

Kolloid-Stabilität auf Grund elektrostatischer Wechselwirkungen

Marlene Schuberth, WS 09/10; Olga Müller, SS 2020

Gliederung

1	Kolloide.....	2
1.1	Demonstrationsversuch.....	2
1.2	Assoziationskolloide	3
2	Wechselwirkungen zwischen Kolloiden	3
2.1	Potential ψ	3
2.2	Anziehende Kräfte.....	3
2.3	Abstoßende Kräfte.....	4
2.4	Milch.....	5
2.5	Tenside.....	5
2.6	Dispersionsfarbe.....	6
3	Elektrische Doppel-Schicht.....	6
4	DLVO-Theorie	7
5	Stabilität von Systemen	8

Einstieg 1: *Bis die Milch im Supermarkt im Regal steht, macht sie eine weite Reise. Mit einer Melk-Maschine wird sie beim Bauern von der Kuh gemolken. Ein Milch-Laster bringt sie anschließend zur Käserei. Dort wird sie im Separator in Rahm und Magermilch getrennt. Je nach gewünschtem Fett-Gehalt werden die Bestandteile im jeweiligen Verhältnis wieder zusammengegeben. Dann wird pasteurisiert, um Mikroorganismen abzutöten. Der abschließende Schritt ist die Homogenisierung.*

Vergleicht man die Milch aus dem Supermarkt mit der Milch direkt vom Bauernhof, so fällt auf, dass sich bei der Supermarkt-Milch keine Rahm-Schicht absetzt. Um dies zu verstehen, wird das System „Milch“ genauer betrachtet.

Milch ist ein kolloidales System. Kolloide sind Teilchen zwischen 1 und 100 nm, die fein in einem Medium verteilt sind. Hier handelt es sich um Fett-Tröpfchen (Rahm) im wässrigem Medium.

Beim Homogenisieren wird die Milch durch feine Düsen gepresst, wodurch die größeren Rahm-Tröpfchen in feinere zerstäubt werden. Vorher haben die Lipid-Tröpfchen eine Größe von 1 - 5 μm , danach sind sie kleiner als 1 μm .

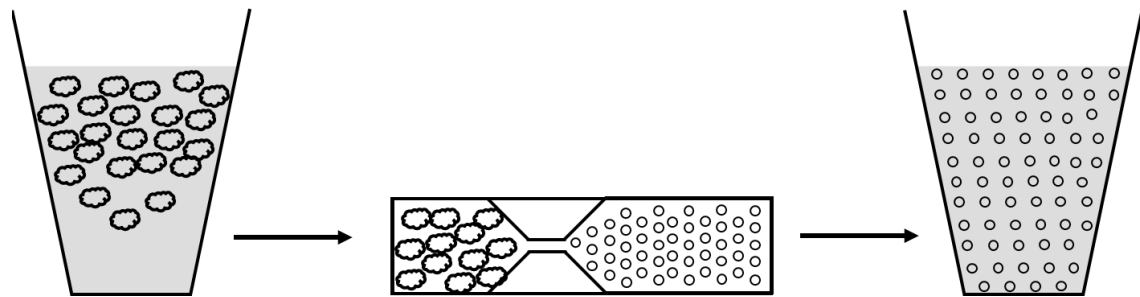


Abb. 1: Schema der Homogenisierung von Milch [1]

Dieser Prozess trägt entscheidend dazu bei, dass das kolloidale System „Supermarkt-Milch“ stabil bleibt und sich nicht wie frische Kuh-Milch auftrennt. Dies soll im Nachfolgenden erklärt werden.

Einstieg 2: Jeder hat schon einmal eine Wand gestrichen und möchte einen möglichst gleichmäßigen Anstrich als Resultat haben. Wie bei der Milch findet ein Art der Homogenisierung auch bei Wand-Farben statt. Die Farb-Teilchen werden mit Hilfe mechanischer Zerteilung zerkleinert und gleichmäßig in der Lösung verteilt. Bei weißer Wand-Farbe sind die farbgebenden Farb-Partikel Titandioxid-Kolloide, die mit Additiven benetzt werden um eine stabile Dispersion herzustellen. Welche Kräfte in einem kolloidalen System wechselwirken und es stabil machen, wird nachstehend erklärt.

Einstieg 3: Kaum zieht man ein sauberes T-Shirt an schon ist es passiert- ein Fleck. Solche Flecken sind vielfältig, es kann ein Schmutzfleck oder auch ein hartnäckiger Ölfleck sein. Der Schmutzfleck lässt sich mit Wasser problemlos entfernen, der Ölfleck jedoch nicht und dass, obwohl Wasser ein gutes Lösemittel ist. Die Gründe für die Unlöslichkeit des Ölfleckes mit Wasser werden im nachfolgenden geklärt.

1 Kolloide

1.1 Demonstrationsversuch

Durchführung: Zunächst wird in ein Glasgefäß Wasser und angefärbtes Speiseöl hinzugegeben und genau beobachtet. Im nächsten Schritt wird in das Glasgefäß Spülmittel hinzugegeben, kräftig durchgerührt und wieder beobachtet.

Beobachtung: Im Glasgefäß konnte anfänglich eine Öl- und eine Wasserphase beobachtet werden. Nach Hinzugabe von Spülmittel und dem kräftigen Durchrühren erfolgte eine Phasendurchmischung.

Erklärung: Öl und Wasser sind verschiedenen Substanzen, die sich auf Grund ihres molekularen Baus voneinander abstoßen und sich nicht vermischen. Wird jedoch Spülmittel (=Tensid) hinzugegeben und kräftig gerührt, dann werden die Wasser- und Fettmoleküle mit den Tensid-Molekülen aufgewirbelt. Diese Aufwirbelung sorgt dafür, dass die Tensid-Moleküle sich um die Fettmoleküle, wie eine Art Schutzschicht anlagern und Kolloide entstehen. Diese Kolloidbildung ermöglicht die Durchmischung zwischen Öl- und Wasserphase. Das Spülmittel dient hier als ein Emulgator und bewirkt, dass eine Öl-Wasser-Emulsion entsteht.



Abb. 2: Phasentrennung zwischen dem angefärbten Speiseöl und Wasser (links). Nach Hinzugabe von Spülmittel erfolgt eine Phasendurchmischung (rechts).

Kolloide sind disperse Systeme, welche entweder zweiphasig oder mehrphasig sind. Nach IUPAC sind Kolloide definiert als Objekte, die mindestens in eine Dimension eine Ausdehnung im Bereich von 1nm bis 1000nm haben. Alltagsbeispiele für Kolloide sind der Nebel (= Flüssigaerosol), die Milch (= Emulsion) oder der Kaffee (= Suspension).

1.2 Assoziationskolloide

Assoziationskolloide sind amphiphile Moleküle, die sich in einem Dispersionsmedium spontan zusammenlagern (= Selbstassemblierung) und bei einer bestimmten Konzentration (= kritische Mizellenbildungskonzentration) ein Assoziat, in Form von Mizellen, ausbilden.

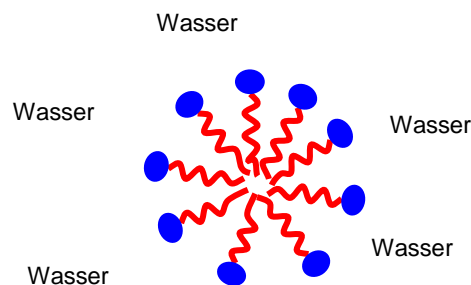


Abb. 3: Aufbau einer Mizelle im Lösungsmittel Wasser.

2 Wechselwirkungen zwischen Kolloiden

2.1 Potential ψ

Das Potential beschreibt die Arbeit, die verrichtet werden muss, um zwei kolloidale Teilchen einander näher zu bringen

2.2 Anziehende Kräfte

Es handelt sich um van-der-Waals-Kräfte, die über weite Strecken zwischen den Teilchen wirken.

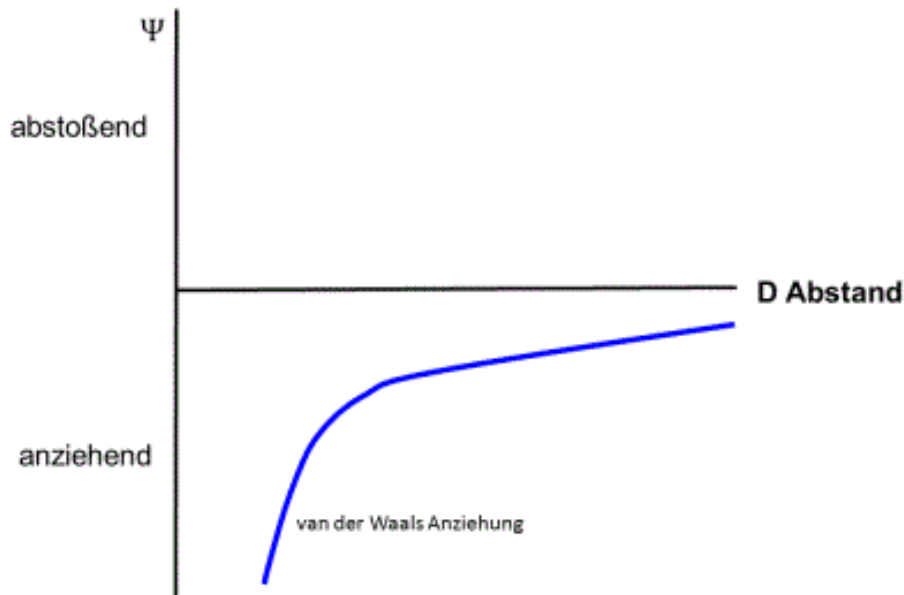


Abb. 4: anziehendes Potential

Die Grafik beschreibt das Potential der anziehenden Kräfte in Abhängigkeit des Abstands „D“ vom Partikel. Bei „0“ befindet sich als Partikel „A“, im Abstand „D“ zu ihm ein zweiter Partikel „B“. „B“ wird von „A“ angezogen, je näher er „A“ kommt, desto stärker wirken die anziehenden Kräfte.

Das Potenzial ist in diesem Fall negativ, d. h. es muss keine zusätzliche Energie aufgewandt werden, um die Arbeit zu verrichten.

Mathematisch wird es beschrieben durch:

$$\psi_{An} = \frac{1}{D}$$

2.3 Abstoßende Kräfte

Wie bei Magneten usw. deutlich zu sehen ist, stoßen sich zwei gleich gesinnte Ladungen ab, je näher sie sich kommen. Dies ist auch bei Kolloiden der Fall.

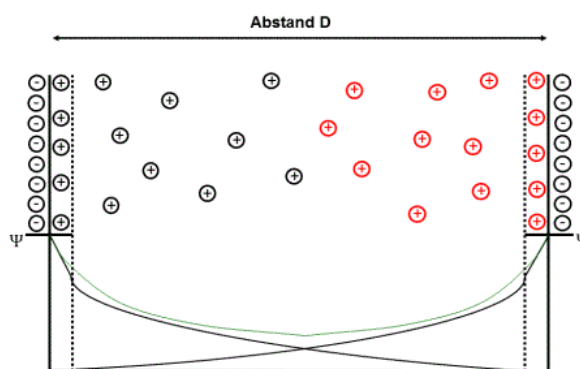


Abb. 5: abstoßendes Potential

Die Grafik beschreibt das Potential der abstoßenden Kräfte in Abhängigkeit des Abstands „D“ vom Partikel. Je geringer der Abstand wird, desto positiver wird das Potential, desto mehr Arbeit muss verrichtet werden, um die Partikel einander näher zu bringen.

Das Potential ist positiv, d. h. es muss Energie zugeführt werden, dass sich die Teilchen annähern.

Mathematisch wird es beschrieben durch:

$$\psi_{Ab} = \exp[-kD]$$

Wobei „D“ den Abstand vom Partikel und k^{-1} die Dicke der Doppel-Schicht bedeutet (dies wird unter 2 näher erläutert).

2.4 Milch

Nach außen handelt es sich bei Milch um ein neutrales System. Betrachtet man die Emulsion genauer, sind die Rahm bzw. Lipid-Tröpfchen der Milch auf ihrer Oberfläche geladen. Die Gegen-Ladungen befinden sich im Medium. Hieraus ergibt sich die so genannte elektrische Doppel-Schicht an den Grenz-Flächen der Kolloide.

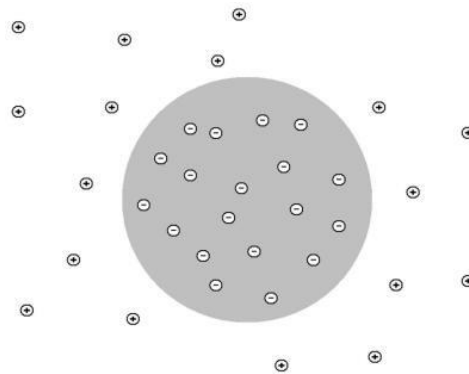


Abb. 6: Ladungsverteilung am Lipid-Tropfen in der Milch

2.5 Tenside

Tenside sind oberflächenaktive Substanzen und besitzen die Fähigkeit die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit herabzusetzen. Bei geringerer Konzentration befinden sich die Tenside in Lösung oder adsorbieren die Grenzfläche. Wird die Konzentration des Tensids erhöht, so bilden diese ein Assoziat in Form von Mizellen. Tenside sind amphiphile Moleküle und besitzen einen polaren und einen unpolaren Teil. Der polare Teil ist hydrophil und der unpolare Teil lipophil.

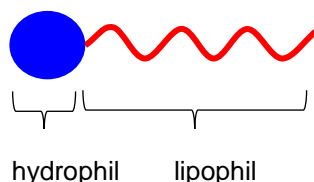


Abb. 7: Aufbau eines Tensidmoleküls.

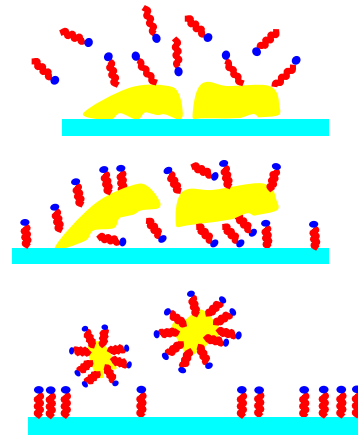
Es gibt verschiedene Arten von Tensiden. Bei den kationischen Tensiden ist der hydrophile Kopfteil positiv geladen, während bei den anionischen Tensiden dieser negativ geladen ist. Nichtionische Tenside haben keine ionische Ladung im polaren Molekülbereich.

kationische Tenside	
anionische Tenside	
nichtionische Tenside	

Tab. 1: Verschiedene Arten von Tensiden.

Tenside haben die Fähigkeit bestimmte Substanzen, die in einem Lösungsmittel unlöslich sind in Lösung zu bringen (= Solubilisation). Diese Fähigkeit von Tensiden wird beim Waschvorgang genutzt.

1. Gelöstes Tensid und Tensidadsorption an verschmutzter Faseroberfläche
2. Schmutzablösung durch Umnetzung, Mischphasenbildung
3. Abtransport des in der Mizelle (=Assoziationskolloid) gefangenen Schmutzpartikels, Adsorption von Vergrauungsinhibitoren



Tab. 2: Die Vorgänge während des Waschvorgangs.

2.6 Dispersionsfarbe

Bei Dispersionsfarben werden die zerkleinerten Titandioxid-Teilchen mit Additiven benetzt, die eine elektrochemische Doppel-Schicht bilden. Neben der Benetzung werden auch noch andere Additive als Stabilisatoren in das Gemisch gegeben, um ein Absetzen zu vermeiden und eine möglichst gleichmäßige Verteilung dauerhaft zu gewährleisten.

3 Elektrische Doppel-Schicht

Um sich ein Bild über die Ladungsverteilung an der Grenz-Fläche machen zu können, gibt es Modelle für diesen Bereich. Die elektrische Doppel-Schicht nach Helmholtz besteht aus Gegen-Ladungen die starr am kolloidalen Partikel angelagert sind. Das Modell nach Gouy-Chapman besagt, dass die Gegen-Ladungen frei beweglich um den Partikel sind. Je weiter der Abstand vom Partikel, desto weniger Ladungen sind zu finden. In den nachfolgenden Grafiken ist die Oberfläche des kolloidalen Teilchens durch negative Ladungen links der y-Achse dargestellt. Die positiven Ladungen rechts der y-Achse sind die Gegen-Ladungen im Medium. Unterhalb ist jeweils das abstoßende Potential in Abhängigkeit der Entfernung vom Partikel dargestellt.

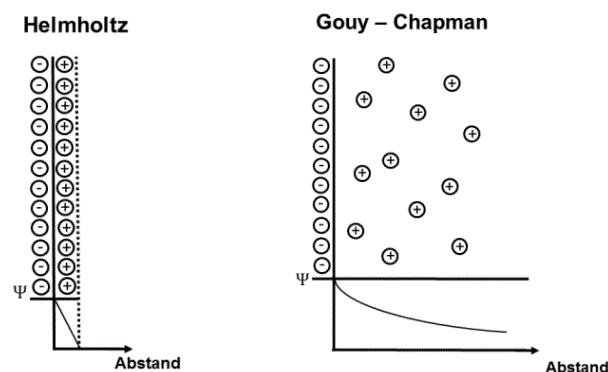


Abb. 8: Modelle der elektrischen Doppel-Schicht nach Helmholtz (l) und Gouy-Chapman (r)

Letztendlich wurden beide Modelle nach Stern miteinander vereint: Um den geladenen Partikel lagern sich die entsprechenden Gegen-Ladungen an. Die Schicht an der Oberfläche bezeichnet man als Helmholtz-Schicht, die weiter entfernten Ladungen als diffuse Doppel-Schicht. Diese Schicht schirmt die einzelnen Partikel gegeneinander ab. Mit zunehmendem Abstand verringert sich das abstoßende Potential.

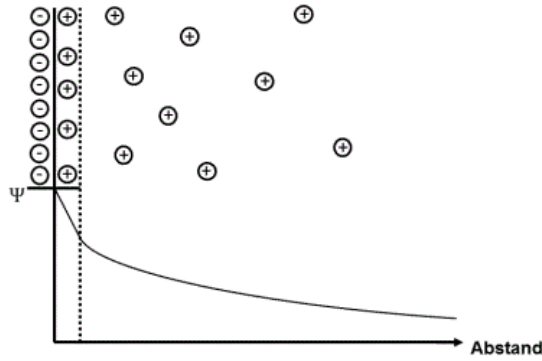


Abb. 9: Modell der elektrischen Doppelschicht nach Stern

Die Abstoßung zweier Partikel wird in der nächsten Grafik noch einmal deutlich.

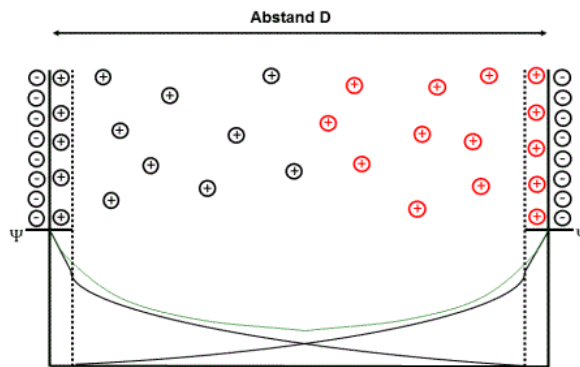


Abb. 10: Abstoßung zweier Partikel

Der schwarze Partikel links ist durch die Gegen-Ladungen seiner elektrischen Doppelschicht abgeschirmt. Das gleiche gilt für den roten Partikel auf der rechten Seite. Die beiden Doppelschichten isolieren durch die Abstoßung gleich gesinnter Ladungen die kolloidalen Teilchen. Dieses Modell ist auch auf das kolloidale System „Supermarkt-Milch“ anzuwenden.

4 DLVO-Theorie

Diese Theorie ist nach ihren Begründern Derjaguin, Landau, Verwey und Overbeek (1940) benannt. Sie vereint abstoßendes und anziehendes Potential zum Gesamt-Potential und erlaubt Aussagen über die Stabilität von Systemen.

$$\Psi_{\text{Gesamt}} = \Psi_{\text{An}} + \Psi_{\text{Ab}}$$

Die Potential-Kurve für das DLVO-Potential gestaltet sich folgendermaßen

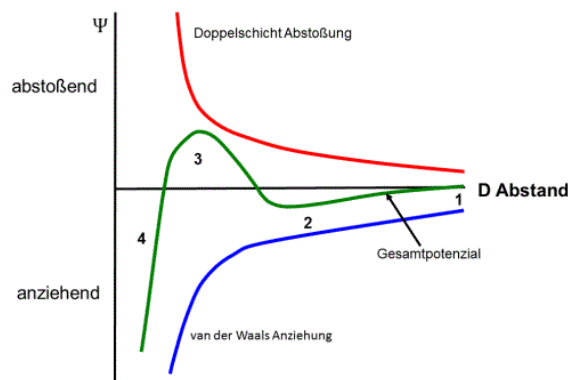


Abb. 11: DLVO-Potentialkurve

Die blaue Kurve beschreibt allein das anziehende Potential, die rote Kurve das abstoßende Potential. Der grüne Graph beschreibt das Gesamt-Potential des Partikels „B“, der

sich im Abstand „D“ zum Partikel „A“ befindet. Bei 1 befindet sich Partikel „B“ in einem Bereich weiter Anziehungskräfte. Bei 2 wird ein sekundäres Minimum erreicht und es erfolgt lockere Aggregation, die reversibel ist. Bei 3 wird ein Potential-Berg erreicht, der nur durch Zufuhr kinetischer Energie überwunden werden kann. Bei 4 befindet sich ein primäres Minimum und es kommt zur Koagulation (Verklumpung), welche irreversibel ist. Weitere Annäherung ist aufgrund von sich abstoßenden Elektronen-Radien nicht möglich.

Dieses Wissen kann man sich in vielen Bereichen zunutze machen: Zur Herstellung von Dispersionsfarben mit bestimmten Eigenschaften, Anwendung kolloidaler Phänomene in der Waschmittel-Erzeugung, zum Zerstören von unerwünschten kolloidalen Dispersionen in der Abwasser-Reinigung usw.

5 Stabilität von Systemen

Betrachtet man den mathematischen Ausdruck für das Potential fällt auf, dass die einzige Größe, die sich von außen beeinflussen lässt, die Dicke der elektrischen Doppel-Schicht ist (k^{-1}). Die Einflussnahme erfolgt über die Zugabe von Elektrolyten.

Experiment: Auftrennen der Phasen von Milch

Material:

- Filter-Papier
- Spatel
- Bechergläser

Chemikalien:

- Zitronen-Saft
- Unbehandelte Milch
- Supermarkt-Milch
- Natriumchlorid
Kochsalz
CAS-Nr.: 7647-14-5

Vorbereitung: Beide Milch-Sorten werden mit Zitronen-Saft versetzt, so dass das Milch-Protein ausflockt. Dieses kann nun über Filtration entfernt werden.

Dieser Schritt ist wichtig, da der gewünschte Effekt des Versuchs vor allem mit protein-freier Milch zu sehen ist.

Durchführung: Es werden vier verschiedene Ansätze miteinander verglichen:

- 1 und 3 proteinfreie unbehandelte Milch
- 2 und 4 proteinfreie Supermarkt-Milch

Die Ansätze 1 und 2 werden als Vergleich stehen gelassen. Zu 3 und 4 werden 5 Spatelspitzen NaCl gegeben und gut vermischt. Das Ganze wird etwas stehen gelassen und nach ca. 2 Minuten wird das Ergebnis betrachtet.

Beobachtung: Bei den Ansätzen 2 und 4 ist nichts zu beobachten. Ansatz 1 zeigt eine dünne weiße Schicht, die sich nach oben abgetrennt hat. Bei Ansatz 3 ist diese Schicht auffallend dicker.

Interpretation: Koagulation findet eigentlich immer statt. Durch das Homogenisieren allerdings sind die Lipid-Tröpfchen in der Supermarkt-Milch so klein geworden, dass die Geschwindigkeit der Koagulation so gering ist, dass die Milch eher verderben würde, als dass sich die Rahm-Schicht absetzt.

Bei der unbehandelten Milch sind die Tröpfchen größer und die Rahm-Schicht kann sich nach oben abtrennen. Durch die Zugabe von Salz wird die Dicke der elektrischen Doppel-Schicht verringert. Dadurch wird die Koagulation erleichtert. Das heißt: Je dicker die Doppel-Schicht, desto langsamer die Koagulation.

Zusammenfassung: Es gibt anziehende und abstoßende Wechselwirkungen zwischen kolloidalen Partikeln. Diese sind von einer elektrischen Doppel-Schicht umgeben, deren Dicke für die Geschwindigkeit der Verklumpung verantwortlich ist. Die Schicht-Dicke ist eine beeinflussbare Größe und kann durch Zugabe von Elektrolyten verkleinert werden. Je dicker die Schicht, desto langsamer die Verklumpung. Die DLVO-Theorie gibt Auskunft über das Gesamt-Potential des Systems, dass sich aus abstoßendem und anziehendem Potential zusammensetzt.

Abschluss 1: *Durch Homogenisierung der Milch werden die Lipid-Teilchen der Milch zerkleinert und gleichmäßig in der Lösung verteilt. Die Stabilität des Systems und ein Erhalt der gleichmäßigen Verteilung kann durch die DLVO-Theorie erklärt werden. In der DLVO-Theorie wird klar, dass die anziehenden Kräfte (Van-der-Waals-Kräfte) durch die abstoßenden Kräfte der elektrischen Doppel-Schicht ausgeglichen werden. Durch die Wechselwirkung der Kräfte kann ein Abstand zwischen den Lipid-Tröpfchen eingestellt werden und eine Ausflockung oder Rahmschicht-Bildung vermieden werden. Damit lässt sich auch erklären, weshalb sich die Frischmilch vom Bauern, von der Supermarkt-Milch unterscheidet.*

Abschluss 2: *Die DLVO-Theorie wird sich bei der Herstellung von Dispersionsfarben zu Nutzen gemacht. Die anziehenden Kräfte zwischen Titandioxid-Kolloiden, in Form von Van-der-Waals-Kräfte, werden durch Additive ausgeglichen. Die Additive bilden um die Kolloide eine elektrochemische Doppel-Schicht, die zur Abstoßung der Kolloide führt und ein Verklumpen der Farb-Teilchen verhindert. Außerdem wird die Dispersion so eingestellt, dass sich kein Absatz der Teilchen bildet und die Titandioxid-Kolloide in der gesamten Lösung gleichmäßig verteilen. Durch die regelmäßige Verteilung der Kolloide in der Dispersion kann auch ein perfekter Anstrich der Wand ermöglicht werden.*

Abschluss 3: *Es gibt nicht nur Schmutzflecken oder Ölflecken, sondern es gibt viele verschiedene Fleckenarten (z.B. Blutfleck). Doch auch dieses Fleckenproblem können die schlaunen Chemiker lösen, indem sie z.B. Enzyme in das Waschmittel mischen.*

Quellen:

1. http://www.frischli.de/web/ueberuns/herst_bildpopup.htm?nomenu=1&bild=homogenisierung; (online 10.03.2010) (Quelle verschollen, 02.11.2020)
2. Everett, D.(1992): Grundzüge der Kolloidwissenschaft, Steinkopff Verlag, Darmstadt
3. Atkins, P. (2008): Kurzlehrbuch der physikalischen Chemie, 4. Aufl., Wiley VCH, Weinheim
4. Evans, D., Wennerström H. (1999): The Colloidal Domain, Wiley VCH, Weinheim
5. Dörfler, H.-D. (1994): Grenzflächen und Kolloidchemie, Wiley VCH, Weinheim
6. Atkins Peter William, Paula Julio: Physikalische Chemie, Fünfte Auflage, Weinheim, WILEY-VCH Verlag 2013
7. Kittel H.: Lehrbuch Lacke und Beschichtungen Band 5: Pigmente Füllstoffe und Farbstoffe, Stuttgart, S. Hirzel Verlag 2003.
8. Kittel H.: Lehrbuch Lacke und Beschichtungen Band 3: Bindemittel für wasser- verdünnbare Systeme, Stuttgart, S. Hirzel Verlag 2003
9. http://www.alpina-farben.de/uploads/tx_enetalpina/TI_2017_Alpinaweiss_SGL.pdf; 16.12.2015
10. <http://www.pci.tu-bs.de/aggericke/PC5-Grenzf/Einfuehrung.pdf>; 16.12.2015
11. https://www.tu-chemnitz.de/physik/OSMP/Soft/ws0506_V14.pdf; 16.12.2015
12. <http://www.chids.de/dachs/expvortr/562.pdf>; 16.12.2015 (Quelle verschollen, 02.11.2020)
13. Lauth, G. J.; Kowalczyk J.: Einführung in die Physik und Chemie der Grenzflächen und Kolloide, Springer, Heidelberg 2016.
14. Hofmann, T.: Die Welt der vernachlässigten Dimensionen - Kolloide. Chemie in unserer Zeit, Heft 38, 2004, 24-35.
15. https://www.tu-chemnitz.de/physik/OSMP/Soft/ws0506_V14.pdf; 18.05.2020.