition. Abb. 1.1 zeigt eine planare Wasseroberfläche; welche von einem Faden in zwei Kompartimente geteilt wird.

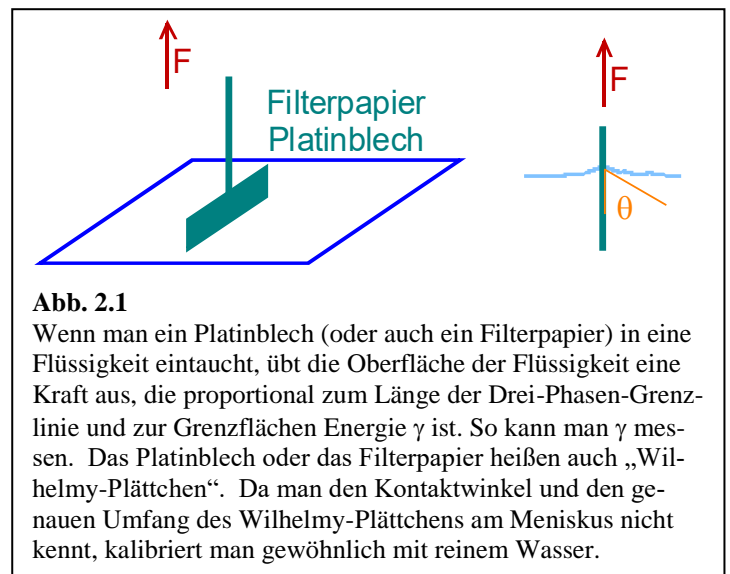


Abb. 2.1

Wenn man ein Platinblech (oder auch ein Filterpapier) in eine Flüssigkeit eintaucht, übt die Oberfläche der Flüssigkeit eine Kraft aus, die proportional zum Länge der Drei-Phasen-Grenzlinie und zur Grenzflächen Energie γ ist. So kann man γ messen. Das Platinblech oder das Filterpapier heißen auch „Wilhelmy-Plättchen“. Da man den Kontaktwinkel und den genauen Umfang des Wilhelmy-Plättchens am Meniskus nicht kennt, kalibriert man gewöhnlich mit reinem Wasser.

¹ Butt, H.-J.; Graf, K.; Kappl, M., *Physics and Chemistry of Interfaces*. Wiley-VCH: 2006

² Goodwin, J., *Colloids and Interfaces with Surfactants and Polymers*. Wiley: 2004

³ Morrison, I. D.; Ross, S., *Colloidal Dispersions*. Wiley: 2002

⁴ Bei nematische Flüssigkristallen kann die Vorzugsrichtung langsam im Raum variieren.

⁵ „Bulk“ ist das Antonym zu „Surface“ oder „Interface“. Weil es keine gute deutsche Übersetzung gibt, wird diese Bezeichnung auch im Deutschen benutzt.

⁶ Die „Oberflächenenergie“ ist hier eine Energie mit der Einheit Joule, gegeben als γA mit A der Oberfläche.

⁷ Eine negative Grenzflächenenergie erzeugt eine Instabilität, weil das System Energie gewinnen kann, indem es die Gesamt-Grenzfläche vergrößert. Formal könnte man der Grenzfläche zwischen einer Phase eines reinen Tensids und einer reinen Wasserphase eine negative Grenzflächenenergie zuweisen. Eine solche Grenzfläche ist in der Natur nicht realisiert, weil das Tensid in der Wasserphase Mizellen bildet.

Sei die Oberfläche auf der linken Seite von einer molekularen Monolage eines im Wasser unlöslichen Tensids bedeckt. Um genau zu sein: Sei die Löslichkeit des Tensids in der Wasserphase so gering, dass die Anzahl der Moleküle an der Oberfläche als konstant angesehen werden kann. Wenn das Tensid weitgehend unlöslich ist, kann es nicht durch die Bulk-Phase auf die andere Seite des Fadens migrieren. Das Tensid senkt die Grenzflächenspannung. Aus der Differenz der Grenzflächen-Spannungen⁸ ergibt sich eine Kraft auf den Faden, welche proportional zur Länge des Fadens ist. γ ist gegeben als diese Kraft, geteilt durch die Länge des Fadens. Dieser Kraft-Länge-Quotient ist das 2D Analogon zum Druck in 3D.⁹ Auf diese Analogie wird in Abschnitt 7.2 weiter eingegangen. Der von den Tensiden ausgeübte 2D-Druck bewirkt, dass sich Tenside auf einer Wasseroberfläche spontan ausbreiten. Wenn man einen hydrophoben Draht in eine Hufeisenform biegt, dieses Hufeisen so auf die Wasseroberfläche legt, dass es nicht untergeht, und in den Raum zwischen den beiden Armen des Hufeisens ein Tensid sprüht, treibt der Rückstoß des ausströmenden Tensids das Hufeisen vorwärts.

Abb. 2.1 zeigt mit dem Wilhelmy-Plättchen ein zweites Beispiel. Das Plättchen (es kann auch ein Stück Filterpapier sein) taucht in die Flüssigkeit ein. Der Meniskus übt eine Kraft auf das Plättchen aus. Diese Kraft ist proportional zur Oberflächenspannung und zur Länge der Drei-Phasen-Linie.

Es ist üblich, Grenzflächenenergien in der Einheit von mN/m anzugeben (mN für milliNewton). Durch das vorgestellte „milli“ werden zwei verschiedene Dinge erreicht. Zum einen sind die Zahlenwerte dann dieselben wie im CGS-System (im Zentimeter/Gramm/Sekunde-System statt dem Meter/Kilogramm/ Sekunde-System, letzteres auch „SI“ System genannt¹⁰). Im cgs System ist die Einheit für die Kraft das dyn. Es gilt $1 \text{ dyn} = 10^{-5} \text{ N}$. Die Größe mN/m entspricht genau einem dyn/cm. Zum zweiten wird durch die Einheit mN/m erreicht, dass sich die Zahlenwerte

Tabelle 1.1 Werte der Grenzflächen-Energie für ausgewählte Stoffe

| | γ [mN/m] (20°C) |
|----------------|------------------------|
| Helium (2–4 K) | 0.12 – 0.35 |
| n-Pentan | 16 |
| PTFE (Teflon) | 18 |
| Silikone | 20 – 25 |
| Benzol | 29 |
| Wasser | 73 |
| Quecksilber | 486 |
| Aluminium | 1100 |
| Wolfram | 4400 |

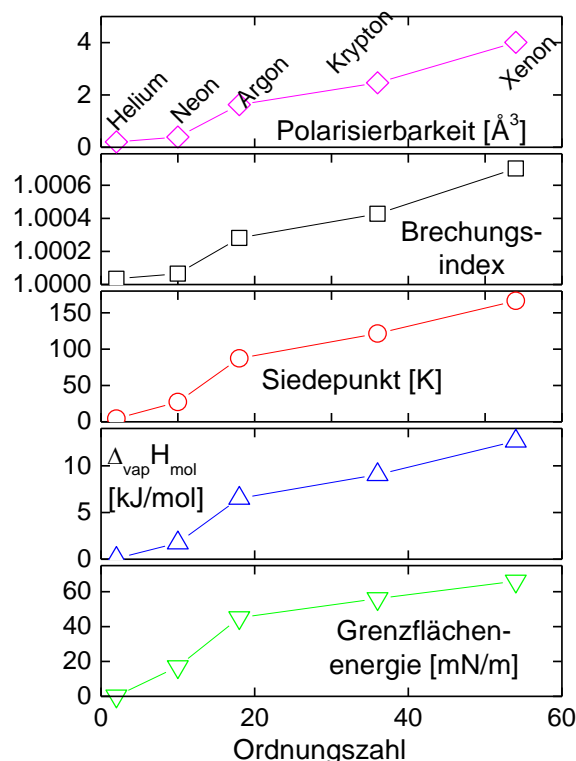


Abb. 2.2 Ein Beispiel für den Zusammenhang zwischen den Eigenschaften bestimmter Atome einerseits und den makroskopischen Eigenschaften der betreffenden Phasen andererseits. Dieser Zusammenhang wird auch als „Struktur-Eigenschafts-Beziehung“ bezeichnet. Bei den Stoffen handelt es sich um eine „homologe Reihe“ (um die Reihe der Edelgase).

⁸ Wenn man der Intuition folgt, rückt man den Begriff der Grenzflächen-Spannung schnell in die Nähe des Kapillar-Drucks (Abschnitt 3). Auch der Druck ist ja eine „Spannung“. Grenzflächen-Spannung und Kapillardruck sind zwar miteinander verknüpft, man darf sie aber nicht vorschnell miteinander identifizieren. Das sieht man schon an den Einheiten (N/m bzw. N/m²).

⁹ Der Druck in 3D hat entweder die Einheit J/m³ oder die Einheit N/m².

¹⁰ Das CGS-System ist in Nordamerika verbreitet, das SI System in Europa. Das CGS-System hat nichts mit den inches, pounds und miles-per-gallon zu tun, mit denen die US-Amerikaner ihre kulturellen Wurzeln pflegen. Es ist ein „metrisches“ System.

von γ für die gewöhnlichen Flüssigkeiten gut aussprechen lassen. Zum Beispiel hat Wasser die Grenzflächenenergie 72 mN/m (oder auch 0.072 N/m, aber das letztere spricht sich schlecht).

Einige Zahlenwerte sollte man im Kopf haben. Unten den Flüssigkeiten hat Wasser mit $\gamma = 72$ mN/m eine relativ hohe Grenzflächenenergie, denn die innere Kohäsion ist aufgrund der H-Brücken hoch. Quecksilber hat eine noch höhere Grenzflächenenergie (486 mN/m). Dies liegt an der metallischen Bindung. Festkörper haben ebenfalls Grenzflächenenergien. Diese sind aber schwer zu messen, weil Festkörper keine Tropfen bilden. Die Energie als solche existiert jedoch durchaus und ist konkret sogar größer als die Grenzflächenenergie der meisten Flüssigkeiten.¹¹ Dies hat seine Ursache in der hohen inneren Kohäsion. Wolfram (eines der „Refraktärmetalle“) hat sowohl eine hohe Grenzflächenenergie, als auch einen hohen Schmelzpunkt.

Auch *niedrige* Grenzflächenenergien sind von praktischer Bedeutung. Bei Raum-Temperatur können die Grenzflächenenergien von gewöhnlichen Flüssigkeiten kaum unter etwa 10 mN/m sinken, weil die betreffenden Materialien dann eine so geringe innere Kohäsion hätten, dass sie verdampfen würden.

Abb. 2.2 zeigt unten die Grenzflächenenergien von flüssigen Edelgasen, aufgetragen gegen die Ordnungszahl. Es handelt sich um eine homologe Reihe, also um eine Reihe von Stoffen, die untereinander ähnlich sind bis auf einen einzigen Parameter (hier die Ordnungszahl). Wie man sieht, ist die Grenzflächenenergie korreliert mit der Verdampfungs-Enthalpie (Abschnitt 2.3), mit dem Siedepunkt, mit dem Brechungsindex und mit der Polarisierbarkeit. Es handelt sich um ein Beispiel, für welches der Zusammenhang zwischen den Eigenschaften der Moleküle (hier: Atome) und den Eigenschaften der korrespondierenden makroskopischen Stoffe gut verstanden ist. Je größer das Atom, desto größer die Anzahl der Elektronen und desto größer die elektronische Polarisierbarkeit. Die elektronische Polarisierbarkeit¹² ist ihrerseits mit dem Brechungsindex (also einer optischen Eigenschaft) korreliert. Man kann unter der Verwendung der Lorentz-Lorentz-Gleichung die elektronische Polarisierbarkeit und den Brechungsindex ineinander umrechnen. Eine hohe Polarisierbarkeit zieht aber auch große quantenmechanische Fluktuationen des Dipolmoments nach sich. Die korrelierten Fluktuationen des Dipolmoments erzeugen die Londonsche Dispersions-Wechselwirkung (einer der drei Beiträge zur van-der-Waals-Anziehung). Deshalb steigt mit der Ordnungszahl auch die Attraktion zwischen benachbarten Atomen. In der Folge steigen die Verdampfungs-Enthalpie, der Siedepunkt und eben auch die Grenzflächenspannung.

Merke

- Grenzflächen tragen in aller Regel eine (freie) Energie. In fluiden Phasen minimiert das System deshalb die Größe der Oberflächen. Dies führt zur Kugelgestalt von Tropfen oder Blasen.
- Die Grenzflächenenergie wird in Einheiten von mN/m (milliN/m) angegeben. Typische Zahlenwerte sind einige 10 mN/m. Wasser hat bei 25°C eine Grenzflächenenergie von $\gamma = 72$ mN/m.
- Die Grenzflächenenergie ist hoch für Materialien mit hoher innerer Kohäsion.

¹¹ Polymere gelten in diesem Kontext als Flüssigkeiten, weil die Bindung nur entlang der Kette besteht.

¹² Es gibt auch eine Polarisierbarkeit, welche sich aus der Verschiebung von ganzen Atomen gegeneinander ergibt, und weiterhin eine Polarisierung, welche sich aus einer Vorzugsorientierung von Molekülen mit permanentem Dipolmomenten in einem äußeren elektrischen Feld ergibt. Diese beiden Effekte führen zur „Atompolarisation“ und zur „Orientierungspolarisation“. Beide Mechanismen sind zu langsam, um der Frequenz des Lichts ($\approx 10^{15}$ Hz) zu folgen, und haben deshalb keinen Einfluss auf den Brechungsindex.

2.2 Thermodynamische Behandlung der Grenzflächenenergie

Die thermodynamische Behandlung von Grenzflächen enthält verschiedene Feinheiten, denen wir für den Anfang durch Beschränkungen ausweichen. Betrachte die in Abb. 2.3 dargestellte Situation. Eine Flüssigkeit stehe im Kontakt mit der betreffenden Dampfphase. Durch eine Verschiebung des Kolbens wird die Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Dampf vergrößert. Dabei wird eine Grenzflächen-Arbeit aufgebracht. Wir formulieren einige Einschränkungen. In dem Maße, in dem wir diese Einschränkungen später fallen lassen, wird klar werden, wie kompliziert die Verhältnisse an Grenzflächen sein können. Die Einschränkungen und Annahmen sind:

- Flüssigkeit und Dampf sind im thermodynamischen Gleichgewicht.
- Die Grenzfläche ist nahezu molekular scharf.¹³ Weil sie scharf ist, kann man gut erkennen, wo genau sie liegt. Man kann deshalb auch für stark gekrümmte Grenzflächen (z.B. die Oberflächen von Nanotropfen) die Größe der Oberfläche (für Tropfen gegeben als $A = 4\pi r^2$) mit guter Genauigkeit angeben.¹⁴
- Außer der Grenzflächen-Arbeit wird bei der Bewegung des Kolbens keine Arbeit geleistet. Der Kolben bewegt sich reibungsfrei. Alle anderen Grenzflächenenergien im System sind null. Die Schwerkraft ist vernachlässigbar. Die Volumen-Arbeit an der Dampf-Phase wird durch eine genau gleich große Volumen-Arbeit an der Rückseite des Kolbens kompensiert. Der Kolben und die Kapillare sind starre Körper und es wird deshalb keinerlei elastische Arbeit geleistet.

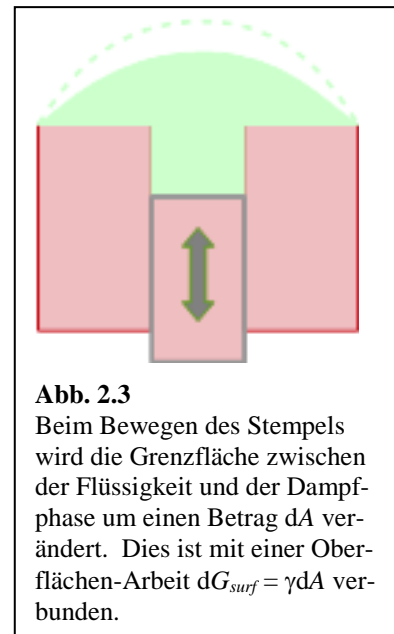


Abb. 2.3
Beim Bewegen des Stempels wird die Grenzfläche zwischen der Flüssigkeit und der Dampfphase um einen Betrag dA verändert. Dies ist mit einer Oberflächen-Arbeit $dG_{surf} = \gamma dA$ verbunden.

¹³ Die Ausnahmen lohnen der Erwähnung und Betrachtung.

- Nicht molekular scharf sind Grenzflächen zwischen Flüssigkeit und Dampf nahe des kritischen Punkts. Bei Zwei-Phasen-Systemen nahe am kritischen Punkt (dem kritischen Punkt der Entmischung oder dem kritischen Punkt der Verdampfung) haben beide Phasen nahezu gleiche Eigenschaften. Dann strebt die Grenzflächenenergie gegen null; die Grenzflächenbreite strebt gegen unendlich. Genau am kritischen Punkt ist die Grenzfläche schließlich ganz verschwunden.

- Nicht molekular scharf sind weiterhin in die Grenzflächen zwischen moderat inkompatiblen Polymeren. Hier würde eine molekular scharfe Grenzfläche eine Rückfaltung von Ketten an der Grenzfläche erzwingen und dadurch die Knäuelstatistik stören. Die resultierende kleine Verbreiterung des Übergangs ist von praktischer Bedeutung, weil sie zu Verhakungen zwischen den verschiedenen Polymermaterialien führen kann („polymer welding“, übersetzt: „Verschweißen“ von Polymeren). Verhakungen sind günstig für die Adhäsion. Man beachte, dass die Enthftungs-Arbeit pro Fläche stets größer ist als die Gleichgewichts-Grenzflächenenergie. In den günstigen Fällen ist sie um einen Faktor 1000 und mehr größer. Klebstoffe bewirken, dass bei der Enthftung eine Arbeit geleistet wird, die über die Gleichgewichts-Grenzflächenenergie weit hinaus geht. Dazu kann die Entschlaufung von Polymerketten gehören. Diese Energie wird zum größten Teil als Wärme dissipiert. Sie kann auch als chemische Energie (Kettenbruch) im System verbleiben.

In den beiden letzten Fällen ist im Englischen manchmal die Rede von „interphase“ statt „interface“. Dieser Begriff ist problematisch, weil die Grenzfläche – auch wenn sie breit ist – keine Phase im Sinne der Thermodynamik ist. Siehe dazu Abb. 2.4. Ausnahme: Die solid-electrolyte-interphase (SEI) in den Lithium-Ionen Batterien *ist* eine Phase. Sie besteht aus Zersetzungsprodukten des Elektrolyten. Man darf sie sich als einen Film denken.

¹⁴ Weil Grenzflächen molekular scharf sind, spielen die molekularen Details für ihre Beschreibung eine Rolle. Das hat zwei Seiten. Einerseits macht es die Beschreibung der Grenzflächen komplizierter. Andererseits kann man an Grenzflächen mit moderatem experimentellem Aufwand molekulare Wechselwirkungen und molekulare Vorgänge untersuchen, die auch abseits der Grenzflächen bedeutsam sind – dort aber ungleich schwieriger zu studieren sind. Ein Beispiel: Ionen halten sich gerne in hydrophilen Umgebungen auf. Dies liegt – etwas verkürzt gesagt – an der Hydrathülle und an der Gegenionenwolke. Deshalb sind Ionen an der Wasser-Luft-Grenzfläche in der Regel *abgereichert*. Wie in Abschnitt 5.25.2 gezeigt wird, steigert dies die Grenzflächenspannung. Über den Umweg der Grenzflächenspannung ist der Sachverhalt recht einfach zu quantifizieren.

Es zeigt sich nun, dass Ionen bisweilen die Grenzflächenspannung *senken*. Das Argument „Hydrathülle und Gegenionenwolke → Abstoßung von hydrophoben Oberflächen“ greift in diesen Fällen offensichtlich nicht. Die Gründe für diese eigentümlichen „ionenspezifischen Effekte“ sind nicht schnell erklärt und nicht gut verstanden. Eine Anreicherung von Ionen an hydrophoben Oberflächen ist aber von herausragender Bedeutung für die molekulare Biophysik. Auch dort sind die ionenspezifischen Effekte schlecht verstanden. Die Wasser/Luft-Grenzfläche spielt hier die Rolle eines Modellsystems, anhand dessen man ionenspezifische Effekte studieren kann.

- d) Es gibt keinerlei Verunreinigungen.
- e) Die Drei-Phasen-Grenzlinie zwischen der festen Kapillare, der Flüssigkeit und dem Dampf ist an der Außenkante der Kapillare verankert. Der Meniskus ist unbeweglich („gepinnt“). Es verändert sich nur die Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Dampf.
- f) Es gibt keinerlei Verdampfung oder Rekondensation, während sich der Kolben bewegt.

Für diese Situation und unter diesen Voraussetzungen ist die Grenzflächenenergie γ definiert als

Glg. 2.2.1

$$\gamma = \left(\frac{dG}{dA} \right)_{p,T,n}$$

G ist die Gibbs'sche Freie Enthalpie und A ist die Grenzfläche. Bei der Verwendung der Gibbs'schen Freien Enthalpie ist immer impliziert, dass die betreffende Variation bei konstantem Umgebungsdruck und konstanter Temperatur erfolgt. Man rufe sich bei dieser Gelegenheit in Erinnerung, dass die Gibbs'sche Freie Enthalpie G gegeben ist als $G = U + pV - TS$ und dass Systeme unter isothermen und isobaren Randbedingungen nach minimalem G streben. Bei konstanter Temperatur und konstantem Druck definiert minimales G das thermodynamische Gleichgewicht. *Wir haben uns mit Annahme a) auf Systeme beschränkt, welche das thermodynamische Gleichgewicht erreichen.* Dies sind die Flüssigkeiten und Gase (oft gemeinsam als „Fluide“ bezeichnet). Für Fluide ist G wohldefiniert als $G_{eq} = G_{min}$. Achtung: Diese Beschränkung ist für eine Diskussion von Grenzflächen-Phänomenen nicht zwingend erforderlich. Auch Festkörper (welche in der Regel nicht im thermodynamischen Gleichgewicht sind) haben eine Grenzflächenenergie. Mehr dazu in Abschnitt 2.5.

Das lokale thermodynamische Gleichgewicht stellt sich an Grenzflächen zwischen gewöhnlichen¹⁵ Fluiden über eine Zeit von einigen Nanosekunden bis einigen 10 Nanosekunden ein. Damit ist gemeint, dass die Residenzzeiten der einzelnen Moleküle an der Grenzfläche einige Nanosekunden sind. Nach dieser Zeit sind sie gegen andere Moleküle aus dem Bulk der angrenzenden Phasen ausgetauscht.

Die Fläche A ist gut bekannt, denn Grenzflächen sind meistens nahezu molekular scharf (Annahme b). Wenn man die zeitgemittelte Dichte als Funktion von z aufträgt (z die Normalkoordinate an der Grenzfläche, siehe Abb. 2.4), fällt diese Dichte an der Grenzfläche zwar kontinuierlich ab, aber dieser Abfall ist außerordentlich steil.¹⁶ Die energetischen Verhältnisse sind in den Bulk-Phasen günstiger als im Übergangsbereich und das System hält den Übergangsbereich deshalb so schmal wie möglich. Zu den Ausnahmen siehe die Fußnote 14.

¹⁵ „Ungewöhnliche Fluide“ in diesem Sinn sind z.B. die Polymere oder die Gläser nahe im Glasübergang.

¹⁶ Hier gibt es eine Komplikation, welche auf die Existenz von *thermischen Kapillarwellen* zurückgeht. Kapillarwellen (allgemeiner: Wellen auf den Oberflächen von Flüssigkeiten) sind ganz erfrischend kompliziert und wir gehen nicht in die Details. Bei endlicher Temperatur weist jede flüssige Grenzfläche eine gewisse dynamische Welligkeit auf, auch ohne dass diese extern angeregt würde. Es handelt sich im Kern um eine Form der Brown'schen Bewegung. Diese Welligkeit kann man nach Fourier-Komponenten zerlegen. Die Kapillarwellen tragen zur Verbreiterung des Dichteprofiles bei. Das hat zwei Konsequenzen:

- Wenn man zur Errechnung des Dichteprofiles über große Flächen mittelt, tragen zur Breite des Übergangs auch sehr langweilige Fourier-Komponenten bei; andernfalls tun sie das nicht. Die Form des Profils $\rho(z)$ hängt also von der Größe der Fläche ab, über die man mittelt. (Ein entsprechender Sachverhalt greift auch für die Angabe von Oberflächen-Rauheiten. Auch hier hängt der Zahlenwert davon ab, wie groß der Bereich der Mittelung ist.)
- Man könnte versucht sein, die Kapillarwellen in irgendeiner Weise zu ignorieren und eine lokale, „intrinsische“ Grenzflächenbreite zu errechnen. Dafür gibt es aber kein eindeutiges Rezept, weil es ja – zumindest grundsätzlich – auch Kapillarwellen mit einer Wellenlänge von zwei Moleküldurchmessern gibt. Es gibt keine eindeutige Vorschrift, zwischen der Bewegung einzelner Moleküle und kurzweiligen Kapillarwellen zu unterscheiden. Die intrinsische Breite der Grenzfläche hängt davon ab, was mit „lokal“ gemeint ist. Man muss das Kapillarwellen-Spektrum bei einer bestimmten (hohen) Wellenzahl abschneiden und alle kleinräumigeren Fluktuationen der intrinsischen Breite zuschreiben.

Weil die Grenzfläche scharf ist, ist ihr Betrag A auch für nanoskopisch kleine Tropfen oder Blasen recht gut definiert. Für den Radius solcher kleinen Objekte gibt es eine Unsicherheit von etwa der Grenzflächenbreite ($r = r_0 \pm \Delta r$). Da diese Unsicherheit Δr aber in der Regel kleiner als 1 nm ist, kann man auch für Tropfen mit einem Durchmesser von (z.B.) 10 nm den Betrag von A (gegeben als $A \pm \Delta A = 4\pi(r_0 \pm \Delta r)^2$) mit guter Genauigkeit angeben. (Man kann die Genauigkeit weiter präzisieren, indem man schreibt $A \pm \Delta A = 4\pi(r_0 \pm \Delta r)^2 = 4\pi(r_0 \pm 2r_0\Delta r + \Delta r^2) \approx 4\pi r_0^2(1 \pm 2\Delta r/r_0)$). Dies impliziert auch, dass es innerhalb eines Tropfens mit einem Radius von 10 nm durchaus eine Bulk-Phase gibt, deren Eigenschaften (abgesehen vom Kapillardruck, s. Abschnitt 3) von der Grenzfläche nahezu unbeeinflusst sind.

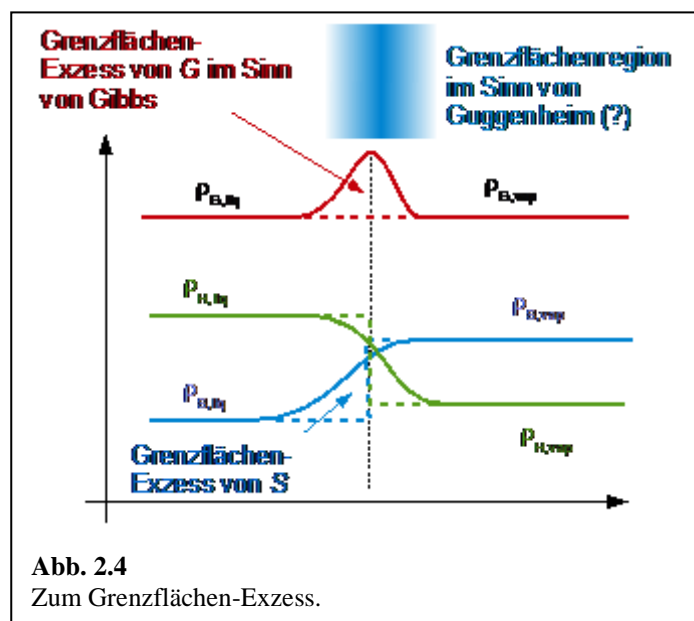
Bei der Formulierung von Glg. 2.2.1 besteht ein Vorverständnis dahingehend, dass bei der Bewegung des Stempels in der Tat nur Arbeit an der Grenzfläche geleistet wird, und nicht auch an den Bulk-Phasen (Annahme *c*). In dem in Abb. 2.3 dargestellten Fall muss man z.B. die Arbeit gegen die Schwerkraft separat berücksichtigen, um den korrekten Wert für γ zu erhalten. Dasselbe Problem stellt sich (in ernsterer Form) bei der Messung der Grenzflächenenergie von Festkörpern (Abschnitt 2.5). Die Grenzfläche von Festkörpern kann man nicht verändern, ohne gleichzeitig elastische Arbeit zu verrichten. Diese elastische Arbeit muss man von der insgesamt geleisteten Arbeit abziehen, um die Grenzflächenenergie zu errechnen. Wenn Tropfen auf verformbaren Körpern ruhen (z. B. auf Elastomeren oder auf Gelen), führt dies zur „Elastokapillarität“. Die Elastokapillarität ist von großer Bedeutung, wenn der Kapillardruck groß ist. Das ist in vielen porösen und granularen Medien der Fall. Eine weitere Form der Nicht-Oberflächen-Arbeit kann die Volumen-Arbeit an Luftblasen sein. Diese Arbeit ist bei großen Luftblasen (mit kleinem Kapillardruck, Abschnitt 3) unwesentlich. Bei flüssigen Tropfen ist sie unwesentlich, weil diese nahezu inkompressibel sind.

Wir lassen im Kontext von Glg. 2.2.1 stoffliche Gleichgewichte außen vor, indem wir nur eine Spezies betrachten (Annahme *d*). Stoffliche Gleichgewichte an Grenzflächen sind für die Praxis ganz außerordentlich wichtig, weil Grenzflächen selten sauber sind. Man beachte, dass sich Adsorptionsgleichgewichte oft langsam einstellen, weil erstens die Diffusion Zeit braucht, und weil sich zweitens Adsorbat-Schichten oft langsam intern reorganisieren. Das letztere gilt insbesondere für große Moleküle (wie z.B. Polymere).

Die verankerte Kontaktlinie (Annahme *e*) ist nur nötig, wenn man für die gegebene Situation eine eindeutige Relation zwischen der Bewegung des Stempels und der Veränderung der Fläche A niederschreiben will. Die Definition der Grenzflächenenergie per se ist von einer Verankerung des Meniskus unabhängig. Man muss natürlich die Grenzflächenenergie zwischen festem Substrat und Flüssigkeit berücksichtigen, falls die Kontaktlinie auf dem Substrat gleitet. Eine Verankerung des Meniskus (wie in Abb. 2.3 gezeichnet) ist durchaus realistisch. Das letztere gilt insbesondere an scharfen Kanten.

Verdampfung und Rekondensation müssen ausgeschlossen werden, weil damit eine Arbeit verknüpft ist (Abschnitt 4.1)

Soweit zur Definition der Grenzflächenenergie. Wir wenden uns jetzt einer konzeptionellen Feinheit zu. Man kann der Grenzfläche eine Gibbs'sche Freie Enthalpie zuschreiben gemäß



Glg. 2.2.2

$$G_{\sigma} = G_{tot} - G_{\alpha} - G_{\beta}$$

Die Indizes α und β bezeichnen hier die beiden Bulk-Phasen. Der Index σ bezeichnet die Grenzfläche. Es gilt

Glg. 2.2.3

$$G_{\sigma} = A\gamma$$

mit γ aus Glg. 2.2.1. G_{σ} ist eine extensive Größe. Aus der Tatsache, dass mit der Grenzfläche eine Freie Enthalpie verknüpft ist, darf man aber keinesfalls schließen, dass die Grenzfläche selbst eine „Phase“ sei. Diese letztere Vorstellung liegt dem sogenannten Guggenheim-Bild zugrunde (blauer Bereich oben in Abb. 2.4). Gemäß Guggenheim entspräche der Grenzfläche ein gewisser räumlicher Bereich von etwa der Breite des Übergangs in Abb. 2.4. Das Guggenheim Bild führt jedoch in die Irre. Das sieht man zunächst daran, dass nicht klar ist, wie breit der betreffende Streifen zu sein hätte. Es gibt aber ein viel fundamentaleres Problem: Die Gibbs'sche Freie Enthalpie G hat im Allgemeinen einen frei wählbaren Nullpunkt. Differenzen in G treiben spontane Prozesse; die Größe G selbst ist nicht absolut definiert. Die Grenzflächenenergie kann aber sehr wohl absolut gemessen werden. Sie kann auch negativ werden (Abschnitt 2.4). Das kann man im Rahmen des Guggenheim-Bildes nicht verstehen.

Man muss die Freie Enthalpie der Grenzfläche also anders verstehen als Guggenheim. Bei G_{σ} handelt es sich um eine Exzess-Größe. Diese wird in Abb. 2.4 erklärt. Vermittels des Grenzflächen-Exzesses sind thermodynamisch extensive Größen auch für Grenzflächen definiert und man kann den Formalismus der Thermodynamik auf Grenzflächen übertragen. Man kann beispielsweise schreiben

Glg. 2.2.4

$$dG_{\sigma} = \gamma dA = dU_{\sigma} + V_{\sigma} dp - S_{\sigma} dT$$

Zwei Komplikationen: Aus der Gleichung oben leiten sich ein „Grenzflächen-Volumen“ und eine „Grenzflächen-Entropie“ ab. Das „Grenzflächen-Volumen“ ist definiert als

Glg. 2.2.5

$$\frac{V_{\sigma}}{A} = \left(\frac{d\gamma}{dp} \right)_{T,n} = \left(\frac{d^2 G}{dA dp} \right)_{T,n}$$

Wenn man naiv eine „Volumendichte“ definiert (also Volumen/Volumen), dann ist diese Dichte überall trivialerweise gleich eins und es kann kein Exzess-Volumen geben. Man kann aber die Volumendichte aber auch als das Volumen pro Partikel definieren. Dann ist der Formalismus wieder konsistent.

Die Grenzflächen-Entropie ist definiert als

Glg. 2.2.6

$$\frac{S_{\sigma}}{A} = - \left(\frac{d\gamma}{dT} \right)_p = - \left(\frac{d^2 G}{dA dT} \right)_p$$

Man muss hier eine Warnung im Hinblick auf eine Interpretation im Rahmen von Exzess-Größen formulieren. Es ist problematisch, eine „Entropie-Dichte“ als einen Mittelwert über ein Volumen entsprechend ei-

nem Molekülvolumen zu definieren. Die Entropie ist mit der Anzahl von Mikrokonformationen eines „Systems“ verknüpft. Für Systeme, bei denen es einerseits Wechselwirkungen und andererseits steile Dichtegradienten gibt, ist es nicht möglich, eine Entropie-Dichte als Funktion von z auf der Ebene des Molekülvolumens zu definieren. Am einfachsten ist es, wiederum direkt von der Ableitung von γ nach der Temperatur auszugehen.¹⁷

In der Regel sinkt die Grenzflächenenergie mit der Temperatur. Daraus schließt man, dass die Grenzflächen-Entropie (eine Exzess-Entropie) positiv ist. Dies ist zwar nicht trivial, aber trotzdem plausibel. An der Grenzfläche zwischen zwei Phasen kann man sich gut vorstellen, dass die Anzahl der möglichen Mikrozustände pro Volumen höher ist, als in den homogenen benachbarten Bulk-Phasen. An dieser Stelle spielen auch die thermischen Kapillarwellen (Fußnote 16) eine Rolle.

Beachten Sie: Falls die beiden Bulk-Werte rechts und links der Grenzfläche unterschiedlich sind, hängt der Wert der betreffenden Exzess-Größe von der Lage des GDS ab. Wir hatten in Abb. 2.4 das GDS so gelegt, dass der Grenzflächen-Exzess der Majoritäts-Komponente null ist. Dieses Verfahren ist natürlich nur gangbar, wenn es eine solche Majoritäts-Komponente gibt. Die allgemeine Vorschrift ist: Das GDS muss *so* liegen, *dass* die betreffende Exzess-Größe (sei sie B^σ genannt) der Ableitung der betreffenden Größe nach der Oberfläche entspricht ($B^\sigma = dB/dA$). So kann man vorgehen; das Konzept ist konsistent.

Eine letzte Bemerkung: Man muss sich davor hüten, für Grenzflächen in einkomponentigen Systemen den Molekülen an der Grenzfläche ein chemisches Potential zuzuweisen. Dazu müsste man schreiben

Glg. 2.2.7

$$dG_\sigma = \gamma dA + \mu_1 dn_{\sigma,1}$$

Diese Schreibweise leitet aber in die Irre, weil man die Fläche A und die Stoffmenge an der Grenzfläche $n_{\sigma,1}$ nicht unabhängig voneinander variieren kann. Dieses Sachverhalt drückt nur auf mathematischer Ebene aus, dass die Grenzfläche keine Phase ist. Für mehrkomponentige Systeme kann man chemische Potentiale an Grenzflächen definieren (Abschnitt 5), aber die Anzahl dieser wohl-definierten chemischen Potentiale ist immer um 1 geringer als die Anzahl der chemischen Komponenten.

Man fragen, welchen praktischen Gewinn man denn aus dem Gibbs-Formalismus ziehen kann, wenn er so kompliziert ist. Für die Praxis ist es in der Tat meist zielführender, direkt von der Ableitung der betreffenden Größe nach der Fläche auszugehen (wie z.B. in Glg. 2.2.5). Der Begriff der Exzess-Größe ist eine konzeptionelle Brücke, vermittels derer man einsehen kann, dass an Grenzflächen und im Bulk dieselben thermodynamischen Prinzipien gelten. Der Gibbs-Formalismus wird vor allem Kontext mit der Gibbs'schen Adsorptions-Isotherme angewandt (Abschnitt 5.2). Dort bezieht sich der Exzess auf eine Stoffmenge.

Merke

- Die Grenzflächenenergie ist definiert als $\gamma = (dG/dA)_{p,T}$.
- Die Grenzfläche ist keine eigene Phase.

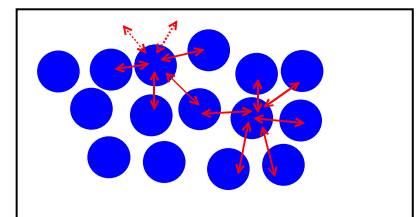


Abb. 2.5

In einfachen Modellen entsteht die Grenzflächen-Energie primär aus dem Umstand, dass die Moleküle an der Oberfläche weniger Nachbarn haben als die Moleküle im Bulk.

¹⁷ In wässrigen Systemen hat die Analyse der Temperaturabhängigkeit von γ insofern ihre Grenzen, als auch viele Bulk-Eigenschaften von Elektrolyten temperaturabhängig sind. Bei Molekülen aus der Biologie tritt zudem abseits der optimalen Temperatur schnell eine Denaturierung ein.

2.3 Die Grenzflächenenergie als Konsequenz der fehlenden Nachbarn

Die Vorgänge und Verhältnisse an Oberflächen können ganz außerordentlich kompliziert sein. Das schließt die Oberflächenenergie ein. Insbesondere kann es *Grenzflächen-Anomalien* geben. Ein Material kann sich an einer Grenzfläche anders verhalten als im Bulk. Ein wichtiges Beispiel ist das Wasser, welches sich an Grenzflächen oft ordnet.¹⁸ Man sollte sich von dieser potentiell gegebenen Komplexität aber nicht zu dem Missverständnis verleiten lassen, dass die Grenzflächenenergie immer und ausnahmslos an eine Anomalie geknüpft sei. Dem läge die Vorstellung zugrunde, dass es an Grenzflächen eine Art Haut gäbe, die den Tropfen in Kugelform zwingt, so wie ein Luftballon das innen liegende Gas-Volumen in eine nahezu kugelförmige Form zwingt. Die Grenzflächenenergie kann auch ohne Rückgriff auf eine Haut erklärt werden. Sie kann sich allein aus den fehlenden Nachbarn begründen (Abb. 2.5).

Sei ε die Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Molekülen, sei z die mittlere Anzahl der Nachbarn eines Moleküls (die „Koordinationszahl“), und sei A_m die Fläche pro Molekül. Die Grenzflächenenergie lässt sich dann abschätzen als

Glg. 2.3.1

$$\gamma \approx \frac{1}{2} \frac{z \varepsilon}{A_m}$$

Der Faktor 1/2 bei z tritt auf, weil etwa die Hälfte der Nachbarn fehlen. Der Faktor 1/2 bei ε tritt auf, weil die Wechselwirkung stets zwischen zwei Partnern besteht und nicht doppelt gezählt werden darf. Diese einfache Gleichung hat eine Reihe von Implikationen:

- Die Grenzflächenenergie sollte korreliert sein mit der Verdampfungsenergie. Wir folgen hier einem elementaren Argument von Young aus dem Jahr 1815. Young ermittelt aus dem Quotienten von $\Delta_{vap}\bar{U}$ und γ eine Abschätzung für Größe der Moleküle d_m . Wir wandeln Youngs ursprüngliches Argument ein wenig ab und schreiben

Glg. 2.3.2

$$\Delta_{vap}\bar{U} \approx N_A z \frac{\varepsilon}{2} \quad \text{und} \quad \frac{\Delta_{vap}\bar{U}}{\bar{V}} \approx N_A z \frac{\varepsilon}{2} \frac{V_m}{N_A}$$

$V_m \approx d_m^3$ ist das Volumen eines Moleküls. d_m ist der Durchmesser. Der Quotient aus Glg. 2.3.1 und der rechten Gleichung in Glg. 2.3.2 ergibt

Glg. 2.3.3

$$\frac{\gamma \bar{V}}{\Delta_{vap}\bar{U}} \approx \frac{1}{2} \frac{\bar{V}}{N_A A_m} = \frac{1}{2} \frac{N_A V_m}{N_A A_m} \approx \frac{1}{2} \frac{d_m^3}{d_m^2} = \frac{1}{2} d_m$$



Abb. 2.6

47 Tucanae, der zweithellste Kugelsternhaufen in der Milchstraße.

Kugelsternhaufen bestehen aus einigen 100 000 Sternen, welche durch die Gravitation lose aneinander gebunden sind. Nachdem die Gravitation eine langreichweitige Wechselwirkung ist, gibt es keine scharfe Grenzfläche zwischen dem Inneren des Haufens und dem umgebenden galaktischen Raum. Eine solche scharfe Grenzfläche würde eine kurzreichweitige Wechselwirkung erfordern.

de.wikipedia.org/wiki/Kugelsternhaufen

¹⁸ Manchmal spricht man von „Eis-artigen“ Strukturen. Dieser Begriff ist insofern problematisch, als die Ordnung an der Grenzfläche von flüssigem Wasser zwar hoch ist, die Struktur aber nicht dieselbe ist wie die Struktur von Eis.

Für diese Abschätzung sei $\Delta_{\text{vap}}\bar{U} \approx \Delta_{\text{vap}}\bar{H} = 44 \text{ kJ/mol}$. Es gelte $\gamma = 72 \cdot 10^{-3} \text{ J/m}^2$ und $\bar{V} = 18 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$. Für den Moleküldurchmesser d_m erhalten wir

Glg. 2.3.4

$$d_M \approx \frac{\gamma \bar{V}}{\Delta_{\text{vap}} \bar{H} - RT} = 0.06 \text{ nm}$$

Wir liegen um etwa einen Faktor 5 unter dem experimentellen Wert (was hier als eine gute Übereinstimmung gelten soll).

- Die Grenzflächenenergie ist korreliert mit der inneren Kohäsion des Materials. Quecksilber hat z.B. aufgrund der metallischen Bindung eine hohe Grenzflächenenergie (486 mN/m). Wasser hat wegen der H-Brücken ebenfalls eine recht hohe Grenzflächenenergie (72 mN/m). Die Grenzflächenenergie von Benzol – als einer typischen van-der-Waals-Flüssigkeit – beträgt 30 mN/m. Die Grenzflächenenergie von Fluorpolymeren (z.B. Teflon) ist besonders niedrig, weil Fluor schlecht polarisierbar ist.
- Eine letzte Bemerkung zum Modell der fehlenden Nachbarn betrifft nicht seine Konsequenzen, sondern seine Voraussetzungen. Das Modell setzt voraus, dass ein gegebenes Molekül vor allem mit seinen *Nachbarn* – möglicherweise auch mit der zweiten Schale des Nachbarn – wechselwirkt. Das Modell setzt eine *kurzreichweitige* Wechselwirkung voraus. Die van-der-Waals-Anziehung ($\propto r^{-6}$) ist kurzreichweitig in diesem Sinne.¹⁹

Zum Thema der Kurzreichweitigkeit gibt es eine interessante historische Notiz aus der Kernphysik. In der Frühphase der Kernphysik zeigte sich, dass es einen Beitrag zur Energie des Atomkerns gibt, der wie $N^{2/3}$ skaliert, wobei N die Anzahl der Nukleonen (Protonen und Neutronen) ist.²⁰ Für Kerne mit Kugelgestalt skaliert die Oberfläche ebenfalls wie $N^{2/3}$ (wie $V^{2/3}$ mit V dem Volumen, letzteres proportional zu N) und es liegt nahe, den betreffenden Term als eine Oberflächenenergie zu deuten. Dies führte zum „Tröpfchen-Modell“ des Atomkerns. Dieses Modell macht aber nur Sinn, wenn die Wechselwirkung zwischen den Nukleonen (die Kernkraft, auch: die „starke Wechselwirkung“) wirklich kurzreichweitig ist. Das ist

¹⁹ „Kurzreichweitig“ bedeutet in diesem Kontext, dass die Wechselwirkung zwischen zwei Kugeln aus den betreffenden Materialien im Grenzfall $D \ll a$ (D der Abstand der Oberflächen, a der Kugelradius) für großes D auf null abfällt. Das ist der Fall für alle exponentiell abfallenden Kraftgesetze. Es ist weiterhin der Fall für alle Potenzgesetze r^n mit einem Exponenten $n \leq -6$. Die vdW Wechselwirkung ist also „gerade eben“ kurzreichweitig in diesem Sinn.

Die Frage der Kurzreichweitigkeit wurde schon im 18. Jahrhundert von Clairaut untersucht. Aus der Tatsache, dass die Steighöhe von Wasser in einer Kapillare nicht von Dicke der Wand der Kapillare abhängt, schloss Clairaut auf Kurzreichweitigkeit. Kurzreichweitigkeit wird auch für unser Verständnis der kinetischen Gastheorie vorausgesetzt. Ein „Stoß“ ist ein sehr abruptes Ereignis, weil die Partikel nur wechselwirken, wenn sie sich nahezu berühren. Die kinetische Gastheorie war zu Zeiten von Clairaut eine von zwei Hypothesen zur Erklärung des Verhaltens von Gasen.

Langreichweitigkeit im engeren Sinne (sogenannte „starke Langreichweitigkeit“) invalidiert große Teile der uns vertrauten Thermodynamik. Wenn die Partikel nur mit ihren Nachbarn wechselwirken, ist die innere Energie abhängig von $N \cdot z$ (mit N der Anzahl der Partikel und z der Anzahl der Nachbarn). Weil U proportional zu N ist, ist U dann eine extensive Größe. Wenn z.B. alle Partikel mit allen Partikeln gleichstark wechselwirken, ist U proportional zu N^2 und U ist keine extensive Größe mehr. Die „Thermodynamik der Kugelsternhaufen“ basiert auf anderen Grundannahmen als die Thermodynamik der Gase.

²⁰ Diese Bindungsenergie wird – ausgehend von der Relation $E = mc^2$ – mit Hilfe der Massenspektroskopie bestimmt. Aufgrund der endlichen Bindungsenergie ist die Kernmasse nicht exakt gleich der Summe der Massen der Nukleonen. Man spricht vom „Massendefekt“. Man kann mit hochauflösenden Massenspektrometern die Summenformel eines Moleküls ermitteln. (Man kann z.B. 12 H-Atome von einem ¹²C-Atom unterscheiden.)

Dieses Verfahren könnte man grundsätzlich auch auf die Energie der chemischen Bindungen anwenden. Dafür müsste man allerdings die Molekülmassen bis auf 10 Nachkommastellen genau bestimmen, denn 1 eV entspricht in etwa 10^{-9} atomaren Masseneinheiten. Die derzeitige Genauigkeit liegt bei 4 – 5 Nachkommastellen. Das reicht für die Bindungsenergien im Kern (in der Größenordnung von Mega-Elektronenvolt, MeV), nicht aber für Energieverschiebungen in der Elektronenhülle (einige eV). An dieser Stelle gibt es in der Forschung eine gewisse Bewegung. Mit Penning-Fallen hat man in speziellen Situationen auch noch bessere Genauigkeiten erzielt.

sie in der Tat; dies haben die nachfolgenden Streuexperimente bestätigt.²¹ Der Oberflächen- Term in der Kernenergie erklärt den Energie-Gewinn bei der Kernfusion. Der Energie-Gewinn bei der Kern-Spaltung hat eine andere Ursache. Er ergibt sich aus der Konkurrenz zwischen kurzreichweiter Anziehung (hervorgerufen durch die Kernkraft) und langreichweitiger Abstoßung (hervorgerufen durch die elektrische Abstoßung zwischen den Protonen). Auf eine solche Konkurrenz kommen wir in Abschnitt 7.1 zurück.

Es gibt übrigens Aggregate, welche durch eine langreichweitige attraktive Wechselwirkungen zusammengehalten werden, welche aber aufgrund der Langreichweitigkeit der Anziehung keine scharfe Grenzfläche aufweisen. Es handelt sich um die Kugelsternhaufen. Abb. 2.6 zeigt ein Bild. Kugelsternhaufen enthalten einige 100 000 Sterne, die sich (natürlich auf der Zeitskala von vielen Millionen Jahren) weitgehend Zufallsbestimmt bewegen. Eine statistische Analyse ist angebracht und erfolgreich. Für Sterne ist die Wechselwirkung mit weit entfernten Partnern wesentlich. Das Wechselwirkungspotential skaliert zwar wie r^{-1} , die Anzahl der Sterne in einer Schale mit Radius r skaliert aber wie r^2 .²² Ein Stern wechselwirkt also durchaus nicht nur mit seinen Nachbarn. Das Dichteprofil $\rho(r)$ (ρ die Anzahldichte der Sterne) sinkt deshalb am Rand des Sternhaufens kontinuierlich ab; es gibt keine scharfe Kante.²³

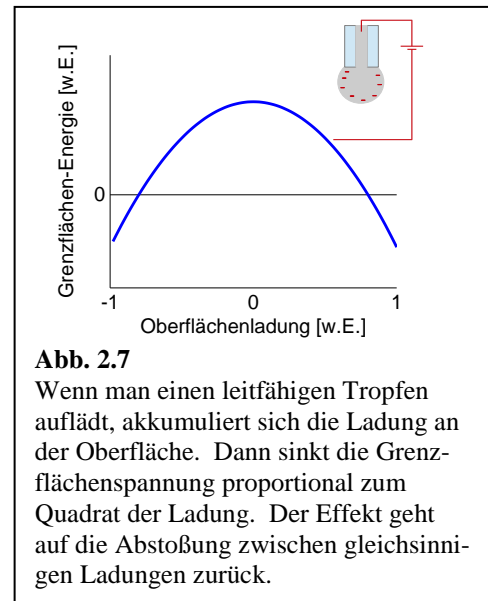


Abb. 2.7
Wenn man einen leitfähigen Tropfen auflädt, akkumuliert sich die Ladung an der Oberfläche. Dann sinkt die Grenzflächenspannung proportional zum Quadrat der Ladung. Der Effekt geht auf die Abstoßung zwischen gleichsinnigen Ladungen zurück.

Weil die Moleküle vor allem mit den nächsten Nachbarn wechselwirken, sind Flüssig/Flüssig-Grenzflächen und Flüssig/Dampf-Grenzflächen nahezu atomar scharf. Der Umstand, dass die Grenzflächen atomar scharf sind, führt dazu, dass es auch bei Nanopartikeln einen klaren Unterschied zwischen „Oberfläche“ und „Bulk“ gibt. Extrem kleine Aggregate, bei denen man diesen Unterschied nicht mehr machen kann, heißen „Cluster“.

Merke

- Obwohl es vielerlei Grenzflächen-Anomalien gibt, ist die Grenzflächenspannung nicht zwingend mit einer „Haut“ verbunden. Die fehlenden Nachbarn allein rufen auch schon eine Grenzflächenenergie hervor.
- Das Modell der fehlenden Nachbarn verlangt kurzreichweitige Wechselwirkungen (Wechselwirkungen mit nur den Nachbarn).

²¹ Aus der Winkelverteilung der Streupartner nach Streuung kann man das Wechselwirkungspotential $V(r)$ errechnen.

²² Angenommen konstante Dichte, was im Einzelfall fraglich ist.

²³ Ein weiteres Beispiel für Partikel mit langreichweitigen Wechselwirkungen sind die Ionen und Elektronen in Plasmen. Plasmen verhalten sich ganz anders als neutrale Gase vor allem deshalb, weil die Wechselwirkungen langreichweitig sind. Die Einzelheiten sind kompliziert. Insbesondere gibt es auch in Plasmen eine elektrostatische Abschirmung. Es gibt eine „Debye-Länge“ (mit diesem Namen). Die Formel ist ähnlich der Formel in Elektrolyten. (Die Dielektrizitätskonstante des Wassers, $\epsilon = 78$, tritt hier natürlich nicht auf.) Obwohl es eine Debye-Länge gibt, ist die Physik der Plasmen von der Physik der Elektrolyte sehr verschieden. Gibt es für Plasmen eine Flüssig-Gas-Koexistenz mit einer Phasengrenze, letztere behaftet mit einer Grenzflächenenergie? Nein, diese Koexistenz gibt es nicht – wobei man eine Weile herumdiskutieren muss, bis die Rolle der effektiven Kurzreichweitigkeit der Wechselwirkung aufgrund der Abschirmung geklärt ist. Langreichweitige Wechselwirkungen verhindern die Flüssig-Gas-Koexistenz (Stichwort: „Modell der fehlenden Nachbarn“), aber es ist nicht offensichtlich, dass dieses Argument für die elektrostatische Wechselwirkung mit Abschirmung greift. Es greift. Es gibt zwar bei hohen Dichten sogenannte „nicht-ideale Plasmen“, welche man als ein Analog von Flüssigkeiten auffassen kann, in dem Sinn, dass die mittlere freie Weglänge vergleichbar mit dem Partikeldurchmesser wird. Dann gibt es einen nicht-trivialen Realgasfaktor – aber keine Flüssig-Gas-Koexistenz.

- Das Modell der fehlenden Nachbarn erklärt, warum die Grenzflächenenergie mit der inneren Kohäsion korreliert ist.

2.4 Elektrokapillarität und negative Grenzflächenenergien

Eine negative Grenzflächenenergie kann nicht Eigenschaft eines Gleichgewichtszustand sein, denn eine solche Grenzfläche wird stets danach streben, sich zu vergrößern. Am Ende eines solchen Prozesses wird sich die betreffende Bulk-Phase ganz auflösen.

Betrachte eine leitfähige Flüssigkeit (wie z.B. Quecksilber oder auch einen beliebigen Elektrolyten), welche mit Hilfe einer eingebrachten Elektrode elektrisch aufgeladen wird. Nachdem im Inneren des Tropfens alle elektrischen Felder durch korrespondierende elektrische Ströme abgebaut werden, und nachdem weiterhin gemäß des 1. Maxwell'schen Gesetzes die Ladungsdichte gleich der Divergenz des Feldes ist ($\rho = \nabla \cdot E$), folgt aus $E = 0$ die Relation $\rho = 0$. Die gesamte Ladung befindet sich also an der Oberfläche. Da gleichsinnige Ladungen sich abstoßen, senkt die Ladung an der Oberfläche die Grenzflächenenergie. Es gilt die *Lippmann-Gleichung*:

Glg. 2.4.1

$$\sigma_M = -\frac{d\gamma}{d\Delta\phi}$$

σ_M ist die Oberflächen-Ladungsdichte, $\Delta\phi$ ist der Potentialsprung an der Grenzfläche. (Glg. 2.4.1 kann man sich anhand der Relation $d\gamma = -\sigma_M d\Delta\phi$ plausibel machen). Falls gilt $\sigma_M = C \Delta\phi$ mit C der Kapazität, kann man integrieren und erhält

Glg. 2.4.2

$$\gamma \approx \gamma_0 - \frac{1}{2} C (\Delta\phi - \Delta\phi_0)^2$$

Diese Relation ist in Abb. 2.7 dargestellt. Anhand dieser Relation kann man für flüssige Elektroden (wie die Quecksilber-Elektrode) das „potential of zero charge“ finden.

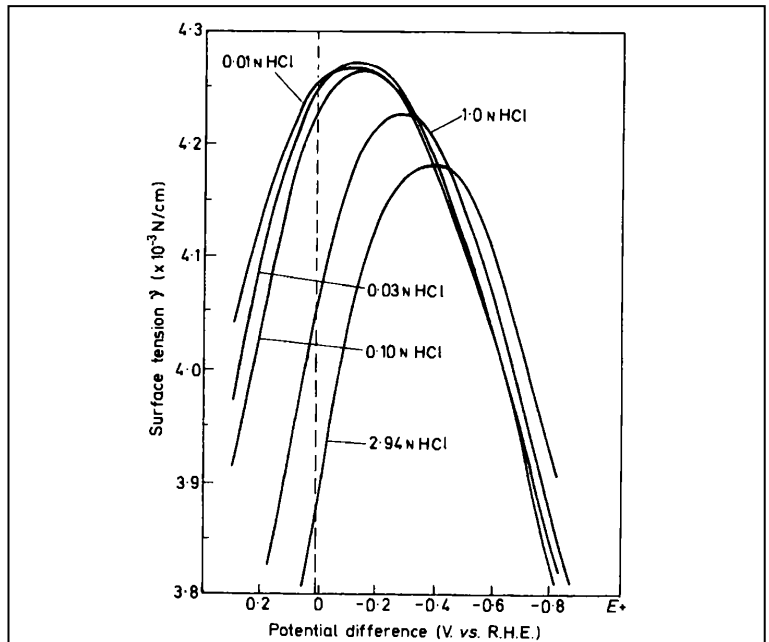


Fig. 20.6 Electrocapillary curves for HCl at various concentrations determined using a reversible hydrogen electrode (R.H.E.) immersed in the same concentration of HCl as that used for the determination (after Bockris and Reddy¹)

Abb. 2.8

Die Grenzflächenspannung von Quecksilber in verschiedenen Salzlösungen

Reprinted from: D.C. Grahame, Chem. Rev. 41 (1947) 441.

Copyright 1947 American Chemical Society.

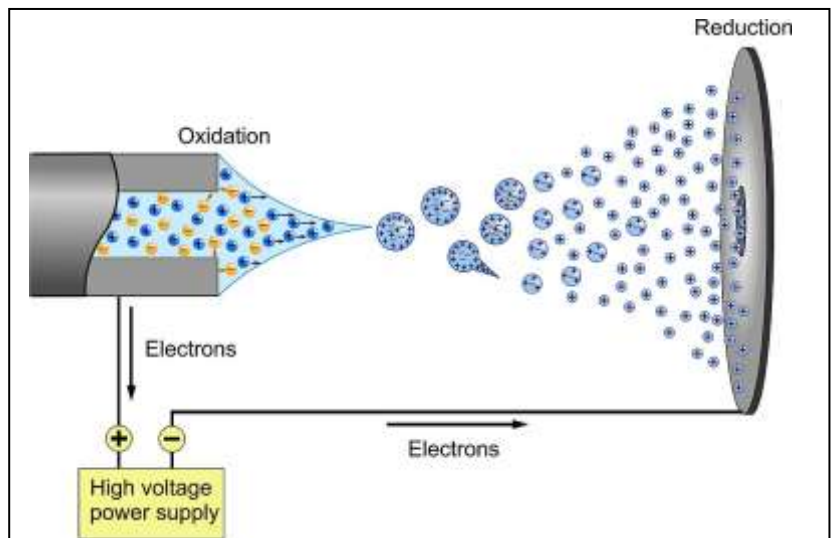


Abb. 2.9

Diagram of electrospray ionization in positive mode: under high voltage, the Taylor cone emits a jet of liquid drops. The solvent from the droplets progressively evaporates, leaving them more and more charged. When the charge exceeds the Rayleigh limit the droplet explosively dissociates, leaving a stream of charged (positive) ions.

en.wikipedia.org/wiki/Electrospray_ionization

Dort ist die Grenzflächenenergie maximal, der Tropfen kommt also einer Kugelgestalt am nächsten.

Bei genügend hoher Aufladung wird γ negativ und die Oberfläche vergrößert sich spontan. Das Ergebnis dieses Prozesses heißt manchmal „Coulomb-Explosion“. Anwendungen der Coulomb-Explosion sind die electro-spray-ionization (ESI, Abb. 2.9) und das electrospinning (Abb. 2.10). Der Prozess des electrowetting ist damit verwandt. Beim electrowetting bleibt man mit der Spannung aber unter der Schwelle für die Coulomb Explosion und manipuliert über die Ladung lediglich Grenzflächenenergie und Kontaktwinkel. Man kann leitfähige Tropfen in einer Ölphase durch eine geschickte Anordnung von Elektroden und Potential-Folgen auf der Oberfläche hin- und her bewegen („droplet-based microfluidics“). Man kann so auch den Tropfenradius verändern und schaltbare optische Linsen erzeugen.

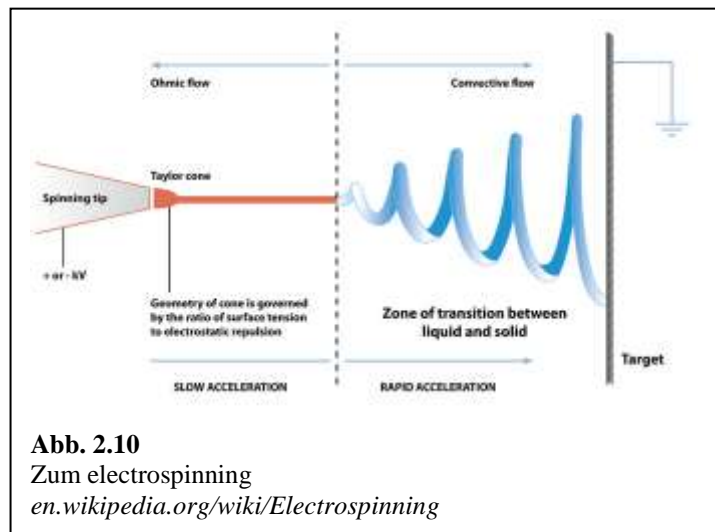


Abb. 2.10
Zum electrospinning
en.wikipedia.org/wiki/Electrospinning

Merke

- Ladungen wandern in leitfähigen Körpern zur Grenzfläche. Sie senken die Grenzflächen Energie.
- Wenn die Grenzflächenenergie negativ wird, kommt es zur Coulomb-Explosion. Anwendungen sind die electro-spray-ionization, das electrospinning und das electrowetting (letzteres ohne Coulomb-Explosion).

2.5 Grenzflächenenergien von Festkörpern

Auch Festkörper haben eine Grenzflächenenergie. Diese ist schwer zu messen, weil Festkörper keine Tropfen bilden. Man kann die Oberfläche eines Festkörpers verändern, aber dabei leistet man stets auch eine elastische Arbeit. Diese elastische Arbeit quantitativ korrekt von der gesamten Arbeit abzuziehen und so die Oberflächenarbeit zu errechnen, ist schwierig.

Festkörper haben in der Regel *hohe* Grenzflächenenergien. Wolfram z.B. hat $\gamma = 4400 \text{ mN/m}$. Dies verwundert nicht, denn Wolfram hat eine enorm hohe innere Kohäsion. Deshalb hat es einen sehr hohen Schmelzpunkt (3422°C). Eine Randbemerkung: Die meisten Polymere haben Grenzflächenenergien ähnlich denen der Flüssigkeiten, obwohl sie aus mechanischer Sicht als Festkörper erscheinen. Dies liegt an der Kettentopologie. Die Kohäsionskräfte *zwischen* den Ketten sind bei Polymeren ähnlich den Kohäsionskräften in Flüssigkeiten.

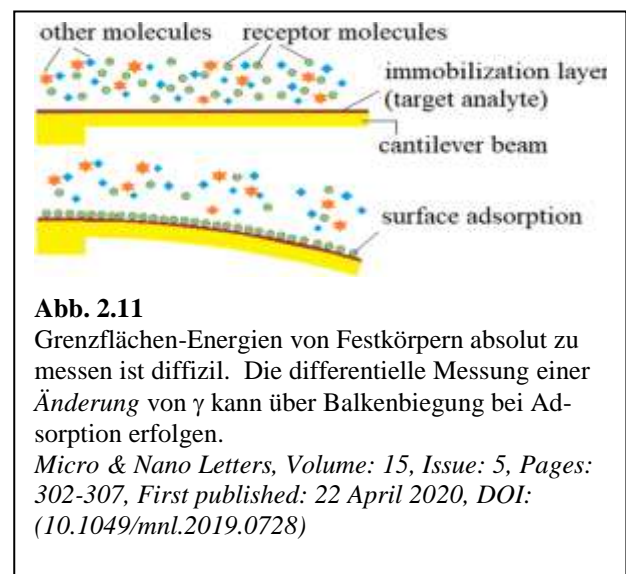


Abb. 2.11
Grenzflächen-Energien von Festkörpern absolut zu messen ist diffizil. Die differentielle Messung einer *Änderung* von γ kann über Balkenbiegung bei Adsorption erfolgen.
Micro & Nano Letters, Volume: 15, Issue: 5, Pages: 302-307, First published: 22 April 2020, DOI: (10.1049/mnl.2019.0728)

Änderungen der Grenzflächenenergie von Festkörpern bei Adsorption lassen sich recht einfach durch die Verbiegung dünner Balken („Cantilever“) verfolgen. Man kann aufbauend auf dieser Verbiegung Sensoren konstruieren. Abb. 2.11 zeigt einen mikromechanisch gefertigten Balken.²⁴

Festkörper können durchaus heterogene Oberflächen haben. Dann ist auch die Oberflächenenergie nicht lateral konstant. Das sieht man sehr einfach daran, dass der Meniskus beim Austauchen aus Wasser nicht glatt bleibt. Er haftet an den Defekten an. Dies ist ein einfacher Test auf Sauberkeit (auch in der industriellen Praxis).

Merke

- Auch Festkörper haben eine Grenzflächenenergie. Sie ist oft hoch ($> 1000 \text{ mN/m}$), weil die innere Kohäsion hoch ist.
- Die Grenzflächenenergie von Festkörpern absolut zu messen, ist schwierig, weil bei einer Änderung der Grenzfläche elastische Arbeit geleistet wird. *Änderungen* der Grenzflächenenergie (z.B. durch hervorgerufen durch Adsorption) können über die Verbiegung von dünnen Balken vermessen werden.
- Festkörper-Grenzflächen sind oft lateral heterogen.

²⁴ Auch „Cantilever“ (deutsch: „Blattfeder“). Typische Dicken der Cantilever liegen im Bereich von wenigen Mikrometern. Cantilever sind Produkte der Mikrosystem-Technik. Sie zählen zu den MEMS-devices (MEMS für micro-electromechanical systems) und sind – auch als Massenprodukte – billig geworden. Im akademischen Bereich liest man die Verbiegung oft mit der sogenannten Licht-Zeiger-Technik aus (also mit einem reflektierten Laserstrahl). In der Technik gilt das als zu kompliziert. Man greift dort meistens auf piezoresistive Elemente auf einer Seite des Cantilevers zurück.

3 Der Kapillardruck

3.1 Motivation

Wir beginnen die Besprechung des Kapillardrucks mit einem Argument, welches sich zwar als falsch erweisen wird, welches aber den Nutzen des Kapillardrucks für Rechnungen aller Art illustriert. Betrachte die in Abb. 3.1 dargestellte Kapillarbrücke. Die Rechnung vereinfacht sich, wenn wir für alle Kapillarbrücken Zylindersymmetrie postulieren. Dies tun wir. Wie man weiß, rufen solche Brücken attraktive Kapillarkräfte hervor. Man könnte versucht sein, die Kraft auszurechnen als

Glg. 3.1.1

$$F_{cap} \stackrel{?}{=} \gamma S$$

S ist der Umfang der Flüssigkeitsbrücke an der schmalsten Stelle. Nochmals: Diese Formel ist *falsch*. Sie widerspricht auch der Erfahrung. Man rechne mit den Werte $S = 1 \text{ cm}$ und $\gamma = 72 \text{ mN/m}$. Es ergibt sich die Kraft als 0.7 mN , entsprechend einem Gewicht von $M = F_{cap}/g = F_{cap}/(9.81 \text{ m/s}^2) \approx 70 \text{ mg}$. Eine Kapillarkraft in dieser Größe würde also niemals ausreichen, um das Gewicht eines Mikroskop-Objektträgers zu tragen. Das Gegenteil ist der Fall. Zwei aneinander haftende, nasse Mikroskop-Objektträger kann man nur durch scherende Bewegung voneinander trennen. Ziehen entlang der Normalen führt zu nichts.

Um den Fehler in Glg. 3.1.1 zu identifizieren, errechnen wir die Kraft als die Ableitung der Arbeit nach dem Weg:

$$F_{cap} = \left(\frac{dW}{dL} \right)_V$$

An dieser Stelle kommt die alte Weisheit zum Tragen, dass man bei Ableitungen dieser Art immer angeben muss, welche Größen konstant gehalten werden. (Man erinnere sich an den Unterschied zwischen den spezifischen Wärmen bei konstantem Druck und konstantem Volumen, c_p und c_v .) Glg. 3.1.1 wäre korrekt, wenn beim Vorgang des Auseinanderziehens der Umfang des Wassertropfens an der schmalsten Stelle konstant bliebe. *Konstant bleibt aber im Gegenteil das Volumen des Tropfens.*²⁵ Deshalb schnürt sich der Tropfen an der schmalsten Stelle ein (Abb. 3.2). Der Umfang sinkt und die Oberfläche A nimmt in schneller zu, als das bei konstantem Umfang der Fall wäre.

Es ist etwas mühsam aber gleichwohl instruktiv, dieses Argument auf mathematischer Ebene durchzuführen. Das Argument verdeutlicht den inneren Zusammenhang zwischen dem Oberflächen-Volumen-Verhältnis und

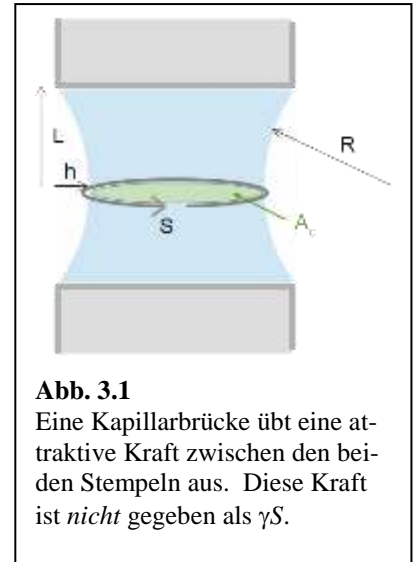


Abb. 3.1
Eine Kapillarbrücke übt eine attraktive Kraft zwischen den beiden Stempeln aus. Diese Kraft ist *nicht* gegeben als γS .

Glg. 3.1.2

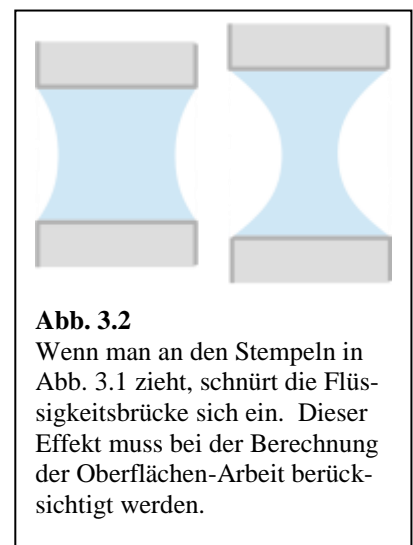


Abb. 3.2
Wenn man an den Stempeln in Abb. 3.1 zieht, schnürt die Flüssigkeitsbrücke sich ein. Dieser Effekt muss bei der Berechnung der Oberflächen-Arbeit berücksichtigt werden.

²⁵ Die Möglichkeit einer Verdampfung oder Rekondensation von Flüssigkeit (Abschnitt 4.1) bleibt bei diesem Argument außen vor.

dem Kapillardruck. Wenn man bei einer Ableitung zwischen zwei verschiedenen konstant gehaltenen „dritten“ Größen wechselt muss man umrechnen gemäß

Glg. 3.1.3

$$\left(\frac{df}{dx}\right)_z = \left(\frac{df}{dx}\right)_y + \left(\frac{df}{dy}\right)_x \left(\frac{dy}{dx}\right)_z$$

Denn Sinn dieser Formel kann man sich anhand der zeitlichen Entwicklung der Temperatur auf einem bewegten Schiff klarmachen. Zu dieser Zeitableitung gibt es zwei Beiträge. Zunächst wird es im Laufe eines Vormittags in der Regel wärmer. Dies ist die explizite Zeitabhängigkeit der Temperatur. Weiterhin bewegt sich das Schiff. Falls es nach Süden fährt, gibt es zum Temperaturanstieg an Bord einen Beitrag, der von der Änderung der Temperatur mit dem Breitengrad herrührt. Sei mit x die ortsgebundene Koordinate und mit x' mitbewegte Koordinate gemeint. Was den Passagier interessiert, ist die Zeitableitung der Temperatur bei konstantem x' . Es ist diese zeitliche Ableitung von T gegeben durch die Summe der explizite Ableitung von T nach t und der Raumableitung von T multipliziert mit der Geschwindigkeit des Schiffs, v :

Glg. 3.1.4

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_{x'} = \left(\frac{dT}{dt}\right)_x + \left(\frac{dT}{dx}\right)_t v = \left(\frac{dT}{dt}\right)_x + \left(\frac{dT}{dx}\right)_t \left(\frac{dx}{dt}\right)_{x'}$$

Angewandt auf das Problem der Kapillarkraft ergibt sich

Glg. 3.1.5

$$\gamma \left(\frac{dA}{dL}\right)_S = \gamma \left[\left(\frac{dA}{dL}\right)_V + \left(\frac{dA}{dV}\right)_L \left(\frac{dV}{dL}\right)_S \right]$$

Wir stellen um

Glg. 3.1.6

$$F_{cap} = \gamma \left(\frac{dA}{dL}\right)_V = \gamma \left(\frac{dA}{dL}\right)_S - \gamma \left(\frac{dA}{dV}\right)_L \left(\frac{dV}{dL}\right)_S = \gamma S - \gamma \left(\frac{dA}{dV}\right)_L A_c$$

Den Korrekturterm ganz rechts müssen wir interpretieren. Die Größe $(dV/dL)_S$ ist gerade die Fläche der Kapillarbrücke an der schmalsten Stelle (an der „Taille“).²⁶ Wir nennen sie A_c (siehe auch Abb. 3.1). Die Größe $(dA/dV)_L$ hat die Dimension einer inversen Länge. An dieser Stelle müssen die „mittlere Krümmung“ κ sowie die „Hauptkrümmungen“ R_1 und R_2 vom Himmel fallen. Es gilt

Glg. 3.1.7

$$\left(\frac{dA}{dV}\right)_L = \kappa = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$$

²⁶ Dieses Argument ist in dieser Form nur für Kapillarbrücken mit Zylindersymmetrie anwendbar. Sonst muss man schreiben $\vec{F}_{cap} = \gamma \int_S \hat{n}_S dS - \Delta p \int_A \hat{n}_A dA$. Dann sind beliebige (auch gekrümmte) Querschnitts-Flächen erlaubt. S ist der Rand der Fläche. \hat{n}_S ist ein Einheitsvektor in der Flüssig-Luft-Grenzfläche senkrecht zu S . \hat{n}_A ist ein Einheitsvektor senkrecht zu dem betreffenden Segment der Querschnittsfläche.

Auf gekrümmten Oberflächen kann man lokal immer Linien finden, welche keine Krümmung *in* der betreffenden Ebene haben. Dies sind die Geodäten. Die Geodäten sind gleichzeitig stets die kürzesten Verbindungen zwischen zwei Punkten. Die Geodäten haben aber eine Krümmung *senkrecht* zur Oberfläche. An einem beliebigen Punkt auf der Oberfläche gibt es stets ein Schar von Geodäten, die durch diesen Punkt verlaufen. Am Nordpol wären dies z.B. die Längengrade. Unter diesen Geodäten befindet sich stets eine mit einer maximalen und eine mit einer minimalen Krümmung. Das ist natürlich nicht der Fall, wenn alle Krümmungen gleich groß sind. Es ist nicht der Fall am Nordpol. Es ist aber der Fall am Äquator, weil die Erde leicht abgeplattet ist. Die betreffenden beiden Geodäten sind dort der Äquator (mit der kleineren Krümmung, will sagen, dem größeren Krümmungsradius) und der Längengrad (mit der größeren Krümmung). Die beiden Geodäten mit maximaler und mit minimaler Krümmung stehen senkrecht aufeinander. $1/R_1$ und $1/R_2$ (die „Hauptkrümmungen“) sind die maximale und die minimale Krümmung. (Die beiden Hauptkrümmungen können entgegengesetztes Vorzeichen haben, s. Abb. 3.4.)

Mit den oben besprochen Ersetzungen wird aus Glg. 3.1.6 die Gleichung

Glg. 3.1.8

$$F_{cap} = \gamma \left(\frac{dA}{dL} \right)_V = \gamma S - \gamma \left(\frac{dA}{dV} \right)_L A_c = \gamma S - \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) A_c$$

Die Größe $\gamma(1/R_1 + 1/R_2)$ hat die Dimension eines Drucks. Sie *ist* ein Druck. Wenn die Kapillarbrücke aus einem kompressiblen Medium besteht, kommt es unter dem Kapillardruck zu einer leichten Expansion bzw. Kontraktion. Diese ist besonders dann bedeutend, wenn die Brücke aus einem Gasraum in einer flüssigen Umgebung besteht. Für den Kapillardruck verwenden wir das Symbol Δp und schreiben

Glg. 3.1.9

$$F_{cap} = \gamma \left(\frac{dA}{dL} \right)_V = \gamma \left(\frac{dA}{dL} \right)_S - \gamma \left(\frac{dA}{dV} \right)_L \left(\frac{dV}{dL} \right)_S = \gamma S - \Delta p A_c$$

Achten Sie auf das Vorzeichen: Δp ist für die meisten Kapillarbrücken negativ, weil die beiden Hauptkrümmungen entgegengesetztes Vorzeichen haben.

Des Rätsels Lösung ist also der Kapillardruck.

Übungsaufgabe: Betrachten Sie einen halbkugelförmigen Tropfen auf einem planaren Substrat. Nachdem es sich um einen Tropfen handelt (statt einer Kapillarbrücke) ist die Kapillarkraft, welche der Tropfen auf das Substrat ausübt, gleich null. (Die Schwerkraft wird vernachlässigt.) Für den Tropfen ist $R_1 = R_2 = r$ mit r dem Tropfenradius. Zeigen Sie, dass für diese Geometrie die Kapillarkraft gemäß Glg. 3.1.9 in der Tat verschwindet. (Welche Fläche muss für A_c eingesetzt werden? Die der Halbkugelschale? Oder die der benetzten Oberfläche?)

Für makroskopische Geometrien ist der Beitrag des Kapillardrucks (gegeben als $-\Delta p A_c$) zur Kapillarkraft in der Regel wesentlich größer als der Beitrag γS . Um dies einzusehen benötigt man einen Vorgriff auf Abschnitt 4.3. Der Krümmungsradius der Wasser/Luft Grenzfläche an den Ecken von Ritzen und Spalten ergibt sich meist als eine Konsequenz eines Verdampfungs-/Rekondensations-Gleichgewichts (welches wir bisher noch nicht behandelt haben). Der Krümmungsradius ist dann in etwa der „Kelvin-Radius“ r_K und liegt in der Größenordnung von einigen Nanometern. Der Term $-\Delta p A_c$ wird dann in etwa zu $-\gamma A_c / r_K$. Immer dann, wenn gilt $A_c \gg r_K^2$, ist dieser Term größer als γS .

Merke

– Die Kraft, welche eine Kapillar-Brücke ausübt, ist *nicht* gegeben als Oberflächenspannung \times Umfang.

3.2 Die Laplace-Gleichung

Im letzten Kapitel trat ein Term von der Form $\gamma \, dA/dV$ auf und es wurde behauptet, dies sei der *Kapillardruck*. Dem Kapillardruck wenden wir uns nun erneut zu. Zu seiner Berechnung betrachten wir im Folgenden eine fluide Kugel (einen Tropfen oder ein Blase) und nutzen den Umstand, dass die Freie Enthalpie G im Gleichgewicht minimal ist (Abb. 3.3). Sei der Radius der Kugel so, dass G minimal ist. Ändere den Radius der Kugel aus der Minimum-Position heraus um den kleinen Wert dr . Dabei werden zwei verschiedene Formen der Arbeit geleistet, nämlich eine Volumen-Arbeit, gegeben als $-\Delta p dV_{drop}$ (Δp die Differenz der Drücke, definiert als $p_{innen} - p_{außen}$ und V_{drop} das Volumen des Tropfens, nicht zu verwechseln mit dem Volumen des Gesamt-Systems) sowie weiterhin die Oberflächenarbeit, gegeben als γdA_{drop} (mit A_{drop} der Oberfläche des Tropfens). Da sowohl V_{drop} als auch A_{drop} von r abhängen, muss nachdifferenziert werden. Nachdem G_{tot} minimal ist, ist $dG_{tot}/dr = 0$. Die Summe beider Arbeiten muss null ergeben:

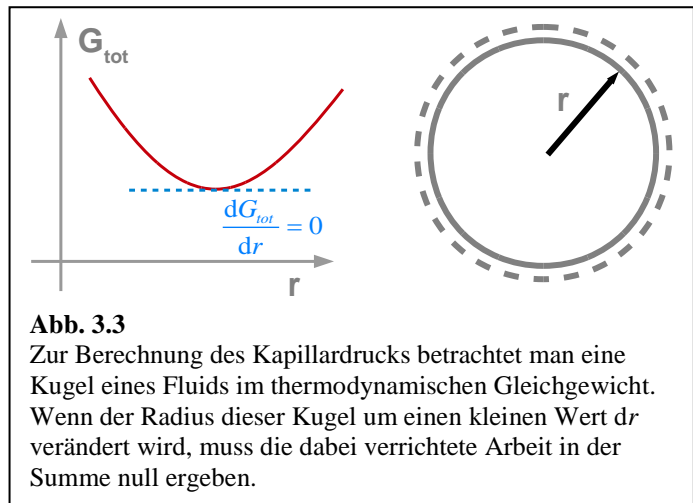


Abb. 3.3
Zur Berechnung des Kapillardrucks betrachtet man eine Kugel eines Fluids im thermodynamischen Gleichgewicht. Wenn der Radius dieser Kugel um einen kleinen Wert dr verändert wird, muss die dabei verrichtete Arbeit in der Summe null ergeben.

$$0 = \frac{dG_{tot}}{dr} = \frac{dG_{tot}}{dV_{drop}} \frac{dV_{drop}}{dr} + \frac{dG_{tot}}{dA_{drop}} \frac{dA_{drop}}{dr} = -\Delta p \frac{dV_{drop}}{dr} + \gamma \frac{dA_{drop}}{dr} = 0$$

Glg. 3.2.1

Wir setzen die Formeln für Volumen und Oberfläche ein:

$$-\Delta p \frac{d}{dr} \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \right) + \gamma \frac{d}{dr} (4\pi r^2) = 0$$

Glg. 3.2.2

Ausführen der Differentiation ergibt

$$-\Delta p \, 4\pi r^2 + 8\pi\gamma r = 0$$

Glg. 3.2.3

und

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{r}$$

Glg. 3.2.4

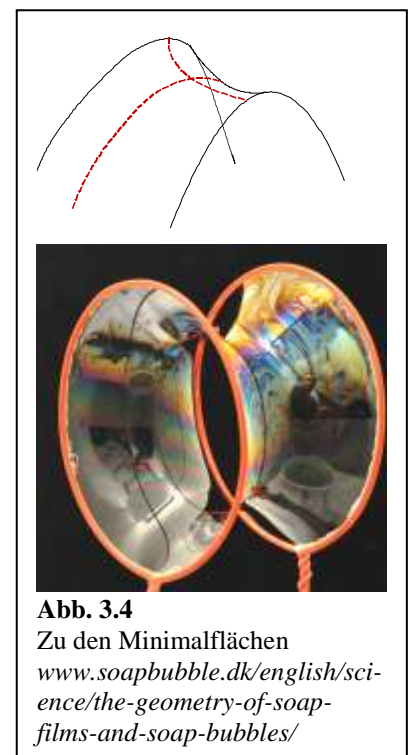


Abb. 3.4
Zu den Minimalflächen
www.soapbubble.dk/english/science/the-geometry-of-soap-films-and-soap-bubbles/

Dies ist die *Laplace-Gleichung*. Δp ist der *Kapillardruck* (auch: „Laplace-Druck“²⁷).

Die Rechnung, die zu Glg. 3.2.4 führte, wurden für eine Kugel durchgeführt. Für einen langen Zylinder ($L \gg r_{cyl}$) würde gelten $V_{cyl} = \pi r_{cyl}^2 L$ und $A_{cyl} = 2\pi r_{cyl} L$. Eingesetzt würde man finden $\Delta p = \gamma / r_{cyl}$.

Glg. 3.2.1 kann man umstellen als

$$\Delta p = \gamma \frac{dA_{drop}}{dV_{drop}}$$

Glg. 3.2.5

Dies stellt die Verbindung zu Glg. 3.1.8 her. Für beliebig geformte Grenzflächen wird aus $\gamma (dA_{drop}/dV_{drop})$ die Formel

$$\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

Glg. 3.2.6

R_1 und R_2 sind die Hauptkrümmungen. Im hydrostatischen Gleichgewicht (Schwerkraft vernachlässigt) ist die mittlere Krümmung überall gleich groß. Der Wert ist gleich dA_{drop}/dV_{drop} (siehe Glg. 3.2.5), wobei die Ableitung bei gepinnter 3-Phasen-Grenzlinie erfolgt. Ein Tropfen hat zwei verschiedene Hauptkrümmungen, wenn er sich auf einer rauen Oberfläche befindet und die 3-Phasen-Grenzlinie eine komplizierte Gestalt hat.

Glg. 3.2.6 hat die interessante Konsequenz, dass der Kapillardruck verschwinden kann auch dann, wenn die betreffende Oberfläche nicht planar ist. Für diese speziellen Oberflächen zeigen die beiden Hauptkrümmungen in entgegengesetzte Richtungen. Abb. 3.4 zeigt ein Beispiel. Man kann solche *Minimalflächen* selbst erzeugen, indem man eine Schleife aus einem benetzbaren Draht in eine Seifenlauge taucht und so wieder herauszieht, dass eine Seifenlamelle haften bleibt. Der Kapillardruck ist null, weil auf beiden Seiten der Lamelle Atmosphärendruck herrscht. Die Flächen mit verschwindender mittlerer Krümmung sind die kleinsten möglichen Flächen, welche durch den betreffenden Rand begrenzt werden (daher der Name „Minimalfläche“). Dass die Minimalflächen überall verschwindende mittlere Krümmung haben ($1/R_1 + 1/R_2 = 0$), wird in der Differentialgeometrie mit einem gewissen Aufwand bewiesen. Wenn man die Laplace-Gleichung in der Form von Glg. 3.2.6 akzeptiert hat, ist dieser Sachverhalt unmittelbar plausibel.

Der Kapillardruck kann in kondensierter Materie dazu führen, dass der lokale hydrostatische Druck negativ ist. (Im Vakuum oder in Gasen ist das unmöglich.) Betrachte dazu die in Abb. 3.7 dargestellte Situation. In einer Kerbe eines Festkörpers befindet sich eine Flüssigkeit. Die Festkörper werde von der Flüssigkeit benetzt. Der Kapillardruck ist für diesen Fall ein Unterdruck in der Flüssigkeit. Wenn der Kapillardruck größer ist als der außen anliegende Luftdruck, herrscht in der Flüssigkeit ein negativer Druck. Diese ist Konsequenz der Kohäsionskräfte und der starren Wand.

²⁷ Eine Meinung zur Terminologie: Wenn man für die Benennung einer Größe oder eines Sachverhalt eine Wahl hat zwischen einem Terminus aufbauend auf dem Namen des Entdeckers (hier: Laplace-Druck) oder einem sprechenden Terminus (hier: Kapillardruck), ist der sprechende Terminus der günstigere. Das ist besonders dann der Fall, wenn der betreffende Forscher es vermocht hat, seinen Namen mit mehreren verschiedenen Phänomenen zu verbinden. Ganz allgemein: Sprechende Termini sind gute Termini.

Ein negativer Kapillardruck entsteht oft an der Oberfläche von nassen porösen Medien. Er kann den Transport von Wasser zur Oberfläche treiben (Abschnitt 10.2). Ein negativer Kapillardruck erklärt auch, warum Hydrogele in zu 100% gesättigter Luft oft weniger stark aufquellen als in Wasser. Der letztere Sachverhalt führt manchmal den Namen „Schröder-Paradox“.

Achtung: Wenn in porösen Medien ein stoffliches Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit und Dampf besteht, richtet sich der Kapillardruck nach der relativen Luftfeuchte, weil die Kapillarkondensation (statt der Geometrie und einer festen Flüssigkeitsmenge, Abschnitt 4) den Krümmungsradius festlegt.

Wir schätzen die Größenordnung des Kapillardrucks für Nanotropfen und Nanoblasen ab. Sei $\gamma = 50 \text{ mN/m}$ und sei der Radius $r = 10 \text{ nm}$. Einsetzen in Glg. 3.2.4 führt zu $\Delta p \approx 10^7 \text{ Pa} = 100 \text{ bar}$. Der Druck ist also erheblich. Er ist so erheblich, dass Nanoblasen schwer mechanisch zu stabilisieren sind. Wenn keine besonderen Maßnahmen getroffen werden (eine metallische Matrix oder eine Grenzflächenenergie nahe bei null) kollabieren sie. Nanoschäume mit sphärischen Blasen sind aus materialtechnischer Sicht eine gewisse Herausforderung.²⁸ Solch große Drücke treten aber nur auf, wenn die Tropfen oder Blasen in der Tat von nanoskopischer Dimension sind. Der Kapillardruck eines Tropfens von Wasser auf einer Autoscheibe (sei der Radius 1 mm), ist nur 10^{-3} bar . Es gibt also eine *Größenabhängigkeit*. Der Kapillardruck ist nur auf kleinen Skalen von Bedeutung. Ein anderes Beispiel: Eine Luftblase in einer Vene ($r \approx 10 \mu\text{m}$) kommt einem Pfropfen gleich. Makroskopische Blasen sind viel weniger rigide.



Abb. 3.5
Der Druck innerhalb der Flüssigkeit (dunkelblau) kann negativ sein, wenn sie sich in einer Spalte oder Pore befindet, die von einem Festkörper gebildet wird und wenn der Meniskus konkav ist.

Wenn der Kapillardruck in Konkurrenz zu einem anderen Druck steht, entsteht aus der Größenabhängigkeit des Kapillardrucks und des konkurrierenden Drucks eine charakteristische Länge, die sogenannte *Kapillarlänge*. Betrachte einen Tropfen, der auf einer Platte sitzt (Abb. 3.5). Er könnte auch hängen (Abb. 3.6) oder seitlich an einer vertikalen Fläche anhaften (wie die Regentropfen an einer Scheibe). Aber welcher Tropfengröße wird die Schwerkraft die Tropfenform merklich beeinflussen? Von den Tropfen an der Scheibe weiß man, dass diese Tropfengröße in etwa 1 mm ist. Dies kann man begründen, indem man fordert, dass der Kapillardruck und der gravitative Druck in etwa gleich groß seien:

$$\frac{2\gamma}{r} \approx \rho gh$$

Glg. 3.2.7

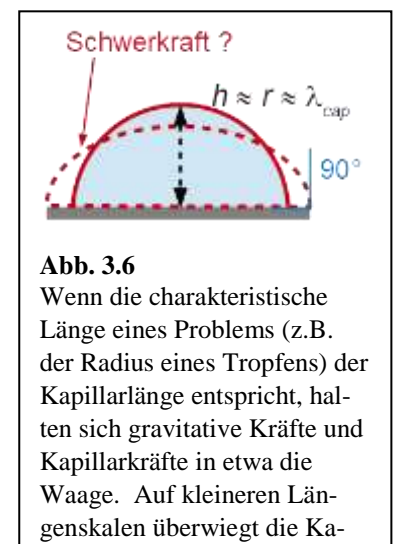


Abb. 3.6
Wenn die charakteristische Länge eines Problems (z.B. der Radius eines Tropfens) der Kapillarlänge entspricht, halten sich gravitative Kräfte und Kapillarkräfte in etwa die Waage. Auf kleineren Längenskalen überwiegt die Ka-

$g = 9.81 \text{ m/s}^2$ ist die Erdbeschleunigungskonstante und h ist die Größe des Tropfens. Wir vermuten $h \approx r$ und nennen diese Länge λ_c (die Kapillarlänge). Auflösen nach λ_c ergibt

²⁸ Es gibt auch Schäume, bei welchen die Blasen nur durch Lamellen voneinander getrennt sind.

$$\lambda_c \approx \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}$$

Ein Faktor 2 wurde unterschlagen. Für Wasser ist $\lambda_c \approx 2$ mm. (Bisweilen wird der Faktor 2 auch nicht unterschlagen. Dann hat die Kapillarlänge einen leicht anderen Wert.) Wenn die Tropfengröße fest ist, bezeichnet man den Quotienten aus Gravitationsenergie und Oberflächenenergie bisweilen als die „Bond-Zahl“.²⁹ Tropfen, welche größer sind als die Kapillarlänge, haben eine Bond-Zahl größer als 1.

Die Kapillarlänge liegt einer recht genauen und deshalb auch weit verbreiteten Methode zur Bestimmung der Grenzflächenenergie zugrunde. Dies ist die *pendant-drop-Methode* (Abb. 3.6). Es wird die Kontur eines hängenden Tropfens von einer Kamera erfasst und von einem Computer analysiert. Wenn die Tropfengröße vergleichbar mit der Kapillarlänge ist, kann man aus der Kontur die Oberflächenspannung ableiten. Je tiefer der Tropfen hängt, desto kleiner ist die Grenzflächenspannung.

Charakteristische Längen ähnlich der Kapillarlänge (und oft ebenfalls „Kapillarlänge“ genannt) werden auch in anderen Zusammenhängen benutzt. Es steht dann stets der Kapillardruck in Konkurrenz zu einem anderen Druck. Ein Beispiel ist die scherende Zerkleinerung von Emulsions-Tropfen.³⁰ Dabei steht die Kapillarität in Konkurrenz zu der von der Viskosität des umgebenden Mediums hervorgerufen Scherspannung. Über Einzelheiten gehen wir hinweg. Je kleiner der Tropfen, desto schwieriger ein Aufbrechen des Tropfens im Scherfeld. Eine praktische Untergrenze liegt im Bereich von $r \approx 50$ nm.³¹

Bisweilen wird eine solche Konkurrenz auch über eine *Kapillanzahl* (Ca) quantifiziert. Betrachte erneut die Zerkleinerung von Tropfen im Scherfeld. Die Kapillanzahl ist definiert über den Quotienten von viskosem Stress, σ_{vis} , und Kapillardruck, Δp_{cap} :

$$Ca = \frac{\sigma_{vis}}{\Delta p_{cap}} = \frac{\eta \dot{\gamma}}{\frac{2\gamma}{r}} \approx \frac{\eta \dot{\gamma} r}{\gamma} = \frac{\eta v}{\gamma}$$

η ist die Viskosität³² und $\dot{\gamma}$ ist die Scherrate. v ist eine charakteristische Geschwindigkeit (hier eingeführt, um Anschluss an die Literatur zu gewinnen). Wenn die Kapillanzahl groß ist, kann der Tropfen im Scherfeld zerteilt werden.

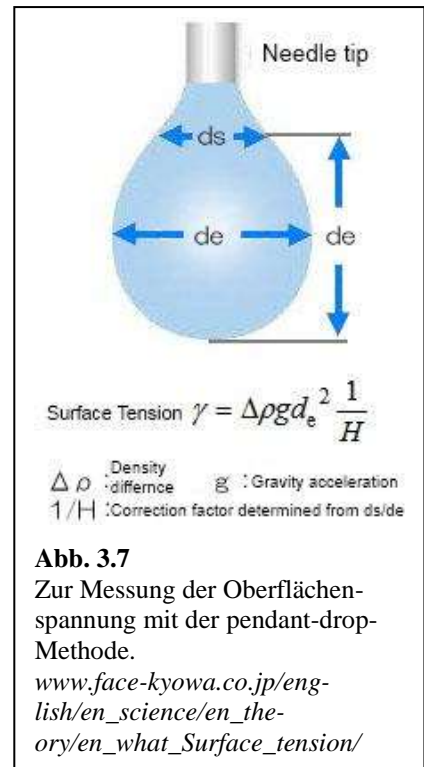


Abb. 3.7

Zur Messung der Oberflächenspannung mit der pendant-drop-Methode.

www.face-kyowa.co.jp/english/en_science/en_theory/en_what_Surface_tension/

²⁹ Es gibt weitere, leicht verschiedene Definitionen der Bond-Zahl.

³⁰ Eine Emulsion ist eine Vermischung zweier Flüssigkeiten, die nicht „molekular dispers“ vorliegen.

³¹ In diesem Bereich muss man immer sorgfältig im Auge behalten, ob für die Angabe der Tropfengröße der Radius oder der Durchmesser benutzt wird.

Beim Mahlen von Feststoffen zur Herstellung von Pulvern gibt es einen ähnlichen minimalen Korndurchmesser. Die Gründe sind ähnlich, obwohl es sich um Festkörper handelt. Ein Unterschied: Sehr feinkörnige Pulver versintern oft getrieben durch die Grenzflächenenergie (statt, wie sonst, getrieben durch einen äußeren Druck.)

³² Für eine exakte Behandlung muss man berücksichtigen, dass der Tropfen und das umgebende Fluid im Allgemeinen verschiedene Viskosität haben.

Es gibt andere Definitionen der Kapillarzahl für andere Situationen. Die Oberflächenspannung steht stets im Nenner. Wenn die Kapillarzahl groß ist, ist die Kapillarkraft klein im Vergleich zu den konkurrierenden Kräften.

Merke

- Für Kugeln ist der Kapillardruck gegeben als $\Delta p = 2\gamma/r$.
- Der Kapillardruck ist erheblich, wenn die lokalen Krümmungsradien klein sind.

3.3 Konsequenzen des Kapillardrucks

Die Konsequenzen der Kapillardrucks sind mannigfaltig. Wir beschränken uns auf einige Beispiele:

- Die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten kann mit der Blasendruckmethode bestimmt werden (Abb. 3.8). Dabei muss die Stirnseite der Kapillare so ausgeführt sein, dass die Drei-Phasen-Grenzlinie an der Außenkante anhaftet (vergleiche auch Abb. 2.3). Wenn man von der Situation in Abb. 3.8 links ausgeht und Luft durch die Kapillare drückt, *sinkt* zunächst der Krümmungsradius. Diese Situation ist stabil, denn der Druck steigt mit steigendem Blasenvolumen. Dies ändert sich, wenn der Krümmungsradius größer wird als der Radius der Stirnfläche. Dann sinkt der Druck mit steigendem Blasenvolumen und es kommt zu einer *Instabilität*. Die Blase reißt ab. Der maximale Druck ist gegeben als $p_{max} = 2\gamma/r_s$ mit r_s dem Radius der Stirnfläche. Aus p_{max} bestimmt man die Grenzflächenspannung.
- Kapillarbrücken in Verbindung mit negativem Kapillardruck führen zur *Kapillar-Adhäsion*. Dies kennt man z.B. von den Sandhaufen. Manche Tiere sezernieren beim Laufen auf glatten Oberflächen eine Flüssigkeit, welche Haftung herbeiführt („wet adhesion“).
- Attraktive Kapillarkräfte erzeugen eine Zugspannung, wenn poröse Medien trocknen. Dies kann zur Rissbildung führen. Filigrane Strukturen kollabieren oft beim Trocknen. (Man kann aber einen Umweg über die überkritische Phase des Fluids gehen.) Ein negativer Kapillardruck kompaktifiziert trocknende Latex-Filme.
- In hydrophilen Röhren kommt es zum *Kapillar-Anstieg* (Abb. 3.9). Gleichsetzen von Kapillardruck und Schweredruck ($2\gamma/r = \rho gh$) führt zu der Formel

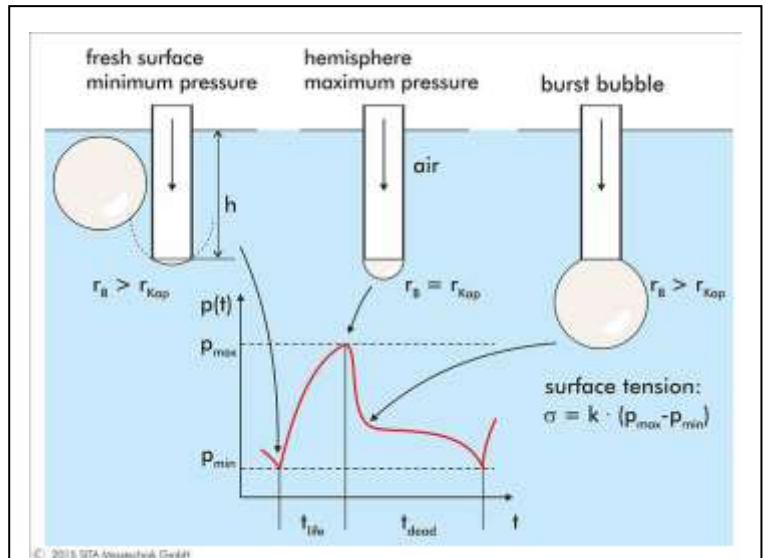


Abb. 3.8
Zur Blasendruck-Methode
commons.wikimedia.org/wiki/File:Bubble_pressure_method_-_surface_tension.jpg

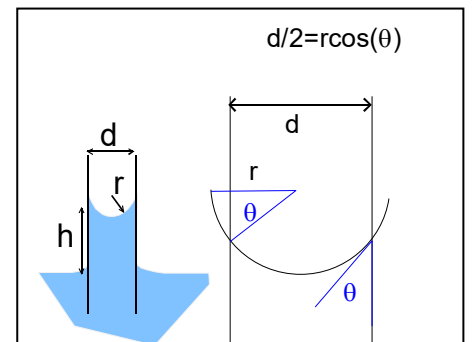


Abb. 3.9
Wenn der Kontaktwinkel in einer Kapillare klein ist, steigt das Wasser in der Kapillare hoch.

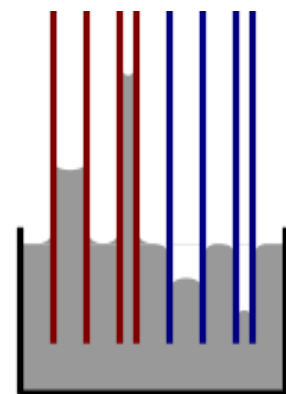


Abb. 3.10
Die Steighöhe hängt vom Radius der Kapillare ab. Hydrophobe Oberflächen führen für Wasser zur Kapillar-Depression.

Glg. 3.3.1

$$h = \frac{2\gamma}{r \rho g}$$

Hier wurde angenommen, dass der Kontaktwinkel null ist. Bei endlichem Kontaktwinkel muss der Radius r ersetzt werden durch die Größe $r/\cos \theta$ (rechts in Abb. 3.9). Mit den Zahlenwerte von Wasser ($\rho = 10^3 \text{ kg/m}^3$, $g = 9.81 \text{ m/s}^2$, $\gamma = 72 \cdot 10^{-3} \text{ J/m}^2$), einem Kontaktwinkel von 0° und einem Radius der Kapillare von $1 \mu\text{m}$ gelangt man zu einer Steighöhe von 14 m. Dies entspricht ungefähr der Höhe von Bäumen. Bäume benutzen die Kapillarkraft als Pumpe für den Transport von Flüssigkeiten. Beachten sie, dass der Radius der Kapillaren nur am Ende klein sein muss. Im Stamm können die Kapillaren größer sein. Das ist günstig für den Strömungswiderstand.

- Kapillardruck treibt den Transport von Flüssigkeiten in porösen Medien. Das ist z.B. wichtig beim Drucken auf Papier („imbibition“), bei Kerzen („wicking“ von englisch „wick“ für „Docht“), oder auch in der Landwirtschaft und Ökologie (Ausbringen von Flüssigkeiten auf einem Erdboden). Man kennt diese Vorgänge auch von dem Aufsaugen von Kaffee durch ein Stück Zucker. Auch beim „lateral flow device“ (ein „Assay“, bekanntestes Beispiel ist der Schwangerschafts-Teststreifen) treiben Kapillarkräfte den Transport.

Die einfachste Gleichung zur Beschreibung der Imbibition ist die Lucas-Washburn-Gleichung:

Glg. 3.3.2

$$x(t) = \sqrt{\frac{\gamma r \cos \theta}{2\eta} t}$$

Zum Beweis setzt man Kapillardruck und Strömungsdruck gleich. Diese sind gegeben als:

Glg. 3.3.3

$$\text{I: } \Delta p_{stream} = \frac{8}{r^2} \eta x(t) \frac{dx}{dt} \quad \text{II: } \Delta p_{cap} = \frac{2\gamma \cos \theta}{r}$$

Gleichung I ist das Gesetz von Hagen-Poiseuille. x ist die Länge, bis zu der die betreffende Kapillare gefüllt ist. dx/dt ist die Strömungsgeschwindigkeit. Man setzt an $\Delta p_{stream} = \Delta p_{cap}$, trennt die Variablen, und integriert:

Glg. 3.3.4

$$\int_0^x \tilde{x} d\tilde{x} = \int_0^t \frac{\gamma r \cos \theta}{4\eta} d\tilde{t}$$

Die Tilden wurden eingeführt, damit die Integrationsvariablen anders heißen als die Integrationsgrenzen. Man findet

Glg. 3.3.5

$$\frac{1}{2} x^2 = \frac{\gamma r \cos \theta}{4\eta} t$$

Auflösen nach x beweist die Lucas-Washburn-Gleichung (Glg. 3.3.2). Glg. 3.3.2 beschreibt den Transport in einer Kapillaren. Für Porensysteme gibt es eine ganze Reihe von Erweiterungen und Komplikationen.

Eine Randbemerkung: x skaliert hier wie $t^{1/2}$, so wie bei der Diffusion auch. Es handelt sich hier aber *nicht* um eine Diffusion im Sinne der Brown'schen Bewegung.

Eine Feinheit: Gemäß der Lucas-Washburn Gleichung füllen sich die großen Poren zuerst. *Später* fließt die Flüssigkeit in die kleinen Poren, denn dort ist der negative Kapillardruck größer.

Merke

- Bei der pendant-drop Methode macht man sich eine Konkurrenz zwischen Kapillar-Druck und Schwerkraft zunutze, um die Oberflächenspannung zu bestimmen.
- Der Kapillardruck führt zur Kapillar-Adhäsion.
- Der Kapillardruck führt zum Kapillar-Anstieg. Dieser treibt den Flüssigkeitstransport in Bäumen.
- Kapillardruck treibt oft den Flüssigkeits-Transport in porösen Medien.

3.4 Kapillare Instabilitäten

Betrachte ein Rohr mit einem Ventil, auf welchem auf beiden Seiten Seifenblasen sitzen (Abb. 3.11). Sei der Radius der Blase links (r_L) kleiner als der Radius der Blase rechts (r_R). Wenn man das Ventil öffnen, wird die kleine Blase kleiner und die große Blase größer. Die Situation ist *instabil*.

An dieser Stelle wird oft mit dem Kapillardruck argumentiert. Weil der Kapillardruck links größer ist als rechts, schrumpft die linke Blase. Die Instabilität kann man aber auch verstehen, wenn man von der Veränderung der gesamten Oberfläche ausgeht. Für die in Abb. 3.11 gezeigte Situation sinkt die Summe der Oberflächen beider Kugeln, wenn die Summe der Volumina konstant bleibt und die kleinere Kugel ihr Material an die größere abgibt. Nutze zunächst das konstante Volumen aus:

Glg. 3.4.1

$$\frac{4\pi}{3}(r_A^3 + r_B^3) = const \Rightarrow r_A^2 dr_A = -r_B^2 dr_B$$

Berechne die Änderung der Oberfläche als

$$\begin{aligned} dA &= 4\pi(d(r_A^2) + d(r_B^2)) = 8\pi(r_A dr_A + r_B dr_B) \\ &= 8\pi\left(r_A dr_A - r_B \frac{r_A^2}{r_B^2} dr_A\right) = 8\pi r_A dr_A \left(1 - \frac{r_A}{r_B}\right) < 0 \text{ falls } r_A > r_B \end{aligned}$$

Eine ähnliche Situation ergibt sich auch für flüssige Zylinder (Abb. 3.12). Wenn – z.B. durch thermische Fluktuation – sich der Zylinder an einer bestimmten Stelle verjüngt, ist dort der Kapillardruck erhöht und die Grenzflächenspannung verdrängt die Flüssigkeit aus diesem Bereich, solange bis der Zylinder zu Tropfen zerfallen ist. Dies ist die *Rayleigh-Instabilität*. Ein implizite Annahme in diesem Argument ist, dass die Krümmung der Oberfläche entlang der Achse geringer ist als quer zur Achse. Die instabilen Störungen müssen also eine bestimmte Mindest-Länge haben. Andererseits erfordern sehr

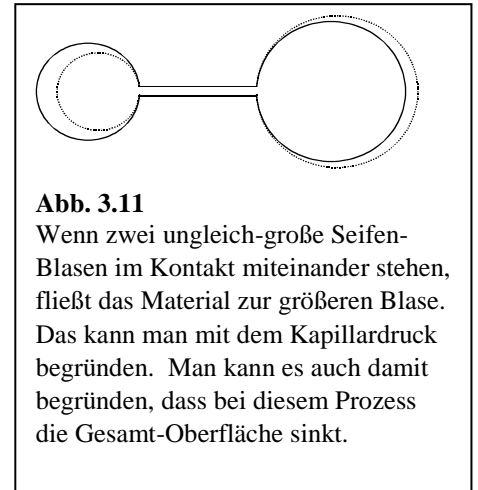


Abb. 3.11
Wenn zwei ungleich-große Seifen-Blasen im Kontakt miteinander stehen, fließt das Material zur größeren Blase. Das kann man mit dem Kapillardruck begründen. Man kann es auch damit begründen, dass bei diesem Prozess die Gesamt-Oberfläche sinkt.

Glg. 3.4.2

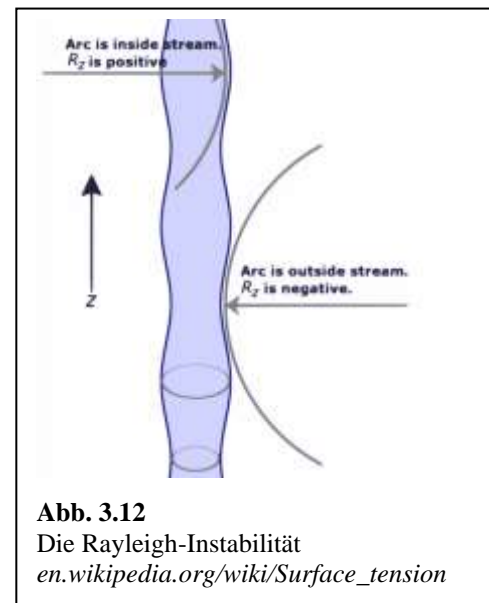


Abb. 3.12
Die Rayleigh-Instabilität
en.wikipedia.org/wiki/Surface_tension

langwellige Störungen einen Material-Transport über große Strecken, um aus dem Strahl eine Kette von Tropfen zu machen. Aus diesen beiden konkurrierenden Anforderungen errechnet man eine charakteristische Tropfengröße. Die Einzelheiten sind noch komplizierter. Hochgeschwindigkeits-Videos zeigen, dass ein Tropfen, der sich im Prozess des Abschnürens befindet, in weitere kleinere Tropfen zerfällt. Die Dynamik ist kompliziert, aber leidlich gut verstanden. Dass es mehr als eine einzelne charakteristische Tropfengröße gibt, sieht man auch den Spinnennetzen an, auf denen sich nachts Tropfen gebildet haben. Man sieht Tropfen verschiedener Größe. Diese Tropfen sind ebenfalls Konsequenz der Tatsache, dass eine gleichmäßig dicker Flüssigkeitsfilm auf einer dünnen Faser instabil ist.

Wieso kann man Fasern spinnen, obwohl flüssige Zylinder instabil sind? Die kurze Antwort: Weil das Material sich schnell verfestigt. Die lange Antwort: Weil Polymere mit Langkettenverzweigung unter Elongation zum strain hardening neigen. Wir holen etwas aus. Beim Faser-Spinnen gibt es eine zweite Instabilität neben der Rayleigh-Instabilität. Beim Faser-Spinnen ist die Elongationsrate $\dot{\epsilon}$ hoch. Die zugehörige Zugspannung ist mit $\dot{\epsilon}$ über die sogenannte Dehnviskosität η_E verknüpft. Bei kleinem $\dot{\epsilon}$ gilt $\eta_E \approx 3\eta$ mit η der (uns gut bekannten) Scherviskosität. Wenn nun Zufalls-bedingt der Faden irgendwo besonders dünn ist, dann ist dort die Zugspannung besonders hoch. (Die Zugkraft ist überall gleich. Wenn die Querschnittsfläche sinkt, steigt die Zugspannung.) Normalerweise steigt dann auch an dieser Stelle die Elongationsrate. Es kommt zu einer positiven Rückkoppelung und der Faden reißt an dieser Stelle. Er reißt in erster Linie wegen der oben beschriebenen *dynamischen* Instabilität. Die Rayleigh-Instabilität spielt eine untergeordnete Rolle. Nun gibt es aber Polymere, deren Dehnviskosität mit steigendem $\dot{\epsilon}$ stark ansteigt. Der Grund ist nicht schnell erklärt. Dies tritt vor allem bei Polymeren mit Langkettenverzweigung auf. Das Phänomen führt den Namen „strain hardening“ und ist Teil der nichtlinearen Rheologie.

Es sollte auf die Möglichkeit einer *stabilen* Koexistenz zweier Menisci im hydrostatischen Gleichgewicht hingewiesen werden (Abb. 3.13). Ein stabile Situation liegt vor, wenn die Menisci konkav sind.

Merke

- Wenn zwei unterschiedlich große Blasen oder Tropfen in Kontakt mit einander stehen, wächst die/der größere auf Kosten der/des kleineren.
- Eine verwandte Instabilität (die Rayleigh-Instabilität) lässt flüssige Zylinder zu Tropfen zerfallen.
- Diese Instabilitäten kann man mit dem Kapillardruck begründen oder mit dem Umstand, dass sie die Gesamt-Oberfläche senken.

3.5 Ostwald-Reifung

Eine weitere wichtige Kapillar-Instabilität ist die *Ostwald-Reifung*. Ersetze in Abb. 3.11 die dünne Röhre durch einen Transport durch die Dampf-Phase.³³ Es gibt dann ein Verdampfungs-Rekondensations-Gleichgewicht an den Oberflächen der Tropfen. (Der lokale Dampfdruck ist über den kleinen Tropfen größer als über den großen, Abschnitt 4.1.) Die Diffusion durch die kontinuierliche Phase lässt die großen Tropfen auf Kosten der kleinen Tropfen wachsen. Man sagt auch „*Die Großen fressen die Kleinen*“.

³³ Dasselbe Argument greift auch für flüssige Öltröpfchen in einer Wasser-Phase, wenn es eine gewisse Restlöslichkeit des Öls im Wasser gibt. Er gilt auch für Luftblasen in einer Flüssigkeit. Wir formulieren den Sachverhalt für Tropfen im Dampf; die Übertragung auf die anderen Fälle ist einfach.

Ostwald-Reifung macht aus Nebeltropfen Regentropfen und ist auch darüber hinaus ein weit-verbreitetes Phänomen. Sie tritt auch in Emulsionen auf. Emulsionen müssen stabilisiert werden gegen a) Sedimentation, b) Koaleszenz und c) Ostwald-Reifung. Ohne besondere Maßnahmen der Stabilisierung trennt sich die Ölphase von der Wasserphase (wie man von der Milch weiß).

Für Emulsionen gibt es ein Mittel gegen die Ostwald-Reifung. Man setzt den Tropfen (der „dispersen Phase“) einen Stoff zu, der in der kontinuierlichen Phase so gut wie nicht löslich ist und deshalb in den Tropfen gefangen ist. Wenn die Tröpfchen kleiner werden, baut dieser Stoff in den Tropfen einen osmotischen Druck auf und bringt so die Ostwald-Reifung zum Stehen. Im Zusammenhang mit

den *Miniemulsionen* führt dieser Stoff den Namen „Hydrophob“. (Es handelt sich um Öl-in-Wasser-Emulsionen.) Ein typisches Molekül ist Hexadecan. „Miniemulsionen“ sind nicht etwa durch einen bestimmten Größenbereich charakterisiert (z.B. zu unterscheiden von den Mikroemulsionen³⁴). Miniemulsionen³⁵ sind durch diesen speziellen Mechanismus der Stabilisierung gekennzeichnet. Derselbe Mechanismus kann auch Nebel stabilisieren. Dies ist der berühmte „smog“. Beim smog stabilisieren bestimmte Moleküle aus den Auto-Abgasen die Nebeltröpfchen und verhindern, dass diese über Ostwald-Reifung zu Regentropfen werden. (Staub kann eine ähnlicher Rolle spielen.)

Ostwald Reifung tritt auch in polykristallinen Materialien auf. In diesen wachsen bei hohen Temperaturen (kurz *unterhalb* des Schmelzpunkt) die großen Kristallite auf Kosten der Kleinen. Diese sogenannte „Kornreifung“ zu kontrollieren, ist Teil der „thermomechanischen Behandlung“ von Stahl. Wir erinnern an dieser Stelle daran, dass die Kapillar-Instabilitäten letztlich vom Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis getrieben werden (siehe die Diskussion vor Glg. 3.4.2). Der Kapillardruck kann ein Zwischenschritt in der Rechnung sein, muss es aber nicht. Polykristalline Materialien senken die Gesamtenergie der inneren Oberflächen, indem sie eine Ostwald-Reifung durchlaufen.

Merke

- Bei der Ostwald-Reifung wachsen aufgrund einer kapillaren Instabilität die große Tropfen (oder auch die großen Blasen oder Partikel) auf Kosten der kleinen.

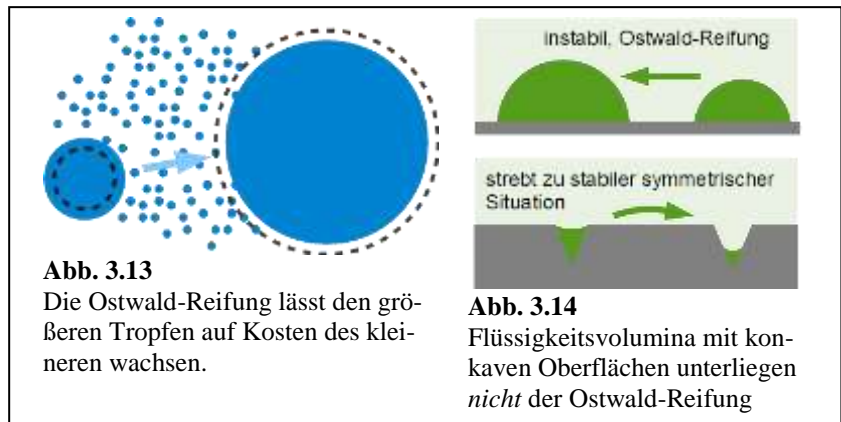


Abb. 3.13
Die Ostwald-Reifung lässt den größeren Tropfen auf Kosten des kleineren wachsen.

Abb. 3.14
Flüssigkeitsvolumina mit konkaven Oberflächen unterliegen *nicht* der Ostwald-Reifung

³⁴ Mikroemulsionen enthalten Tensid-Mischungen, die eine spontane Krümmung hervorrufen. Mikro-Emulsionen sind thermodynamisch stabil. Sie bilden sich spontan. Andere Emulsionen sind bestenfalls metastabil. Mikro-Emulsionen haben normalerweise Tropfenradien im Bereich von wenigen nm. Sie sind technisch insofern undankbar, als sie große Mengen von Tensid benötigen.

³⁵ Der Begriff der „Miniemulsion“ wird vor allem im Kontext der Miniemulsions-Polymerisation verwendet. Stabilisierung von Emulsionen gegen Ostwald-Reifung durch Zusatz von langkettigen unpolaren Molekülen findet man auch im Lebensmittelbereich, im Pflanzenschutz und in der Kosmetik.

4 Dampfdruck über gekrümmten Oberflächen, Nukleation

4.1 Die Kelvin-Gleichung

Als in Kapitel 2.2 die Grenzflächenspannung definiert wurde als $(dG/dA)_{p,T,n}$, wurden Verdampfung und Rekondensation von der Diskussion ausgeschlossen. Das ist auf makroskopischer Ebene nicht problematisch, denn Verdampfung und Rekondensation verschieben stets den Partialdruck in der Nähe der Oberfläche hin zum Sättigungsdampfdruck und verlangsamen so die weitere Verdampfung bzw. die weitere Rekondensation. Dies ist auf für Nano-Tropfen anders, weil alle Wege kurz sind und der Transport entsprechend schneller abläuft.

Wir starten die Diskussion mit einem Exkurs zur Dampfdestillation. Man kann ein Verteilungsgleichgewicht einer Substanz zwischen einer flüssigen und einer dampfförmigen Phase durch den hydrostatischen Druck beeinflussen. Das ist günstig, wenn man nicht heizen will (z.B. weil sich die zu destillierende Substanz dann zersetzen würde oder auch nur um Energie zu sparen). Vergleiche die Situationen I und II in Abb. 4.1. Auf dem Schritt von I nach II wurde der Gasphase ein inertes Gas zugegeben, welches sich in der Flüssigkeit nur schlecht löst. Dieses Gas erhöht den hydrostatischen Druck. Verwechseln Sie nicht den hydrostatischen Druck mit dem Partialdruck der interessierenden Substanz. Der hydrostatische Druck ist in erster Linie eine mechanische Größe, auch wenn er in Gasen eng mit der Konzentration verknüpft ist. (Der Partialdruck ist zuerst eine Konzentration.)

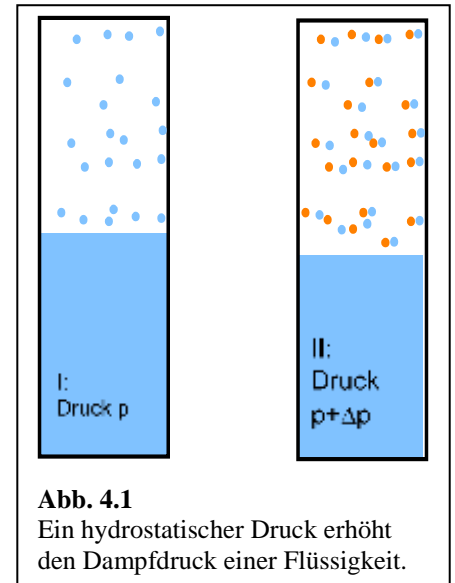


Abb. 4.1
Ein hydrostatischer Druck erhöht den Dampfdruck einer Flüssigkeit.

Vereinfachend sei die Flüssigkeit im Folgenden eine reine Substanz. Das ist natürlich in der Dampfdestillation anders, aber hier nur soll nur begründet werden, dass der Partialdruck der interessierenden Substanz in der Dampfphase steigt, wenn der hydrostatische Druck steigt. Es bestehen zwei separate Gleichgewichte zwischen Flüssigkeit und Dampf: das hydrostatische und das stoffliche. Weil wir voraussetzen, dass sich das Inertgas nicht in der Flüssigkeit löst, beeinflusst es das chemische Potential der interessierenden Komponente nur über den Druck. (Andernfalls würden die Mischungsentropie und die Mischungsenthalpie auf das chemische Potential Einfluss nehmen.) Die chemischen Potentiale sind in beiden Phasen gleich:

Glg. 4.1.1

$$\begin{aligned} \text{Ia: } \mu_{liq} &= \mu_{vap} & \text{IIa: } \mu_{liq}' &= \mu_{vap}' \\ \text{Ib: } \mu_{liq, \Delta p_{hyd}=0} &= \mu_{vap}^{\ominus} + RT \ln \frac{P_{sat}}{p^{\ominus}} & \text{IIb: } \mu_{liq, \Delta p_{hyd}=0} + \bar{V}_{liq} \Delta p_{hyd} &= \mu_{vap}^{\ominus} + RT \ln \frac{P_{sat}'}{p^{\ominus}} \end{aligned}$$

Gestrichene Größen beziehen sich auf die Situation rechts in Abb. 4.1. In Gleichung Ib wurde für das chemische Potential in der Gasphase ideales Verhalten angenommen. In Gleichung IIb benutzt, dass die Flüssigkeit rein ist. Dann gilt $d\mu = dG/n = d\bar{G} = \bar{V}_{liq} dp$. Der Balken steht für eine molare Größe. Es gilt $d\mu = dG/n$, weil die Flüssigkeit als eine reine Substanz angenommen wurde. Wir bilden die Differenz IIb – Ib:

Glg. 4.1.2

$$\bar{V}_{liq} \Delta p_{hyd} = RT \left(\ln \frac{P_{sat}'}{p^{\ominus}} - \ln \frac{P_{sat}}{p^{\ominus}} \right)$$

und weiter

Glg. 4.1.3

$$\ln \frac{p'_{sat}}{p_{sat}} = \frac{\bar{V}_{liq} \Delta p_{hyd}}{RT}$$

Der hydrostatische Druck lässt also den Dampfdruck steigen. Bildlich gesprochen, treibt der erhöhte hydrostatische Druck die Moleküle in den Dampf.

Der Weg von der Dampfdestillation zum Dampfdruck über gekrümmten Oberflächen ist kurz. Man setzt für den hydrostatischen Druck den Kapillardruck ein und erhält die *Kelvin-Gleichung*:

Glg. 4.1.4

$$\ln \frac{p'_{sat}}{p_{sat}} = \frac{\bar{V}_{liq} 2\gamma}{RT r} \quad \text{oder allgemeiner} \quad \ln \frac{p'_{sat}}{p_{sat}} = \frac{\bar{V}_{liq} 2\gamma}{RT} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_1} \right)$$

p_{sat} und p'_{sat} sind der Gleichgewichts-Dampfdruck über einer planaren Oberfläche und über einer gekrümmten Oberfläche. Ganz rechts wurde die allgemeine Form für beliebig geformte Oberflächen eingetragen. Der Index „sat“ steht für saturation (Sättigung). *Steigender Kapillardruck lässt den Dampfdruck steigen.*

4.2 Homogene Nukleation

Die Kelvin-Gleichung ist eng verknüpft mit dem Phänomen der *homogenen Nukleation*. Wenn in einer Dampfphase der Sättigungs-Dampfdruck überschritten wird (wie das oft bei Abkühlung eintritt, auch an Sommerabenden in Bezug auf die Luftfeuchte), dann führt dies oft zu einer *metastabilen* Situation, weil nanoskopische Tropfen wieder zerfallen. Der Gleichgewichts-Dampfdruck über einem nanoskopischen Tropfen liegt substantiell über dem Gleichgewichtsdampfdruck über einer planaren Fläche. Erst wenn eine bestimmte kritische Tropfengröße überschritten ist, wachsen die Tropfen. Man kann die kritische Tropfengröße durch Umstellung aus der Kelvin-Gleichung ablesen:

Glg. 4.2.1

$$r_{crit} = \frac{\bar{V}_{liq} 2\gamma}{RT \ln(p'_{sat}/p_{sat})} = \frac{\bar{V}_{liq} 2\gamma}{RT \ln(rH)}$$

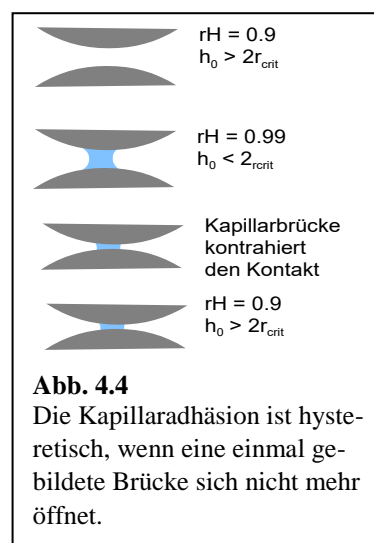
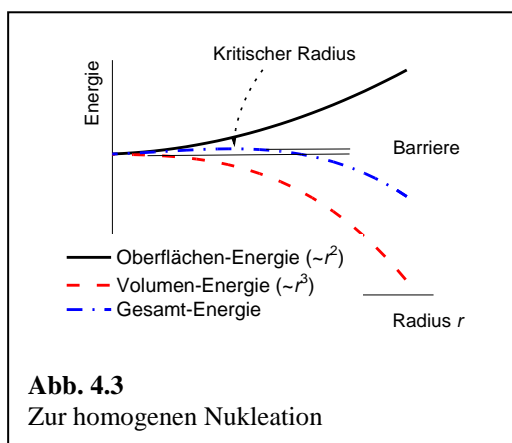
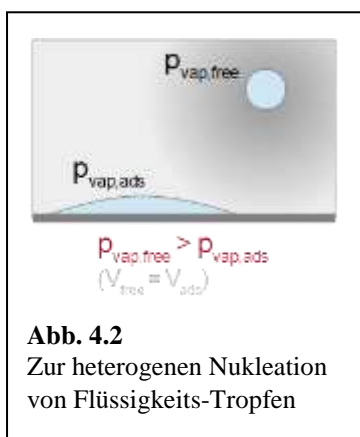
rH steht hier für relative Luftfeuchte („relative humidity“). Die letzte Umformung macht offensichtlich nur für Wasser Sinn. Je größer die Übersättigung, desto kleiner der kritische Radius.

r_{crit} ist einerseits der kritische Radius für die Nukleation. Weiterhin ist aber auch $1/r_{crit}$ auch die negative mittlere Krümmung, die sich für stabile Kondensate in Spalten und Poren im Rahmen der Kapillarkondensation (Abschnitt 4.3) ergibt. (Dann sollte man allerdings den Index „crit“ nicht benutzen, denn es ist nicht ein kritischer minimaler Radius, sondern eine stabile Situation.)

Der Vorfaktor in Glg. 4.2.1 ($2\gamma\bar{V}_{liq}/(RT)$) führt auch den Namen „Kelvin-Länge“, r_K . Der Logarithmus variiert nicht sehr stark (weil es ein Logarithmus ist). Flüssige Volumina, die sich auf dem Wege der Kapillarkondensation bilden, haben eine mittlere Krümmung der Oberfläche von $-r_K$. r_K ist die charakteristische Länge dieser Kondensate. Für eine Luftfeuchte im mittleren Bereich beträgt r_K einige nm.

Wir diskutieren im Folgenden die Nukleation nicht anhand der Kelvin-Gleichung, sondern anhand von Volumenenergie und Oberflächenenergie. Diese Beschreibung ist der Begründung mit der Kelvin-Gleichung äquivalent. Diese Äquivalenz beweisen wir aber nicht.

Abb. 4.3 hat auf der x-Achse den Radius eines Tropfens. Die Gesamtenergie des Partikels hat zwei Beiträge: eine Oberflächenenergie und eine Volumenenergie. Die Oberflächenenergie ist quadratisch in der Größe ($4\pi r^2$ für Kugeln). Der Koeffizient ist die Grenzflächenenergie γ . Die Volumenenergie ist kubisch in der Größe ($4\pi/3 r^3$ für Kugeln).³⁶ Der Koeffizient ist die Differenz der chemischen Potentiale im Außenraum und im Partikel geteilt durch das Molvolumen, $\Delta\mu/V$. $\Delta\mu$ steigt mit steigender Übersättigung. Die Differenz aus einer Parabel und der r^3 -Funktion hat immer ein Maximum bei kleinen r , weil der quadratische Term im Grenzfall von $r \rightarrow 0$ immer größer ist als der kubische Term (auch wenn beide einzeln gegen null streben). Deshalb gibt es immer eine Nukleations-Barriere. Der kritische Radius (der Radius an dieser Barriere) ist derselbe wie der kritische Radius aus Glg. 4.2.1. (Der Beweis ist etwas mühsam.) Die Herleitung über die Energien erlaubt es auch, die Höhe der Nukleations-Barriere abzuschätzen.³⁷



Ein Alternative zur homogenen Nukleation ist stets die heterogene Nukleation, also die Nukleation an Oberflächen. Hier gibt es einen wichtigen Unterschied zwischen Flüssigkeiten und Kristallen. Bei Flüssigkeiten ist der Vorzug der heterogenen Nukleation einfach die geringere Krümmung der Oberfläche bei gleichem Volumen (Abb. 4.2). (Dies tritt nur ein, wenn die Flüssigkeit die Grenzfläche benetzt, wenn also die

³⁶ Dies Argument würde in genau derselben Weise Anwendung finden, wenn r die Kantenlänge eines Würfels wäre. In diesem Fall wäre die Oberfläche gleich $6r^2$ und das Volumen wäre gleich r^3 . Das Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis skaliert für alle Körper wie die inverse Größe. (Eine Ausnahme sind die „fraktalen“ Objekte. Diese bleiben hier außen vor.)

³⁷ Wir haben gerade die Nukleation zweimal erklärt: zunächst über den Kapillardruck und danach über die Summe der Energie der Oberfläche und des Bulks. In Abschnitt 3.4 wurde die kapillare Instabilität zweimal erklärt: zunächst mit dem Kapillardruck, danach über die sinkende Gesamtoberfläche von rechter und linker Blase. Dieser Dualismus zieht sich durch die gesamte Physik. Es handelt sich um die Behandlung von physikalischen Problemen entweder anhand von Kräften (einschließlich des Drücken und mechanischen Spannungen) oder anhand von Energien. Die Behandlung anhand von Energien gilt als der modernere Standpunkt. Die Römer kannten nur Kräfte, keine Energien. Die Energie als fundamentale Größe kann mühsamer sein als die Kraft, weil sie weniger direkt erfahrbarer ist als die Kraft. Außerdem ist sie oft nicht absolut definiert in dem Sinn, dass der Energie-Nullpunkt beliebig ist. Nur Energiedifferenzen und Potentialgradienten sind absolut messbar. Ein zentraler Vorteil: Die Energie ist ein Skalar, Kräfte sind Vektoren (mechanische Spannungen sind sogar Tensoren zweiter Stufe). In der hier behandelten Situation zeigt sich ein weiterer Vorteil der Energie. Wenn man das Argument über das Verhältnis von Oberflächenenergie zu Bulkenergie führt, gilt es für Fluide (Tropfen, Blasen) und Kristallite gleichermaßen. Dies betrifft sowohl die Ostwald-Reifung (Abschnitt 3.5), als auch die homogene Nukleation und die betreffende Barriere.

energetischen Verhältnisse an der Grenzfläche fest/flüssig günstig sind.) Bei Kristallen kommt als Vorbedingung für die heterogene Nukleation das *epitaktische Wachstum* hinzu.³⁸ Heterogene Nukleation von Kristallen verlangt eine Oberfläche aus demselben Kristall oder zumindest eine ähnliche Oberfläche.

4.3 Kapillarkondensation

Falls die Oberfläche konkav ist, ist der Radius in der Kelvin-Gleichung (Glg. 4.1.4) formal negativ. In eine Kerbe hinein (wie in Abb. 3.7 gezeichnet) findet die Kondensation dann auch bei *Untersättigung* statt. Man spricht von *Kapillar-Kondensation*. Aus diesem Grund sind poröse Medien und auch raue Oberflächen nahezu immer feucht. Man kann poröse Medien (wenn sie anfänglich trocken sind) als Trocken-Mittel einsetzen. Ein bekanntes Beispiel ist das Silika-Gel.

An Kontakten führt die Kapillar-Kondensation zur *Kapillar-Adhäsion*. Dafür kennt man eine Reihe von Beispielen:

- Sandhaufen werden durch Kapillarbrücken stabilisiert. (Achtung: Bei den Sandhaufen am Meer wirkt das Salz als Klebstoff. Dies hat mit Kapillarkondensation nichts zu tun.)
- Kapillarkräfte spielen auch in der Rasterkraftmikroskopie eine große Rolle. Man muss an sehr trockener Luft arbeiten, um Kapillar-Kräfte auszuschließen.
- Kapillarkondensation ist einer der Gründe, warum der Haftreibungskoeffizient (Abschnitt 8.2) im Laufe der Zeit anwächst. Das Phänomen als solches wurde schon von Leonardo da Vinci berichtet. Man war lange der Meinung, die Haupt-Ursache für diesen Anstieg sei plastische Verformung von Rauheiten in der Kontakt-Zone („asperity creep“). Kapillar-Adhäsion („capillary aging“) spielt ebenfalls eine Rolle.

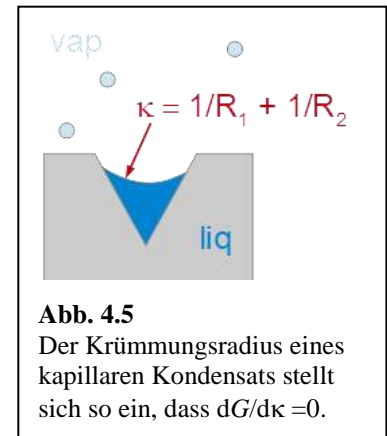


Abb. 4.5
Der Krümmungsradius eines kapillaren Kondensats stellt sich so ein, dass $dG/d\kappa = 0$.

Wie in Abb. 4.4 dargestellt, ist die Kapillarkondensation oft hysteretisch, weil eine einmal gebildete Kapillarbrücke sich nicht mehr öffnet. Hier wirken Kapillarität und Elastizität zusammen. Dieses Zusammenwirken von Kapillarkräften und anderen Kräften ist in der Bodenkunde („soil mechanics“) von großer Bedeutung.

Wir gehen am Schluss auf eine Feinheit ein. Bei der Herleitung des Kapillardrucks war mit Kapillarbrücken argumentiert worden. Die Kapillarkraft muss man ausrechnen, indem dG/dL bei konstantem *Volumen* berechnet, nicht bei konstantem Umfang. (G ist die Freie Enthalpie, L ist die Länge der Kapillarbrücke.) Für nanoskopische Kapillarbrücken stellt sich aber stets ein Verdampfungs-/Rekondensations-Gleichgewicht ein, sodass nicht das Volumen konstant bleibt sondern stattdessen die mittlere Krümmung, $\kappa = 1/R_1 + 1/R_2$. Sie dazu Glg. 4.1.4. Man muss also bei konstantem κ ableiten, nicht bei konstantem V . Es ergibt sich aber dieselbe Kapillarkraft, wie die folgende Überlegung zeigt:

Glg. 4.3.1

$$F_{cap} = \left(\frac{dG}{dL} \right)_{\kappa} = \left(\frac{dG}{dL} \right)_{V} + \left(\frac{dG}{d\kappa} \right)_{L} \left(\frac{d\kappa}{dL} \right)_{V}$$

Der Term $(dG/d\kappa)_L$ ist null, denn die mittlere Krümmung stellt sich so ein, dass G minimal wird (und dass damit die Tangente an $G(\kappa)$ bei diesem Wert von κ verschwindet).

³⁸ Energie und günstige Packung an der Grenzfläche sind genau genommen verknüpft. Die Packungsaspekte treten bei Flüssigkeiten nicht in derselben Weise auf wie bei Kristallen.

Merke

- Über konvex gekrümmten Oberflächen ist der Dampfdruck höher als über planaren Oberflächen.
- Der Dampfdruck folgt der Kelvin-Gleichung: $\ln(p_{sat}'/p_{sat}) = (2\gamma/r) / (RT/\bar{V}_{liq})$.
- Es gibt für das Tropfenwachstum in übersättigtem Dampf eine kritische minimale Tropfengröße. Sobald diese erreicht ist, ist die homogene Nukleation eingetreten. Für Tropfen an benetzbaren Oberflächen kann der Krümmungsradius bei gleichem Volumen größer sein als im Bulk. Dieser Umstand führt zur heterogenen Nukleation.
- Die Mechanismen der homogenen und heterogenen Nukleation kann man sich auch anhand der Summe von Oberflächen- und Bulkenergie klarmachen.
- Homogene und heterogene Nukleation gibt es auch für Kristalle, obwohl diese keine Kugelgestalt haben und deshalb kein Kapillardruck errechnet werden kann. Entscheidend ist das Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis. Heterogene Nukleation bei Kristallen impliziert epitaktisches Wachstum der Kristallphase auf der betreffenden Oberfläche (verlangt einen „Keim“).
- Über *konkav* gekrümmten Oberflächen ist der Dampfdruck niedriger als über planaren Oberflächen. Dies führt zur Kapillarkondensation auch in untersättigtem Dampf. Die Kapillarkondensation gefolgt von Kapillar-Adhäsion führt dazu, dass in feuchter Luft feinkörnige Medien früher oder später verkleben.

5 Adsorption

5.1 Allgemeines

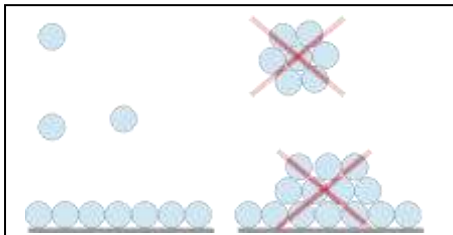


Abb. 5.1

Adsorption findet meist aus einer Bulk-Phase heraus statt, in der die Moleküle eher nicht clustern. Anderfalls wären sie nicht als Moleküle in dieser Phase stabil (als Dampf oder als gelöster Stoff). Aus genau diesem Grund bilden sich solche Cluster auch an der Oberfläche eher nicht.

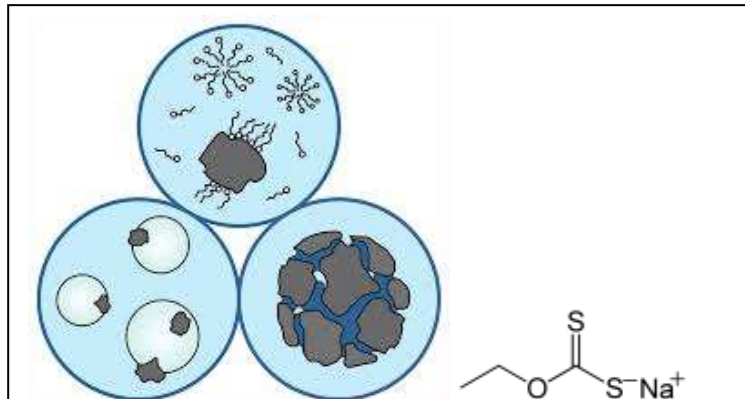


Abb. 5.2

Natrium-O-ethylthiocarbonat befördert die Anhaftung von Bleisulfid (vor allem Bleisulfid) an Luftblasen. Das Erz wird so im Flotationsprozess nach oben getragen.

www.diva-portal.org/smash/get/diva2:990799/FULLTEXT01.pdf

Verwechseln Sie zunächst Adsorption nicht mit Adhäsion. Mit Adsorption ist in der Regel die Bildung einer molekularen Monolage (oder auch nur einer Submonolage) gemeint. Warum sich eher nicht Multilag bilden, ist in Abb. 5.1 skizziert. Adsorption geht meist in die Sättigung, sobald sich eine Monolage gebildet. Solche Monolagen sind auch für die Adhäsion u.U. bedeutsam als sogenannte „Haftvermittler“. Es sei als Beispiel die Flotation genannt (Abb. 5.2).

Immer dann, wenn Adsorption die Grenzflächenenergie senkt, findet sie auch statt. Es ist die *freie* Energie der Grenzfläche, welche die Adsorption treibt. Dabei sind die Effekte der Entropie allerdings normalerweise eher klein. Weil Adsorption oft kompetitive Adsorption ist und weil große Moleküle oder auch ganze Partikel bei der Adsorption weniger Entropie verlieren als kleine Moleküle, fördern die entropischen Effekte die Anlagerung von großen Adsorbaten. Einer solchen präferentiellen Adsorption von großen Adsorbaten steht ein kinetischer Effekt entgegen, das sogenannte „race for the surface“. Die schnellen Partikel diffundieren schneller, erreichen die Oberfläche zuerst und belegen dann irreversibel die betreffenden Plätze.

Die Vermeidung von Adsorption ist in der Technik ebenso wichtig wie die Adsorption selbst. Die *Reinigung* von Oberflächen kann in ihrer Bedeutung gar nicht überschätzt werden. Wegen der allgegenwärtigen Adsorption ist es so gut wie unmöglich, Metalloberflächen sauber zu halten.³⁹ Dies schließt Elektroden ein. Der zentrale Vorteil

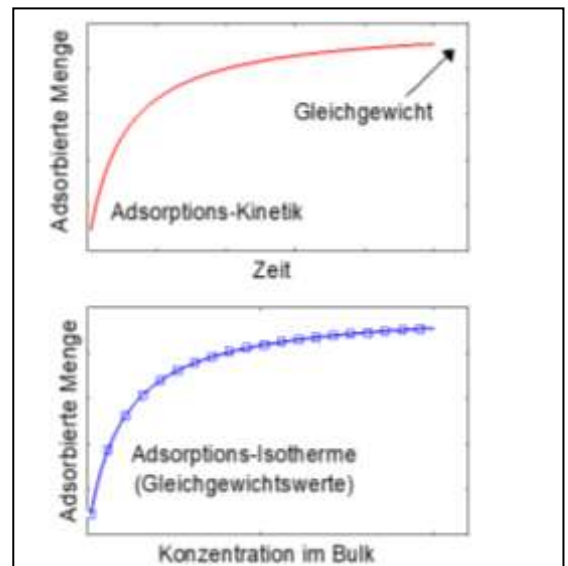


Abb. 5.3

Eine Adsorptions-Isotherme zeigt die Gleichgewichtswerte der adsorbierten Menge gegen die Konzentration im Bulk. Diese Werte sind die Endergebnisse von vielen Messungen der Adsorptions-Kinetik zu verschiedenen Bulk-Konzentrationen. Je nach, wie schnell sich das Gleichgewicht einstellt, kann man die Bulk-Konzentration auch als langsame Rampe fahren und hoffen, dass man zu allen Zeiten nahe am Adsorptions-Gleichgewicht ist.

³⁹ Saubere Metall-Oberflächen haben eine hohe Grenzflächenenergie (aber sie sind – wie gesagt – fast nie sauber).

der Quecksilber-Tropf-Elektrode in der Elektrochemie ist, dass sie sich ständig regeneriert.⁴⁰ Silikone sind u.a. deshalb gute Biomaterialien, weil sie eine geringe Oberflächenenergie haben.⁴¹

Bei der Adsorption muss man stets zwischen der Adsorptions-Kinetik und der Adsorptions-Isotherme unterscheiden (Abb. 5.3). Das erstere ist die adsorbierte Menge als Funktion der Zeit, das letztere ist die adsorbierte Menge im Gleichgewicht als Funktion der Konzentration (oder auch der Aktivität) des betreffenden Stoffs in der angrenzenden Bulk-Phase. Dabei muss man sich fragen, ob ein Adsorptionsgleichgewicht wirklich erreicht wurde. Das ist z.B. fraglich bei starker Adsorption an feste Oberflächen, weil die Adsorbat-Moleküle sich oft langsam reorganisieren. Wenn ein Adsorptionsgleichgewicht außer Reichweite ist, begnügt man sich bisweilen mit kinetischen Messungen und bestimmt die Geschwindigkeitskonstanten von Adsorption und Desorption, k_{on} und k_{off} . Man hat unter Umständen auch ein Modell für die Adsorptionskinetik, anhand dessen man ausgehend von kinetischen Modellen die adsorbierte Menge im Gleichgewicht ableiten kann. Abb. 5.4 zeigt ein Beispiel.

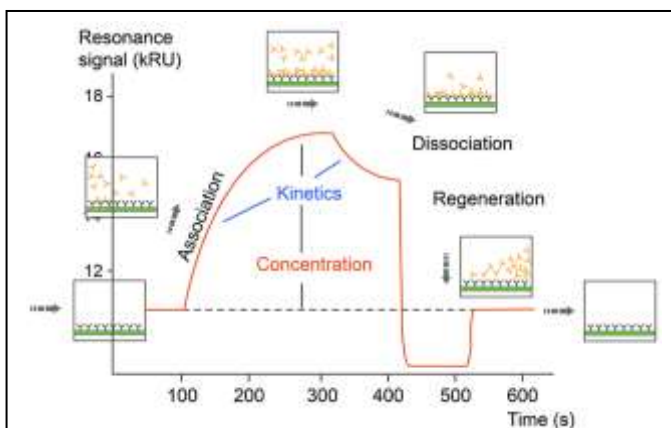


Abb. 5.4

Im Rahmen der biointeraction analysis (BIA) verfolgt man die Absorption eines Analyten als Funktion der Zeit. Dabei wird das Gleichgewicht eher selten erreicht. Man analysiert die Kinetik, wobei der betreffende Fit die Bindungskonstante als Parameter enthält.

Diese Messungen haben weniger die Konzentration der Analyten zum Ziel als die Bindungskonstante.

www.creativebiomart.net/resource/principle-protocol-principle-and-protocol-of-surface-plasmon-resonance-spr-361.htm, 5/12/2020

Die Messung der Geschwindigkeitskonstanten ist dann ein Problem, wenn die Adsorptionskinetik Transport-limitiert ist. Man bedenke, dass über jeder Oberfläche eine ungerührte Schicht von der Dicke der Nernst-Länge (δ_N , einige 100 μm) besteht, innerhalb derer aller Transport diffusiv erfolgen muss. Aus dem diffusiven Transport folgt eine Zeitkonstante $\tau_{diff} = \delta_N^2/D$ mit δ_N der Dicke der Nernst-Schicht und D der Diffusivität ($D \approx 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s} = 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ für kleine Moleküle in Wasser). Einsetzen von Zahlenwerten ergibt charakteristische Zeiten in der Größenordnung von Sekunden. Das ist oft lang im Vergleich zu den molekularen Prozessen unmittelbar an der Grenzfläche. In dieser Hinsicht sind kolloidale Kugeln (statt planarer Substrate) günstiger. Das Transportproblem ist ein wichtiger Gesichtspunkt für die Auslegung von Sensoren.

5.2 Die Gibbs'sche Adsorptions-Isotherme und ihre Konsequenzen

Obwohl die exakte experimentelle Bestimmung einer Adsorptions-Isothermen mühsam ist, ist die Isotherme (also das Adsorptionsgleichgewicht) konzeptionell zentral. Wir besprechen drei verschiedene Adsorptions-Isothermen, nämlich die Gibbs'sche Adsorptions-Isotherme, die Langmuir-Isotherme und die BET-Isotherme. Die Gibbs'sche Adsorptions-Isotherme hat hier eine gewisse Sonderstellung, weil sie *keine* Annahmen über die Wechselwirkungen macht. Sie stellt lediglich einen Zusammenhang zwischen der adsorbierten Menge und der Grenzflächenenergie her. Sie ist auch insofern besonders, weil auf der rechten

⁴⁰Auch die Oberfläche eines Strahls einer Flüssigkeit direkt hinter dem Austritts-Stutzen ist relativ sauber.

⁴¹ „Low-fouling“ Oberflächen sind auch dann effizient, wenn sie Wasser gut binden. In Flüssigkeiten ist Adsorption immer *kompetitive Adsorption*.

Seite nicht die Aktivität der adsorbierten Spezies im Bulk („ a_2 “) steht, sondern die Ableitung der Grenzflächenenergie nach dem Logarithmus dieser Aktivität, $d\gamma/d(\ln a_2)$. Das Verhältnis zwischen adsorbierter Menge (genauer: Oberflächen-Exzess) einerseits und diesem Differentialquotienten andererseits ist rigoros korrekt und allgemeingültig. Die Herleitung der Gibbs'sche Adsorptions-Isotherme ist instruktiv. Das Verhältnis zwischen $d\gamma/d(\ln a_2)$ und a_2 hängt von den molekularen Details ab. Über den letzteren Zusammenhang macht die Gibbs'sche Adsorptions-Isotherme keinerlei Aussage.

Die Gibbs'sche Adsorptions-Isotherme fußt auf einer Behandlung der Grenzfläche im Rahmen der Thermodynamik. Dabei sind alle extensiven Größen als Exzess-Größen aufzufassen (Abb. 5.5). Exzess-Größen wurden schon im Zusammenhang der Grenzflächenenergie eingeführt (Abschnitt 2.2). Wir erinnern an eine Schwierigkeit: Die Definition des „Gibbs dividing surface“ verlangt die Existenz einer Majoritäts-Komponente (eines Lösungsmittels).

Wir starten von der Definition von G :

$$G = \sum_{\alpha, \beta, \sigma} \left(U + pV - TS + \sum_{j=1}^k \mu_j n_j \right) + A\gamma$$

Glg. 5.2.1

α , β und σ bezeichnen die beiden Bulk-Phasen und die Grenzfläche. Im letzteren Falls sind alle extensiven Größen Exzess-Größen. Das totale Differential von Glg. 5.2.1 ist

$$dG = \sum_{\alpha, \beta, \sigma} \left(dU + pdV + Vdp - TdS - SdT + \sum_{j=1}^k \mu_j dn_j + \sum_{j=1}^k n_j d\mu_j \right) + Ad\gamma + \gamma dA$$

Glg. 5.2.2

Für die Änderung der inneren Energie gilt

$$dU = \delta Q + \delta W = \sum_{\alpha, \beta, \sigma} \left(TdS - pdV - \delta W_{\text{non-pV}} \right) = \sum_{\alpha, \beta, \sigma} \left(TdS - pdV \right) - \gamma dA$$

Glg. 5.2.3

Eingesetzt in Glg. 5.2.2 ergibt sich

$$dG = \sum_{\alpha, \beta, \sigma} \left(Vdp - SdT + \sum_{j=1}^k \mu_j dn_j + \sum_{j=1}^k n_j d\mu_j \right) + Ad\gamma$$

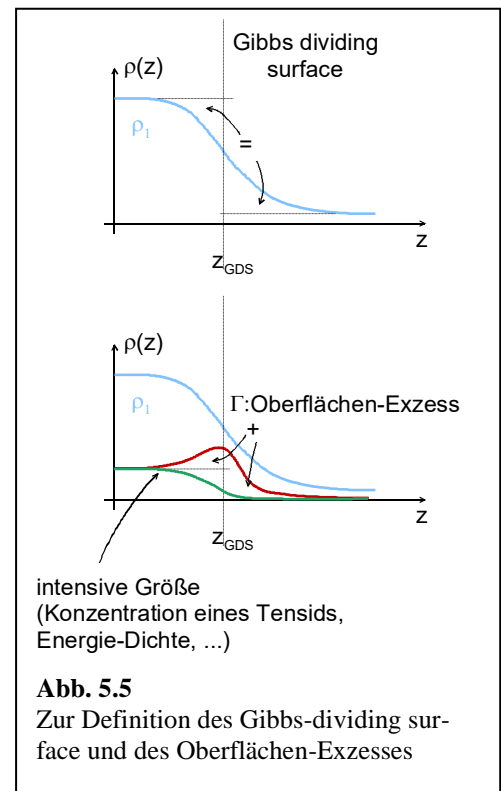
Glg. 5.2.4

Gemäß der Gibbs'schen Fundamentalgleichung gilt für Multikomponenten-Systeme in allen Phasen einzeln

$$dG = Vdp - SdT + \sum_{j=1}^k \mu_j dn_j$$

Glg. 5.2.5

Wir ziehen Glg. 5.2.5 von Glg. 5.2.4 ab:



Glg. 5.2.6

$$\sum_{J=1}^k n_J^\alpha d\mu_J + \sum_{J=1}^k n_J^\beta d\mu_J + \sum_{J=1}^k n_J^\sigma d\mu_J + Ad\gamma = 0.$$

Wir benutzen die Gibbs-Duhem Gleichung (in der Vorlesung PC1 gezeigt). Bei p und T konstant gilt im Gleichgewicht die Relation

Glg. 5.2.7

$$\sum_{J=1}^k n_J^\alpha d\mu_J + \sum_{J=1}^k n_J^\beta d\mu_J = 0.$$

Wir ziehen Glg. 5.2.7 von Glg. 5.2.6 ab:

Glg. 5.2.8

$$\sum_{J=1}^k n_J^\sigma d\mu_J + Ad\gamma = 0.$$

n_J^σ ist hier gegeben als $A\Gamma_J$ mit J dem Index für die betreffende Spezies. Beachten Sie erneut, dass $\Gamma_1 = 0$. „1“ bezeichnet die Majoritäts-Komponente. Der Exzess der Majoritäts-Komponente ist gemäß Definition des Gibbs-dividing-surface immer gleich null. Es gilt $n_{1,\sigma} = 0$. Für eine binäre Mischung können wir deshalb schreiben

Glg. 5.2.9

$$0 = Ad\gamma + n_{2,\sigma} d\mu_2$$

Der Zusammenhang zwischen μ und der Aktivität a führt zu

Glg. 5.2.10

$$0 = Ad\gamma + RTA\Gamma_2 d(\ln a_2)$$

Wir kürzen durch A und stellen um:

Glg. 5.2.11

$$\Gamma_2 = -\frac{1}{RT} \left(\frac{d\gamma}{d \ln a_2} \right)_T \approx -\frac{1}{RT} \left(\frac{d\gamma}{d \ln(c_2 / c_2^\ominus)} \right)_T$$

Glg. 5.2.11 ist die *Gibbs'sche Adsorptions-Isotherme*. Im zweiten Schritt wurde der Aktivitätskoeffizient als 1 angenommen.⁴² Achtung: Die Gibbs'sche Adsorptions-Isotherme verlangt ein Adsorptions-/Desorptions-Gleichgewicht.

Zur Anwendung der Gibbs-Isotherme besprechen wir zwei Beispiele. Abb. 5.6 zeigt die Grenzflächen-spannung von Wasser gegen den Logarithmus der Konzentration des Tensids CTAB (Cetyl-Trimethylammonium-Bromid) in der Wasserphase (letztere in diesem Zusammenhang oft auch „Subphase“ genannt). Beachten Sie die logarithmische Skala. Wenn wir approximativ den Aktivitätskoeffizienten zu 1 setzen, ist die

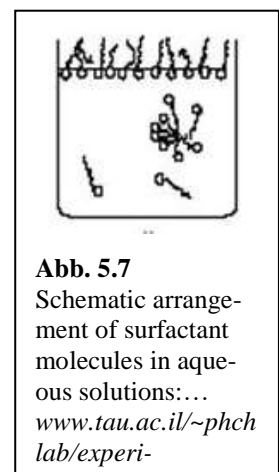
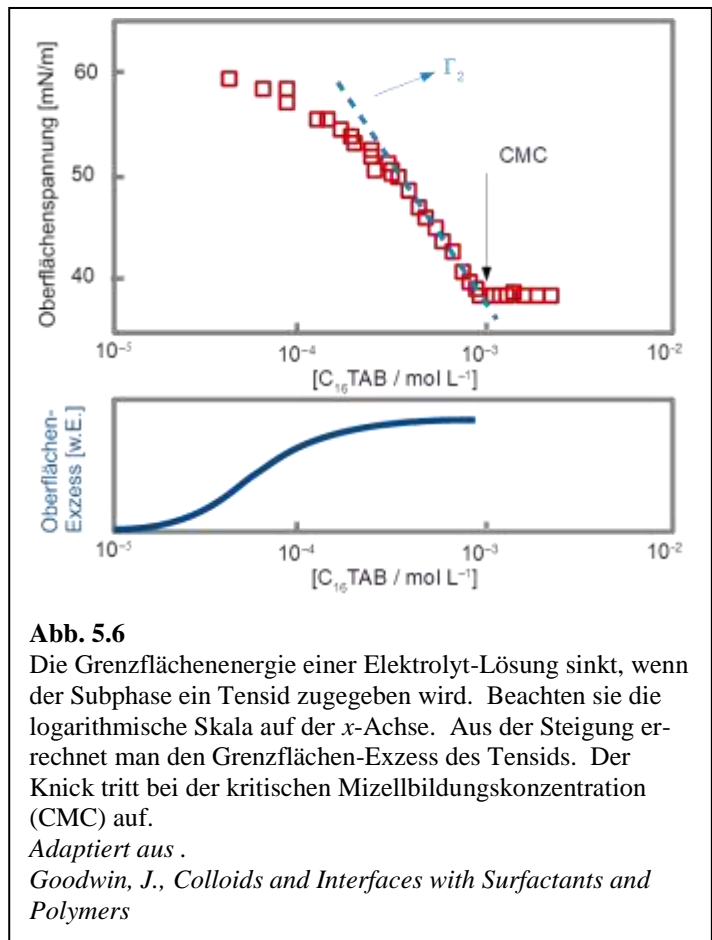
⁴² Zur Erinnerung: $a = \gamma c / c^\ominus$ mit γ hier dem Aktivitätskoeffizienten (statt der Grenzflächenenergie) und c^\ominus der Standard-Konzentration.

Konzentration proportional zur Aktivität. Weil also die x -Achse in diesem Diagramm logarithmisch gewählt wurde, ist die Steigung gleich $-RT\Gamma_2$.

Der Knick unten rechts ist in Abb. 5.6 tritt bei der critical micelle concentration (CMC) auf. Auf Mizellen kommen wir in Abschnitt 7 zurück. Jenseits der CMC steigt das chemische Potential der CTAB Moleküle in der Wasserphase nicht weiter an, weil die überschüssigen Moleküle in den Mizellen abgefangen werden (Abb. 5.7). Die Größe der Mizellen hängt übrigens so gut wie nicht von der Tensidkonzentration ab. Dies ist von Bedeutung in der Emulsionspolymerisation (Kasten 10.1).

Bei $c < c_{CMC}$ ist die Kurve $\gamma(\ln c_2)$ nach unten gekrümmt. Der Grenzflächen-Exzess Γ_2 nimmt also mit steigender Konzentration zu, so wie man das erwartet. Bemerkenswerterweise gibt es einen relativ breiten Bereich unterhalb der CMC (etwa eine halbe Dekade), in dem die Steigung nahezu konstant ist, in dem Γ_2 also nahezu nicht von der Konzentration c_2 in der Subphase abhängt. In diesem Bereich müssen die Tenside in einer besonders stabilen Konformation vorliegen, was bewirkt, dass die Packungsdichte von diesem günstigen Wert nur wenig abweicht, auch man wenn das chemische Potential von CTAB in der Subphase variiert. Diese günstige Packung ist in Abb. 5.7 skizziert. Die Alkylketten sind weitgehend gestreckt. Es gibt eine attraktive Wechselwirkung zwischen den gestreckten Ketten, die verlangt, dass die gesteckten Ketten dicht stehen. Deshalb gibt es diesen weiten Bereich mit $\Gamma_2 \approx const.$ Dies bringt uns zu dem wichtigen Umstand, dass Tenside durch zwei separate Charakteristika ausgezeichnet sind. Das erste ist die Amphiphilie. Tenside sind an einem Ende hydrophil, am anderen Ende hydrophob. (Man sagt statt hydrophob auch „lipophil“.) Ethanol ist auch amphiphil, gilt aber nicht als Tensid. Die zweite zentrale Eigenschaft von Tensiden sind laterale Wechselwirkungen und die Fähigkeit zur Selbstorganisation (Abschnitt 7). Die Amphiphilie ist nur eine von zwei Voraussetzung für die Bildung von Mizellen, von organisierten Schichten an der Wasser/Luft-Grenzfläche und von Lamellen.

Als zweites Beispiel besprechen wir die Sonderrolle von Salzen. Der Grenzflächen-Exzess kann auch *negativ* sein. Atome oder Moleküle können an den Grenzflächen verarmt sein. Englisch spricht man von „depletion“. Verarmung an der Grenzfläche tritt bei vielen Salzen auf. Gemäß der Debye-Hückel-Theorie ist jedes Ion von einer Gegenionenwolke umgeben. (Achtung: Diese Wolke ist eine Wahrscheinlichkeitsdichte. Im zeitlichen Mittel enthält sie etwa *ein* Gegenion, denn



die Ladungsneutralität muss gewährleistet bleiben.) Weil die Gegenionenwolke von der Grenzfläche abgeschnitten wird, meiden die Ionen die Grenzfläche. $\Gamma_2 = -RTd\gamma/d(\ln a_2)$ ist negativ und die Grenzflächenenergie steigt mit steigender Salzkonzentration (Abb. 5.8).⁴³

Wie für die meisten Ergebnisse der Debye-Hückel-Theorie gibt es auch zu dieser Vorhersage experimentelle Gegenbeispiele. Ionen sind an den Grenzflächen bisweilen auch angereichert statt verarmt. Es handelt sich um einen der „Ionen-spezifischen Effekte“ (ISEs), die in einem Zusammenhang mit der Hofmeister-Reihe stehen (Abschnitt 9.8). Man kennt die Konsequenzen dieser Anreicherung von Ionen an Grenzflächen von den Gewittern. Vor Gewittern schlagen schwere Hagelkörner (abwärts fallend) auf leichte Hagelkörner (im Aufwind). Dabei kommt es zur Triboelektrizität, will sagen, zu einem Reibungs-induzierten Ladungsübertrag. (Dasselbe Phänomen gibt es zwischen Schuh und Teppich.) Die Triboelektrizität tritt ein, weil sich Ionen an der Oberfläche der Körner befinden. Nachfolgend blitzt und donnert es. Die Einzelheiten sind erstens kompliziert und zweitens durchaus variabel: Gewitter ist nicht gleich Gewitter. Achtung: Die Ionen-spezifischen Effekte verletzen die Regel, dass Ionen an der Wasser-Luft-Grenzfläche abgereichert seien. Sie verletzen *nicht* die Gibbs'sche Adsorptions-Isotherme. Die letztere gilt ganz außerordentlich allgemein.

5.3 Langmuir-Isotherme und BET-Isotherme

Im Unterschied zur Gibbs'schen Adsorptions-Isotherme macht die Langmuir-Isotherme konkrete Annahmen über die Wechselwirkungen zwischen Oberfläche und Adsorbat. Diese sind:

- Auf der Oberfläche befinden sich eine feste Anzahl von Adsorptionsplätzen („sites“). Diese können entweder leer oder einfach besetzt sein. Mehrlagige Adsorption ist nicht erlaubt.
- Alle Adsorptionsplätze sind äquivalent.
- Außer dem Verbot der Doppelt-Besetzung gibt es keine Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Molekülen. (Das Verbot der Doppelt-Besetzung läuft aber auf eine kurzreichweitige Abstoßung hinaus.)
- Die Teilchen ändern ihre Eigenschaften bei Adsorption *nicht*. (Dies ist oft nicht gegeben bei Proteinen. Diese „denaturieren“ oft bei der Adsorption und sind danach nicht mehr biologisch aktiv.)

Eine Randbemerkung: Wenn man eine Adsorptions-Isotherme findet, die leicht von der Langmuir-Isotherme abweicht, kann man die Abweichungen im Licht des Modells interpretieren. Ein Beispiel zeigt in Abb. 5.10 gezeigt.

Man könnte für diese Situation eine freie Energie des Adsorbats pro Einheitsfläche (äquivalent zu γ) errechnen, diese nach $\ln(a_2)$ ableiten, und so zur Langmuir-Isotherme gelangen. Eine andere Betrachtung führt aber schneller zum

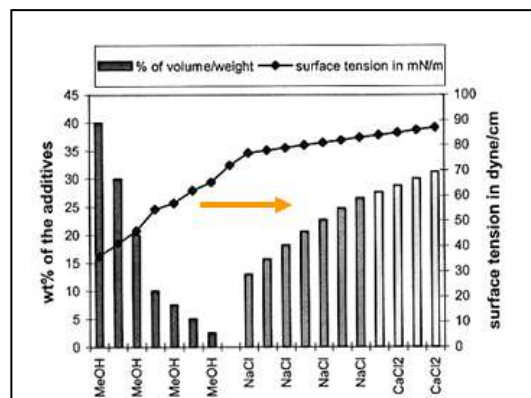


Abb. 5.8

Durch Zugabe von Methanol, NaCl, oder CaCl₂ kann man die Oberflächenspannung von wässrigen Lösungen in gewissen Grenzen steuern. Zugabe von Salz kann die Grenzflächen-Energie steigen lassen, weil sich Salze an der Grenzfläche oft abreichern. Quelle: R&D, Sartorius AG

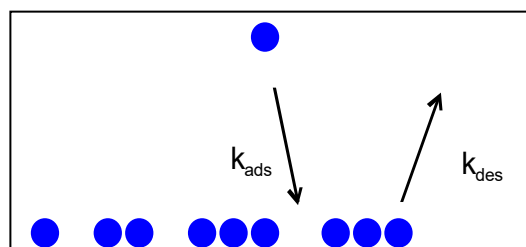


Abb. 5.9

Man kann die Langmuir-Isotherme aus einem kinetischem Modell herleiten. In diesem Modell ergibt sich Bindungskonstante K als der Quotient der Geschwindigkeits-Konstanten k_{ads} und k_{des} .

⁴³ Bisweilen sind Ionen direkt an der Grenzfläche angereichert, etwas darunter aber abgereichert in dem Umfang, dass eine Netto-Abreicherung besteht. Dann muss man die Größe Γ_2 sorgfältig interpretieren.

Ziel. Sei θ der Anteil der besetzten Plätze (der Bedeckungsgrad). Im Gleichgewicht ist θ zeitlich konstant. Die Desorptionsrate ist proportional zu θ ; sei die Geschwindigkeitskonstante k_{des} . Die Adsorptionsrate ist proportional zum Anteil der freien Plätze (zu $1 - \theta$) und zum Gasdruck (bzw. der Konzentration der betreffenden Spezies im Bulk). Wir rechnen im Folgenden mit dem Druck p . Sei der kinetische Koeffizient k_{ads} . Im Gleichgewicht gilt

$$0 = \dot{\theta} = -k_{des}\theta + k_{ads}(1-\theta)p$$

Glg. 5.3.1

Umstellen führt zu

$$\theta = \frac{k_{ads}p}{k_{des} + k_{ads}p} = \frac{p}{K^{-1} + p} = \frac{Kp}{1 + Kp}$$

Im zweiten Schritt wurde der Quotient k_{des}/k_{ads} zu K^{-1} umbenannt. Man hätte diesen Quotienten natürlich auch K nennen können. Das tut man aber nicht, weil der Buchstabe K in anderem Kontext für die Bindungskonstante verwendet wird ($[AB] = K[A][B]$ mit AB einem Komplex aus A und B^{44}). Die Bindungskonstante ist gegeben als k_{assoc}/k_{diss} mit k_{assoc} und k_{diss} den kinetischen Koeffizienten für Assoziation und Dissoziation. Wenn man diese Benennung auf die Adsorption übertragen will, muss man schreiben $K = k_{ads}/k_{des}$.

Achtung: In Flüssigkeiten ist Adsorption *kompetitive Adsorption*. Dann beinhaltet der Adsorptionsprozess die Verdrängung von Lösungsmittel-Molekülen. Dasselbe gilt für die effektiven van-der-Waals-Kräfte zwischen Molekülen in Flüssigkeiten. Es handelt sich immer um konkurrierende Wechselwirkungen. Dieser Sachverhalt führt bisweilen den Namen „Archimedisches Prinzip“.

In der Regel ist der Bedeckungsgrad selbst nicht experimentell zugänglich, sondern nur die adsorbierte Menge n_{ads} . Wir schreiben $\theta = n_{ads}/n_{sat}$ mit n_{sat} der adsorbierten Menge bei Sättigung. Wir stellen Gleichung Glg. 5.3.2 um und schreiben

$$n_{ads} = \frac{Kp}{1 + Kp} n_{sat}$$

Glg. 5.3.3

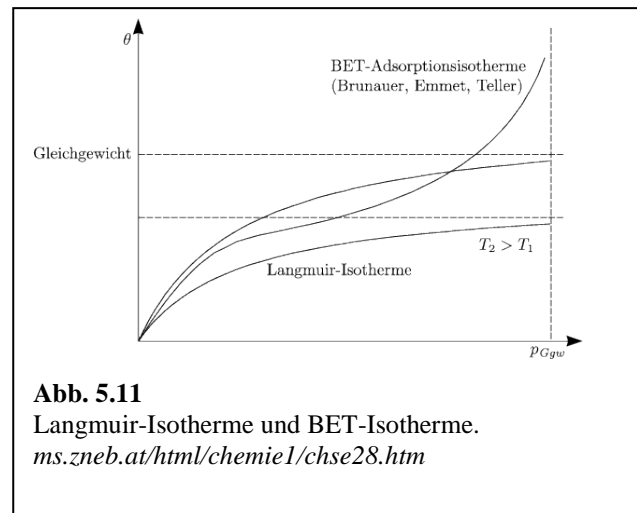


Abb. 5.11
Langmuir-Isotherme und BET-Isotherme.
ms.zneb.at/html/chemie1/chse28.htm

Glg. 5.3.2

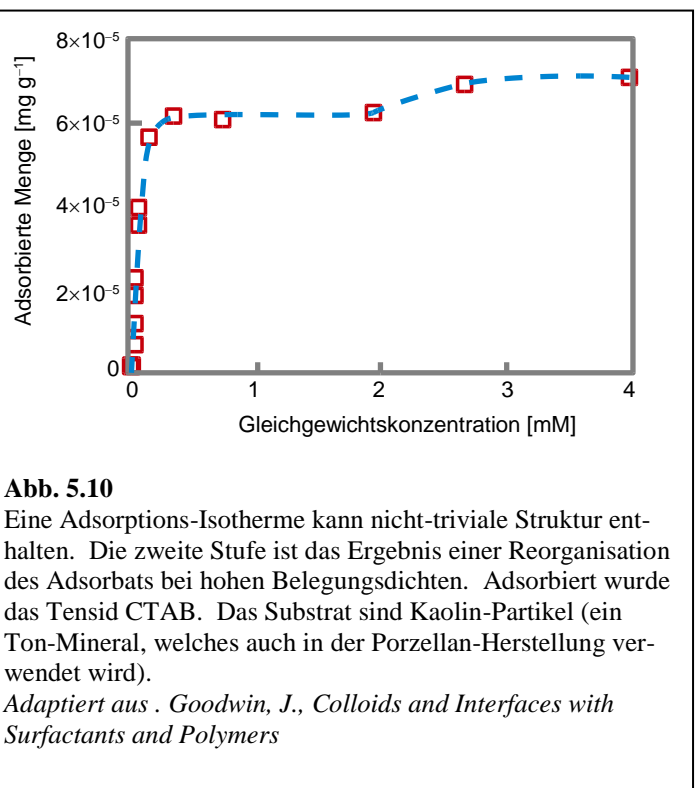


Abb. 5.10
Eine Adsorptions-Isotherme kann nicht-triviale Struktur enthalten. Die zweite Stufe ist das Ergebnis einer Reorganisation des Adsorbats bei hohen Belegungsichten. Adsorbiert wurde das Tensid CTAB. Das Substrat sind Kaolin-Partikel (ein Ton-Mineral, welches auch in der Porzellan-Herstellung verwendet wird).
Adaptiert aus . Goodwin, J., *Colloids and Interfaces with Surfactants and Polymers*

⁴⁴ Man beachte die Ähnlichkeit in der Gestalt der Langmuir-Isotherme und der Michaelis-Menten-Kinetik. Diese Ähnlichkeit hat ihre Wurzeln in der Sättigung.

Die rechte Seite dieser Gleichung hat drei freie Parameter. Alle diese Parameter sind in verschiedenen Situationen Gegenstand der Messung. Bevor wir zu diesen Situationen kommen, einige weitere Bemerkungen:

- In Lösung wird der Druck p durch die Konzentration c ersetzt.
- Wie immer muss man für präzise Betrachtungen Druck und Konzentration durch Fugazität und Aktivität ersetzen.
- Das zentrale Charakteristikum der Langmuir-Isotherme ist die *Sättigung* (Abb. 5.11). Sättigung tritt häufig auf. Wenn eine bestimmte Spezies von Moleküle sich an eine Oberfläche bestehend aus den *gleichen* Molekülen anlagern würde, dann würden diese Moleküle auch im Bulk clustern oder kondensierte Phasen bilden. Diejenigen Moleküle, die gut in Lösung gehen, adsorbieren an fremde Oberflächen nur als Monolagen.⁴⁵

Aus dieser letzten Beobachtung leitet sich eine Strategie zur Herstellung von low-fouling Oberflächen in der Biotechnologie und der Medizintechnik ab. Der Primärprozess bei der Bildung von Biofilmen ist die Adsorption von Proteinen. Wenn eine bestimmte Spezies von Proteinen dominiert, kann eine dichte, glatte Packung von Proteinen dieser selben Spezies die weitere Adsorption von Proteinen recht effizient verhindern.

Bisweilen ist die Sättigbarkeit im Sinne der Langmuir-Isotherme nicht perfekt in dem Sinn, dass es bei hohen Bulk-Konzentrationen eben doch zur Bildung von Multilagern kommt. Dieser Möglichkeit trägt die *BET Isotherme* Rechnung („BET“ nach Brunauer, Emmet, und Teller). Eine BET-Isotherme ist in Abb. 5.11 mit eingetragen. Beachten Sie: Auch die BET Isotherme zeigt ein Plateau, hervorgerufen durch eine (unvollständige) Sättigung.

Die von Brunauer, Emmet und Teller vorgeschlagene algebraische Form ist

Glg. 5.3.4

$$\theta = \frac{n}{n_{sat}} = \frac{\tilde{K} \frac{p}{p_{sat}}}{\left(1 - \frac{p}{p_{sat}}\right) \cdot \left(1 + \frac{(\tilde{K} - 1)p}{p_{sat}}\right)}$$

Diese Form der Gleichung hat zwar eine mikroskopische Begründung, aber man darf sie auch als heuristisch auffassen.⁴⁶ Achtung: \tilde{K} ist in dieser Formel dimensionslos. Im Grenzfall von $p \rightarrow 0$ ist θ proportional zu

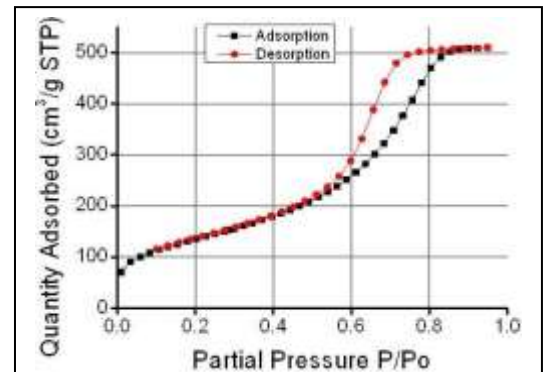


Abb. 5.12

Eine Datensatz, wie er in der BET-Porositätsmetrie auftritt. Das Plateau entspricht der Sättigung. Aus dem Stoffmenge, die das poröse Medium auf dem Plateau aufnimmt, wird auf die integrale Oberfläche des Porensystems geschlossen www-omcs.materials.ox.ac.uk/facilities/surface-analysis/bet-surface-area-analysis.html

⁴⁵ Wenn Gase aus der Dampfphase adsorbieren, steigt mit Annäherung an den kritischen Punkt die Tendenz zu Benetzung (die Tendenz zu einer divergierenden Filmdicke bei $p \rightarrow p_{sat}$ und gleichzeitig zur Ausbreitung von Tropfen bei $T \rightarrow T_{crit}$). Das liegt daran, dass die Tendenz zur Bildung von Clustern bei $T \rightarrow T_{crit}$ steigt. Es gibt das Phänomen des „critical wetting“, also eines Benetzungsübergang nahe dem kritischen Punkt. Critical wetting wäre technisch interessant, wenn es robust wäre. Das ist es aber leider nicht.

Auch die Modellierung ist alles andere als einfach. Das ist insofern bemerkenswert, als die Theorien zum kritischen Verhalten im Bulk (Fluktuationen, divergierende Suszeptibilitäten...) ganz außerordentlich erfolgreich sind. Die Grenzfläche ist hier ein Spoiler (eine Spabbremse). Dies zeigt sich sowohl in den Experimenten als auch in den Simulationen.

⁴⁶ Die Bezeichnung „heuristisch“ wird gemeinhin in dem Sinne verwendet, dass das betreffende Argument in begrenzter Zeit und mit begrenztem Aufwand formuliert wird, auch wenn ein tiefergehendes Verständnis möglicherweise fehlt. Viele empirische Gleichungen sind heuristisch in diesem Sinne.

Aus methodischer Sicht kann man den Begriff noch etwas schärfen. Heuristik ist der Vorgang des Erkennens. Archimedes rief

$\tilde{K}p/p_{sat}$, nicht zu Kp , wie bei der Langmuir-Isotherme. Man könnte in der Gleichung natürlich \tilde{K} durch K/p_{sat} ersetzen, aber wir bleiben bei den Üblichkeiten.

Abb. 5.12 zeigt Daten, die mit *BET-Porosimetrie* erhalten wurden. Wesentlich für der BET-Porosimetrie ist ebenfalls die Sättigung. Man sieht den Daten an, bei welchen absorbierten Mengen Sättigung eintrat. Mit einer Annahme für die Fläche pro Molekül kann man daraus die innere Oberfläche eines porösen Mediums errechnen. Man schreibt

Glg. 5.3.5

$$A_{pore} = A_{Molekül} N_{ads}$$

A_{pore} ist die innere Oberfläche des porösen Mediums (will sagen: die Oberfläche, welche dem Adsorbat zugänglich ist). \bar{A}_{ads} ist Fläche pro Mol des Adsorbats, n_{ads} ist die adsorbierte Menge. An dieser Stelle ist es leichter, mit der Fläche pro Molekül zu rechnen ($A_{Molekül} \approx 10 \text{ \AA}^2$). So oder anders kommt man um die Avogadro-Konstante N_A nicht herum.

Stichwort poröse Medien: In nanoporösen Medien kann es zur Kapillarkondensation kommen. Kapillarkondensation kann den Anstieg rechts auf der BET-Isotherme erklären, ohne dass Multilagen postuliert werden müssten. Ein Streit über den genauen Grund dieses Anstiegs ist müßig. Wesentlich für die Bestimmung der inneren Oberfläche ist die adsorbierte Menge auf dem Plateau.

5.4 Adsorptionsenergien

Die Gibbs'sche Adsorptions-Isotherme fasst in eine Formel, was auch intuitiv einsichtig ist: Die Adsorption wird getrieben von einem Absinken der Grenzflächenenergie. Weiterhin kann mit der Gibbs-Isotherme vom Γ_2 (adsorbierter Menge) nach $d\gamma/d(\ln(a_2))$ umrechnen und umgekehrt. Das kann man, zumindest im Prinzip, nutzen um die Adsorptionsenergien auf Festkörpern (die man ja nicht über die Grenzflächenspannung messen kann) abzuschätzen. Man schreibt

Glg. 5.4.1

$$\gamma(a_2) - \gamma(a_2 = 0) = \int_0^{a_2} \frac{d\gamma}{d\tilde{a}_2} d\tilde{a}_2 = \int_0^{a_2} \frac{d\gamma}{d \ln \tilde{a}_2} \frac{1}{\tilde{a}_2} d\tilde{a}_2 = -RT \int_0^{a_2} \frac{\Gamma_2(\tilde{a}_2)}{\tilde{a}_2} d\tilde{a}_2$$

Dieses Vorgehen ist nicht weit verbreitet. Zur Adsorptionsenergie gibt es direktere Zugänge, z.B. über die thermische Desorption oder die Kalorimetrie.

Nachdem die adsorbierte Menge nur einige $\mu\text{Mol}/\text{cm}^2$ beträgt, muss man Maßnahmen treffen, um die Empfindlichkeit des Kalorimeters zu maximieren. Man kann an dünne Membranen adsorbieren. Diese haben eine geringe Wärmekapazität, weshalb auch kleine Wärmemengen zu einem messbaren Temperaturanstieg führen. Man kann auch die Oberfläche vergrößern, indem man das Substrat durch eine Vielzahl kolloidaler Kugeln ersetzt. In beiden Fällen hilft es, wenn die Adsorption schnell vonstattengeht, weil dann instrumentelle Drifts weniger zu Buche schlagen. Schnelle Adsorption verlangt schnellen Austausch der Bulk-Phase und/oder schnelles Mischen.

„Heureka“, als er in einer Wanne sitzend erfasste, dass man das Volumen eines Festkörpers aus der Wasserverdrängung ermitteln kann. (Das hat nichts mit dem Auftrieb zu tun.) Eine heuristische Gleichung ist ein Schritt auf dem Wege des Erkennens. Sie beschreibt experimentelle Sachverhalte, ohne dass die Gleichung auf die fundamentalen wissenschaftlichen Prinzipien gegründet sei. Eine Verankerung in den Grundlagen kann nachfolgen. Die Planck-Formel für die Schwarzkörper-Strahlung war heuristisch in diesem Sinn. Sie war geraten. Nachfolgend wurde sie im Sinne der Quantisierung in den grundlegenden Prinzipien der Physik verankert. Dabei hat sie diese Prinzipien verändert.

Verwandt mit der Kalorimetrie ist die „thermal desorption spectroscopy“ (TDS). Man heizt eine Probe in Vakuum und leitet die desorbierten Moleküle einem Massenspektrometer zu (s. Abb. 5.13)

5.5 Struktur und Dynamik von Adsorbaten

Neben der Energetik interessiert man sich stets für die Struktur des Adsorbats, eventuell auch für seine mikroskopische Dynamik. Für Adsorbate auf Einkristall-Oberflächen im Hochvakuum hat es dazu in den letzten Jahrzehnten spektakuläre Erfolge gegeben (2007: Nobelpreis an Gerhard Ertl, Berlin). Eine wichtige Anwendung ist die heterogene Katalyse in Gasen. Auch in elektrochemischem Kontext ist ein molekular detailliertes Verständnis – für Modellsysteme – erreicht worden. Untersuchungsmethoden sind das Instrumentarium der Elektrochemie (vor allem Strom-Spannungs-Relationen) und das Rastertunnelmikroskop.

Für viele technische Adsorbate ist eine ab-initio Modellierung außer Reichweite. Das gilt insbesondere für strukturierte Oberflächen. Katalysator-Körner (oft metallische Nanopartikel, ihrerseits wieder mit Atomen oder auch Clustern von Co-Katalysator beschichtet) sind Keramikgeträger, so dass nicht einmal die Struktur gut bekannt ist. Die Forschung zur heterogenen Katalyse ist ganz weitgehend empirisch. (Das Gleiche gilt für den Einsatz von Tensid-Mischungen zur Kolloid-Stabilisierung.)

Lineare Alkan-Ketten mit Thiol-Endgruppen auf Gold bilden einen Sonderfall. Diese Moleküle sind lateral beweglich. Sie reorganisieren sich *nach* der Adsorption und

bilden eine geordnete Struktur aus (Abb. 5.14). Man spricht von einem „self-assembled monolayer“ (SAM). Besonders gut geordnet ist die Struktur auf der Au(111)-Oberfläche. Die Strukturen sind robust in dem Sinne, dass sie erhalten bleiben, wenn einige wenige Moleküle nicht aus Alkanketten bestehen. Die Alkanketten bilden dann eine Matrix. Ganz häufig enthält eine Untergruppe von Molekülen am Ende Gruppen, welche chemische Reaktionen eingehen können (Amine, Carboxyl-Gruppen, ...) oder die spezifisch erkannt werden (Biotin, erkannt von Streptavidin). Man nennt SAMs eine „Plattform“ für die Oberflächen-Funktionalisierung.

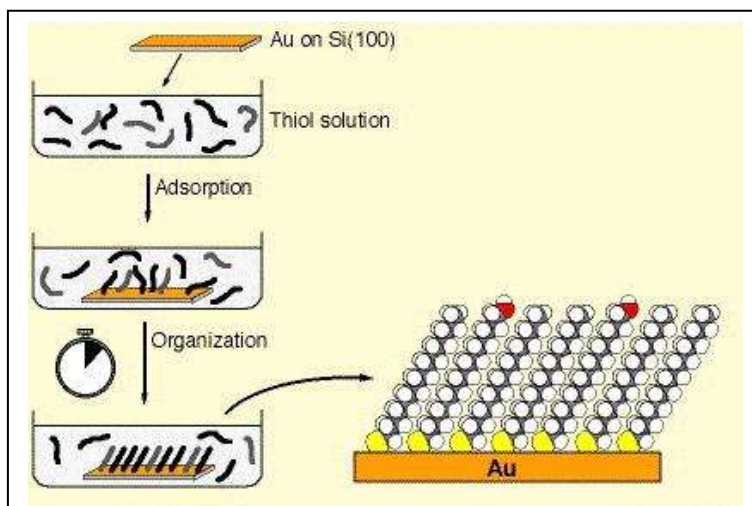


Abb. 5.14

Zur Bildung eines „self-assembled monolayers“ auf einem Gold-Substrat durch Thiolisierung.

www.ifm.liu.se/applphys/molphys/research/self/

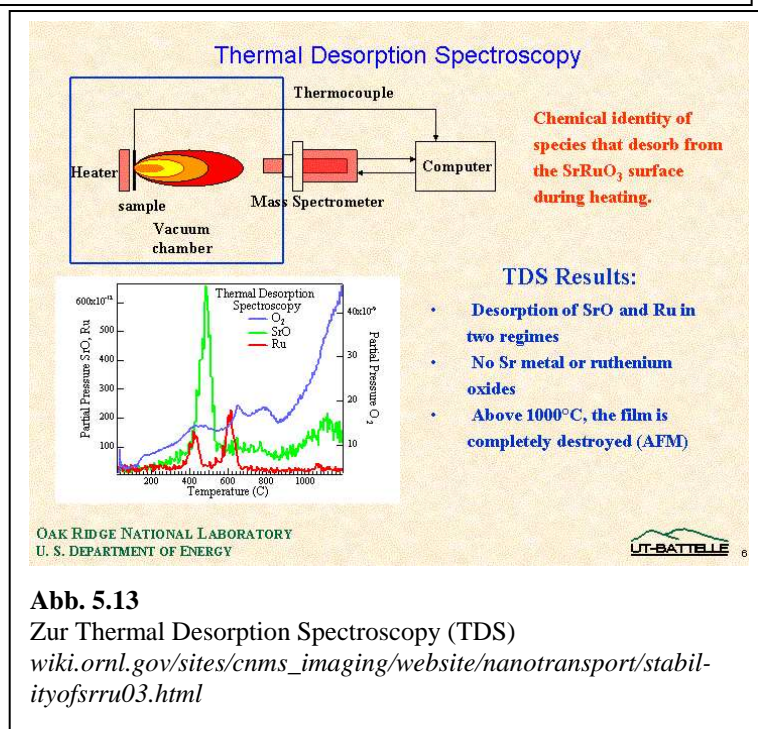


Abb. 5.13

Zur Thermal Desorption Spectroscopy (TDS)

wiki.ornl.gov/sites/cnms_imaging/website/nanotransport/stabilityofsrro3.html

5.6 Inverse Gas Chromatographie

Die iGC gibt auch Zugang zu den Grenzflächenenergien. Je länger die Retentionszeit, desto größer die Adsorptionsenergie. Dies begründet sich in der Boltzmann-Formel.

Merke

- Adsorption findet in dem Maße statt, in dem sie die Grenzflächenenergie senkt.
- Auf Festkörper-Oberflächen wird ein Adsorptions-Gleichgewicht oft nicht erreicht.
- Die Gibbs'sche Adsorptions-Isotherme besagt, dass der Grenzflächen-Exzess Γ_2 gegeben ist als $\Gamma_2 = -RT(d\gamma/d(\ln a_2))$.
- Die Langmuir-Isotherme und die BET-Isotherme sind durch *Sättigung* charakterisiert.
- Tenside sind erstens amphiphil und zweitens aufgrund von Wechselwirkungen zwischen den hydrophoben Alkylketten zur Selbstorganisation befähigt.
- Die Energie der Adsorption kann man auch kalorimetrisch bestimmen.
- Struktur und Dynamik von Adsorbaten sind Gegenstand der aktuellen Forschung.
- Alkan-Thiole auf Gold bilden self-assembled monolayers (SAMs).

6 Benetzung und Kontaktwinkel

6.1 Allgemeines

Gemäß der BET-Isothermen (Abschnitt 5.3) geht die Dicke einer Adsorbat-Schicht kontinuierlich gegen unendlich, wenn sich der Dampfdruck dem Sättigungsdampfdruck nähert. Das ist realistisch für poröse Medien wegen der Kapillarkondensation. Für planare Oberflächen ist es eher die Ausnahme. Eine solche kontinuierliche Divergenz führt zur vollständigen Benetzung und eine vollständige Benetzung einer Oberfläche durch eine Flüssigkeit findet man nicht häufig.⁴⁷ Wie in Abb. 6.2 illustriert, ist am Rand eines Tropfens der Dampfdruck stets nahe dem Sättigungsdampfdruck. Dann müsste Flüssigkeit auf die Oberfläche kondensieren in der Weise, dass makroskopische Dicken erreicht werden. Dies läuft auf eine Ausbreitung des Tropfens hinaus.

Auch wenn diese vollständige Benetzung nicht oft beobachtet wird, gibt es in der Nähe eines Tropfens bisweilen einen mikroskopisch dünnen, sogenannten „prewetting Film“. Diesen prewetting Film sieht man mit dem Auge in der Regel nicht. Man muss die Möglichkeit seiner Existenz trotzdem immer im Hinterkopf behalten. Das gilt insbesondere für die Kontamination von sauber-geglauten Objekt-Trägern, die man mit bloßen Fingern angefasst hat. Die Kontamination mit einer molekularen Monolage von Fetten breitet sich nach dem Anfassen über den Objektträger aus, ohne dass man es sieht. Man kann die Kontamination u.U. durch Benetzung mit Wasser und anschließenden Abblasen mit Stickstoff sichtbar machen. (Ganz allgemein ist das letztere Verfahren ein einfacher Test auf Sauberkeit.)

Die Dicke des prewetting Films ist von der Größenordnung der Reichweite der intermolekularen Kräfte. Diese Reichweite beträgt nur einige Moleküldurchmesser. Innerhalb des prewetting Films spüren alle Moleküle beide Grenzflächen. Es handelt sich nicht um eine Bulk-Phase. Der Sachverhalt wird auch manchmal dahingehend ausgedrückt, dass eine attraktive Wechselwirkung zwischen den beiden Grenzflächen Substrat/Film und Film/Dampf bestehe. Diese attraktive Wechselwirkung verhindert, dass die Filmdicke unendlich wird.

Von besonderer Bedeutung sind prewetting Filme aus Luft in einer Wasserphase, die sich auf hydrophoben Oberflächen ausbilden. Man sieht diese Filme („Nanobubbles“, „Nanopancakes“) mit dem Raster-Kraft-Mikroskop. Mit IR-Spektroskopie hat man nachgewiesen, dass es sich in der Tat um gasförmige Medien handelte. Man sah ein Rotations-Schwingungs-Spektrum.⁴⁸

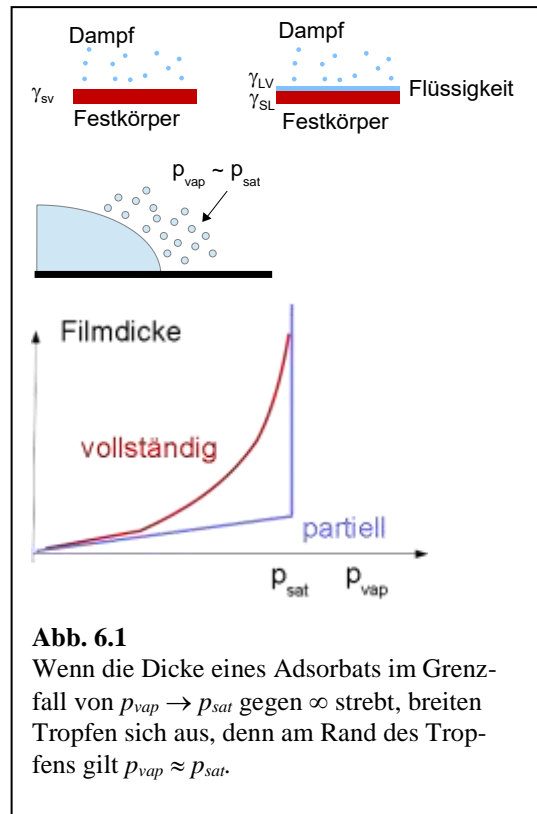


Abb. 6.1
Wenn die Dicke eines Adsorbats im Grenzfalle von $p_{vap} \rightarrow p_{sat}$ gegen ∞ strebt, breiten Tropfen sich aus, denn am Rand des Tropfens gilt $p_{vap} \approx p_{sat}$.

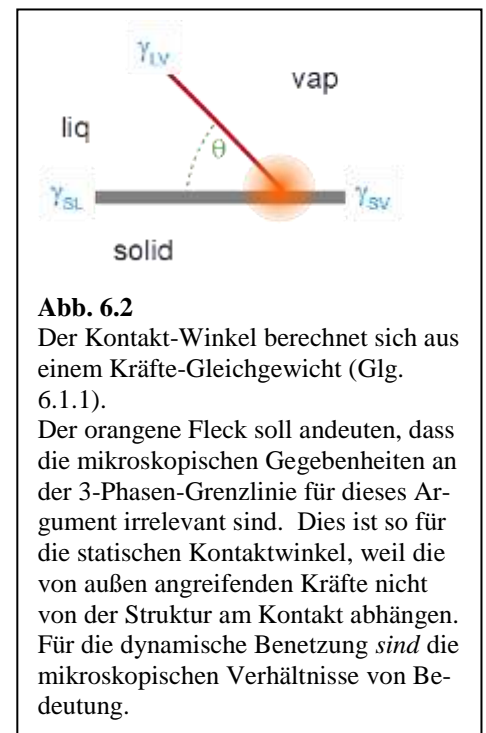
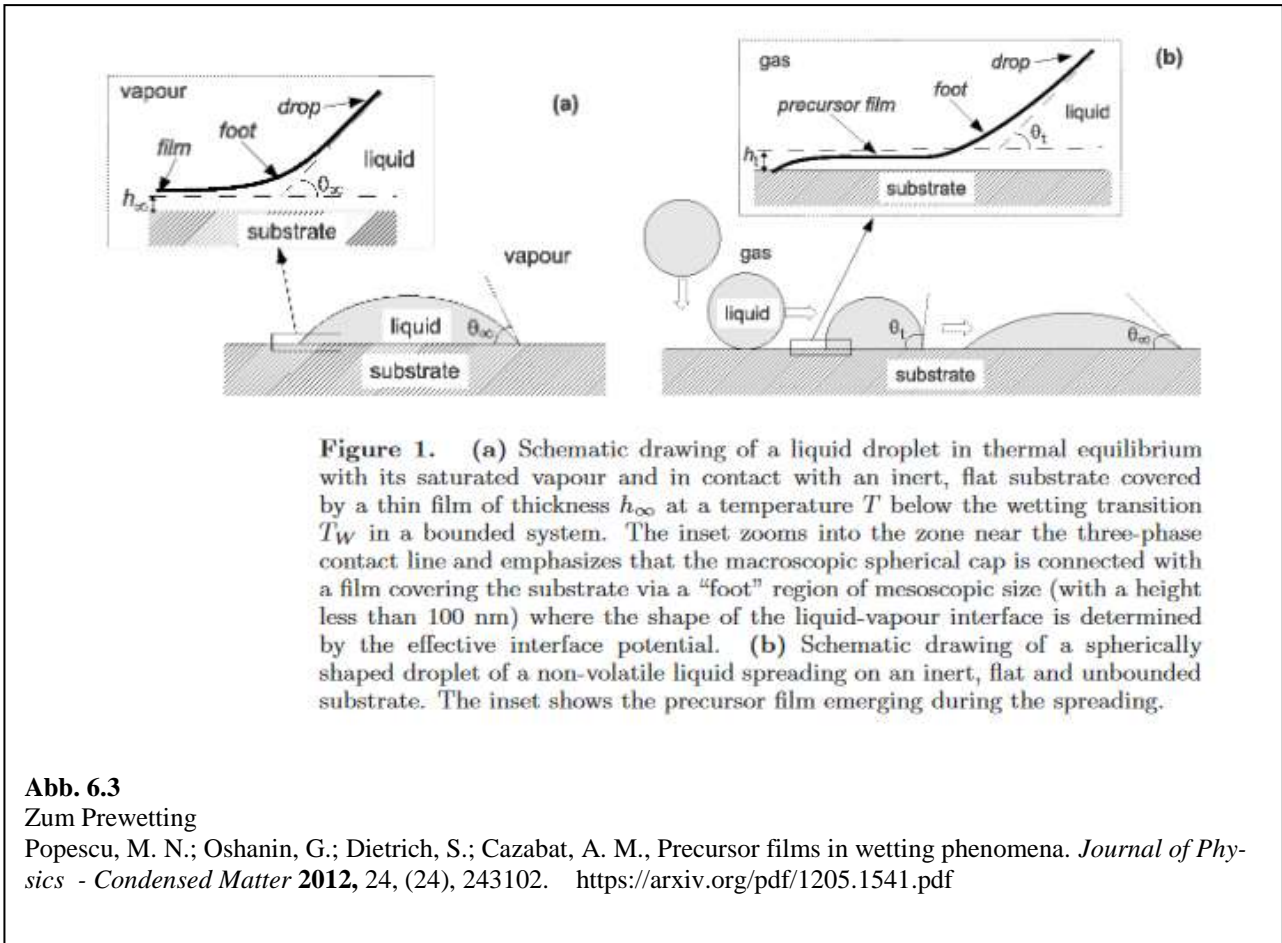


Abb. 6.2
Der Kontakt-Winkel berechnet sich aus einem Kräfte-Gleichgewicht (Glg. 6.1.1).
Der orangefarbene Fleck soll andeuten, dass die mikroskopischen Gegebenheiten an der 3-Phasen-Grenzlinie für dieses Argument irrelevant sind. Dies ist so für die statischen Kontaktwinkel, weil die von außen angreifenden Kräfte nicht von der Struktur am Kontakt abhängen. Für die dynamische Benetzung sind die mikroskopischen Verhältnisse von Bedeutung.

⁴⁷ Verwechseln Sie nicht vollständige Benetzung mit critical wetting. Das letztere gibt es nur am kritischen Punkt (wenn überhaupt).

⁴⁸ Zhang, X. H.; Quinn, A.; Ducker, W. A., Nanobubbles at the interface between water and a hydrophobic solid. *Langmuir* **2008**, *24*, (9), 4756.

Diese dünnen Luftschichten erleichtern das Abgleiten des Wassers auf der betreffenden Oberfläche. Es kommt zum Slip (Abschnitt 8.1).



In der Regel breiten sich Tropfen nicht vollständig aus, sondern bilden mit der Oberfläche einen *Kontaktwinkel*. Betrachte die in Abb. 6.2 skizzierte Situation. Der Kontaktwinkel errechnet sich aus einem Kräfte-Gleichgewicht. Eine Grenzflächenspannung ist eine Kraft pro Länge. Diese Länge steht senkrecht zur Papierebene. Das Substrat ist planar und fest. Der Meniskus kann sich also nur in der Substrat-Ebene bewegen. Es handelt sich um eine Zwangsbedingung. Die Kraft, welche die Flüssig-Dampf-Grenzfläche ausübt, wirkt schräg zur Substrat-Ebene. Es geht nur der Teil dieser Kraft in die Kräftebilanz ein, der parallel zu Grenzfläche wirkt. Das Kräfte-Gleichgewicht lautet

Glg. 6.1.1

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta$$

Dies ist die *Young-Gleichung*. Die Indices S , L und V bezeichnen „solid“, „liquid“ und „vapor“. Aufgelöst nach $\cos \theta$ ergibt sich

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$$

Benetzung tritt also ein, wenn die Summe der Grenzflächen Energien $\gamma_{SL} + \gamma_{LV}$ kleiner ist als die Grenzflächenenergie γ_{SV} .⁴⁹ Die Young-Gleichung experimentell zu prüfen ist übrigens schwierig, weil sie die Grenzflächenenergien von Festkörpern enthält.

Beachten Sie: Der Kontaktwinkel ist unabhängig davon, welche Verhältnisse auf molekularer Ebene an der Drei-Phasen-Grenzlinie herrschen.

Man kann leider aus dem Kontaktwinkel nicht die beiden Grenzflächenenergien γ_{SV} und γ_{SL} separat errechnen, denn auf der rechten Seite von Glg. 6.1.2 stehen drei Unbekannte; aber wir haben mit θ und γ_{LV} nur zwei Messgrößen. Trotzdem gilt die Regel: Je höher die Grenzflächenenergie eines Festkörpers, desto kleiner die Kontaktwinkel mit Flüssigkeiten. Zisman hat dieses Argument noch etwas quantitativer gemacht. Für die Erstellung eines Zisman-Plots bestimmt man den Kontaktwinkel für eine Reihe von homologen Flüssigkeiten. Dies sind z.B. Alkan-Ketten oder Alkohole mit verschiedenen Kettenlängen. Man findet, dass mit sinkendem γ_{LV} der Kontaktwinkel sinkt, dass $\cos\theta$ also steigt. Dieses Verhalten ist anhand der Young-Gleichung (Glg. 6.1.1) plausibel. Zisman trägt $\cos \theta$ gegen γ_{LV} auf, extrapoliert zu $\cos\theta = 1$, und nennt den betreffenden Wert auf der x -Achse γ_c . γ_c fasst er als ein Maß für die Grenzflächenenergie des Körpers auf. Abb. 6.4 zeigt ein Beispiel. Polyethylen wird von unpolaren Flüssigkeiten mit niedriger Grenzflächenenergie benetzt, von Flüssigkeiten mit höherer Grenzflächenenergie dagegen nicht. Die Auftragung von $\cos\theta$ gegen γ_{LV} führt in der Tat zu einer Geraden.

Die Überlegungen, die zum Zisman-Plot führen sind kompliziert. Es liegt in allen Fällen eine – mehr oder weniger realistische – Annahme zugrunde dahingehend, wie die Grenzflächenenergie γ_{SL} von den Grenzflächenenergien γ_{SV} und γ_{LV} abhängt. Mit einer solchen Relation reduziert man die Anzahl der Unbekannten in der Young-Gleichung (Glg. 6.1.1) um eins und kann diese Gleichung dann invertieren. Man kann eine solche Relation als eine Mischungsregel (englisch „combining rule“) auffassen.⁵⁰ Die Mischungsregeln stellen Vermutungen darüber an, wie die Wechselwirkungen zwischen zwei Medien (hier: Festkörper und Flüssigkeit) einfach beschrieben werden können, wenn

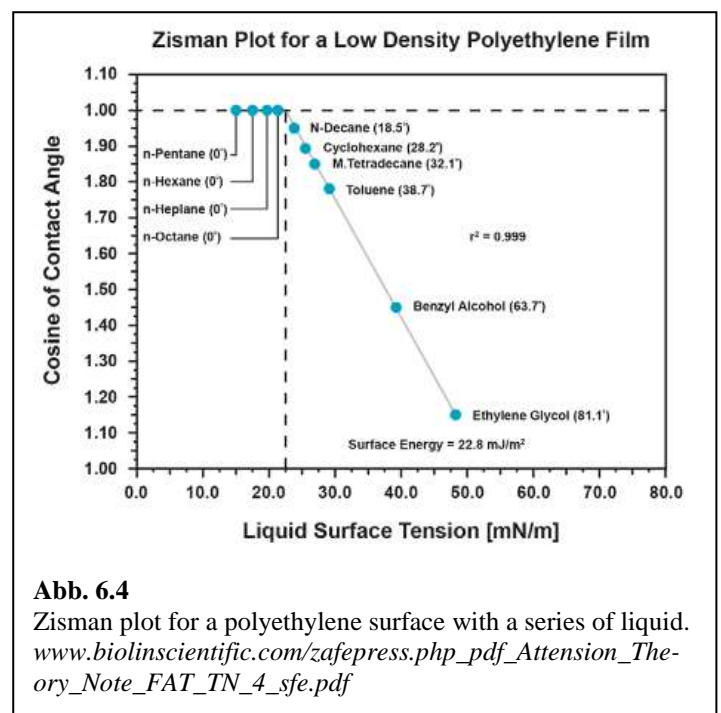


Abb. 6.4

Zisman plot for a polyethylene surface with a series of liquid. www.biolinscientific.com/zafepress.php_pdf_Attension_Theory_Note_FAT_TN_4_sfe.pdf

⁴⁹ Man mag erwarten, dass die Summe zweier Grenzflächenenergien oft größer sei als eine einzelne dritte. Das Gegenteil wird von einfachen Modellen für unpolare Stoffe vorhergesagt. In diesem Bild kann man die Grenzflächenenergie zwischen den Stoffen A und B schreiben als $\gamma_{AB} \approx \alpha(\delta_A - \delta_B)^2$ mit α einem Vorfaktor, der insbesondere die korrekte Dimension herbeiführt, und δ einem dimensionslosem Maß für die innere Kohäsion. Reche mit $\delta_{solid} = 2$, $\delta_{liq} = 1$ und $\delta_{vap} = 0$. Dann wird $(\delta_{solid} - \delta_{vap})^2$ zu 4, die Summe $(\delta_{solid} - \delta_{liq})^2 + (\delta_{liq} - \delta_{vap})^2$ dagegen zu 2. Gemäß diesem Argument sollte vollständige Benetzung durchaus häufig sein. Sie ist aber in der Praxis eher selten. Schmutz spielt dabei eine große Rolle, weil Festkörper-Oberflächen mit hoher Energie selten sauber sind.

⁵⁰ en.wikipedia.org/wiki/Combining_rules. Ein Beispiel für eine Mischungsregel wäre $\gamma_{SL} \approx (\gamma_{SV} \gamma_{LV})^{1/2}$

die Wechselwirkungen der betreffenden Moleküle mit gleichen Molekülen bekannt sind (letztere hier erschlossen aus den Grenzflächenenergien mit der Dampf-Phase). Die Mischungsregeln sind vielfältig und allesamt nur von begrenzter Tragfähigkeit.

Nachdem die Annahmen, die dem Zisman-Plot zugrunde liegen, recht weitgehend sind, ist nicht überraschend, dass homologe Reihen aus polaren oder unpolaren Flüssigkeiten nicht zu demselben Wert von γ_c führen. Man spricht dann von γ_p und γ_d . („p“ für polar und „d“ für dispersiv, also unpolar). Bisweilen werden noch weitere homologe Reihen und weitere Parameter eingeführt. Das Verfahren ist semiempirisch und an praktischen Erfordernissen ausgerichtet.

Bei der Herleitung der Young-Gleichung wurde angenommen, dass der Meniskus auf der Oberfläche frei beweglich sei. Weil er das in der Regel nicht ist, gibt es einen Unterschied zwischen dem „advancing contact angle“ und dem „receding contact angle“. Die Differenz zwischen beiden Winkeln ($\Delta\theta$, ein Maß für die *Kontaktwinkel-Hysterese*) gibt Aufschluss über die Rauheit der Oberfläche und über chemische Heterogenitäten (Schmutz).

Bei der Bestimmung der Kontaktwinkelhysterese achtet man darauf, dass die Menisken vor der Messung zum Stehen gekommen sind. Die Kontaktwinkel während der Bewegung sind Teil der *dynamischen Benetzung* (dynamic wetting). Die dynamische Be- und Entnetzung sind kompliziert und gleichzeitig technisch wichtig. Die Schwierigkeiten rühren daher, dass Vorgänge auf molekularer Skala an der Drei-Phasen-Grenzlinie eine Rolle spielen. (Im Gleichgewichts braucht man diese nicht in Betracht ziehen. Man kann die Kräfte in Abb. 6.2 weit entfernt der Kontakt-Linie auswerten.)

Für die Benetzung auf rauen Oberflächen (Abb. 6.6) unterscheidet man zwei Grenzfälle, benannt nach Wenzel und nach Cassie und Baxter. Im ersteren Fall dringt die Flüssigkeit in die Vertiefungen ein. Man errechnet eine apparente makroskopische Grenzflächenenergie zwischen Feststoff und Flüssigkeit. Diese steigt mit steigender Rauheit, weil die wahre Oberfläche ansteigt. Deshalb sinkt in diesem Grenzfall der Kontaktwinkel mit steigender Rauheit. Quantitativ kann man das anhand des Kräfte-Gleichgewichts am Meniskus einsehen. Man ersetzt Glg. 6.1.1 durch

$$\frac{A_{true}}{A_{proj}} \gamma_{SV} = \frac{A_{true}}{A_{proj}} \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta$$

Glg. 6.1.3

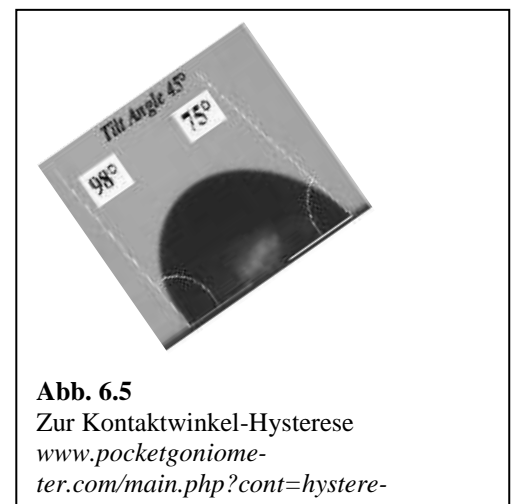


Abb. 6.5
Zur Kontaktwinkel-Hysterese
www.pocketgoniometer.com/main.php?cont=hystere-

A_{true}/A_{proj} ist der Quotient aus der wahren Oberfläche und der projizierten (will sagen: makroskopische apparenten) Oberfläche. Aufgelöst nach $\cos\theta$ ergibt sich

$$\cos \theta = \frac{A_{true}}{A_{proj}} \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$$

Glg. 6.1.4

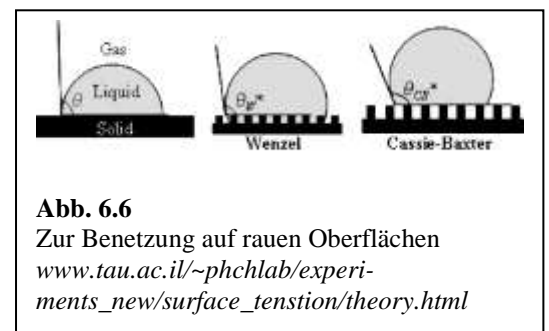
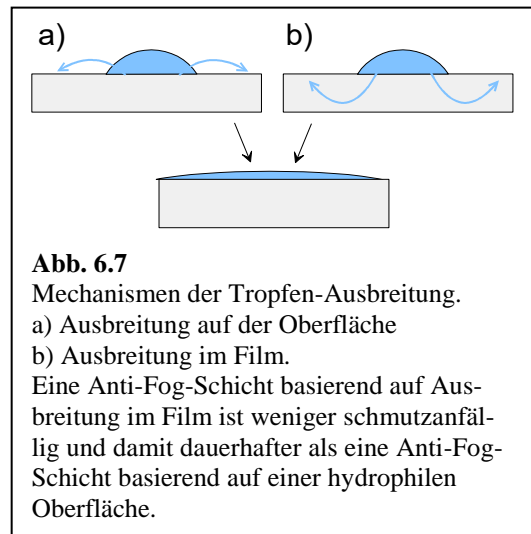


Abb. 6.6
Zur Benetzung auf rauen Oberflächen
www.tau.ac.il/~phchlab/experiments_new/surface_tension/theory.html

In dem nach Cassie und Baxter benannten Grenzfall benetzt die Flüssigkeit nur die Spitzen. Der apparente makroskopische Kontaktwinkel steigt. Diese beiden Grenzfälle spielen auch im Kontext der pressure sensitive adhesives (PSAs, ein Beispiel ist der Tesa-Film)

eine Rolle. Wenn der Klebstoff eine raue Oberfläche vollständig benetzt (er also weich genug ist, um in die Vertiefungen einzudringen), verbessert Rauheit die Haftung. Andernfalls wirkt sie der Haftung entgegen.

Der Cassie-Baxter Grenzfall ist die Grundlage für *ultrahydrophobe Oberflächen* und den Lotus-Effekt. Ultrahydrophobe Oberflächen sind erstens hydrophob und zweitens rau. Oft wird „fraktale“ Rauheit gefordert, also eine Oberfläche, die auf allen Skalen rau ist. Ultrahydrophobe Oberflächen sind technisch attraktiv, weil alle Tropfen abrollen und dabei Schmutz mitnehmen. Diese Oberflächen wurden deshalb auch als „self-cleaning“ bezeichnet. Der technische Durchbruch ist ausgeblieben. Zum einen sind diese Oberflächen oft mechanisch fragil. Ein weiteres Problem ist Schmutz, der – erstens – sich in den Tälern absetzt (und so die Rauheit vermindert) und der – zweitens – aus der hydrophoben Oberfläche eine Oberfläche mit einem Kontaktwinkel im mittleren Bereich macht.



Die Industrie spricht heute eher von „easy-to-clean“ als von „self-cleaning“. „Easy-to-clean“ meint unter anderem kratzfest und dem Sinne, dass man den Graffiti-Farben „mit der Wurzelbürste“ zu Leibe rücken kann, ohne den Lack zu zerstören.

„Superhydrophile“ Oberflächen führen zur Tropfen-Ausbreitung. Das wäre für Anti-Fog Anwendungen attraktiv. Sehr hydrophile Oberflächen sind dafür aber ungeeignet, weil Verschmutzungen die Hydrophilie schnell mindern. Man verwendet quellfähige Schichten. Das Wasser dringt in eine hydrophile Matrix ein, breitet sich dort aus, tritt neben dem Tropfen wieder an die Oberfläche und führt so die Ausbreitung des Tropfens herbei. Bei diesem Mechanismus ist die Verschmutzung weniger problematisch, weil die Kontaminanten in das Innere des Film eindringen müssten, um die Antifog-Wirkung zu mindern (Abb. 6.7).

Die Benetzung einer Oberfläche durch einen Elektrolyten kann man elektrisch schalten („electrowetting“, Abschnitt 2.4).

Benetzbarkeit spielt eine große Rolle im Offset-Druck.

Be- und Entnetzung-Vorgänge in porösen Medien sind ganz außerordentlich kompliziert. Die Bodenhydrologie befasst sich mit dieser Frage. Hier mischen sich Mechanik, Chemie, Kapillarität und Biologie. Außerdem ist oft die Porengröße vergleichbar mit der Reichweite der intermolekularen Kräfte. Es steht dann das anfangs bemühte Modell der fehlenden Nachbarn in Frage.

Merke

- Vollständige Benetzung und vollständige Entnetzung sind selten. Das hat mit der Sättigung im Kontext der Adsorption zu tun.
- Auf mikroskopischer Ebene gibt es oft einen prewetting-Film.
- Die Drei-Phasen-Grenzlinie ist oft verankert (Rauheiten, chemische Heterogenitäten). Die Kontaktwinkel-Hysterese gibt Aufschluss über solche Heterogenitäten.
- Wenn die Drei-Phasen-Grenzlinie nicht verankert ist, herrscht ein Kräfte-Gleichgewicht. Es gilt die Young-Gleichung: $\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos\theta$.
- Unter Anwendung des Zisman-Plots kann man aus Kontaktwinkeln auf die Grenzflächenenergie von Festkörpern schließen. Das Konzept macht allerdings Annahmen.
- Ultrahydrophobe Oberflächen sind raue Oberflächen.

7 Tenside und Selbstorganisation

7.1 Mechanismen der Selbstorganisation

Die Selbstorganisation wurde schon kurz in Abschnitt 5.2 im Zusammenhang mit der Bildung von Mizellen andiskutiert. „Besonders“ an Tensiden ist ihre Fähigkeit zur Selbstorganisation. Mit *Selbstorganisation* (englisch: self-organization oder self-assembly) ist im Folgenden die Ausbildung von *räumlich begrenzten* Strukturen gemeint. Es soll sich um *Gleichgewichts*-Strukturen handeln. Es sind *robuste* Strukturen im Blick. Damit ist gemeint, dass die Strukturbildungsprinzipien nicht kritisch von molekularen Details abhängen. Selbstorganisation in diesem Sinn ist von zentraler Bedeutung für die Entstehung von komplexen Systemen einschließlich des Lebens.

Nicht zu den selbstorganisierten Strukturen gehören:

a) Kristalle

Kristalle haben keine natürliche räumliche Beschränkung.

b) Molekülpaare, die sich gegenseitig erkennen

Selbstorganisation hat eine gewisse Nähe zur *supramolekularen Chemie*, ist aber – wenn wie oben definiert – nicht dasselbe. Spezifische Erkennung gemäß Schlüssel/Schloss-Prinzip kann eine Rolle bei der Selbstorganisation spielen, ist aber per se nicht eine Form der Selbstorganisation. Spezifische Erkennung verbindet zunächst zwei Moleküle (z.B. einen Antikörper und ein Antigen). Wenn die Moleküle mehrere Bindungsstellen haben, kann es zu ausgedehnten Aggregaten kommen, aber in diesem letzteren Fall ist die Selbstbegrenzung des Aggregationsvorgangs nicht automatisch gegeben.

c) Strukturen, welche durch einen abgebrochenen Wachstumsprozess erzeugt werden

Es seien zwei Beispiele genannt. *Gold-Nanopartikel* (AuNPs) entstehen aus Goldsäure ($\text{H}^+\text{AuCl}_4^-$) in Gegenwart von Citrat, wobei das Citrat als Reduktionsmittel wirkt. Das Citrat legt sich in einem zweiten Schritt auf die so entstandenen Partikel und passiviert sie gegen weiteres Wachstum. Nachdem Citrat geladen ist, stabilisiert es die AuNPs gegen Aggregation. Es stellt sich gut vorhersehbar eine Größe von etwa 10 nm ein.

Filterpapier (Abb. 7.1) wird meist durch eine spinodale Entmischung von einem Polymer und einem Lösungsmittel in einem Fällungsbad hergestellt. Die Strukturen sind zunächst filigran und vergrößern sich dann. Der Prozess kommt durch eine Verfestigung der Polymerphase zum Ende. Der Zeitpunkt der Verfestigung legt die Porengröße fest.

d) Dissipative Strukturen

Abseits vom thermischen Gleichgewicht bilden sich bisweilen raum-zeitliche Muster, die für die Entstehung komplexer Systeme ähnlich wichtig sind wie die Selbstorganisation. Beispiele sind die Konvektionsrollen in der Rayleigh-Benard-Konvektion, die Konzentrationsgradienten (oder auch Wellen) die sich als Lösungen von nichtlinearen, autokatalytischen Reaktions-Diffusions-Gleichungen ergeben (Belousov-Zhabotinsky-Reaktion), der Herzschlag, die Embryogenese und die Hirntätigkeit.

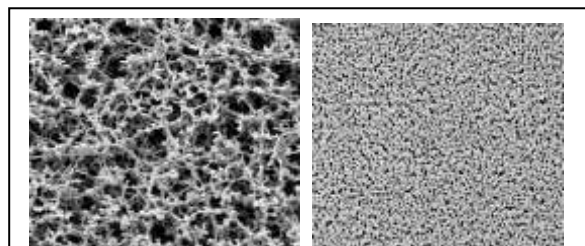


Abb. 7.1

Verschiedene Membranen, hergestellt durch Ausfällung einer Polymerphase aus ein Lösungsmittel. Die Kantenlängen der Bilder sind 100µm (links) und 40 µm (rechts).

Zur Verfügung gestellt von Dr. Volkmar Thom, Sartorius AG, Göttingen, Germany

Im Folgenden geht es also um Gleichgewichts-Strukturen. Wesentliche Mechanismen sind

- a) Die frustrierte Inkompatibilität
- b) Topologische Zwänge und insbesondere ein hoher energetischer Preis für Kanten von Lamellen
- c) Spontane Krümmung von Lamellen
- d) Helizität
- e) Kurzreichweitige Anziehung verbunden mit langreichweitiger Abstoßung

Kasten 7.1

Block-Copolymere

Block-Copolymere enthalten in jeder Kette verschiedene Monomere, die sich aber nicht statistisch verteilt sondern als Blöcke vorliegen. Abb. 9.12 und Abb. 9.13 befassen sich mit linearen Di-Blockcopolymeren. Die Synthese solcher Blöcke verlangt eine kontrollierte Polymerisation. Wenn die beiden Monomere inkompatibel sind, kommt es zur Mikrophasenseparation. Das Ausmaß der Inkompatibilität ist dabei proportional zur Kettenlänge. Man verwendet das Produkt χN mit χ einem Parameter, der sich auf die Materialpaarung bezieht, und N der Anzahl der Segmente pro Kette.

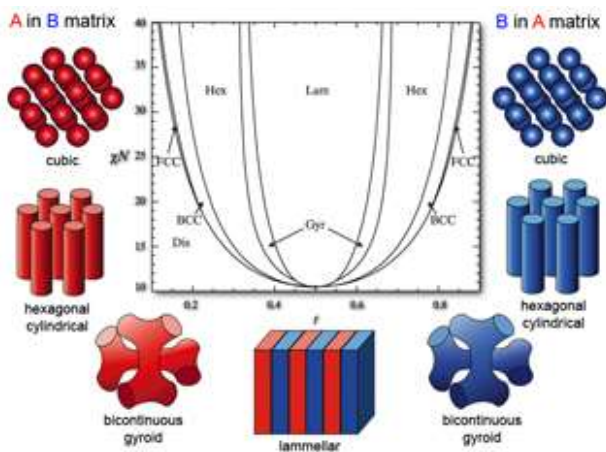


Abb. 7.2

Für lineare Blockcopolymeren ist das Phasendiagramm als Funktion des Blocklängenverhältnisses und der Inkompatibilität bekannt.

www.physics.nyu.edu/pine/research/nanocopoly.html.

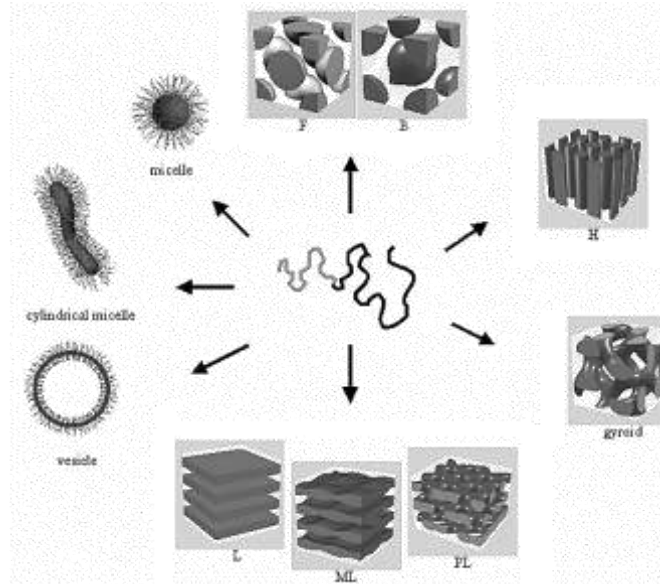


Abb. 7.3

Je nach Blocklängenverhältnis, Inkompatibilität, Verzweigungsgrad und anderen Eigenschaften bilden Block-Copolymere verschiedene Morphologien aus.

www.chemie.uni-hamburg.de/pc/sfoerster/bilder/forschung/phasen.gif

a) Frustrierte Inkompatibilität

Wenn große Moleküle (wie z.B. Polymere oder Tenside) Bereiche haben, welche voneinander entmischen würden, dies aber aufgrund einer festen Anbindung (meist kovalent) nicht können, bilden sich die betreffenden Domänen auf mikroskopischer Ebene. Beispiele für solche Systeme sind neben den Tensiden die Block-Copolymere. Block-Copolymere sind größer und träger als typische Tenside. Die selbstorganisierten Strukturen sind oft stabiler als die Strukturen aus vergleichbaren Tensiden.

Amphiphile Block-Copolymere spielen im controlled drug delivery eine gewisse Rolle. Die Polymersomen bilden Nanokapseln, welche den Wirkstoff transportieren. Man spricht von „Polymersomen“ in Anlehnung an die strukturell verwandten Liposomen. Polymersomen sind oft etwas größer als Liposomen. Die Viskosität der Lamelle ist höher als die Viskosität der Lipid-Lamelle.

Im Bulk erzeugen Block-Copolymere eine sogenannte Mikrophasen-Separation. Damit sind „Überstrukturen“ aus den verschiedenen Phasen gemeint. Auf die Mikrophasen-Separation geht Kasten 7.1 ein.

b) Topologische Zwangsbedingungen

Topologie ist ein Zweig der Mathematik, der die Konnektivität von Objekten behandelt. Ein oft genanntes Beispiel ist der Unterschied zwischen einem Torus und einer Bretzel. Diese beiden Objekte lassen sich nicht ineinander verformen, ohne entweder den Torus oder die Bretzel irgendwo aufzuschneiden. Ein Ring ist topologisch verschieden von einem Faden mit zwei Enden. Eine Membran mit Rändern ist topologisch verschieden von einer sphärisch geschlossenen Membran.

Lipid-Membranen haben selten Ränder, weil an den Rändern Alkylketten mit Wasser in Berührung kämen. Sie sind in der einen oder anderen Weise geschlossen. Oft bilden sie sphärische Vesikel und teilen damit den Raum in ein Innen und ein Außen.

Wenn zwei Vesikel verschmelzen, verändert dies deren Topologie. Der Prozess der „vesicle fusion“ wird von der Natur sorgfältig kontrolliert.

c) Spontane Krümmung

Eine spontane Krümmung einer Lamelle hat ähnliche Konsequenzen wie das Verbot eines Randes. Die spontane Krümmung führt zu sphärischen oder zylindrischen Strukturen. Der shape-Parameter von Tensiden (Abb. 7.4) quantifiziert ihr Bestreben, eine Packung mit Krümmung einzunehmen. Auch die Stabilität der Mikroemulsionen hat ihren tieferen Grund in der spontanen Krümmung der Tensidschicht.

Bei der Gestalt von Vesikeln wirken die spontane Krümmung und das Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis zusammen (Abb. 7.5). Die Oberfläche eines Vesikels ist weitgehend fest. Das Volumen wird i.w. durch den Salzgehalt (durch den osmotischen Druck) fixiert.

d) Helizität

Helizität wirkt auf zwei verschiedene Arten selbstbegrenzend. Zum einen kann es nach innen hin attraktive Wechselwirkungen geben, nach außen aber nicht. Das ist bei der DNA der Fall. Ein zweiter Effekt ist etwas diffiziler. Die inneren Fasern eines Drahtseils sind kaum gebogen („bend“) aber verdreht („twist“). Bei den außen umlaufenden Fasern ist es umgekehrt. Nano-Fibrillen mit einer starken Tendenz zur einer Verdrehung werden schlanke, verdrehte Faser bilden, statt sich an eine bestehende dicke Faser anzulagern. Dieser Mechanismus spielt bei Zellulose-Fasern eine gewisse Rolle.

Zylindrische Objekte haben aufgrund ihrer Gestalt eine relativ geringe Neigung zu kristallisieren. Eher planare Objekte lassen sich besser packen. Deshalb ist Amylose (ein Bestandteil von Stärke) gut lös-

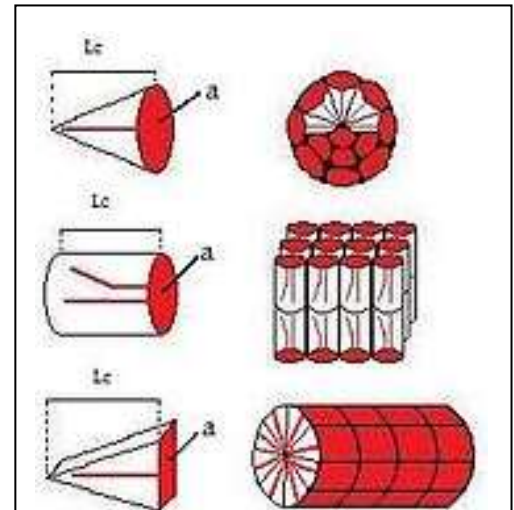


Abb. 7.4

Der „shape parameter“ ist gegeben als aL_c/V_c mit a der Fläche der Kopfgruppe, L_c der Länge des Moleküls und V_c dessen Volumen. Je größer der shape parameter, desto größer die Tendenz zur spontanen Krümmung.

en.wikipedia.org/wiki/Thermodynamics_of_micellization

lich, Cellulose dagegen nicht. Die beiden Polymere unterscheiden sich nur an einer einzelnen, scheinbar unbedeutenden Stelle (α - bzw. β - glycosidische Bindung). Die Konsequenzen dieses kleinen Unterschieds für die Packung sind weitreichend.

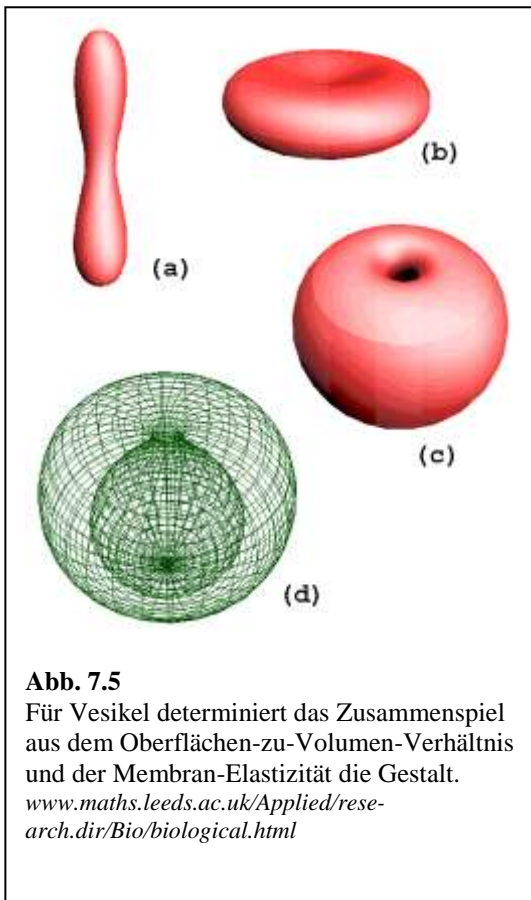


Abb. 7.5
Für Vesikel determiniert das Zusammenspiel aus dem Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis und der Membran-Elastizität die Gestalt.
www.maths.leeds.ac.uk/Applied/research.dir/Bio/biological.html

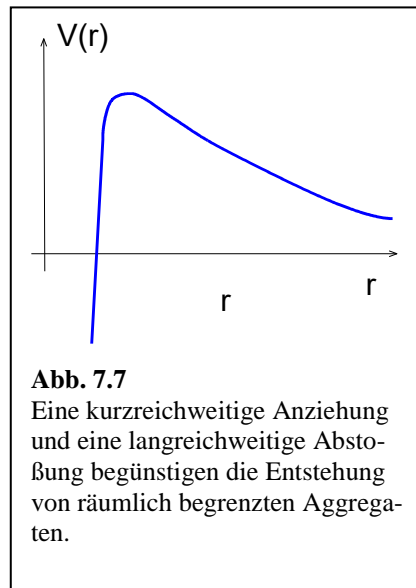


Abb. 7.7
Eine kurzreichweitige Anziehung und eine langreichweitige Abstoßung begünstigen die Entstehung von räumlich begrenzten Aggregaten.

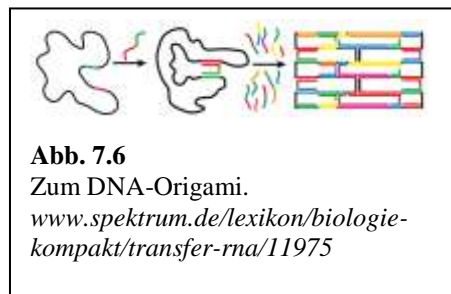


Abb. 7.6
Zum DNA-Origami.
www.spektrum.de/lexikon/biologie-kompakt/transfer-rna/11975

e) Kurzreichweitige Anziehung verbunden mit langreichweitiger Abstoßung.

Wenn ein Atom (allgemeiner: ein Partikel) nur mit seinen Nachbarn (sei deren Anzahl z) attraktiv wechselwirkt, mit allen Mitgliedern eines Aggregats jedoch repulsiv (Abb. 7.7), lässt sich die Gesamtenergie des Aggregats E_{tot} schreiben als:

Glg. 7.1.1

$$E_{tot} = N(-Az + BN) = -AzN + BN^2$$

N ist die Anzahl der Mitglieder des Aggregats. A und B quantifizieren attraktive und repulsive Wechselwirkungen. In Formel Glg. 7.1.1 wird bei kleinen N der erste Term überwiegen, bei großen N dagegen der zweite Term überwiegen.

Die langreichweitige Wechselwirkung ist in der Natur oft die elektrostatische Abstoßung. Als Kurzreichweitig gelten in diesem Zusammenhang die hydrophobe Wechselwirkung und die Wasserstoffbrückenbindung. Dieser Mechanismus hilft bei der Packung von globulären Proteinen. Proteine werden intern u.a. durch die hydrophobe Wechselwirkung und durch H-Brücken zusammengehalten. Die Ladung der Proteine verhindert aber, dass die benachbarte Protein-Moleküle sich aneinanderlagern und ausfallen. (Für gewöhnliche Polymere ist es ganz außergewöhnlich schwer, kollabierte Globule bestehend aus einzelnen Ketten zu erhalten.) Derselbe Mechanismus bewirkt auch, dass *Atomkerne* nicht mehr als etwa 100 Protonen enthalten

können. Die kurzreichweitige Wechselwirkung ist hier die Kernkraft, die langreichweitige Wechselwirkung ist die elektrische Abstoßung zwischen den Protonen (Abb. 7.7). Die Prinzipien der Selbstorganisation sind also auch in der Kernphysik wirksam.

Einige Randbemerkungen:

- Die Beispiele oben bezogen sich auf Aggregate in der Bulk-Phase. „Mit self-assembled monolayers“ (SAMs) sind meistens Schichten aus Thiol-terminierten Alkanen auf Gold gemeint. Hier stabilisiert ein Substrat eine Struktur, die trotzdem noch Selbstorganisation zeigt. Aus diese Strukturen wird neben Abb. 5.14 eingegangen.
- In den oben genannten Fällen wird stets das Gleichgewicht erreicht. Das ist bei der Protein Faltung bemerkenswert und wird oft nur durch Enzymaktivität (durch Chaperone) bewerkstelligt. Die Basen-Paarung von DNA gelingt auch nur mit Oligonukleotiden oder wenn ein neuer Strang in-situ polymerisiert wird. Das Verfahren des DNA-Origami (Abb. 7.6) illustriert dies. Hier entsteht ein selbstorganisiertes System durch Basenpaarung, aber die verknüpfenden Elemente („staples“) sind Oligonukleotide. Diese finden ihr Ziel, weil sie klein und gut beweglich sind.
- Wenn man so will, sind auch Moleküle endliche Aggregate (so wie die Atomkerne). Die Endlichkeit wird bewirkt durch die kovalente Bindung im Zusammenspiel mit der Oktett-Regel. Die Wechselwirkungen innerhalb eines Moleküls (die chemischen Bindungen) sind stärker als die Wechselwirkungen mit der Umgebung.
- Aggregate endlicher Größe sind günstig für die Entstehung von *komplexen Strukturen*. Deshalb erzeugt die Evolution auf einer höheren Ebene erneut diskrete Objekte mit einer bestimmten inneren Organisation und mit internen Wechselwirkungen, welche stärker sind als die Wechselwirkungen nach außen. Eines der Merkmale von Lebewesen ist die Abgrenzung nach außen.

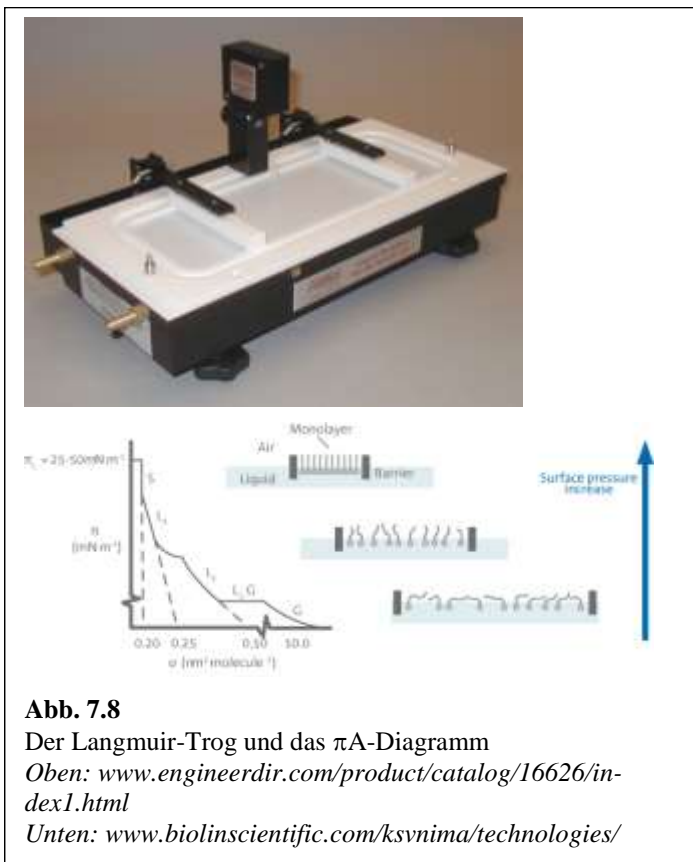
Merke

- Selbstorganisation meint die spontane Bildung von begrenzten Aggregaten im Gleichgewicht. Selbstorganisation ist zentral für das spontane Entstehen von Funktion.
- Abgegrenzte Subsysteme sind wichtig für das Entstehen von Komplexität.
- Begrenzte Aggregate in diesem Sinne sind auch die Atomkerne und die Moleküle.
- Selbstorganisation kann auch an Grenzflächen stattfinden.
- Prinzipien der Selbst-Organisation sind die frustrierte Inkompatibilität, die Helizität, kurzreichweitige Anziehung in Verbindung mit langreichweitiger Abstoßung, topologische Zwänge, und die spontane Krümmung von Membranen.
- Begrenzte Aggregate können auch aufgrund von kinetischen Hemmungen entstehen. Dieser Mechanismus liegt vielen Nanopartikeln und Nanorods zugrunde.
- Beispiele für Selbstorganisation sind die Atomkerne, die DNA, Mizellen, Vesikel, die Biomembran, und die self-assembled monolayers (SAMs) aus Alkan-Thiolen auf Gold.

7.2 Exkurs: Langmuir-Schichten

Wir kehren kurz zurück zu Abb. 5.6. In dieser Abbildung war rechts die Grenzflächenspannung weitgehend konstant, weil sich in der Subphase bei hoher Tensidkonzentration Mizellen bilden. Dieses Argument setzt voraus, dass es in der Tat ein stoffliches Gleichgewicht zwischen der Tensid-Schicht an der Oberfläche, den gelösten Tensiden und den mizellaren Tensiden gibt. Für langkettige Tenside ist das oft nicht mehr der Fall, weil sie nicht ausreichend löslich sind. Solche Moleküle kann man an der Oberfläche „spreiten“ und auf diesem Wege die Stoffmenge fixieren. Man löst die Moleküle meist in einem organischen Lösungsmittel (z.B. Chloroform) und gibt einen Tropfen der Lösung so vorsichtig auf die Oberfläche auf, dass der Tropfen nicht nach unten sinkt. Der Tropfen breitet sich schnell aus, das Lösungsmittel verdampft, und die Tensid-Schicht (die „Langmuir-Schicht“) bleibt zurück.

Auf diesem Weg kann man ein zwei-dimensionales Stoffsystem erzeugen und dessen Thermodynamik untersuchen. Die „Konzentration“ variiert man einfach, indem man mittels einer beweglichen Barriere die



Oberfläche verändert. Man taucht ein Löschblatt (ein Wilhelmy-Plättchen, Abb. 2.1) in die Flüssigkeit ein und misst so die Oberflächenspannung. Diese experimentelle Anordnung führt den Namen Langmuir-Trog (Abb. 7.8). In diesem Kontext fasst man die Differenz-zwischen der Oberflächenspannung und der Oberflächenspannung des reinen Wassers als einen 2D-Druck auf und nennt ihn π . Das π A-Diagramm (Abb. 7.8 unten) ist das Analogon zum pV-Diagramm in 3D.

Solche Langmuir-Filme sind zunächst für die Grundlagenforschung interessant, weil man experimentell der Frage nachgehen kann, ob es grundlegende Unterschiede zwischen 2D und 3D Systemen bezüglich ihres Phasenverhaltens gibt. Weiterhin kann man Langmuir-Filme auf feste Substrate übertragen, indem man diese vorsichtig vertikal ein- und austauscht. Man kann ohne weiteres auch Multi-Schichten erzeugen. Diese führen den Namen „Langmuir-Blodgett-Schichten“. Die Physik der Langmuir-Filme ist weiterhin von großer Relevanz für nasse Schäume (Abschnitt 7.3). Man kann Schaum-Lamellen als eine Anordnung von zwei Langmuir-Schichten mit einer zwischengelagerten Wasserphase auffassen. Und schließlich fragt man sich, ob die Besonderheiten, die durch diese Studien zu Tage gefördert werden, relevant für die Physik der Biomembran sind. Kritiker verneinen dies und nennen die betreffende Forschungsrichtung „biomimetisch“, zu unterscheiden von „biologisch“.

Einige weitere Bemerkungen zu Langmuir-Filmen:

- Wenn das πA -Diagramm eine horizontale Linie zeigt, vermutet man Phasen-Koexistenz (vergleiche zu der horizontalen Linie im pV -Diagramm des van-der-Waals-Gases). Diese Phasenkoexistenz kann man mit dem Brewster-Winkel-Mikroskop sichtbar machen (Abb. 7.9). Man kann sie auch durch Anfärben mit Farbstoffen sichtbar machen. Die horizontalen Linien im πA -Diagramm sind oft nicht strikt horizontal, weil die dispersen Domänen einen vertikalen Dipol haben und sich gegenseitig abstoßen.
- Den Bereich bei hoher Fläche und geringem Druck möchte man für eine Gas-Phase halten. Eine Gas-Phase ist aber wegen der starken Wechselwirkungen zwischen den Alkylketten sehr schwer zu beobachten. Es handelt sich um eine „expandierte“ flüssige Phase.
- Man kann die Natur der verschiedenen Phasen mit Röntgenbeugung sichtbar machen. Dazu muss man Synchrotron-Strahlung unter streifendem Einfall verwenden, denn die Probe ist ganz außerordentlich dünn.
- Die Röntgenbeugung an Langmuir-Filmen fördert eine große Vielfalt von Phasen zu Tage (Abb. 7.10). Das hat einen tieferen Grund. In 3D muss eine günstige Packung mit etwa 12 Nachbarn in allen drei Dimensionen erreicht werden, in 2D nur mit etwa 6 Nachbarn in zwei Dimensionen. Das letztere ist leichter denn die „Frustration“ tritt seltener ein. Deshalb gibt

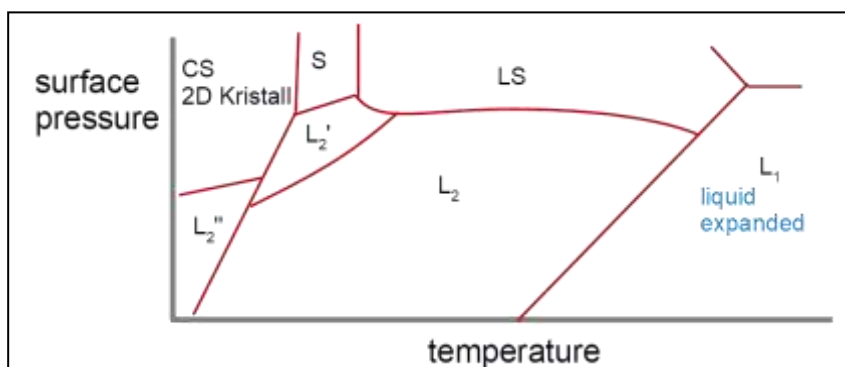


Abb. 7.10

Generalized monolayer phase diagram for long-chain acids, acetates and ethyl esters.

Adaptiert aus: *Bibo, A.M. et al. JPC 95, 5591 (1991)*

Die Phasen unterscheiden sich in lateraler Packung, Kristallinität der Kette, und Neigungswinkel der Ketten. Die Charakterisierung der Phasen erfolgt mit Röntgen-Diffraktometrie (an molekularen Monolagen). Die Phase CS ist ein Kristall. Die Phase L₁ führt den Namen „liquid expanded“. Sie ist fluid, die Moleküle stehen im Mittel senkrecht, und es gibt in der Ebene keinerlei Positionsordnung. Die anderen Phasen unterscheiden sich

- in einer Neigung der Moleküle (überall gleich oder periodisch wechselnd im Sinne von zig-zag, oder auch mit einer Korrelation zwischen benachbarten Molekülen von begrenzter Reichweite)
- in einer Teil-Positionsordnung, wobei wir über Einzelheiten hinweggehen.

Derartige Unterscheidungen treten auch bei den smektischen Flüssigkristallen auf (viele Lamellen, statt nur einer Lage). Für diese gibt es ebenfalls eine Vielzahl von diffizilen Teilordnungs-Phänomenen innerhalb der Lamellen.

es eine größere Vielfalt an Phasen.

- Die verschiedenen Phasen können komplexe Überstrukturen aller Art bilden. Diese sind ästhetisch ansprechend, aber die technische Relevanz ist nicht immer offensichtlich.
- Man kann an Langmuir-Filmen neben der Struktur auch die Dynamik untersuchen. „Dynamische Messungen“ meint hier vor allem 2D-Rheologie. 2D-Rheologie ist für Schäume wichtig.

Merke

- Wasser-unlösliche Tenside bilden an der Wasser/Luft Grenzfläche zweidimensionale Systeme, die sogenannten Langmuir-Filme. Man kann diese auf feste Substrate übertragen (Langmuir-Blodgett-Filme).
- Das πA -Diagramm ist das 2D-Analog zum pV-Diagramm. Die horizontalen Bereiche zeigen Phasenkoexistenz an.
- Die Phasen kann man mit dem Brewster-angle microscope sichtbar machen.
- Röntgen-Beugung erlaubt, die Phasen zu charakterisieren. Die Phasenvielfalt ist groß.
- Eine ähnliche große Phasenvielfalt vermutet man bei der Biomembran (Stichwort: „rafts“).

7.3 Exkurs: Schäume

Es ist zwischen wässrigen Schäumen und Schäumen mit einer festen (gegebenenfalls auch weichen, aber elastischen) kontinuierlichen Phase zu unterscheiden. Bei Schäumen mit elastischer Matrix ist das herausragende Merkmal die geringe Dichte. In der Halbleiter-Elektronik tritt die geringe Dielektrizitäts-Zahl hinzu. Bei den Polymerschäumen tritt die Volumen-Kompressibilität (dominiert durch die hohe Kompressibilität der Gas-Phase) hinzu. Schäume dienen auch zur Wärme-Isolation.

Zunächst einige Bemerkungen zu isolierten *Blasen* (zu unterscheiden von Lufträumen, die von Lamellen begrenzt werden):

- Blasen unterliegen der *Kavitation*. Dies ist ein vom Laplace-Druck getriebener Kollaps. Er führt lokal zu extrem hohen Temperaturen und Drücken. In technischem Kontext (z.B. bei Schiffen) muss Kavitation oft verhindert werden. Ultraschall entfaltet seine Wirkung oft durch Kavitation.
- Nanoblasen könnte durch bestimmte Tenside stabilisiert werden. Dann sind sie aufgrund der Kompressibilität gute Kontrastmittel für den Ultraschall. Lufteinschlüsse sind aufgrund der Kompressibilität bisweilen auch für Klebstoffe und Versiegelungen (z.B. an Fensterscheiben) vorteilhaft.
- Die Oberflächen von Blasen sind durch präferentielle Adsorption von Ionen oft geladen. Deshalb stoßen Blasen sich in der Regel wechselseitig (trotz der anziehenden vdW-Wechselwirkung) ab.
- Die van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen Blasen ist anziehend. Die effektive Hamaker-Konstante ist positiv.
- Die van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen Blasen und Festkörpern ist oft abstoßend. Das tritt ein, wenn die Hamaker-Konstante der Flüssigkeit kleiner ist als die Hamaker-Konstante des Festkörpers. Man errechnet dann eine „effektive Hamaker-Konstante“⁵¹ für die Wechselwirkung zwischen Blase und Feststoff, die negativ ist. (Das ist für die Flotation ein Problem.)

Unter den *wässrigen Schäumen* ist ein ökonomisch sehr wichtiges Beispiel (und deshalb auch durchaus gut untersuchtes Beispiel) der Schaum auf dem Bier. Man findet Schaum auch bei Waschprozessen, z.B. in

⁵¹ Man schreibt $A_{123} = (A_{11}^{1/2} - A_{22}^{1/2})(A_{33}^{1/2} - A_{22}^{1/2})$ mit „1“ dem Feststoff, „2“ der Flüssigkeit und „3“ der Luft.

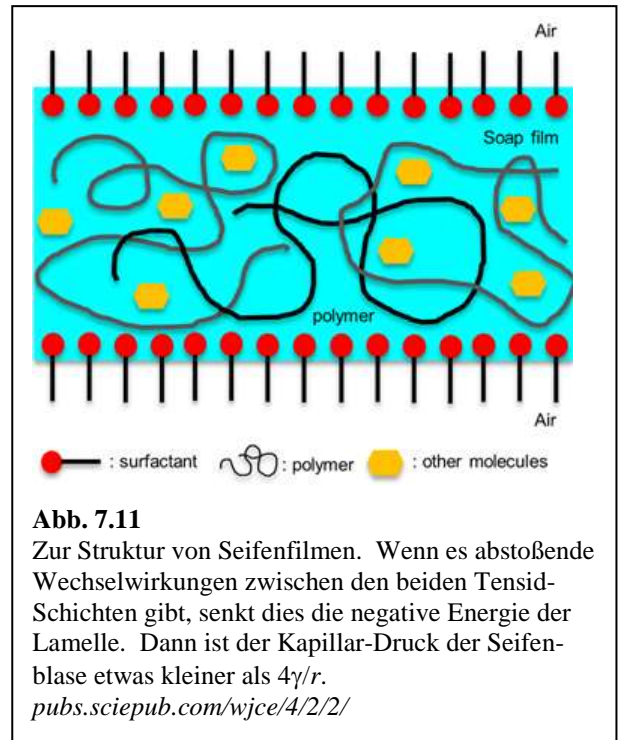
der Autowaschanlage. Ein weiteres Anwendungsbeispiel ist der Brandschutz. Ansonsten ist die Schaumbildung in Arbeitsfluiden eher unerwünscht. Schäume verbrauchen Platz. Es gibt sowohl Additive für die Schaumbildung, als auch für die Entschäumung, wobei die zweite Anwendung grundsätzlich die Wichtigere ist.

Weitere Bemerkungen zu Schäumen sind:

- Schäume unterliegen der Ostwaldreifung. Zu Erinnerung: Für Emulsionen kann man die Ostwald-Reifung durch Zusatz eine „Hydrophobs“ unterbinden (Stichwort: „Miniemulsionen“). Einen solchen Mechanismus gibt es für Blasen nicht. Man kann aber die durch Tenside der Ostwaldreifung entgegenwirken.
- Die Seifenlamellen, welche die Lufträume trennen, enthalten in der Regel in der Mitte eine Wasserschicht. Die Dicke dieser Schicht ist variabel. Sie kann z.B. in der Größenordnung der Debye-Länge sein. Sie kann bei Zusatz von Polyelektrolyten auch noch dicker sein. Die Physik der Seifenlamellen ist von der Physik der Biomembran sehr verschieden.
- Schäume werden über Trocknung, Ostwald-Reifung, und Koaleszenz destabilisiert.
- Um Schäume zu stabilisieren, stabilisiert man die Lamellen. Oft werden Polymere, große Moleküle (z.B. Proteine) und auch Partikel eingesetzt. An dieser Stelle kommt die 2D-Rheologie ins Spiel.
- Schäume werden mit *Entschäumern* destabilisiert. Entschäumer sind in der Regel amphiphile Substanzen, die schlecht Lamellen bilden (will sagen, nicht zur Selbstorganisation neigen). Diese adsorbieren zunächst an die Wasser-Luft-Grenzfläche, neigen aber dann selber zur Tropfenbildung. Auf dem Weg dahin kollabiert die Lamelle.

Merke

- Man unterscheidet zwischen nassen und trockenen Schäumen (letztere oft aus Polymeren).
- Schäume haben niedrige Dichte, hohe Kompressibilität, und niedrige Dielektrizitätskonstante.
- Nanoblasen zu stabilisieren, ist wegen des hohen Laplace-Drucks schwierig.
- Nasse Schäume werden von Lamellen kompartimentiert. Die Grenzen zwischen den Lamellen sind die Plateau-Borders. Die Lamellen sind einige Nanometer dick. In der Wasserschicht spielen Kräfte zwischen Ladungen eine große Rolle.
- Schäume werden durch drainage, coarsening und coalescence destabilisiert.
- Entschäumer lagern sich an die Lamelle an, sind aber selbst instabil (neigen nicht zur Selbstorganisation).



8 Bemerkungen zur Tribologie

In der Tribologie geht es um *Reibung* und *Verschleiß*. Reibung kann erwünscht sein (Haftung) oder nicht (Senkung des Energie-Verbrauchs). Verschleiß kann erwünscht sein (spanabhebende Bearbeitung) oder nicht. Wo Verschleiß unvermeidbar ist, soll er graduell und kontrolliert ablaufen (Reifen). Bisweilen spielt neben Reibung und Verschleiß auch die Lärmentwicklung eine Rolle (Flüsterasphalt, Bremsen von Güterwagen).

Tribologie ist ein übergreifendes Thema in der gesamten Technik mit enormen finanziellen Implikationen (beinahe so wie Korrosion). Tribologie wird interdisziplinär bearbeitet. Es tragen Phänomene von vielen verschiedenen räumlichen und zeitlichen Skalen bei. Es gibt eine große Vielzahl von Material-Kombinationen und Problemstellungen im Einzelnen.

Beispiele für Tribosysteme sind:

- Wälzlager

z.B. Kugellager oder Lager mit Walzen

Wälzlager sind günstig im Reibungswiderstand. Es gibt aber hohe Spannungskonzentrationen an den Auflagepunkten. Die Modellierung erfolgt im Rahmen der *Schmierfilmtheorie*. Windräder werden aktuell mit Wälzlagern betrieben.

- Gleitlager geschmiert

z.B. Kolben im Motor

- Gleitlager ungeschmiert (Teflon, PEEK)

Hier bildet sich bei Polymeren aus dem Abrieb ein sogenannter „Transfer-Film“, der das Gleiten erleichtert.

- Rad-Schiene-Kontakt, Reifen-Straße-Kontakt

Kontakte unter Roll-Reibung, ungeschmiert.

- Lesekopf über der Festplatte

Hier übernimmt die Luft die Rolle des Schmiermittels. Es kommt zu intermittierenden Kontakten. Deshalb ist die Festplatte mit einer dünnen Schicht aus Perfluoroethern (z.B. „ZDOL“) belegt.

- Biolubrication

Hier gibt es nie Rundlauf; die Relativ-Bewegung kommt immer wieder zum Stehen.

Die Tribo-Oberflächen werden durch die extrazelluläre Matrix gebildet. Hyaluran-Säure spielt eine große Rolle. Man darf sich Hyaluran-Säure als eine Polymerbürste denken (eine Polyelektrolyt-Bürste). Solche Bürsten sind lokal flüssige Strukturen, die aber bedingt durch die terminale Anbindung an das Substrat nicht weggeschwemmt werden. Die Wechselwirkung *zwischen* Bürsten ist aus entropischen Gründen stets repulsiv. Das ist günstig für die Reibung.

- MEMS devices

MEMS steht hier für *microelectromechanical systems*. MEMS devices sind oft aus Silizium gefertigt.

Man verwendet die „CMOS Technologie“, die man aus der Halbleiter-Industrie gut kennt. Die Bewegung wird oft piezoelektrisch induziert und ausgelesen. Beispiele für MEMS sind die AFM-Spitze, Beschleunigungs-Sensoren für den Airbag, und Systeme aus kleinen Spiegeln für Projektoren.

Man kann aus MEMS devices grundsätzlich auch Rotor-Schaft Systeme (Mikromotoren) konstruieren. Diese haben aber bisher ein Problem mit der Tribologie. Ein verwandtes Problem tritt bisweilen mit irreversibler Haftung (z.B. befördert durch Kapillarkräfte) auf.

Dies beendet die Liste der Beispiele. Wir wenden uns den Grundlagen zu. *Man muss grundsätzlich zwischen der Reibung in Fluiden und der Reibung zwischen Festkörpern unterscheiden.*

8.1 Zur Reibung in Fluiden

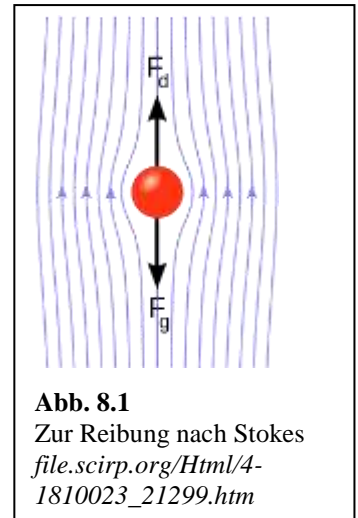
Die Reynolds-Zahl sei im Folgenden so klein, dass Turbulenz außen vor bleiben kann.

In Flüssigkeiten ist bei nicht zu hohen Geschwindigkeiten die Reibungskraft proportional zur Geschwindigkeit. Die Relation zwischen der Reibungskraft F_{fric} und der Geschwindigkeit v ist *linear* ($F_{fric} = -\xi v$ mit ξ dem „friction coefficient“). Wir behandeln drei Geometrien: die Kugel in der Flüssigkeit, die Kugel in der Flüssigkeit nahe einer Oberfläche sowie die Strömung in einem Rohr.

Das Reibungsgesetz für Kugeln in Newton'schen Flüssigkeiten ist das Stokes-Gesetz (Abb. 8.1):

$$F_{fric} = -6\pi r \eta v$$

Glg. 8.1.1



Die Reibungskraft ist also proportional zum Radius. Auch für andere Objekte ist die Reibungskraft proportional zu einer charakteristischen *Länge* (nicht zu einer Fläche, wie auch aus Dimensionsbetrachtungen folgt). Man schreibt gerne auch für andere Objekte $F_{fric} = 6\pi \eta r_h v$ und nennt die so definierte Länge den *hydrodynamischen Radius*.

Die Reibungskraft sollte mit anderen Kräften verglichen werden. Eine typische solche Kraft wäre die Schwerkraft, gegeben als

Glg. 8.1.2

$$F_{grav} = (\rho_p - \rho_{liq}) g \left(\frac{4\pi}{3} r^3 \right)$$

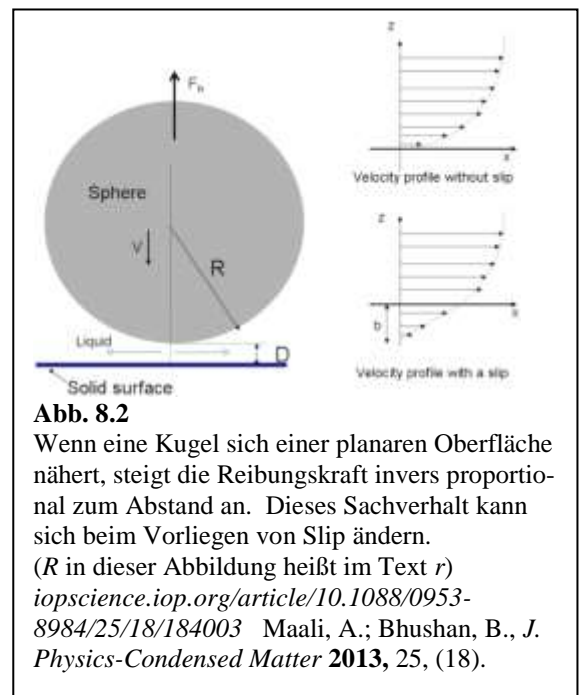
Wenn man die Schwerkraft und die Reibungskraft in ein Gleichgewicht setzt, errechnet man eine Sedimentations-Geschwindigkeit, gegeben als

Glg. 8.1.3

$$v = \frac{2r^2 g (\rho_p - \rho_{liq})}{9\eta}$$

Die Sedimentations-Geschwindigkeit wird also auf kleinen Skalen klein. *Ganz allgemein, wird der Einfluss der Reibung auf kleinen Skalen oft groß.* Eine Randbemerkung: Auch die Kapillarkräfte nehmen auf kleinen Skalen zu. Wenn ein Kräfte-Gleichgewicht zwischen Reibungskraft und Kapillarkraft besteht, ist nicht a priori klar, welche Kraft auf kleinen Skalen die stärkere ist.

Wenn dieselbe Kugel sich einer Oberfläche nähert, steigt die Reibungskraft stark an (Abb. 8.2). Gemäß eines Gesetzes, welches nach Reynolds benannt ist, gilt im Grenzfall $D \ll r$:



$$F_{fric} \approx -6\pi\eta r \left(\frac{r}{D} \right) v$$

D ist der Abstand zwischen der Oberfläche der Kugel und der Wand. Nachdem die Reibungskraft kurz vor dem Aufprall gegen unendlich strebt, kommt es – im Rahmen dieser Theorie – nie zum Aufprall. Dies ist günstig für Kugellager. Auch hier gilt: Je kleiner die Dimension (je kleiner der Abstand D), desto stärker der Reibungskräfte. In mathematischem Kontext trägt die Annahme $D \ll r$ den

Für die Strömung in einem Rohr mit Radius r und Länge L gilt das Hagen-Poiseuille Gesetz:

$$v = \frac{r^2}{8\eta L} \Delta p$$

Δp ist die Druckdifferenz. Auch hier: Je kleiner der Radius, desto größer der Einfluss der Reibung.

Für alle diese Geometrien wurde eine „no-slip“ Bedingung an der Oberfläche postuliert. Das ist oft, aber nicht immer der Fall. Für Gasblasen ist es anders. Für Gasblasen wird der Faktor 6 im Stokes-Gesetz durch einen Faktor 4 ersetzt. Slip ist bei einem Fluss durch eine Kapillare noch bedeutsamer als beim Stokes-Gesetz. Beim Vorliegen von Slip gibt es eine „Slip-Länge“ (meist b genannt, siehe Abb. 8.3). Man kann dann einen effektiven Kapillardurchmesser als $r + b$ definieren. Slip ergibt sich bisweilen auf hydrophoben Oberflächen durch „Nanobubbles“ und „Nanopancakes“ aus Luft. Es gibt kleine Tiere, die ihren hydrodynamischen Widerstand in Wasser durch dünne Luftschichten auf ihren Oberflächen senken.

Die Slip-Länge kann insbesondere für Wasser auf hydrophoben Oberflächen mehrere 10 nm betragen. Wichtig ist die Rauheit der Oberfläche, die Dichte des Wassers nahe der Oberfläche (die mit den Wechselwirkungen mit der Wand zu tun hat) und die Frage, ob es an der Oberfläche Eis-artige Strukturen gibt. Man denkt natürlich an eine technischen Anwendung in Form der Reduktion des hydrodynamischen Widerstands in feinen Kapillaren. Bedenken Sie aber: Diese große Slip-Länge tritt auf hydrophoben Oberflächen auf. Wenn gleichzeitig die Kapillarkraft den Transport treiben soll, hat man einen Zielkonflikt. In porösen Medien senkt Slip zwar die Reibung, aber man hat weiterhin die viskose Dissipation, die sich aus der komplexen Struktur ergibt. Diesen Sachverhalt kann man sich anhand des Strömungswiderstands einer Luftblase klar machen. (An der Oberfläche der Luftblase ist die Slip-Länge unendlich.) Dieser ist gegeben als

Kasten 8.1: Stokes-Gesetz und Relaxationen

Wir stellen kurz das Stokes-Gesetz in den Zusammenhang der Nicht-Gleichgewichts-Thermodynamik. Wenn sich ein System nahe am Gleichgewicht befindet, kehrt es gemäß einem Exponentialgesetz zum Gleichgewicht zurück. Man spricht von einer „Relaxation“ mit der „Relaxationszeit“ τ . Relaxationen findet man z.B. bei der Orientierungspolarisation, bei der Magnetisierung eines Paramagneten, bei kleinen Deformationen von viskoelastischen Festkörpern, oder auch bei reaktiven Mischungen mit Konzentrationsverhältnisse nahe bei den Gleichgewichtskonzentrationen. Es gibt viele weitere Beispiele.

Das Kraftgesetz $F_{fric} = -\xi v$ führt mit einer Anfangsbedingung $v(t=0) = v_0$ zu $v(t) = v_0 \exp(-(m/\xi) t)$, also zu einer Relaxation. Man spricht von einer „Impulsrelaxation“. Die Größe m/ξ ist die Impulsrelaxationszeit. Eine solche Relaxation ergibt sich aber nur, wenn F_{fric} proportional zu v ist. Lineare dynamische Gesetze und Relaxationen stehen deshalb in einem Zusammenhang. Lineare Gesetze resultieren immer dann, wenn die betreffende Störung substantiellen thermischen Fluktuationen derselben Größe überlagert ist. Die Fluktuationen werden in diesem Fall durch die Brown'sche Bewegung erzeugt. Aus dieser Überlegung folgt, dass es auch für die Reibung an Grenzflächen dann, wenn die Körper hinreichend weich sind und wenn die Geschwindigkeit hinreichend klein ist, einen linearen Bereich mit $F_{fric} = -\xi v$ geben muss. Diesen Bereich gibt es auch. Diese Bewegung heißt bisweilen „Kriechen“ („Creep“), wobei Kriechen auch andere Bedeutungen haben kann.

$F/v = 4\pi\eta r$, zu vergleichen mit dem Wert $F/v = 6\pi\eta r$, der sich gemäß Stokes-Gesetz für eine Kugel mit einer no-slip Bedingung ergibt. „slip“ oder „no-slip“ macht hier nur einen Faktor 2/3 aus. Das ist für den Fluss in Nanoröhren anders. Für den Fluss von Wasser durch Carbon-Nanotubes wurden sehr geringe Strömungswiderstände gefunden.

Verwechseln Sie nicht diese Form des Slip mit dem Abgleiten einer Polymerschmelze an der Wand in einem Extruder. Das letztere ist eine Konsequenz der Scherverdünnung. Die Viskosität kann bei Polymeren sinken, wenn die Scherrate hoch ist. Das passiert vor allem am Rand der Röhre. Dann kommt es zu einer positiven Rückkopplung (η sinkt, Scherrate steigt, η sinkt weiter, Scherrate steigt weiter ...) bis Pfropfen-Strömung (plug flow) eintritt. Man kennt plug flow von der Zahnpasta.

Verwechseln sie weiterhin nicht diese Form von Slip mit dem, was die Haifischhaut tut. Die Haifischhaut ist rau und senkt so den Durchmesser der Wirbel, welche sich aufgrund von Turbulenz ergeben. (Solche Strukturen werden auch bei Flugzeugen eingesetzt.) Turbulenz blieb hier außen vor. (Turbulenz findet auf großen Skalen statt.)

Ein Vorgriff: *ElastoHydroDynamische* Reibung (EHD-Reibung) ist Reibung in Flüssigkeiten. Trotzdem ist die Reibungskraft proportional zur Normalkraft und weitgehend unabhängig von der Geschwindigkeit (s.u.). Es greift hier die sogenannte „Schmierfilmtheorie“. Von einer gewissen Bedeutung ist in diesem Zusammenhang, dass die Viskosität von normalen Ölen unter Druck stark ansteigt. Hoher Druck tritt lokal auf, bevor die Oberflächen in Kontakt treten. Die hohe Viskosität bedingt eine dynamische Stabilisierung der Flüssigkeits-Films und mindert so den Verschleiß. Wasser ist ein schlechtes Schmiermittel, weil dieser Viskositäts-Anstieg mit steigendem Druck bei Wasser so gut wie nicht auftritt.

Weiterhin von Bedeutung für die Schmierfilmtheorie ist, dass bei hohen Scherraten die Viskosität der meisten Flüssigkeiten abnimmt. Hohe Scherraten liegen bei der EHD-Reibung im Spalt vor. Im Grenzfall ist die Viskosität invers proportional zur Scherrate. Die Scherspannung (Viskosität \times Scherrate) wird dann unabhängig von der Scherrate. Sobald dies eintritt, macht es Sinn, auch für geschmierte Reibung von einem Reibungskoeffizienten zu sprechen.

8.2 Reibung zwischen festen Oberflächen

Die Reibung zwischen den Oberflächen von Festkörpern wird oft durch ein bemerkenswert einfaches Gesetz beschrieben, dessen Begründung alles andere als trivial ist. Es ist das Gesetz von Amontons⁵²:

$$F_{\parallel} = \mu F_{\perp}$$

F_{\parallel} und F_{\perp} sind die Tangential und die Normalkraft. μ (eine Zahl von der Größenordnung 1) ist der *Reibungskoeffizient*. Dabei ist der sogenannte „statische“ Reibungskoeffizient (beim Einsetzen des Gleitens etwas höher als der dynamische Reibungskoeffizient ($\mu_s > \mu_D$)). Bemerkenswert am Amontons-Szenario ist, dass die Reibungskraft weitgehend unabhängig von der Geschwindigkeit

Glg. 8.2.1

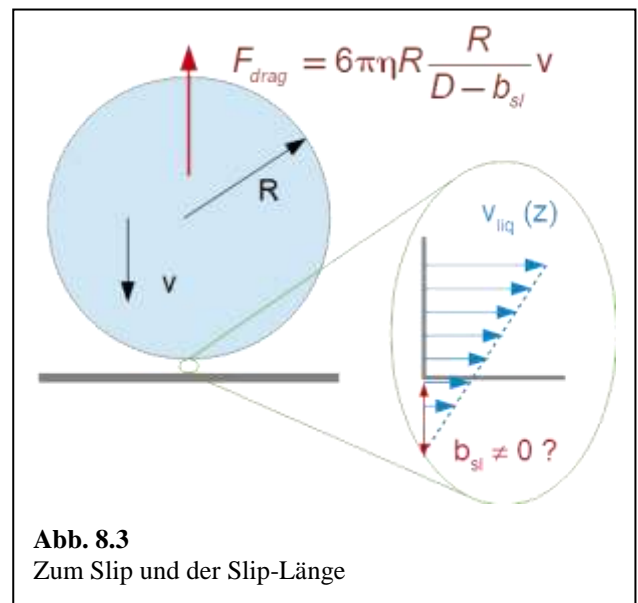


Abb. 8.3
Zum Slip und der Slip-Länge

⁵² Amontons (mit s) ist der Eigenname. Das s ist kein Genitiv-s.

und der apparenten Kontaktfläche ist. Das Verhalten ist nichtlinear. Man hat sich an diese Gesetze gewöhnt, sollte sich aber eigentlich über sie wundern. Das Amontons-Gesetz gilt auch nur approximativ. Wenn man genauer nachmisst, findet man eine kleine Geschwindigkeits-Abhängigkeit.

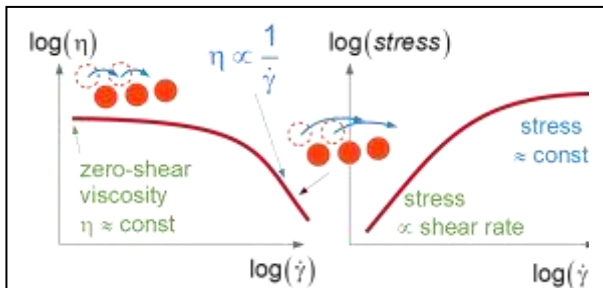


Abb. 8.4
Bei hohen Scherraten ist die Viskosität invers proportional zu $\dot{\gamma}$. Die Scherspannung wird dann unabhängig von der Scherrate.

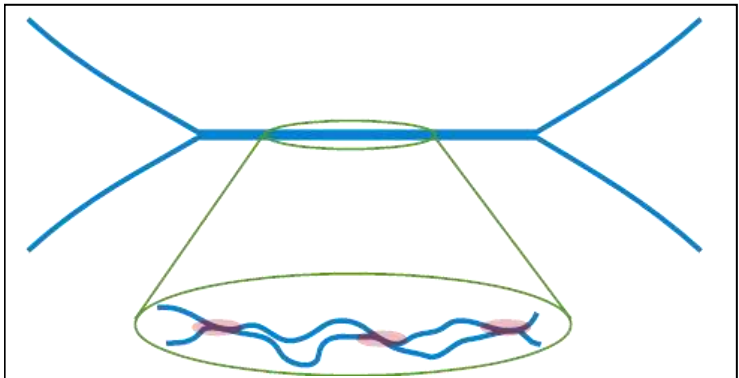


Abb. 8.5
Bei der trockenen Reibung ist die wahre Kontaktfläche oft wesentlich kleiner als die apparente Kontaktfläche. Der Wert der wahren Kontaktfläche ergibt sich aus der plastischen Deformation mit einer kritischen Spannung σ_y .

Die Amontons-Gesetze wurden durch Bowden und Tabor mit Rauheit erklärt. Es gibt „load-bearing asperities“. Deren Fläche ist gerade so groß, dass die lokale Normal-Spannung der Fließgrenze (dem yield stress, σ_y) entspricht. Die wahre Kontaktfläche ist deshalb proportional zur Normalkraft. Beim Gleiten brechen ständig diese lokalen Kontakte auf. Das tun sie bei einer kritischen Tangentialspannung σ_c . Bowden und Tabor schreiben $\sigma_c/\sigma_y = \mu$ und gelangen zu

Glg. 8.2.2

$$F_{fric} = F_{\parallel} = A\sigma_c, \quad A = \frac{F_{\perp}}{\sigma_y}$$

$$F_{fric} = A\mu\sigma_{\perp} = \frac{F_{\perp}}{\sigma_y}\sigma_{\perp} = \mu F_{\perp}$$

Beachten Sie den Zusammenhang zwischen Reibung und Bruchmechanik (fracture mechanics). Trockene Reibung ist grundsätzlich enger an Verschleiß gekoppelt als geschmierte Reibung.

Einen dimensionslosen Reibungskoeffizienten gibt es auch in der geschmierten Reibung. Hier befindet sich ein Flüssigkeitsfilm zwischen weitgehend glatten Oberflächen. Dieser Reibungskoeffizient ist oft viel kleiner als bei der ungeschmierten Reibung zwischen Festkörpern. Er kann durchaus 10^{-3} sein. Der Mechanismus ist in Abb. 8.4 skizziert. Bei hohen Scherraten sinkt bisweilen die Viskosität. Man spricht von Scherverdünnung. Bei Polymeren geht die Scherverdünnung auf eine Kettenstreckung und Entschlaufung zurück. Bei einfachen Flüssigkeiten (wie z.B. Schmierölen) haben die Moleküle keine Zeit, nach einem hopping-Ereignis in eine neue Ruhelage zu relaxieren. Ein einzelnes hopping Ereignis führt über mehrere Nachbarn hinweg. Natürlich ist dies ein stark vereinfachendes Bild. Wenn die Viskosität wie $\dot{\gamma}^{-1}$ skaliert, dann wird die Scherspannung unabhängig von der Scherrate. Sie wird abhängig von Normalkraft (sie ist in etwa proportional zur Normalkraft) weil die Breite des Spalts mit steigender Normalkraft sinkt.

Die Stribeck-Kurve (Abb. 8.6) zeigt den Reibungskoeffizienten für geschmierte Reibung als Funktion einer (geeignet normalisierten) Gleit-Geschwindigkeit. Bei kleinen Geschwindigkeiten gilt i.w. das Amontons Gesetz. Bei großen Geschwindigkeiten hält ein Schmierfilm die beiden Oberflächen auf Abstand. Die Tangentialkraft ist proportional zur Normalkraft, weil die Spaltbreite mit der Geschwindigkeit steigt. Der betreffende Bereich führt den Namen elastohydrodynamische Reibung (EHD-Reibung). Das Hauptproblem in der EHD Reibung ist der Verschleiß bei intermittierendem Kontakt.

Der Bereich der „mixed lubrication“ ist für die Verschleiß besonders problematisch. Die Lebensdauer von Auto-Motoren hängt deshalb ganz wesentlich von der Anzahl der Stop/Start-Vorgänge ab.

8.3 Bemerkungen zu praktischen Tribo-Systemen und Schmiermittel

Im Folgenden einige Bemerkungen zur praktischen Tribologie:

- Von großer Bedeutung bei geschmierten Oberflächen (Kugellager) sind harte Oberflächen. Die Oberflächen werden oft besonders gehärtet (z.B. durch Nitrieren).
- Bei Motoren gibt es eine „Einlaufen“ in dem Sinne, dass sich Kohlenstoff aus dem Schmieröl in die Oberflächen-nahen Bereiche des Stahls einlagert.
- Falls es Abrieb gibt, ist es wichtig, dass dieser kontrolliert und graduell abläuft.
- Schmierölen wird gerne Zink-Dialkyl-Dithiophosphat (ZDDP) zugesetzt. Dieses bildet an den belasteten Stellen sogenannte „anti-wear-Schichten“.
- Schmierölen werden oft Polymere zugesetzt, die bei hoher Temperatur aufquellen und so bewirken, dass das Temperatur-Viskositäts-Profil flach ist.

Merke

- Tribologie ist Querschnittsthema.
- Tribologie ist komplex, weil viele Raum- und Zeitskalen ineinander greifen.
- Reibungskräfte werden auf kleinen Skalen groß.
- Reibung in Flüssigkeiten ist bei hinreichend kleinen Geschwindigkeiten linear in der Geschwindigkeit ($F \propto v$, es gilt das Stokes-Gesetz).
- Luftschichten können zu slip führen.
- Reibung an Festkörper-Oberflächen ist nichtlinear ($F_{\parallel} \approx \mu F_{\perp}$).

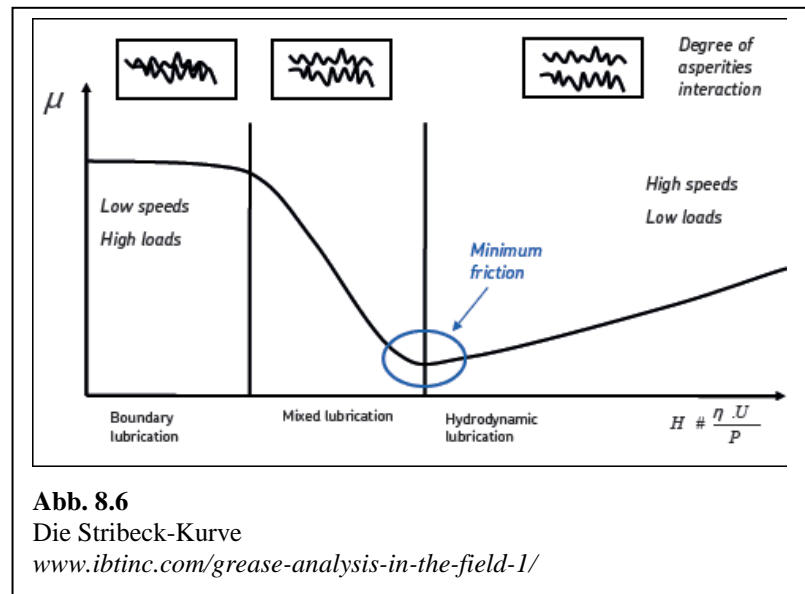


Abb. 8.6
Die Stribeck-Kurve
www.ibtinc.com/grease-analysis-in-the-field-1/

9 Kolloide

Das Wort „kolloidal“ kommt aus dem Griechischen und kann mit „Klebstoff-artig“ übersetzt werden. Kolloide wirken bei hoher Konzentration oft klebrig. Klebrigkeit eines Materials hängt eng mit dessen Fließeigenschaften (mit der Rheologie) zusammen. Kolloide haben interessante Fließeigenschaften (sind aber durchaus nicht immer klebrig). Man rechnet die Kolloide – sowie auch die Polymere und Flüssigkeiten – zu den „komplexen Fluiden“. Das Gebiet heißt manchmal auch „Weiche Materie“. Eine historische Notiz: Man hielt die Polymere lange für Kolloide. Polymere sind aber lineare Ketten, was sich in der Gummi-Elastizität äußert. Kolloide im Allgemeinen zeigen keine Gummi-Elastizität.

Gemäß IUPAC-Definition bezeichnet „colloidal“ ein „object, which at least in one of the dimensions lies between 1 nm and 1 μm “. Diese Definition ist weit gefasst und daher leider wenig aussagekräftig in Bezug auf die untersuchten Phänomene. Wir beschränken uns im Folgenden auf feste, dispergierte, kolloidale Objekte in flüssiger Umgebung. Diese bilden natürlich nur eine Teilmenge der Kolloide. Wir schließen Schäume, Aerosole, lamellare Strukturen und fest/fest-Kolloide von der Diskussion aus.

Mit dieser Beschränkung wird eine etwas sprechendere Definition möglich. Kolloidale Objekt in diesem Sinne sind einerseits größer als Moleküle, sind andererseits aber so klein, dass die thermische Bewegung (auch: „Brown'sche Bewegung“) ein *thermodynamisches Gleichgewicht* herbeiführt. Auch diese Definition führt zu einer maximalen Größe in der Größenordnung von etwa 1 μm .

Das thermodynamische Gleichgewicht wird gefährdet durch:

- Instabilität gegen Ostwald-Reifung (nur bei flüssig/flüssig Emulsionen, wird durch Einsatz eines „Hydrophobs“ verhindert).
- Schnelle Prozesse (z.B. schnellen Scherfluss)
- Instabilität gegen Sedimentation
- Instabilität gegen Aggregation.

Zu den schnellen Prozessen: Das thermodynamische Gleichgewicht tritt ein auf der Zeitskala der Diffusion, letztere gegeben als

Glg. 8.3.1

$$\tau_{diff} = \frac{L^2}{D} \approx \frac{a^2}{k_B T / (6\pi\eta a)}$$

D ist die Diffusionskonstante. Im zweiten Schritt wurde die Stokes-Einstein-Relation verwendet. Weiterhin wurde für die charakteristische Länge L der Partikel-Radius a eingesetzt.⁵³ Genaugenommen müsste man wohl etwa vier Partikel-Radien einsetzen. Einsetzen von (z.B.) den Zahlenwerten $k_B T = 4 \cdot 10^{-21}$ J, $\eta = 10^{-3}$ Pa s und $a = 100$ nm führt zu $\tau_{diff} \approx 5 \cdot 10^{-3}$ s. Diese Zeitskala kann z.B. vergleichen mit einer Scherrate, $\dot{\gamma}$. Die Scherrate hat die Dimension 1/s. Das Produkt $\dot{\gamma} \tau_{diff}$ führt auch den Namen „Deborah-Zahl“ De (eine charakteristische Zahl aus der Rheologie, in die manchmal auch andere charakteristische Zeiten eingesetzt werden). Für $De > 1$ kann ein nicht-triviales rheologisches Verhalten erwarten. Ein solches nicht-triviales Verhalten ist (u.a.) die Scherverdickung. Wenn eine Dispersion einen hohen Feststoffgehalt halt, kann diese Dispersion in der Regel nur langsam fließen. Wenn man versucht, sie schnell zu verscheren, kommt es zum „jamming“, will sagen, zu einer transienten Verfestigung.

⁵³ In den Kolloid-Wissenschaften heißt der Kugelradius gemeinhin a (statt r oder R). Wir passen uns an.

Zur Stabilität gegen Sedimentation: Das Zusammenspiel von Sedimentation und Diffusion führt zu einer Boltzmann-Verteilung der Partikel entlang der vertikalen Koordinate z :

Glg. 8.3.2

$$c(z) = c_0 \exp\left(-\frac{mgz}{k_B T}\right) = c_0 \exp\left(-\frac{z}{\xi}\right)$$

ξ ist die charakteristische Höhe. $m = \Delta\rho \frac{4\pi}{3} a^3$ und g sind die Masse und die Erdbeschleunigungskonstante. Man findet

Glg. 8.3.3

$$\xi = \frac{k_B T}{\frac{4\pi}{3} a^3 \Delta\rho g}$$

Wenn man fordert, dass ξ etwa 1 Meter sei (größer als das betreffende Gefäß) und wenn man $\Delta\rho$ als 0.1 g/cm^3 abschätzt (ein typische Dichteunterschied zwischen Polymeren und Wasser), gelangt man zu einem kritischen Teilchenradius von $a \approx 10 \text{ nm}$. Konkret liegen die Verhältnisse in der Regel etwas günstiger als von Glg. 8.3.3 suggeriert, weil es fast immer ein gewisses Ausmaß an Konvektion gibt.

Als einen Exkurs beweisen wir die Stokes-Einstein-Relation aus dem Umstand, dass das Zusammenwirken von Sedimentation und Diffusion zur Boltzmann-Verteilung führen muss. Der Sedimentationsfluss J_{sed} ist

Glg. 8.3.4

$$J_{sed} = v_{sed} c = \frac{F_{grav}}{\xi_{fric}} c = \frac{mg}{6\pi\eta a} c$$

v_{sed} ist die Geschwindigkeit, F_{grav} ist die Gravitationskraft. Die Konzentrationsverteilung $c(z)$ unterliegt dem Boltzmann-Gesetz (Glg. 8.3.2). Der Diffusionsfluss ist

Glg. 8.3.5

$$J_{diff} = -D \frac{dc}{dz}$$

Wir setzen die Flüsse gleich und verwenden das Boltzmann-Gesetz für $c(z)$:

Glg. 8.3.6

$$|J_{sed}| = \frac{mg}{6\pi\eta a} c = |J_{diff}| = -D \frac{dc(z)}{dz} = -D \frac{d}{dz} \left(c_0 \exp\left(-\frac{mgz}{k_B T}\right) \right) = D \frac{mg}{k_B T} c$$

Auflösen nach D führt zu $D = k_B T / (6\pi\eta a)$.

Zur Destabilisierung durch Aggregation: Das vdW-Potential zwischen zwei Kugeln ist im Grenzfall von $D_{surf} \ll a$ gegeben als $-Aa/(12D_{surf})$. Hier ist A die Hamaker-Konstante, a der Partikel-Radius und D_{surf} der Abstand zwischen den Oberflächen. Für festes D_{surf} (z.B. 5 nm, entsprechend etwa 2 Debye-Längen) wird das vdW-Potential mit steigendem a stark negativ, bis man es schließlich nicht mehr durch eine andere abstoßende Wechselwirkung kompensieren kann.

Partikel und Aggregate von Partikeln mit Größen weit oberhalb von 1 μm führen den Namen *granulare Materie*. Granulare Materie spielt in Form von Pulvern, Granulaten und Schüttgütern in der Industrie eine große Rolle. Bei granularer Materie wählt man die Partikelgröße gern $> 1 \text{ mm}$, damit man erstens immer auf Gravitation und Sedimentation vertrauen kann (auch in Luft, Stichwort: Staubbildung), und damit man zweitens durch Schütteln stets Desaggregation herbeiführen kann. (Hier stehen Inertialkräfte und Adhäsionskräfte in Konkurrenz. Auf großen Skalen gewinnen die Inertialkräfte.)

Eine Randbemerkung: Die meisten kolloidalen Kugeln sind zu klein für die optische Mikroskopie. Man hat sehr spezielle Kugeln entwickelt, die

- so groß sind, dass man sie mit einem optischen Mikroskop sehen kann
- dieselbe Dichte haben wie die Flüssigkeit (\rightarrow keine Sedimentation)
- dieselbe Hamaker-Konstante haben wie die Flüssigkeit (\rightarrow keine Aggregation⁵⁴)
- denselben Brechungsindex haben wie die Flüssigkeit (\rightarrow keine Trübung)

Diese Kugeln macht man fluoreszent (will sagen: sichtbar für das Fluoreszenz-Mikroskop). Dann macht man die Flüssigkeit so viskos, dass man die Brown'sche Bewegung mit dem „laser scanning confocal microscope“ (LSCM) verfolgen kann. Damit gewinnt man ein detailliertes Bild von Struktur und Dynamik. Man hat z.B. auch die Verglasung und die Kristallisation von Kolloiden so untersucht. Man hofft, solche Erkenntnisse auf Moleküle übertragen zu können (wobei die Analogie ihre Grenzen hat⁵⁵).

Einige Zahlen sind interessant. Betrachte eine Polymerdispersion mit einem Gesamt-Volumen von 2 Litern. Sei der Feststoff-Anteil 50% (habe also die Polymerphase ein Volumen von einem Liter). Sei das Volumen eines Partikels ein etwa $100 \text{ nm} \times 100 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$. Bestehe das Partikel aus Polymerketten mit je 1000 Segmenten und sei das Volumen eines Segments 0.1 nm^3 . Dann enthält das Gesamtvolumen 10^{18} Partikel, jedes Partikel enthält 10^3 Ketten und jede Kette enthält (gemäß Annahme) 10^3 Segmente. Große Zahlen – oder genau genommen eben doch nicht ganz so große Zahlen – kommen also dreimal ins Spiel. Diese Zahlen haben verschiedene Implikationen:

- Die Zahl 10^{18} mag als hoch erscheinen, aber es handelt sich um lediglich (etwa) $1 \mu\text{mol/L}$. (Zum Vergleich: Wasser hat eine Konzentration von 50 mol/L .) Der osmotische Druck, den Polymerdispersionen aufbauen, ist dementsprechend klein. Wir vernachlässigen die Wechselwirkungen (was man eigentlich bei einem Feststoffgehalt von 50% nicht darf) und setzen die van't Hoff Gleichung an ($\Pi = RTn/V$). Einsetzen der Werte ($RT = 2.48 \text{ kJ/mol}$, $n = 1 \mu\text{mol}$, $V = 10^{-3} \text{ m}^3$) führt zu einem Druck von 2.4 Pa , entsprechend 0.024 mbar . Zum Vergleich: Meerwasser (mit einem Salzgehalt von $3.5 \text{ wt}\%$) erzeugt einen osmotischen Druck von 30 bar .
- Aus der kleinen Anzahl-Dichte der Partikel folgt, dass Latex-Blends (Mischungen aus verschiedenen Latex-Partikeln) eine starke Tendenz zur Entmischung haben. Wenn es ganz schwache günstige Wechselwirkungen zwischen gleichartigen Partikeln gibt,⁵⁶ wird der – kleine – negative Beitrag der Mischungsentropie zur freien Energie des Latex-Blends von der (positiven) Mischungsenthalpie überkompensiert.

⁵⁴ Es wirkt die effektive Hamaker-Konstante, gegeben als $(A_{11}^{1/2} - A_{22}^{1/2})(A_{33}^{1/2} - A_{22}^{1/2})$. „2“ bezeichnet die kontinuierliche Phase. Wie die einzelnen Hamaker-Konstanten alle gleich groß sind, ist die effektive Hamaker-Konstante gleich null.

⁵⁵ In jüngerer Zeit ist es gelungen, mit Transmissions-Elektronenmikroskopie an metallischen Gläsern die Positionen aller Atome sichtbar zu machen. In struktureller Hinsicht kommt dies Verfahren der Untersuchung der Gläser an Kolloiden gleich. Dynamik ist aber bisher nicht zugänglich.

⁵⁶ Dann sind die Wechselwirkungen zwischen ungleichen Partikeln ungünstiger als die zwischen gleichen Partikeln. Stichwort: „Gleiches löst Gleiches“.

- Die Zahl 10^{18} zeigt insbesondere, dass es so gut wie unmöglich ist, aus Partikeln, welche am Ende einer Kapillare als Tropfen entstehen („droplet-based microfluidics“) nennenswerte Mengen Material zu erzeugen. Eine Düse kann etwa 10^6 Partikel pro Sekunde erzeugen. Solche Mengen sind allenfalls für medizinische Anwendungen interessant.
- Nachdem ein Partikel 10^3 Polymerketten enthält, darf man das Innere des Partikels als eine normale Bulk-Polymerphase auffassen. Anomalien, die sich durch die geometrischen Beschränkungen (englisch: „confinement“) ergeben würden, sind nicht zu erwarten. Zu demselben Schluss kommt man auch, wenn man sich daran erinnert, dass die Oberflächen zwischen kondensierten Phasen molekular scharf sind. Mit einem Partikel-Radius von 50 nm und einer Breite der Oberfläche von wenigen nm, „sehen“ die meisten Kettensegmente die Oberfläche nicht.

Merke

- Gemäß IUPAC haben kolloidale Systeme eine Größe zwischen einigen nm (kurz oberhalb der Molekülgröße) und etwa 1 μm . Wir schränken das betrachtete Gebiet ein auf disperse Partikel in einer kontinuierlichen Phase, wobei die Partikel kleiner als 1 μm sein sollen. Diese Obergrenze ergibt sich aus der Forderung, dass die Brown'sche Bewegung die Sedimentation verhindern soll. („Diffusion schlägt Sedimentation.“)
- Für wesentlich größere Partikel ($> 1 \text{ mm}$) ist erstens schnelle Sedimentation gesichert und zweitens Desagglomeration durch Schütteln immer möglich. Dies sind die „granularen Medien“.
- Bei Polymerdispersionen enthält eine Kugel durchaus sehr viele Moleküle. Man darf das Innere als ein „Bulk“ bezeichnen.
- Kolloidale Dispersionen bauen in der Regel keinen nennenswerten osmotischen Druck auf, weil die Anzahl der Partikel – und damit auch die Mischungsentropie – klein ist.

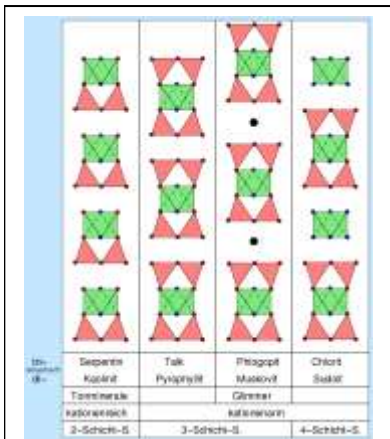


Abb. 9.1
Alumino-Silikate bilden oft Schichtstrukturen aus.
ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/silicate_7_5.html

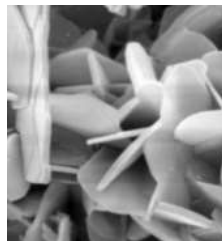


Abb. 9.2
Aufgrund der unterschiedlichen Ladung an Kanten und Flächen bildet sich bei Ton-Mineralien die Kartenhaus-Struktur.
www.uni-kiel.de/anorg/lagaly/ECGA/Fluorhectorite.gif



Abb. 9.3
Mizellen werden fälschlich oft als Kugeln dargestellt
www.uni-essen.de/~cua040/forschung.html

9.1 Beispiele für kolloidale Systeme

- Feine Mahlgüter können kolloidale Eigenschaften haben. Den Herstellungsprozess beschreibt man mit den Worten „top-down“ (zu unterscheiden von „bottom-up“).⁵⁷ Mahlen ist teuer und führt aufgrund der Reaggregation selten zu Partikeln mit einer Größe unter 50 nm.
- Die globulären Proteine (auch die Antikörper⁵⁸) sind natürlich einzelne Moleküle, aber man kann bestimmte Eigenschaften im Rahmen der Theorie der Kolloide verstehen. Proteine sind meist geladen. Es gibt freie Gegenionen. Im Gegensatz zu den gewöhnlichen Polymerdispersionen variiert die Ladung auf der Oberfläche und es gibt hydrophobe Bereiche auch außen. Proteine werden als „patchy colloids“ bezeichnet.
- Ton-Mineralen („Schicht-Silikate“, „Alumino-Silikate“, „Nano-clays“, Abb. 9.1) bilden oft feine Plättchen. Beispiele sind Kaolinit und Montmorillonit. Auch Glimmer ist ein Schicht-Silikat, liegt aber in der Regel nicht kolloidal vor. (Diese Aggregate gelten in der Regel nicht als „selbstorganisierte Systeme“). Die Schicht-Silikate bestehen aus Ecken-verknüpften Tetraedern (aus SiO₂-Basis) und Oktaedern (auf Al₂O₃-Basis). Wenn eine Ecke eines Tetraeders unverknüpft ist, bleibt eine negative Netto-Ladung zurück, die durch Kationen kompensiert wird. Warum die Tetraeder und Oktaeder so oft Schichten bilden, ist nicht offensichtlich. (Bisweilen bilden sie auch andere Strukturen, z.B. die Zeolithe.) Der Mechanismus ist aber robust in dem Sinne, dass es eine ganze Reihe verwandter Strukturen gibt und dass kleine Abweichungen der Stöchiometrie von den idealen Verhältnissen toleriert werden.

Im Trockenen werden die verschiedenen Schichten durch die Kationen ionisch verknüpft. In Wasser löst sich diese Bindung. Die einzelnen Schichten werden „exfoliiert“. Die Größe der Plättchen liegt im Bereich einiger Nanometer. Die Kanten sind oft positiv geladen, die Flächen dagegen negativ. Wenn die Ladungen nicht abgeschirmt sind, bildet sich bei ausreichender Konzentration in Wasser die Kartenhaus-Struktur („house of cards“, Abb. 9.2). Die Kartenhaus-Struktur ist ein schwaches Gel. Die Ladung an den Kanten wird bisweilen mit Phosphaten abgeschirmt. Dann zerfällt das Gel. Deshalb können Tonminerale als Rheologie-Modifizierer eingesetzt werden.

Tonminerale binden Kationen auf den Oberflächen. Sie sind wichtig für die Bodenhydrologie. Ton-Erde ist meist ein fruchtbarer Boden. Tonminerale sind auch wichtig für die Keramik.⁵⁹ Verwechseln Sie aber nicht die Ton-Mineralen mit Zement. Zement enthält mit dem „Klinker“ eine Gruppe von Substanzen, die in Wasser chemisch abbinden.

⁵⁷ Stichwort „top-down“. In der Halbleitertechnik kommt nach wie vor mit der Photolithographie ein top-down Verfahren zum Einsatz. Die Versuche, Selbstorganisationsprozesse unterstützend mit einzubringen, sind nicht in der Praxis angekommen. Man bringt mit der EUV-Photolithographie übrigens durchaus zu Strukturbreiten von einigen nm vor.

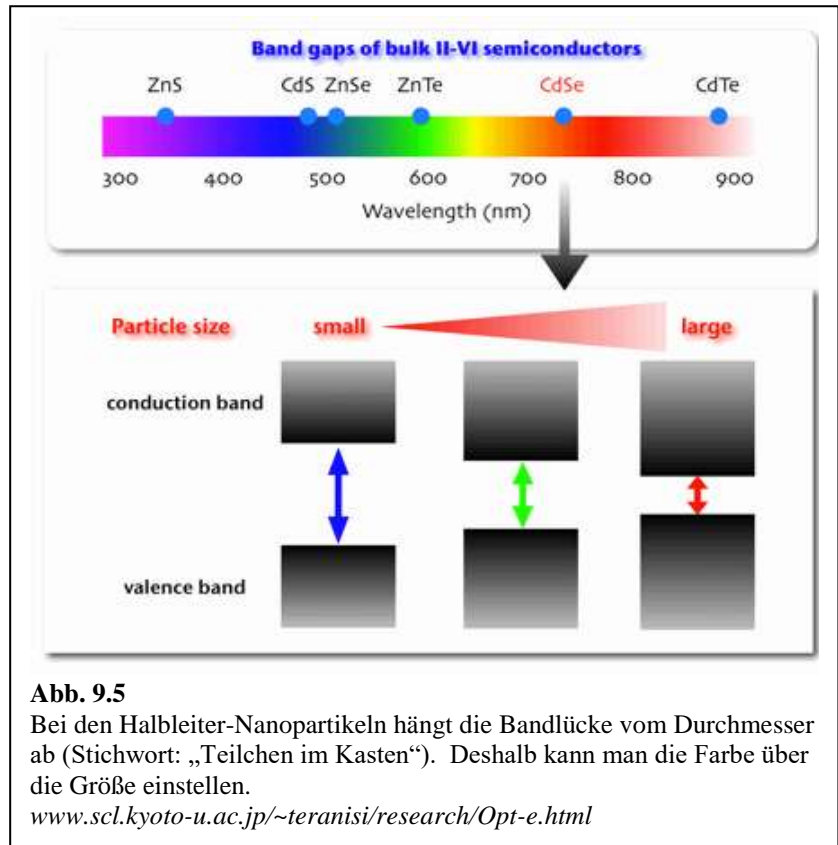
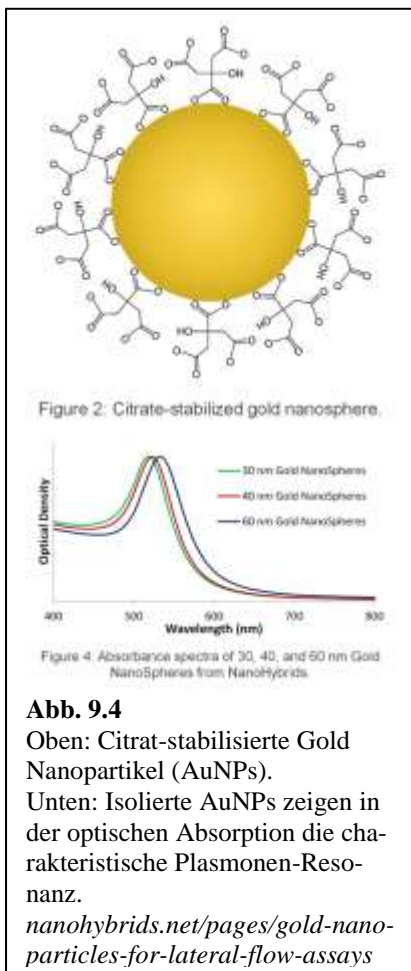
Im menschlichen Gehirn gibt es 10¹⁴ Synapsen, zu vergleichen mit 10¹⁸ Latex-Partikeln in einem Liter Dispersion. In diesem Fall entsteht auch eine großräumige komplexe Struktur auf dem Wege einer Selbstorganisation. Einen Bauplan für eine so große Struktur könnte man nicht in der DNA speichern.

Eine top-down Strukturierung bis in den Nanometer-Bereich hinein ist mit dem „focused ion beam“ (FIB) möglich. Man kann (im Vakuum) aus einem Kristall Teile ausschneiden, und diese Teile (mechanisch, optisch, magnetisch) im Hinblick auf den Einfluss der Größe auf die physikalischen Eigenschaften untersuchen. Das ist insbesondere im Bereich der Mechanik ein reiches Feld, weil die Auswirkungen von Defekten (z.B. Versetzungslinien und deren Wanderung) unterlaufen werden.

⁵⁸ Nicht aber die membranständigen Proteine und die Proteine, welche Fibrillen bilden.

⁵⁹ Kaolinit (entdeckt von Johann Friedrich Böttger, als er eigentlich im Auftrag von August dem Starken aus Urin Gold machen sollte) ist eine wesentliche Komponente des Porzellans. Heute wird es vor allem für die Herstellung von Hochglanz-Papier verwendet. Kaolinit induziert Blutgerinnung und wird in dieser Eigenschaft in Verbandsmaterialien eingesetzt. Kaolinit ist weitverbreitet und hat viele weitere Anwendungen, auch als Füller in allen Arten von Polymeren.

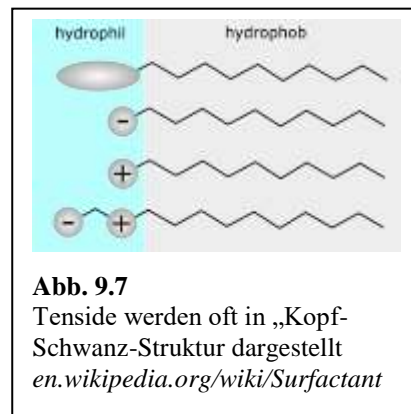
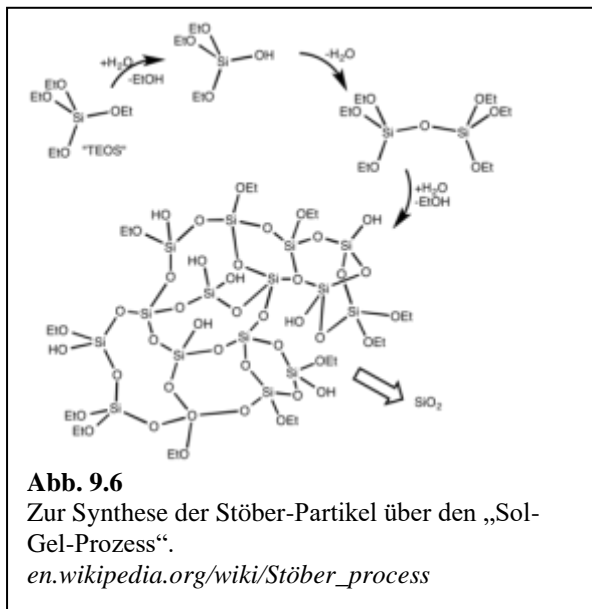
- Polymer-Dispersionen bestehen aus Polymerpartikeln mit einem Durchmesser von etwa 100 nm. Sie werden als Bindemittel, als Beschichtungen und als Klebstoffe verwendet. Mit der Emulsionspolymerisation gibt es ein ausgereiftes und flexibles Verfahren der Herstellung.
- Die Assoziations-Kolloide bestehen aus Tensiden, die zu Überstrukturen aggregiert sind. Das wichtigste Beispiel sind die Mizellen (Abb. 9.12). Es bilden sich aber auch Lamellen und zylindrische Strukturen. Geschlossene Lamellen bilden Vesikel (falls aus Lipiden gebildet: „Liposomen“). Diese Vesikel sind „Nanocontainer“.
- Gold-Nanopartikel (AuNPs) kann man relativ einfach aus Goldsäure herstellen (siehe auch Punkt c in Abschnitt 7.1). Das Zitrat erzeugt eine Oberflächen-Ladung, welche die Partikel gegen Aggregation stabilisiert. Eine typische Größe ist 10 nm. Gold-Nanopartikel – wenn vereinzelt – haben aufgrund der „Plasmonen-Resonanz“ eine leuchtend rote Farbe. Die Plasmonen-Resonanz ist eine kollektive Anregung des quasi-freien Elektronengases. Gold-Nanopartikel wurden schon in Kirchenfenstern verwendet. Aufgrund der Farbe und der einfachen Oberflächen-Funktionalisierung sind AuNPs populäre Marker in der Bioanalytik.



- Halbleiter-Nanopartikel (Abb. 9.5) entstehen ähnlich wie die Gold-Nanopartikel durch eine chemische Reaktion, welche in einem assoziierenden Lösungsmittel (u.U. auch unter der Wirkung von Additiven) nach einer bestimmten Zeit abbricht. Bei den Halbleiter-Nanopartikeln kann die Bandlücke von der

Partikel-Größe abhängen. Dies kann man quantenmechanisch mit dem Teilchen im Kasten erklären. Man kann also über die Teilchengröße die Farbe einstellen.

- Es gibt eine große Vielzahl weiterer anorganischer Nanopartikel, auch Stäbchen (Nanorods).
 - Die sogenannten Stöber-Partikel entstehen durch eine Hydrolyse und nachfolgende Rekondensation aus den Alkoxy-Silanen (Abb. 9.6). Der Prozess wird durch basischen pH ausgelöst. (Im Säuren bilden sich offene Netzwerke.) Diese Klasse von Reaktionen führt den Namen „Sol-Gel-Synthese“. Das Verfahren ist robust und flexibel (Ersetzen von Silizium durch Titan, Zirkonium, oder andere Elemente, weiterhin: Einsatz von Additiven).
 - Kleine Partikel in einer Gasphase kann man billig durch Flammenpyrolyse herstellen. Wenn man z.B. SiCl_4 in Gegenwart von Sauerstoff durch eine Flamme bläst, bilden sich SiO_2 -Partikel. Allerdings aggregieren diese sofort (i.w. irreversibel) zu größeren Clustern. Ein verbreitetes Produkt führt den Namen Aerosil. Man spricht auch von „pyrogener Kieselsäure“.
- Achtung: Kleine Partikel in einer Gasphase bezeichnet man als Aerosol. Die Aerosol-Physik ist sehr verschieden von der Physik der Kolloide.



9.2 Tenside

Tenside wurden schon im Kontext der Gibbs'schen Adsorptions-Isotherme, der Selbstorganisation und der Assoziationskolloide behandelt. Wir führen an dieser Stelle aus Sicht der Chemie und der Anwendungen einige Eigenschaften von Tensiden zusammen.

- Das englische Wort ist „surfactant“ von „surface active“.
- Tenside sind nicht nur amphiphil, sie haben auch starke laterale Wechselwirkung zwischen den Alkylketten. Es handelt sich um die hydrophobe Wechselwirkung. Tenside neigen zur Selbstorganisation.

Eine Randbemerkung zur Amphiphilie: Amphiphil sind z.B. auch die Alkylalkohole. Diese bilden aber keine Mizellen. Auch viele Proteine sind leicht amphiphil. Viele Nanopartikel sind an der Oberfläche leicht heterogen und deshalb ebenfalls leicht amphiphil. Weil die Fläche pro Partikel groß ist,

adsorbieren Nanopartikel oft an der Wasser/Luft und der Wasser/Öl Grenzfläche. Nanopartikel auf den Oberflächen von Öltröpfen können auf rein geometrischem Weg die betreffenden Emulsionen gegen Aggregation stabilisieren („Pickering Emulsionen“).

- Die Toxizität und Bioabbaubarkeit (Schaum auf Flüssen) sind intensiv untersucht. Verzweigungen in der Hauptkette mindern die Bioabbaubarkeit.
- Funktionen von Tensiden sind
 - Senken der Oberflächenspannung
 - Emulgieren
 - Benetzungshilfsmittel
 - Schaumbildung (oder auch Entschäumung)
 - Stabilisierung von Kolloiden

Diese Funktionen können mit anderen Funktionen kombiniert werden. Polymerisierbare Tenside heißen „Surfmere“ (zusammengesetzt aus *Surfactant* und *Monomer*)

| Tabelle 9.1 HLB-Werte und Verwendung | | |
|--|------------------------|--|
| HLB-Wert | Verwendung | Mischbarkeit mit H₂O |
| 1,5 bis 3 | Entschäumer | unlöslich |
| 3 bis 8 | für W/O-Emulsionen | milchig beim Rühren |
| 7 bis 9 | Netzmittel | |
| 8 bis 18 | für O/W-Emulsionen | stabile (milchige) Emulsion |
| 13 bis 15 | Waschaktive Substanzen | klare Emulsion / klare Lösung |
| 12 bis 18 | Lösungsvermittler | klare Emulsion / klare Lösung |

- Für die Darstellung wählt man meist die „Kopf-Schwanz-Form“ (Abb. 9.7).

Die Kopfgruppe kann sein

- anionisch, z.B. Sulfate, Sulfonate, Carboxylate, Phosphate.

Sulfate sind pH-stabil. Bei Carboxylaten erfolgt bei kleinem pH Protonierung und die Moleküle werden neutral.

- kationisch, z.B. quaternäre Amine („Quats“). Diese sind pH-stabil, aber teuer. Kationische Tenside werden viel für die Haarpflege eingesetzt, weil Haare (Keratin) oft negativ geladen ist.

- zwitterionisch, z.B. die sogenannten Betaine
- neutral („nicht-ionisch“, „non-ionic“), z.B. Polyethylen-Oxid (PEO) oder Zucker. Die PEO Gruppen und die Zucker sind größer als die geladenen Kopfgruppen, weil ansonsten keine ausreichende Amphiphilie erreicht wird.

- Der hydrophobe Teil kann bestehen aus

- Alkylketten, fluorierten Ketten, Siloxanen und anderen Gruppen
- gesättigten oder ungesättigten Ketten: Ungesättigte Ketten neigen weniger zur Kristallisation als gesättigte Ketten, denn an der Doppelbindung bildet sich eine Kinke. Deshalb ist Fluidität der Lamelle größer.
- einer oder zwei Ketten: Eine Kette z.B. bei den Fettsäuren, zwei Ketten zu Beispiel bei den Lipiden. Zweikettige Tenside sind oft stabiler und bilden eher Lamellen als Vesikel, weil der shape parameter (Abb. 7.4) näher bei eins liegt.
- langen oder kurzen Ketten. Lange Ketten bilden stabilere Tenside als kurze Ketten.
- linearen oder verzweigten Ketten. Verzweigte Ketten bilden keine guten Lamellen (Anwendung: Entschäumer, Benetzungshilfsmittel).

- Tenside werden bisweilen klassifiziert nach der „hydrophil-lipophil-Balance“. Je größer der „HLB Wert“, desto höher der hydrophile Anteil. Zunächst wurde der HLB-Wert aus der Anzahl der hydrophilen und hydrophoben Gruppen errechnet. Heute gibt es verschiedene andere Definitionen. Tabelle 9.1 zeigt Anwendungen für Tenside zu den verschiedenen HLB-Werten.

- Ein molekulares Verständnis der Tensid-Aktivität ist meist außer Reichweite. Auch deshalb (und weil oft Mischungen eingesetzt werden) gibt es viel empirische Forschung.

- Die Herstellung und insbesondere die Aufreinigung von Tensiden ist kostenaufwändig. Auch deshalb werden gerne Naturprodukte und Mischungen verwendet.

9.3 Grenzflächen sind in Wasser oft geladen.

In Wasser sind nahezu alle Oberflächen geladen. Wenn die Oberfläche nicht selbst geladen ist, wird es zu einer präferentiellen Adsorption von entweder H^+ oder OH^- an der Oberfläche kommen. Wichtige geladene Oberflächen und geladene Gruppen an Oberflächen sind:

- Auch an neutralen Oberflächen kommt es oft zu einer präferentiellen Adsorption von Ionen (z.B. mehr H^+ als OH^-) oder zu einer Dipol-Schicht eines Adsorbats.

de.wikipedia.org
Hans-Dieter I
VCH, Weinhe

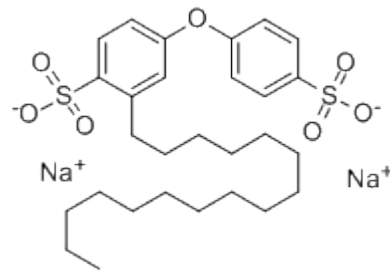


Abb. 9.8

Dowfax 2A1, ein Alkyldiphenyloxid-Disulfonat. Dowfax 2A1 ist ein anionisches Tensid, welches leistungsfähiger ist als SDS. Die genaue Form des Alkylrests variiert. Von Vorteil sind die doppelte Ladung und die flexible Ether-Brücke.

- Glas-Oberflächen: Glas-Oberflächen sind bei neutralem pH negativ geladen, weil die terminalen SiOH-Gruppen deprotoniert sind.
- Andere mineralische Oberflächen: Für Al₂O₃ und TiO₂ hängt der Ladungszustand vom pH ab. Sie können sowohl negativ als auch positiv geladen sein. Der Ladungszustand hängt von der kristallographischen Orientierung der Oberfläche ab. Die isoelektrischen Punkte von Al₂O₃ und TiO₂ liegen bei etwa 9 und bei etwa 6.
- Sulfate und Sulfonate: Weil der pK_A von Sulfaten und Sulfonaten bei etwa 1 liegt, sind Sulfate und Sulfonate pH-stabil. Sulfate und Sulfonate sind oft Teile der anionischen Tenside (z.B. SDS, sodium dodecylsulfonat).
- Carboxyl-Gruppen: Weil der pK_A bei 3 – 4 liegt, sind die normalen Fettsäuren nicht pH-stabil. Bei niedrigem pH werden liegen sie protoniert und damit neutral vor. Das kann ein Vorteil sein, wenn man den Ladungszustand extern manipulieren möchte (Stichwort: *responsive materials*). Carboxylgruppen trägt z.B. die Polyacrylsäure (polyacrylic acid, PAA).
- Amine: Amine sind oft positiv geladen. Die positive Ladung von Proteinen (wenn sie vorliegt) geht vor allem auf Amine zurück. Die quartären Amine („Quats“, nur diese) sind pH-stabil.
- Metall-Oberflächen: Metall-Oberflächen sind in Wasser oft leicht negativ, weil das quasi-freie Elektrogenas etwas weiter über die Grenzfläche hinausragt als die Ionenrümpfe. So bildet sich ein Dipol. Achtung: Bei Metallen ist immer die Frage, ob eine elektrische Spannung anliegt. Es kann sich das Oberflächenpotential von Metall-Nanopartikeln infolge von elektrochemischen Prozessen nach den Konzentrationsverhältnissen richten (Stichwort: Nernst-Gleichung).
- Adsorbierte ionische Tenside: Tenside adsorbieren gern an Oberflächen. Wenn sie geladen sind, führen sie Benetzbarkeit durch Wasser herbei.

Der *isoelektrische Punkt* (IEP, auch: *pI*) ist der pH-Wert, bei dem eine Oberfläche (oder auch ein Protein) neutral vorliegt. Zu unterscheiden vom IEP ist der „point of zero charge“. Bei diesem pH-Wert tragen kolloidale Partikel keine Netto-Ladung. Sie können lokal durchaus geladen sein. Diese Situation tritt z.B. bei den Schicht-Silikaten (an den Kanten positiv, auf den Flächen negativ) ein.

Achtung: Verwechseln sie nicht den point of zero charge (ein pH Wert) mit dem „potential of zero charge“ in der Elektrochemie (einem elektrischen Potential).

Typische Ladungen sind in der Größenordnung von einigen $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Eine Ladung von $1 \text{ e}^-/\text{nm}^2$ entspricht $16 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

9.4 Exkurs: Kathodische Tauchlackierung

Eine gezielte Destabilisierung von Kolloiden durch ein Entfernen der Ladung auf den Partikeloberflächen macht man sich bei der Beschichtung von Autokarosserien zu nutze. Man lädt die Karosserie negativ auf. An der Oberfläche entsteht dann in Wasser OH^- , der pH steigt also in den basischen Bereich. Die Lack-Dispersion ist mit Aminen kationisch stabilisiert.⁶⁰ In dem Maße, in dem die Ammonium-Salze neutralisiert werden, fallen die Lack-Partikel an der Oberfläche aus. Der Mechanismus ist in Abb. 9.9 illustriert. Ein zentraler Vorteil des Verfahrens ist, dass auch Hohlräume beschichtet werden. Wenn die exponierten Teile der Karosserie mit Lack bedeckt sind, verschiebt sich der Stromfluss zu den noch unbeschichteten Bereichen, denn der Lack ist elektrisch isolierend. Das Verfahren ist intrinsisch selbst-stabilisierend.

9.5 Dielektrische und elektrostatische Abschirmung

Zentral zum Verständnis des Verhaltens in Ionen in Wasser sind die Begriffe der *dielektrischen Abschirmung* und der *elektrostatischen Abschirmung*. Die dielektrische Abschirmung wird durch das Dipolmoment der Wassermoleküle hervorgerufen. Wenn ein Feld senkrecht durch eine Wasser-Luft Grenzfläche hindurchtritt, ist das Feld im Wasser bedingt durch die Orientierung der Dipole an der Oberfläche um einen Faktor 78 schwächer als in der Luft (wobei 78 die Dielektrizitätskonstante ϵ ist). Die Hydrathülle um die Ionen schirmt das Feld der Ionen um denselben Faktor 78 ab. Die dielektrische Abschirmung ermöglicht erst das Auftreten von Ionen in Wasser. Die dielektrische Abschirmung führt zur Hydratations-Enthalpie. Weil diese in ihrer Stärke vergleichbar mit der Gitterenergie von Salzen ist, lösen sich Salze in Wasser auf.

Die elektrostatische Abschirmung wird durch die *Gegenionen-Wolke* hervorgerufen. Sie ist das Ergebnis eines *Wechselspiels von Enthalpie und Entropie*. Wenn es das Streben nach Entropie nicht gäbe, würden je ein Gegenionen an jedes Ion ankondensieren. Es gibt in der Tat oft eine *Gegenionen-Kondensation*. Gegenionen sind oft fest an das Zentral-Ion oder die geladene Oberfläche gebunden. Aufgrund des Strebens nach Entropie bleiben aber stets einige Gegenionen in einem beweglichen Zustand in der Nähe des Zentral-Ion oder der Oberfläche.

Die Gegenionen-Wolke ist eine erhöhte Wahrscheinlichkeitsdichte für das Auftreten eines Gegenions in der Nähe eines Ions. Dass es sich bei Gegenionen-Wolke nicht um mehrere Gegenionen handeln kann, ist aus Gründen der Elektronneutralität unmittelbar verständlich. Damit ist auch schon eine wesentliche Schwäche dieses Bildes genannt: Man ersetzt im Rahmen der *Debye-Hückel-Theorie* die Wechselwirkung zwischen Ion und Gegenion durch eine Wechselwirkung zwischen dem Ion und einer Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte des Gegenions. Diese Ersetzung ist typisch für die sogenannten mean-field Theorien. Von den mean-field Theorien nicht erfasst werden die sogenannten „Korrelationen“. Mit Korrelationen sind

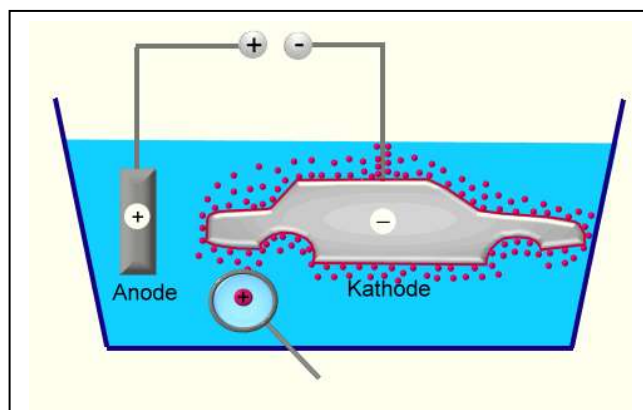


Abb. 9.9

Zur kathodischen Tauchlackierung. Auch die Beschichtung von Hohlräumen ist gesichert.

<http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/9/mac/netzwerke/lacke/autolack.vlu/Page/vsc/de/ch/9/mac/netzwerke/lacke/eltauch.vscml.html>

⁶⁰ Eine Stabilisierung mit Anionen (Carboxylsäuren) wäre billiger, aber dann müsste die Karosserie als Anode betrieben werden (der pH müsste in den sauren Bereich geschoben werden, es müsste sich H^+ bilden). Ein Betrieb eines Metalls als Anode birgt immer die Gefahr der Metall-Auflösung.

in diesem Kontext alle Effekte gemeint, die nicht durch die Theorie des mittleren Felds erfasst werden. Die Vernachlässigung von Ionenkorrelationen ist nur eine der Unzulänglichkeiten der Debye-Hückel-Theorie.

Den Unterschied zwischen dielektrischer und elektrostatischer Abschirmung kann man sich gut anhand der folgenden Formel merken. Sie beschreibt den Verlauf des elektrischen Potentials in der Umgebung einer Punktladung, wie er aus der Debye-Hückel-Theorie folgt:

Glg. 9.5.1

$$\psi = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \frac{1}{\epsilon} \exp\left(-\frac{r}{r_D}\right)$$

Der erste Term ist das Coulomb-Potential, welches auch im Vakuum wirkt. Dieses wird – aufgrund der dielektrischen Abschirmung – um den Faktor $1/\epsilon$ abgeschwächt. Der Exponentialterm erfasst die elektrostatische Abschirmung. r_D ist in etwa der Radius der Gegenionenwolke. Aufgrund der elektrostatischen Abschirmung kann es in Gleichgewichts-Situationen in Wasser niemals großräumige elektrische Felder geben. Es gibt sie dennoch, wenn

- es sich um Wechselfelder handelt, deren Frequenz so hoch ist, dass die Bildung der Gegenionenwolke dem Feld nicht folgen kann, oder
- das Feld im Elektrolyten einen elektrischen Strom hervorruft, welcher über die Elektroden abgeführt wird.

Die erstere Situation führt man herbei, wenn man die Leitfähigkeit von Elektrolyten bestimmen will. Man nutzt eine Wechselspannung mit einer Frequenz im kHz-Bereich. Die zweite Situation liegt bei der Elektrophorese vor.

Lokal (auf der Skala der Debye-Länge und darunter) gibt es elektrische Felder in Wasser durchaus. Sie können sogar wesentlich größer sein als die Felder, die man aus der makroskopischen Welt kennt. Das liegt daran, dass auf makroskopischer Ebene sehr starke Felder letztendlich einen elektrischen Durchbruch (z.B. einen Lichtbogen, bei einer Feldstärke von einigen kV/mm) herbeiführen. Das kommt auf der Skala der Debye-Länge nicht vor. Man kann diesen Sachverhalt auch über die Debye-Länge ausdrücken. Auf der Skala der Debye-Länge und darunter darf die Bedingung der Elektroneutralität verletzt werden. Auf größerer Skala nicht.

Zwei Randbemerkungen:

- Ein Äquivalent zur Debye-Länge gibt es auch in Plasmen und in Halbleitern.⁶¹
- In Metallen sind die Gegenionen der Elektronen (die Ionenrümpfe) unbeweglich. Deshalb kommt es nicht zur elektrostatischen Abschirmung und elektrische Wellen wandern mit nahezu Lichtgeschwindigkeit durch den betreffenden Draht.

Bevor der Wert der Debye-Länge hergeleitet wird, eine Bemerkung zur Stärke der elektrostatischen Wechselwirkung: Diese ist enorm groß. Sie wird nur deshalb im Alltag nicht als enorm empfunden, weil sie abgeschirmt ist. Errechnen sie als Beispiel die Kraft zwischen zwei Kugeln im Abstand von 1 m, welche jeweils 1 mol Protonen und 1 mol Elektronen (unkompensiert) enthalten. Bedenken Sie auch, dass die „starke Wechselwirkung“, welche zwischen den Nukleonen in Atomkernen wirkt, maximal 82 Protonen (des

⁶¹ <https://de.wikipedia.org/wiki/Debye-Länge>

Atomkerns von Blei) auf Dauer im beisammen halten kann (wobei Uran mit der Kernladungszahl 92 zugegebenermaßen ebenfalls nahezu stabil ist).

Merke

- In Wasser ist die elektrostatische Wechselwirkung in zweierlei Weise abgeschirmt. Die Polarisierbarkeit des Wasser senkt alle Felder um etwa den Faktor 78 (um die statische Dielektrizitätskonstante). Die Gegenionenwolke führt zusätzlich zu einem exponentiellen Abfall des Potentials. Es gilt

$$\psi = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r \epsilon} \exp\left(-\frac{r}{r_D}\right)$$

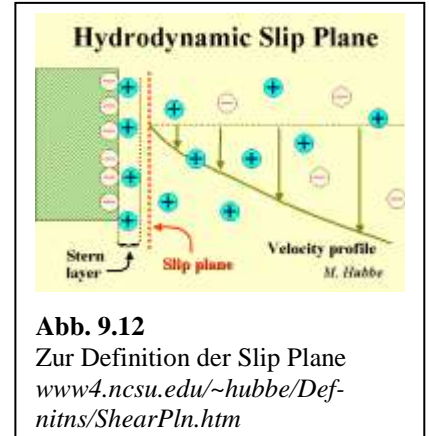
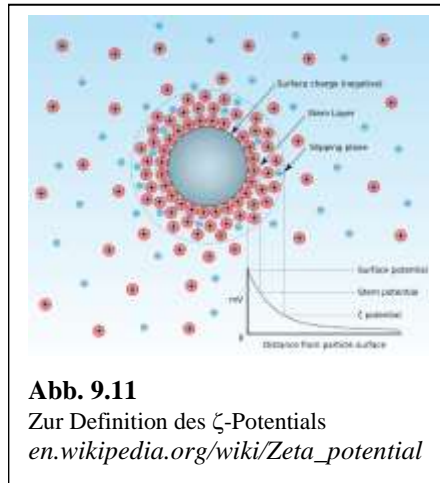
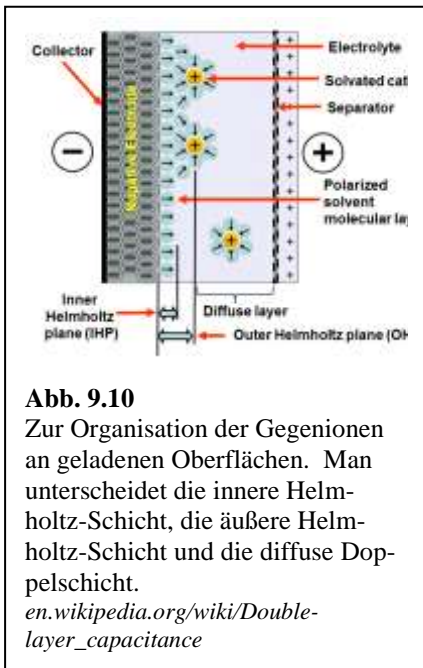
9.6 Organisation der Gegenionen an geladenen Oberflächen

Die Verhältnisse an geladenen Oberflächen sind ganz außerordentlich kompliziert. Obwohl die Trennung zwischen den verschiedenen „Schichten“ (Abb. 9.10) nicht immer eindeutig ist, lassen sich gleichwohl verschiedene Formen der Anlagerung von Gegenionen an geladene Grenzflächen unterscheiden. Wir ordnen von außen nach innen:

- Aufgrund der Entropie lagern sich in der Regel die Gegenionen nicht in dem Ausmaß an die Oberfläche an, dass die Ladung völlig kompensiert wäre. Eine Minderheit von Ionen verbleibt in einem gewissen Abstand von der Oberfläche und bildet die *diffuse Doppelschicht* mit einer Dicke entsprechend der Debye-Länge.⁶² Die Dicke der Doppelschicht hängt von der Salzkonzentration ab. Typische Werte liegen im Bereich von einigen Nanometern. Die Debye-Länge wird in Abschnitt 9.7 hergeleitet.⁶³
- Manche Ionen lagern sich an die Oberfläche an, *ohne* die Hydrathülle abzustreifen. Diese bilden die *äußere Helmholtz-Schicht*.
- Manche Ionen lagern sich an die Oberfläche an und werfen dabei die Hydrathülle ab. Diese bilden die *innere Helmholtz-Schicht*. Man spricht auch von „adsorbierten Ionen“. Die Evidenz für den Unterschied zwischen äußerer und innerer Helmholtz-Schicht stammt erstens aus der Kinetik der elektrochemischen Reaktionen und zweitens aus dem Studium der Abhängigkeit der Doppelschicht-Kapazität von dem Potential der Oberfläche. Das Abstreifen der Hydrathülle macht einen wesentlichen Beitrag zur Aktivierungsenergie von elektrochemischen Reaktionen aus. Über die Auswirkungen der beiden Helmholtz-Schichten auf die Doppelschicht-Kapazität gehen wir hinweg.

⁶² Man spricht in diesem Zusammenhang auch von der Gouy-Chapman Länge und der Gouy-Chapman-Theorie (statt der Debye-Länge und der Debye-Hückel-Theorie). Die Gouy-Chapman-Theorie ist älter als die Debye-Hückel-Theorie, befasst sich aber nur mit planaren Grenzflächen.

⁶³ Verwechseln Sie nicht die diffuse Doppelschicht mit der Nernst-Schicht. Die letztere ist viele 100 µm dick. Die Nernst-Schicht ist die ungerührte Schicht, innerhalb derer aller Transport diffusiv erfolgt.



Einzelheiten des Potentialverlaufs an geladenen Oberflächen sind grundsätzlich eine diffizile Frage. Bei einer Messung eines „Oberflächenpotentials“ muss man sich stets fragen, wo denn dieses Potential anliegt. Oberflächen-Potentiale werden meist „elektrokinetisch“ bestimmt. Damit ist für Partikel die Bestimmung der Drift-Geschwindigkeit v_{drift} im elektrischen Feld E gemeint („Elektrophorese“). Für planare Oberflächen bestimmt man das Strömungspotential oder den elektroosmotischen Fluss. In beiden Fällen gibt es einen Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit einerseits und dem sogenannten ζ -Potential (zeta-Potential) andererseits. Wir geben nur die Formel für die Elektrophorese an. Hier gilt (vereinfachend⁶⁴)

Glg. 9.6.1

$$\frac{v_{drift}}{E} = \mu_{ep} \approx \frac{\zeta \epsilon \epsilon_0}{\eta}$$

μ_{ep} ist die elektrophoretische Beweglichkeit. Beachten Sie: Für Kolloide hängt die Beweglichkeit nur schwach vom Radius ab. (Für Proteine ist dies anders.) ζ ist das ζ -Potential. Dies wirft die Frage auf, an welcher Stelle der Potential-Abstands-Kurve denn das ζ -Potential anliegt (Abb. 9.11). Das ζ -Potential liegt an der „plane-of-zero-shear“ an. In einem gewissen Abstand von der Oberfläche ist die Abstands-Geschwindigkeits-Relation linear. (Die „Geschwindigkeit“ v ist hier die Tangentialgeschwindigkeit des Fluids relativ zur Oberfläche.) Wenn man diese Relation zu $v = 0$ extrapoliert, gelangt man zur plane-of-zero-shear (Abb. 9.12 dort: „slip plane“). Dies hat die wichtige Konsequenz, dass die hydrodynamischen Bedingungen an der Oberfläche in das ζ -Potential mit eingehen. Deshalb ist die detaillierte Interpretation des ζ -Potentials stets mit Schwierigkeiten behaftet.

Das ζ -Potential kann man auch auf elektroakustischem Wege bestimmen. Wenn es einen Dichte-Unterschied zwischen Partikel und Medium gibt, ruft eine Schall-Welle eine Relativ-Bewegung und in der Folge eine Radio-Welle hervor.

⁶⁴ Für sehr kleine Partikel gilt eher $\mu \approx q/(6\pi\eta r_H)$ mit q der Ladung und r_H dem hydrodynamischen Radius.

Merke

- An geladenen Oberflächen unterscheidet man zwischen der inneren Helmholtz-Schicht, der äußeren Helmholtz-Schicht und der diffusen Doppelschicht.
- Das ζ -Potential ist das Potential an der plane-of-zero-shear.

9.7 Debye-Länge, Elemente der Debye-Hückel-Theorie

Wir leiten im Folgenden die Debye-Länge her. Dabei beschränken wir uns auf planare Grenzflächen. Auf dem Weg zur Debye-Länge werden einige Elemente der Debye-Hückel-Theorie erläutert. Die Herleitung nimmt ihren Ausgang vom ersten Maxwell'schen Gesetz, welches besagt, dass die Divergenz (die Quellendichte) des elektrischen Feldes proportional zur Ladungsdichte ist.

Glg. 9.7.1

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho}{\epsilon\epsilon_0}$$

Zu Erinnerung: Die Divergenz ist definiert als

Glg. 9.7.2

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\partial E_x}{\partial x} + \frac{\partial E_y}{\partial y} + \frac{\partial E_z}{\partial z}$$

Wir beschränken uns auf eine planare Oberfläche. Dort wirkt das Feld in z -Richtung und es gibt nur Gradienten in z -Richtung. Aus dem ersten Maxwell-Gesetz wird die Relation

Glg. 9.7.3

$$\frac{\partial E_z}{\partial z} = \frac{\rho}{\epsilon\epsilon_0}$$

Statische elektrische Felder sind stets negative Gradienten eines elektrischen Potentials ψ :

Glg. 9.7.4

$$E_z = -\nabla\psi = -\frac{\partial\psi}{\partial z}$$

Eingesetzt in Glg. 9.7.3 ergibt sich

Glg. 9.7.5

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} = -\frac{\rho}{\epsilon\epsilon_0}$$

Dies ist die *Poisson-Gleichung*. Bei vorgegebener Ladungsdichte-Verteilung erlaubt die Poisson-Gleichung die Berechnung des elektrischen Feldes. Dazu muss man eine Differentialgleichung mit Quellterm (die rechte Seite in Glg. 9.7.5) und – wie immer – mit Randbedingungen lösen.

In Wasser ist die Ladungsverteilung ihrerseits wieder eine Funktion des Potentials. Wenn man sich dies zunutze macht, kann man aus Glg. 9.7.5 eine geschlossene Differentialgleichung in ψ machen. Die Ladungsdichteverteilung unterliegt dem Boltzmann-Gesetz:

Glg. 9.7.6

$$\rho_+(z) = en_{+\infty} \exp\left(\frac{-e\psi(z)}{k_B T}\right)$$

$$\rho_-(z) = -en_{-\infty} \exp\left(\frac{+e\psi(z)}{k_B T}\right)$$

Wir betrachten im Folgenden 1-1-Elektrolyte, also nur einfach geladene Ionen. Für mehrfach geladene Ionen müsste in Glg. 9.7.6 die Ladungszahl berücksichtigt werden. Das wäre eine technische Komplikation, der wir hier ausweichen. $n_{\pm\infty}$ ist die Anzahldichte der Ionen im Grenzfalle von $z \rightarrow \infty$ (dort $\psi = 0$ per Definition). Aufgrund der Elektroneutralität sind $n_{+\infty}$ und $n_{-\infty}$ gleich groß. Wir nennen diesen Parameter n_0 und schreiben

Glg. 9.7.7

$$n_{+\infty} = n_{-\infty} = n_0$$

Damit wird aus Glg. 9.7.6

Glg. 9.7.8

$$\rho = \rho_+ + \rho_- = en_0 \left(\exp\left(\frac{-e\psi}{k_B T}\right) - \exp\left(\frac{e\psi}{k_B T}\right) \right)$$

Einsetzen in Glg. 9.7.5 ergibt

Glg. 9.7.9

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = -\frac{en_0}{\epsilon\epsilon_0} \left(\exp\left(\frac{-e\psi}{k_B T}\right) - \exp\left(\frac{e\psi}{k_B T}\right) \right)$$

Dies ist die *Poisson-Boltzmann-Gleichung*. Es handelt sich um eine nichtlineare Differentialgleichung in $\psi(z)$ (oder auch $\psi(\vec{r})$, wenn man auf der linken Seite schreibt $(\partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2)\psi$).⁶⁵

Die Poisson-Boltzmann-Gleichung ist der Ausgangspunkt der Poisson-Boltzmann-Theorie. Der Nachteil der Poisson-Boltzmann-Gleichung ist, dass sie nichtlinear in ψ ist, denn ψ steht im Exponenten. Deshalb muss man die Gleichung normalerweise numerisch lösen. Das kann man tun. Die Poisson-Boltzmann-Theorie ist erfolgreich. Abgesehen von der Nichtlinearität hat die Poisson-Boltzmann-Theorie ähnliche Schwächen und Stärken wie die Debye-Hückel-Theorie, zu der wir gleich kommen.

Um von der Poisson-Boltzmann-Theorie zur Debye-Hückel-Theorie zu gelangen, linearisiert man die Poisson-Boltzmann-Gleichung in ψ . Man macht die Annahme $e\psi/(k_B T) \ll 1$ und Taylor-entwickelt die Exponentialfunktion bis zur ersten Ordnung:

Glg. 9.7.10

$$\exp\left(\frac{e\psi}{k_B T}\right) \approx 1 + \frac{e\psi}{k_B T}$$

⁶⁵ Hier (in 1D) ist Glg. 9.7.5 genau genommen eine gewöhnliche Differentialgleichung.

Einsetzen in Glg. 9.7.9 führt zu

Glg. 9.7.11

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = \frac{en_0}{\epsilon\epsilon_0} \left[-\left(1 - \frac{e\psi}{k_B T}\right) + \left(1 + \frac{e\psi}{k_B T}\right) \right] = \frac{2n_0}{\epsilon\epsilon_0} \frac{e^2 \psi}{k_B T}$$

Dies ist die gewünschte lineare Differentialgleichung in ψ .

Nachdem diese Gleichung aus einer Taylor-Entwicklung erhalten wurde, könnte man vermuten, dass sie nur für Potentiale kleiner als $k_B T/e$ gute Ergebnisse liefert. Der Wert von $k_B T/e$ bei Raumtemperatur ist 25.7 mV.⁶⁶ Günstige Zufälle bewirken aber, dass die Debye-Hückel-Theorie bis zu Spannungen von etwa 50 mV gute Ergebnisse liefert.

Um Glg. 9.7.11 zu lösen, machen wir den Ansatz

Glg. 9.7.12

$$\psi(z) = \psi_\delta \exp\left(-\frac{z}{r_D}\right)$$

ψ_δ ist das Potential an der Unterkante der diffusen Doppelschicht (an der Außenkante der äußeren Helmholtz-Schicht). r_D ist die Debye-Länge. Einsetzen in Glg. 9.7.11 führt zu

Glg. 9.7.13

$$r_D = \sqrt{\frac{\epsilon\epsilon_0 k_B T}{2n_0 e^2}}$$

Ohne Beweis geben wir die Erweiterung dieser Formel auf multivalente Ionen an. Es gilt

Glg. 9.7.14

$$r_D = \sqrt{\frac{\epsilon\epsilon_0 k_B T}{2e^2 N_A 1000 I}}$$

Der Faktor 1000 wird benötigt, weil die *Ionenstärke* I in Einheiten von mol/L angegeben wird (statt mol/m³). Die Ionenstärke ist definiert als

Glg. 9.7.15

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i$$

c_i ist die Konzentration in mol/L. Für 1-1-Elektrolyte ist die Ionenstärke identisch mit der Salz-Konzentration. Betrachte dazu NaCl:

Glg. 9.7.16

$$I = \frac{1}{2} (c_{Na^+} + c_{Cl^-}) = c_{NaCl}$$

⁶⁶ Der Term $k_B T/e$ tritt auch in der Nernst-Gleichung auf. Dort wird er meistens als RT/F mit $R = N_A k_B$ der Gaskonstanten und $F = N_A e$ der Faraday-Konstanten geschrieben.

Bei CaCl_2 ist die Ionenstärke *größer* als die Salzkonzentration:

Glg. 9.7.17

$$I = \frac{1}{2} (4c_{\text{Ca}^{2+}} + c_{\text{Cl}^-}) = \frac{1}{2} (4c_{\text{CaCl}_2} + 2c_{\text{CaCl}_2}) = 3c_{\text{CaCl}_2}$$

Für Wasser bei Raumtemperatur kann man sich auch merken, dass

Glg. 9.7.18

$$r_D \approx \frac{0.3 \text{ nm}}{\sqrt{I [\text{M}]}}$$

Man beachte: Zugabe von Salz *senkt* die Debye-Länge (Abb. 9.13).

In reinem Wasser bei pH 7 sind H^+ und OH^- die einzigen Ionen, die zu einer Abschirmung beitragen. Die Debye-Länge in reinem Wasser ist etwa 1 μm . In Biofluiden liegt die Ionenstärke bei etwa 100 mM. Die Debye-Länge wird damit zu etwa 1 nm. Bei einer so kleinen Debye-Länge muss die Debye-Hückel-Theorie an ihre Grenzen stoßen und das tut sie auch. Unser mangelndes Verständnis der elektrostatischen Wechselwirkungen in Wasser ist ein Problem in der molekularen Biophysik.

Wir erweitern Glg. 9.7.12 auf drei Dimensionen als (siehe auch Glg. 9.5.1):

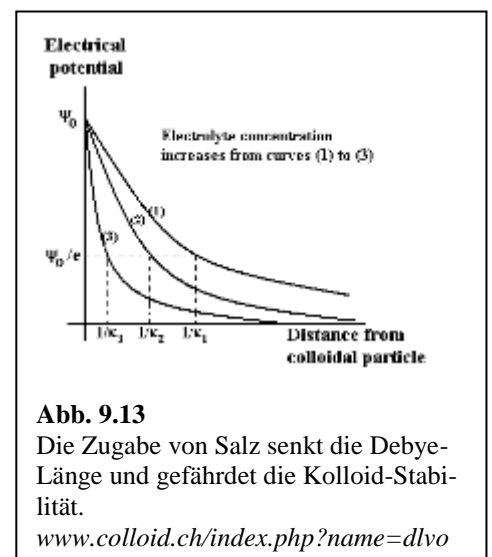
Glg. 9.7.19

$$\psi(r) = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{1}{r} \exp\left(-\frac{r}{r_D}\right)$$

Um sich von der Korrektheit von Glg. 9.7.19 zu überzeugen, setzt man in Glg. 9.7.11 ein und erinnert sich daran, dass der Radial-Anteil des ∇^2 -Operators in Kugelkoordinaten gegeben ist als $1/r^2 \partial/\partial r r^2 \partial/\partial r$.⁶⁷

Wir rechnen die Debye-Länge im Folgenden ein zweites Mal aus, wobei wir Differentialgleichungen vermeiden und qualitative Argumente ins Feld führen, die dem Problems ebenfalls gerecht werden. Diese zweite Herleitung macht transparent, dass die Dicke der diffusen Doppelschicht auf dem Wechselspiel zwischen Entropie und Enthalpie beruht. Wir fassen die Doppelschicht als einen *Kondensator* auf. Dieser Kondensator ist bestrebt, seine elektrostatische Energie zu minimieren. Auf diesem Weg wird die Coulomb-Anziehung berücksichtigt. Gleichzeitig erzeugen die Gegenionen, welche die eine Platte des Kondensators bilden, einen osmotischen Druck. Auf diesem Weg wird die Entropie berücksichtigt. Der osmotische Druck wirkt der elektrostatischen Anziehung entgegen.

Die in einem Kondensator enthaltene elektrische Energie ist gegeben als $E = CU^2/2$ mit $C = \epsilon\epsilon_0 A/d_C$ der Kapazität, A der Fläche, ϵ der Dielektrizitätskonstante, $\epsilon_0 = 8.8 \cdot 10^{-12} \text{ C}/(\text{Vm})$ der Permittivität des Vakuums, d_C dem Abstand der beiden Platten und U der Spannung. Beachten Sie, dass die



⁶⁷ Der Laplace-Operator in Kugelkoordinaten tritt ähnlich auch im Hamilton-Operator für das Zentralpotential auf (in der Schrödinger-Gleichung).

Spannung hier als vorgegebene Randbedingung fungiert, nicht etwa die Ladung. (Dieses Problem besteht auch in den anderen Versionen der Debye-Hückel-Theorie.)

Eine Randbemerkung: Die *Doppelschichtkapazität* wird häufig gemessen und interpretiert. Typische Werte liegen im Bereich von einigen $10 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. Eine einfache Formel ist $C_{\text{DL}} \approx \epsilon\epsilon_0/r_D$.

In dem Kondensator besteht ein Druck, denn der Kondensator kaum durch eine Verringerung des Plattenabstands seine Energie senken. Der Druck ist gegeben als

$$p_{es} = -\frac{dU_{es}}{dV} = -\frac{1}{A} \frac{d}{dd_c} \left(\frac{1}{2} CU^2 \right) = -\frac{1}{A} \frac{d}{dd_c} \left(\frac{1}{2} \frac{A\epsilon\epsilon_0}{d_c} U^2 \right) = \frac{1}{2} \frac{\epsilon\epsilon_0 U^2}{d_c^2} \quad \text{Glg. 9.7.20}$$

Der Index *es* steht für elektrostatisch.

Der Netto-Druck, welcher sich aus der Entropie ergibt, ist die *Differenz* der osmotischen Drücke im Kondensator und im Bulk. Der osmotische Druck im Kondensator ist

$$p_{osm} = RT \frac{n_B}{V} = RT(c_+ + c_-) = N_A k_B T (c_+ + c_-) = k_B T (n_+ + n_-) \quad \text{Glg. 9.7.21}$$

$$n_{\pm} = n_0 \exp\left(-\frac{eU}{k_B T}\right) \approx n_0 \left(1 \mp \frac{eU}{k_B T} + \frac{1}{2} \left(\frac{eU}{k_B T} \right)^2 \right)$$

Beachten Sie, dass man bis zur zweiten Ordnung entwickeln muss, um weiter unten für den Druck ein nicht-triviales Ergebnis zu erhalten. Die osmotische Kraft, welche von innen auf die Platte wirkt, wird damit zu

$$p_{osm} \approx k_B T n_0 \left(2 + \left(\frac{eU}{k_B T} \right)^2 \right) \quad \text{Glg. 9.7.22}$$

Von diesem Druck muss man den Druck, der von außen wirkt ($2RTc_0 = 2k_B T n_0$), abziehen. Man erhält

$$\Delta p_{osm} \approx k_B T n_0 \left(\frac{eU}{k_B T} \right)^2 \quad \text{Glg. 9.7.23}$$

Wir setzen p_{es} und Δp_{osm} gleich und erhalten

$$\frac{U^2}{2} \frac{\epsilon\epsilon_0}{d_c^2} \approx k_B T n_0 \left(\frac{eU}{k_B T} \right)^2 \quad \text{Glg. 9.7.24}$$

Auflösen nach d_c führt zu

$$d_c^2 \approx \frac{\epsilon\epsilon_0 k_B T}{2e^2 n_0} \quad \text{Glg. 9.7.25}$$

Die so errechnete Dicke identifizieren wir mit der Debye Länge. Dass sogar die Zahlenfaktoren mit denen aus der längeren Rechnung übereinstimmen, ist Zufall.

Merke

- Diffuse Doppelschicht ist das Ergebnis des Wechselspiels von Entropie und Enthalpie.
- Die Dicke der diffusen Doppelschicht ist die Debye-Länge. In Wasser bei 298 K gilt $r_D \approx 0.3 \text{ nm}/(I[\text{mol/L}])^{1/2}$

9.8 Erfolge der DH-Theorie, Ionen-spezifische Effekte, Hofmeister-Reihe

Die Gegenionen-Wolke ist die zentrale Vorhersage Debye-Hückel-Theorie (DH-Theorie) und weiterhin der Ausgangspunkt für die weiteren Diskussion. Wir nennen (ohne Begründungen) eine (unvollständige) Reihe von Phänomenen, zu denen die Debye-Hückel-Theorie Aussagen macht:

- Die Kräfte zwischen geladenen Oberflächen
Wir hatten oben nur den Verlauf des elektrischen Potentials errechnet. Das Kraft-Abstands-Gesetz, welches aus dem elektrostatischen Anteil der DLVO-Theorie (Abschnitt 9.9) resultiert, zerfällt ebenfalls exponentiell mit dem Abstand. Die charakteristische Länge ist die Debye-Länge.
- Die kritische Salz-Konzentration, bei welcher die elektrostatische Stabilisierung zusammenbricht
Warum Salz einen ungünstigen Einfluss auf die Kolloid-Stabilität hat, wird in Abschnitt 9.9 erläutert. Diese kritische Konzentration führt in Kolloid-Wissenschaften den Namen „critical coagulation concentration“, ccc). Sie hängt gemäß Debye und Hückel von der Ladungszahl der Ionen, nicht aber von deren chemischer Natur ab. Je höher die Ladungszahl, desto größer die Tendenz zum Aussalzen (das letztere der Inhalt der Schulze-Hardy-Regel).
- Die Aktivitäts-Koeffizienten von Ionen in Wasser
Bei kleinen Konzentrationen gilt das Debye'sche Grenzgesetz:
 $\log_{10} \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| \sqrt{I}$ mit $A = 0.509 \text{ (L/mol)}^{1/2}$ für Wasser bei $T = 298 \text{ K}$, z_{\pm} den Ladungszahlen und I der Ionenstärke.⁶⁸
- Die Beweglichkeit von Ionen in elektrischen Feld (Kohlrausch'sches Quadratwurzel-Gesetz⁶⁹)
Die Gegenionenwolke bremst das Zentral-Ion. Gemäß der Debye-Onsager-Theorie gibt es einen „elektrophoretischen Effekt“ und einen „Relaxations-Effekt“. Beide skalieren mit der Wurzel der Ionenstärke (so wie die Debye-Länge).
- Die Geschwindigkeits-Konstanten von Reaktionen in Lösung und insbesondere deren Abhängigkeit von der Salzkonzentration („kinetischer Fremdsalz-Effekt“)

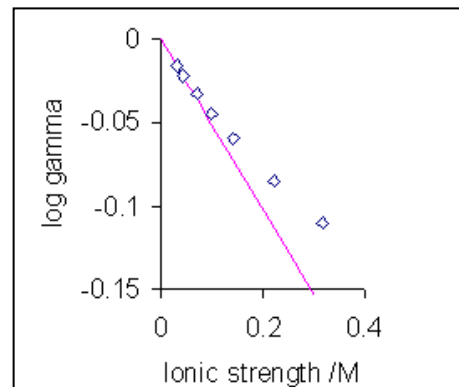


Abb. 9.14

Jenseits einer Ionenstärke von etwa 100 mM kommt es zu vielerlei Abweichungen von der Debye-Hückel-Theorie. Hier gezeigt ist $\log \gamma_{\pm}$ von KBr in Wasser bei 25°C (mit γ_{\pm} den Aktivitätskoeffizienten). Die Linie ist die Vorhersage des Debye'schen Grenzgesetzes.

en.wikipedia.org/wiki/Debye-Hückel_theory

⁶⁸ Es ist $\gamma_{\pm} = (\gamma_+ \gamma_-)^{1/2}$. Wegen der Ladungsneutralität sind γ_+ und γ_- nicht einzeln messbar.

⁶⁹ Kohlrausch'sches Quadratwurzel-Gesetz: $\kappa / c = \Lambda_m(c) = \Lambda_m^0 - K \cdot \sqrt{c}$

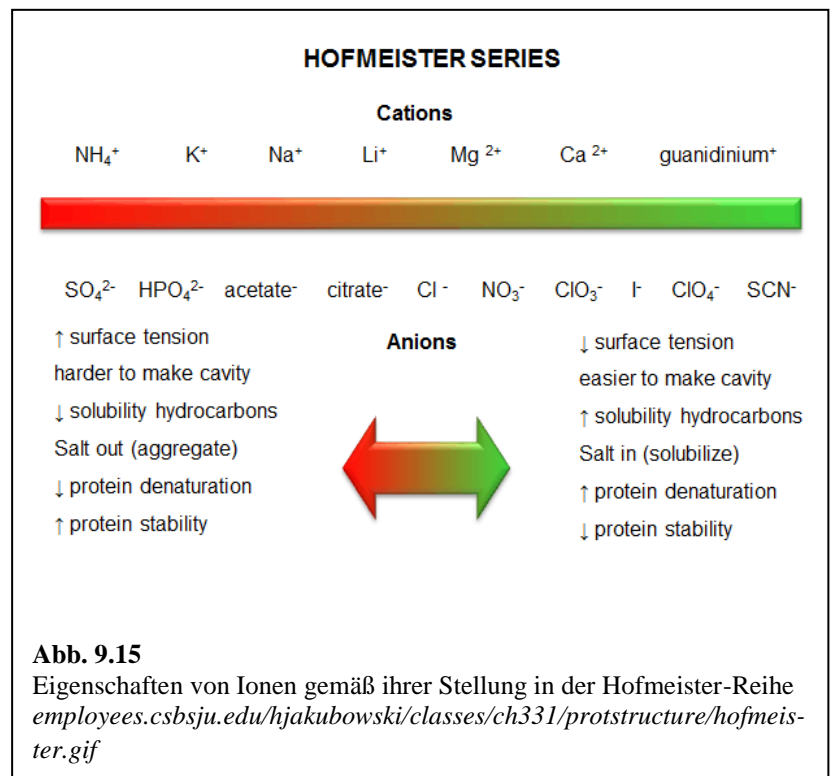
Die Debye-Hückel-Theorie vernachlässigt die folgenden Sachverhalte:

- Nichtlinearität der Poisson-Boltzmann-Gleichung
Die Debye-Hückel-Theorie beruht auf einer Taylor-Entwicklung in der Spannung und sollte deshalb nur für Spannungen deutlich unter 25.7 mV gültig sein ($25.7 \text{ mV} = k_B T/e = RT/F$). Der Zufall will es, dass sich bei höheren Spannungen verschiedene Terme kompensieren und dass man deshalb die Debye-Hückel-Theorie auch bei höheren Potentialen anwendet.
- Ionenkorrelationen: Die Debye-Hückel-Theorie ist eine „mean-field“-Theorie, welche die einzelnen Ionen durch eine gemittelte Ionendichte ersetzt.
- Endliche Ionen-Radien
Die Debye-Hückel-Theorie muss fehlschlagen, wenn die Debye-Länge dem Ionen-Radius (man bedenke die Hydrathülle) nahekommt. Jenseits von 100 mM muss man mit Abweichungen rechnen. Im Falle des Debye'schen Grenzgesetzes sieht man dies z.B. in Abb. 9.14.
- Die van-der-Waals-Wechselwirkung
- Die Struktur des Wassers (H-Brücken, Hydrathülle)

Die Debye-Hückel-Theorie ist universell in dem Sinn, dass die chemischen Eigenschaften eines Ions – abgesehen von Ladungszahl – allesamt keine Rolle spielen. Wenn dies korrekt wäre, bliebe z.B. eine „Natrium-Kalium-Asymmetrie“, wie sie in der Nervenleitung besteht, völlig ohne Konsequenzen. Die Natur hätte große Mühe, diese Asymmetrie überhaupt zu erzeugen. Diejenigen Effekte, die von der chemischen Natur der Ionen abhängen, werden unter dem Namen „ion-specific effects“ (ISEs) zusammengefasst. Unter den ionen-spezifischen Effekten sind

- die Abweichung des Aktivitätskoeffizienten vom Debye'schen Grenzgesetz (Abb. 9.14)
- der Einfluss von Ionen auf die Grenzflächenenergie
- der Einfluss von Ionen auf die Verdampfungs-Enthalpie
- der Einfluss von Ionen auf die Löslichkeiten von Dritt-Molekülen und die CMC von Tensiden
- der Einfluss von Ionen auf die Reaktivitäten (auch von Enzymen)

Man möchte nun meinen, dass diese Effekte alle sehr komplex seien und nur ein Blick auf die molekularen Details weiterhelfen könne. Interessanterweise *gibt* es bei den ISEs aber eine Systematik. Sie bis heute nur teilweise verstanden. Man ordnet die ISEs gerne entlang der *Hofmeister-Reihe*. Hofmeister bestimmte 1888 die kritische Salzkonzentration, bei der ein bestimmtes Protein (vor allem das Albumin aus dem Hühnerei) ausfiel, und ordnete die Salze nach dieser Konzentration. Heute würde man diese Konzentra-



tion die „critical coagulation concentration“ nennen. Für diese macht die Debye-Hückel-Theorie eine Vorhersage, die aber – wie Hofmeister zeigte – nicht gut mit dem Experiment übereinstimmt. Insbesondere beobachtete er auch ein „Einsalzen“, nicht nur ein Aussalzen wie von der Debye-Hückel-Theorie vorhergesagt. Eine ähnliche Reihung wie von Hofmeister beobachtet findet man auch bei den meisten anderen ISEs. Es ist allerdings Vorsicht geboten. Bisweilen dreht sich das Vorzeichen der Reihung, wenn man die Konzentrationen ändert.

Hofmeister schrieb die ISEs dem Einfluss zu, den die betreffenden Ionen auf die Struktur des umgebenden Wassers haben. Ionen, welche diese Struktur stören, nannte er chaotrop; Ionen, welche sie stabilisieren, nannte er kosmotrop. Obwohl diese Sicht heute nicht mehr in Gänze aktuell ist, kann man sich manche der Effekte anhand dieser Vorstellung merken. Weitere Bemerkungen zur Hofmeister-Reihe finden sich in Abb. 9.18.

Merke

- Die Debye-Hückel-Theorie ist der Startpunkt für die Diskussion elektrostatischer Sachverhalte in Wasser. Sie ist universell. Abgesehen von der Ladungszahl haben die Ionen in dieser Theorie keine weiteren Eigenschaften.
- Unter den Sachverhalten, die von der Debye-Hückel-Theorie nicht erfasst werden, sind die Ionen-spezifischen Effekte (ISEs). Bezüglich der Abweichungen lassen sich die verschiedenen Ionen oft entlang der Hofmeister Reihe ordnen.

9.9 Kolloid-Stabilisierung gemäß der DLVO-Theorie, sterische Stabilisierung

Im Rahmen der DLVO-Theorie fasst man die Wechselwirkungen zwischen kolloidalen Partikeln als eine Summe aus der van-der-Waals-Anziehung und der elektrostatischen Abstoßung auf. Die elektrostatische Abstoßung beschreibt man gemäß der Debye-Hückel-Theorie als ein Exponentialgesetz. (Die Herleitung des Wechselwirkungspotentials aus der elektrischen Potentialverlauf lassen wir aus.) Es gilt in etwa

Glg. 9.9.1

$$V_{rep} \approx V_{\delta} \exp\left(\frac{-D}{r_D}\right)$$

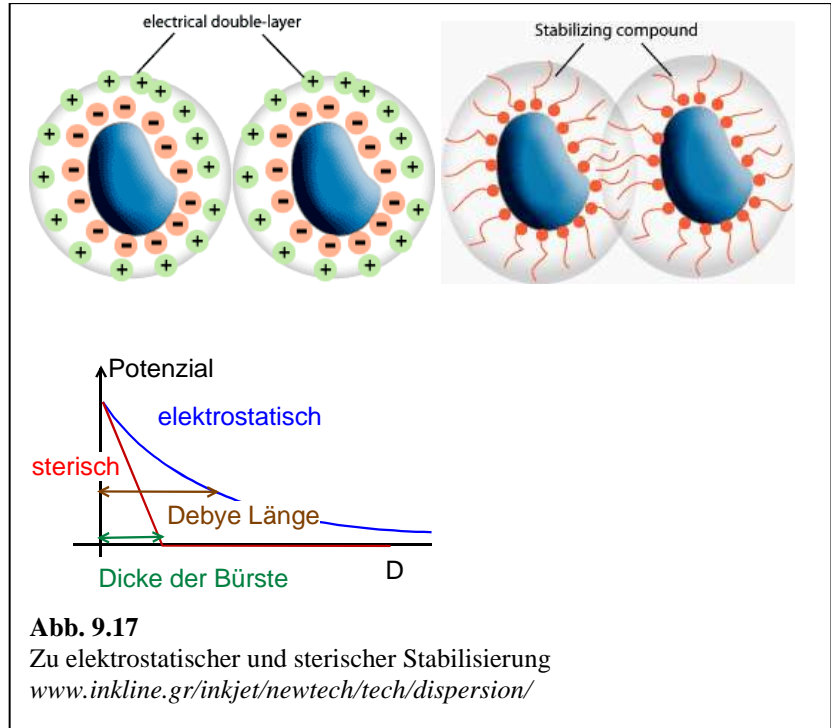
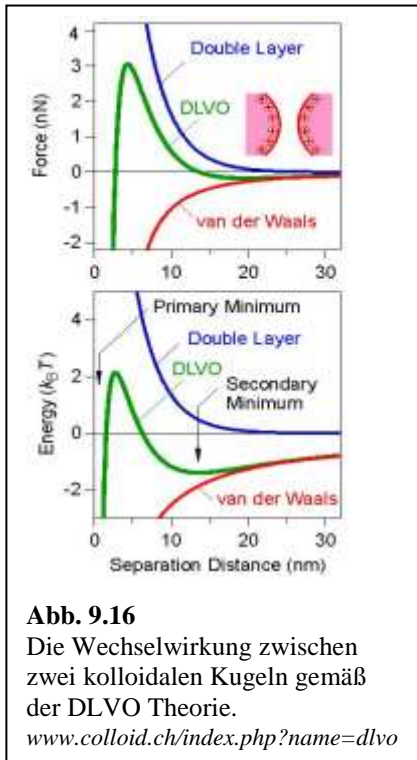
Den Vorfaktor V_{δ} geben wir nicht an. (δ steht für die Oberkante der „outer Helmholtz-plane“, OHP, gleichzeitig die Unterkante der diffusen Doppelschicht.) D ist der Abstand zwischen den Oberflächen der beiden Kugeln (nicht etwa der Abstand zwischen den Kugel-Mittelpunkten). Die DLVO Theorie in der einfachen Form gilt für Abstände, die wesentlich kleiner sind als der Kugelradius a (gilt im Grenzfall $D \ll a$). Diese Bedingung ist für technische Polymerdispersionen durchaus realistisch, weil dort mit hohen Feststoff-Gehalten gearbeitet wird. Man packt die Dispersionen so dicht wie möglich, wobei aber die Fließfähigkeit gewährleistet bleiben muss. (Eine Randbemerkung: Ein hoher Feststoff-Gehalt ist leichter mit breiten Teilchengrößenverteilungen zu erreichen, weil dann die kleinen Partikel in die Zwickel zwischen den großen Partikeln passen.)

Für die attraktive vdW-Wechselwirkung gilt

Glg. 9.9.2

$$V_{att} \approx -\frac{Aa}{12D}$$

A ist die Hamaker-Konstante.⁷⁰ A quantifiziert die Stärke der van-der-Waals (vdW) Wechselwirkungen. Typische Werte liegen in der Größenordnung von 10^{-20} J. Beachten Sie: Je größer die Partikel, desto stärker die attraktive Wechselwirkung, wobei aber die repulsive Wechselwirkung (Glg. 9.9.1) nicht größenabhängig ist. Große Partikel neigen also eher zur Aggregation als kleine Partikel. Auch dies ist ein Grund, sich im Rahmen der Kolloidwissenschaften für Partikel mit einem Radius kleiner als $1 \mu\text{m}$ zu interessieren.



Beachten Sie: Im Nenner in Glg. 9.9.2 steht die Größe $1/D$ (nicht etwa $1/D^6$), obwohl die Abstandsabhängigkeit der vdW-Wechselwirkung zwischen zwei Molekülen ein $1/r^6$ -Gesetz ist. Auch für kolloidale Kugeln ergibt sich eine inverse sechste Potenz, wenn der Kugelabstand viel größer als der Kugelradius ist ($D \gg a$). Hier liegt aber der andere Grenzfall vor ($D \ll a$). Es tragen viele verschiedene Moleküle zu der Wechselwirkung bei. Man muss integrieren und im Verlauf dieser Integrationen wird aus einem r^{-6} -Gesetz ein D^{-1} -Gesetz.

Wie Abb. 9.16 illustriert, ergibt sich aus der Summe von elektrostatischer Abstoßung und vdW-Anziehung eine Aggregationsbarriere wenn – erstens – der Vorfaktor vor dem repulsiven Term groß genug ist und

⁷⁰ Es handelt sich um eine effektive Hamaker-Konstante. Man schreibt $A = (A_{11}^{1/2} - A_{22}^{1/2})^2$ mit A_{11} und A_{22} den Hamaker-Konstanten der Partikel und der Flüssigkeit. Beachten Sie, dass die Wechselwirkung anziehend ist auch für den Fall $A_{11} < A_{22}$. Zwei Luftblasen in einer Flüssigkeit ziehen sich an. Eine Netto-vdW-Abstoßung kann es geben, wenn die beiden „Partikel“ verschiedenen Hamaker-Konstanten haben. Für diesen Fall gibt es eine noch komplizierter zusammengesetzte Hamaker-Konstante, die drei verschiedene Materialien berücksichtigt. Diese letztere effektive Hamaker-Konstante kann negativ sein. Eine Luftblase und ein Feststoff-Partikel in Wasser können sich wechselseitig abstoßen (bedingt durch die vdW-Wechselwirkung in Verbindung mit dem archimedischen Prinzip).

Grundsätzlich hat die Hamaker-Konstante die Einheit einer Energie. Man kann sie durch $k_B T$ teilen. Die Hamaker-Konstante ist in der Regel etwas größer als $k_B T$. Man beachte aber, dass die Hamaker-Konstante selten direkt in Konkurrenz zur thermischen Energie tritt. Es sind fast immer noch Geometrie-Faktoren involviert, so auch Glg. 9.9.2

Der Zusammenhang zwischen der Hamaker-Konstanten und dem Parameter B im 6-12-Potential ($w = A/r^{12} - B/r^6$) ist $A = \pi^2 B \rho^2$ mit ρ der Anzahldichte. A ist hier die Hamaker-Konstante im Vakuum.

wenn – zweitens – die Reichweite der Repulsion groß genug ist. Damit sind auch die beiden zentralen Versagens-Mechanismen der elektrostatischen Stabilisierung genannt. Der Vorfaktor wird z.B. dann klein, wenn aufgrund mangelnder pH-Stabilität die Ladung auf den Partikeln verloren geht. Die Reichweite wird auch klein, wenn aufgrund von Salz-Zugabe die Debye-Länge klein wird (Abb. 9.13).

Aus den beiden oben genannten Gründen ist die elektrostatische Kolloidstabilisierung nicht sehr robust. Man kann sich helfen, indem man zusätzlich (oder auch alternativ dazu) *sterische* Stabilisierung zur Anwendung bringt (Abb. 9.17). Sterische Stabilisierung wird durch Polymerbürsten erreicht. Mit Polymerbürsten sind hier terminal verankerte lineare Ketten in einem guten Lösungsmittel gemeint. Zwei Polymerbürsten stoßen sich aus entropischen Gründen stets ab. Die Erstellung von Bürsten auf Latex-Partikeln ist für Acrylat-Polymere relativ einfach: Man fügt der Rezeptur Acrylsäure mit einer Konzentration von etwa 1% bei. Diese betreffenden Teilketten sind wasserlöslich und bilden deshalb die benötigten Bürsten-ähnlichen Strukturen auf der Oberfläche aus. Auch nicht-ionische Tenside mit ihren relativen langen hydrophoben Anteilen tragen zur sterischen Stabilisierung bei. „Schutzkolloide“ (moderat lösliche Polymere, die sich an die Partikel anlagern) wirken ebenfalls über die Entropie.

Es sei am Rand auf eine Feinheit im DLVO-Potential hingewiesen. Die Summe aus abstoßendem und anziehendem Potential führt zu einem flachen sekundären Minimum bei großen Abständen. Dieses Minimum ist meist von untergeordneter Bedeutung, kann aber durchaus Konsequenzen haben. Es kann zur Flokkulation führen (Abschnitt 9.10).

Was die quantitativen Details betrifft, muss die DLVO-Theorie mindestens dieselben Schwächen haben wie die Debye-Hückel-Theorie. Einige Aspekte der Kolloid-Stabilität (und wie sie verloren gehen kann) erklärt sie aber gut.

Merke

- Aus der vdW-Anziehung und der elektrostatischen Abstoßung resultiert – wenn die Ladung und die Debye-Länge hinreichend groß sind – eine Aggregationsbarriere.
- Elektrostatische Kolloid-Stabilisierung ist nicht robust gegen Salzzusatz.
- Mit der sterischen Stabilisierung unter Ausnutzung von Polymerbürsten steht ein zweiter Mechanismus der Kolloid-Stabilisierung zur Verfügung.

9.10 Flokkulation

Mit *Flokkulation* ist eine reversible Anlagerung von Partikeln aneinander gemeint. Dem gegenüber ist die „Aggregation“ irreversibel. Aggregation meint Aggregation in das primäre Minimum (das tieferliegende Minimum, Abb. 9.16). Dominierend ist hier die vdW-Anziehung. Aggregation ist auch durch Ultraschall und/oder starke Scherflüsse schwer aufzubrechen. Flokkulation wird schon durch moderate Scherkräfte (etwa erzeugt durch das Eintauchen eines Pinsels in die Farbe) gelöst.

Flokkulation ist oft gewünscht, weil

- sie die rheologischen Eigenschaften während der Verarbeitung günstig beeinflusst (vor allem über Scherverdünnung)
- ein Fließen des Films an der Wand („sagging“) vermieden wird
- eine Sedimentation von schweren Pigmenten behindert wird.

Es gibt verschiedene Mechanismen, die zur Flokkulation führen:

- Ein präferentieller Interpartikel-Abstand entsprechend dem sekundären Minimum der DLVO-Kurve (Abb. 9.16).

- Bridging flocculation gemäß Abb. 9.18: Dieser Mechanismus verlangt schwach adsorbierende Ketten. Oft haben die Ketten an den Enden Gruppen, die etwas besser absorbieren als der Mittelteil („telechelische Polymere“)
- Depletion flocculation gemäß Abb. 9.19: Depletion flocculation wird durch eine bimodale (oder multimodale) Größenverteilung hervorgerufen. Wenn die kleinere Spezies nicht in den Spalt zwischen den größeren Partikeln passt, entsteht im Spalt ein osmotischer Unterdruck.

Flokkulation erzeugt schwache Gele. In der Terminologie der Rheologie heißen diese Stoffe „Bingham-Flüssigkeiten“. Sie fließen, nachdem ein bestimmter kritischer Stress (der yield-stress) überschritten wird. Solche schwachen Gele sind auch unter den Lebensmitteln sehr verbreitet (Ketchup, Senf, ...). „Pasten“ haben ähnliche Eigenschaften.



Abb. 9.18
Mechanismus der bridging flocculation
community.dur.ac.uk/sharon.cooper/lectures/colloids/interfacesweb1.html

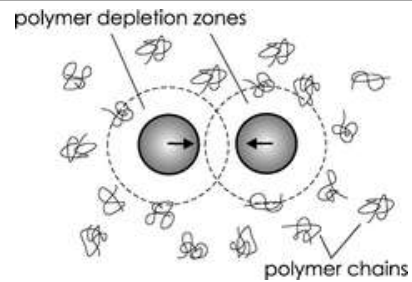


Abb. 9.19
Mechanismus der depletion flocculation
Fan, T.-H.; Tuinier, R., Hydrodynamic interaction of two colloids in non-adsorbing polymer solutions. Soft Matter 2010, 6, 647.

10 Filmbildung aus Latex-Dispersionen

10.1 Allgemeines

Literatur zur Filmbildung:

- Keddie, J. L.; Routh, A. F., *Fundamentals of Latex Film Formation: Processes and Properties*. Springer 2010.
- Mischke, P.; Brown, R., *Film Formation in Modern Paint Systems*. Vincentz Network 2010.

Bei der Filmbildung handelt es sich um eine gesteuerte Verfestigung durch Trocknung.⁷¹ Es geht im Folgenden um Beschichtungen mit einer Dicke von etwa 100 µm (im Automobilbau eher 150 µm).⁷² Diese Dicke erlaubt es, Staubkörner zu überdecken und eine gewisse Rauheit auszugleichen. Das Material kann mechanische Energie dissipieren und so eine gewisse Schlagzähigkeit erreichen. Über die Lebensdauer des Lacks hinweg kann ein gewisser Abtrag toleriert werden.

Ein wesentlicher Aspekt der Filmbildung aus Polymeren ist deren Fähigkeit, die Schrumpfungs-induzierte lateralen Zugspannungen⁷³ abzubauen zu können (Spannungen „relaxieren“ zu können). Dies ist eine charakteristische Eigenschaft von Polymeren. Polymere können auch dann noch Energie dissipieren, wenn deren Glasübergangstemperatur über der Arbeitstemperatur liegt. Das liegt daran, dass Polymere lokal viele Bewegungs-Freiheitsgrade haben, aber gleichzeitig auf einer etwas größeren räumlichen Skala Kohäsion zeigen. Die Fähigkeit, Spannungen aufzunehmen und zu relaxieren, begründet die Rolle der Polymere als *Bindemittel*.⁷⁴ Das Bindemittel kann durchaus in so geringer Menge zwischen den „Pigmenten“ vorliegen, dass die „Film“ porös ist und das „Bindemittel“ nur Brücken zwischen den Partikeln bildet. Das ist z.B. bei den Wandfarben für den Innenbereich der Fall. Diese müssen für Feuchtigkeit permeabel sein. Bei der Außenwand ist dies anders.

Beispielhafte Anwendungen sind:

- Schutzbeschichtungen (Autoindustrie, Schiffbau, Architektur, Holzschutz...)
- Klebstoffe (vor allem die pressure sensitive adhesives, PSAs, wie z.B. Tesa-Film)⁷⁵
- Gummi-Handschuhe
- Rückseitige Beschichtungen von Teppichen (ein großer aber rückläufiger Markt)
- die verschiedensten Arten von Tinten (in der Regel als planare Schichten aufgebracht).⁷⁶ Die „Pigmente“ können Funktionsträger aller Art sein (photovoltaisch, sensorisch, ...) Der Begriff des „Pigments“ ist hier weit gefasst. Pigmente sind partikulär und in der Regel anorganisch.

⁷¹ Andere Wege zur Verfestigung sind

- chemische Vernetzung
- Erstarren beim Erkalten, u.U. nach Tempern
- Sintern unter hohem Druck, u.U. bei hoher Temperatur.

⁷² Molekular dünne Schichten spielen hier keine Rolle.

⁷³ Die Zugspannung entsteht, weil eine „affine“ Schrumpfung Deformation und damit Spannung vermeiden würde, das Substrat aber eine „uniaxiale“ Schrumpfung erzwingt. Uniaxial schrumpfen auch Schicht-Kristalle (z.B. Schichtsilikate oder auch Graphit), bei denen andere Materialien zwischen den Ebenen interkaliert sind und beim Trocknen abdampfen.

⁷⁴ Eine vergleichbare Rolle nehmen die sogenannten „CSH-Phasen“ im Beton ein. CSH steht hier für Calciumsilicathydrat. Es handelt sich um feine und in gewissen Grenzen flexible Lamellen, deren genau Struktur nicht gut bekannt ist.

⁷⁵ Bei den pressure sensitive adhesives (PSAs) ist Stress-Relaxation kein Problem, denn die Materialien sind weich.

⁷⁶ 3D-Druck wird im Folgenden nicht betrachtet. Beim 3D-Druck aus Polymeren ist die am meisten verbreitete Methode das fused-deposition-molding (FDM). Es gibt andere Verfahren. FDM beruht auf dem Erkalten von flüssigem Polymer. Es findet keine Trocknung statt.

Kasten 10.1

Emulsionspolymerisation

Bei der Emulsionspolymerisation entstehen mitnichten aus emulgierten Monomer-Tröpfchen im Laufe einer Polymerisation dispergierte Polymerpartikel. Dieser letztere Prozess läuft bei der MiniEmulsionspolymerisation ab. Ein wesentlicher Aspekt der MiniEmulsionspolymerisation ist die Stabilisierung der Emulsion gegen die Ostwald-Reifung mit einem „Hydrophob“ (Abschnitt 3.5).

Bei der Emulsionspolymerisation startet man mit relativ großen Monomer-Tröpfchen (mehrere μm im Durchmesser), die aber nur als Monomer-Reservoir dienen. Die Monomere müssen schwach wasserlöslich sein. Der Initiator ist ebenfalls wasserlöslich. Es liegen eine Vielzahl von Mizellen vor. Diese können leer sein oder mit Monomer gequollen sein. Später werden aus diesen Mizellen die Polymerpartikel.

Der Initiator zerfällt in der Wasserphase in zwei Radikale. Nachdem das Monomer schwach wasserlöslich ist, kommt es zur Bildung von Oligomeren. Oligomere sind auf Grund ihrer Größe etwas schlechter wasserlöslich als die Monomere. Deshalb treten sie in das Innere der Mizellen über. Dort schreitet dann die Polymerisation weiter voran. Grundsätzlich können die wachsenden Ketten natürlich auch in die (großen) Monomer-Tröpfchen eintreten und dort eine Kette bilden. Weil es aber wesentlich mehr Mizellen gibt als Monomer-Tröpfchen, ist der letztere Prozess selten.

Ein gewisser Nachteil der Emulsionspolymerisation ist, dass sie nicht kontinuierlich durchgeführt werden kann. Es handelt sich um einen Batch-Prozess. Man hat versucht, entsprechende Rohr-Reaktoren zu bauen. Das „Reaktor-Fouling“ – also die Gefahr der Bildung einer festen Phase – blieb ein Problem.

Eine Komplikation bei der Emulsionspolymerisation kann sein, dass sich in einer späten Phase neue Partikel bilden. Bei der „seeded emulsion polymerization“ (auch „semi-batch“-Verfahren) legt man kleine Partikel vor und trennt so die Partikel-Nukleations-Phase von der Wachstums-Phase.

Beim „Semi-Batch-Verfahren“ liegen nicht alle Reagenzien von Anfang an vor. Es werden vielmehr Monomer, Initiator und eventuell weitere Reagenzien während der Reaktion von oben zugegeben. Man kann „Kern-Schale-Partikel“ herstellen (z.B. mit einem harten Kern und einer weichen Schale), indem man während der Polymerisation das Monomer wechselt. So entstehen „Nanokomposit“-Partikel. Nanokomposite weisen im Unterschied zu Copolymeren eine gewisse räumliche Heterogenität auf. Leider ist es mühsam, anorganische Partikel auf diesem Wege in die Latex-Partikel einzubetten.

Figure 1/Emulsion polymerization mechanism?

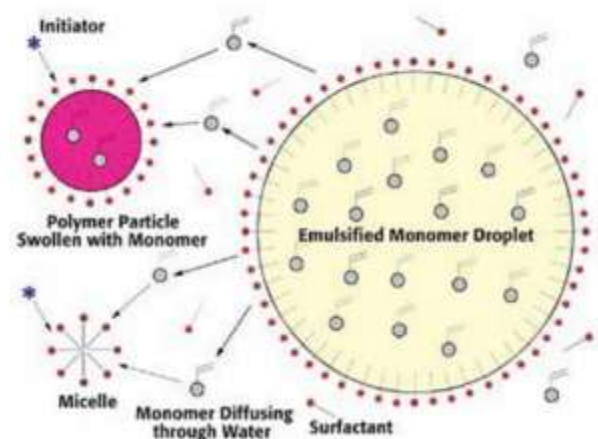


Abb. 10.1

Zur Emulsionspolymerisation

knowledge.ulprospector.com/4911/pc-fundamentals-emulsion-polymerization/

- Elektroden in Lithium-Batterien bestehen aus dem „active“, aus Graphit für die elektrische Leitfähigkeit und dem Polymer PVDF als Bindemittel. Sie werden als Film aufgebracht und dann gerollt.
- Hilfsstoffe für die Papier-Herstellung.

Die Herstellung von Beschichtungen aus Latex⁷⁷ (statt aus Lösungen der betreffenden Polymeren) hat eine Reihe von Vorteilen:

⁷⁷ Der Begriff „Latex“ hat verschiedene Bedeutungen. Historisch war die Flüssigkeit gemeint, die aus dem Gummibaum gewonnen wurde. Dies ist ein komplexes Fluid, welches Polyisopren enthält. Auch andere Pflanzenmilch (z.B. aus der Glockenblume) wird als Latex bezeichnet. Latex meint weiterhin bisweilen gummiartige Materialien (z.B. auch Silicon-Latex, statt Naturgummi). Latex meint drittens – hier – Polymerdispersionen.

Man sollte Pflanzenlatices nicht vorschnell mit technischen Latices gleichsetzen. Vordergründig besteht natürlich eine Analogie, deshalb ja der gemeinsame Name. Pflanzen schützen sich nach einer Beschädigung (z.B. nach einem Biss durch ein Insekt), indem sie diese milchige Substanz absondern. Dabei heilt zunächst die Wunde. (Man spricht von „self-healing“.) Wie bei manchen technischen Latices auch, kann eine klebende Wirkung Teil der Funktion sein. Der Latex verklebt bisweilen die Mundwerkzeuge des Insekts. Bisweilen hat auch der entweichende Dampf eine toxische Wirkung auf das Insekt. (Eine Funktion der verdampfenden Flüssigkeit kennt man aus der Kosmetik, wenn eine Creme gut riecht.)

- Weil beim Trocknen vor allem Wasser verdampft (statt organischer Lösungsmittel) gelten Latex-basierte Lacke als umweltfreundlich.⁷⁸ Leider enthalten die Latex-Dispersionen noch sogenannte „Filmbilde-Hilfsmittel“. Dies sind organische Moleküle. Diese Substanzen riecht man, wenn wasserbasierte Anstrichfarben trocknen.
- Latex-Dispersionen können einen hohen Feststoff-Anteil bei gleichzeitig moderater Viskosität haben. Lösungsbasierte Lacke mit einer Polymerkonzentration von 50% und mehr (wie bei Latex-Dispersionen üblich) wären nicht mehr fließfähig.
- Mit der Emulsionspolymerisation steht ein (moderat teures) Verfahren zur Verfügung, welches insbesondere auch Nanocomposite zugänglich macht. Nanocomposite sind wichtig, weil „Latex-Blends“ aufgrund der kleinen Partikel-Anzahl und der deshalb ebenfalls kleinen Mischungs-Entropie zur Entmischung neigen. Die Emulsionspolymerisation wird kurz in Kasten 10.1 beschrieben.

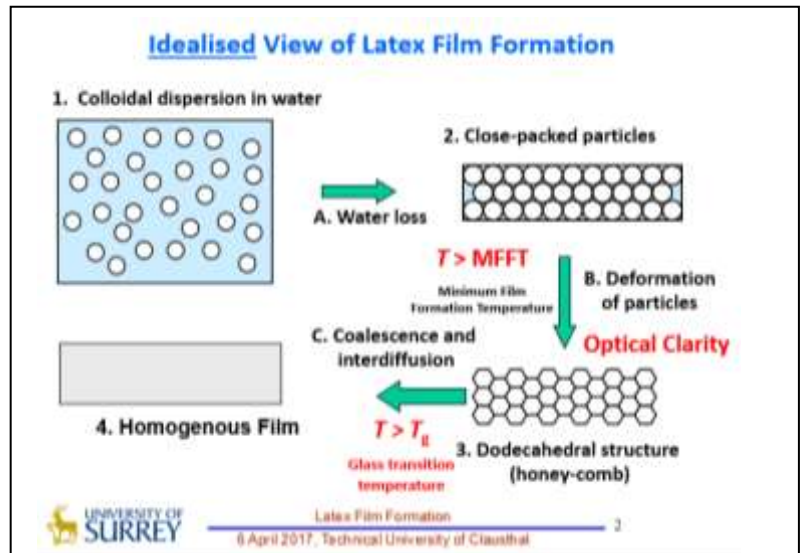


Abb. 10.2

Die drei Phasen der Filmbildung aus Latex-Dispersionen
*Freundlicherweise zur Verfügung gestellt von Prof. Joe Keddie,
 University of Surrey*

10.2 Der Filmbildungs-Prozess und die Landkarte der Filmbildung

Der „Filmbildungs-Prozess“⁷⁹ wird gemeinhin in drei Phasen aufgeteilt (Abb. 10.2):

- Verdampfung des Wassers („stage I“)
- Partikel-Deformation („stage II“)
- Polymer-Interdiffusion („stage III“).

Diese Phasen werden weiter unten in separaten Abschnitten behandelt. An dieser Stelle führen wir neben den drei Phasen die „film formation map“ ein. Je nach den Bedingungen kann der Filmbildungsprozess verschiedene Verläufe nehmen. Routh und Russel haben diese Szenarien diagrammatisch in einer „Map“ zusammengefasst (Abb. 10.3). Sie haben sich für zwei wesentliche Parameter entschieden: die Péclet-Zahl (Glg. 10.3.1) und einen Parameter „ λ “, der keinen Namen hat. Die Péclet-Zahl ist eine auf die Rate der Diffusion normierte Trocknungsgeschwindigkeit. Mehr dazu im Umfeld von Glg. 10.3.1. λ ist eine auf die Par-

Bei der Verfestigung spielen sowohl die Trocknung als auch eine chemische Vernetzung eine Rolle. Hier gibt es eine Besonderheit. Manche Latices stehen in der Pflanze unter einem hydrostatischen Druck, welcher eine bestimmte Vernetzungsreaktion verhindert. Wenn beim Ausströmen (beim „Exudieren“) der Druck abfällt, setzt die Vernetzung ein und sie tut das sehr schnell. Eine solche Druck-gesteuerte Vernetzung (und die Verhinderung derselben vor Applikation des Lacks) ist aus der Technik nicht bekannt.

Diese Mechanismen bestehen so nur in der Pflanzenwelt. Dort sind die Mechanismen recht vielfältig. In der Tierwelt hat die Blutgerinnung eine ähnliche Funktion, läuft aber anders ab.

⁷⁸ Man bedenke aber, dass Wasser-basierte Verfahren so gut wie immer den Einsatz von Bioziden erfordern. Biozide spielen in dem Maß, in dem Wasser-basierte Verfahren im Vormarsch sind, eine immer größere Rolle. Es gibt ein gesetzliches Regelwerk. Unten die Struktur von Isothiazolinon, einer wichtigen Komponente.



⁷⁹ Englisch: „film formation process“, ein stehender Begriff, der die Filmbildung aus Latex-Dispersionen zum Inhalt hat.

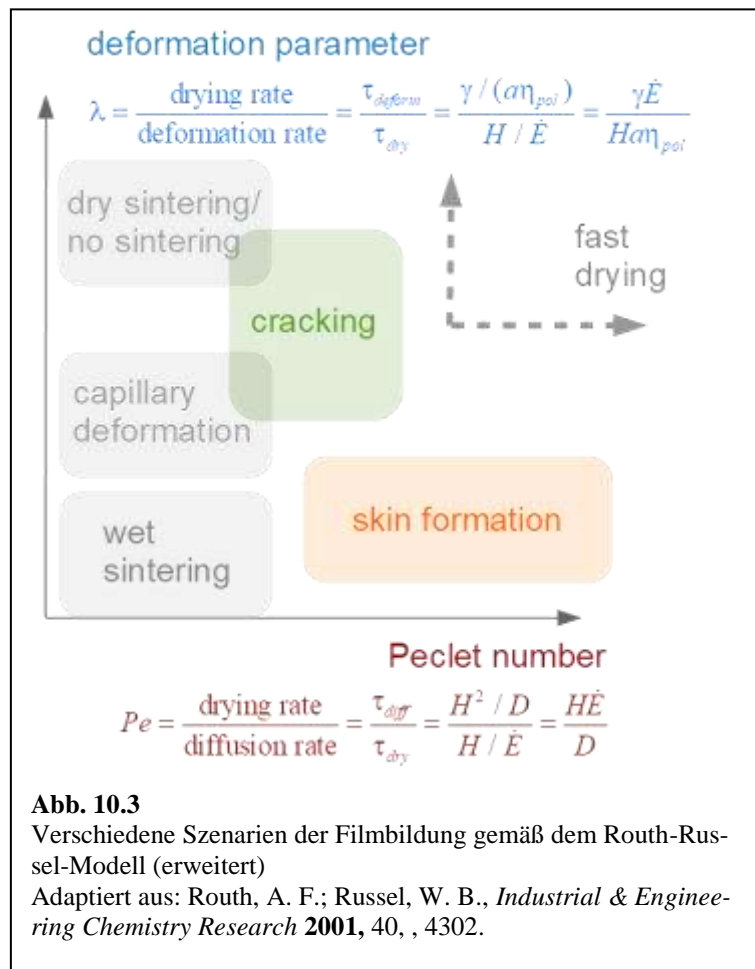
tikel-Deformations-Rate normierte Trocknungsgeschwindigkeit. Mehr dazu in Kasten 10.2. Beide Parameter sind dimensionslos. Sie spielen in der Filmbildung eine ähnliche Rolle wie der Reynolds-Zahl in der Hydrodynamik.⁸⁰ Diese beiden Zahlen spannen eine Fläche auf. Man kann die verschiedenen Szenarien der Filmbildung bestimmten Orten auf dieser Fläche zuordnen. Außen vor bleiben bei dieser Darstellung als Parameter die verschiedenen Grenzflächen-Spannungen (aus denen man ebenfalls durch Quotientenbildung dimensionslose Größen machen könnte). Außen vor bleibt weiterhin das Phänomen der lateral propagierenden Trocknungsfronten.

10.3 Stage I: Evaporation

Während der Phase I („water evaporation“) ist der Film fließfähig. Das gilt weithin als Problem, weil sich z.B. Nasen bilden können („sagging“). Wenn man dies verhindern will, setzt man einen Verdicker zu. Der Verdicker flokkuliert die Dispersion (Abschnitt 9.10). Es ist günstig, die Filmbildung mit einem hohen Feststoff-Anteil (solids content) zu starten. Damit verkürzt sich die Zeit, während der das Material fließen kann. Es sinken die Energie-Kosten für die Trocknung und die Transport-Kosten. Einen hohen Feststoff-Anteil erzielt man mit breiten Partikelgrößen-Verteilungen, weil dann die kleinen Partikel in die Zwickel zwischen den großen Partikeln passen. Technische Dispersion können durchaus einen Feststoff-Anteil von 50% und höher haben.

Die Trocknungsgeschwindigkeit kann man durch Anblasen mit heißer Luft beschleunigen. Auf schnell laufenden Bändern werden z.B. Klebebänder oder Folien im Laufe von wenigen Sekunden getrocknet. Unter normalen Umgebungsbedingungen beträgt die Verdampfungsrate von Wasser etwa 1 mm/Tag. Es gibt in Bezug auf die Trocknungsgeschwindigkeit eine gewisse fundamentale Grenze. An jeder Grenzfläche gibt es eine „laminare Grenzschicht“. Durch diese Grenzschicht erfolgt der Transport diffusiv.⁸¹ Man kann diese Schicht durch heftige Konvektion etwas verengen, aber ganz vermeiden lässt sie sich nicht. Aus der Dicke der Grenzschicht und der Diffusivität des Wasserdampfes in der Grenzschicht resultiert einen „Massentransfer-Koeffizient“, den man hinnehmen muss. Einen ähnlichen „Massentransfer-Koeffizient“ gibt an allen anderen Phasengrenzen auch.

Während der Phase I kommt es oft zu dem sogenannten „coffee-stain effect“ oder auch „coffee-ring effect“. Dabei fließt das Material nach außen. Am Rand des Films befindet sich dann nach Abschluss der



⁸⁰ $Re = \rho v L / \eta$ mit ρ der Dichte, v der Geschwindigkeit, L einer charakteristischen Länge und η der Viskosität. Bei hoher Reynolds-Zahl Re (bei $Re > 1000$) kommt es zur Turbulenz.

⁸¹ Genau genommen ist die Schicht, in welcher der Transport diffusiv abläuft, nicht strikt identisch zur laminaren Grenzschicht. Sie ist etwas dünner. In der Elektrochemie führt diese Schicht den Namen „Nernst-Schicht“. Dort ist sie etwa 100 μm dick.

Trocknung eine Verdickung (ein „Wulst“). Der coffee-ring effect ist bei allen Trocknungsprozessen (z.B. auch beim Tintenstrahl-Drucken) von Bedeutung. Der coffee-stain effect hat zwei Ursachen. Erstens ist am Rand die Verdampfungsrate erhöht. Zweitens ist der Meniskus am Rand verankert, weil dort die Verfestigung eingesetzt hat. Ohne dieses „pinning“ würde der Tropfen sich lateral zusammenziehen. Wegen des pinnings strömt Material nach außen – und verbleibt dort.⁸²

Während der Phase I gibt es einen vertikalen Konzentrationsgradienten der Partikel (Abb. 10.4). Dieser wird unwesentlich sein, wenn die Verdampfung hinreichend langsam ist. Um dieses Argument zu quantifizieren, definiert man eine geeignet normierte Verdampfungsgeschwindigkeit, auch „Péclet-Zahl“ genannt als

Glg. 10.3.1

$$Pe \approx \frac{\tau_{diff}}{\tau_{dry}} = \frac{H^2 / D}{H / \dot{E}} = \frac{\dot{E}H}{D}$$

H ist die Filmdicke, D ist die Diffusivität der Polymerpartikel und \dot{E} (in Einheiten von m/s) ist die Verdampfungsrate. Wenn der Feststoff-Anteil klein ist, kann man für D die Stokes-Einstein-Diffusivität ansetzen ($D_{SE} = k_B T / (6\pi\eta a)$). Andernfalls (will sagen: meistens) muss man den kooperativen Diffusionskoeffizienten verwenden. Der letztere ist über das Fick'sche Gesetz definiert ($J = -D_{coop} \nabla c$). Wenn repulsive Wechselwirkungen dominieren, ist der kooperative Diffusionskoeffizient größer als die Stokes-Einstein-Diffusivität. Der Stoff-Transport ist dann effizienter als von Stokes-Einstein vorhergesagt, weil die Partikel „sich gegenseitig vorwärts stoßen“ (deshalb der Name „kooperativ“).

Wenn die Péclet-Zahl hoch ist (wenn der Film schnell trocknet in dem Sinne, dass die Diffusion ineffektiv ist), bildet sich oft an der Oberseite des Films eine Haut (skin). Das ist ein Problem, weil diese Haut Risse und Falten bilden kann (kann, nicht muss). Diese führt später zu Film-Defekten. Die Haut kann auch die weitere Trocknung verlangsamen. Eine Anreicherung von Partikeln an der Oberkante des Films führt nur dann zu einer Haut, wenn die Partikel sich dort deformieren und koaleszieren. Das wird bevorzugt dann der Fall sein, wenn die Partikel weich sind. Deshalb hängt das Ausmaß und die Art Hautbildung auch von der Glastemperatur des Polymer-Materials ab.

Die Péclet-Zahl spielt eine zentrale Rolle bei dem Vorgang der „auto-stratification“ (auch „self-stratification“). Es wäre technisch attraktiv, wenn sich beim Trocknungsprozess spontan Filme mit gradierten Eigenschaften (functionally graded materials) bilden würden. Man könnte sich zum Beispiel an der Substrat-Seite gute Adhäsion und an der Luftseite gute Kratzfestigkeit wünschen. Derzeit werden solche Beschichtungen als Multi-Schicht-Systeme erstellt. Die Lacke in der Auto-Industrie bestehen aus drei Teilschichten. Zuerst wird eine Elektrotauchlack (KTL-Lack, „KTL“ für kathodische Tauchlackierung, Abb. 9.9) aufgebracht. Dieser ist auf Adhäsion und Korrosionsschutz hin optimiert. Über der KTL Schicht befindet sich das „base-coat“.

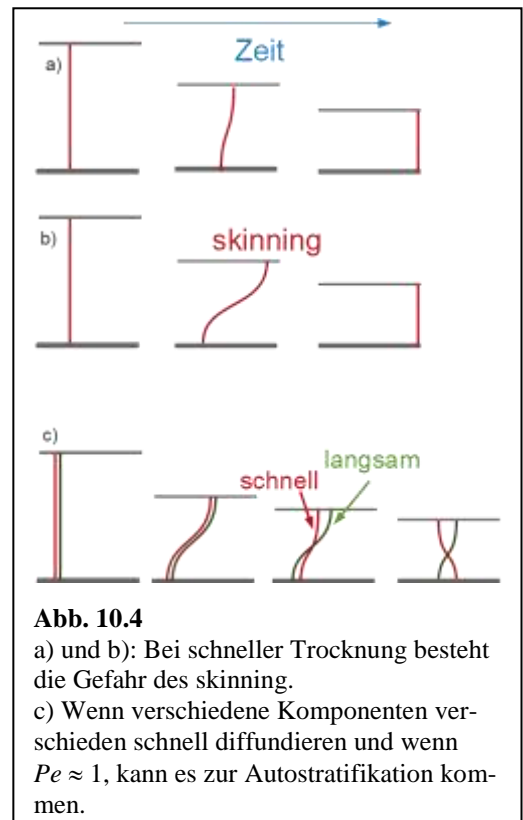


Abb. 10.4

a) und b): Bei schneller Trocknung besteht die Gefahr des skinning.
 c) Wenn verschiedene Komponenten verschieden schnell diffundieren und wenn $Pe \approx 1$, kann es zur Autostratifikation kommen.

⁸² Es ist fließt nicht strikt immer das Material nach außen. Bisweilen treibt eine Trocknungsfront auch Material von außen nach innen.

Diese Schicht enthält einen großen Anteil der Farb-Pigmente. Darüber befindet sich das „top-coat“ (oft aus Polyurethan). Diese Schicht ist auf Kratzfestigkeit und Glanz hin optimiert.

Die Ausbildung von Konzentrations-Gradienten und deren Fixierung im trockenen Film kann durch den Fluss des Wasser hin zur Wasser-Luft-Grenzfläche hervorgerufen werden. Dazu muss die Péclet-Zahl bei etwa 1 liegen. Dann reichern sich die Partikel zunächst an der Film-Oberfläche an. Wenn ein Typ von Partikeln schneller diffundiert als der andere Partikel-Typ (z.B. weil die betreffenden Partikel kleiner sind), gleicht sich die Konzentration der kleinen Partikel aus, die der großen aber nicht (oder nur zum Teil). Wenn zu diesem Zeitpunkt die Diffusion zur Ruhe kommt, weil der Film sich verfestigt, sind die großen Partikel an der Oberfläche angereichert. Damit ist Auto-Stratifikation erreicht. Gemäß der oben entwickelten Vorstellung sollten die großen Partikel oben angereichert sein. Es zeigt sich nun, dass bisweilen die *kleinen* Partikel oben angereichert sind.⁸³ Das liegt daran, dass die kleinen Partikel zahlreich sind und einen osmotischen Druck auf die großen Partikel ausüben. In diesem Gradienten des osmotischen Drucks werden die großen Partikel nach unten getrieben. Grundsätzlich könnte man sich immer vorstellen, einen solchen Mechanismus auch mit kleinen, im Wasser (im „Serum“) gelösten Molekülen zur Anwendung zu bringen. Kleine Moleküle diffundieren aber so schnell, dass man einen sehr dicken Film binnen Sekunden trocknen müsste, um einen Konzentrationsgradienten einzufrieren (um die Péclet-Zahl von der Größenordnung eins sein zu lassen). Das ist unpraktisch.

10.4 Stage II: Particle Deformation

Wir kommen zu Phase II der Filmbildung, der Partikel-Deformation. Zunächst: Die Partikel deformieren sich nur dann, wenn sie hinreichend weich sind. Es darf die Umgebungs-Temperatur nicht weit unterhalb der Glasübergangstemperatur liegen. Dies führt im Kontext zu Lacken zu dem sogenannten „Filmbildungs-Dilemma“. Lacke sollen in der Regel mechanisch robust sein. Man wünscht sich eine Glasübergangstemperatur oberhalb der Raumtemperatur. Genau das steht aber der Filmbildung entgegen, denn harte Kugeln können sich nicht ausreichend deformieren. Es gibt eine sogenannte „Minimale Filmbildungs-Temperatur“ (MFT), welche mit einer sogenannten „Filmziehbank“ (Abb. 10.5) bestimmt wird. Die Filmziehbank ist ein Substrat mit einem Temperatur-Gradienten.

Einer der Auswege aus dem Filmbildungs-Dilemma besteht darin, der Dispersion Weichmacher („Filmbilde-Hilfsmittel“, „coalescing aids“) zuzufügen, welche langsamer verdampfen als das Wasser.⁸⁴ Es handelt sich um kleine Moleküle.

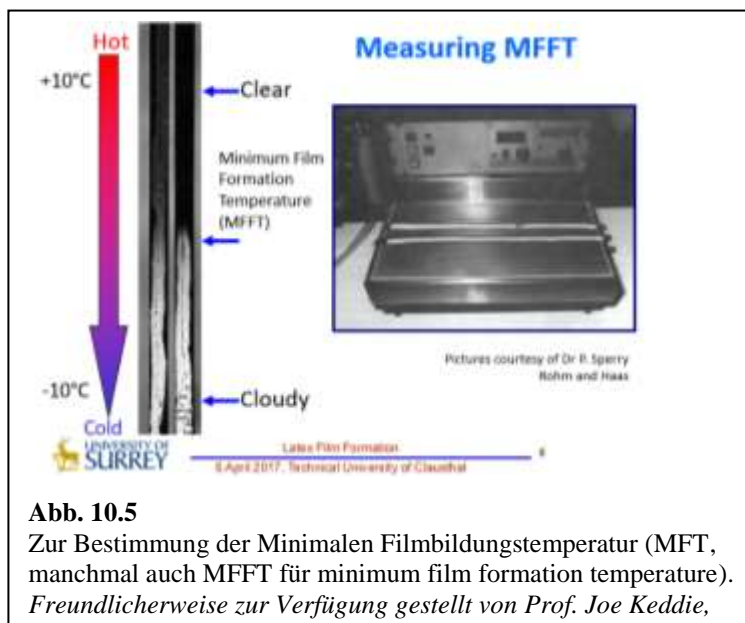


Abb. 10.5

Zur Bestimmung der Minimalen Filmbildungstemperatur (MFT, manchmal auch MFFT für minimum film formation temperature). Freundlicherweise zur Verfügung gestellt von Prof. Joe Keddie,

⁸³ Fortini, A.; Martin-Fabiani, I.; De La Haye, J. L.; Dugas, P. Y.; Lansalot, M.; D'Agosto, F.; Bourgeat-Lami, E.; Keddie, J. L.; Sear, R. P. *Physical Review Letters* **2016**, 116.

⁸⁴ Ein Weichmacher (englisch „plasticizer“) senkt die Glasübergangstemperatur. Weichmacher sind in der Regel kleine, mobile Moleküle. 1% Weichmacher kann die Glasübergangstemperatur durchaus im 2% oder auch 5% senken. Weichmacher kennt man z.B. vom PVC. Es kommen Phthalate zur Anwendung. Diese sind zwar nicht toxisch im engeren Sinne, befinden sich aber in relativ großen Mengen in vielen Wasserleitungen und geben deshalb Anlass zur Diskussion.

Diese Filmbilde-Hilfsmittel erzeugen den Geruch, den man beim Anstreichen wahrnimmt. (Organische Lösungsmittel sind ja durch Wasser als kontinuierliche Phase ersetzt.⁸⁵) Unter Umständen sind die Filmbilde-Hilfsmittel aus Umweltgesichtspunkten ähnlich problematisch wie die organischen Lösungsmittel. Man bezeichnet Latex-Dispersionen gern als Teil der „grünen Chemie“. Das ist nur in Teilen korrekt.

Wenn die Partikel *nicht* ausreichend deformierbar sind, treten zwei separate Probleme ein: Erstens kann sich die Zwickelphase mit Luft füllen. Dann ist der Film weiß. Zweitens kann es zur Rissbildung kommen. Risse einerseits und ein weißer Film andererseits sind auch in Abb. 10.5 als separate Phänomene zu sehen. Man sagt manchmal, dass eine fehlgeschlagene Filmbildung zu einem Pulver führe. Das ist eher selten der Fall. Meistens bilden sich Flocken. Die Kapillarkräfte führen in der Regel zu einem irreversiblen Anhaften von Partikeln aneinander.⁸⁶

Man beachte. Kurz bevor sich die Zwickel mit Luft füllen, sind die betreffenden Filme in der Regel weitgehend klar. Das trifft sogar für kleine Glaskugeln (oft hergestellt nach dem Stöber-Prozess, Abschnitt 9.1) zu. Die Kapillarkräfte sind so groß, dass auch elastische Körper mit einer erheblichen Steifigkeit deformiert werden.

Es gibt verschiedene Mechanismen, welche die Partikel-Deformation treiben können. Zunächst kann es ein von der Grenzflächenenergie getriebenes Versintern geben. Auf das wet sintering geht Kasten 10.2 ein. Das wet sintering ist mit einer charakteristischen Zeit verbunden. Auf diese Zeit wird die Trocknungszeit normiert um den Parameter λ in der film formation map zu definieren. (Genauer: Es werden die inversen Zeiten, die „Raten“ zueinander in Beziehung gesetzt.)

Kasten 10.2

Sintern nach Frenkel

Das einfachste Modell zur Versinterung von Polymerpartikeln stammt von Frenkel. Es sagt vorher, dass

$$\theta^2 \approx \frac{\gamma}{a\eta} t$$

γ ist die Grenzflächen-Spannung zwischen Polymer und Wasser (oder auch Polymer und Luft). η ist die Viskosität des Polymers (!). Im Allgemeine wird das Polymer natürlich viskoelastisch sein. a ist der Partikel-Radius. Der Winkel θ wird in Abb. 10.6 erklärt.

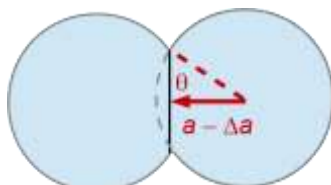


Abb. 10.6
Zum Sintern von Partikeln

Dass der Partikel-Radius a in der Frenkel-Gleichung im Nenner steht, kann anhand eines einfachen Dimensions-Arguments verstehen. Die rechte Seite muss dimensionslos sein. γ muss im Zähler stehen, η muss im Nenner stehen. Mit dem Partikelradius im Nenner kann man diesem Quotienten die korrekte Dimension verleihen. Dies erklärt aber nicht, warum θ^2 proportional zu $\gamma t / (a\eta)$ ist. Es könnte ja auch die Größe θ oder θ^3 sein. Die Begründung für das Quadrat lassen wir aus.

Die Frenkel-Gleichung sagt vorher, dass kleine Partikel schneller versintern als große Partikel, denn a steht auf der rechten Seite im Nenner. Man darf dies als eine Variante der allgemeinen Weisheit auffassen, dass Effekte der Kapillarität auf kleinen Skalen in ihrer relativen Bedeutung zunehmen. Hier stehen Kapillarkräfte in Konkurrenz zur viskosen Reibung.

Wenn man in der Frenkel-Gleichung θ zu eins setzt, findet man eine charakteristische Rate für die Partikel-Deformation. Diese ist $1/\tau = \gamma / (\eta a)$. Auf diese Rate wird in der film formation map die Trocknungsrate normiert, um zu einer dimensionslosen Größe zu gelangen.

⁸⁵ Verwechseln sich nicht ein Lösungsmittel mit der kontinuierlichen Phase einer Dispersion. Das Polymer in einer Latex-Dispersion ist unlöslich in Wasser.

⁸⁶ Die Kapillarkräfte sind konkret sogar groß genug, um Glaskugeln mit einem Radius von ≈ 50 nm (Markenname: „Ludox“) dauerhaft zu Polyedern zu verformen. Diese Filme sind klar – aber rissig.

Die Versinterung kann auch durch ein Unterdruck im Serum erzeugt werden. Dies ist ein negativer Kapillardruck, welcher an der Wasser/Luft Grenzfläche entsteht (Abb. 10.7). Diesem Druck steht in hydrodynamischer Druck entgegen, der durch „Darcy-Gesetz“ vorhergesagt wird. In einem porösen Medium postuliert Darcy die folgende Relation zwischen Fließgeschwindigkeit v und Druckgradient ∇p :

Glg. 10.4.1

$$v = -\frac{\kappa}{\eta} \nabla p$$

η ist die Viskosität der Flüssigkeit, κ ist die sogenannte Permeabilität. κ hat die Dimension von m^2 und entspricht in etwa der Fläche des Porenquerschnitts. Man kann Glg. 10.4.1 mit dem Gesetz von Hagen-Poiseuille begründen. Unter bestimmten Bedingungen wird aus dem Darcy-Gesetz eine Gleichung, die dem zweiten Fick'schen Gesetz für die Diffusion analog ist. Sei ϕ der lokale Wassergehalt (ein Volumenanteil). Verhalte das poröse Medium auf kurzen Zeitskalen elastisch. Dann üben die Porenwände einen negativen Druck auf die Wasserphase aus, gegeben als

Glg. 10.4.2

$$p_{elas} = K(\phi - \phi_0)$$

K ist ein Modul (Einheit: Pascal). ϕ_0 ist der initiale Wassergehalt. Für das Wasser gilt eine Kontinuitätsgleichung

Glg. 10.4.3

$$\frac{d\phi}{dt} = -\nabla \cdot v$$

J ist der Fluss. Wenn die Permeabilität κ nicht konstant ist, muss sie unter der Divergenz ($\nabla \dots$) stehen bleiben. Wir verlangen lokales Druck-Gleichgewicht ($p = p_{elas}$)

Glg. 10.4.4

$$v = -\frac{\kappa}{\eta} \nabla p = -\frac{\kappa}{\eta} K \nabla \phi$$

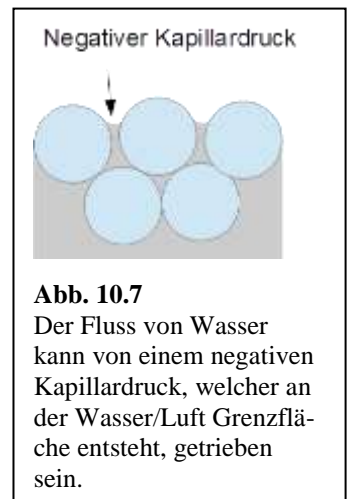
Wir bilden die Divergenz, benutzen Glg. 10.4.3 und gelangen zu

Glg. 10.4.5

$$\frac{d\phi}{dt} = -\nabla \cdot v = \frac{\kappa}{\eta} K \nabla^2 \phi$$

Die Rolle der Diffusionskonstanten wird also von $\kappa K / \eta$ eingenommen. Wir setzen Zahlen ein: Sei $K \approx 10^6$ Pa (ein Gummi), sie $\kappa \approx 10 \times 10 \text{ nm}^2$, und sei $\eta \approx 10^{-3}$ Pa s. Es ergibt sich eine effektive Diffusionskonstante von $10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ entsprechend $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$. Dieser Wert liegt etwas oberhalb von typischen Diffusionskonstanten von kleinen Molekülen. Beachten Sie: Es handelt sich beim Darcy-Fluss nicht um eine Brown'sche Bewegung. Es ist eine konvektive Strömung in einem porösen Medium.

Das Verhalten von feuchten porösen Medien kann sehr kompliziert sein. Dieses Forschungsfeld führt im Englischen auch den Namen „soil mechanics“, weil solche Vorgänge auch vielfach in Böden ablaufen.



Eine Randbemerkung: Wenn die Partikeldeformation von einer Sinterung getrieben wird, kommt es zu einer Instabilität. Sie ist das Analog der Rayleigh-Instabilität (Abschnitt 3.4). Der lokale Kapillardruck ist γ_{PW}/r mit γ_{PW} der Grenzflächenspannung zwischen Polymer und Wasser und r dem Porenradius. Die engen Poren kollabieren und entleeren das Wasser in benachbarte Bereiche mit größerem Porenradius. Es kommt zu einer Trocknungsfrent.

10.5 Stage III: Interdiffusion

Wenn ein Film klar geworden ist, ist die Filmbildung noch nicht abgeschlossen. Der Film hat noch keine mechanische Festigkeit. Um mechanische Festigkeit zu erzeugen, muss man den Polymerketten Zeit

Kasten 10.4

Zur Untersuchung der Polymer-Interdiffusion mit nicht-strahlendem Energie Transfer zwischen Donor- und Akzeptor Molekülen.

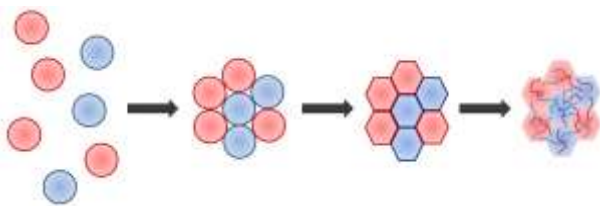


Abb. 10.8: Zu FRET und Interdiffusion

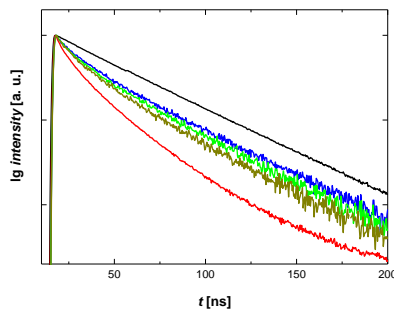


Abb. 10.9 Fluoreszenz-Zerfallskurven

Man markiert je die Hälfte der Latex-Partikel mit Donor- und Akzeptor-Molekülen. Die Donor-Farbstoffe fluoreszieren. Die Akzeptor-Farbstoffe können fluoreszieren, tun es aber nicht immer. Wenn sich Donor und Akzeptor Farbstoffe in großer Nähe befinden, kommt es zum „Förster Resonant Energy Transfer“. Es handelt sich um einen elektromagnetischen Nahfeld-Effekt. Elektromagnetismus ist komplizierter, als man es aus Gewöhnung kennt, wenn der Abstand zwischen zwei Antennen vergleichbar mit der Größe der Antennen ist. Dann kommt es zu den „Nahfeld-Effekten“. Einer dieser Effekte ist der Energie-Übertrag zwischen zwei Farbstoffen. (Nahfeld-Effekte werden z.B. auch genutzt, wenn RFIDs ausgelesen werden.)

Dieser Energie Übertrag hat eine charakteristische Signatur in den Zerfallskurven (eine Krümmung nach oben, Abb. 10.9). Die Zerfallskurven sind Histogramme der Zeitverzögerungen zwischen dem anregenden Lampenpuls und dem Eintreffen des Fluoreszenz-Photons. In Abwesenheit von Energie-Transfer ist dieses Histogramm im Wesentlichen eine Exponentialfunktion. In Gegenwart von FRET ist die betreffende Kurve nach oben gekrümmt.

geben, über die Partikel-Grenzen hinweg zu diffundieren und ein transientes Verhakungsnetzwerk aufzubauen. Dieser Vorgang heißt in anderem Kontext „polymer welding“. Dieser Prozess wurde zuerst mit Neutronen-Streuung studiert. Instrumentell etwas weniger aufwändig ist eine Fluoreszenz-Methode, aufbauend auf einem nicht-strahlenden Energie-Transfer zwischen Donor und Akzeptor-Farbstoffen (Kasten 10.4).

Ein anderer Weg, einen Lack auszuhärten, ist die chemische Vernetzung. Dazu gibt es verschiedene Möglichkeiten:

- Radikalische Vernetzung, thermisch initiiert
- Radikalische Vernetzung, UV-initiiert
- Sauerstoff-induzierte Vernetzung (Alkyd-Harze, Abb. 10.10)
- pH-induzierte Vernetzung, wobei der pH beim Trocknen sinkt, weil Ammoniak abdampft. Dieses Verfahren ist weit verbreitet. Weil Ammoniak schlecht riecht, sucht die Industrie nach Alternativen.

FIGURE 2 = Polycondensation reaction of a typical alkyd resin.

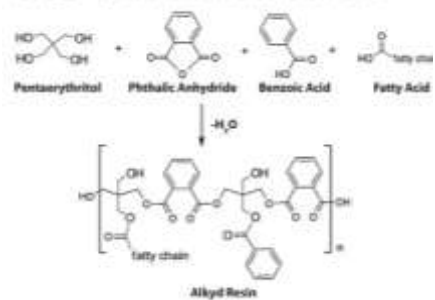


Abb. 10.10

Alkydharze sind die moderne technische Variante des Leinsamenöls, welches früher von Malern vielfach als Bindemittel benutzt wurde. www.pcimag.com/articles/99678-development-of-low-color-alkyd-resins-with-high-content-of-biobased-succinic-acid