

Kurze Mitteilung

Phasenumwandlung in mizellaren Lösungen von ionogenen Tensiden und Metallionen

J. Spurny und H.-H. Kohler

Institut für Physikalische und Makromolekulare Chemie, Universität Regensburg,
D-8400 Regensburg, Bundesrepublik Deutschland

Phase Transition in Micellar Solutions of Ionogen Tensides and Metal Ions (Short Commun.)

Summary. The time course of the phase transition in the system Th^{4+} /dodecylsulfate/ HClO_4 has been measured by kinetic photometry. In micellar solutions initially formed solid particles are slowly dissolved by solubilisation.

Keywords. Surfactants; Micelles.

Die Phasenumwandlung wird durch Bildung der Keime der festen Phase innerhalb der übersättigten Mutterphase eingeleitet. Sie entstehen durch homogene Reaktion zwischen Tensid- und Metallionen und werden als kleinste Körper der neuen Phase definiert [1]. Die kleinsten Körper wachsen durch Anlagerung von weiteren Molekülen an ihrer Oberfläche zu größeren Aggregaten mit definierter Kristallstruktur. In mizellaren Lösungen ist allerdings der Wachstumprozeß durch gleichzeitige Solubilisation der Kristalle gestört, so daß der zeitliche Verlauf der Phasenumwandlung im wesentlichen durch die relativen Geschwindigkeiten dieser beiden konkurrierenden Vorgänge bestimmt wird.

Wir haben den zeitlichen Verlauf der Phasenumwandlung in dem System Th^{4+} /Dodecylsulfat/ HClO_4 verfolgt. Dodecylsulfat reagiert mit Thorium zum schwerlöslichen Salz, welches sich in verdünnten Lösungen von Perchlorsäure in kolloidaler Form ausscheidet. Dabei bilden sich Suspensionen mit hoher Stabilität und Monodispersität.

Bei den Versuchen haben wir die kinetische Photometrie eingesetzt [2, 3]. Sie basiert auf die Vermessung der Trübungsintensität kolloidaler Suspensionen als Funktion der Zeit. Als Meßindikator benutzten wir den ICS-Analyzer II (Beckman) mit Mikroprozessor zur schnellen Bearbeitung des Streulichtsignals S . Zur Aufnahme der Zeitkurven bedienten wir uns des X-Y-Schreibers Linseis 181-00.

Die Versuche wurden nach einem Standardverfahren durchgeführt. In eine spezielle Küvette wurde 1 ml der Tensidlösung abpipettiert. Die Küvette wurde in die Meßzelle des Analyzers eingeführt und die Lösung auf die erwünschte Temperatur temperiert. Nach einer kurzen Anlaufzeit wurde die

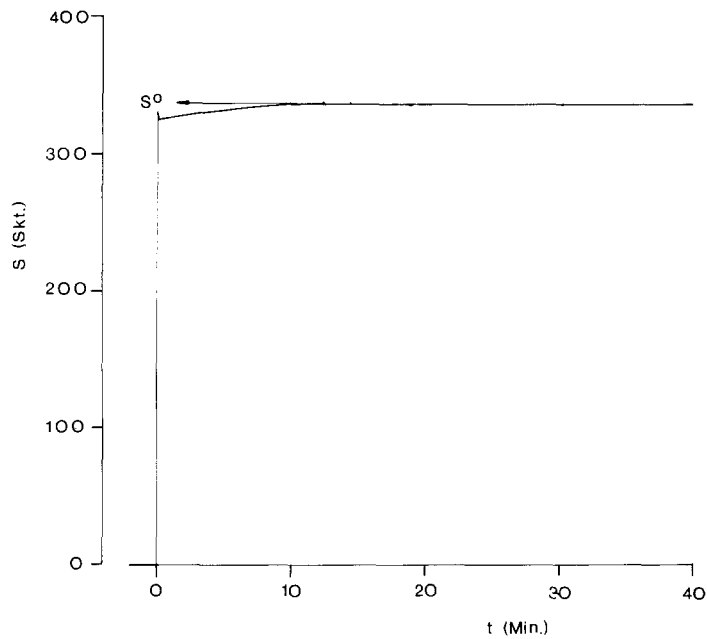


Abb. 1. Streulichtsignal S in Skalenteilen als Funktion der Zeit t in nichtmizellarer Lösung. Tensidkonzentration = $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$, Thoriumkonzentration = $10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$, $pH = 2.5$ (eingestellt mit HClO_4)

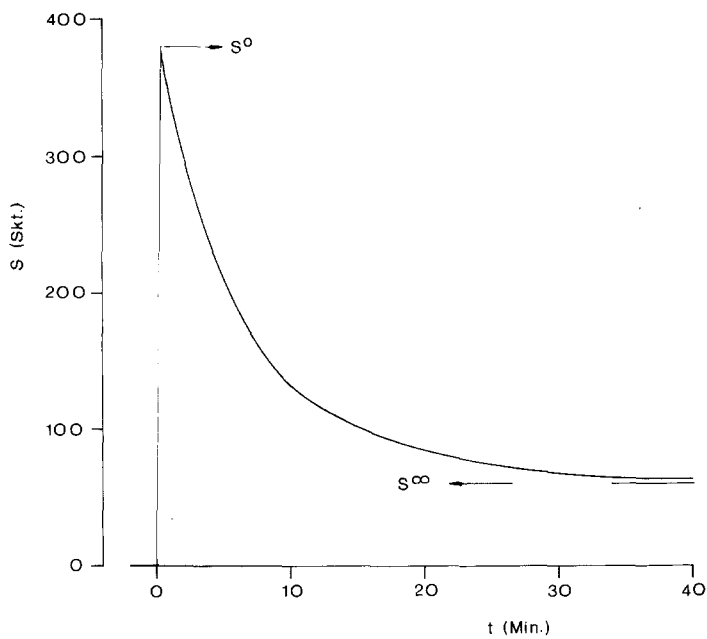


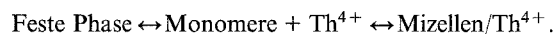
Abb. 2. Streulichtsignal S in Skalenteilen als Funktion der Zeit t in mizellarer Lösung. Tensidkonzentration = $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$, Thoriumkonzentration = $10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$, $pH = 2.5$ (eingestellt mit HClO_4)

Tensidlösung unter Verwendung einer Mikropipette mit 0.042 ml Metalllösung mit eingestellter Konzentration versetzt. Die Aufnahme der Zeitkurven erfolgte unter ständigem langsamen Rühren.

In Abb. 1 findet man als Beispiel die Aufnahme einer Zeitkurve in einer nichtmizellaren Lösung. Wie aus ihrem Verlauf ersichtlich ist, läuft die Bildung der festen Phase so rasch ab, daß sie auf der Streulichtsignalachse nur als senkrechte Gerade erscheint. Das Streulichtsignal erreicht dabei seinen maximalen Wert S° . Dieser Wert bleibt in nichtmizellaren Lösungen längere Zeit praktisch konstant. Erst nach mehreren Stunden kann man, offenbar als Folge von Alterungseffekten, deutliche Abweichungen beobachten.

In mizellaren Lösungen erfolgt die Bildung der festen Phase mit der gleichen Geschwindigkeit, allerdings macht sich nach Erreichen des maximalen Streulichtsignals unmittelbar der zweite Vorgang – die Solubilisation – bemerkbar. Das Streulichtsignal sinkt mit der Zeit und nähert sich einem Grenzwert S^∞ . Die Geschwindigkeit der Solubilisation hängt von der Konzentration der Mizellen ab. Die Solubilisation ist im allgemeinen der langsame und bei der Phasenumwandlung geschwindigkeitsbestimmende Vorgang.

Die Phasenumwandlung setzt sich also aus zwei nacheinander bzw. miteinander ablaufenden Vorgängen zusammen, der Bildung der festen Phase innerhalb der übersättigten Mutterphase und dem Wiederauflösen der festen Phase durch mizellare Solubilisation. Die Ursache der Solubilisation sehen wir in der Inkorporation der Metallionen in das Innere der Mizellen. Das Gleichgewicht zwischen Bildung und Solubilisation der festen Phase kann dann, unter vereinfachenden Bedingungen, durch folgendes Schema dargestellt werden:



So einfach die Phasenumwandlung erscheinen mag, so schwierig ist es, die Reaktionen und Vorgänge in allen Einzelheiten aufzuklären. Ausführliche Interpretation und mathematische Darstellung der Zeitkurven sowie der Mechanismus der Ioneninkorporation werden Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

Wir danken Frau A. M'Banqui für die Durchführung der Versuche und der DFG für die finanzielle Förderung des Forschungsvorhabens.

Literatur

- [1] Kahlweit M. (1962) Z. Phys. Chem. **34**: 251
- [2] Gaudie J., Bienenstock J. (1978) In: Ritschie R. F. (ed.) Photometry Analysis. Marcel Dekker, New York
- [3] Finley P. P. (1980) Rate Nephelometric Measurement. La Ricirca Clin. Lab. **10**: 267

Eingegangen 17. Juli 1989. Angenommen 14. Dezember 1989