

# ÜBER DIE ABHÄNGIGKEIT DER ADHÄSION UND DES SEDIMENTVOLUMENS VON DER TEILCHENGRÖSSE

Von

A. PATZKÓ, B. VÁRKONYI und F. SZÁNTÓ

Institut für Kolloidchemie der Attila-József-Universität, Szeged

(Eingegangen am 15. Dezember, 1970)

Es wurde das Sedimentvolumen und die Haftfähigkeit von Quarzsuspensionen verschiedener Dispersitätsgrade in Wasser und in organischen Flüssigkeiten von verschiedener Struktur und Polarität untersucht. Eine logarithmisch-lineare Beziehung zwischen dem Sedimentvolumen bzw. dem Sinus des Abreißwinkels und dem Dispersitätsgrad wurde festgestellt. Es ließ sich auch erweisen, daß das Sedimentvolumen der untersuchten Systeme praktisch der Haftfähigkeit proportional wächst.

## Einleitung

Es ist bekannt, daß Struktur und Volumen der aus Suspensionen entstehenden Sedimente neben der Stoffart des dispersen Anteils und der Zusammensetzung des Dispersionsmittels in erster Linie durch Größe, Gestalt und Oberflächeneigenschaften der Teilchen und durch die Temperatur bestimmt wird [1—8]. Es ist aber noch nicht geklärt, welche physikalischen und chemischen Eigenschaften des dispersen Anteils und des Dispersionsmittels in den Sedimentvolumina verschiedener Größe zum Ausdruck kommen, und ebensowenig sind unsere Kenntnisse über die Abhängigkeit des Sedimentvolumens vom Dispersitätsgrad zufriedenstellend.

Dasselbe läßt sich über die Adhäsion sagen, die experimentell zum ersten Male von BUZÁGH systematisch untersucht wurde. BUZÁGH [9] arbeitete vor allem Methoden zur Messung der Haftkraft aus, zu deren Charakterisierung er den Begriff der Haftzahl, des Abreißwinkels und der spezifischen Adhäsion bestimmte, und feststellte, daß die Adhäsion neben der Stoffart von dem Dispersitätsgrad und, besonders bei kleinen Teilchen in Wasser, von der Kontaktzeit abhängt. Es wurde weiterhin festgestellt [3—4], daß sich die Adhäsion und das Sedimentvolumen parallel verändern: je größer die Adhäsion, um so größer das Sedimentvolumen.

BUZÁGH [9] erwies auch, daß die Adhäsion in flüssigen Mitteln in erster Linie von den Eigenschaften der Adsorptionsschicht, und zwar in Wasser und Elektrolytlösungen, d.h. im Falle einer elektrischen Doppelschicht durch die Ladungsgröße und der Schichtdicke, in Nichtelektrolyten durch die Struktur und Dicke der Lyosphären bestimmt wird. So ist es begreiflich, daß sich im ersten Fall die Adhäsion mit dem Zeta-Potential, im letzten Fall aber mit der Lyosorption antiparallel ändert. Die Adhäsionskräfte sind auch in die amikroskopischen Dimensionen übertreffenden Entfernungen wirksam. Die haftenden Teilchen sind in vielen Fällen durch Solvathüllen oder Flüssigkeitsschichten submikroskopischer Dicke von der Wandoberfläche getrennt. Diese Adsorptionsschichten sind elastisch und reversibel deformierbar.

DERJAGIN u. Mitarb. [11, 12], ZIMON [13, 14], sowohl als KRUPP u. Mitarb. [15, 16] bekräftigten einerseits, ebenfalls auf Grund der Abreißwinkelmethode, bzw. einer auf ähnlichem Prinzip beruhenden Zentrifugalmethode die früheren Versuchsergebnisse von BUZÁGH, analysierten andererseits tiefgehend die Anwendbarkeit der Methode und die theoretischen Beziehungen des Problems.

Aus der Literatur geht hervor, daß man sich bis jetzt relativ wenig mit einer sehr wichtigen Frage beschäftigte, nämlich der Abhängigkeit des Sedimentvolumens und der Adhäsion vom Dispersitätsgrad, und auch die Ergebnisse widersprechend sind. So erwiesen OSTWALD und HALLER [1], BUZÁGH [3], BLOOMQUIST und SHUTT [17], sowie WOLF und KURTZ [18], daß das Sedimentvolumen der Systeme höheren Dispersitätsgrades, besonders in apolaren organischen Flüssigkeiten, größer ist, hingegen fand WOLFF [19], daß das Sedimentvolumen präzipitierten Kalziumkarbonats in Aceton mit zunehmender Teilchengröße wächst, und nach STEUDEL [20] verändert sich das Sedimentvolumen des Glaspulvers in reinem Wasser einer Maximum-Kurve entsprechend.

Bei der Adhäsion sind die bisherigen Ergebnisse ähnlich widersprechend. Nach BUZÁGH [9, 10] verändert sich die spezifische Adhäsion einer Minimum-Kurve entsprechend, oder wächst monoton, nach FRAKNÓY und SZABÓ [21] wächst sie einer Potenzfunktion entsprechend mit der Teilchengröße. ZIMON [14] stellte fest, daß sich die Adhäsionszahl einer Potenzfunktion entsprechend mit der Teilchengröße ändert.

Deswegen schien es von Interesse, Sedimentvolumina und Abreißwinkel unter wohldefinierten Verhältnissen sowohl in Wasser, als auch in organischen Flüssigkeiten von verschiedener Struktur und Polarität systematisch zu untersuchen.

### *Versuchsmaterialien und Methoden*

Die Untersuchungen wurden mit nahezu monodispersen Quarzpulvern verschiedener Dispersitätsgrade durchgeführt. Die Fraktionen von einem Radius unter  $35\ \mu\text{m}$  wurden durch Sedimentation aus dem vorher mit Salzsäurelösung und heißem destilliertem Wasser mehrmals gewaschenem polydispersum Quarzpulver gewonnen. Die Sedimentation und die Abtrennung wurden 10mal wiederholt, um ein entsprechend monodispers System zu erhalten. Die getrennten Fraktionen wurden in einem Trockenschrank von  $110^\circ$  getrocknet. Die Fraktionen von einem Radius über  $35\ \mu\text{m}$  wurden durch Sieben mit einem analytischen Siebsatz nach DIN 4188 abgetrennt.

Die zu den Untersuchungen verwendeten Chemikalien waren Reanal-Produkte von analytischer Reinheit.

Das Sedimentvolumen wurde in mit Glasstöpseln versehenen Proberöhren von 10 ml Volumen, gleichem Durchmesser, und 0.1 ml-Einteilung gemessen. Vor Messung wurden die Proberöhren sorgfältig gewaschen, getrocknet, und mit dem Dispersionsmittel gespült. In die Proberöhren wurden je 10 ml Flüssigkeit eingegeben, und darin je 4 g 8 Stunden lang bei  $200^\circ$  getrocknetes und noch heißes Quarzpulver suspendiert. Die Suspensionen wurden in den in einen Thermostat von  $20^\circ$  gestellten Proberöhren so lange sedimentiert, bis sich ein konstantes Sedimentvolumen herausbildete. Das Suspendieren und die Sedimentation wurde mehrere

Male wiederholt. Der letzte Wert der Sedimentvolumina wurde nach einer einmonatigen Sedimentation beobachtet.

Zur Untersuchung der Adhäsion gebrauchten wir den BUZÁGHsche Abreißwinkelapparat. Der Apparat besteht aus einem Tischchen, das sich vor einem Gonio-

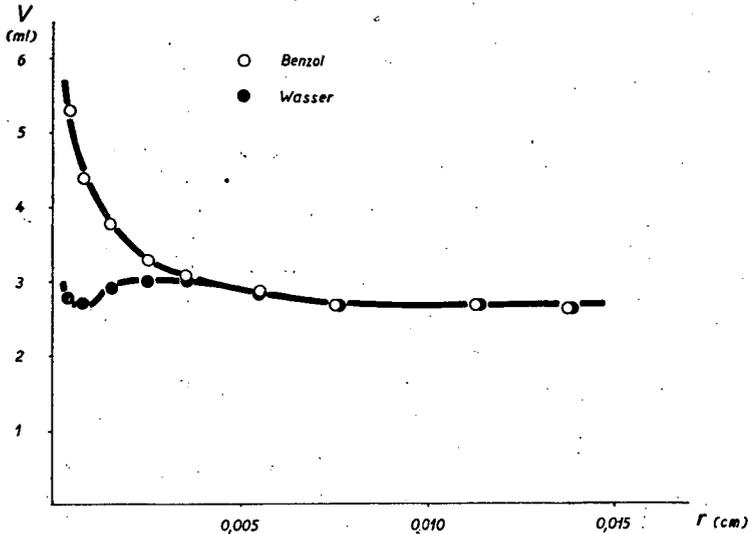


Abb. 1. Sedimentvolumen in Wasser und Benzol in Abhängigkeit von der Teilchengröße

meter um eine waagerechte Achse schwenken läßt. Darauf war auf einer Glasplatte von  $4 \times 4$  cm eine 8 cm hohe Glasküvette von 23 mm Durchmesser mittels eines Metallringes ohne Klebstoff befestigt. Die Glasteile wurden vor Messung in konzentrierter Salzsäurelösung von analytischer Reinheit, dann in destilliertem Wasser ausgekocht und getrocknet. Nach der Zusammensetzung des Apparates wurde 15 ml

Tabelle I

Sedimentvolumen und Abreißwinkel monodisperser Quarzpulver verschiedener Dispersitätsgrade in Wasser und mit Wasser mischbaren Flüssigkeiten

Teilchenradius $r \cdot 10^4$ (cm)	Wasser		Methanol		Äthanol		Aceton	
	V(ml)	$\sin \alpha$	V(ml)	$\sin \alpha$	V(ml)	$\sin \alpha$	V(ml)	$\sin \alpha$
3.7	2.80	$\geq 0.96$	2.80	0.37	2.90	0.47	2.70	0.70
7.5	2.70	0.41	2.70	0.34	2.70	0.41	2.60	0.52
15	2.90	0.26	2.85	0.45	2.70	0.52	2.70	0.24
25	3.00	0.66	3.00	0.59	2.80	0.62	2.90	0.42
35	3.00	0.62	2.80	0.61	3.00	0.62	2.90	0.54
55	2.85	0.56	2.75	0.58	2.80	0.59	2.80	0.56
85	2.70	0.52	2.65	0.51	2.75	0.54	2.65	0.50
112	2.70	0.48	2.60	0.50	2.70	0.52	2.65	0.48
137	2.65	0.47	2.60	0.48	2.65	0.51	2.65	0.45

Tabelle II  
Sedimentvolumen und Abreißwinkel monodisperser Quarzpulver verschiedener Dispersitätsgrade in mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeiten

Teilchen- radius $r \cdot 10^4$ ( $\mu\text{m}$ )	Äthylacetat		Äthyläther		Nitrobenzol		Chloroform		Benzol		Toluol		Tetrachlor- kohlenstoff		n-Hexan	
	V(ml)	$\sin \alpha$	V(ml)	$\sin \alpha$	V(ml)	$\sin \alpha$	V(ml)	$\sin \alpha$	V(ml)	$\sin \alpha$	V(ml)	$\sin \alpha$	V(ml)	$\sin \alpha$	V(ml)	$\sin \alpha$
3.7	4.00	> 0.96	4.00	> 0.96	4.75	> 0.96	5.00	> 0.96	5.30	> 0.96	5.00	> 0.96	5.70	> 0.96	5.50	> 0.96
7.5	3.65	0.88	3.50	0.96	3.90	0.96	4.40	0.96	4.40	0.96	4.25	0.96	4.80	0.96	4.60	0.96
15	3.50	0.67	3.20	0.66	3.40	0.80	3.60	0.68	3.80	0.82	3.60	0.80	4.00	0.84	3.75	0.75
25	3.25	0.66	3.00	0.63	3.10	0.74	3.30	0.60	3.30	0.67	3.20	0.69	3.60	0.72	3.40	0.72
35	3.10	0.64	2.95	0.62	3.00	0.71	3.20	0.60	3.10	0.64	3.10	0.66	3.30	0.62	3.15	0.71
55	2.80	0.62	2.70	0.60	2.80	0.67	2.85	0.57	2.90	0.58	2.80	0.63	3.00	0.60	2.85	0.68
85	2.75	0.56	2.70	0.52	2.65	0.59	2.75	0.54	2.70	0.52	2.75	0.56	2.80	0.56	2.65	0.57
112	2.75	0.54	2.65	0.48	2.65	0.56	2.70	0.50	2.70	0.48	2.70	0.52	2.70	0.50	2.60	0.56
137	2.70	0.52	2.60	0.46	2.60	0.56	2.60	0.46	2.65	0.46	2.65	0.48	2.60	0.48	2.60	0.53

Flüssigkeit in die Küvette eingefüllt, dann darin die zur Bildung einer einfachen Teilchenschicht gerade ausreichende Menge des lufttrockenen Quarzpulvers suspendiert. Den Abreißwinkel bestimmten wir nach einer Wartezeit von 10 Minuten.

### Versuchsergebnisse

Die Sedimentvolumina monodisperser Quarzpulver verschiedener Dispersitätsgrade, gemessen in organischen Flüssigkeiten von verschiedener Molekülstruktur und Polarität, sowie die für die Adhäsion charakteristischen  $\sin \alpha$ -Werte sind in den Tabellen I—II und Abbildungen 1—2 vorgeführt. Aus den Angaben der Tabellen und der Abbildungen geht hervor, daß die Veränderung des Sedimentvolumens und die der  $\sin \alpha$ -Werte von durchaus ähnlichen Kurven dargestellt werden: mit wachsender Teilchengröße ändern sich sowohl das Sedimentvolumen als auch der Sinus des Abreißwinkels nach minimal-maximal- oder monoton absteigenden Kurven.

Auf Grundlage dieser Kurven lassen sich die von uns untersuchten Flüssigkeiten in zwei große Gruppen einteilen.

Zur ersten Gruppe gehören das Wasser und die mit Wasser mischbaren Alkohole von geringer Kohlenstoffatomzahl, sowie das Aceton. Bei geringen Teilchengrößen nimmt in diesen Flüssigkeiten das Sedimentvolumen zuerst ab, dann wächst es an; und bei steigenden Größen nimmt das Sedimentvolumen und damit auch der Sinus des Abreißwinkels wieder ab. Die Veränderung des letzteren ist viel ausgeprägter als die des ersteren. Die Minima der Kurven sind bei 5—15  $\mu\text{m}$ , die Maxima bei 25—50  $\mu\text{m}$  zu finden. Wir beobachteten ebenfalls, daß der Wert des Abreißwinkels in Wasser stark von der Dauer des Kontaktes der Teilchen mit der Glasplatte (sog. Kontaktzeit) abhängt, und mit der Zunahme der letzteren wesentlich anwächst, insbesondere bei kleineren Teilchen. Vermutlich ist hier auch der Grund zu

suchen, weshalb bei kleinen Teilchen die Versuchsergebnisse schwer reproduzierbar sind.

Die andere Gruppe der Flüssigkeiten besteht aus den mit Wasser gar nicht, oder nur beschränkt mischbaren, organischen Flüssigkeiten, wie Äthylacetat, Äthyläther, Nitrobenzol, Benzol, Toluol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und *n*-Hexan. In diesen Flüssigkeiten zeigt das Sedimentvolumen und der Sinuswert

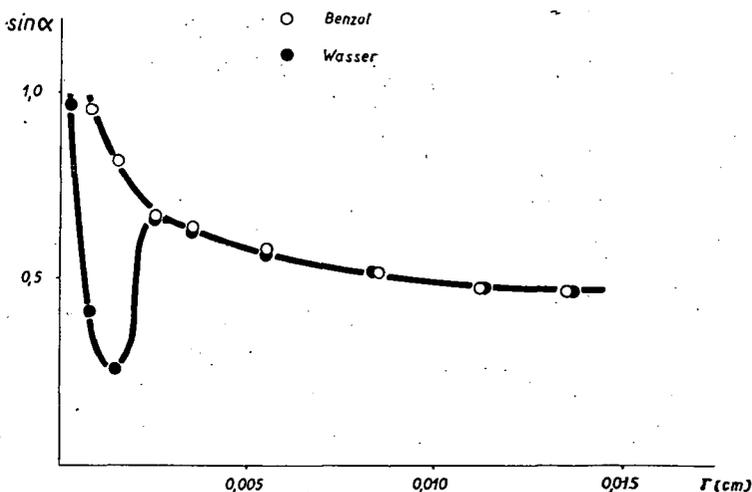


Abb. 2. Abreißwinkel in Wasser und Benzol in Abhängigkeit von der Teilchengröße

des Abreißwinkels wiederum eine ganz ähnliche Veränderung: bei kleinen Teilchen sind das Sedimentvolumen und der  $\sin \alpha$ -Wert groß, dann nehmen sie stark ab, und verändern sich von 8—100  $\mu\text{m}$  an nicht wesentlich. Auch hier war zu beobachten, daß die Ergebnisse bei ganz kleinen Teilchen schwer reproduzierbar sind.

Für die Abhängigkeit des Sedimentvolumens und der  $\sin \alpha$ -Werte vom Dispersitätsgrad fanden wir folgende Beziehungen gültig:

$$V = k_1 \left( \frac{1}{r} \right)^m$$

und

$$\sin \alpha = k_2 \left( \frac{1}{r} \right)^n,$$

wo  $V$  das Sedimentvolumen (ml),  $\alpha$  der Abreißwinkel,  $r$  der Teilchenradius (cm),  $k_1$  und  $k_2$ , sowie  $m$  und  $n$  für die stofflichen Eigenschaften, bzw. die auftretenden Wechselwirkungen charakteristische Konstanten sind.

Auf Abb. 3 und 4 haben wir — als Beispiel — den Logarithmus des in Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Toluol gemessenen Sedimentvolumens und der  $\sin \alpha$ -Werte als Funktion des Logarithmus des Dispersitätsgrades dargestellt.

Die vorgelegten Versuchsergebnisse sprechen eindeutig dafür, daß die Größe des Sedimentvolumens im Falle der untersuchten Systeme nicht durch die BUZÁGHsche

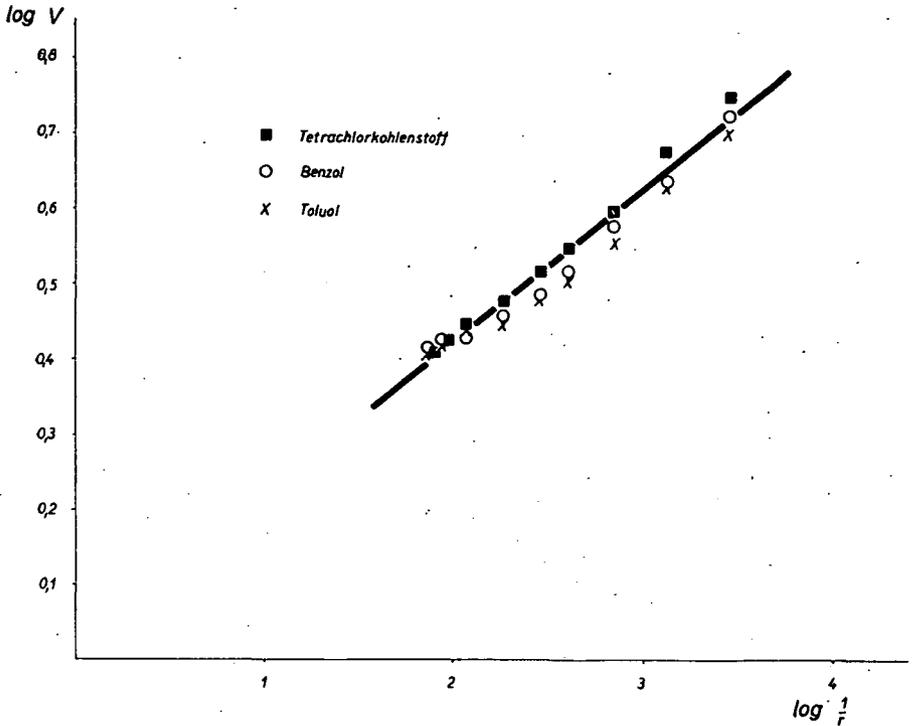


Abb. 3. Logarithmus des Sedimentvolumens in organischen Flüssigkeiten in Abhängigkeit vom Logarithmus des Dispersitätsgrades

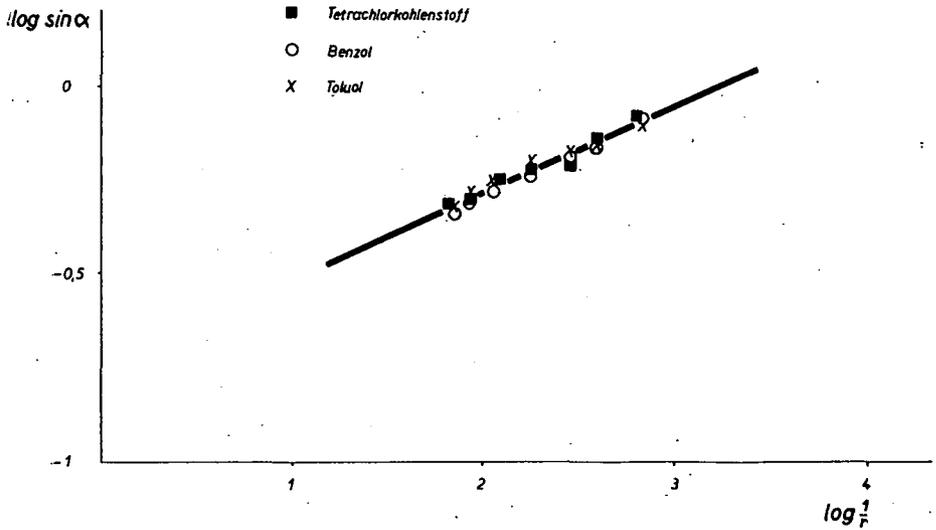


Abb. 4. Logarithmus des  $\sin \alpha$ -Wertes in organischen Flüssigkeiten in Abhängigkeit vom Logarithmus des Dispersitätsgrades

spezifische Adhäsion, sondern durch den Sinuswert des Abreißwinkels bestimmt wird. Der enge Zusammenhang zwischen den zwei Variablen läßt sich aus Abb. 5 erkennen, nach der das Sedimentvolumen praktisch linear mit dem Abreißwinkel zunimmt (die Exponenten  $m$  und  $n$  sind nämlich einander nahezu gleich). Dies

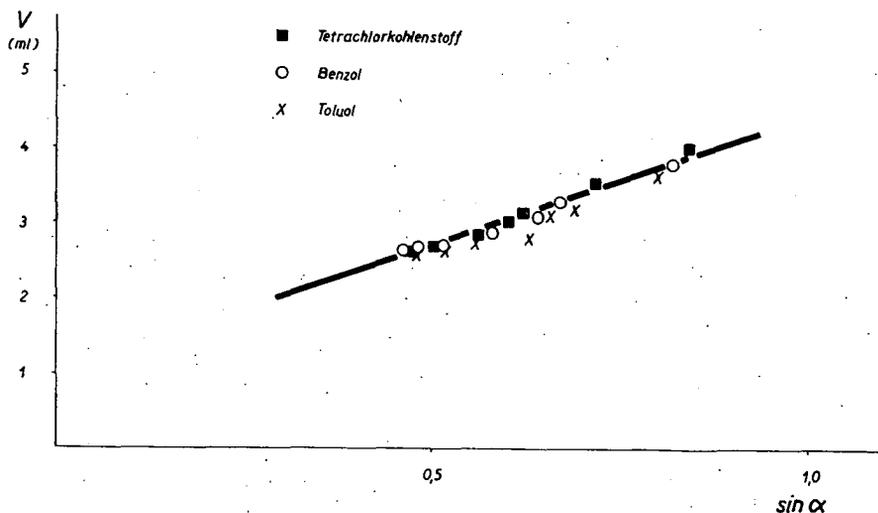


Abb. 5. Sedimentvolumen in organischen Flüssigkeiten in Abhängigkeit vom Abreißwinkel

bedeutet im Fall der Suspensionen in organischen Medien eine konkrete Bestätigung der früheren Feststellung, die BUZÁGH auf Systeme von wäßrigen Mitteln bezog, laut deren das Sedimentvolumen parallel mit den die Adhäsion charakterisierenden  $\sin \alpha$ -Werten zunimmt.

#### Literatur

- [1] Ostwald, Wo., W. Haller: Kolloidchem. Beih. 29, 354 (1929).
- [2] Blom, A. V.: Kolloid-Z. 51, 186 (1930).
- [3] Buzágh, A.: Kolloidchem. Beih. 32, 114 (1930).
- [4] Buzágh, A.: Kolloid-Z. 79, 156 (1937).
- [5] Eggleton, A. E. J., J. E. Puddington: Can. J. Chem. 32, 86 (1954).
- [6] Wolf, K. L., R. Wolff: Kolloid-Z. 138, 108 (1954).
- [7] Buzágh, A., F. Szántó: Kolloid-Z. 141, 1 (1955).
- [8] Várkonyi, B.: Kémiai Közlemények 28, 293 (1967).
- [9] Buzágh, A.: Annales Univ. R. Eötvös Sect. Chimica 1, 32 (1959).
- [10] Buzágh, A.: Kolloid-Z. 83, 279 (1938).
- [11] Дерягин, Б. В., А. Д. Зимон: Коллоидный Журнал 23, 544 (1961).
- [12] Зимон, А. Д., Б. В. Дерягин: Коллоидный Журнал 25, 159 (1963).
- [13] Зимон, А. Д.: Коллоидный Журнал 25, 317 (1963).
- [14] Зимон, А. Д.: Коллоидный Журнал 30, 517 (1968).
- [15] Krupp, H.: Adv. Colloid Interface Sci. 1, 111 (1967).
- [16] Böhme, G., H. Krupp, W. Schabel: Molecular Processes on Solid Surfaces. McGraw-Hill Book Co., New York (1969), S. 611.

- [17] *Bloomquist, C. R., R. S. Schutt*: Ind. Eng. Chem. **32**, 827 (1940).  
[18] *Wolf, K. L., R. Kurtz*: Angew. Chem **66**, 739 (1954).  
[19] *Wolff, R.*: Kolloid-Z. **150**, 71 (1957).  
[20] *Steudel, Th.*: Forschungen und Fortschritte **38**, 201 (1964).  
[21] *Fraknóy, V., J. Szabó*: HIKI Közlemények **6**, 71 (1966).

## ЗАВИСИМОСТЬ МЕРЫ ДИСПЕРСНОСТИ СИЛЫ АДГЕЗИИ И ОБЪЕМА ОСАДКА

*А. Пацко, Б. Варкони, Ф. Санто*

В воде, а также в органических жидкостях различного строения и полярности были рассмотрены объем осадка и сила адгезии кварцевых частиц различной меры дисперсности. Было установлено, что с одной стороны, между логарифмом объема осадка и логарифмом меры дисперсности, с другой стороны между логарифмом синуса силы отрыва и логарифмом меры дисперсности существует линейное соотношение. Доказано, что объем осадка рассмотренных систем практически пропорционально возрастает с силой отрыва.