

Untersuchungen über die emulgierende Wirkung von Natriumcholeat

Von

Miss **Meera Sharma, M. K. Sharma und S. P. Jain**

Chemistry Department, Agra College, Agra, Indien

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 22. Februar 1977)

Studies on the Emulsifying Action of Sodium Choleate

Toluene-in-water emulsions were prepared using sodium choleate as emulgent. The microscopic data revealed the systems flocculating at appreciable rate on ageing and with electrolyte content. Half lives of the dispersions for different concentration of flocculants were determined. The electrophoretic results and the calculated energy data showed the emulsion with high degree of stability. The reversible flocculation occurring in secondary minima is thus concluded. Adsorption constants and free energy of adsorption etc. at isoelectric point were calculated.

Einleitung

Die oberflächenaktive Wirkung gallensaurer Salze ist schon seit langem bekannt. *Ekwall*¹ hat die Lösungseigenschaften dieser Substanzen untersucht. Vor kurzem hat *Fontell*² das micellare und solubilisierende Verhalten wäßriger Lösungen der Natriumsalze von Gallensäuren untersucht. Jedoch erfolgte keine umfassende Untersuchung über das Emulgierverhalten dieser Substanzen³. In der vorliegenden Arbeit wird die Stabilität von durch Natriumcholeat stabilisierten Öl in Wasser-Emulsionen quantitativ nach der *DLVO*-Theorie⁴ untersucht.

Material und Verfahren

Das als Emulgens verwendete Natriumcholeat (Sigma, USA), die anorganischen Salze (B.D.H., AnalaR), und das Toluol (B.D.H., AnalaR) wurden ohne weitere Reinigung verwendet. Es wurde doppelt dest. Wasser verwendet. Als flocculierende Mittel dienten anorganische Salze, und

zwar die Nitrate von Kalium, Barium, Blei, Uranyl, Chrom, Lanthan, Thor und Zirkon.

Die Emulsionen wurden hergestellt, indem man 5% Toluol in 0,1proz. wäßr. 0,01M-KCl dispergierte.

Die Dispersion wurde 10 Min. von Hand geschüttelt und anschließend fünfmal durch einen Homogenisator aus nichtrostendem Stahl geleitet. Hierdurch erhielt man eine Emulsion mit fast gleichförmigen Teilchen, deren durchschnittlicher Radius etwa 1 μm betrug.

Messungen der Mobilität der Globula wurden unter Verwendung eines Mikroelektrophoreseapparates (mit einer in vertikale Stellung gebrachten rechteckigen Zelle) durch Verdünnen der frischen Emulsion mit Elektrolytlösung durchgeführt. Die elektrophoretische Mobilität (U) wurde aus v/x berechnet, worin v die mittlere Geschwindigkeit von zumindest zehn Teilchen und x die Feldstärke ist. Die Berechnungen des zeta-Potentials aus Mobilitätsdaten erfolgte unter Verwendung des Faktors 4 in der *Helmholtz*-Gleichung, die für unser System anwendbar ist ($\kappa a \geq 100$).

Die Koagulierung der Emulsion durch unterschiedliche Konzentrationen verschiedener Elektrolyte wurde beobachtet, indem man die Anzahl individueller Öltröpfchen haemocytometrisch nach verschiedenen Zeitintervallen unter Verwendung eines verbesserten doppelten Neubauer-Modells zählte. Die Zählungen wurden in 16 Quadraten eines kalibrierten Graticulums, das in das Ocular eingepaßt war (wobei jedes Quadrat einem Volumen von $9,0 \times 10^{-8}$ ml entsprach) unter Verwendung einer von Hand betriebenen schreibenden Zählvorrichtung unter einem Olympus-Mikroskop (15×40) vorgenommen.

Theoretisches

In dem System der *DLVO*-Theorie ist die Energie der Wechselwirkung zwischen zwei dispergierten Tröpfchen gegeben durch

$$V = V_R + V_A \quad (1)$$

Die Abstoßungskraft (V_R) wurde unter Verwendung der nachstehenden Näherungsgleichung (2) von *Derjaguin* und *Kussakov*⁵ berechnet:

$$V_R = \frac{\varepsilon a \psi_0^2}{2} \ln(1 + e^{-\kappa H}) \quad (2)$$

Die Anziehungskraft (V_A) wurde nach Anwendung der von *Schenkel* und *Kitchener*⁶ angegebenen Korrekturen berechnet:

$$V_A = -\frac{A a}{12 H} \left\{ \frac{\lambda}{\lambda + 3,54 H \pi} \right\} \quad \text{gilt für } H < 150 \text{ \AA} \quad (3)$$

$$V_A = -\frac{A a}{\pi} \left\{ \frac{2,45 \lambda}{120 H^2} - \frac{\lambda^2}{1045 H^3} + \frac{\lambda^3}{5,62 \cdot 10^4 H^4} \right\} \quad \text{gilt für } H > 150 \text{ \AA} \quad (4)$$

Bei dem isoelektrischen Punkt sind die Adsorptionskonstanten durch nachstehende einfache Gleichung⁷ verbunden:

$$\frac{4}{C} = \frac{4\pi v e N_1 K_2}{\kappa \varepsilon \psi_{0\delta}} - K_2 \quad (5)$$

$$\left. \left\{ \frac{d\psi_{0\delta}}{d \ln C} \right\} \right|_{\psi_{0\delta} = 0} = \left(\frac{\kappa \varepsilon \psi_{0\delta}}{4\pi e v N_1} - 1 \right) \psi_{0\delta}, \quad (6)$$

worin C = Elektrolytkonzentration bei dem Nullpunkt der Ladung (hier als Flockungskonzentration bezeichnet), v = Valenz der Gegenionen und N_1 = Anzahl der im cm^2 vorhandenen Bindungsstellen.

Die Adsorptionskonstanten K_1 und K_2 werden unter Anwendung nachstehender Gleichungen^{8, 9} (7) und (8) berechnet:

$$K_1 = N_1 K_2 e v \quad (7)$$

$$K_2 = \exp\left(\frac{-\Delta G}{kT}\right) / 55,6 \quad (8)$$

worin $-\Delta G$ die elektrochemische freie Energie der Adsorption per Molekül ist und in nachstehender Form geschrieben werden kann:

$$-\Delta G = kT (\ln K_2 + \ln 55,6) \quad (9)$$

Ergebnisse und Diskussion

a) Das zeta-Potential

Die frisch verdünnte Emulsion wies das zeta-Potential $-111,45$ mV auf; die Werte nahmen mit jedem Zusatz von Flockungssalz ab. Das zeta-Potential nahm bei K^+ - und Ba^{++} -Ionen langsam ab und mit drei- und vierwertigen Ionen wurde Ladungsumkehr beobachtet. Trägt man die Werte des zeta-Potentials gegen den log der Konzentration der Flockungsmittel auf, ergibt sich als Reihenfolge der relativen Wirksamkeit anorganischer Salze als Flockungsmittel für das System: $\text{Th}^{+4} > \text{Zr}^{+4} > \text{La}^{+3} > \text{Cr}^{+3} > \text{UO}_2^{+2} > \text{Pb}^{+2} > \text{Ba}^{+2} > \text{K}^+$ (vgl. Tab. 2). Die Ausflockungskonzentrationen betragen für Th^{+4} $1,5 \times 10^{-5} M$, Zr^{+4} $3,16 \times 10^{-5} M$, La^{+3} $7,5 \times 10^{-5} M$ und Cr^{+3} $2,24 \times 10^{-4} M$. Bei weiterer Zugabe der Salze wurden die Emulsionen stabilisiert und für höhere Konzentrationen von drei- und vierwertigen Salzen wurden zeta-Potentiale von etwa $+50$ bis $+100$ mV gefunden.

Tabelle 1. Halbe Lebensdauer der Emulsion

Flockungs- mittel, Mol/l	Halbe Lebensdauer, Minuten							
	K ⁺	Ba ⁺²	Pb ⁺²	UO ₂ ⁺²	Cr ⁺³	La ⁺³	Th ⁺⁴	Zr ⁺⁴
5 × 10 ⁻⁶	—	—	—	—	155	142	115	120
1 × 10 ⁻⁵	—	—	—	—	85	68	52	72
5 × 10 ⁻⁵	—	165	134	102	35	35	23	45
1 × 10 ⁻⁴	150	137	72	44	23	17	flockt aus	flockt aus
5 × 10 ⁻⁴	125	114	45	28	flockt aus	flockt aus	flockt aus	flockt aus
1 × 10 ⁻³	97	95	29	15	—	—	—	—
5 × 10 ⁻³	76	65	flockt aus	flockt aus	—	—	—	—

Tabelle 2. Zetapotential, Energiemaximum und Tiefe des sekundären Minimums der Emulsion für verschiedene Elektrolyte

Elektrolyt- konz., Mol/l	$\chi \times 10^{-6}$	Zeta- potential, mV	V_{\max} kT	Partikel- abstand bei $V = 0$	Tiefe des sekund. Energie- minimums, kT
KNO₃					
0,00	3,245	— 111,45	7012	—	—
5 × 10 ⁻⁶	3,245	— 113,12	7253	—	—
1 × 10 ⁻⁵	3,245	— 106,15	6261	—	—
5 × 10 ⁻⁵	3,253	— 96,40	5000	—	—
1 × 10 ⁻⁴	3,261	— 91,92	4420	185—190	3,0
5 × 10 ⁻⁴	3,326	— 86,49	3800	170—175	4,5
1 × 10 ⁻³	3,403	— 83,33	3429	165—170	7,0
5 × 10 ⁻³	3,975	— 81,35	3300	150—155	14,0
Ba(NO₃)₂					
5 × 10 ⁻⁶	3,245	— 113,02	7300	220—225	2,5
1 × 10 ⁻⁵	3,249	— 102,26	5732	200—205	4,0
1 × 10 ⁻⁴	3,294	— 83,69	3560	170—175	6,0
5 × 10 ⁻⁴	3,479	— 70,29	2279	140—145	10,5
1 × 10 ⁻³	3,700	— 62,37	1648	115—120	18,0
5 × 10 ⁻³	5,133	— 47,25	597	75—80	26,5
1 × 10 ⁻²	6,489	— 37,65	121	—	28,0
Pb(NO₃)₂					
5 × 10 ⁻⁶	3,245	— 115,69	7638	—	—
1 × 10 ⁻⁵	3,249	— 107,98	7984	—	—

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Elektrolyt- konz., Mol/l	$\chi \times 10^{-6}$	Zeta- potential- mV	V_{\max} $k T$	Partikel- abstand bei $V = 0$	Tiefe des sekund. Energie- minimums, $k T$
5×10^{-5}	3,268	— 72,75	2533	165—170	8,5
1×10^{-4}	3,294	— 53,01	1753	130—135	11,5
1×10^{-3}	3,700	— 26,78	50	80—85	25,0
5×10^{-3}	5,133	— 18,25	—	—	26,5
1×10^{-2}	6,489	— 15,45	—	—	27,5
UO₂(NO₃)₂					
5×10^{-6}	3,245	— 90,77	4289	185—190	2,5
1×10^{-5}	3,249	— 76,62	2865	170—175	5,0
5×10^{-5}	3,268	— 55,87	1285	135—140	10,5
1×10^{-4}	3,294	— 50,29	950	115—120	11,5
5×10^{-4}	3,479	— 29,47	126	100—105	23,0
1×10^{-3}	3,700	— 18,88	—	—	26,0
Cr(NO₃)₃					
1×10^{-6}	3,245	— 80,33	3200	180—185	4,5
5×10^{-6}	3,249	— 67,81	2133	170—175	7,0
1×10^{-5}	3,255	— 61,25	1647	155—160	8,5
1×10^{-4}	3,342	— 28,64	114	105—110	21,0
5×10^{-4}	3,700	+ 26,75	49	85—90	23,5
La(NO₃)₃					
1×10^{-6}	3,245	— 99,33	5350	—	—
5×10^{-6}	3,249	— 87,29	3900	185—190	6,0
5×10^{-5}	3,294	— 34,15	280	110—115	17,5
1×10^{-4}	3,342	+ 30,42	160	100—105	20,5
5×10^{-4}	3,700	+ 54,55	1145	120—125	15,5
Zr(NO₃)₄					
1×10^{-6}	3,245	— 105,35	6149	—	—
5×10^{-6}	3,251	— 96,25	5044	195—200	3,0
1×10^{-5}	3,261	— 85,62	3700	180—185	4,0
5×10^{-5}	3,325	+ 33,63	250	110—115	18,0
1×10^{-4}	3,404	+ 44,65	617	120—125	14,0
5×10^{-4}	3,975	+ 65,33	1800	110—115	16,0
Th(NO₃)₄					
1×10^{-6}	3,245	— 102,16	5720	200—205	3,0
5×10^{-6}	3,251	— 89,39	4120	170—175	4,0
1×10^{-5}	3,261	— 55,01	1226	135—140	9,0
5×10^{-5}	3,325	+ 41,25	500	110—115	14,0
1×10^{-4}	3,404	+ 56,67	1143	130—135	10,5
5×10^{-4}	3,975	+ 84,28	3420	130—135	13,5

b) Halbwertszeiten

Die anfängliche Teilchenkonzentration in der Emulsion wurde mikroskopisch zu $23,5 \times 10^7$ Tröpfchen/ml bestimmt. Die Teilchenzahl nahm rasch bis 60 Min. nach Herstellung der Emulsion ab und erreichte dann einen konstanten Wert. Die frische Emulsion wies eine Halbwertszeit von etwa 175 Min. auf. Jeder Salzzusatz führte zu einer Abnahme der Halbwertszeit der Emulsion, sofern nicht die Werte für das zeta-Potential sehr niedrig waren (sogar < -15 mV). Emulsionen mit so niedrigen Werten des zeta-Potentials wurden sofort nach Zugabe des Flockungssalzes ausgeflockt. Die Halbwertszeiten der Emulsion sind in Tab. 1 aufgeführt. Nach der Ladungsumkehr flockten jedoch die Emulsionen aus, auch bei sehr hohem zeta-Potential.

Tabelle 3. Bindungsparameter

Kation des Elektrolyten	Flockungskonzentration	K_1	K_2	$N_1 \times 10^{-12}$ Gruppen pro cm^2	ΔG , kcal/Mol	$\sigma_s \times 10^{-3}$ C/Mol
Cr ⁺³	$2,24 \times 10^{-4}$	$6,00 \times 10^7$	$2,88 \times 10^3$	14,49	6,90	8,16
La ⁺³	$7,5 \times 10^{-5}$	$19,94 \times 10^7$	$11,9 \times 10^3$	11,64	7,71	7,90
Zr ⁺⁴	$3,16 \times 10^{-5}$	$109,13 \times 10^7$	$10,91 \times 10^4$	5,21	8,95	7,75
Th ⁺⁴	$1,5 \times 10^{-5}$	$127,23 \times 10^7$	$9,66 \times 10^4$	6,86	8,92	7,79

c) Wechselwirkungsenergie und Emulsionsstabilität

Werden an der Oberfläche eines Tröpfchens der Emulsion die Ionen entgegengesetzter Ladung stark adsorbiert, so wirkt das beschichtete Tröpfchen als lyophobes Kolloid. In der vorliegenden Arbeit wurde das Auftreten von reversibler Flockung beobachtet und durch die hohe Energie Tausender kT und ein flaches Minimum von etwa $5-25 kT$ bei Teilchenabständen von $100-200 \text{ \AA}$ bewiesen. Die reversible Flockung in dem System wurde ferner durch die mikroskopische Untersuchung der aggregierten Emulsion nach deren mechanischer Redispersierung bestätigt, wobei gefunden wurde, daß die Teilchen entflockt waren. Einzelheiten der Elektrolytkonzentrationen, ihrer entsprechenden zeta-Potentiale, der Debye-Hückel-Parameter, der Energiemaxima und der Tiefen der sekundären Minima sind in Tab. 2 aufgeführt.

d) Die Bindungsparameter

Aus den Gradienten der zeta-Potential vs. $\log C$ -Kurven beim isoelektrischen Punkt wurden die verschiedenen Bindungsparameter berechnet, wie die Adsorptionskonstanten K_1 und K_2 , die Anzahl der vor-

handenen Bindungsstellen N_1 , die freie Energie der Adsorption — ΔG , die Fläche je Molekül A , sowie die Dichte in der Stern-Schicht der dreiwertigen Cr^{+3} - und La^{+3} - und der vierwertigen Zr^{+4} - und Th^{+4} -Ionen σ_s , die eine Umkehr des Vorzeichens des zeta-Potentials herbeiführen können. Die wesentlichen Daten sind in Tab. 3 aufgeführt.

Literatur

- ¹ *P. Ekwall*, Biochim. Biophys. Acta **176**, 836 (1969); J. Colloid Sci. **9**, 66 (1954).
- ² *K. Fontell*, Kolloid Z. **244**, 246, 253 (1971); **246**, 614, 710 (1971); **250**, 333, 825 (1971).
- ³ *O. P. Borkumm*, *Z. N. Makina* und *N. N. Tsikurina*, Kolloid Z. **232**, 831 (1970).
- ⁴ *E. J. W. Verwey* und *J. Th. G. Overbeek*, Theory of stability of lyophobic colloids. Elsevier Publishing Co. 1948.
- ⁵ *B. Derjaguin* und *M. Kussakov*, Acta Phys. Chim. URSS **10**, 25, 153 (1939).
- ⁶ *J. N. Schenkel* und *J. A. Kitchener*, Trans. Faraday Soc. **56**, 161 (1960).
- ⁷ *S. N. Srivastava*, J. Indian Chem. Soc. **41**, 203 (1964).
- ⁸ *R. H. Ottewill* und *A. Watanabe*, Kolloid Z. **170**, 33, 132 (1960); **171**, 37 (1960).
- ⁹ *D. J. Wilkins*, J. Theoret. Biol. **2**, 173 (1962).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Dr. S. P. Jain
Chemistry Department
Agra College
29/46 Raja Mandi
Agra 2
Indien