

Bachelor/Master Studiengang Chemie:

Praktikum zum Wahlpflichtfach „Physikalische Chemie“
(Modul MN-C-WP/C)

**Praktikum “Experimentelle Grundlagen der Fortgeschrittenen
Physikalischen Chemie”**
(Modul MN-C-E-PC)

Versuch 14

Phasengleichgewichte in komplexen Fluiden

Inhalt

1	EINLEITUNG UND MOTIVATION	3
2	AUFGABENSTELLUNG	6
2.1	Phaseninversionstemperatur <u>\tilde{T}</u> (PIT) und Effizienz <u>$\tilde{\gamma}$</u>	6
2.2	Monomere Löslichkeit der Tenside	6
3	EINFÜHRUNG IN DIE WELT DER MIKROEMULSIONEN	8
3.1	Tenside	8
3.1.1	Reine Tenside	8
3.1.2	Technische Tenside	9
3.2	Phasenverhalten von Mikroemulsionen	10
3.2.1	Binäre Randsysteme	10
3.2.2	Strukturen lyotroper Mesophasen	12
3.2.3	Das Phasendreieck	14
3.2.4	Das Phasenprisma	15
3.2.5	Fisch-Schnitt	16
3.2.6	Bestimmung von <u>γ_0</u> und <u>$\tilde{\gamma}$</u>	19
3.2.7	Additive	20
3.3	Mikrostrukturen	21
3.3.1	Strukturgröße	21
3.3.2	Grenzflächenspannung	23
4	VERSUCHSAUFBAU	25
5	LITERATUR	26

1 Einleitung und Motivation

In unserem alltäglichen Leben begegnen uns nahezu ständig Prozesse, die mit Wasser und der Löslichkeit von verschiedensten Komponenten in Wasser zu tun haben. Jeder hat z.B. schon einmal gesehen, was passiert, wenn man ein Speiseöl in Wasser gibt – es bilden sich zwei optisch unterschiedliche Bereiche, zwei Phasen, die nicht miteinander mischbar sind. Für die Natur ist es von essentieller Bedeutung Wege zu finden solche Phasen so miteinander zu verbinden, dass sie sich nicht sofort wieder auftrennen. So kennt jeder z.B. Milch, die auf mikroskopischer Skala betrachtet nichts anderes ist, als eine Mischung aus vielen feinen in Wasser dispergierten Öltröpfchen. Die Natur bedient sich zur Stabilisierung solcher Systeme eines „Tricks“, nämlich der Zugabe von Emulgatoren. Diese besitzen die besondere Eigenschaft auf mikroskopischer Ebene in die Grenzfläche zwischen Milchfett und Wasser zu adsorbieren und damit deren gegenseitig energetisch nicht bevorzugte Kontaktfläche zu vergrößern. Schaut man sich diesen Emulgator auf mikroskopischer Skala an, so erkennt man, dass er aus einem hydrophilen (lipophoben), d.h. wasserlöslichen Teil, und einem hydrophoben (lipophilen), d.h. öllöslichen Teil, besteht. Führen bereits geringe Mengen dieser Substanz zu einer ausgeprägten Grenzflächenaktivität, so bezeichnet man sie als Tenside. Ein solches Tensid vermittelt die Löslichkeit von Wasser in Öl bzw. Öl in Wasser. Je nach thermodynamischer Stabilität unterscheidet man dabei zwischen Emulsionen und Mikroemulsionen.

Emulsionen sind thermodynamisch instabile, disperse Systeme zweier oder mehrerer ineinander unlöslicher Flüssigkeiten. Eine der flüssigen Phasen bildet dabei das Dispersionsmittel, in dem die anderen Phasen in Form feiner Tröpfchen verteilt sind. Es kommen die beiden Emulsionstypen Öl in Wasser (O/W) und Wasser in Öl (W/O) vor. Beispiele aus dem Alltag für O/W-Emulsionen sind Milch, Mayonnaise oder Körperlotion, für W/O-Emulsionen Butter, Margarine oder Salben. Butter zum Beispiel wird aus dem Rahm der Milch durch Phasenumkehr hergestellt. Phasenumkehr bedeutet nichts anderes, als dass aus einer bestehenden Fett-in-Wasser-Emulsion (Milch) nun eine Wasser-in-Fett-Emulsion gebildet wird (Butter). Der Durchmesser der dispergierten Tröpfchen in Emulsionen liegt zwischen 10^{-3} und 10^{-6} m, die meisten Emulsionen zeigen jedoch eine uneinheitliche Teilchengröße und sind damit

polydispers. Aufgrund der Größe der dispergierten Teilchen sind Emulsionen milchig trüb (Makroemulsion) bis klar (Mikroemulsionen).

Mikroemulsionen sind hingegen thermodynamisch stabile Mischungen aus mindestens drei Komponenten. Sie bestehen, wie Emulsionen, aus einer polaren Komponente, einer unpolaren Komponente und einem Tensid. Ihre Stabilität rührt aus der Tatsache, dass durch die Verwendung eines geeigneten Tensids die Grenzflächenspannung soweit abgesenkt wird, dass die zur Mischung aufzuwendende Grenzflächenenergie $E \sim \sigma r^2$ durch die thermische Energie $E \sim kT$ aufgebracht werden kann. Um Mikroemulsionen zu formulieren, werden in der technischen Anwendung zusätzliche Komponenten wie Cotenside und Alkohole, sowie andererseits durch Coöle und Additive wie Glycerin und Salz etc. hinzu gegeben.

Die Anwendungsgebiete für Mikroemulsionen sind vielseitig. So wurde die systematische Untersuchung von Mikroemulsionen seit 1970 durch die tertiäre Erdölförderung beschleunigt. Neben der Kosmetik und Körperpflege sind Wasch- und Spülmittel Hauptanwendungsgebiete. Die Mikroemulsionstechnologie ermöglicht mit genauen Kenntnissen über das entsprechende Phasenverhalten einen effektiveren und optimierten Einsatz von Tensiden. Die Reduzierung des Tensidverbrauchs z.B. von Wasch- und Spülmitteln sowie der Ersatz schädlicher durch umweltverträgliche und biologisch abbaubarer Tenside führen sowohl zur Verbesserung und Schonung unserer Gewässer als auch zur Reduzierung der Herstellungskosten.

Weitere wichtige Anwendungsmöglichkeiten von Mikroemulsionen bestehen aufgrund der Größen ihrer stabilen Mikrostrukturen in der Nanotechnologie. Die Herstellung von Schaumstoffen (Nanoschäumen) ist eine weitere industrielle Anwendung, deren hervorragende Isolationseigenschaften einen Beitrag zur Verringerung von Treibhausgasen leisten könnten. In der Medizin können wasserunlösliche Wirkstoffe in selbstorganisierten Nanostrukturen, wie Mikroemulsionen und Vesikeln, verpackt und so in gewünschte Organe und Zellen transportiert werden. Auch die Lebensmitteltechnologie bietet ein großes Aufgabenfeld für stabile Emulsionen und Mikroemulsionen. Weiterhin finden Mikroemulsionen heutzutage vielseitige Anwendungen z.B. im Bereich der Kraftstoffentwicklung. So ist es möglich ohne große Leistungsverluste einen Motor mit einem Wasser-Diesel-Gemisch zu betreiben. Ein solches Gemisch ist durch den Einsatz von Wasser nicht nur kostengünstiger, da Rohöl gespart werden kann,

sondern auch deutlich umweltschonender. Die Emissionen von Stickoxiden, CO und Ruß werden reduziert.

Die Beispiele haben gezeigt, dass Mikroemulsionen viele umweltbelastende Stoffe ersetzen oder reduzieren können. Die Erforschung und Anwendung von Mikroemulsionen kommt somit in besonderem Maße dem Umweltschutz zu Gute und reduziert die Herstellungskosten von technischen Formulierungen. Doch nicht zuletzt wird auf dem Gebiet der Mikroemulsionen Grundlagenforschung betrieben, welche Voraussetzung für zukünftige Innovationen ist.

Entscheidend für die Anwendung von Mikroemulsionen ist die Kenntnis des Phasenverhaltens. Die beiden wichtigen Parameter sind die Lage der so genannten Phaseninversion und die Effizienz der Tenside Wasser und Öl zu mischen. Für eine Anwendung in der Waschmittelindustrie und zur Herstellung von nanostrukturierten Materialien ist neben der Abschätzung der minimalen Grenzflächenspannung die Bestimmung der Teilchengrößen und Strukturen sowie der monomeren Löslichkeit der Tenside notwendig. Wie diese Größen durch einfache Phasenuntersuchungen gemessen werden können, soll in dem vorliegenden Versuch gezeigt werden.

2 Aufgabenstellung

2.1 Phaseninversionstemperatur \tilde{T} (PIT) und Effizienz $\tilde{\gamma}$

Charakterisieren Sie das Phasenverhalten des Systems H_2O ($\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1.000 \text{ g/cm}^3$), *n*-Dekane ($\rho_{\text{Dekane}} = 0.730 \text{ g/cm}^3$) und dem technischen nichtionischen Tensid Lutensol XL 50 bei $\alpha = m(\text{Dekane})/(m(\text{Dekane})+m(\text{H}_2\text{O})) = 0.50$ durch Messen eines sogenannten T - γ -Schnittes. Messen Sie dazu im Bereich des Einphasengebietes die Phasenübergänge bei 4 Tensidmassenbrüchen ($\gamma = 0.22, 0.21, 0.20, 0.19$) aus und extrapolieren Sie auf den Schnittpunkt der Phasengrenzen (\tilde{X} -Punkt). Aus der Lage des \tilde{X} -Punktes lassen sich dann die Strukturgröße ξ (Gleichung 12) und die Grenzflächenspannung σ (Gleichung 15) bestimmen.

Vorgehen:

Berechnen Sie zunächst mit Hilfe von α und des Tensidmassenbruchs γ die einzuwiegenden Massen der drei Komponenten der Probe mit dem höchsten Tensidanteil. Anschließend berechnen Sie, mit wie viel Wasser und Dekane Sie die Probe verdünnen müssen, um zum nächsten γ -Wert zu gelangen.

Wiegen Sie zunächst eine Probe mit einer Gesamtmasse $m_{\text{ges}} = 3 \text{ g}$ ein und verdünnen diese mit den Komponenten H_2O (A) & Öl (B) anschließend, um die anderen drei γ -Werte zu erreichen.

Legen Sie zum Antestat die Werte der Massen vor!

2.2 Monomere Löslichkeit der Tenside

Messen Sie die Volumina der einzelnen Phasen im Dreiphasengebiet des Systems H_2O ($\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1.000 \text{ g/cm}^3$), *n*-Dodekane ($\rho_{\text{Dodekane}} = 0.749 \text{ g/cm}^3$) und dem reinen nichtionischen Tensid Butoxyethylenoxid C_4E_1 bei der Phaseninversionstemperatur \tilde{T} für 4 verschiedenen Tensidmassenbrüchen ($\gamma = 0.45, 0.40, 0.35, 0.17$) und $\phi = V(\text{Dodekane})/(V(\text{Dodekane})+V(\text{H}_2\text{O})) = 0.50$. Schätzen Sie dazu \tilde{T} ab. Lassen Sie die Proben bei der PIT so lange equilibrieren, bis die Phasen vollständig aufgetrennt sind und lesen dann die Volumina aller Phasen ab. Achten Sie auf Volumengleichheit von H_2O und Öl.

Durch die Auftragung von V_c/V_{ges} (Volumen der mittleren Phase/Gesamtvolumen; siehe Abb. 13) lassen sich sowohl die Effizienz $\tilde{\gamma}$ als auch die monomere Löslichkeit des Tensids in H_2O und Öl γ_0 bestimmen,

Hiermit ergibt sich die monomere Löslichkeit des Tensids im Öl (B) $\gamma_{\text{mon,B}}$ (Gleichung 9). Vergleichen Sie die erhaltenen Werte miteinander und diskutieren Sie ihre Ergebnisse inkl. Fehlerrechnung.

Vorgehen:

Wiegen Sie die 4 Proben mit einer Gesamtmasse $m_{\text{ges}} = 6 \text{ g}$ ab. Liegt bei der abgesetzten PIT keine Volumengleichheit der Wasser- und Ölphase vor, erreichen Sie diese durch eine Temperaturvariation.

Legen Sie die Werte der einzuwiegenden Massen der drei Komponenten für alle vier Proben ebenfalls beim Antestat vor.

Allgemeine Tipps zur Durchführung

Setzen Sie die Proben in den Probenhalter und heizen Sie unter Rühren zu den gewünschten Temperaturen. Schalten Sie nach Erreichen der Temperaturstabilität den Rührer ab. Beobachten und protokollieren Sie, ob die Probe trüb (zwei- oder dreiphasig) oder klar (einphasig) ist. Wählen Sie die Temperaturschritte bei den Messungen so, dass sie durch halbieren der Differenz im nächsten Schritt den gesuchten Punkt einschachteln können. Also $32,0^\circ\text{C} (\underline{2}) \rightarrow 33,6^\circ\text{C} (1) \rightarrow 32,8^\circ\text{C} (\underline{2}) \rightarrow 33,2^\circ\text{C} (1) \rightarrow 33,0^\circ\text{C} (1) \rightarrow 32,9^\circ\text{C} (\underline{2} \leftrightarrow 1)$.

3 Einführung in die Welt der Mikroemulsionen

Auf den folgenden Seiten soll eine Einführung „in die Welt der Mikroemulsionen“ gegeben werden. Um das Phasenverhalten von Mikroemulsionen besser verstehen zu können werden im vorliegenden Skript zunächst die Eigenschaften von nichtionischen und ionischen Tensiden, sowie von technischen Tensiden beschrieben. Anschließend werden binäre Systeme (Wasser – Öl, Wasser – Tensid und Öl – Tensid) beschrieben und, um die Komplexität der Selbstaggregation von Tensiden zu verdeutlichen, auch lyotrope Mesophasen kurz erläutert. Schließlich wird das Phasenverhalten ternärer Systeme (Wasser – Öl – reines/technisches Tensid), beschrieben. Zur Verdeutlichung werden das Phasendreieck, das Phasenprisma und der Fisch-Schnitt verwendet. Im letzten Abschnitt werden Größen, wie die Strukturgröße ξ sowie die Grenzflächenspannung σ beschrieben.

3.1 Tenside

3.1.1 Reine Tenside

Tenside sind amphiphile Moleküle, d.h. sie besitzen einen hydrophoben (unpolaren) Molekülteil und einen hydrophilen (polaren) Molekülteil. Man unterscheidet zwischen ionischen und nichtionischen Tensiden. Ein Beispiel für ein ionisches Tensid ist Natriumdodecylsulfat (SDS). Der Dodecyl-Rest ist hier der hydrophobe und die Sulfat-Gruppe der hydrophile Teil des Tensids.

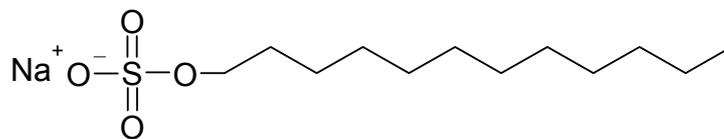


Abbildung 1: Struktur des ionischen Tensids Natriumdodecylsulfat (SDS).

Nicht-ionische Tenside bestehen aus einem Alkylrest als hydrophoben Molekülteil, den hydrophilen Molekülteil bilden Ethoxygruppen oder Zucker. Werden Ethoxygruppen als hydrophiler Teil verwendet, so bezeichnet man diese Tenside als C_iE_j -Tenside, wobei die Anzahl der Kohlenstoffatome C in der Kette mit i und die Anzahl der Ethoxyeinheiten E mit j bezeichnet wird.

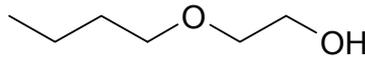


Abbildung 2: Struktur des nicht-ionischen Tensids C₄E₁.

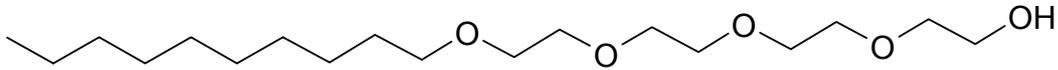


Abbildung 3: Struktur des nicht-ionischen Tensids C₁₀E₄.

3.1.2 Technische Tenside

Im Gegensatz zu reinen Tensiden weisen technische Tenside, wie sie in der Industrie verwendet werden, bedingt durch die großindustrielle Herstellung, eine breite Verteilung des Ethoxylierungsgrades und der C-Kette des Tensids sowie einen Gehalt an Restalkohol auf. Die Verteilung des Ethoxylierungsgrades kann durch eine Poisson-Verteilung beschrieben werden aber zusätzlich weisen technische Tenside einen gewissen Anteil an Restalkohol auf.

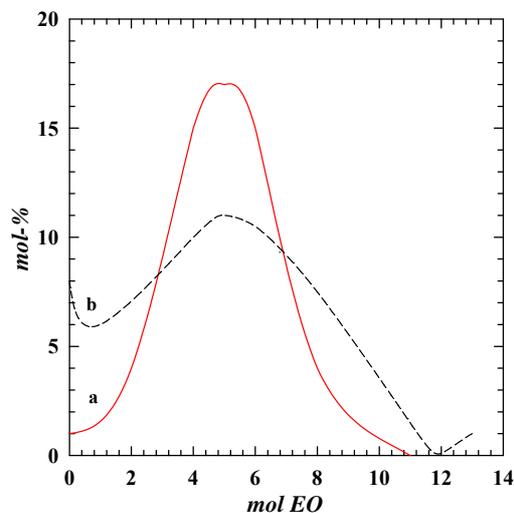


Abbildung 4: Ethoxylierungsgrad von Alkoholen als nichtionische Tenside mit einem weiten Verteilungsgrad der Ethoxylierung. a) Die durchgezogene Kurve stellt die Poisson-Verteilung dar. b) Die gestrichelte Kurve zeigt die Verteilung eines typischen technischen nichtionischen Tensids.

3.2 Phasenverhalten von Mikroemulsionen

Mikroemulsionen sind isotrope, thermodynamisch stabile und nanostrukturierte Mischungen aus mindestens drei Komponenten: einer wässrigen, hydrophilen Komponente (A), einer hydrophoben Komponente (B) und einer amphiphilen Komponente (C). Zur Charakterisierung des Systems sind bei konstanter Temperatur und konstantem Druck zwei Parameter notwendig:

$$\alpha = \frac{m_B}{m_A + m_B} \quad (1)$$

und

$$\gamma = \frac{m_C}{m_A + m_B + m_C} \quad (2)$$

α beschreibt das Massenverhältnis von Öl in Wasser und Öl. ϕ beschreibt den Volumenbruch. γ ist der so genannte Tensidmassenbruch und beschreibt den Massenanteil des Tensids in der gesamten Lösung. α und γ lassen sich durch Verwendung der Dichten der einzelnen Substanzen in die Volumenbrüche ϕ und ϕ_C umrechnen:

$$\phi = \frac{V_B}{V_A + V_B} \quad (3)$$

und

$$\phi_C = \frac{V_C}{V_A + V_B + V_C} \quad (4)$$

3.2.1 Binäre Randsysteme

Um das komplexe Verhalten von Mikroemulsionen des Typs H₂O – Öl – Tensid als Funktion der Temperatur verstehen zu können, ist es sinnvoll, das Phasenverhalten der binären Randsysteme zu untersuchen.

3.2.1.1 Wasser – Öl

Das binäre System Wasser/Öl ist im gesamten Temperaturbereich nahezu unmischbar.

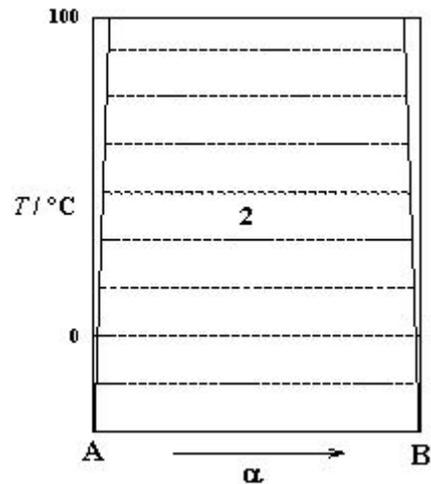


Abbildung 5: Schematische Mischungslücke des binären Systems Wasser/Öl. Die Komponenten mischen sich über den gesamten Temperaturbereich hinweg nicht in relevantem Ausmaß.

3.2.1.2 Öl – Tensid

Das binäre System Öl/Tensid zeigt eine untere Mischungslücke, die nah – manchmal auch unter -0°C liegt.

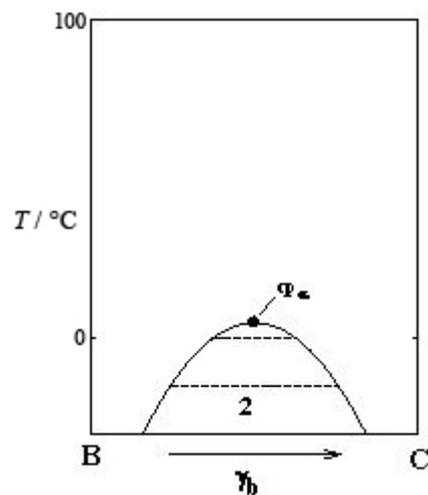


Abbildung 6: Schematische Mischungslücke des binären Systems Öl/Tensid. Es tritt in tiefen Temperaturbereichen eine untere Mischungslücke auf.

3.2.1.3 Wasser – Tensid

Das binäre Randsystem Wasser/Tensid zeigt im Temperaturbereich von 0 bis 100°C eine obere Mischungslücke. Sie hat einen unteren kritischen Punkt cp_{β} bei der Temperatur T_{β} .

Das temperaturabhängige Phasenverhalten dieses binären Systems ist in Abbildung 7 schematisch gezeigt.

Bei kleinen Tensidkonzentrationen befinden sich die Tensidmoleküle monomer in H₂O gelöst, ab der kritischen Mizellbildungskonzentration (*cmc*) bilden sich Mizellen aus. Bei höheren T - und γ_a -Werten treten durch Selbstaggregation der Tensidmoleküle auch größere Strukturen in lyotropen Mesophasen auf. Im Bereich sehr hoher Tensidkonzentrationen kann man hexagonale und lamellare Phasen beobachten. Die Strukturen werden ab Seite 12 näher beschrieben.

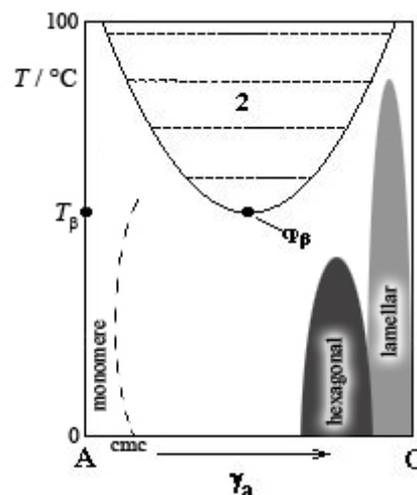


Abbildung 7: Schematisches Phasendiagramm des binären Systems Wasser/Tensid mit der oberen Mischungslücke und der kritischen Mizellbildungskonzentration cmc . Bei hohen Tensidkonzentrationen treten durch Selbstaggregation der Tensidmoleküle anisotrope (lamellar, hexagonal, u.a.) Phasen auf.

3.2.1.4 Konnoden

Innerhalb der Mischungslücken erkennt man die Konnoden. Befindet man sich an einem bestimmten Punkt innerhalb einer Mischungslücke, so kann man mit Hilfe der Konnode die Zusammensetzung der beiden koexistierenden Phasen an den Phasengrenzen der Mischungslücke ablesen. Über das Hebel-Gesetz lassen sich die Volumina der Phasen berechnen.

3.2.2 Strukturen lyotroper Mesophasen

In einer Mikroemulsion können sich eine Vielzahl von Mikrostrukturen ausbilden. In der Mittelphase des Dreiphasengebiets, sowie in der Nähe des Fischschwanzpunktes im Einphasengebiet ist die Struktur der bikontinuierlich. In den Öl-in-Wasser (O/W) bzw. Wasser-in-Öl (W/O) Mikroemulsionsphasen liegen (inverse) Mizellen vor. Im einphasigen Bereich treten auch weitere (z.B. lamellare, hexagonale oder kubische) Strukturen auf.

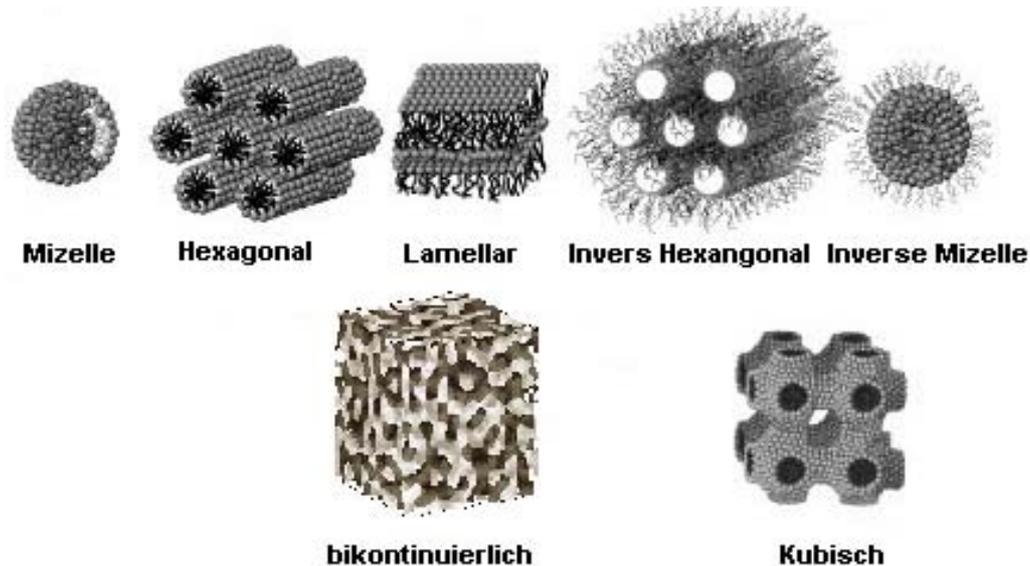


Abbildung 8: Strukturen komplexer Fluide.

Die Art der Mesophasen hängt von der Tensidkonzentration und den äußeren Bedingungen – hier insbesondere von der Temperatur – ab. Die Triebkraft zur spontanen Ausbildung der Strukturen ist der Hydrophobie-Effekt. Die Grenzflächen können zum Wasser hin (positive Krümmung) oder von ihm weg (negative oder inverse Krümmung) gebeugt sein.

Über der kritischen Mizellbildungskonzentration (cmc) bilden die Tensidmoleküle Mizellen aus. Hierbei aggregieren sie in der hydrophilen Phase zu Kugeln, in deren Innenteil sich die hydrophoben Schwänze anlagern und deren Oberfläche aus den hydrophilen Kopfgruppen gebildet wird. Um Mizellen ausbilden zu können, muss eine gewisse Temperatur (die Krafft-Temperatur T_k) erreicht sein, damit die (hydrophoben) Alkylketten eine ausreichende Beweglichkeit besitzen. Zwischen den Kopfgruppen wirken in einer Mizelle keine starken Bindungskräfte. Daher reagieren sie sehr empfindlich auf Änderungen der äußeren Bedingungen. Man definiert den „surfactant Parameter“ N_s als

$$N_s = \frac{v}{la} \quad (5)$$

mit v = Volumen, das die Alkylkette einnimmt, l = Länge der Alkylkette und a = effektive Fläche der Kopfgruppe. Hierbei ist der Einfluss von a am stärksten, da sie die Krümmung bestimmt.

Es gelten folgende Richtwerte:

Für Kugeln: $N_s = 1/3$

Für unendliche Zylinder: $N_s = 1/2$

Für unendliche Doppelschichten: $N_s = 1$

3.2.3 Das Phasendreieck

Die drei binären Randsysteme spannen bei jeder Temperatur (isotherm) ein Gibbs'sches Phasendreieck auf, welches das Phasenverhalten des ternären Systems bei konstanter Temperatur und konstantem Druck beschreibt.

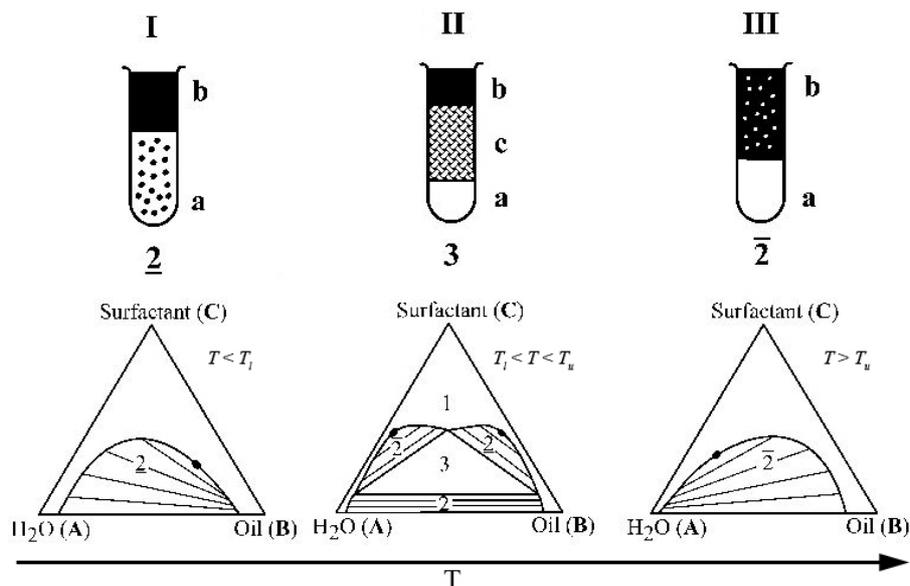


Abbildung 9: Schematische Darstellung der Gibbs'schen Phasendreiecke für das System H₂O – Öl – Tensid bei konstanten Temperaturen. I) Das Tensid solubilisiert Öl in der Wasserphase. Es entsteht eine Öl-in-Wasser-Mikroemulsion und eine Ölexzessphase. II) Es bildet sich ein Dreiphasengebiet aus, das von $\bar{2}$ und $\underline{2}$ begrenzt wird. Bei höheren Tensidkonzentrationen entsteht ein Einphasengebiet. Bei sehr kleinen Tensidkonzentrationen liegt das Tensid monomer gelöst in beiden Phasen gelöst vor. III) Es wird eine Wasser-in-Öl-Mikroemulsion gebildet, bei der das Tensid Wasser in der Ölphase solubilisiert und eine Wasserexzessphase koexistiert.

An den drei Ecken des Phasendreiecks befinden sich die Komponenten Wasser, Öl und Tensid. Für jede Temperatur existiert solch ein Phasendreieck. Auch in den Mischungslücken der Gibbsschen Phasendreiecke lässt sich über die Konnoden die Zusammensetzung der koexistierenden Phasen ermitteln. So weisen die Konnoden im Bereich $\underline{2}$ in die Ölecke, da hier eine Ölexzessphase mit einer Mikroemulsionsphase im Gleichgewicht steht.

Im Prisma erkennt man das Phasenverhalten als das Zusammenspiel der Mischungslücken.

3.2.4 Das Phasenprisma

Die drei binären Randsystemen Wasser/Öl, Wasser/Tensid und Öl/Tensid bilden die Außenseiten des Prismas. Man kann es sich auch so vorstellen, dass eine Menge isothermer Phasendreiecke übereinander gesetzt wurden. Wenn man nun die Temperatur als Ordinate einfügt, so gelangt man zu der komplexen Darstellung des Phasenprismas, auf das hier nicht im Detail eingegangen werden soll. Nur folgendes soll erwähnt werden: Die monomeren Löslichkeiten findet man an den Schnittpunkten der kritischen Konnoden mit dem Dreiphasendreieck.

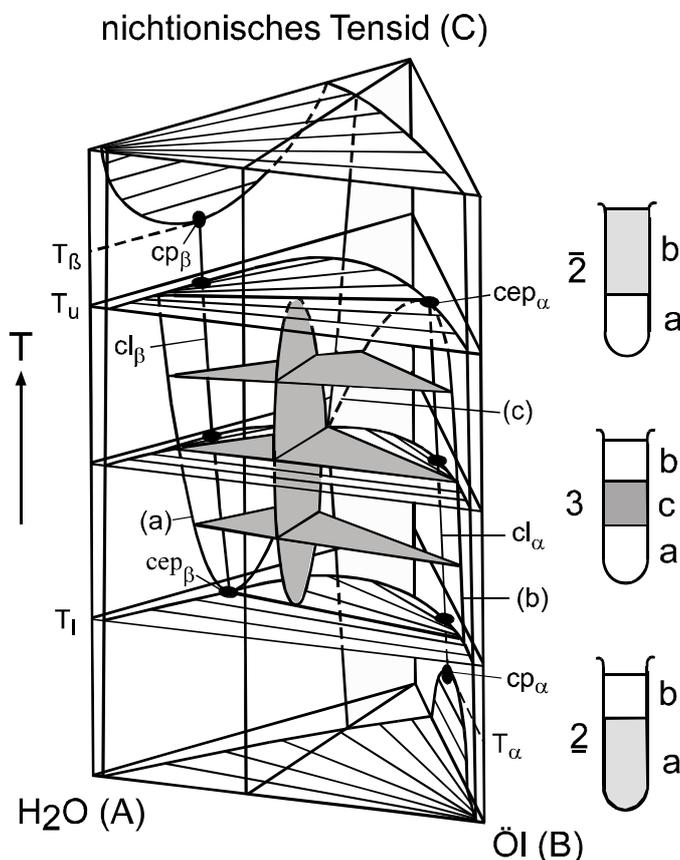


Abbildung 10: Phasenprisma eines ternären Systems A – B – C. Die drei binären Randsysteme bilden die Seiten. Man erkennt durch die skizzierten Phasendreiecke, das Zusammenwirken der Mischungslücken der binären Randsysteme. Das Dreiphasengebiet wird durch die kritischen Konoden nach oben und nach unten begrenzt.

Bei tiefen Temperaturen ($T < T_l$) findet sich eine Öl-in-Wasser-Mikroemulsion (O/W) im thermischen Gleichgewicht mit einer Ölexzessphase. Dieser Zustand heißt $\underline{2}$ (sprich: „Zwei-unten“). Das Tensid löst sich bei niedrigen Temperaturen besser in Wasser als in Öl, daher befindet es sich in der wässrigen Phase und solubilisiert Öl in Form von Mizellen. Ab der Temperatur T_l , bei der unteren kritischen Konode mit dem kritischen Endpunkt cep_β , bis zur Temperatur T_u , bei der oberen kritischen Konode mit dem kritischen Endpunkt cep_α , spannt sich das Dreiphasengebiet (3) auf. Dieses liegt zwischen dem oberen kritischen Punkt cp_α bei T_α des binären Systems Öl/Tensid und dem unteren kritischen Punkt cp_β bei T_β des Systems Wasser/Tensid. Es entsteht eine Mittelphase aus Wasser/Öl/Tensid, die mit einer Wasser- und einer Ölexzessphase im thermodynamischen Gleichgewicht liegt. Bei höheren Temperaturen ($T > T_u$) liegt eine Wasser-in-Öl-Mikroemulsion (W/O) im thermischen Gleichgewicht mit einer Wasserexzessphase vor. Diesen Zustand nennt man $\bar{2}$ (sprich: „Zwei-oben“). Analog zu $\underline{2}$ befindet sich das Tensid hier in der Öl-Phase und Wasser ist in Form von Mizellen solubilisiert.

3.2.5 Fisch-Schnitt

Macht man einen senkrechten Schnitt durch das Phasenprisma gelangt man zum T - γ -Schnitt, auch Kahlweit-Schnitt oder „Fisch“-Schnitt genannt. Abbildung 11 zeigt einen solchen T - γ -Schnitt. Er beschreibt das Phasenverhalten eines Mikroemulsionssystems bei gleichem Wasser zu Öl – Verhältnis ($\phi = 0.50$). Die Form der Phasengrenzen erinnert an einen Fisch, daher der Name „Fisch“-Schnitt.

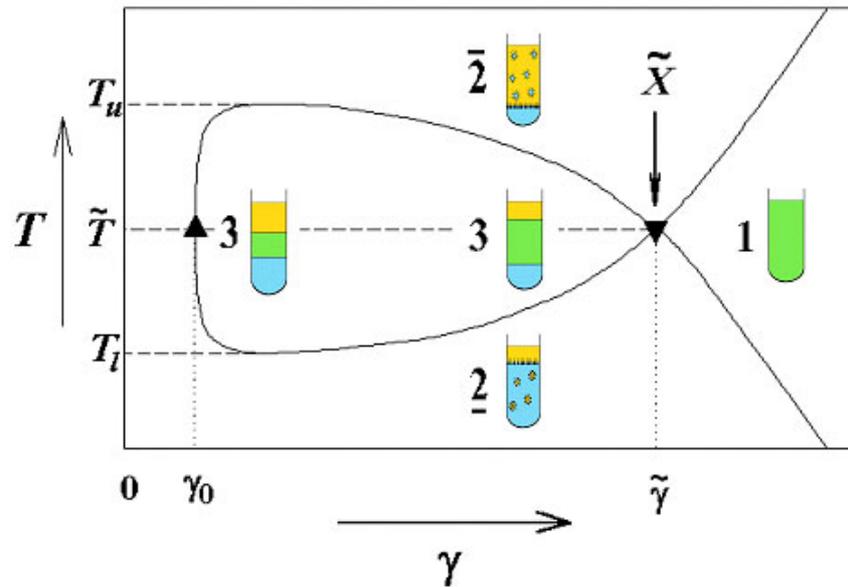


Abbildung 11: Schematische Darstellung eines T - γ -Schnitts bei konstantem Wasser/Öl-Verhältnis. In den Reagenzgläsern sind die Phasen skizziert. Das Dreiphasengebiet wird von T_l , T_u , γ_0 und $\tilde{\gamma}$ eingegrenzt. Ab dem \tilde{X} -Punkt ist eine ausreichende Menge Tensid im System, um ein Einphasengebiet zu erreichen.

Bei kleinen Tensidmassenbrüchen γ liegt das Tensid monomer gelöst in den beiden Phasen vor. Am sogenannten „Fischkopfpunkt“, der durch γ_0 und T_0 beschrieben wird, ist erstmals soviel Tensid vorhanden, dass sich eine dritte Phase ausbildet, die Mikroemulsionsphase. γ_0 ist ein Maß für die monomere Löslichkeit des Tensids. An dem Punkt ist die minimale Tensidkonzentration erreicht, die notwendig ist, um eine Mikrostruktur auszubilden. Die obere und die untere Temperaturgrenze, die das Dreiphasengebiet einschließen, werden mit T_u und T_l gekennzeichnet. Die mittlere Temperatur errechnet sich damit im idealen Fall nach:

$$T_m = \frac{T_u + T_l}{2} \quad (6)$$

Bei einem $\phi = 0.5$ – also wenn dieselben Volumina Öl und Wasser im System sind – entspricht $T_m = T_0$.

Erhöht man die Tensidkonzentration γ von T_0 ausgehend, so nimmt das Volumen der Mittelphase immer weiter zu, bis der \tilde{X} -Punkt (der Fischeschwanzpunkt) erreicht ist. Am \tilde{X} -Punkt ist die minimale Konzentration an Tensid erreicht, die benötigt wird, um

Wasser und Öl vollständig zu solubilisieren. Er wird durch \tilde{T} und $\tilde{\gamma}$ beschrieben. Je kleiner $\tilde{\gamma}$ umso effizienter ist ein System.

Bei Systemen mit reinen Tensiden verlaufen die Phasengrenzen symmetrisch um T_m . Bei technischen Tensiden hingegen ist bei kleinen Tensidmassenbrüchen γ das System zu höheren Temperaturen verschoben. Der Fisch ist also stark verzerrt.

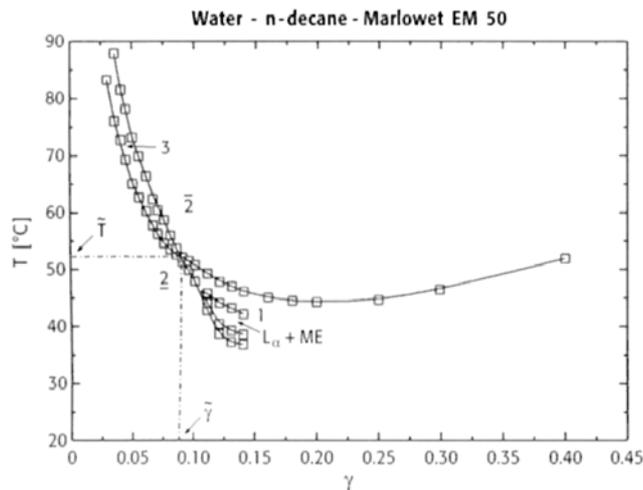


Abbildung 12: Typisches Phasenverhalten eines Systems Wasser – n -Alkan – technisches Tensid bei $\alpha = 0.5$. Man sieht den extrem verzerrten Verlauf der Phasengrenzen.

Mit steigendem Ethoxylierungsgrad verschiebt sich der \tilde{X} -Punkt zu höheren $\tilde{\gamma}$ - und \tilde{T} -Werten, weil das Tensid hydrophiler wird. Analog verhält sich das System bei steigender Kettenlänge des Öls. Betrachtet man das binäre Randsystem Öl/Tensid (Abbildung 6), so sieht man, dass die Mischungslücke, bedingt durch die bessere Löslichkeit des Tensids im Öl, kleiner wird.

Erhöht man die Anteile von Wasser und Öl im System (gelangt also zu kleineren γ -Werten), so werden bei technischen Tensiden die hydrophoben Anteile des Tensidgemisches aus der Grenzfläche des Öls extrahiert, da die monomere Löslichkeit $\gamma_{mon,B}$ im Öl größer ist als die im Wasser $\gamma_{mon,A}$. Das Tensid in der Grenzfläche wird also hydrophiler, wodurch das Phasenverhalten zu höheren Temperaturen verschoben wird.

3.2.6 Bestimmung von γ_0 und $\tilde{\gamma}$

Der Volumenbruch des Tensids an der internen Grenzfläche lässt sich bei T_m durch folgende Vorgehensweise bestimmen:

$$\frac{\gamma - \gamma_0}{\tilde{\gamma} - \gamma_0} = \frac{V_c}{V_{ges}} \quad (7)$$

Trägt man $\frac{V_c}{V_{ges}}$ gegen γ auf, so erhält man $\tilde{\gamma}$ bei $\frac{V_c}{V_{ges}} = 1$ und γ_0 bei $\frac{V_c}{V_{ges}} = 0$.

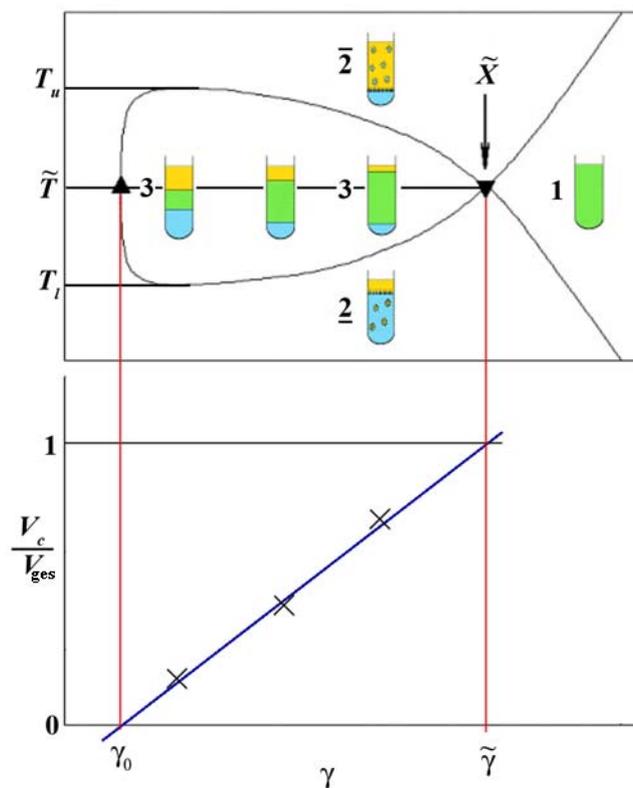


Abbildung 13: Aus der Auftragung des Tensidvolumenbruches gegen die Tensidkonzentration erhält man γ_0 und $\tilde{\gamma}$.

Für den Massenbruch des Tensids an der internen Grenzfläche erhält man:

$$\tilde{\gamma}_i = \tilde{\gamma} - \frac{\gamma_0}{(1 - \gamma_0)}(1 - \tilde{\gamma}) \quad (8)$$

Die monomere Löslichkeit beschreibt die Menge Tensid, die sich in Wasser bzw. Öl lösen lässt, ohne dass es zur Ausbildung von Mizellen kommt. $\gamma_{mon,A}$ ist gleich der kritischen Mizellbildungskonzentration cmc .

Die monomere Löslichkeit des Tensids im Öl berechnet sich wie folgt:

$$\gamma_{mon,B} = \frac{\gamma_0 + \gamma_{mon,A} [\alpha(1 - \gamma_0) - 1]}{\gamma_0 + \alpha(1 - \gamma_0) - \gamma_{mon,A}} \quad (9)$$

Für $\gamma_{mon,A}$ wird die aus dem Versuch „V04 – Grenzflächenspannung“ erhaltene kritische Mizellbildungskonzentration cmc für C₄E₁ eingesetzt, es folgt damit:

$$\gamma_{mon,B} = \frac{\gamma_0 + cmc [\alpha(1 - \gamma_0) - 1]}{\gamma_0 + \alpha(1 - \gamma_0) - cmc} \quad (10)$$

3.2.7 Additive

Gibt man zu dem oben beschriebenen ternären System weitere Komponenten (Additive) hinzu, so ändert sich das Phasenverhalten durch deren Einfluss. Additive können z.B. weitere Tenside, Öle oder Salze sein. Die Zugabe eines lyotropen Salzes bewirkt eine systematische Erniedrigung der Temperatur. Mit steigendem Salzgehalt verschiebt sich der Fisch zu tieferen Temperaturen, da sich das Salz an den hydrophilen Kopf des Tensids anlagert und das Tensid somit hydrophober wird.

3.3 Mikrostrukturen

Tenside sind amphiphile und grenzflächenaktive Moleküle, welche die Grenzflächenspannung zwischen Wasser und Öl von etwa 50 mNm^{-1} auf bis zu $1 \cdot 10^{-4} \text{ mNm}^{-1}$ erniedrigen und einen amphiphilen Film, also eine interne Grenzfläche ausbilden, der Wasser- und Öldomänen auf mikroskopischer Ebene voneinander trennt. Dadurch weisen Mikroemulsionen vielfältige Mikrostrukturen auf. Tenside bilden z.B. Micellen aus. Sind die hydrophilen Tensidköpfe dabei nach außen orientiert, lösen sich die Mizellen im Wasser und können in ihrem hydrophoben Inneren Öl aufnehmen. Inverse Mizellen befinden sich hingegen im Öl und können mit Wasser aufgeschwollen werden. Daneben sind bikontinuierliche Strukturen von großer Bedeutung. In diesen schwammartigen Strukturen befinden sich Öl und Wasser in ineinander verwundenen Netzwerken. Die Größe der Strukturen in Mikroemulsionen beträgt dabei zwischen 1 nm und 500 nm.

3.3.1 Strukturgröße

Der Grenzflächenfilm einer bikontinuierlichen Mikrostruktur zwischen der Wasser- und der Ölphase – wie sie Dreiphasengebiet vorliegt – kann durch Kuben der Tensidmoleküle beschrieben werden, die zusammengesetzt die beiden Komponenten in der bikontinuierlichen Phase trennen.

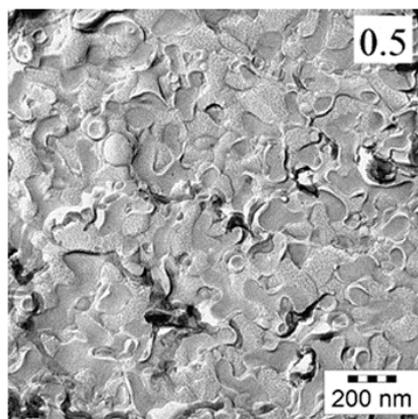


Abbildung 14: Elektronenmikroskopaufnahme einer bikontinuierlichen Struktur.

Die Kantenlänge eines Kubus der internen Grenzfläche ξ wird durch den Anteil an Tensid an der internen Grenzfläche bestimmt. Ist die Struktur als bikontinuierlich bekannt, berechnet sie sich nach:

$$\xi = a \frac{v_c \phi(1-\phi)}{a_c \phi_{C,i}} \quad (11)$$

mit $\phi_{C,i}$ Volumenbruch des Tensids an der internen Grenzfläche, a_c : Fläche eines Tensidmoleküls, v_c : Volumen eines Tensidmoleküls

Der Vorfaktor a wurde durch Neutronenstreuemessungen experimentell als ungefähr $a \approx 7.16$ bestimmt. Die Länge eines Tensidmoleküls kann näherungsweise mit 1 nm angenommen werden.

Um die Strukturgröße am \tilde{X} -Punkt zu berechnen kann $\phi_{C,i}$ durch $\tilde{\gamma}_i$ ersetzt werden.

$$\xi = a \frac{v_c \phi(1-\phi)}{a_c \tilde{\gamma}_i} \quad (12)$$

Für Töpfchen gilt:

$$\xi = 3 \frac{v_c \phi_{disp}}{a_c \phi_{C,i}} \quad (13)$$

In Abbildung 15 ist die charakteristische Größe der Mikrostruktur als Funktion der Temperatur für das System $H_2O - C_{12}E_5$ aufgetragen. Es zeigt sich ein Maximum der Strukturgröße beim \tilde{X} -Punkt, da hier die Grenzflächenspannung am niedrigsten ist.

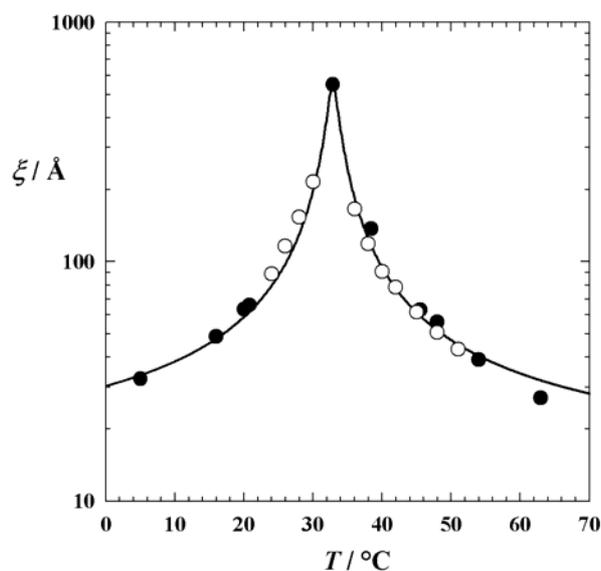


Abbildung 15: Die Kantenlänge ξ weist ein Maximum bei einer bestimmten Temperatur auf.

3.3.2 Grenzflächenspannung

Im binären System Wasser/Tensid sinkt die Grenzflächenspannung drastisch mit steigender Konzentration, bis sie einen konstanten Wert erreicht.

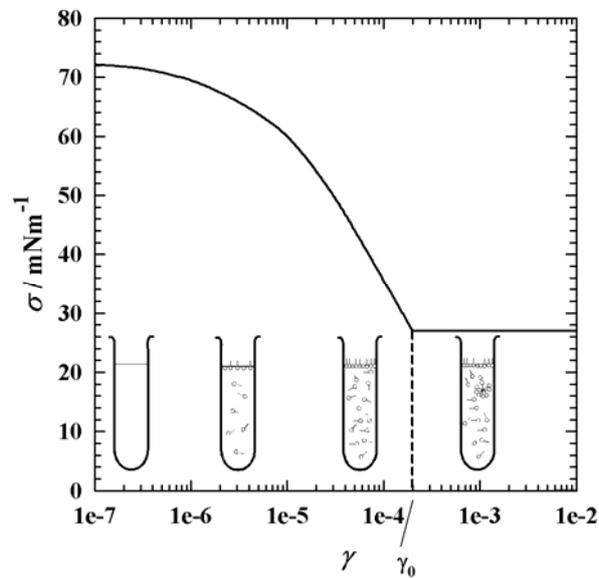


Abbildung 16: Grenzflächenspannung eines binären Systems Wasser/Tensid.

Die Grenzflächenspannung eines ternären Systems A – B – C ergibt sich aus dem Zusammenspiel der Grenzflächenspannungen der binären Randsysteme σ_{ab} , σ_{ac} und σ_{bc} .

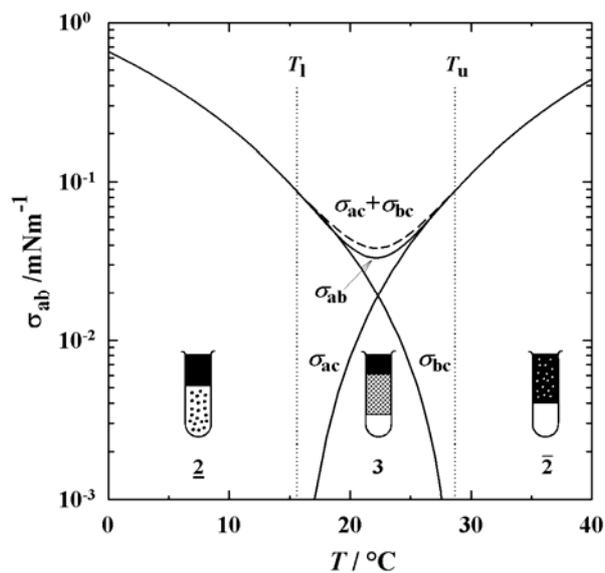


Abbildung 17: Schematische Auftragung der resultierenden Grenzflächenspannungen σ_{ab} , σ_{ac} und σ_{bc} gegen die Temperatur. Sie setzen sich aus den Beiträgen der drei binären Randsysteme zusammen.

In Abbildung 17 wurde σ zur Verdeutlichung des Verlaufs der Grenzflächenspannung logarithmisch gegen die Temperatur aufgetragen. Die relative Lage der Grenzflächenspannungskurven σ_{AC} und σ_{BC} ist durch die kritischen Endtemperaturen T_l und T_u (siehe Abbildung 10) sowie durch den Verlauf der Grenzflächenspannung σ_{AB} festgelegt.

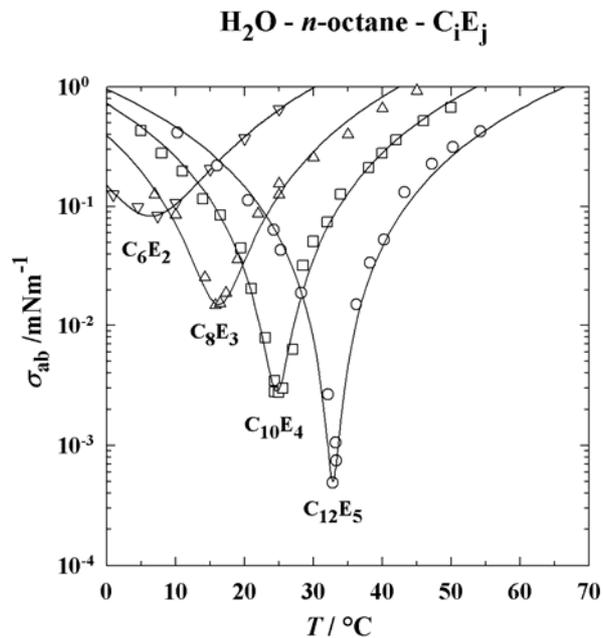


Abbildung 18: Experimentell bestimmte Grenzflächenspannungen einiger ternärer Systeme.

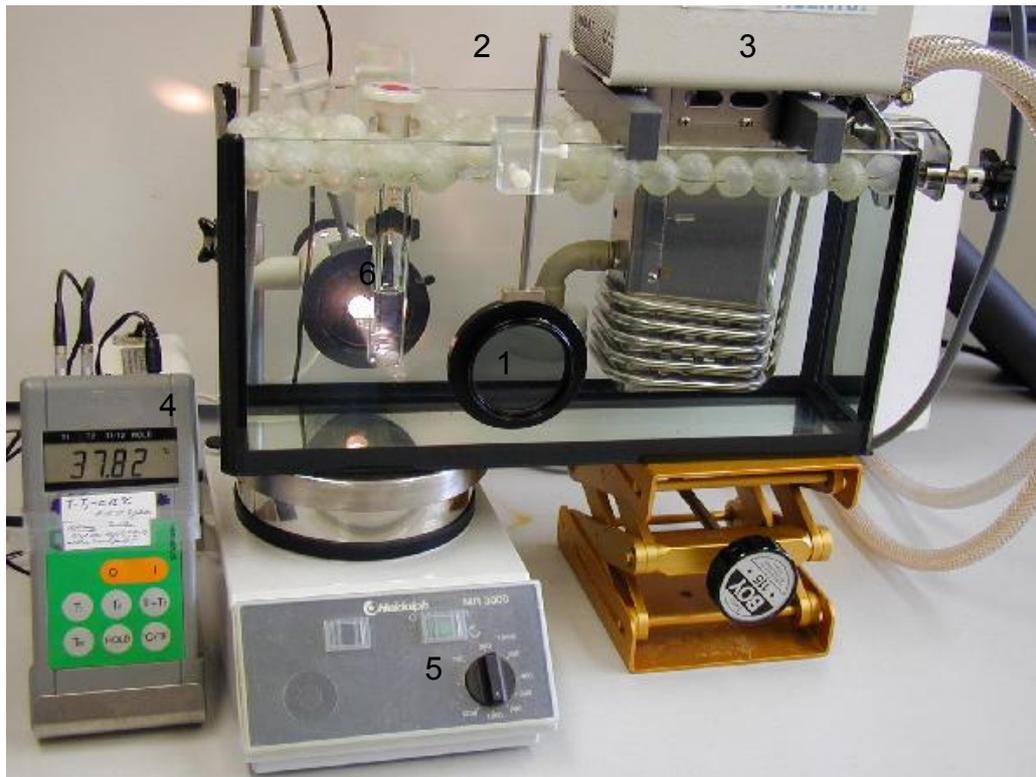
Kennt man die Strukturgröße ξ lässt sich die Grenzflächenspannung der Wasser-Öl-Phasengrenze berechnen. Da in einer Mikroemulsion die thermische Energie ausreicht, um die Phase zu stabilisieren und die Stabilität von der Grenzflächenspannung abhängt, ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$\sigma_{ab} \propto k_B T \tag{14}$$

Die Mikroemulsion ist stabil, wenn die Oberflächenenergie pro Mikroemulsionsdomäne etwa der thermischen Energie entspricht:

$$\sigma_{ab} \cdot \xi^2 \cong k_B T \tag{15}$$

4 Versuchsaufbau



Das verschlossene Probenröhrchen (1) wird in den Halter (2) im Wasserbecken gesteckt. Am Thermostat (3) wird die Temperatur eingestellt, welche über ein digitales Thermometer (4) kontrolliert wird. Mit der Rührplatte (5) wird die Probe homogenisiert. Mit der hinter der Probe angebrachten Lampe (6), kann überprüft werden, ob die Probe noch getrübt ist oder ob alle Phasen klar sind – also die Phasentrennung vollständig ist.

5 Literatur

- [1] T. Sottmann, M. Lade, M. Stolz, R. Schomäker, *Tenside Surf. Det.* 2002, 39, 20.
- [2] T. Sottmann, R. Strey, S.-H. Chen, *J. Chem. Phys.* 1997, 106(15), 6483.
- [3] S. Burauer, T. Sachert, T. Sottmann, R. Strey, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1999, 1, 4299.
- [4] T. Sottmann, *Mikroemulsionen: Eigenschaften von internen Grenzflächen* Dissertation 1997, Cuvillier Verlag Göttingen.
- [5] I. Savic, *Diplomarbeit* 2006, Universität zu Köln.
- [6] M. Kahlweit, R. Strey, G. Busse, *J. Phys. Chem.* 1990, 94, 3881.
- [7] R. Strey, *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics*, 1996, 100 (3), 182.
- [8] *Physikalische Chemie*, Peter W. Atkins.