

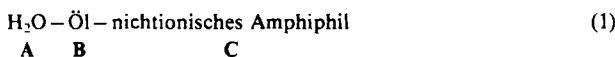
# Phasenverhalten ternärer Systeme des Typs $H_2O$ – Öl – nichtionisches Amphiphil (Mikroemulsionen)

Von Manfred Kahlweit\* und Reinhart Strey

Flüssige Vielkomponentensysteme des Typs  $H_2O$  – Öl – Amphiphil – Elektrolyt gewinnen sowohl in der Technik als auch in der Forschung zunehmend an Bedeutung. In der Technik sind zwei Aufgaben zu lösen: 1. Mit möglichst wenig Amphiphil sollen stabile homogene Lösungen von  $H_2O$  und unpolaren Flüssigkeiten hergestellt werden, die mit  $H_2O$  in allen Verhältnissen verdünnt werden können, ohne dabei in zwei Phasen zu zerfallen, z. B. konzentrierte Lösungen von Pharmaka, Herbiziden oder Insektiziden. 2. Mit möglichst wenig Amphiphil sind stabile Mischungen einer wässrigen, einer amphiphilen und einer ölreichen Phase herzustellen, die in der tertiären Erdölförderung und in der pharmazeutischen Industrie eingesetzt werden. Ferner können diese Systeme für die Durchführung chemischer Reaktionen in heterogenen flüssigen Mischungen mit stetig veränderlichen Eigenschaften nützlich werden. In der Forschung sind solche Systeme für die experimentelle und theoretische Untersuchung kritischer Phänomene, vor allem in der Nähe sogenannter trikritischer Punkte, von Bedeutung. Schließlich könnten ihre Eigenschaften zu weiteren Untersuchungen assoziierter Lösungen anregen. In diesem Fortschrittsbericht fassen wir die Ergebnisse unserer Untersuchungen des Phasenverhaltens ternärer Systeme mit nichtionischen Amphiphilen zusammen; der Schwerpunkt liegt auf Systemen mit flüssigen Dreiphasenkörpern. Die Ergebnisse legen es nahe, die trikritischen Punkte in solchen Systemen als eine Art Anelpunkte anzusehen, aus denen heraus sich das Phasenverhalten entwickelt. Wäre dies richtig, so würde das Phasenverhalten in mehr oder minder guter Näherung durch universelle Skalengesetze bestimmt werden, unabhängig von der speziellen Mikrostruktur der Lösungen. Zum Abschluß wird im quaternären Phasentetraeder und im pseudoternären Phasenprisma die Wirkung von Elektrolyten auf das Phasenverhalten dargestellt. Obwohl die meisten Systeme in der Praxis aus Mischungen von Ölen, Amphiphilen und Elektrolyten bestehen, ermöglicht das Verständnis des Phasenverhaltens reiner ternärer und quaternärer Systeme mit chemisch wohldefinierten Komponenten zumindest qualitative Voraussagen für das Phasenverhalten der Vielkomponentensysteme, denen man in der Anwendung begegnet.

## 1. Einleitung

Um die gegenseitige Löslichkeit zweier beschränkt mischbarer Stoffe zu erhöhen, muß eine dritte Komponente, die in den beiden anderen Komponenten vergleichbar gut löslich ist, zugegeben werden<sup>[1]</sup>. Im Fall von  $H_2O$  und Öl ist dies ein Amphiphil, nichtionisch oder ionisch, oder eine Kombination beider. Zur Erläuterung stellen wir die Phasendiagramme der beiden ternären Systeme



bei fester Temperatur  $T$  und festem Druck  $p$  in Gibbs-Dreiecken schematisch dar (Abb. 1). Die Zusammensetzung kann dabei entweder in Molen-, Volumen- oder Massenbrüchen angegeben werden. In dieser Übersicht haben wir Massenbrüche (Gew.-%) gewählt, obwohl für die Untersuchung der molekularen Wechselwirkungen Molenbrüche sinnvoller sind.

Das obere Dreieck in Abbildung 1 zeigt das idealisierte Phasendiagramm des Systems (1), das untere das des Systems (2). Beide Dreiecke stoßen an der  $H_2O$ -Öl-Seite zusammen. Die gegenseitige Löslichkeit von A und B ist sehr niedrig. Gibt man jedoch ein nichtionisches C oder

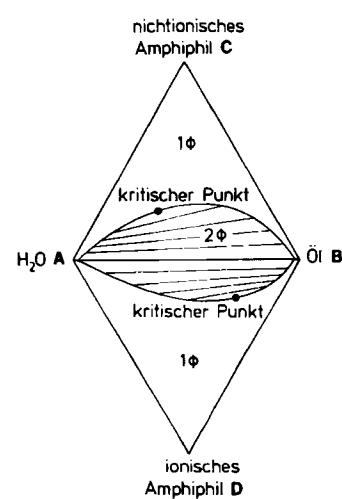


Abb. 1. Oben: Phasendiagramm des Systems (1):  $H_2O$  – Öl – nichtionisches Amphiphil. Unten: Phasendiagramm des Systems (2):  $H_2O$  – Öl – ionisches Amphiphil (schematisch). Beide Amphiphile sind in  $H_2O$  und Öl vergleichbar gut löslich. 1  $\Phi$  und 2  $\Phi$  bedeuten ein- bzw. zweiphasige Systeme.

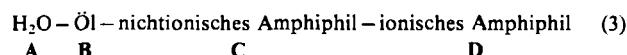
[\*] Prof. Dr. M. Kahlweit, Dr. R. Strey  
Max-Planck-Institut für Biophysikalische Chemie  
Postfach 2841, D-3400 Göttingen

ionisches Amphiphil **D** hinzu, so wächst die gegenseitige Löslichkeit, bis die beiden Phasen am kritischen Punkt identisch werden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit haben wir dabei die lyotropen Mesphasen („flüssige Kristalle“) bei hohen Konzentrationen von **C** und **D** in Abbildung 1 nicht gezeigt.

Man kann aus diesem beiden Dreiecken zwei Tetraeder konstruieren, indem man entweder das **A**–**B**–**C**- oder das **A**–**B**–**D**-Dreieck als Basis und **D** bzw. **C** als Spitze wählt. Welches der beiden Tetraeder das zweckmäßiger ist, hängt davon ab, welches der beiden Amphiphile man als Majoritäts- und welches als Minoritätskomponente ansieht. In beiden Fällen hat der Körper der heterogenen Phasen innerhalb des Tetraeders die Form eines „Orangensegments“, dessen Kante mit der **A**–**B**-Kante des Tetraeders zusammenfällt. Es muß nun für ein gegebenes Öl in einem gegebenen Temperatur- und Druckbereich ein Amphiphil (oder eine Kombination von Amphiphilen) gefunden werden, für das dieses Segment so klein wie möglich ist.

Das Phasendiagramm solcher Systeme hängt stark von der Temperatur ab (vgl. Abschnitt 6). Um den Einfluß der Temperatur auf das Phasenverhalten der quaternären Systeme zu untersuchen, muß man zunächst die Temperaturabhängigkeit jedes der vier ternären Systeme untersuchen. Dazu werden die Seitenflächen des Tetraeders in aufrechstehenden Phasenprismen dargestellt mit dem betreffenden Gibbs-Dreieck als Basis und der Temperatur als Ordinate. Wenn das Phasenverhalten in jedem dieser vier ternären Systeme bekannt ist, läßt sich das Tetraeder ohne Schwierigkeiten für jede Temperatur konstruieren.

Die bisher untersuchten Systeme werden zweckmäßigerweise in drei Klassen eingeteilt: Klasse (1) und (2) wie oben, Klasse (3):



jede davon gegebenenfalls mit einem anorganischen Elektrolyten **E** als vierter oder fünfter Komponente. Kommt ein Salz als fünfte Komponente hinzu, kann man versuchen, durch Zusammenfassung zweier Komponenten das quinquaternäre System in einem pseudoquaternären Tetraeder darzustellen. Welches Komponentenpaar als Pseudokomponente gewählt wird, ist eine Frage der Zweckmäßigkeit.

Die Literatur über dieses Gebiet ist sehr umfangreich; folgende Untersuchungen können als repräsentative Beispiele gelten: Systeme der Klasse (1): unter anderem Arbeiten von *Shinoda* et al.<sup>[2]</sup>, *Friborg* et al.<sup>[3]</sup>, *Scriven*, *Davis* et al.<sup>[4]</sup> und von *Kahlweit* et al.<sup>[5]</sup>. Systeme der Klasse (2): unter anderem Arbeiten von *Eckwall*<sup>[6]</sup>, *Shinoda* et al.<sup>[7]</sup>, *Schechter*, *Wade* et al.<sup>[8]</sup> und von *Ninham* et al.<sup>[9]</sup>. Systeme der Klasse (3): zuerst Arbeiten von *Schulman* et al.<sup>[10]</sup>, danach vor allem von französischen Arbeitsgruppen<sup>[11]</sup>.

Das Phasenverhalten der Systeme der Klasse (1) mit Elektrolyten als vierter Komponente ist aufgeklärt<sup>[5]</sup>. Bei Systemen der Klasse (2) hat *Eckwall*<sup>[6]</sup> ionische Tenside eingesetzt, die in Wasser sehr viel besser löslich sind als in Öl; andere Autoren<sup>[7-9]</sup> wählten ionische Tenside mit zwei oder mit verzweigten Kohlenwasserstoffketten, die vergleichbare Löslichkeit in Wasser und Öl aufweisen. Daher

ähneln die Phasendiagramme der von diesen Autoren untersuchten Systeme eher dem auf dem unteren Dreieck in Abbildung 1.

Bei ihren Untersuchungen von Systemen der Klasse (3) haben *Schulman* et al. – aus unserer Sicht – eine recht unzweckmäßige Kombination von nichtionischem Amphiphil und ionischem Tensid gewählt, nämlich Alkohole, die in Öl sehr viel besser löslich sind als in Wasser, sowie Tenside, die in Wasser sehr viel besser löslich sind als in Öl (Abb. 2).

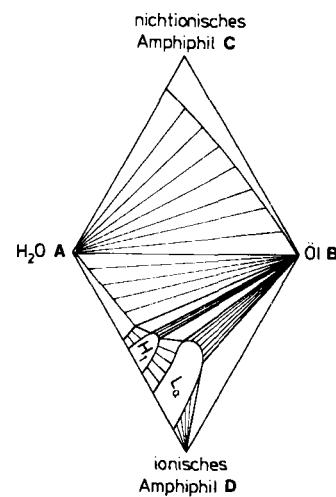


Abb. 2. Phasendiagramme der Systeme (1) und (2) [10] (schematisch). Der Alkohol (als nichtionisches Amphiphil) ist in Öl wesentlich besser löslich als in  $\text{H}_2\text{O}$ , das ionische Tensid in  $\text{H}_2\text{O}$  wesentlich besser löslich als in Öl ( $\text{H}_1$ ,  $\text{L}_1$ : lyotrope Mesphasen) (schematisch nach [6]).

Im Hinblick auf die Ergebnisse *Bancrofts*<sup>[1]</sup> ist jedoch zu vermuten, daß eine Kombination zweier Amphiphile, die vergleichbar gut in Wasser und Öl löslich sind, am effizientesten zur Herstellung einer stabilen homogenen Lösung von Wasser und Öl ist. Daher sollte die Temperaturabhängigkeit des Phasenverhaltens von Systemen der Klasse (2), **A**–**B**–**D**, mit ionischen Amphiphilen **D** mit „ausgewogenen“ hydrophilen und hydrophoben Gruppen untersucht werden. Ist die Temperaturabhängigkeit bekannt, kann man die ionischen Amphiphile mit einem nichtionischen Amphiphil kombinieren und die Effizienz des quaternären Systems der Klasse (3) prüfen. Mit diesem Ziel vor Augen haben wir in dieser Übersicht die Ergebnisse unserer Untersuchungen über das Phasenverhalten von Systemen der Klasse (1), **A**–**B**–**C**, mit einem anorganischen Elektrolyten als vierter Komponente zusammengefaßt. In den Abschnitten 3 und 4 werden die Phasendiagramme der drei binären Systeme **A**–**B**, **B**–**C** und **A**–**C** diskutiert, in den Abschnitten 5 und 6 das Zusammenspiel dieser drei binären Systeme beim Phasenverhalten des ternären Systems. In Abschnitt 7 schließlich betrachten wir den Einfluß eines zusätzlichen anorganischen Elektrolyten.

## 2. Aufgabenstellung

Flüssige Mehrkomponentensysteme der Klasse  $\text{H}_2\text{O}$ –Öl–nichtionisches Amphiphil–Elektrolyt gewinnen sowohl für technische Anwendungen als auch in der Grundlagenforschung zunehmend an Bedeutung. Bei tech-

nischen Anwendungen geht es um die Lösung zweier eng miteinander verknüpfter Aufgaben:

1. Aus  $\text{H}_2\text{O}$  und Öl ist mit möglichst wenig Amphiphil eine stabile homogene Lösung herzustellen (Abb. 3).  $\text{H}_2\text{O}$  und Öl sind ineinander praktisch unlöslich. Ihre „zentrale“ Mischungslücke setzt sich in das Gibbs-Dreieck hinein fort. Da die Zugabe eines nichtionischen Amphiphils ihre gegenseitige Löslichkeit erhöht, schrumpft die Mischungslücke mit steigender Konzentration der dritten Komponente, bis die beiden Phasen, deren Zusammensetzungen durch Konoden verbunden sind, am kritischen Punkt identisch werden. Die Neigung der Konoden wird durch den Verteilungskoeffizienten des Amphiphils zwischen Wasser und Öl bestimmt. Die Aufgabe besteht nun darin, für ein Öl in einem vorgegebenen Temperatur- und Druckbereich ein Amphiphil zu finden, das diese zentrale Mischungslücke so klein wie möglich macht, so daß eine homogene ölfreiche Lösung (z. B. am Punkt P) mit Wasser in allen Verhältnissen verdünnt werden kann, ohne daß die Lösung dabei in zwei Phasen zerfällt.

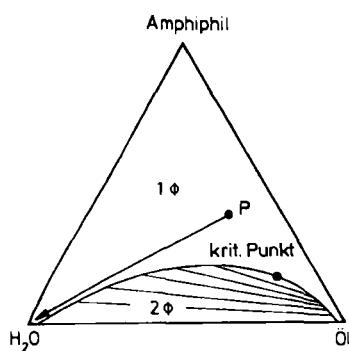


Abb. 3. Ein Anwendungsbeispiel: Verdünnung einer homogenen ölfreichen Lösung der Zusammensetzung P mit  $\text{H}_2\text{O}$  ohne Phasentrennung (schematisch).

2. Eine Mischung mit einer Zusammensetzung innerhalb der zentralen Mischungslücke kann in drei statt in zwei Phasen zerfallen (Abb. 4). Die Grenzflächenspannungen zwischen diesen Phasen sind in der Regel sehr niedrig. Dies verlangsamt die Vergrößerung von Emulsionen, was sowohl für Anwendungen in der tertiären Erdölförderung und der pharmazeutischen Industrie, als auch für die Durchführung chemischer Reaktionen in heterogenen flüssigen Mischungen von Bedeutung ist.

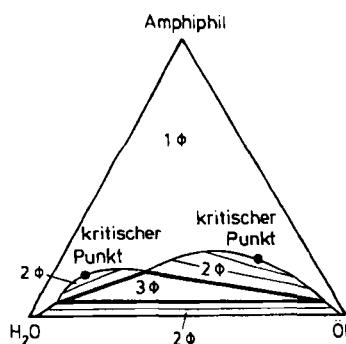


Abb. 4. Ein Anwendungsbeispiel: Bildung eines Dreiphasendreiecks innerhalb der zentralen Mischungslücke mit niedrigen Grenzflächenspannungen zwischen den drei Phasen (schematisch). 3Φ: dreiphasiges System.

Die Trennung in drei Phasen findet jedoch nur in einem bestimmten Temperaturintervall statt. Die Aufgabe besteht darin, für ein Öl (oder eine Ölmischung) und eine Salzlösung in einem vorgegebenen Temperatur- und Druckbereich ein Amphiphil zu finden, das zur Bildung eines Dreiphasen-Dreiecks mit einer möglichst großen Ausdehnung so nahe wie möglich der  $\text{H}_2\text{O}$ -Öl-Seite des Gibbs-Dreiecks führt.

Solche Systeme sind für experimentelle und theoretische Untersuchungen kritischer Phänomene von Interesse, insbesondere in der Nähe sogenannter trikritischer Punkte. Schließlich könnten ihre Eigenschaften zu weiteren Untersuchungen assoziierter Lösungen anregen. Bei ihren Eigenschaften sollte man zwischen den makroskopischen Gleichgewichts- und dynamischen Eigenschaften einerseits und ihrer Mikrostruktur andererseits unterscheiden. Die homogenen Lösungen, vor allem die amphiphilireiche (Mittel-)Phase des Dreiecks, werden häufig als „Mikroemulsion“ bezeichnet. Diese Bezeichnung geht auf die Untersuchungen von Schulman et al. in den fünfziger Jahren zurück, der sie als „optisch isotrope, flüssige, durchsichtige Öl- und Wasserdispersionen“ ansah, „die aus monodispersen Öl- oder Wassertröpfchen in der entsprechenden umgebenden ausgedehnten Phase bestehen“<sup>[12]</sup>, stabilisiert durch eine Grenzschicht aus nichtionischen und ionischen amphiphilen Molekülen. Seither sind eine ganze Reihe anderer Modelle für die Mikrostruktur vorgeschlagen worden. Eine Diskussion dieser Modelle übersteigt den Rahmen dieser Übersicht, vor allem, weil wir zeigen werden, daß die makroskopischen Gleichgewichtseigenschaften auf der Grundlage der Theorie der Phasendiagramme verstanden werden können, die zu Beginn dieses Jahrhunderts von der niederländischen<sup>[13]</sup> und deutschen Schule<sup>[14]</sup> entwickelt worden ist. Dabei müssen keine Annahmen über eine spezielle Mikrostruktur der Lösungen gemacht werden.

In Abschnitt 5 wird das Phasenverhalten ternärer Systeme der Klasse (1) betrachtet, die Wirkung eines Elektrolyten als vierter Komponente in Abschnitt 7. Als nichtionische Amphiphile haben wir *n*-Alkylpolyglykolether  $\text{C}_i\text{E}_j$  gewählt (*i*: Anzahl der Kohlenstoffatome der hydrophoben Alkylkette, *j*: die der hydrophilen Ethoxygruppen:  $\text{C}_i\text{E}_j$ ;  $\text{H}(\text{CH}_2)(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_j\text{H}$ , *j*=0), darunter auch kurzketige Alkohole ( $\text{C}_i\text{E}_0\text{H}(\text{CH}_2)\text{OH}$ ). Auch „einfache“ Systeme dieser Klasse zeigen qualitativ das gleiche Verhalten wie die komplexeren Systeme (Abschnitt 6). Dies gilt insbesondere für die Bildung der Dreiphasenkörper innerhalb des Phasenprismas.

Die Bildung der Dreiphasen-Dreiecke ist qualitativ von Schreinemakers<sup>[15]</sup> beschrieben worden: Sie entstehen durch das Zusammenspiel der Mischungslücken der drei binären Systeme, vorausgesetzt, daß die Mischungslücken im gleichen Temperaturbereich liegen. Eine halbquantitative Beschreibung auf der Grundlage früherer Überlegungen von Meijering<sup>[15]</sup> haben Griffiths et al.<sup>[16]</sup> veröffentlicht. Ein Dreiphasen-Körper innerhalb des Phasenprismas ist also keine Besonderheit von Systemen mit Wasser und Amphiphil als Komponenten, sondern kann auch in vielen anderen ternären Systemen, z. B. in metallischen Legierungen, beobachtet werden. Solche Systeme und die mit Wasser und Amphiphil unterscheiden sich insofern, als die Wasserstoffbrücken zwischen  $\text{H}_2\text{O}$  und den amphiphilen

Molekülen bei Raumtemperatur zur vollständigen Mischarkeit dieser Komponenten führen, die bei tieferer Temperatur eine Mischungslücke aufweisen. Mit steigender Temperatur brechen die Wasserstoffbrücken jedoch auf, und die Mischungslücke erscheint wieder und zwar – aus thermodynamischen Gründen – als geschlossene Mischungslücke<sup>[17]</sup>. Da die Mischungslücke bei tieferer Temperatur (untere Mischungslücke) in der Regel unterhalb des Schmelzpunktes der Mischung liegt, ist es diese Mischungslücke bei hoher Temperatur (obere Mischungslücke), die durch ihr Zusammenspiel mit den unteren Mischungslücken der beiden anderen binären Systeme zum Dreiphasenkörper im System A–B–C führt. Abgesehen von diesem Unterschied entspricht die Entwicklung der Dreiphasendreiecke und die Änderung ihrer Form der in jedem anderen ternären System mit einem Dreiphasenkörper.

Die von Winsor<sup>[18]</sup> vorgenommene Einteilung der Phasendiagramme könnte daher irreführen, da sie den Eindruck erweckt, daß sie nur für Systeme mit Wasser und nichtionischem Amphiphil gilt. Winsor unterschied zwischen drei Typen von Phasendiagrammen:

- I) zwei Phasen, wobei das Amphiphil vornehmlich in der wässrigen Phase gelöst ist,
- II) zwei Phasen, wobei das Amphiphil vornehmlich in der Ölphase gelöst ist,
- III) drei Phasen.

Der Typ der Phasendiagramme ändert sich systematisch mit der Temperatur (Abschnitt 6). Bei niedrigen Temperaturen findet man Typ I, bei hohen Temperaturen Typ II. Ob der Typ III in einem dazwischenliegenden Temperaturbereich auftritt, hängt vom Öl und vom Amphiphil ab.

### 3. Die drei binären Systeme

Ein zweckmäßiger Weg zum Verständnis des Phasenverhaltens des ternären Systems führt über die Diskussion der Phasendiagramme der drei binären Systeme, die die Seiten des Phasenprismas bilden. Jedes dieser Systeme zeigt aus thermodynamischen Gründen eine untere Mischungslücke mit einem oberen kritischen Punkt. Sowohl die Entmischungstemperatur als auch die kritische Zusammensetzung hängen vom Druck ab. Der Einfluß des Drucks auf die Phasendiagramme binärer Systeme wurde kürzlich von Schneider<sup>[19]</sup> in einer Übersicht dargestellt; die niedrigen Drücke, die in der Praxis auftreten, haben nur geringe Auswirkungen.

Abbildung 5 zeigt das aufgeklappte Phasenprisma mit schematischen Phasendiagrammen der drei binären Systeme. Das Diagramm des Systems H<sub>2</sub>O–Öl ist das einfachste. Der obere kritische Punkt seiner (unteren) Mischungslücke liegt weit über dem Siedepunkt der Mischung, so daß die sehr niedrige gegenseitige Löslichkeit der beiden Flüssigkeiten zwischen Schmelz- und Siedepunkt nur geringfügig wächst.

Das Phasendiagramm des binären Systems Öl–nichtionisches Amphiphil ist ähnlich einfach. Sein oberer kritischer Punkt liegt im allgemeinen in der Nähe des Schmelzpunktes der Mischung, mit einer kritischen Zusammensetzung auf der ölreichen Seite. Die Entmischungstemperatur

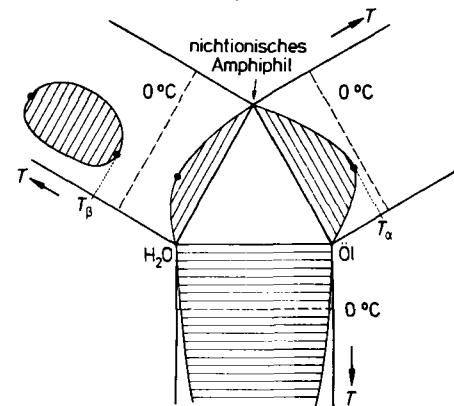


Abb. 5. Aufgeklapptes Phasenprisma des ternären Systems H<sub>2</sub>O–Öl–nichtionisches Tensid C mit den Phasendiagrammen der drei binären Systeme A–B, B–C und A–C (schematisch).

$T_a$  hängt von der Natur sowohl des Öls als auch des Amphiphils ab: Je weniger sich die beiden Stoffe „mögeln“, je hydrophober also das Öl und je hydrophiler das Amphiphil ist, desto höher ist  $T_a$ . Als Beispiel sind in Abbildung 6 die Mischungslücken zwischen C<sub>6</sub>E<sub>5</sub> und einigen n-Alkanen dargestellt.  $T_a$  steigt mit wachsender Kohlenstoffzahl k des Öls um etwa 10° je  $\Delta k = 2$ .

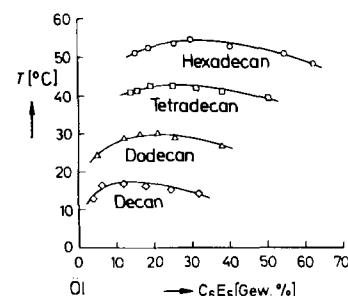


Abb. 6. Untere Mischungslücke zwischen einigen n-Alkanen und C<sub>6</sub>E<sub>5</sub> als nichtionischem Amphiphil. Die obere Entmischungstemperatur  $T_a$  steigt mit wachsender Hydrophobie des Öls an.

Das Phasendiagramm des binären Systems H<sub>2</sub>O–nichtionisches Amphiphil (Abb. 5) ist das komplizierteste der drei und zudem faszinierend. Die untere Mischungslücke liegt in der Regel unter dem Schmelzpunkt der Mischung. Bei Raumtemperatur und niedrigen Konzentrationen des Amphiphils ist die Lösung molekulardispers. Oberhalb einer kritischen Konzentration bilden die amphiphilen Moleküle Assoziationskolloide (Micellen). Bei noch höheren Konzentrationen schließlich bilden sich lyotrope Mesophasen („flüssige Kristalle“). Diese Mesophasen treten jedoch nur bei ausgesprochen amphiphilen Substanzen auf. „Einfache“ C<sub>i</sub>E<sub>j</sub>-Moleküle, das heißt solche mit niedrigem i und j, bilden keine Mesophasen. Unabhängig von der Existenz dieser Mesophasen zeigen die meisten Systeme eine obere geschlossene Mischungslücke (bei 1 bar), mit einem oberen und einem unteren kritischen Punkt. Lage und Form dieser oberen Mischungslücke hängen von der Natur des Amphiphils ab. Diese Mischungslücke, insbesondere ihre untere Entmischungstemperatur  $T_b$ , spielt eine wichtige Rolle im Phasenverhalten des ternären Systems (vgl. Abschnitt 4).

#### 4. Die obere Mischungslücke im System $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_i\text{E}_j$

Amphiphile Moleküle können als „chemische Dipole“ angesehen werden, die sich von elektrischen Dipolen insfern unterscheiden, als die „Ladung“ jedes Pols unabhängig voneinander verändert werden kann, und daß sich gleiche Ladungen anziehen. In der Literatur wird ihr „Dipolmoment“ häufig durch einen *HLB*-Wert (Hydrophilic-Lipophilic Balance; hydrophiles-hydrophobes Gleichgewicht) gekennzeichnet, der für nichtionische Amphiphile nach

$$HLB = 20 (M_H/M)$$

berechnet wird, worin  $M_H$  die Molmasse der hydrophilen Gruppe und  $M$  die Molmasse des gesamten Moleküls bezeichnen. Wir meinen jedoch, daß der *HLB*-Wert kein geeignetes Maß für die Amphiphilie darstellt, da zwei Amphiphile mit recht unterschiedlichen Molmassen ähnliche *HLB*-Werte haben können. Bei Amphiphilen steigt jedoch die Effizienz zur Erhöhung der gegenseitigen Löslichkeit von Wasser und Öl mit der Molmasse (Tabelle 1).  $c_{\min}$

Tabelle 1. Solubilisierungskapazität einiger *n*-Alkylpolyglykolether.

Amphiphil	HLB	$c_{\min}$ [a] [Gew.-%]	$T_{\beta}$ [°C]	$c_{\beta}$ [b] [Gew.-%]
$\text{C}_4\text{E}_1$	10.3	58.9	48.7	29.0
$\text{C}_6\text{E}_1$	12.7	47.4	45.4	13.5
$\text{C}_8\text{E}_1$	12.6	29.6	39.6	6.9
$\text{C}_{10}\text{E}_5$	12.5	19.7	40.3	3.5
$\text{C}_{12}\text{E}_6$	12.4	10.6	48.0	2.2

[a] Mindestkonzentration des Amphiphils zur Homogenisierung einer 1:1-Mischung (m/m) aus  $\text{H}_2\text{O}$  und *n*-Decan bei ca. 40 °C. [b] Kritische Konzentration an Amphiphil bei der oberen Mischungslücke.

nimmt stark mit wachsendem „Dipolmoment“ ab, dagegen bleibt der *HLB*-Wert der Amphiphile praktisch gleich. Es besteht ein deutlicher Zusammenhang zwischen  $c_{\min}$  und  $c_{\beta}$ , während  $T_{\beta}$  praktisch konstant ist.

Man kann sich die obere Mischungslücke zwischen  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{C}_i\text{E}_j$  als senkrechten Schnitt durch eine „Nase“ im *c-T-p*-Raum bei festem  $p$  vorstellen<sup>[20]</sup>. Abbildung 7 links zeigt die Mischungslücke des Systems  $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_4\text{E}_1$ , die mit

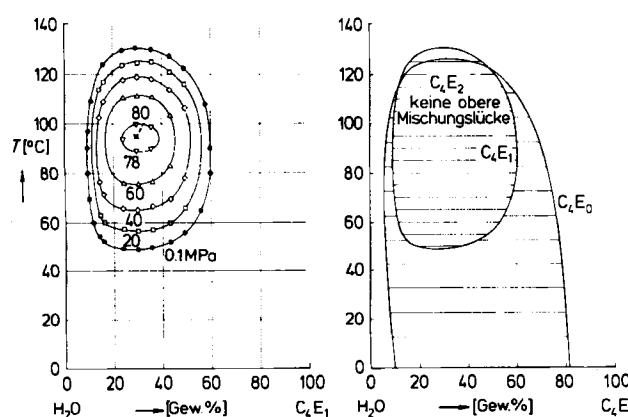


Abbildung 7. Links: Verkleinerung der oberen Mischungslücke des binären Systems  $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_4\text{E}_1$  mit wachsendem Druck [20]; rechts: Verkleinerung der oberen Mischungslücke des Systems  $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_4\text{E}_1$  durch Erhöhung der Hydrophilie (j).

steigendem Druck kleiner wird und bei etwa 800 bar verschwindet, Abbildung 8 schematisch die entsprechende Nase.

Die Verkleinerung der Mischungslücke kann entweder durch Erniedrigung der Hydrophobie des Amphiphils (Erniedrigung von  $i$  bei festem  $j$ ) erreichen, oder durch Erhöhung der Hydrophilie (Erhöhung von  $j$  bei festem  $i$ ). Ein einfaches Beispiel für den zweiten Fall ist in Abbildung 7 rechts dargestellt: Für  $\text{C}_4\text{E}_0$  (1-Butanol) liegt die untere Entmischungstemperatur  $T_{\beta}$  bei 1 bar weit unter dem Schmelzpunkt der Mischung. Erhöht man aber die Hydrophilie durch Wechsel zu  $\text{C}_4\text{E}_1$ , so steigt  $T_{\beta}$  auf 48 °C an. Wenn man die Hydrophilie durch Wechsel zu  $\text{C}_4\text{E}_2$  noch weiter erhöht, verschwindet die obere Mischungslücke. Die Nase ist zu kurz geworden, um bei 1 bar noch zu erscheinen. Jedoch kann sie hinter der *c-T*-Fläche bei 1 bar „lauern“ (Abb. 8) und damit immer noch das Phasenverhalten des ternären Systems beeinflussen.

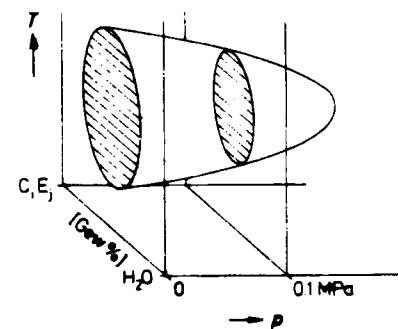


Abbildung 8. Obere geschlossene Mischungslücke des binären Systems  $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_4\text{E}_1$  als senkrechter Schnitt (konstantes  $p$ ) durch die „Nase“ im *c-T-p*-Raum (schematisch nach [20]).

Ein einfaches Beispiel für die Wirkung einer Erniedrigung der Hydrophobie (Erniedrigung von  $i$  bei festem  $j$ ) ist in Abbildung 9 dargestellt. Hier wurde im System  $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_4\text{E}_1$  die Hydrophobie des Amphiphils durch Zugabe von  $\text{C}_3\text{E}_1$  mit steigendem Verhältnis  $\text{C}_3\text{E}_1/\text{C}_4\text{E}_1$  erniedrigt. Das Profil der Nase (ausgezogene Kurve) hat die gleiche Form wie das der von Schneider<sup>[20]</sup> gefundenen

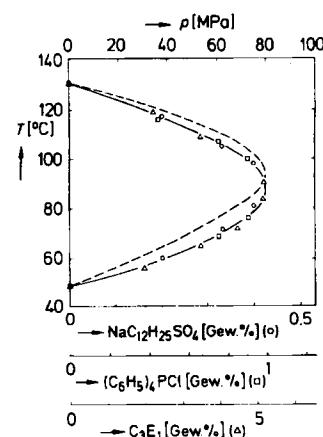


Abbildung 9. Profil der  $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_4\text{E}_1$ -„Nase“ bei 30 Gew.-%  $\text{C}_4\text{E}_1$ . Gestrichelte Kurve: Erhöhung der gegenseitigen Löslichkeit durch Erhöhung des Drucks [20]; ausgezogene Kurve: durch Zugabe eines hydrophileren Amphiphils ( $\text{C}_3\text{E}_1$ ), eines hydrotropen Salzes ohne Grenzflächenaktivität  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{PCl}]$  und eines ionischen Tensids ( $\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$ ) (nach [21]).

Druck-Nase (gestrichelte Kurve), wobei ihre Symmetrieachse bei einer etwas niedrigeren Temperatur liegt. Beide Schnitte wurden bei 30 Gew.-% Amphiphil gemessen<sup>[21]</sup>.

Die Wirkung von Elektrolyten auf die gegenseitige Löslichkeit von  $H_2O$  und Amphiphil ist systematisch zuerst von *Hofmeister*<sup>[22]</sup> untersucht worden. Er wählte das System  $H_2O$ -Globulin und setzte vornehmlich anorganische Elektrolyte ein. *Neuberg*<sup>[23]</sup> hat diese Untersuchungen auf Elektrolyte mit organischen und anorganischen Ionen ausgedehnt. Die Ergebnisse dieser Autoren gelten auch für das System  $H_2O$ -nichtionisches Amphiphil. Im folgenden werden wir aus historischen Gründen Elektrolyte, die die gegenseitige Löslichkeit von  $H_2O$  und Amphiphil erniedrigen, als „lyotrop“ und solche, die sie erhöhen, als „hydrotrop“ bezeichnen.

Bei Anwendung des HSAB (Hard-Soft-Acid-Base)-Prinzips<sup>[24]</sup> kann man die Ergebnisse wie folgt zusammenfassen<sup>[21]</sup>: Salze harter Säuren und harter Basen sind lyotrop, d.h. sie vergrößern die obere Mischungslücke, dagegen sind Salze weicher Säuren und harter Basen sowie harter Säuren und weicher Basen hydrotrop, d.h. sie verkleinern die obere Mischungslücke. Salze weicher Säure und weicher Basen scheinen schwach hydrotrop zu sein. Dementsprechend verringern z.B.  $NaCl$ ,  $CaCl_2$  oder  $Na_2SO_4$  die gegenseitige Löslichkeit von Wasser und Amphiphil,  $(C_6H_5)_4PCl$  und die Natriumalkylsulfate  $NaC_kH_{2k+1}SO_4$  erhöhen sie. Eine wesentliche Ausnahme ist das  $ClO_4^-$ -Ion, das, obwohl den harten Basen zugerechnet, in Verbindung mit einer harten Säure ( $NaClO_4$ ) die gegenseitige Löslichkeit erhöht.

Bei fester Salzkonzentration nimmt die Wirkung der Elektrolyte mit wachsendem „Dipolmoment“, d.h. mit wachsender Amphiphilie ab. Bei ionischen Tensiden steigt die Hydrotropie mit wachsender Kohlenstoffzahl  $k$  der Alkylkette stetig an<sup>[21, 25]</sup> und erreicht bei hohen  $k$ -Werten ein Plateau. Unter diesem Gesichtspunkt kann man die ionischen Tenside als sehr effiziente hydrotropen Salze ansehen, die sich von dem auch recht effizienten  $(C_6H_5)_4PCl$  nur insofern unterscheiden, als die grenzflächenaktiv sind, das letzte jedoch nicht. Die Zugabe eines hydrotropen Salzes ist also der Zugabe eines hydrophileren nichtionischen Amphiphils gleichwertig (Abb. 9). Die Profile der Nasen für  $(C_6H_5)_4PCl$  und  $NaC_{12}H_{25}SO_4$  sind mit dem Profil für  $C_3E_1$  praktisch identisch, wenn man die Konzentrationen auf der Abszisse so wählt, daß die Nasenspitzen zusammenfallen. Die Zugabe eines lyotropen Salzes ist der Zugabe eines hydrophoberen Amphiphils gleichwertig. Dementsprechend zerfallen binäre Systeme  $H_2O-C_iE_j$ , die bei 1 bar keine obere Mischungslücke zeigen, nach hinreichender Zugabe eines lyotropen Salzes in zwei Phasen: Die verborgene Nase erscheint. Als Beispiel verweisen wir auf die Untersuchung des Systems  $H_2O-C_3E_0$  (1-Propanol)-KCl durch *Schneider* und *Russo*<sup>[26]</sup> (siehe auch [21]).

Man kann also die Nase in das Phasenprisma hineinschieben, indem man entweder ein hydrophoberes nichtionisches Amphiphil oder ein lyotropes Salz zugibt; man kann die Nase aus dem Prisma herausschieben, indem man ein hydrophileres Amphiphil oder ein hydrotropes Salz zugibt oder aber den Druck erhöht. Diese Eigenschaft der Nase wird bei der Diskussion der Wirkung von Elektrolyten auf das Phasenverhalten ternärer Systeme A-B-C eine wichtige Rolle spielen. Mit diesen Informa-

tionen sind wir nun mehr in der Lage, das Phasenverhalten des ternären Systems im Detail darzustellen.

## 5. Phasenverhalten des ternären Systems A-B-C

Wir wollen zunächst annehmen, daß das binäre System A-C keine obere Mischungslücke hat, nicht einmal eine verborgene Nase. In diesem Fall hat der Körper der heterogenen Phasen innerhalb des Phasenprismas die Form einer Apsis (Abb. 10). Die Verbindungsline der kritischen Punkte, die kritische Linie, beginnt beim oberen kritischen Punkt der (unteren) Mischungslücke zwischen B und C, steigt auf der ölreichen Seite des Prismas an und endet schließlich am oberen kritischen Punkt der Mischungslücke zwischen A und B. Nach *Winsors* Einteilung zeigt solch ein System ein Phasendiagramm des Typs I zwischen Schmelz- und Siedepunkt der Mischung.

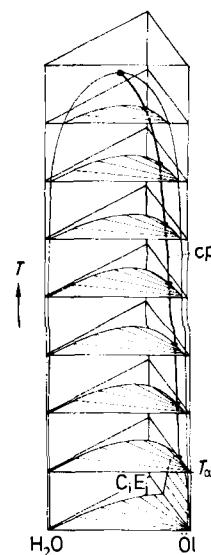


Abb. 10. Phasenprisma eines ternären Systems ohne obere Mischungslücke zwischen  $H_2O$  und Amphiphil (schematisch). Die kritische Linie (cp) steigt vom (oberen) kritischen Punkt der Mischungslücke zwischen B und C auf der ölreichen Seite bis zum (oberen) kritischen Punkt der Mischungslücke zwischen A und B.

ersetzen wir nun die Komponente C durch ein nichtionisches Amphiphil mit einer verborgenen Nase hinter der A-C-T-Fläche des Prismas. Da der kritische Punkt der Phasendiagramme immer auf dasjenige binäre System weist, das sich bei dieser Temperatur „gern“ entmischt würde, wenn die Entropie dies nicht verhinderte, steigt die kritische Linie bei niedrigen Temperaturen wieder auf der ölreichen Seite des Prismas an. Mit steigender Temperatur nähert sich das System der verborgenen Nase. Dementsprechend wird das Amphiphil Wasser zunehmend weniger mögen als Öl. Als Folge davon wechselt die kritische Linie von der ölreichen Seite entlang der Oberfläche der Apsis auf die wasserreiche Seite des Prismas (Abb. 11). Solch ein System zeigt also bei niedrigen Temperaturen ein Phasendiagramm des Typs I, bei hohen Temperaturen jedoch eins des Typs II.

Dieser Wechsel der kritischen Linie von der ölreichen zur wasserreichen Seite kann sehr einfach durch Messung der Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses der Phasen-

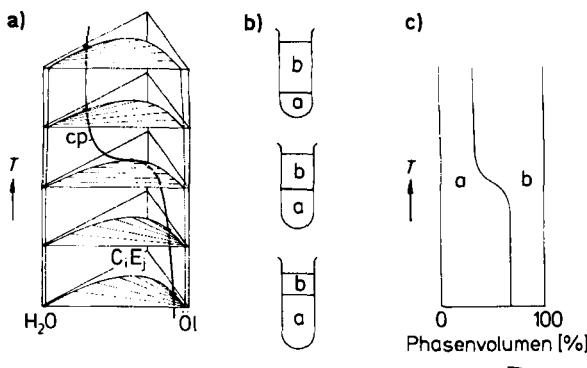


Abb. 11. a) Phasenprisma eines ternären Systems mit „verborgener“ A-C-Nase, aber zusammenhängender kritischer Linie (schematisch). Die kritische Linie wechselt bei Annäherung an die verborgene Nase von der öl- zur wasserreichen Seite. b) und c) Verhältnis der Phasenvolumina bei  $H_2O/\text{Öl} = 1:1$  [Gew.-%] als Funktion der Temperatur (schematisch). Bei niedrigen Temperaturen ist das Amphiphil vornehmlich in der wässrigen (Typ I), bei hohen Temperaturen vornehmlich in der ölreichen Phase (Typ II) gelöst. a und b bedeuten wässrige bzw. Ölphase.

volumina nachgewiesen werden. Bei niedrigen Temperaturen ist das Amphiphil vornehmlich in der unteren wässrigen Phase gelöst, bei hohen Temperaturen jedoch vornehmlich in der oberen Ölphase (Abb. 11b). Dementsprechend zeigt das Verhältnis der Phasenvolumina – bei einer geeigneten Zusammensetzung gemessen – eine sigmoidale Abhängigkeit von der Temperatur (Abb. 11c), wobei der Wendepunkt bei derjenigen Temperatur liegt, bei der der Einfluß der oberen verborgenen A-C-Nase auf das Phasenverhalten den der unteren B-C-Mischungslücke zu überwiegen beginnt. Als experimentelles Beispiel sei auf Abbildung 4 in [5c] hingewiesen. Die Kurve des Verhältnisses der Phasenvolumina (Abb. 11c) darf nicht mit der Projektion der kritischen Linie (Abb. 11a) von der A-B-T-Fläche auf eine dahinterliegende parallele Fläche verwechselt werden, wenngleich die beiden Kurven einander ähneln.

Die kritische Linie kann mit einer elastischen Blattfeder verglichen werden, deren Biegespannung entweder dadurch erhöht werden kann, daß man den oberen kritischen Punkt der B-C-Mischungslücke nach oben verschiebt, also die Hydrophobie des Öls erhöht, oder die verborgene A-C-Nase näher an das Prisma heranschiebt, also die Amphiphilie des Amphiphils erhöht oder ein lyotropes Salz hinzugibt. Das Wachsen der Biegespannung der kritischen Linie äußert sich dadurch, daß die Tangente an ihrem Wendepunkt horizontaler wird, bis die kritische Linie schließlich bricht (Abb. 12). Der Punkt, an dem die kritische Linie bricht, wird trikritischer Punkt genannt<sup>[27]</sup>.

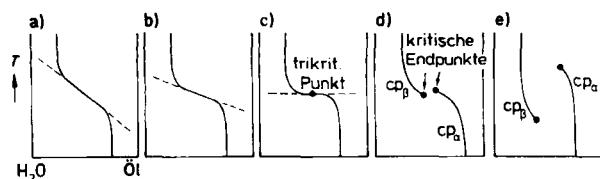


Abb. 12. Übergang von einer zusammenhängenden, a) und b), zu einer „zerbrochenen“ Linie, d) und e): Projektion der kritischen Linien von der A-B-T-Fläche des Prismas auf eine dahinterliegende parallele Fläche (schematisch). Die Tangente am Wendepunkt der zusammenhängenden kritischen Linie wird mit zunehmender „Biegespannung“ horizontaler, bis die Linie schließlich an einem trikritischen Punkt c) bricht.

In einem ternären System ist der trikritische Punkt durch Temperatur, Druck und Zusammensetzung definiert, d.h. durch vier Parameter. In einem rein ternären System bei festem Druck (z.B. 1 bar) einen trikritischen Punkt zu finden, wäre daher ein „glücklicher Zufall“<sup>[28]</sup>. Entweder ist das Öl nicht „ölig“ genug (Abb. 12b), oder zu ölig (Abb. 12d), oder das Amphiphil ist nicht amphiphil genug (Abb. 12b) oder zu amphiphil (Abb. 12d). Um einen trikritischen Punkt beim Druck von 1 bar zu erreichen, muß man daher entweder ein Öl vom Typ in Abbildung 12b mit einem vom Typ in Abbildung 12d oder ein Amphiphil vom Typ in Abbildung 12b mit einem vom Typ in Abbildung 12d mischen. Ein anderer Weg zur Erreichung des trikritischen Punktes besteht darin, die Nase eines Amphiphils vom Typ in Abbildung 12b durch Zugabe eines lyotropen Salzes in das Prisma hineinzuschieben, die Nase eines Amphiphils vom Typ in Abbildung 12d durch Zugabe eines hydrotropen Salzes aus dem Prisma herauszuschieben, oder den Druck zu erhöhen.

In einem System mit zusammenhängender kritischer Linie (Abb. 11) wird das Amphiphil mit steigender Temperatur von der wasserreichen in die ölreiche Phase stetig überführt. In einem System mit zerbrochener kritischer Linie (Abb. 12d, 12e) geschieht dies mit Hilfe eines Dreiphasen-Dreiecks (Abb. 13). Bei niedrigen Temperaturen ist das

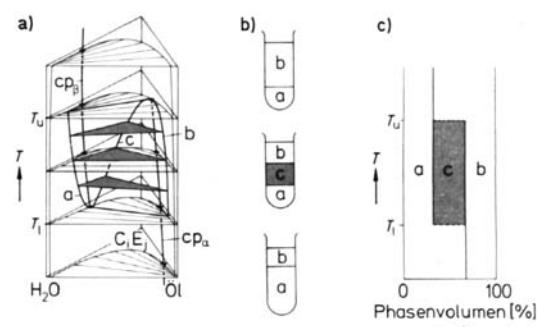


Abb. 13. a) Phasenprisma eines ternären Systems mit zerbrochener kritischer Linie und Dreiphasenkörper (schematisch). Zur Erläuterung des Phasenverhaltens siehe Text. b) und c) Verhältnis der Phasenvolumina als Funktion der Temperatur (schematisch). Zwischen Typ I und Typ II erscheint im Dreiphasen-Temperaturintervall  $T_u - T_l$  der Typ III.

Amphiphil vornehmlich in der wasserreichen Phase gelöst. Erhöht man die Temperatur, so nähert sich das System der A-C-Nase. Ist die Nase hinreichend nahe am Prisma oder zeigt sie sich gar als obere Mischungslücke auf der A-C-T-Fläche, so zerfallen  $H_2O$  und das Amphiphil auf der wasserreichen Seite des Prismas in zwei Phasen, und zwar am (unteren) Endpunkt der kritischen Linie  $cp_\beta$ , die vom unteren kritischen Punkt der oberen A-C-Mischungslücke in das Prisma hinein abfällt (oder auch ansteigt). Erhöht man die Temperatur, so wird die obere A-C-Mischungslücke breiter. Entsprechend wandert die Zusammensetzung der wässrigen Phase a und die der „Tensid-“ oder Mittelpfase c immer weiter auseinander; die der wässrigen Phase bewegt sich auf einer ansteigenden Kurve in Richtung der  $H_2O$ -Kante des Prismas, dagegen wandert die der Tensidphase auf einer ansteigenden Kurve entlang der Oberfläche der zentralen Mischungslücke in Richtung der ölreichen Seite. Die Zusammensetzung der Ölphase b bewegt sich auf einer ansteigenden Kurve entge-

gen dem Uhrzeigersinn auf die der Tensidphase zu, bis sich beide auf der ölreichen Seite des Prismas am (oberen) Endpunkt der kritischen Linie  $cp_\alpha$  vereinigen, die vom oberen kritischen Punkt der **B–C–Mischungslücke** in das Prisma hinein ansteigt. Die Tensidphase verhält sich demnach wie eine „Fähre“, die das Amphiphil von der wasserreichen zur ölreichen Seite transportiert. Das Dreiphasendreieck erscheint als „untere kritische Konnode“ bei der Temperatur  $T_1$  und verschwindet als „obere kritische Konnode“ bei  $T_u$ . Zwischen  $T_1$  und  $T_u$  ändert sich die Gestalt des Dreiecks: Seine Spitze, also die Phase c, wandert im Uhrzeigersinn vom Endpunkt der kritischen Linie  $cp_\beta$  zu dem der kritischen Linie  $cp_\alpha$  (Abb. 14 a). Nach Winsor

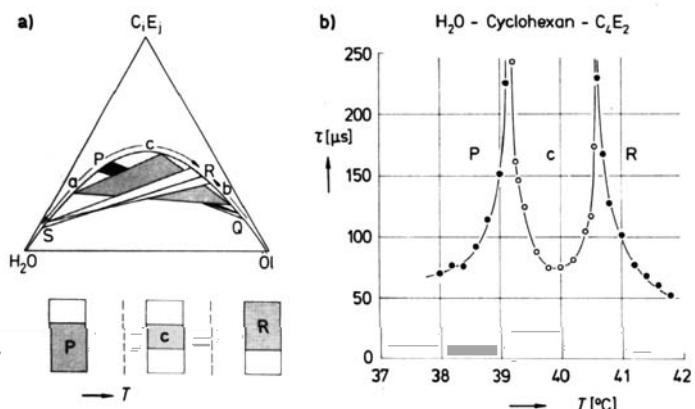


Abb. 14. a) Gestaltänderung des Dreiphasendreiecks mit steigender Temperatur (schematisch). Die amphiphilreiche Mittelpunktphase c wandert im Uhrzeigersinn vom (unteren) Endpunkt P der kritischen Linie  $cp_\beta$  zum (oberen) Endpunkt R der Linie  $cp_\alpha$ . b) Nachweis der Divergenz der Korrelationslänge durch dynamische Lichtstreuversuche an den homogenen Lösungen des Systems  $H_2O$ –Cyclohexan– $C_4E_2$ : Korrelationszeitkonstante  $\tau$  als Funktion der Temperatur. Zur Erläuterung siehe Text.

zeigt ein solches System demnach unterhalb von  $T_1$  ein Phasendiagramm des Typs I, zwischen  $T_1$  und  $T_u$  eines des Typs III und oberhalb von  $T_u$  eines des Typs II. Bestimmt man die Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses der Phasenvolumina bei der Zusammensetzung des Schnittpunktes U der Projektionen der beiden kritischen Konoden (vgl. Abb. 11 in <sup>15b</sup>), so findet man ein Verhalten, wie es in Abbildung 13c schematisch dargestellt ist. Die Lage und Breite des Dreiphasen-Temperaturintervalls  $T_u – T_1$  hängt von der chemischen Natur des Öls und des Amphiphils ab. Für ein gegebenes Öl liegt das Dreiphasenintervall um so niedriger, je hydrophober das Amphiphil ist, d. h. je niedriger  $T_\beta$ . Für ein gegebenes Amphiphil liegt es um so höher, je hydrophober das Öl ist, d. h. je höher  $T_\alpha$ . Daraus folgt, daß bei manchen Systemen das Dreiphasenintervall auch unter dem Schmelzpunkt oder über dem Siedepunkt der Mischung liegen kann.

Die Tatsache, daß sich das Dreiphasendreieck aus dem Endpunkt der kritischen Linie  $cp_\beta$  entwickelt und beim Endpunkt der kritischen Linie  $cp_\alpha$  verschwindet, kann durch eine Messung der dynamischen Lichtstreuung der einzelnen Phasen eindeutig belegt werden (experimentelle Einzelheiten siehe <sup>15a</sup>): Stellt man eine Mischung der Zusammensetzung U (siehe oben) her und nähert sich  $T_1$  von unten, so zeigt die wasserreiche Lösung wachsende Opaleszenz,

die ihr Maximum bei  $T_1$  erreicht (volle Punkte in Abb. 14b links). Bei  $T_1$  zerfällt die Lösung in die wäßrige und die Tensidphase. Etwas oberhalb  $T_1$  befinden sich diese beiden Phasen noch in der Nähe der kritischen Linie. Dementsprechend zeigen auch beide kritische Opaleszenz. Verfolgt man nun die Opaleszenz in der Tensidphase (leere Punkte in Abb. 14b), deren Zusammensetzung bei jeder Temperatur wohldefiniert ist, so nimmt die Opaleszenz mit steigender Temperatur, d. h. wachsendem Abstand der Phase c von der kritischen Linie  $cp_\beta$ , ab. Sobald jedoch die Zusammensetzung der Phase c auf ihrem Weg um die zentrale Mischungslücke herum die „Zwölf-Uhr-Stellung“ überschritten hat, wächst die Opaleszenz wieder an, da sich die Phase c der kritischen Linie  $cp_\alpha$  nähert. Nahe  $T_u$  werden sowohl die Öl- als auch die Tensidphase kritisch, da sich beide am Endpunkt von  $cp_\alpha$  vereinigen werden. Also zeigen beide Phasen eine wachsende kritische Opaleszenz, die ihr Maximum bei  $T_u$  erreicht (wie in Abb. 14b für die Tensidphase dargestellt). Bei  $T_u$  vereinigen sich die beiden Phasen bei der Zusammensetzung R des Endpunktes von  $cp_\alpha$ . Mit weiter steigender Temperatur nimmt die Opaleszenz dieser nun wieder homogenen Lösung in dem Maße ab, in dem sie sich vom Endpunkt von  $cp_\alpha$  entfernt (volle Punkte in Abb. 14b rechts). Aus dieser Messung folgt im übrigen, daß die häufig in solchen Systemen beobachtete Lichtstreuung nicht notwendig von Aggregaten (z. B. Mikroemulsionen) herrühren muß, sondern ebenso von kritischen Schwankungen verursacht sein kann, sofern die Zusammensetzung der Lösung hinreichend nahe einer der beiden kritischen Linien liegt.

Eine weitere wichtige Konsequenz betrifft die Grenzflächenspannung zwischen der wäßrigen und der Tensidphase (a/c) und zwischen der Öl- und Tensidphase (b/c). Da sich die Phasen a und c aus dem Endpunkt von  $cp_\beta$  entwickeln, steigt die Grenzflächenspannung zwischen ihnen von Null bei  $T_1$  nach dem Skalengesetz für die Grenzflächenspannung zwischen nahekritischen Phasen an (Abb. 15c). Die Öl- und Tensidphase vereinigen sich am Endpunkt der kritischen Linie  $cp_\alpha$ . Also muß die Grenzflächenspannung (b/c) bei Annäherung an  $T_u$  nach dem Skal-

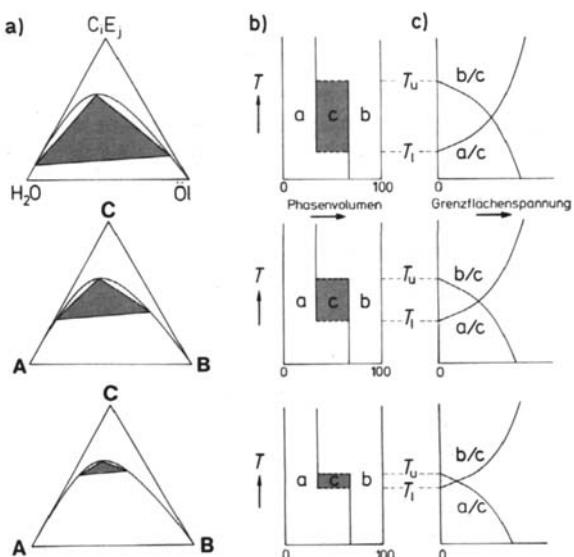


Abb. 15. Veränderung a) des Dreiphasendreiecks, b) des Verhältnisses der Phasenvolumina und c) der Grenzflächenspannungen mit wachsendem Abstand vom trikritischen Punkt (schematisch). Zur Erläuterung siehe Text.

lengesetz verschwinden. Die sehr niedrigen Grenzflächenspannungen zwischen diesen Phasen sind also eine notwendige Folge des Phasenverhaltens des ternären Systems, unabhängig von der Mikrostruktur der Lösungen.

Das Phasenverhalten eines ternären Systems wird von seinem „Abstand“ von einem trikritischen Punkt bestimmt. Sind die Komponenten so gewählt, daß das System „jenseits“ eines trikritischen Punktes liegt, so hat es keinen Dreiphasenkörper, während es, wenn es „diesseits“ eines trikritischen Punktes liegt, einen solchen bildet. Der Dreiphasenkörper entwickelt sich aus dem trikritischen Punkt an der Oberfläche der zentralen Mischungslücke. In der Nähe des trikritischen Punktes ist der Körper klein und liegt dicht an der Oberfläche der zentralen Mischungslücke (Abb. 15a). Dementsprechend ist das Dreiphasenintervall schmal und die Grenzflächenspannung zwischen den Phasen niedrig. Mit wachsendem Abstand vom trikritischen Punkt wächst der Dreiphasenkörper in die zentrale Mischungslücke hinein, die vom Dreiphasendreieck eingenommene Fläche wächst, ebenso wie das Dreiphasen-Temperaturintervall ( $T_u - T_1$ ) und die Grenzflächenspannung (Abb. 15b, 15c).

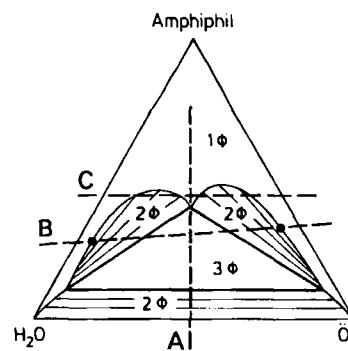


Abb. 16.  $c$ - $T$ -Diagramme: Vertikale Schnitte durch das Phasenprisma. Zur Erläuterung siehe Text.

Schnitt B: errichtet auf der Verbindungsstrecke zwischen den Endpunkten der kritischen Linien  $cp_\beta$  und  $cp_\alpha$ .

Schnitt C: errichtet auf einer Linie entlang der „Einkerbung“ nahe der Tensidphase c in „Zwölf-Uhr-Stellung“ (Näheres siehe unten).

Abbildung 17 zeigt diese Schnitte für das System  $H_2O-n$ -Decan- $C_4E_1$ . Betrachtet man den Schnitt A von

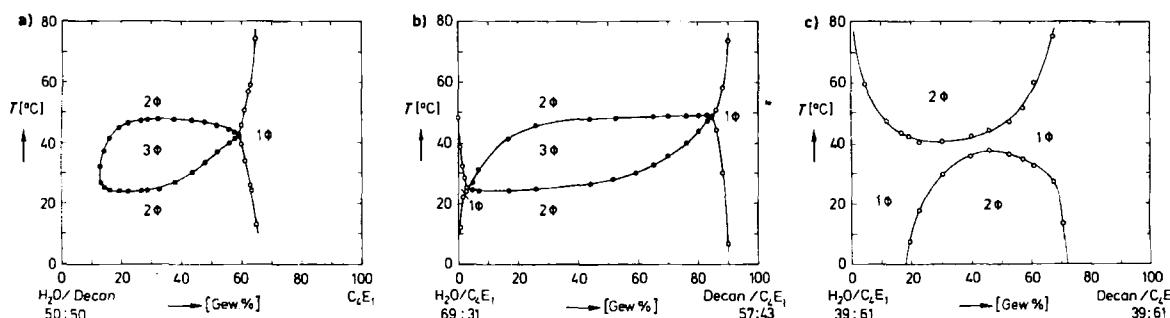


Abb. 17. a) Schnitt A, b) Schnitt B und c) Schnitt C durch das Phasenprisma des Systems  $H_2O$ -Decan- $C_4E_1$  mit Dreiphasenkörper (Schnitte A und B), sowie homogenem isotropen Kanal von der wasser- zur ölreichen Seite (Schnitt C).

Strebt man ein großes Dreiphasendreieck und ein breites Temperaturintervall an, so muß man dafür mit relativ hohen Grenzflächenspannungen bezahlen. Strebt man jedoch sehr niedrige Grenzflächenspannungen an, so muß man dafür mit relativ kleinen Dreiecken und einem schmalen Temperaturintervall bezahlen. Bei gegebener Temperatur (oder einem Temperaturbereich) und gegebenem Öl (oder einer Ölmischung) besteht die Aufgabe also darin, diese Eigenschaften durch die Auswahl eines Amphiphils (oder einer Kombination) zu optimieren.

## 6. Konzentrations-Temperatur-Diagramme

Ein Verfahren, um mehr über die Form der zentralen Mischungslücke und des Dreiphasenkörpers innerhalb dieser Lücke zu erfahren, ist die Bestimmung senkrechter Schnitte, sogenannter Konzentrations-Temperatur-Diagramme, durch das Phasenprisma; sie werden von Metallphysikern häufig genutzt. Unter den vielen möglichen Schnitten sind die folgenden besonders nützlich (Abb. 16).

Schnitt A: errichtet auf der Verbindungsstrecke zwischen den Punkten  $H_2O$ -Öl = 1:1 (A-B-Seite) und der C-Ecke des Gibbs-Dreiecks.

der B-C-Seite des Prismas aus, so sieht man das Profil der zentralen Mischungslücke und einen Schnitt durch den Dreiphasenkörper, der in dieser Mischungslücke wie ein „Fisch“ schwimmt (Abb. 17a). Der „Schwanz“ dieses Fisches, also die Einkerbung an der Stelle, an der der Dreiphasenkörper die Oberfläche der zentralen Mischungslücke berührt, ist eine Folge der Regel von Schreinemakers, nach der – aus thermodynamischen Gründen – die Grenzen der homogenen Gebiete die Ecken des Dreiphasendreiecks so schneiden müssen, daß ihre Fortsetzungen entweder beide innerhalb des Dreiecks (Abb. 18a) oder beide in den angrenzenden Zweiphasen-Gebieten (Abb. 18b) verlaufen<sup>[29]</sup>.

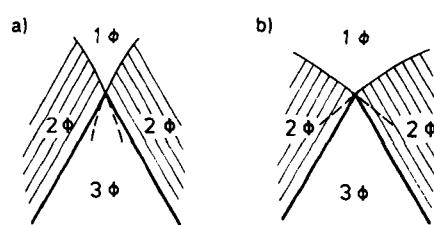


Abb. 18. Entstehung der „Kerben“ am Körper der heterogenen Phasen nach der Regel von Schreinemakers (schematisch). Zur Erläuterung siehe Text.

Betrachtet man den Schnitt B von der A-B-Seite des Prismas aus (Abb. 17b), so sieht man einen Schnitt durch den Dreiphasenkörper mehr oder minder parallel zur A-B-T-Fläche. Auch dieser Schnitt zeigt Schreinemakers-Kerben an den Endpunkten der kritischen Linie  $cp_\beta$  (links) und  $cp_\alpha$  (rechts).

Vom Endpunkt von  $cp_\beta$  zu dem von  $cp_\alpha$  schneidet also die Tensidphase c eine Kerbe in den Körper heterogener Phasen, die wie eine „Taille“ von der wasserreichen zur ölreichen Seite hin ansteigt. In dieser Taille findet man die höchste gegenseitige Löslichkeit von Wasser und Öl in Gegenwart eines Amphiphils; in diesem Bereich wurden auch die Meßwerte in Tabelle 1 erhalten. Abbildung 19 zeigt das Modell des Körpers der heterogenen Phasen eines „einfachen“ Systems.

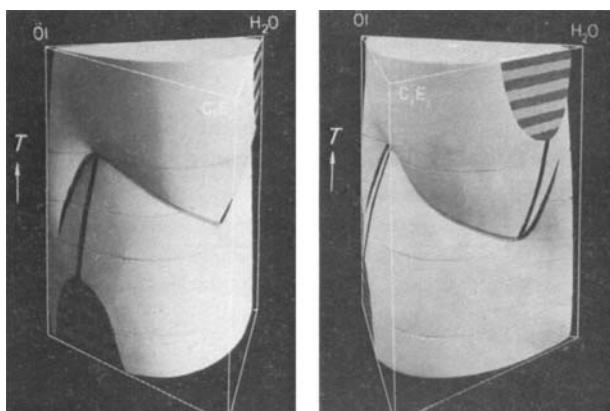


Abb. 19. Modell des Körpers der heterogenen Phasen eines „einfachen“ Systems mit „Taille“. Links: Von der B-C-Seite mit unterer Mischungslücke und ansteigender kritischer Linie  $cp_\beta$ ; rechts: von der A-C-Seite mit oberer Mischungslücke und abfallender kritischer Linie  $cp_\alpha$ .

Diese Taille ermöglicht es, einen isotropen homogenen Kanal von der wasserreichen zur ölreichen Seite des Prismas zu finden, der entlang der Kerbe in der zentralen Mischungslücke verläuft (Schnitt C) und mit der Temperatur, ebenso wie die Taille, von  $T_1$  auf der wasserreichen Seite bis  $T_u$  auf der ölreichen Seite ansteigt (Abb. 17c). Dieser Kanal bietet eine gute Möglichkeit, die Mikrostruktur der homogenen Lösung in der Nähe des Körpers der heterogenen Phasen zu untersuchen, wie sie von einer „Öl in Wasser“- in eine „Wasser in Öl“-Emulsion übergeht. Dies gilt nicht nur für Systeme mit „einfachen“, sondern auch für solche mit langkettigen Amphiphilen (siehe weiter unten).

Wir wollen nun einige repräsentative experimentelle Beispiele behandeln: Das erste Beispiel zeigt den Übergang von einer zusammenhängenden zu einer zerbrochenen kritischen Linie. Als System haben wir  $\text{H}_2\text{O}$ -Phenylalkane ( $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_k\text{H}$ - $\text{C}_4\text{E}_2$ ) gewählt. Das binäre System  $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{C}_4\text{E}_2$  hat bei 1 bar keine obere Mischungslücke, wohl aber eine verborgene Nase. Abbildung 20 zeigt die A-Schnitte dieser Systeme, bei denen wir lediglich die Hydrophobie der Öle durch Erhöhung der Kohlenstoffzahl  $k$  gesteigert haben. Die kritische Linie ist also durch die verborgene Nase des  $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{C}_4\text{E}_2$ -Systems auf der wasserreichen Seite und durch den oberen kritischen Punkt der Öl- $\text{C}_4\text{E}_2$ -Mischungslücke auf der ölreichen Seite festgehalten. Für die weniger hydrophoben Öle findet man eine zusammenhängende kritische Linie ohne Dreiphasenkör-

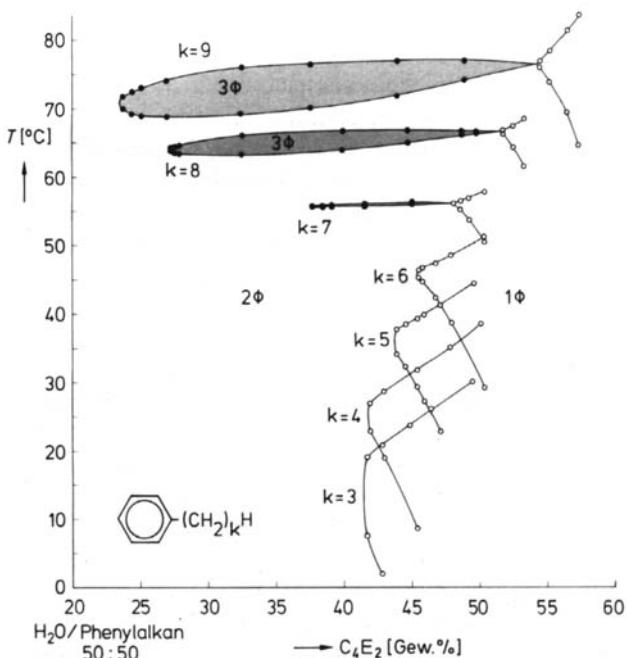


Abb. 20. Schnitt A durch die Phasenprismen der Systeme  $\text{H}_2\text{O}$ -Phenylalkane  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_k\text{H}$ - $\text{C}_4\text{E}_2$ . Übergang von einer zusammenhängenden ( $k=3,4,5,6$ ) zu einer zerbrochenen ( $k=7,8,9$ ) kritischen Linie durch Erhöhung der Hydrophobie des Öls. Mit wachsendem Abstand vom trikritischen Punkt (zwischen  $k=6$  und  $k=7$ ) wird der Dreiphasenkörper größer (vgl. Abb. 12).

per innerhalb des Prismas. Erhöht man  $k$ , macht man also das Öl hydrophober, verschiebt man den oberen kritischen Punkt der Öl- $\text{C}_4\text{E}_2$ -Lücke zu höheren Temperaturen (vgl. Abb. 6). Dies erhöht die Biegespannung der kritischen Linie, bis diese schließlich zwischen  $k=6$  und  $k=7$  bricht. Der trikritische Punkt dieses Systems liegt also bei etwa 52 °C, 1 bar und einem Öl mit  $k$  zwischen 6 und 7.

Sogar die zusammenhängenden kritischen Linien schneiden eine Kerbe in die zentrale Mischungslücke, die

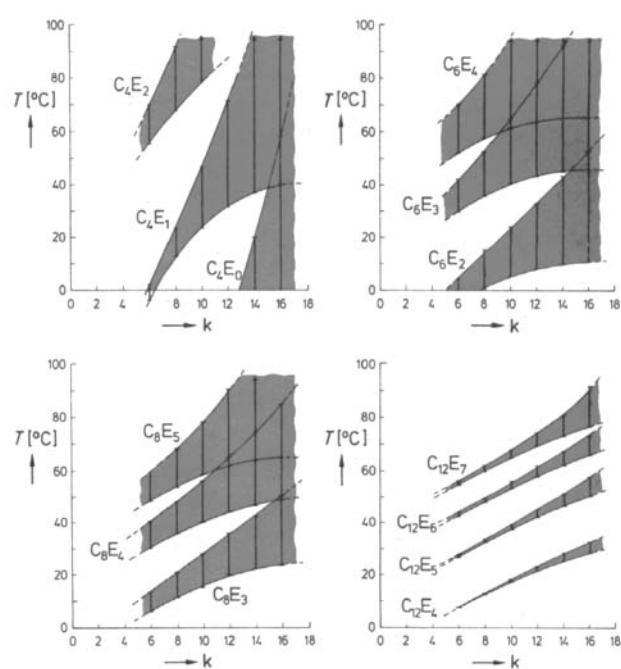


Abb. 21. Dreiphasen-Temperaturintervalle  $T_u - T_1$  (grau) für die Systeme  $\text{H}_2\text{O}$ - $n$ -Alkane  $\text{C}_k\text{H}_{2k+2}$ - $\text{C}_i\text{E}_i$  ( $i=4, 6, 8, 12$ ). Jede homologe Reihe bildet einen „Keil“, dessen Spitze (trikritischer Punkt) bei den kurzkettigen Alkanen zu liegen scheint.

schärfster wird, je mehr man sich dem trikritischen Punkt nähert. Wie erwartet, findet man die höchste gegenseitige Löslichkeit von  $H_2O$  und Öl bei der Temperatur, bei der entweder die zusammenhängende kritische Linie von der Öl- zur wasserreichen Seite wechselt, oder die zerbrochene kritische Linie die Bildung eines Dreiphasenkörpers erzwingt. Ebenfalls wie erwartet steigt diese Temperatur – für ein gegebenes Amphiphil – mit wachsender Hydrophobie des Öls, d.h. wachsender Kohlenstoffzahl  $k$ .

Diese allgemeine Eigenschaft ist auch in Abbildung 21 dargestellt, in der die Abhängigkeit der Dreiphasen-Temperaturintervalle ( $T_u - T_i$ ) für vier  $C_iE_j$ -Klassen ( $i=4, 6, 8, 12$ ) von der Kohlenstoffzahl  $k$  der  $n$ -Alkane aufgetragen ist. Auch hier zeigt sich, daß der Bereich  $T_u - T_i$  mit abnehmender Kohlenstoffzahl schmäler wird und damit einen „Keil“ bildet, dessen Spitze für jede homologe Reihe in einem trikritischen Punkt bei niedrigen Kohlenstoffzahlen zu liegen scheint.

Aufgrund des hohen Dampfdrucks dieser kurzkettigen Alkane ist es nicht möglich, diese trikritischen Punkte bei 1 bar experimentell zu erreichen; dazu müßte man den Druck erhöhen (siehe Abb. 11 in [3d]). Trotzdem legen es auch die Ergebnisse dieser Messungen nahe, den trikritischen Punkt als eine Art Angelpunkt anzusehen, aus dem heraus sich das Phasenverhalten eines Systems entwickelt. Wäre dies richtig, so würde das Phasenverhalten in mehr oder minder guter Näherung durch die universellen Skalengesetze für „nahe-trikritische“ Systeme bestimmt werden. Je näher ein System seinem trikritischen Punkt ist, um so besser ist die Beschreibung. Dies würde auch erklären, warum das Phasenverhalten aller dieser Systeme qualitativ so ähnlich ist, unabhängig von ihrer Mikrostruktur: Amphiphile der Klasse  $C_iE_j$  bilden weder Micellen noch lytrophe Mesophasen, die der Klasse  $C_kE_l$  offenbar nur Micellen, während die höheren Klassen beides bilden. Die universellen Skalengesetze aber sind von der Mikrostruktur unabhängig, da es das ist, was sie „universell“ macht.

Dementsprechend zeigt sich der Unterschied zwischen kurzkettigen und langkettigen Amphiphilen weniger im Phasenverhalten als vielmehr in ihrer Fähigkeit,  $H_2O$  und Öl zu solubilisieren. Dies ist in Abbildung 22 dargestellt, die die Gestaltänderung der Dreiphasendreiecke mit der Temperatur für drei Systeme zeigt:  $H_2O$ –Decan– $C_4E_1$ ,  $H_2O$ –Decan– $C_8E_3$  [30] und  $H_2O$ –Tetradecan– $C_{12}E_5$  [31]. Die Gestalt der Dreiecke ändert sich in allen drei Systemen auf die gleiche Weise.

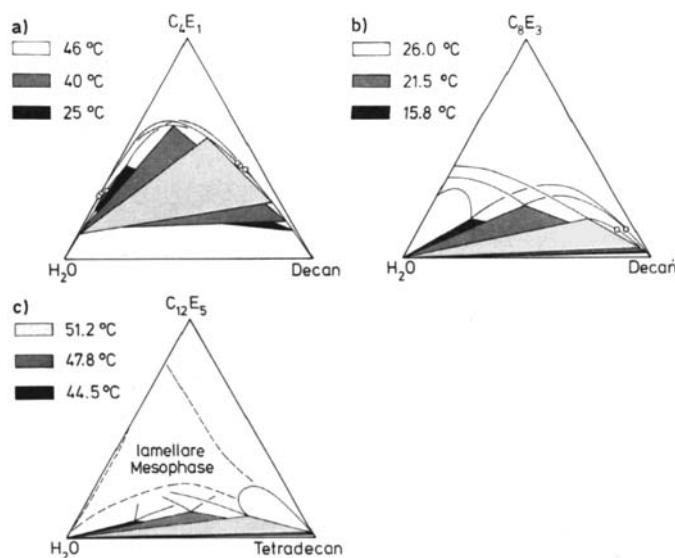


Abb. 22. Gestaltänderung der Dreiphasendreiecke für die Systeme a)  $H_2O$ –Decan– $C_4E_1$ , b)  $H_2O$ –Decan– $C_8E_3$  und c)  $H_2O$ –Tetradecan– $C_{12}E_5$  mit der Temperatur: Das Phasenverhalten ist sehr ähnlich und offenbar unabhängig von der Mikrostruktur der Lösungen.

Je amphiphiler aber die Amphiphile sind, desto näher liegen die Dreiecke an der A–B–T–Fläche des Phasenprismas, und desto tiefer sind auch die Kerben, d.h. desto weniger Amphiphil wird benötigt, um die Mischung zu homogenisieren. Dies gilt jedoch nur für die Kerbe (!). Unterhalb und vor allem oberhalb des Dreiphasen-Temperaturintervalls unterscheidet sich die Solubilisierungsfähigkeit der Amphiphile weitaus weniger (Abb. 23). Das ist nicht überraschend, da sich bei höheren Temperaturen die zentrale Mischungslücke mit der oberen Mischungslücke des binären  $H_2O$ – $C_iE_j$ –Systems vereinigt. Unterhalb der Kerbe haben die kurzkettigen Amphiphile eine recht ausgedehnte zentrale Mischungslücke, die bei den langkettigen durch hochviskose lytrophe Mesophasen „ersetzt“ wird.

Das binäre A–C–System mit langkettigen Amphiphilen zeigt eine Reihe von Mesophasen (Abb. 24a). Auf der wasserreichen Seite findet man unterhalb der oberen Mischungslücke ( $2\Phi$ ) isotrope micellare Lösungen. Mit zunehmender Konzentration des Amphiphils erscheint zuerst eine kubische ( $I_1$ ), dann eine hexagonale ( $H_1$ ), dann eine viskose isotrope ( $V_1$ ) und schließlich eine lamellare ( $L_a$ )

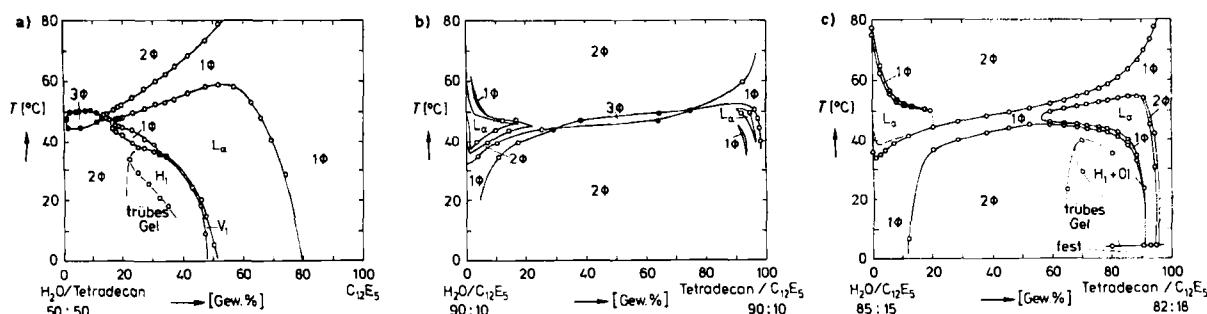


Abb. 23. a) Schnitt A, b) Schnitt B [32], c) Schnitt C durch das Phasenprisma des Systems  $H_2O$ –Tetradecan– $C_{12}E_5$  mit Dreiphasenkörper (a und b), sowie homogenem isotropen Kanal von der wasser- zur ölreichen Seite (c).  $H_1$  hexagonale,  $L_a$  lamellare Mesophase. Schnitt B bei 10 Gew.-%  $C_{12}E_5$ ; er liegt also nicht auf der Verbindungslinie zwischen den beiden Endpunkten der kritischen Linien, sondern parallel zur A–B–Seite. Der Dreiphasenkörper und damit auch die Kerbe ( $c_{min}$  in Tabelle 1) liegen der A–B–T–Fläche des Prismas sehr viel näher als mit  $C_4E_1$  als Amphiphil (Abb. 17).

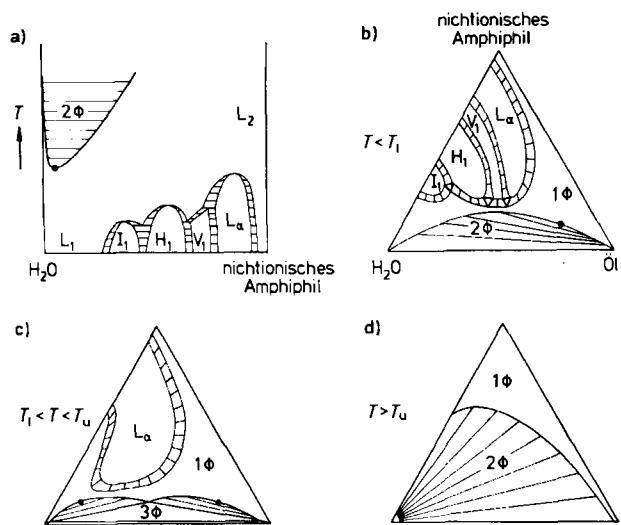


Abb. 24. a) Lyotrope Mesophasen im binären System  $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_1\text{E}_1$  (schematisch, Bezeichnungen nach [36], siehe Text,  $\text{L}_1$ : isotrope micellare Lösung;  $\text{L}_2$ : isotrope hydratisierte Tensidphase). b) Ausdehnung der lyotropen Mesophasen in das Gibbs-Dreieck unterhalb  $T_1$  (schematisch). c) Ausdehnung der lyotropen Mesophasen in das Gibbs-Dreieck im Dreiphasen-Temperaturintervall  $T_u-T_1$  (schematisch). d) Phasendiagramm oberhalb  $T_u$  (schematisch).

**Mesophase.** Alle diese Mesophasen dehnen sich in das  $\text{A}-\text{B}-\text{C}$ -Prisma hinein aus (Abb. 24b) und können sich sogar mit der zentralen Mischungslücke überlappen<sup>[33]</sup>.

In der Regel liegt der Dreiphasenkörper im  $\text{A}-\text{B}-\text{C}$ -Prisma bei einer Temperatur oberhalb der hexagonalen Mesophase. Dementsprechend findet man im Dreiphasen-Temperaturintervall  $T_u-T_1$  lediglich die lamellare Mesophase (Abb. 24c). Diese verschwindet bei genügend hohen Temperaturen, und man findet nur noch isotrope Lösungen (Abb. 24d). Die lamellare Phase zeigt wie ein „Wegweiser“ auf den Dreiphasenkörper (Schnitt A in Abb. 23). Zwischen der lamellaren Phase und der zentralen Mischungslücke findet man in der Regel ein enges Gebiet mit einer opaleszenten, aber isotropen, homogenen Phase. Dieses Gebiet bildet einen schmalen Kanal von der wasserreichen zur ölfreichen Seite des Phasenprismas (Schnitt C in Abb. 23; vgl. Schnitt C in Abb. 17). *Nilsson* und *Lindman*<sup>[34]</sup> haben die Bedeutung dieses Kanals für die Untersuchung der Mikrostruktur solcher Systeme offenbar als erste erkannt.

## 7. Phasenverhalten quaternärer Systeme

### $\text{A}-\text{B}-\text{C}-\text{E}$

In diesem Abschnitt beschreiben wir das Phasenverhalten quaternärer Systeme  $\text{A}-\text{B}-\text{C}-\text{E}$ , wobei  $\text{E}$  als vierter Komponente entweder ein zweites Öl, ein zweites nichtionisches Amphiphil, ein lyotropes oder ein hydrotropes Salz bezeichnet. Das Phasenverhalten eines quaternären Systems wird in einem Phasentetraeder bei fester Temperatur und festem Druck dargestellt (vgl. Abschnitt 1). Als Basis wählen wir das Gibbs-Dreieck des  $\text{A}-\text{B}-\text{C}$ -Systems (vgl. vorangehende Abschnitte) und setzen die vierter Komponente auf die Spitze des Tetraeders. Wieder führt der zweckmäßige Weg zum Verständnis des Phasenverhaltens des quaternären Systems über eine Untersuchung der Phasendiagramme der drei anderen ternären Systeme  $\text{A}-\text{B}-\text{E}$ ,  $\text{B}-\text{C}-\text{E}$  und  $\text{A}-\text{C}-\text{E}$ . Im folgenden be-

schränken wir die Diskussion auf die Wirkung eines anorganischen lyotropen Salzes als vierter Komponente.

Um das Phasenverhalten des quaternären Systems in Abhängigkeit von der Temperatur zu verstehen, muß man das Tetraeder wie einen Fahrstuhl im  $\text{A}-\text{B}-\text{C}-T$ -Prisma auf- und abbewegen (Abb. 25). Die Lage der  $\text{A}-\text{B}-\text{C}$ -Basis des Tetraeders gibt dann diejenige Temperatur an, bei der das Phasenverhalten des quaternären Systems untersucht wird.

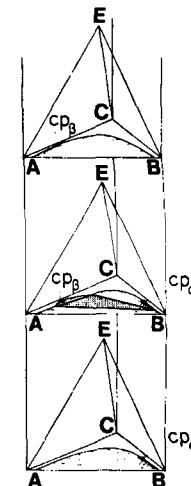


Abb. 25. Zur Erläuterung der Temperaturabhängigkeit des Phasenverhaltens des quaternären Systems  $\text{A}-\text{B}-\text{C}-\text{E}$ : Lagen des  $\text{A}-\text{B}-\text{C}-\text{E}$ -Phasentetraeders im  $\text{A}-\text{B}-\text{C}-T$ -Phasenprisma (schematisch).

Dementsprechend kann man das Tetraeder unter, in oder über den Dreiphasenkörper des  $\text{A}-\text{B}-\text{C}$ -Systems setzen. Das Phasendiagramm der Basis gleicht dann einem der Diagramme, die in Abbildung 25 dargestellt sind.

Daraus folgt, daß das Phasenverhalten eines quaternären Systems wesentlich von der Temperatur abhängt und auch, daß die Kenntnis des Phasenverhaltens des  $\text{A}-\text{B}-\text{C}$ -Systems Voraussetzung ist für das Verständnis des quaternären Systems. Das gleiche gilt für die Phasenprismen der drei anderen ternären Systeme. Abbildung 26 zeigt schematisch das aufgeklappte Tetraeder unterhalb  $T_1$  des  $\text{A}-\text{B}-\text{C}$ -Systems, also unterhalb der Temperatur seines Dreiphasenkörpers. Dementsprechend zeigt die Basis, also das mittlere Dreieck, ein Phasendiagramm des Typs I nach Winsors Einteilung.

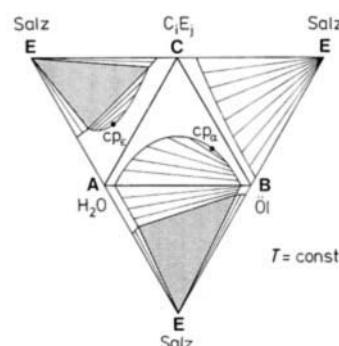


Abb. 26. Aufgeklapptes Phasentetraeder des Systems  $\text{H}_2\text{O}-\text{Öl}-\text{nichtionisches Amphiphil}-\text{lyotropes Salz}$  bei einer Temperatur unterhalb  $T_1$  (des ternären Systems  $\text{A}-\text{B}-\text{C}$ ). Zur Erläuterung siehe Text.

Betrachten wir nun die drei anderen Dreiecke: Dreieck **A**–**B**–**E**: Die **A**–**B**-Mischungslücke setzt sich in das **A**–**B**–**E**-Dreieck hinein fort. Auf der **A**–**E**- und **B**–**E**-Seite findet man homogene Lösungen von **E** in den entsprechenden Mischungen. Da die Löslichkeit eines lyotropen Salzes, z. B. NaCl, in Wasser sehr viel höher ist als in Öl, fallen die Konnoden des Zweiphasengebietes zwischen den homogenen Gebieten steil zur **B**-Ecke hin ab. Zwischen diesem Zweiphasengebiet und der **E**-Ecke liegt ein Dreiphasendreieck mit festem **E** als dritter Phase. Dieses Phasendiagramm ändert sich mit der Temperatur nur wenig.

Dreieck **B**–**C**–**E**: Ist die Temperatur höher als die Entmischungstemperatur  $T_a$  der (unteren) **B**–**C**-Mischungslücke, so findet man entlang der **B**–**C**-Seite des Dreiecks eine homogene Lösung und zwischen dieser Lösung und der **E**-Ecke ein Zweiphasengebiet mit festem **E** als zweiter Phase. Da die Löslichkeit des lyotropen Salzes im Amphiphil höher ist als im Öl, fällt die Grenze zwischen der homogenen Lösung und dem Zweiphasengebiet zur **B**-Ecke hin ab.

Dreieck **A**–**C**–**E**: Liegt die Temperatur unterhalb der unteren kritischen Temperatur  $T_b$  der (oberen) Mischungslücke des **A**–**C**-Systems, so findet man entlang der **A**–**C**-Seite des Dreiecks eine homogene Lösung. Da aber das lyotrope Salz eine Entmischung von **A** und **C** auch unterhalb  $T_b$  erzwingt, erstreckt sich zwischen der homogenen Lösung und der **E**-Ecke ein Zweiphasengebiet mit zwei flüssigen Lösungen. Diese beiden Phasen werden am kritischen Punkt  $cp_c$  identisch. Zwischen diesem Zweiphasengebiet und der **E**-Ecke ist ein Dreiphasendreieck mit festem **E** als dritter Phase.

Man kann das Phasenverhalten eines solchen Systems auf der Grundlage der in den vorangehenden Abschnitten dargestellten Überlegungen ohne Schwierigkeiten verstehen<sup>[50]</sup>, wobei das lyotrope Salz die Rolle der Temperatur übernimmt und der kritische Punkt  $cp_c$  die des unteren kritischen Punktes der oberen **A**–**C**-Mischungslücke. Das Dreiphasendreieck entsteht bei der Salzkonzentration  $c_i$  (statt  $T_i$ ) am Endpunkt der ins Tetraeder hinein abfallenden kritischen Linie  $cp_c$ . Mit steigender Salzkonzentration wandert die Tensidphase **c** im Uhrzeigersinn entlang der Oberfläche um die zentrale Mischungslücke herum und vereinigt sich bei der Salzkonzentration  $c_u$  (statt  $T_u$ ) mit der Ölphase **b** am Endpunkt der kritischen Linie  $cp_a$ , die auf der ölreichen Seite in das Tetraeder hinein ansteigt. Da das Salz in Wasser besser löslich ist als im Amphiphil und im Öl, liegen die Konnoden und die Dreiphasendreiecke nicht parallel zur **A**–**B**–**C**-Basis, sondern in einer schiefen Ebene (Abb. 27 oben).

Wieder kann man einen senkrechten **A**-Schnitt auf einer der Mittelsenkrechten der **A**–**B**–**C**-Basis errichten, und wieder findet man den Dreiphasenkörper, wie ein Fisch im Tetraeder schwimmend, nun aber leicht geneigt zur Basis (Abb. 27 unten). Projiziert man die Dreiphasendreiecke von der **E**-Spitze aus auf die **A**–**B**–**C**-Basis, so ändert sich die Form der Dreiecke mit wachsender Salzkonzentration in der gleichen Weise wie die Form der Dreiecke im ternären System mit steigender Temperatur (vgl. Abb. 22). Abbildung 28 zeigt diese Formänderung für das System  $H_2O$ –Benzol– $C_2E_0$ – $(NH_4)_2SO_4$ <sup>[25]</sup>. Dementsprechend findet man auch mit wachsender Salzkonzentration

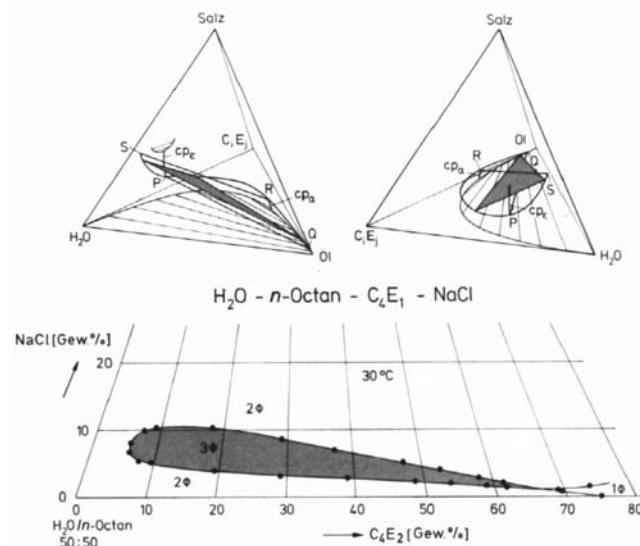


Abb. 27. Oben: Lage des Dreiphasendreiecks innerhalb eines Phasentetraeders des Systems **A**–**B**–**C**–**E** (schematisch). **P** und **Q** sind die Endpunkte der unteren, **R** und **S** die der oberen kritischen Konnoden. Unten: Schnitt A durch das Phasentetraeder des Systems  $H_2O$ –Octan– $C_4E_2$ –NaCl bei  $30^\circ C$ .

und bei steigender Temperatur die gleiche Änderung des Verhältnisses der Phasenvolumina und der Grenzflächenspannung (Abb. 28 unten; vgl. Abb. 15).

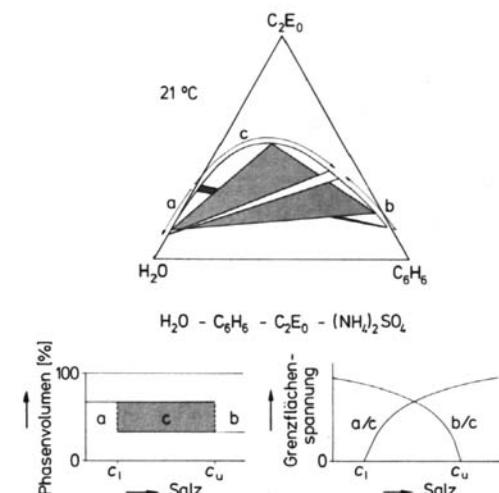


Abb. 28. Oben: Gestaltänderung des Dreiphasendreiecks des Systems  $H_2O$ –Benzol–Ethanol– $(NH_4)_2SO_4$  mit steigender Salzkonzentration bei  $21^\circ C$  (nach [35], vgl. Abb. 22). Dunkelgrau: niedrigste, mittelgrau: mittlere, hellgrau: höchste Konzentration. Unten: Verhältnis der Phasenvolumina und Grenzflächenspannungen als Funktion der Salzkonzentration bei fester Temperatur (schematisch, vgl. Abb. 13 und 15).

Solche quaternären Systeme werden häufig in pseudoternären Phasenprismen dargestellt, wobei  $H_2O$  und Salz als Pseudokomponente zusammengefaßt werden. Die Übertragung des Phasenverhaltens aus einem Tetraeder in ein Prisma kann insofern zu quantitativen Fehlern führen, als sowohl die untere und obere kritische Konnoden als auch die Dreiphasendreiecke nicht mehr parallel zur Basis des Prismas verlaufen müssen, wie es in einem wahren ternären System der Fall ist. Dessen ungeachtet kann die Darstellung in einem pseudoternären Phasenprisma die qualitative Diskussion vereinfachen. Dies gilt vor allem für die Beschreibung der Wirkung von Salzen auf das Phasen-

verhalten des ternären Systems. Zu diesem Zweck trägt man das Dreiphasen-Temperaturintervall gegen die Salzkonzentration auf (Abb. 29). Ohne Salz findet man das Intervall  $T_u - T_1$  des ternären Systems. Gibt man nun ein lytropes Salz hinzu, so wird die obere Mischungslücke des A-C-Systems vergrößert. Als Folge davon rücken die Endpunkte der beiden kritischen Linien weiter auseinander (vgl. Abb. 12), und  $T_u - T_1$  sinkt und wird dabei breiter. Wählt man nun eine Temperatur unterhalb  $T_1$  des ternären Systems, so zeigt die Basis des Tetraeders ein Phasendiagramm vom Typ I (Abb. 25). Gibt man Salz hinzu, so bewegt man sich von der Basis auf die E-Spitze des Tetraeders zu. Bei geeigneter Wahl der Zusammensetzung des ternären Systems (Einzelheiten siehe <sup>[5b]</sup>), überschreitet man bei der Salzkonzentration  $c_1$  die untere kritische Konnode des Dreiphasenkörpers: Das Dreiphasendreieck erscheint. Mit wachsender Salzkonzentration bewegt man sich durch den Dreiphasenkörper hindurch, bis man ihn bei der Salzkonzentration  $c_u$  an der oberen kritischen Konnode wieder verlässt. In dieser Darstellung hat das Dreiphasenintervall wieder die Form eines Keils, dessen Spitze bei einer negativen Salzkonzentration liegt.

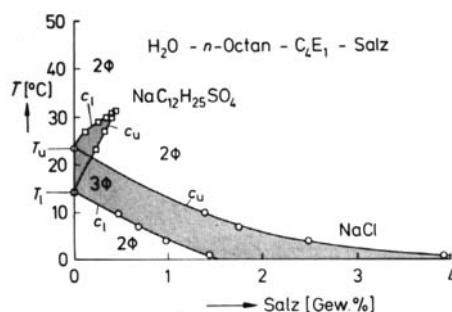


Abb. 29. Dreiphasen-„Keile“ des Systems  $\text{H}_2\text{O}$ –Octan– $\text{C}_2\text{E}_1$ –Salz (vgl. Abb. 21). Unterer Keil (○) für  $\text{NaCl}$  als lytropem Salz mit trikritischem Punkt bei „negativer“ Salzkonzentration. Oberer Keil (□) für  $\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$  als hydrotropem Salz mit trikritischem Punkt innerhalb des pseudoternären Phasenprismas.

Man kann sich wieder einen hypothetischen trikritischen Punkt denken, der bei 1 bar durch eine Temperatur und eine Zusammensetzung mit negativer Salzkonzentration definiert ist, und aus dem sich das Phasenverhalten des quaternären Systems entwickelt.

Um den trikritischen Punkt in das pseudoternäre Phasenprisma hineinzuverlegen, braucht man nur ein Amphiphil zu wählen, das mit diesem Öl keinen Dreiphasenkörper erzeugt, also eine zusammenhängende kritische Linie zeigt. Wenn man nun die A-C-Nase durch Zugabe eines lytropen Salzes in das Prisma hineinschiebt, wird die kritische Linie schließlich zerreißen: Der Dreiphasenkörper erscheint (Übergang von Abb. 12b nach 12d). Solch ein Versuch wurde zuerst von Lang und Widom<sup>[35]</sup> mit dem System  $\text{H}_2\text{O}$ –Benzol– $\text{C}_2\text{E}_0$ – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ausgeführt. Abbildung 14 in [5b] zeigt die „Keile“ mit trikritischen Punkten, die wir in analogen Versuchen mit dem System  $\text{H}_2\text{O}$ –n-Alkane– $\text{NaCl}$  mit  $\text{C}_3\text{E}_0$  oder *tert*- $\text{C}_4\text{E}_0$  als Amphiphil gefunden haben.

Wie man eine zusammenhängende kritische Linie durch Zugabe eines lytropen Salzes zerreißen kann, kann man auch eine zerbrochene Linie durch Zugabe eines hydrotro-

pen Salzes oder eines hydrophileren Amphiphils wieder „flicken“ (Übergang von Abb. 12d nach 12b). Der obere Keil in Abbildung 29 zeigt den entsprechenden Versuch mit Natriumdodecylsulfat (SDS) als sehr effizientem hydrotropen Salz. Ohne Salz findet man wieder das Dreiphasen-Temperaturintervall  $T_u - T_1$  des ternären Systems. Gibt man SDS hinzu, so wird die obere Mischungslücke des A-C-Systems verkleinert. Dementsprechend nähern sich die Endpunkte der beiden kritischen Linien einander,  $T_u - T_1$  steigt an und wird dabei enger, bis sich die beiden Endpunkte am trikritischen Punkt vereinigen (Abb. 12c): Die zerbrochene Linie ist geflickt und der Dreiphasenkörper verschwunden.

Ein anderer Weg zur Erreichung des trikritischen Punktes führt über die Erniedrigung der Hydrophobie des Amphiphils  $\text{C}_i\text{E}_j$  durch Erniedrigung von  $i$  bei festem  $j$ . Abbildung 30 zeigt das Ergebnis eines solchen Versuches am System  $\text{H}_2\text{O}$ –Hexan–( $\text{C}_3\text{E}_0 + \text{C}_2\text{E}_0$ ). Hierbei wird die A-C-Nase durch schrittweisen Ersatz von reinem  $\text{C}_3\text{E}_0$  durch eine  $\text{C}_2\text{E}_0/\text{C}_3\text{E}_0$ -Mischung weiter vom Prisma fortgeschoben. Dargestellt sind die A-Schnitte durch das pseudoternäre Phasenprisma (vgl. Abb. 20).

Das System mit reinem  $\text{C}_3\text{E}_0$  zeigt einen ausgedehnten Dreiphasenkörper um den Schmelzpunkt der Mischung (unterster Fisch in Abb. 30). Erhöht man das Verhältnis  $\text{C}_2\text{E}_0/\text{C}_3\text{E}_0$ , so steigt der Fisch zu höheren Temperaturen und schrumpft gleichzeitig, bis er schließlich beim Verhältnis von etwa 0.05 verschwindet: Die beiden kritischen Linien  $\text{cp}_\alpha$  und  $\text{cp}_\beta$  haben sich an einem trikritischen Punkt vereinigt.

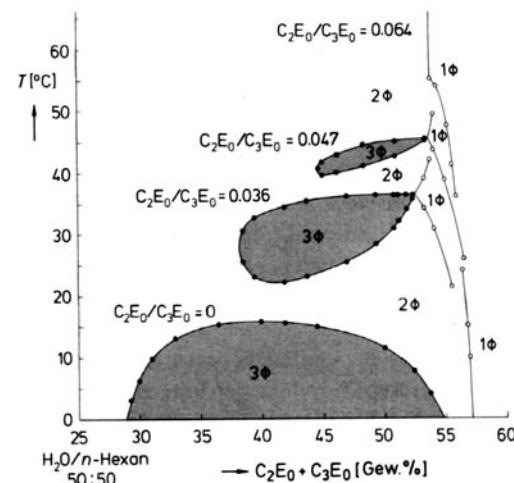


Abb. 30. Übergang von einer zerbrochenen ( $\text{C}_2\text{E}_0/\text{C}_3\text{E}_0 = 0$ ) zu einer verbundenen ( $\text{C}_2\text{E}_0/\text{C}_3\text{E}_0 = 0.064$ ) kritischen Linie durch Erhöhung der Hydropholie des Amphiphils: Schnitt A durch das pseudoternäre Phasenprisma des Systems  $\text{H}_2\text{O}$ –Hexan–( $\text{C}_3\text{E}_0 + \text{C}_2\text{E}_0$ ) (vgl. Abb. 20).

Sowohl  $\text{C}_3\text{E}_0$  als auch  $\text{C}_2\text{E}_0$  haben mit  $\text{H}_2\text{O}$  keine obere Mischungslücke. Geht man zu langketten Amphiphilen  $\text{C}_i\text{E}_j$  mit oberer Mischungslücke über, so zeigt sich, daß der trikritische Punkt auch durch Erhöhung von  $i$  bei festem  $j$  erreicht werden kann. Dies hat seinen Grund darin, daß bei solchen Amphiphilen die untere Entmischungstemperatur  $T_\beta$  der oberen Mischungslücke mit wachsendem  $i$ , aber festem  $j$  nur noch langsam sinkt, während die

obere Entmischungstemperatur  $T_u$  der **B-C**-Mischungslücke steil abfällt. Dadurch kommen sich auch die Endpunkte der beiden kritischen Linien  $c_{p\beta}$  und  $c_{p\alpha}$  rasch näher<sup>[37]</sup>.

## 8. Zusammenfassung

Wir haben gezeigt, daß sich das Phasenverhalten ternärer Systeme der Klasse (1):  $\text{H}_2\text{O}-\text{Öl}-\text{nichtionisches Tensid}$  einschließlich eines Elektrolyten als vierter Komponente auf der Grundlage der um die Jahrhundertwende entwickelten Theorie der Phasendiagramme sehr wohl verstehen läßt. Wir haben darüber hinaus vorgeschlagen, die trikritischen Punkte in solchen Systemen als eine Art Angelpunkte anzusehen, aus denen heraus sich das Phasenverhalten entwickelt. Dies würde nicht nur erklären, daß das Phasenverhalten solcher Systeme, unabhängig von der chemischen Natur der Amphiphile, sehr ähnlich ist, sondern auch helfen, seine Eigenschaften übersichtlich zu gliedern.

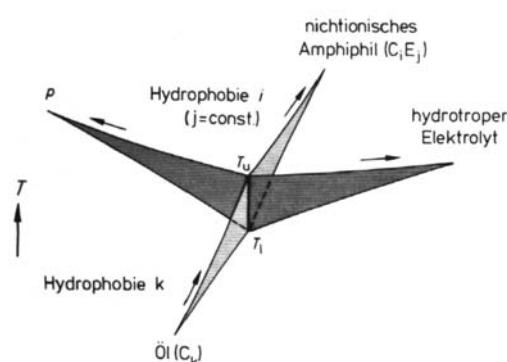


Abb. 31. Dreiphasen-Temperaturintervall  $T_u - T_i$  eines ternären Systems (Mitte) als Entwicklung aus vier trikritischen Punkten. Zur Erläuterung siehe Text.

Abbildung 31 faßt unsere Ergebnisse zusammen: Sie zeigt in der Mitte das Dreiphasen-Temperaturintervall  $T_u - T_i$  eines ternären Systems der Klasse (1). Sein Phasenverhalten entwickelt sich aus vier trikritischen Punkten heraus. Diese können, zumindest im Prinzip, durch Erhöhung des Drucks, Erniedrigung der Hydrophobie des Öls innerhalb einer homologen Reihe, homologe Veränderung des Amphiphils  $C_i E_j$  durch Erhöhung von  $i$  bei festem  $j$  oder durch Zugabe eines hydrotropen Salzes erreicht werden. Da die thermodynamischen Eigenschaften des (zentralen) ternären Systems Zustandsfunktionen sind, müssen auch die Skalengesetze, die die Entwicklung des Phasenverhaltens aus einem dieser trikritischen Punkte heraus bestimmen, einander äquivalent sein, sofern sie mit geeigneten Ordnungsparametern formuliert werden.

An diesen Untersuchungen waren Dr. P. Firman, Dr. C.-U. Herrmann, Dr. G. Klar, Dr. E. Lessner, Dr. K.-H. Pospischil, Dr. U. Würz und D. Haase beteiligt. Herrn Dr. M. Teubner danken wir für seine Einführung in die Theorie der kritischen Erscheinungen. Außerdem sind wir Herrn B. Faulhaber und Herrn T. Lieu für ihre Hilfe bei den Messungen, Herrn D. Luckmann für die Ausführung der Zeichnungen und Frau S. Schalner für die Anfertigung des Manuskripts zu Dank verpflichtet. Die Untersuchungen wurden zum Teil durch das Bundesministerium für Forschung und Technologie, den Fonds der Chemischen Industrie und die Max-Bucher-Stiftung finanziell unterstützt.

Ein eingegangen am 22. März 1985 [A 545]

- [1] W. D. Bancroft, *J. Phys. Chem.* 1 (1896) 414, 647.
- [2] K. Shinoda, H. Kunieda, *J. Colloid Interface Sci.* 42 (1973) 381.
- [3] S. Friberg, I. Lapczynska, G. Gillberg, *J. Colloid Interface Sci.* 56 (1976) 19.
- [4] B. M. Knickerbocker, C. V. Pescheck, L. E. Scriven, H. T. Davis, *J. Phys. Chem.* 83 (1979) 1984; *ibid.* 86 (1982) 393.
- [5] a) M. Kahlweit, E. Lessner, R. Strey, *J. Phys. Chem.* 87 (1983) 5032; b) *ibid.* 88 (1984) 1937; c) M. Kahlweit, R. Strey, D. Haase, *ibid.* 89 (1985) 163; d) M. Kahlweit, R. Strey, P. Firman, D. Haase, *Langmuir* 1 (1985) 281.
- [6] P. Eckwall, *Adv. Liq. Cryst.* 1 (1975) 1.
- [7] H. Kunieda, K. Shinoda, *J. Colloid Interface Sci.* 75 (1980) 601; K. Shinoda, H. Sagitani, *J. Phys. Chem.* 87 (1983) 2018.
- [8] Y. Barakat, L. N. Fortney, C. Lalanne-Cassou, R. S. Schechter, W. H. Wade, U. Weerasooriya, S. Yiv, *Soc. Pet. Eng. J.* 1983, 913.
- [9] B. W. Ninham, S. J. Chen, D. F. Evans, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 5855.
- [10] T. P. Hoar, J. H. Schulman, *Nature (London)* 152 (1943) 102.
- [11] A. M. Bellocq, J. Biais, P. Bothorel, B. Clin, G. Fourche, P. Lalanne, B. Lemaire, B. Lemancaux, D. Roux, *Adv. Colloid Interface Sci.* 20 (1984) 167.
- [12] J. H. Schulman, W. Stoeckenius, L. M. Prince, *J. Phys. Chem.* 63 (1959) 1677.
- [13] F. A. H. Schreinemakers: *Die heterogenen Gleichgewichte*, Bd. III/2, Vieweg, Braunschweig 1913.
- [14] R. Vogel: *Die heterogenen Gleichgewichte*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1937.
- [15] J. L. Meijering, *Philips Res. Rep.* 5 (1950) 333; *ibid.* 6 (1951) 183.
- [16] D. Furman, S. Dattagupta, R. B. Griffiths, *Phys. Rev. A* 15 (1977) 441.
- [17] R. E. Goldstein, J. S. Walker, *J. Chem. Phys.* 78 (1983) 1492.
- [18] P. A. Winsor, *Trans. Faraday Soc.* 44 (1948) 376.
- [19] G. M. Schneider, *Pure Appl. Chem.* 55 (1983) 479.
- [20] G. Schneider, *Z. Phys. Chem. (Munich)* 37 (1963) 333.
- [21] P. Firman, D. Haase, J. Jen, M. Kahlweit, R. Strey, *Langmuir*, im Druck.
- [22] F. Hofmeister, *Arch. Exp. Pathol. Pharmakol.* 24 (1888) 247.
- [23] C. Neuberg, *Biochem. Z.* 76 (1916) 107.
- [24] R. G. Pearson, *Surv. Prog. Chem.* 5 (1969) 1.
- [25] A. S. C. Lawrence, B. Boffey, A. Bingham, K. Talbot, *Proceedings of the IVth International Congress on Surface Active Substances*, Brussels 1964, Vol. II, Gordon and Breach, New York 1967, S. 673.
- [26] G. Schneider, C. Russo, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 70 (1966) 1008.
- [27] R. B. Griffiths, B. Widom, *Phys. Rev. A* 8 (1973) 2173.
- [28] R. B. Griffiths, *J. Chem. Phys.* 60 (1974) 195.
- [29] J. C. Wheeler, *J. Chem. Phys.* 61 (1974) 4474.
- [30] H. Kunieda, S. Friberg, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 54 (1981) 1010.
- [31] H. Kunieda, K. Shinoda, *J. Dispersion Sci. Technol.* 3 (1982) 233.
- [32] K. Shinoda, H. Kunieda, T. Arai, H. Saito, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 5126.
- [33] J. C. Lang in K. L. Mittal, B. Lindman (Hrsg.): *Surfactants in Solution*, Vol. 1, Plenum, New York 1984, S. 35.
- [34] P.-G. Nilsson, B. Lindman, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 271.
- [35] J. C. Lang, B. Widom, *Physica A (Amsterdam)* 81 (1975) 190.
- [36] G. J. T. Tiddy, *Phys. Rep.* 57 (1980) 1.
- [37] M. Kahlweit, R. Strey, P. Firman, *J. Phys. Chem.*, im Druck.