Douglas H. Everett

Grundzüge der Kolloidwissenschaft

Übersetzt von
Irmgard Findenegg

Mit einem Geleitwort von
G. Findenegg

Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH

Titel der englischen Originalausgabe:
Basic Principles of Colloid Science
1988 by The Royal Society of Chemistry, London

Die Deutsche Bibliothek – CIP-Einheitsaufnahme

Everett, Douglas H.:

Grundzüge der Kolloidwissenschaft / Douglas H. Everett.

Übers. von Irmgard Findenegg. Mit einem Geleitw. von G.
Findenegg.

Einheitssacht.: Basic principles of colloid science <dt.>

ISBN 978-3-7985-0871-2

ISBN 978-3-662-11931-0 (eBook)

DOI 10.1007/978-3-662-11931-0

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdruckes, des Vortrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funksendung, der Mikroverfilmung oder der Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch nur bei auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in den Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland vom 9. September 1965 in der Fassung vom 24. Juni 1985 zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zuwiderhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtsgesetzes.

Copyright © 1992 by Springer-Verlag Berlin Heidelberg

Ursprünglich erschienen bei Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, GmbH & Co. KG,
Darmstadt 1992

Verlagsredaktion: Dr. Maria Magdalene Nabbe – Herstellung: Heinz J. Schäfer

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Veröffentlichung berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Satz: Fotosatz Rosengarten GmbH, Kassel

Gedruckt auf säurefreiem Papier

Geleitwort zur deutschen Übersetzung

Die Kolloidwissenschaft hat in Deutschland in den ersten Jahrzehnten dieses Jahrhunderts eine Blüte erlebt, versank dann jedoch für lange Zeit in einen Dornröschenschlaf. Bedeutende Fortschritte im Verständnis der Stabilität kolloidaler Dispersionen — etwa die DLVO-Theorie und die Theorie der Stabilisierung durch Polymere — fanden lange Zeit nur in einem kleinen Kreis von Fachleuten Beachtung. Zwei Entwicklungen haben in den letzten Jahren aber zu einer Renaissance dieser Fachrichtung beigetragen: Einerseits hat man die große Bedeutung der Kolloidwissenschaft für technologische Anwendungen voll erkannt; die erhöhten Ansprüche an die Qualität industrieller Produkte haben zu erheblichen Forschungsanstrengungen der Großindustrie auf vielen kolloid- und grenzflächenwissenschaftlichen Gebieten geführt. Andererseits hat die rasante Entwicklung der apparativen Meßtechnik immer genauere Informationen auch über komplexe kolloidale Systeme ermöglicht und in vielen Fällen diese „Welt der vernachlässigten Dimensionen“ direkt sichtbar gemacht.

Das vorliegende Büchlein von D. H. Everett füllt eine Lücke zwischen Lehrbüchern der Physikalischen Chemie, wo dieses Gebiet meist recht stiefmütterlich behandelt wird, und ausführlichen, ein- oder mehrbändigen Werken. Es bringt trotz seiner Kürze eine breite und gut gegliederte Einführung in die Prinzipien der Kolloidwissenschaft. Dem Autor ist es gelungen, die wichtigsten Eigenschaften kolloidaler Systeme in anschaulicher Weise darzustellen. An vielen Stellen wird dabei auf Materialien und Beobachtungen des täglichen Lebens eingegangen.

Das Buch wendet sich an einen weiten Kreis von Interessenten: an Studierende der Chemie, Physik und verwandter Fächer an Universitäten und Fachhochschulen, die sich in dieses Gebiet einarbeiten wollen, ebenso aber auch an Fachleute aus der Praxis, die sich über die Grundlagen ihres Arbeitsgebietes genauer informieren wollen. Auch „Einsteigern“ in die Kolloidtechnologie ist dieser Text sehr zu empfehlen.

Douglas Everett, der Autor der „Basic Principles of Colloid Science“, ist ein weltweit bekannter Fachmann, der sich um die Grenzflächen- und Kolloidwissenschaft in vieler Weise verdient gemacht hat. Die englische Paperback-Ausgabe wurde in den wenigen Jahren seit ihrem Erscheinen zu einem weithin bekannten Standardtext. Dem Steinkopff Verlag ist dafür zu danken, daß er dieses Buch auch deutschsprachigen Lesern

VI Geleitwort

zugänglich gemacht hat. Mehreren Wissenschaftlern, insbesondere Herrn Professor G. Lagaly, Kiel, möchten wir an dieser Stelle für die kritische Durchsicht der Übersetzung bestens danken.

Berlin, August 1992

I. und G. Findenegg

Vorwort

Die Kolloidwissenschaft erfährt in unseren Tagen eine Renaissance. Die Anfänge dieser Entwicklung liegen etwa fünfzig Jahre zurück, als sich ein naturwissenschaftliches Verständnis für einige wenige kolloidale Phänomene zu entwickeln begann. Seither hat das Interesse ständig zugenommen. Die Grundlagenforschung wurde intensiv vorangetrieben und die gewonnenen Erkenntnisse seitens der Industrie wurden extensiv verwertet. So konnte nachgewiesen werden, daß viele Erfahrungen früherer Generationen, die der praktischen Anwendung zugute gekommen waren, ihre Wurzeln in den Gesetzen von Physik und Chemie haben. Vieles bleibt noch zu lernen, doch ist heute eine Stufe erreicht, die es uns ermöglicht, einen guten allgemeinen Überblick über die wichtigsten Themen der Kolloidwissenschaft auf der Grundlage der Physikalischen Chemie zu geben. Dies ist eines der Ziele dieses Buches.

Zudem besteht Bedarf für ein Buch, das eine Gesamtübersicht über die Kolloidwissenschaft bietet und dabei von relativ elementaren naturwissenschaftlichen Kenntnissen ausgeht. Einige Bücher dieser Art sind in der Vergangenheit erschienen, aber alle sind inzwischen vergriffen, und überdies sind sie alle nicht mehr aktuell hinsichtlich jüngster Entwicklungen. Das vorliegende Buch wird – so ist zu hoffen – diese Lücke schließen. Es möge sowohl Lesern mit geringen Grundkenntnissen in Physikalischer Chemie als Einführung in die Kolloidwissenschaft dienen, aber auch solchen Lesern ein Sprungbrett bieten, die tiefer in die vielen faszinierenden Bereiche des weiten Feldes der fundamentalen und angewandten Kolloidwissenschaft eindringen wollen.

Besonders wichtig für die Entwicklung der Kolloidwissenschaft waren die eindrucksvollen Fortschritte auf dem Gebiet der Kolloidtechnologie. Viele große Unternehmungen wenden ständig moderne Entwicklungsmethoden an. Andererseits ist es bedauerlich, daß kleinere Betriebe häufig die Anwendungsmöglichkeiten der Kolloidwissenschaft nicht erkennen, die nicht nur die Effizienz ihrer Produktion steigern könnten, sondern auch die Qualität und das Angebot ihrer Produkte verbessern würden. Aus diesem Grund soll das Interesse auf Forschungsgebiete gelenkt werden, die von industrieller Bedeutung sind oder es sein könnten. In einem Buch dieses Umfangs ist es jedoch unmöglich, alle Fragen im einzelnen zu behandeln. Kapitel 10 beschreibt einige der industriellen Anwendungsmöglichkeiten der Kolloidwissenschaft. So

möge dieses Buch (als ganzes) für diejenigen von Nutzen sein, die mit geringen Vorkenntnissen in die Kolloidtechnologie einsteigen wollen, aber auch für bereits in dieser Industrie Beschäftigte, die mit modernen Erkenntnissen vertraut zu werden wünschen.

Die Gliederung des Buches sieht vor, daß die Eingangskapitel von Schülern in Leistungskursen der Sekundarstufe II erfaßt werden können. Einige einfache Versuche an kolloidalen Systemen, wie in Anhang A und B beschrieben, sind für diese Stufe, aber auch in einem Grundstudium geeignet. Bei weiteren Fortschritten wird es notwendig sein, einen komplizierten mathematischen Weg einzuschlagen, der allerdings auf ein Minimum beschränkt sein wird. Er soll Studenten mit mäßigen mathematischen Kenntnissen keinesfalls abschrecken. Auf einige der ausführlicher behandelten theoretischen Themen wird in Anhang C–F verwiesen.

Das Hauptinteresse dieses Buches ist auf disperse Systeme gerichtet. Während die überragende Bedeutung der Oberflächenchemie in ihren Grundlagen dargestellt wird, schien es vorteilhaft, die Diskussion über die Gesetze der Adsorption von Gasen und Dämpfen durch Festkörper zu übergehen, ebenso einige sehr wichtige Phänomene in Zusammenhang mit Kapillarität, Benetzung und Spreitung.

Dieses Buch kann nur einen Einblick in das ungeheuer große Gebiet der Kolloidwissenschaft gewähren. Viele Leser werden – hoffentlich – ihr Wissen und Verständnis vertiefen wollen. Das Literaturverzeichnis enthält Empfehlungen für weitere Literatur. Die Liste umfaßt relativ ‚verständliche‘ Darstellungen, wie z. B. aus *Scientific American*, Abhandlungen für Lehrer im *Journal of Chemical Education* und Abhandlungen mit Bezug zur Industrie in *Chemistry and Industry*. Zudem behandeln einige Bücher und Aufsätze neuere Entwicklungen auf höherem Niveau, die den Leser bis an die Grenze des gegenwärtigen Forschungsstandes führen.

Viele meiner Kollegen und Freunde haben mir bei der Abfassung dieses Buches beigegeben. Insbesondere möchte ich meine Dankbarkeit jenen Freunden gegenüber ausdrücken, die das Manuskript entweder zur Gänze oder Teile davon gelesen und kommentiert haben. Diese sind Dr. A. Couper, Dr. T. H. K. Barron, Dr. B. Vincent, Dr. J. W. Goodwin, Dr. S. Lubetkin und Dr. A. L. Smith. Ihre Hilfe und ihr Rat waren mir sehr willkommen. Überdies schulde ich Herrn S. R. Neck Dank, der mir beim Entwickeln und beim Aufbau von Demonstrationsmodellen und Experimenten über viele Jahre hilfreich zur Seite gestanden hat, so daß

viele der in diesem Buch behandelten Themen veranschaulicht werden konnten.

Im übrigen wäre dieses Buch nicht zustande gekommen, wenn die große Schule der Kolloidwissenschaft in Bristol nicht so einen enormen Aufschwung genommen hätte, wie dies während der letzten 25 Jahre der Fall gewesen ist. Daher bin ich allen herzlich dankbar, Mitarbeitern und Studenten, die zum Erfolg dieses Unternehmens beigetragen haben, und ganz besonders Ron Ottewill, F. R. S., für die zentrale Mittlerrolle, die er während dieses ganzen Zeitraums innegehabt hat.

Schließlich schulde ich meiner Frau größten Dank für ihre stete Unterstützung und Aufmunterung während der Abfassung dieses Buches.

Bristol, Oktober 1987

D. H. Everett

Inhaltsverzeichnis

Geleitwort G. Findenegg	V
Vorwort D. H. Everett	VII
1 Was sind Kolloide?	1
1.1 Einführung	1
1.2 Definition der Kolloide.	2
1.3 Kolloide und Oberflächenchemie	8
1.4 Nomenklatur	11
1.5 Historische Betrachtung	12
1.6 Ein anschauliches Beispiel: Kolloidales Gold	14
2 Warum sind kolloidale Dispersionen stabil?	17
2.1 Grundprinzipien	17
2.1.1 Einführung	17
2.1.2 Der Begriff Stabilität	17
2.1.3 Freie Oberflächenenergie	20
2.1.4 Abstoßende Kräfte: Die Kurve der gesamten freien Energie	25
2.1.5 Stabilität der Kolloide	27
<i>Anhang.</i>	30
2.2 Wechselwirkungen zwischen kolloidalen Teilchen.	32
2.2.1 Einführung	32
2.2.2 Zwischenmolekulare Kräfte	32
2.2.3 Zwischenpartikulare Kräfte	35
2.2.4 Wirkung des umgebenden Mediums	38
2.2.5 Elektrostatische Kräfte: Die elektrische Doppelschicht. . .	39
2.2.6 Sterische Abstoßung: Wirkung von adsorbierten oder verankerten Schichten	49
2.2.7 Andere Faktoren	54
2.2.8 Kurve des gesamten Wechselwirkungspotentials	55
<i>Zusammenfassung</i>	57

XII Inhaltsverzeichnis

3	Wie werden kolloidale Dispersionen hergestellt?	58
3.1	Einführung	58
3.2	Dispergiervverfahren	58
3.2.1	Zerkleinerung	58
3.2.2	Emulgierung	59
3.2.3	Suspensions- und Aerosolverfahren	60
3.3	Kondensationsverfahren: Keimbildung und Teilchen- wachstum	60
3.4	Emulsions- und Dispersionspolymerisation	65
3.5	Herstellung von monodispersen Kolloiden.	65
4	Die Bedeutung der Oberflächenchemie – Oberflächen- spannung und Adsorption	68
4.1	Einführung	68
4.2	Adsorption	68
4.3	Die Gibbs-Adsorptionsgleichung.	72
4.4	Der Einfluß der Adsorption auf die zwischenpartikularen Kräfte	75
4.5	Der Einfluß der Oberflächenkrümmung auf das Gleich- gewicht	77
5	Wichtige Eigenschaften von Kolloiden.	83
5.1	Kinetische Eigenschaften	83
5.1.1	Einführung	83
5.1.2	Brownsche Bewegung	83
5.1.3	Diffusion	86
5.1.4	Osmose	90
5.1.5	Donnan-Gleichgewicht.	94
5.1.6	Dialyse	97
5.1.7	Elektrophorese, Elektroosmose und Strömungspotentiale.	97
5.1.8	Sedimentation und Aufräumen.	102
5.2	Lichtstreuung und Neutronenstreuung	104
5.2.1	Einführung	104

5.2.2	Lichtstreuung	104
5.2.2.1	Konventionelle Lichtstreuung.	104
5.2.2.2	Dynamische Lichtstreuung	115
5.2.3	Neutronenstreuung	118
5.3	Rheologie	120
5.3.1	Einführung	120
5.3.2	Viskosität	122
5.3.3	Newtonsche und Nicht-Newtonsche Flüssigkeiten	124
5.3.4	Rheologie der kolloidalen Suspensionen	126
5.3.4.1	Kugelförmige Teilchen	126
5.3.4.2	Nichtkugelförmige Teilchen	133
5.3.5	Elektroviskose Effekte	135
5.3.6	Rheologische Spektroskopie	135
	<i>Zusammenfassung</i>	138
6	Wie werden kolloidale Dispersionen zerstört?	139
6.1	Aggregationsprozesse	139
6.1.1	Einführung	139
6.1.2	Koagulation elektrostatisch stabilisierter Dispersionen. . .	141
6.1.3	Deryagin-Landau-Verwey-Overbeek-Theorie (DLVO-Theorie)	142
6.1.4	Reversible Koagulation	146
6.1.5	Sterisch stabilisierte Systeme	149
6.1.6	Brückenflockung	151
6.1.7	Flockung durch Verarmung der Grenzschicht	151
6.1.8	Kinetik der Koagulation	154
6.1.9	Heterokoagulation	157
6.1.10	Struktur von Flocken und Sedimenten	157
6.2	Koaleszenz und Teilchenwachstum	158
6.2.1	Einführung	158
6.2.2	Sinterung oder Teilchenkoaleszenz	159
6.2.3	Teilchenwachstum durch Reifung	160
6.2.4	Tröpfchenkoaleszenz	162
7	Assoziationskolloide und selbstorganisierte Systeme	165
7.1	Einführung	165
7.2	Mizellbildung	165

XIV	Inhaltsverzeichnis	
7.3	Mechanismus der Mizellbildung	167
7.4	Solubilisierung	179
8	Dünne Filme, Schäume und Emulsionen	180
8.1	Einführung	180
8.2	Oberflächenspannung und Filmspannung	180
8.3	Seifenfilme und Seifenblasen	181
8.4	Filmstabilität	183
8.5	Filmelastizität	190
8.6	Schäume	191
8.7	Schaumbildner und Schaumbrecher	193
8.8	Schaum-Flotationsverfahren	195
8.9	Emulsionen und Mikroemulsionen	196
9	Gele	200
9.1	Einführung	200
9.2	Gelbildende Kräfte	200
9.3	Quelleigenschaften der Gele	204
10	Industrielle Bedeutung der Kolloide	206
10.1	Einführung	206
10.2	Industrielle Dispersionen	207
10.3	Kolloide in der Energieversorgungsindustrie.	213
10.4	Kolloide in der Lebensmittelindustrie.	215
10.5	Industrielle Schäume	216
10.6	Beseitigung unerwünschter Kolloide	217
11	Die Zukunft der Kolloidwissenschaften	218
11.1	Einführung	218
11.2	Van-der-Waals-Kräfte	218

11.3	Statistische Mechanik	219
11.4	Lichtstreuung	221
11.5	Neutronenstreuung	221
11.6	Kernmagnetische Resonanz	222
11.7	Rheologie	223
11.8	Direktmessung von Kräften zwischen makroskopischen Körpern	223
11.9	Biologische Systeme	225
	<i>Schlußfolgerungen</i>	225

Anhang

A	Herstellung einiger einfacher kolloidaler Systeme	226
B	Einfache Versuche mit Kolloiden	227
C	Definition und Messung der Adsorption	228
D	Gibbs-Adsorptionsgleichung	232
E	Beeinflussung der zwischenpartikularen Kräfte durch Adsorption	234
F	Sterische Stabilisierung	235
	Literaturverzeichnis	237
	Sachverzeichnis	243