

132. Kalorimetrische Untersuchungen des Wassereinflusses auf den Lösungsvorgang von Aerosol OT in apolaren Lösungsmitteln

von Heinz Christen, Hans-Friedrich Eicke, Holger Hammerich und Ulrich Strahm

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel,
Klingelbergstrasse 80, CH-4056 Basel

(1. III. 76)

Calorimetric Investigations of the Effect of Water on the Solution Process of Aerosol OT in Apolar Media. – *Summary.* Heats of solution of Aerosol OT in apolar solvents are influenced considerably by already small amounts of water. Calorimetric investigations of the solution process with differently dried surfactant and solvent samples showed the predominating effect on the heats of hydration with regard to the ionic and polar groups of the surfactant. Only if the hydration is finished prior to the process of solution, the latter is endothermic.

An estimation of the various enthalpic contributions demonstrates that the destruction of the coherence of the built-in water within the surfactant is decisive in the latter case. Two models corresponding to definite structures of the liquid crystalline mesophase of the surfactant show very satisfactory agreement with the experimental ΔH -values.

Über kalorimetrische Messungen von Lösungen oberflächenaktiver, mizellbildender Substanzen ist häufig berichtet worden [1–4]. Fast durchwegs handelt es sich um Untersuchungen der Mizellbildungs-Enthalpie bzw. -Entropie in polaren Lösungsmitteln (H_2O). Es existieren unseres Wissens noch keine direkten Messungen der Mizellbildungsenthalpien in apolaren Medien; meist wurde die indirekte Methode über die Temperaturabhängigkeit der Kritischen Mizellkonzentration (cmc), bzw. der Gleichgewichtskonstanten des Assoziationsgleichgewichts verwendet [5]. Dies liegt vermutlich in der Schwierigkeit, trotz sorgfältiger Messungen genügend reproduzierbare kalorimetrische Daten zu erhalten. Da die kritischen Mizellkonzentrationen der meisten anionaktiven Tenside in apolaren Lösungsmitteln etwa eine Zehnerpotenz niedriger liegen als in der wässrigen Phase, ergibt sich eine entsprechend kleinere Wärmetönung bei Messungen im Bereich der cmc. Darüberhinaus ist die cmc im apolaren Lösungsmittel sehr empfindlich gegenüber polaren Verunreinigungen wegen der damit verbundenen Verschiebung zu niedrigeren Einwaagekonzentrationen [6]. Lösungswärmen von Tensiden können daher in apolaren Medien selbst bei Spuren von Wasser ($c \sim 10^{-5}$ mol/l) stark verändert werden.

In der vorliegenden Arbeit wurden diese Wärmetönungen von Na-bis-(2-äthylhexyl)-sulfo-Bernsteinsäure (Aerosol OT, \triangleq AOT) in verschiedenen apolaren Lösungsmitteln (Benzol, Isooctan, Cyclohexan) über einen grossen Konzentrationsbereich bestimmt. Es zeigte sich, dass der Lösungsprozess exotherm oder endotherm verlaufen kann, je nach den Versuchsbedingungen. Ausser Reinheit und Trocknungsgrad des Lösungsmittels ist der Zustand bzw. die Vorbehandlung des Tensids massgebend

für die Wärmetönung des Lösungsvorgangs. Um vergleichbare Messreihen zu erhalten, musste daher ein standardisiertes Reinigungs- und Trocknungsverfahren angewandt werden. Definierte Zugaben von Wasser zum festen Tensid wie auch zum Lösungsmittel haben gezeigt, dass die Wärmetönung praktisch ausschliesslich von der Menge des zugesetzten Wassers abhängt. Hydratationseffekte vor allem der ionischen Gruppe des Tensids (Kation) scheinen ausschlaggebend zu sein. Da sich diese Effekte auch bei bestmöglicher Trocknung nicht vollständig ausschliessen liessen, was vor allem bei der kleinen Tensidkonzentration und der stark hygroskopischen Wirkung getrockneter Tenside naheliegender ist, wurden unterschiedliche Wassermengen im festen Tensid gelöst und anschliessend zu gut getrockneten Lösungsmitteln gegeben. Dadurch wurde der Enthalpiebeitrag der Hydratation des Tensids, welcher häufig in unkontrollierbarer Weise durch das «zusätzliche» Trocknen des Lösungsmittels entsteht, eliminiert. Erst dann verläuft der Auflösungsprozess stets endotherm und erlaubt einige interessante Rückschlüsse auf die Struktur der Mesophase des flüssig-kristallinen wasserenthaltenden Tensids zu ziehen. Insbesondere die Verteilung des Wassers, bzw. seine Kohärenz im Tensid, lässt sich an Hand der Messdaten bestimmen.

Experimentelles. – Substanzen: Aerosol OT (*Fluka*, Buchs, SG) wurde in Äthyläther gelöst und mit Aktivkohle gereinigt. Die Mischung wurde 24 Std. gerührt und anschliessend durch eine D5-Glasfritte filtriert. Das Lösungsmittel wurde abgedampft und das Produkt i.V. über Phosphorpentoxid getrocknet. Neben Proben stark getrockneter AOT's wurden auch solche mit definiertem Wassergehalt hergestellt, indem sie über gesättigten Lösungen von KCl (86% rel. Luftfeuchtigkeit über der Lösung bei 20°), NaNO₂ (65%) sowie CaCl₂ (35%) bis zur Gewichtskonstanz aufbewahrt wurden. Der Wassergehalt wurde gravimetrisch bestimmt. Einen hohen Wassergehalt konnte man praktischer dadurch einstellen, dass man das getrocknete AOT in wenig Wasser löste und i.H.V. bis zu den gewünschten Gewichtsprozenten eindampfte. Die Lösungsmittel Benzol, Cyclohexan und Isooctan (*Fluka*, Buchs, SG) wurden ohne weitere Reinigung verwendet. Cyclohexan und Isooctan wurden über K/Na-Legierung während drei Tagen unter Rückfluss erhitzt. Benzol wurde wegen seines relativ hohen Wassergehaltes über CaH₂ vortrocknet, anschliessend mindestens drei Tage über K/Na-Legierung getrocknet, danach in eine kleinere Kolonne mit Dri-Na (*Baker*, Deventer) destilliert und von dort direkt in die Messzelle eingeleitet. Die Wassergehalte der ungetrockneten sowie der getrockneten Lösungsmittel wurden durch konduktometrische *Karl-Fischer*-Titration [7] bestimmt. Gewichtsprozent: Cyclohexan (ungetrocknet: 0,01%, getrocknet: 0,005%), Isooctan (0,01%, 0,005%), Benzol (0,06%, 0,01%).

Messeinrichtung. In der vorliegenden Arbeit wurde ein anisothermes Präzisionskalorimeter (Wärmeübergangskoeffizient $\kappa < 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) benutzt, das im wesentlichen den Angaben von *Becker* [8] entspricht.

Das Kalorimeter besteht aus Vor- und Hauptthermostat mit dem eigentlichen Messgefäss, beide wurden mit Proportionalreglern und Pt-Widerstandsthermometern gesteuert. Der Hauptthermostat wurde zusätzlich mit Hartschaum HHR (*Voss-Chemikalien*, Basel) in einen Zinkkessel eingeschäumt, so dass nur seine obere Abdeckung unmittelbar mit der Atmosphäre in Kontakt stand. Das Kühlwasser des Vorthermostaten wurde durch ein Reduzierventil auf 0,5 atü konstant gehalten. Seine Temperatur lag ca. 2° unter der des Hauptthermostaten. Messungen am Hauptthermostaten während 24 Std. zeigten, dass die maximalen Temperaturschwankungen $\pm 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}$ der Solltemperatur nicht überschritten. Das Messgefäss, ein verspiegeltes Dewar-Gefäss von 250 ml Inhalt, wurde in ein auf der Innenseite hochglanzpoliertes Chromstahlgefäss ($\varnothing_{\text{innen}} = 90 \text{ mm}$) eingelassen in der Art, dass sich die Oberkannte des Dewar-Gefässes unterhalb des Niveaus der Thermostatenflüssigkeit befand. Als Abdeckung dieser Anordnung wurde ein doppelwandiger thermostatierbarer Messingdeckel verwendet, dessen Unterseite mit einer 5 mm dicken Teflonplatte versehen war, um den Wärmeübergang weitgehend herabzusetzen. Das Dewar-Gefäss wurde vom Boden her mittels einer Spiralfeder gegen den Deckel gedrückt, um einen guten Abschluss gegen die Aussenatmosphäre zu erreichen. Für die Durchmischung hat sich ein Teflon-

propellerrührer mit steilen kurzen Flügeln bewährt. Hierdurch konnten Turbulenzen weitgehend ausgeschaltet werden, was sich in einer sehr geringen Rührwärme zu erkennen gab (< 10 mW). Zusätzlich konnte der 8V Kollektormotor mittels eines Potentiometers in der Rührleistung so verändert werden, dass sich Wärmeübergang und Rührleistung genau kompensierten.

Eine zusätzliche Heizung im eigentlichen Messgefäß (Konstantendraht von 100Ω in Glas eingeschmolzen) diente dazu, das Lösungsmittel rasch auf die Betriebstemperatur zu bringen; hierdurch erübrigte sich eine langwierige Vorthermostatisierung des Lösungsmittels, wodurch die Vorbereitungsdauer wesentlich verkürzt wurde. Zusätzlich konnte die Heizung zur Bestimmung der Wärmekapazität der Messanordnung verwendet werden.

Als Temperaturfühler diente ein Präzisionsthermistor ($3k\Omega$, $\Delta R/\text{°C} = 4\%$, Fa. *Knauer*, Berlin), die Meßspannung betrug max. 0,6 V. Die max. Eigenleistung des Thermistors ($1,2 \cdot 10^{-4}$ W) ist also vernachlässigbar klein. Das verwendete Temperaturmessgerät (Fa. *Knauer*, Berlin) arbeitet nach dem Prinzip der *Wheatstonschen* Brückenschaltung und hat eine max. Empfindlichkeit von $2 \cdot 10^{-2} \text{°C}/100$ Skt. Thermistoren zeigen eine Linearität bis zu 4° pro Vollausschlag, daher konnten auf allen Empfindlichkeitsbereichen einmalige Eichmessungen vorgenommen werden, um nach der Ausschlagmethode arbeiten zu können.

Kalorimetrische Messung. Das Lösungsmittel wurde mit Hilfe des Heizwiderstandes in der Messzelle auf die Temperatur des Thermostaten gebracht oder so lange mit getrocknetem Stickstoff (*Carba*, Basel, 99,99%) überspült, bis die durch den Schreiber aufgezeichnete Gerade bei grösster Empfindlichkeit des Temperaturmessgerätes nur noch eine geringe Steigung aufwies: Das getrocknete AOT wurde aus einem im Deckel befindlichen thermostatisierten Rohr mit Teflonverschluss nach Erreichen der Messtemperatur in das Messgefäß gestossen. Vorversuche hatten die auf diese Weise durchgeführte Thermostatisierung der Proben als völlig ausreichend erwiesen. Das feuchte AOT wurde mit Hilfe von Alu-Schiffchen (*ca.* 2 mg), die auf $25 \pm 0,1^\circ$ thermostatisiert wurden, in die Lösung gegeben.

Auswertung der Messdaten. Der Temperaturverlauf des Auflösungsprozesses der untersuchten AOT-Lösungsmittelproben wurde auf einem Schreiber (*W + W Electronic*, Basel, Typ 1011) aufgezeichnet. Die Geraden der Vor- und Nachperiode wurden jeweils über eine gleiche Zeitspanne wie die Hauptperiode registriert. Da sich die Steigungen dieser Geraden bei kleinsten Konzentrationen unterschieden, konnte das übliche graphische Auswertungsverfahren (Extrapolation der Vorperiode) nicht angewendet werden. Deshalb wurde die nach einer neu entwickelten Methode [9] berechnete Temperaturkurve

$$T(t) = a(t - t_0) + b(1 - e^{-(t-t_0)/\tau}) + T_0$$

den Messkurven mit Hilfe des *Marquardt*-Algorithmus [10] angepasst. T_0 , t_0 sind die Anfangstemperatur bzw. Anfangszeit der Hauptperiode. Die so ermittelten Parameter, a , b und τ ergeben zusammen mit der Steigung c der Vorperiode die Mischungswärmen

$$\Delta H = \text{Konst.} (b + \tau(a - c)) .$$

Die Konstante hängt von der Wärmekapazität der Lösung und von der Rührwärme ab.

Ergebnisse und Diskussion. – Im allgemeinen kann die Wärmetönung ΔH bei der Auflösung einer Substanz in einem Lösungsmittel näherungsweise mit Hilfe der Theorie regulärer Lösungen [11] beschrieben werden. Diese Theorie erlaubt eine Interpretation der Mischungsenthalpie aus molekularer Sicht, indem man ΔH der Änderung der Wechselwirkungsenergie aller in der Lösung vorhandener Molekeln mit ihren nächsten Nachbarn zuschreibt. Für binäre Systeme ergibt sich die bekannte Formel [12]

$$\Delta H = N_L (w_{11} + w_{22} - 2 w_{12}) \frac{N_1 N_2}{N_1 + N_2} \quad (1)$$

worin w_{11} , w_{22} und w_{12} molekulare Paarwechselwirkungsenergien gleichartiger bzw. verschiedener Teilchen und N_1 , N_2 die Molzahlen der Komponenten 1 und 2 bedeuten. Diese Gleichung darf auch auf apolare Tensid-Lösungen angewendet werden, allerdings unter der Voraussetzung, dass die entstehende mizellare Lösung monodispers und genügend verdünnt ist, so dass sich die Mizellen gegenseitig nicht beeinflussen *). Formal kann ΔH aus Gl.(1) in Beiträge der Gitter- bzw. Kohäsionsenergie des festen Tensids (H_T), des Lösungsmittels (H_{LM}) und der Solvatationsenergie H_{solv} der gelösten Mizellen aufgespalten werden gemäss

$$\Delta H = H_T + H_{LM} - H_{solv} \quad (2)$$

Die Auflösung von extrem getrocknetem AOT verläuft im Rahmen der Messgenauigkeit athermisch. Bei verdünnten Lösungen unterhalb der cmc sollte in Gl.(2) ein der Mizellbildungsenthalpie entsprechender Term enthalten sein. Dieser Beitrag wurde früher [13] [14] theoretisch abgeschätzt und ist im Vergleich mit den in dieser Arbeit gemessenen ΔH -Werten vernachlässigbar (~ 2 kcal/mol). Im Prinzip kann er als ein in H_T enthaltener Anteil gedacht werden.

In Gegenwart von Wasser als dritter Komponente muss Gl.(2) durch den Beitrag der Kohäsionsenergie H_W des Wassers vor der Mischung und durch die Solubilisierungswärme H_{solub} in der Lösung erweitert werden, d.h.

$$\Delta H' = H_T + H_W + H_{LM} - H_{solv} - H_{solub} \quad (3)$$

Dabei wurde ein direkter Kontakt des Wassers mit dem Lösungsmittel ausgeschlossen, d.h. es wurde angenommen, dass das gesamte Wasser in der Lösung durch Solubilisierung abgeschirmt ist. H_{solub} kann gemäss

$$H_{solub} = H_{hydrat} + H_W^s \quad (4)$$

in die Hydratationswärme der ionischen und polaren Tensidgruppen aufgespalten werden und in einen Beitrag der Kohäsionsenergie H_W^s des Wassers in der solubilierten Phase, der vor allem bei grösseren solubilierten Wassermengen [13] entscheidend wird. Unter Berücksichtigung von $\Delta H \cong 0$ in Gl.(2) folgt daher

$$\Delta H' = \Delta H_W - H_{hydrat}; (\Delta H_W = H_W - H_W^s). \quad (5)$$

Gl.(5) deutet die Mischungsenthalpie des ternären Systems - Tensid, Wasser und apolares Lösungsmittel - ausschliesslich durch Beiträge des Wassers; einerseits durch Änderung der Kohäsionsenergie, welche bei der durch die Solubilisierung erfolgten Dispergierung auftritt, andererseits durch Hydratation. Je nachdem welcher Term in Gl.(5) überwiegt, verläuft der Lösungsprozess exotherm oder endotherm.

Ein Vergleich der gemessenen integralen Lösungswärmen von AOT in Isooctan (Fig. 1) mit denjenigen in Benzol (Fig. 2) zeigt, dass das Vorzeichen der Wärmetönung in unterschiedlichen Lösungsmitteln entsprechend dem theoretischen Modell wechseln kann. Der Grund liegt darin, dass auch nach sorgfältiger Trocknung schwer zu entscheiden ist, ob der Restwassergehalt im Tensid oder im Lösungsmittel die Lösungswärme stärker beeinflusst. In Fig. 1 sind offenbar die Hydratationswechselwirkungen vorherrschend.

*) Die Monodispersität verdünnter apolarer AOT-Lösungen wurde von verschiedenen Seiten nachgewiesen [13] [17].

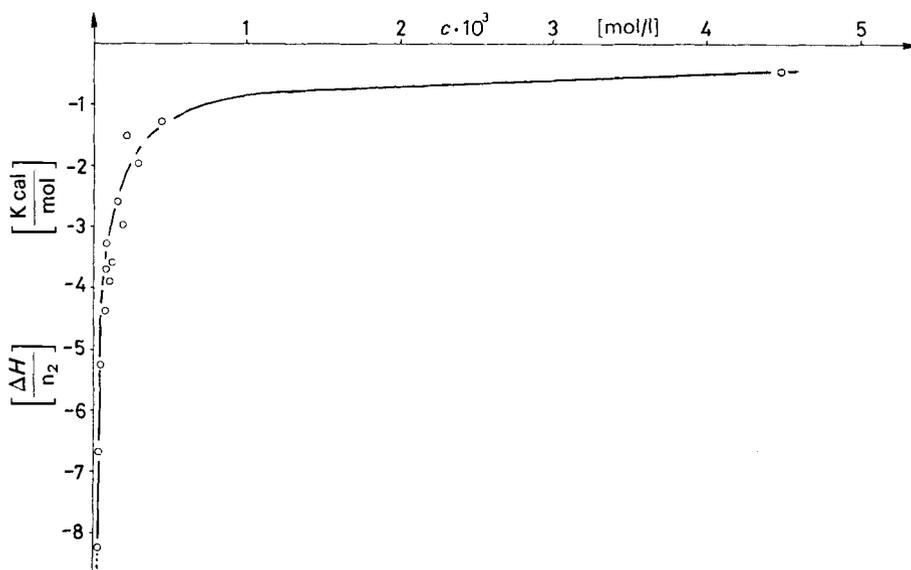


Fig. 1. *Integrale Lösungswärme von getrocknetem Aerosol OT in getrocknetem Isooctan*

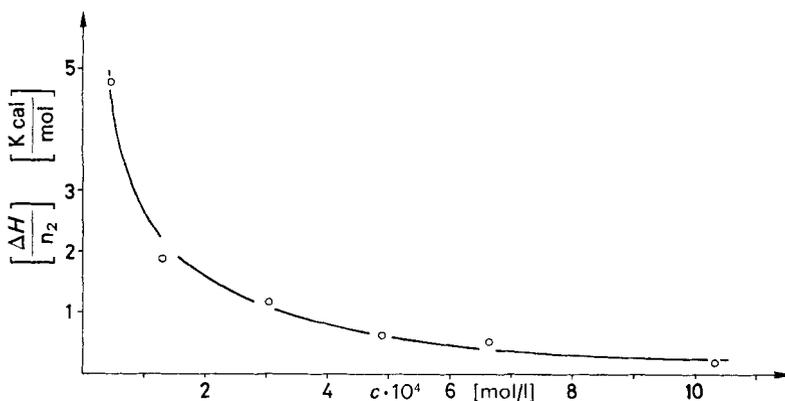


Fig. 2. *Integrale Lösungswärme von getrocknetem Aerosol OT in Benzol*

Wenn das Tensid bereits vor dem Lösen in Gegenwart von Wasser in eine flüssig-kristalline Mesophase [14] überführt wird, ist $H_{\text{hydrat}} \cong 0$ und die Mischungsenthalpie wird endotherm

$$\Delta H' = \Delta H_{\text{W}} \quad (6)$$

In Fig. 3 sind die integralen Lösungswärmen des binären Gemisches AOT/H₂O in Benzol aufgetragen. ΔH ist in allen vier Messkurven positiv und wächst mit zunehmendem Wassergehalt.

Im Sinne der Gl.(1) erhält man eine molekulare Deutung von Gl.(6) mit

$$\Delta H = N_{\text{L}} W_{\text{H}_2\text{O}} \frac{N_1 N_2}{N_1 + N_2}, \quad (7)$$

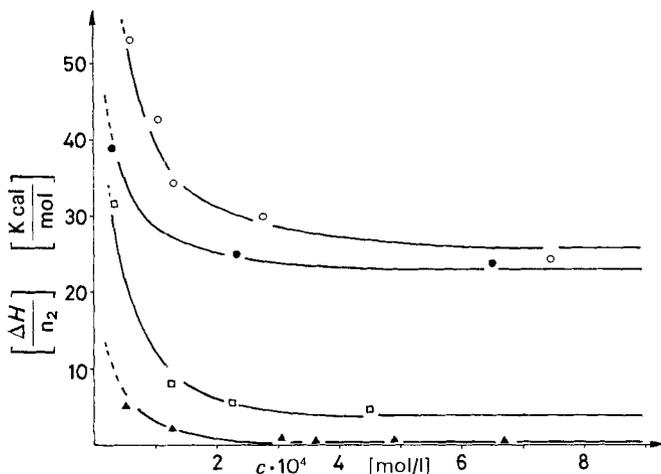


Fig. 3. *Integrale Lösungswärme von Aerosol OT unterschiedlichen Wassergehalts in Benzol*
 (▲) = 0% H₂O; (□) = 4,87% H₂O; (○) = 15,47% H₂O; (●) = 20,6% H₂O

womit ausgedrückt wird, dass sich mit jeder in der Lösung entstehenden Mizelle (Molzahl N_2) die Kohäsionsenergie des dispergierten Wassers um den Betrag W_{H_2O} ändert (N_1 = Molzahl des Lösungsmittels). Für die hier ausschliesslich betrachteten verdünnten Lösungen ($N_2 \ll N_1$), ergibt sich

$$\Delta H = N_L W_{H_2O} N_2. \quad (8)$$

Die Proportionalität zwischen ΔH und N_2 bzw. der Tensidkonzentration c (bei monodispersen mizellaren Lösungen) kommt deutlich in der Auftragung der gemessenen Lösungswärmen in Fig. 4 zum Ausdruck. Die unterschiedlichen Wassergehalte

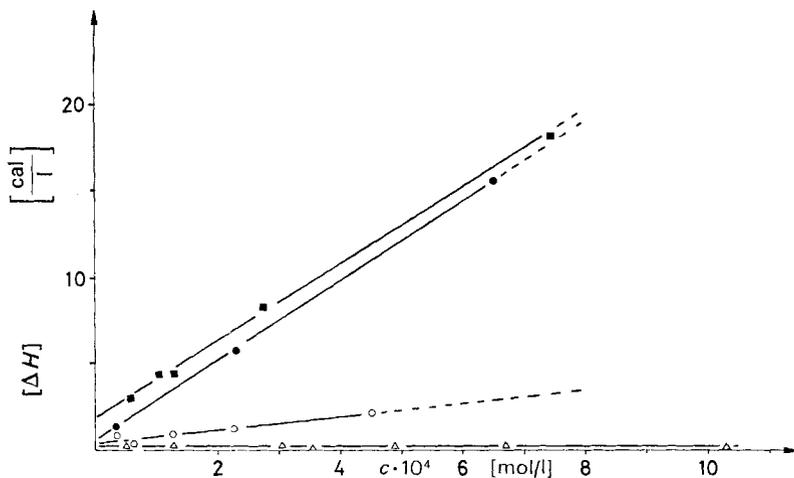


Fig. 4. *Lösungswärme von Aerosol OT unterschiedlichen Wassergehalts in Benzol, normiert auf 1 Liter Lösungsmittel*
 (Δ) = 0% H₂O; (○) = 4,87% H₂O; (■) = 15,47% H₂O; (●) = 20,6% H₂O

entsprechen verschiedenen Steigungen der Geraden. Der Betrag von W_{H_2O} hängt von der Verteilung (Kohärenz) des im flüssig-kristallinen Tensid vorliegenden Wassers ab. Dieser Zusammenhang soll im folgenden an zwei Modellen, die ausgezeichneten Strukturen der Tensidmesophase entsprechen, erläutert werden.

Modell a: Das Röhrenmodell. Fig. 5a zeigt eine schematische Darstellung von AOT in der flüssig-kristallinen Mesophase, welche in Gegenwart kleiner Wassermengen (0–5 mol H_2O pro mol AOT) existiert, wie heute allgemein angenommen wird [14–17]: Das Wasser ist in den polaren Hohlräumen zylinderförmiger Röhren eingebaut, die durch Zusammenschluss der nach innen zeigenden polaren Köpfe der Monomeren

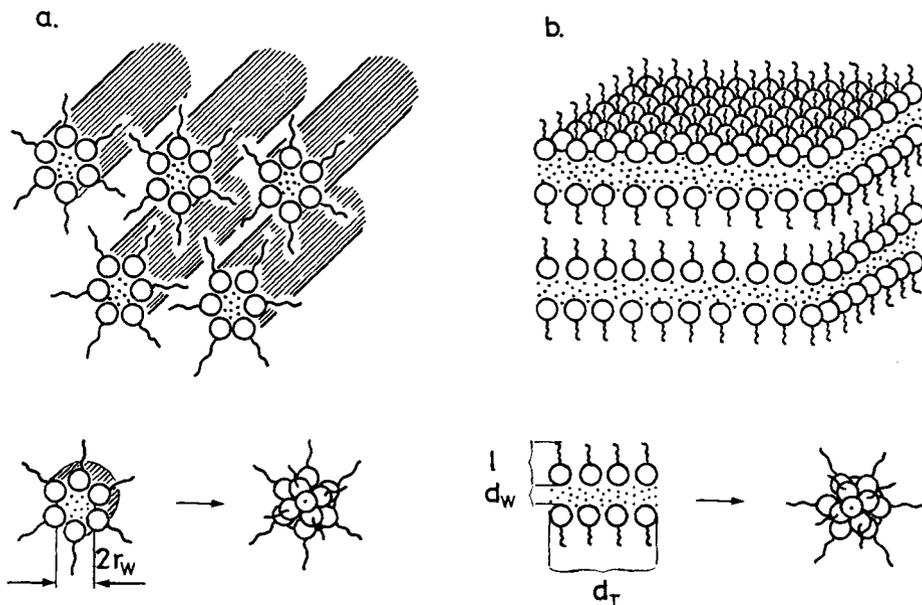


Fig. 5. Modelle der flüssig-kristallinen Mesophase von Aerosol OT in Gegenwart von Wasser

- a) Kleine Wasserkonzentration (Röhrenmodell), $\alpha < 4$
- b) Grössere Wasserkonzentration (lamellares Modell), $\alpha > 4$

gebildet werden. Beim Lösen in apolaren Lösungsmitteln quillt das Tensid durch Aufnahme des Lösungsmittels in die apolaren Zwischenräume. Anschliessend könnten sich die einzelnen Röhren im Lösungsmittel in Form grosser Aggregate lösen, die bei weiterer Verdünnung bis zu mizellaren (kugelförmigen) Einheiten abgebaut werden. Dieser letzte Abbauprozess ist mit einer Veränderung der Kohäsionsenergie des eingeschlossenen Wassers verbunden, da eine Auftrennung der ursprünglichen («ein-dimensionalen») Kohärenz stattfindet. Eine quantitative Aussage über den damit verbundenen Energiebeitrag erhält man aus einer Abschätzung der zur Auftrennung notwendigen «Schnittflächen» der Wasser enthaltenden polaren zylindrischen Hohlräume. Mit Hilfe der Flächenenergiedichte ω_{H_2O} , deren Produkt $\omega_{H_2O} \Delta F$ den pro Schnittfläche ΔF benötigten Energieaufwand (Trennungenergie von H-Brücken) beschreibt, erhält man aus Gl.(8)

$$\Delta H = N_L N_2 \omega_{H_2O} \Delta F. \tag{9}$$

Zur Berechnung von ΔF denke man sich die einzelnen (Wasser enthaltenden) Zylinder bis zu einer Länge h aneinandergereiht und erhält, bei angenommener Additivität der Volumina aus dem totalen Tensidvolumen V_T und Wasservolumen V_W

$$V_W + V_T = \pi(r+l)^2 \cdot h \quad (V_W = \pi r^2 \cdot h) \quad (10)$$

l ist die Dicke des «Tensidmantels» (Länge eines Monomeren) und r der Radius des zylindrischen Wasserkerns, der sich aus Gl.(10) ergibt:

$$r = \frac{1}{V_T} (V_W + \sqrt{V_W^2 + V_W V_T}) \quad (11)$$

Führt man zur Abkürzung das Volumenverhältnis $\beta = V_W/V_T$ ein, und setzt $\Delta F = \pi r^2$, so erhält man aus Gl.(9)

$$\Delta H = N_L N_2 \omega_{H_2O} 2\pi l^2 (\beta^2 + \beta \sqrt{\beta^2 + \beta} + \beta/2). \quad (12)$$

Mit wachsendem β überwiegen die quadratischen Terme im Klammerausdruck der Gl.(12). Anstelle von β kann man einen der Messung leichter zugänglichen Hydrationsgrad α einführen gemäss Gl.(13)

$$\beta = \frac{V_W}{V_T} = \frac{N_1}{N_2 n} \frac{\bar{v}_W}{\bar{v}_T} = \alpha \frac{\bar{v}_W}{\bar{v}_T} \quad (13)$$

welcher die Zahl der Wassermolekeln pro Tensidmonomer angibt. (n = Assoziationsgrad der Mizellen, \bar{v}_T bzw. \bar{v}_W = partielle Molvolumina des Tensids bzw. des Wassers.)

Modell b: Das lamellare Modell. Wenn das Tensid im festen Zustand grössere Mengen Wasser aufnimmt, kann AOT auch eine lamellare ebene Struktur ausbilden [14–17]. In Fig. 5 b ist schematisch die «Sandwich-Struktur» der Tensid- und Wasserschichten darstellt. Man kann sich diese Struktur aus dem oben diskutierten «Zylinder»-Modell dadurch entstanden denken, dass das Tensid mit steigendem Wassergehalt und zunehmender Quellung seitlich verzweigt bzw. membranartig vernetzt. Oberhalb einer bestimmten Wassermenge erscheint die Struktur lamellar. Im folgenden soll der beim Lösen des Tensids stattfindende Strukturabbau untersucht werden, wiederum im Hinblick auf die Änderung der zweidimensionalen Kohärenz des in den Schichten eingebauten Wassers.

Die in Gl.(9) erwähnte Trennfläche ΔF schätzt man dadurch ab, dass man sich die pro entstehender Mizelle benötigte Tensid- und Wassermenge aus dem Festkörper herausgeschnitten denkt (s. Fig. 5b), z.B. in Form eines Würfels. ΔF kann dabei durch die Dicke d_W der Wasserschichten und die Kantenlänge der Würfel d_T ausgedrückt werden: $\Delta F = 2 d_T d_W$. Die Abschätzung von d_T und d_W wird erleichtert, wenn man annimmt, dass die einzelnen übereinanderliegenden Lamellenflächen zu einer einzigen «Sandwich»-artigen Lamelle der Fläche F ausgebreitet sind. Dann gilt

$$V_T = 2 l F; V_W = d_W F \text{ d.h. } d_W = 2 l \frac{V_W}{V_T} \quad (14)$$

Für d_T gilt die Beziehung

$$d_T = \sqrt{F/N_2 N_L} = \sqrt{\frac{V_T}{2 l N_2 N_L}}$$

Daraus folgt mit Hilfe von Gl.(9)

$$\Delta H = N_L N_2 \omega_{H_2O} 2\beta \sqrt{2ln \bar{v}_T / N_L} \quad (15)$$

In Gl.(15) ist im Gegensatz zur entsprechenden Gl.(12) ΔH proportional zu β bzw. zum Wassergehalt α .

Von besonderem Interesse ist ein quantitativer Vergleich der ΔH -Werte aus den beiden vorgeschlagenen Modellen. Durch Gleichsetzen von Gl.(12) und (15) erhält man denjenigen Wassergehalt (β_0 bzw. α_0), für den beide Modelle gleichwertig sind:

$$\beta_0 + \sqrt{\beta_0^2 + \beta_0} = \sqrt{\frac{2n \bar{v}_T}{N_L \pi^2 l^3}} - 1/2 = a, \quad \beta_0 = \frac{a^2}{2a + 1} \quad (16)$$

Durch Wahl von $l = 12 \text{ \AA}$, $\bar{v}_T \cong 444 \text{ ml/mol}$ und $n = 15$ folgt für $\alpha_0 = \beta_0 444/18 = 4,2$. Für $\beta < \beta_0$ verläuft ΔH entsprechend Gl.(12) unterhalb, für $\beta > \beta_0$ oberhalb der Geraden, die sich aus Gl.(15) ergibt. Ein Vergleich mit den experimentellen Daten (Fig. 6) zeigt, dass unterhalb $\alpha \sim 4$ der in Gl.(12) geforderte parabelförmige Anstieg von $\Delta H/n_2$ tatsächlich vorliegen kann, im oberen Bereich ($\alpha > 3$) ist die Steigung

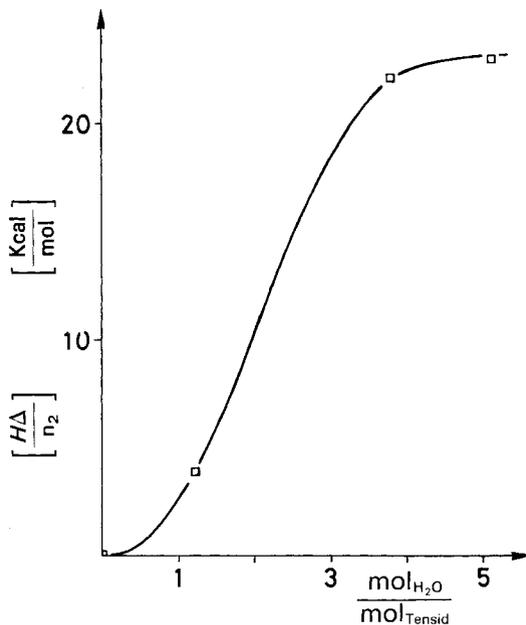


Fig. 6. *Integrale Lösungswärme von Aerosol OT in Funktion des Wassergehalts* (Lösungsmittel: Benzol)

der Kurve geringer verglichen mit der Geraden. Dieser Befund könnte auf eine bisher nicht berücksichtigte Vergrößerung des Assoziationsgrades n zurückzuführen sein. Setzt man in Gl. (15) $N_2 = n_2/n$ ein, dann ergibt sich

$$\frac{\Delta H}{n_2} = \text{const. } \beta / \sqrt{n},$$

d.h., der gefundene Abfall von $\Delta H/n_2$ mit wachsendem n kann befriedigend beschrieben werden.

Die in Gl.(9) eingeführte Flächenenergiedichte $\omega_{\text{H}_2\text{O}}$ ist der einzige freie Parameter des vorliegenden Modells, der der Messung nicht direkt zugänglich ist. Die Grössenordnung von $\omega_{\text{H}_2\text{O}}$ kann leicht abgeschätzt werden. Die Verdampfungswärme des Wassers lässt sich auf eine Flächenenergiedichte umrechnen, beispielsweise indem man sich eine Trennfläche F im Wasservolumen V als mono-molekulare (herausgeschnittene) Wasserschicht denkt, deren Verdampfungswärme $H = \omega_{\text{H}_2\text{O}} F$ gesetzt werden kann. Dies ergibt den Wert $\omega_{\text{H}_2\text{O}} = 539 \text{ cal/cm}^3 \cdot 3,12 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ cal/cm}^2$. Eine weitere unabhängige, allerdings nur angenäherte Abschätzung, liefert die Überlegung, dass mit dem Trennschnitt im Mittel zwei H-Brücken pro Wassermolekel getrennt werden dürften. Mit einer Bindungsenergie von etwa 5 kcal/mol H-Brücken und der mittleren Fläche einer H_2O -Molekel von $(\bar{v}_W/N_L)^{2/3}$ erhält man $\omega_{\text{H}_2\text{O}} \cong 2 \cdot 5 \text{ kcal}/(N_L \cdot 10\text{Å}^2) \cong 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ cal/cm}^2$. Wenn man mit Hilfe der Gl. (15) $\omega_{\text{H}_2\text{O}}$ aus den Messdaten (Fig. 6) bestimmt, erhält man den Wert $\omega_{\text{H}_2\text{O}} \cong 2 \cdot 10^{-5} \text{ cal/cm}^2$. Dieser Vergleich zeigt, dass man durchaus die ganze Mischungsenthalpie des Auflösungsprozesses allein an Hand einfacher Modellvorstellungen über die Auflösung der Kohärenz des im Festkörper eingebauten Wassers verstehen kann.

Die Autoren danken dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* für finanzielle Unterstützung der vorliegenden Arbeit, die Teil des Projekts 2.314/0.75 ist. Weiterhin danken sie der *Ciba-Geigy AG* Basel für die Durchführung der Wasserbestimmung nach *Karl Fischer*.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. D. Goddard, C. A. J. Hoeve & G. C. Benson, *J. phys. Chemistry* *61*, 593 (1957); P. White & G. C. Benson, *J. Colloid Sci.* *13*, 584 (1958); *Trans. Farad. Soc.* *55*, 1025 (1959).
- [2] J. H. Clint & T. Walker, *Trans. Farad. Soc. I* *71*, 946 (1975).
- [3] K. Kon-no & A. Kitahara, *J. Colloid Interface Sci.* *35*, 409 (1971).
- [4] K. Shinoda, T. Nakagaera, B. Tamamushi & T. Isenura, *Colloidal Surfactants*, Academic Press, New York and London 1963.
- [5] A. S. Kertes, *Physical Chemistry of Aggregation and Micellization; Surface and Colloid Science*, Vol. 8, Wiley, New York in press.
- [6] H. F. Eicke, *J. Colloid Interface Sci.* *52*, 65 (1975).
- [7] D. M. Smith, W. M. D. Bryant & J. Mitchell, jr., *J. Amer. chem. Soc.* *61*, 2407 (1939).
- [8] F. Becker, *Chem.-Ing.-Techn.* *41*, 1060 (1969).
- [9] H. Christen & H. F. Eicke, in Vorbereitung.
- [10] D. W. Marquardt, *J. soc. Ind. appl. Math.* *11*, 431 (1963).
- [11] J. H. Hildebrand, *J. Amer. chem. Soc.* *51*, 66 (1929).
- [12] K. F. Herzfeld & W. Heitler, *Z. Elektrochem.* *31*, 536 (1925).
- [13] H. F. Eicke & H. Christen, *J. Colloid Interface Sci.* *46*, 417 (1974).
- [14] H. F. Eicke & H. Christen, *J. Colloid Interface Sci.* *48*, 281 (1974).
- [15] F. W. Menger, J. A. Donohue & R. T. Williams, *J. Amer. chem. Soc.* *95*, 286 (1973).
- [16] P. Ekwall, L. Mandel & K. Fontell, *J. Colloid Interface Sci.* *33*, 215 (1970).
- [17] P. Ekwall, J. Danielsson & P. Stenius, *Surface Chemistry and Colloids*, p. 97, MTP International Review of Science, Vol. 7, Butterworth & Co., London 1972.
- [18] G. H. Brown, J. W. Doane & V. D. Neff, *A Review of the Structure and Physical Properties of Liquid Crystals*, Butterworth & Co., London 1971.
- [19] P. A. Winsor, *Chem. Rev.* *68*, 1 (1968).