

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
Technische Universität Braunschweig
Dr. rer. nat. R. Tuckermann

Hausarbeit Grenzflächenchemie

Die fleißige Verbindung

Ivonne Ahlfeld

Matrikelnummer 2770547

&

Bianca Tiedemann

Matrikelnummer 2768902

30. Juni 2006

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	4
2	Tenside	5
2.1	Aufbau und Wirkung	5
2.2	Tensidklassen	8
2.2.1	Anionische Tenside	9
2.2.2	Kationische Tenside	10
2.2.3	Zwitterionische Tenside	11
2.2.4	Nichtionische Tenside	11
2.3	Verwendung	12
2.3.1	Waschen und Reinigen	12
2.3.2	Färben	13
2.3.3	Bergbau und Erdölförderung	14
2.3.4	Brandbekämpfung	14
2.3.5	Kunststofftechnik	15
2.3.6	Industrie	15
3	Assoziate	17
3.1	Micellen	17
3.1.1	Physikalische Eigenschaften	17
3.1.2	Bildung	19
3.1.3	Verwendung	21
3.2	Vesikel	21

3.3	Gele und Schäume	22
3.4	Mikroemulsionen	24
4	Oberflächenspannung	25
5	Experimente	27
5.1	Entspannung von Wasser	27
5.2	Grenzflächenaktive Wirkung von Tensiden	28
5.3	Nachweis von kationischen, anionischen und nichtionischen Tensiden in Reinigungsmitteln	30
A	Literaturverzeichnis	32

1 Einleitung

Längst bevor der deutsche Begriff „Tenside“ geboren wurde, der von der Spannung = tensio abgeleitet wurde, existierte die Substanzklasse als solche, die im Deutschen allgemein etwas schwerfällig als grenz- oder oberflächenaktive Verbindung bezeichnet wurde [6].

Tenside zählen zu den am weitesten verbreiteten chemischen Stoffgruppen. Man findet sie in jedem Haushalt, in Shampoos, Waschmitteln, Kosmetika, Textilien, Farben oder Kunststoffen wieder. Daher gehören sie auch gleichzeitig, in Hinblick auf den Gesundheits- und Umweltschutz, zu den am Besten erforschten und somit zu den sichersten chemischen Substanzen.

Aber was sind Tenside eigentlich? Tenside sind in der Lage, Schmutz von Textilien, der Haut oder anderen Oberflächen zu lösen und ins Wasser zu überführen. Dies erreichen sie durch ihre Eigenschaft, fettige Substanzen in Wasser löslich zu machen, was durch das Entspannen des Wassers erreicht wird. Das bedeutet, dass die Oberflächenspannung so weit herab gesetzt wird, dass sie eigentlich nicht mehr existiert. Der Nutzen der Oberflächenentspannung ist an den alltäglichen Dingen, wie das Abwaschen von Fettpartikeln aus Pfannen, leicht nachzuvollziehen.

Zum Anderen sind die hilfreichen Eigenschaften der Tenside auch in den Bereichen, wie der Industrie, der Erdölförderung oder sogar im Katastrophenschutz sehr nützlich. Die Vielseitigkeit der Tenside und damit ihre Nützlichkeit für den Menschen hat dieser Substanzklasse auch ihren Namen „die fleißige Verbindung“ eingebracht.

In dieser Arbeit soll nun aufgezeigt werden, wie diese Verbindung aufgebaut ist, wie sie wirkt, was sie so wertvoll für den Menschen macht.

2 Tenside

2.1 Aufbau und Wirkung

Tenside sind Amphiphile, das heißt sie haben die chemische Eigenschaft, sowohl hydrophil (wasserliebend) als auch hydrophob (wasserabweisend) zu sein. Der hydrophile Teil bildet den sogenannten Kopf des Tensids. Dieser ist polar und somit gut in Wasser oder anderen polaren Lösungsmitteln löslich. Der Schwanz besteht aus einer langen Kohlenwasserstoffkette und ist unpolar (siehe Abbildung 2.1). Er meidet das Wasser und ist gut in unpolaren Flüssigkeiten löslich. Zusammengefasst bedeutet dies, dass Tenside in jedem Lösungsmittel löslich sind, egal ob polar oder unpolar.

Ein maßgebliches Merkmal der Tenside ist ihr unsymmetrischer Aufbau. Denn nur durch einen kleinen polaren und dazu im Verhältnis langen unpolaren Teil, erhält das Tensid seine amphiphilen Eigenschaften. Den genauen Einfluss des räumlichen Baus, der Anzahl und Volumina der polaren und unpolaren Bausteine, kann man anhand von zwei Werten erläutern.

Zum Einen gibt es die dimensionslose Größe „Surfactant Number“, die eine Charakterisierung der Geometrie darstellt. Durch das Verhältnis des Volumens der hydrophoben

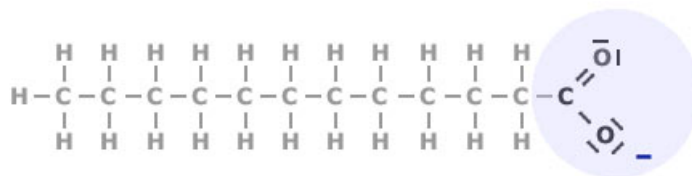


Abbildung 2.1: Tensid mit polarem Kopf und unpolarem Schwanz

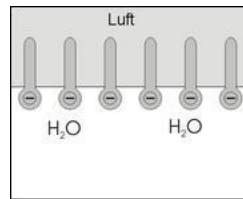


Abbildung 2.2: Anlagerung von Tensiden an der Wasseroberfläche

Gruppe zur Länge der Kette und der Fläche des Kopfes, ist hiermit eine Vorhersage der Struktur eines Tensidsverbandes möglich. Allerdings erfolgt bei dieser Größe nur die Einbeziehung der Wechselwirkungen innerhalb eines Aggregats und nicht die zwischen verschiedenen Verbänden. Aus diesem Grund findet die „Surfactant Number“ nur selten Anwendung. Zum Anderen dient der HLB-Wert („Hydrophile Lipophile Balance“) der Charakterisierung der Polarität. Dieser Wert berücksichtigt nicht nur die Molekülteile für sich, sondern geht im Besonderen auf das Verhältnis zwischen dem hydrophilen und hydrophoben Teilen ein. Er bezieht dieses Verhältnis auf die Raumfüllung und den Einfluss auf die Polarität. Ein niedriger HLB-Wert steht somit für einen stark ausgeprägten hydrophoben Teil, im Gegensatz zum kleinen hydrophilen Kopf. Eine Übersicht über verschiedene HLB-Werte gibt die folgende Liste [7]:

- 0-3 Entschäumungsmittel
- 3-8 Emulgatoren (Wasser in Öl)
- 7-9 Benetzungsmittel
- 8-18 Emulgatoren, (Öl in Wasser)
- 11-15 Detergentien
- 12-18 Lösungsvermittler (Hydrotrope)

Ein weiteres wesentliches Merkmal der Tenside ist ihre Grenzflächenaktivität. Für Tenside ist es energetisch am Günstigsten, wenn sie sich, wie in Abbildung 2.2 dargestellt, in einem Lösungsmittel an einer Grenzfläche anordnen. In einer Flüssigkeit, wie Wasser, lagern sie sich an der Oberfläche an, sofern keine andere Grenzfläche vorhanden ist.

Die Oberfläche einer Flüssigkeit, bildet die Grenzfläche zwischen einem gasförmigen

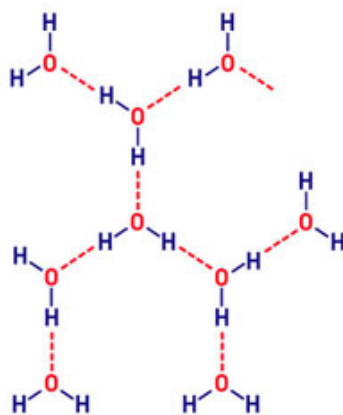


Abbildung 2.3: Durch Wasserstoffbrückenbindungen assoziierte Wassermoleküle

und einem flüssigen Medium. Die polaren Köpfe des Tensids sind dabei ins Wasser gerichtet und die hydrophoben Schwänze ragen aus dem Lösungsmittel heraus. Somit entgehen die wasserabweisenden Teile einem Kontakt mit der polaren Substanz, denn zwei gleich geladene Teilchen stoßen sich ab. Auf diese Weise befinden sich zwischen den Wassermolekülen Tenside, die den Kontakt zwischen diesen vermeiden. Die Wirkung, der sonst so starken Wasserstoffbrückenbindung, wird somit vermindert.

Eine Wasserstoffbrückenbindung bildet sich zwischen dipolaren Substanzen aus. Das heißt, dass diese Art der Bindung nicht nur in Wasser zu finden ist. Aber das Prinzip sei an diesem Beispiel erklärt. Wasserstoffbrückenbindungen bilden sich zwischen Wasserstoffatomen eines Wassermoleküls und den Sauerstoffatomen von anderen Wassermolekülen aus. Diese Art der Bindung ist in der Abbildung 2.3 nochmal schematisch dargestellt. Somit ergibt sich ein starker Zusammenhalt, der sich in der Oberflächenspannung widerspiegelt. Da nun, durch das Hinzufügen von Tensiden, diese Bindung gestört wird, verliert das Wasser auch seine Oberflächenspannung.

In Abbildung 2.4 wird gezeigt, dass die Oberflächenspannung des Wassers die Moleküle so dicht wie möglich zusammen hält, dass sich kleine Kugeln (Wassertropfen) bilden. Durch die Zugabe von Tensiden wird nun die Oberfläche entspannt und das Wasser kann in den Stoff eindringen. Bei zunehmender Konzentration des Tensids wird schließlich die gesamte Oberfläche benetzt und es bildet sich eine monomolekulare Schicht aus.

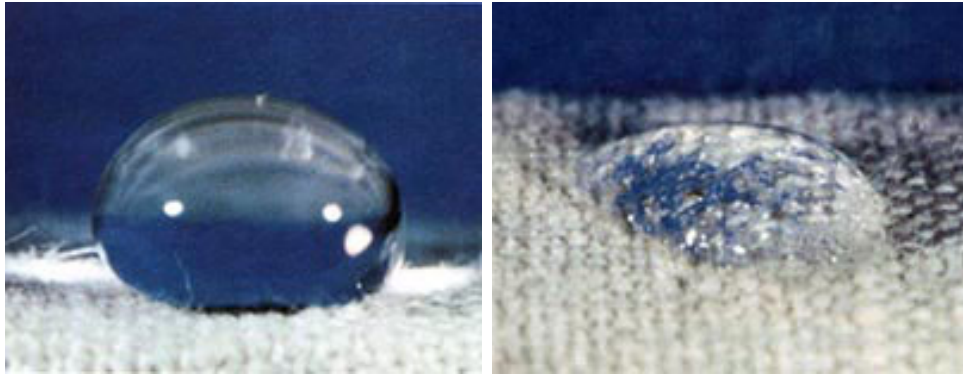


Abbildung 2.4: Links: Wasser mit Oberflächenspannung (Tropfen); Rechts: Wasser ohne Oberflächenspannung [4]

Veranschaulicht heißt das, dass die Tenside eine geschlossene Schicht auf dem Wasser bilden. Es besteht aber auch die Möglichkeit zur Bildung einer bimolekularen Schicht, die bei Zugabe von Tensiden zu einem System aus zwei getrennten wässrigen Phasen entsteht. Hierbei lagern sich die Tenside zwischen den beiden Phasen an und es kommt zur Ausbildung einer Doppelschicht, bei der die Schwänze der Tenside jeweils zueinander ausgerichtet sind [3].

Die Anlagerung von Tensiden zwischen einer polaren und einer unpolaren Schicht, findet viele Anwendungen in der Praxis. So kann z.B. die Fläche zwischen einem unpolarem Schmutzpartikel und dem polaren Wasser als Grenzfläche angesehen werden. Nun wird durch die Zugabe von Tensiden diese Grenzfläche überbrückt und das Ablösen des Partikels wird ermöglicht.

2.2 Tensidklassen

In diesem Kapitel werden die unterschiedlichen Klassen der Tenside beschrieben, denn der hydrophile Teil kann verschieden aussehen, wie in der Abbildung 2.5 aufgezeigt wird. Je nach elektrischer Ladung, unterscheidet man vier verschiedene Klassen. Dadurch erhalten auch die einzelnen Klassen Anwendung in unterschiedlichen Gebieten.

Tensidklasse	Modell	Beispiel
Anionische Tenside		$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{15}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^- \text{Na}^+$
Kationische Tenside		$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{15}-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{Cl}^-$
Amphotere Tenside		$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{15}-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{COO}^-$
Nichtionische Tenside		$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{15}-\text{CH}_2-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_6-\text{OH}$

Abbildung 2.5: Tensidklassen

2.2.1 Anionische Tenside

Wenn es sich um anionische Tenside handelt, besteht der Hauptmolekülteil aus einer negativ geladenen, funktionellen Gruppe. Diese Tenside tragen als unpolaren Teil meistens einen Alkylrest und als polare Gruppe, Carboxylate (COO^-), Sulfonate (SO_3^-) oder Sulfate (SO_4^{2-}). Das Gegenion ist in der Regel ein Natriumion (Na^+) [12].

Diese spezielle funktionelle Gruppe bestimmt die grenzflächenaktive Eigenschaft. Bei anionischen Tensiden handelt es in erster Linie um Seifen. Sie weisen die größte Waschkraft auf. Seit etwa 5000 Jahren werden Seifen aus natürlichen Fetten und Ölen von Menschen hergestellt [1]. Sie gehören zu den ältesten waschaktiven Substanzen.

Diese außergewöhnlich starke Waschkraft erreicht dieser Tensidtyp dadurch, dass unsere Haut und unsere Haare ebenfalls leicht negativ geladen sind. Das Tensid verankert sich mit seinem lipophilen (fettliebenden) Teil in dem Schmutzpartikel und wird nun von der „negativen“ Haut abgestoßen. Denn zwei gleich geladene Teilchen stoßen sich ab. Es ist im Prinzip das Gleiche, wie es auch bei Magneten mit gleichem Pol. Durch die Abstoßung wird der Schmutz, der ja nun mit dem Tensid verbunden ist, von der Haut gelöst und kann abtransportiert werden.

Anionische Tenside werden durch Kleinstlebewesen in unseren Gewässern kaum abgebaut. Daher wurde 1964 das Detergentiengesetz erlassen. Damit durften nur noch Tenside zugelassen werden, die mindestens zu 80 % biologisch abbaubar sind. Da sonst die Schaumberge, wie in der Abbildung 2.6, auf unseren Gewässern ins Unermessliche ge-



Abbildung 2.6: Schaum in der Umwelt

stiegen wären [2].

2.2.2 Kationische Tenside

Bei dieser Klasse der Tenside, besteht der hydrophile Teil des Moleküls aus einem Kation und ist somit positiv geladen. Die polare Gruppe ist immer eine quarternäre Ammonium-Einheit (Gleichung 2.1).



$\text{R}_1 - 4$: Alkylreste

Am typischsten für die Alkylreste, sind Stearyl-, Palmityl-, Methyl-, Benzyl- oder Butylreste. Als Gegenion dient in den meisten Fällen ein Halogenidion [2].

Kationische Tenside haben, Aufgrund ihrer positiven elektrischen Ladung, eine große Affinität zu Fasern. Denn die weisen in wässriger Lösung, ein negatives Oberflächenpotential auf. Somit sind sie nicht geeignet um die Waschkraft zu erhöhen. Sie werden dagegen als Weichmacher, den bekannten Weichspülern, eingesetzt, um die Synthesefa-

serstoffe geschmeidiger zu machen. Aber auch in Konditioniern sind sie zu finden. Sie verbessern z.B. die Kämmbarkeit der Haare, weil sie durch ihre positive Ladung die Negative der Haare ausgleichen. Kationische Tenside werden auch bei der Herstellung von Konservierungsstoffen und Desinfektionsmitteln benötigt, da sie keimtötend wirken.

Die Basenempfindlichkeit ist bei dieser Tensidklasse sehr stark. Das kommt durch das Metallatom der Base zustande, welches sich nach der Abspaltung sofort mit dem negativ geladenen Säurerest zu einem Salz verbindet.

2.2.3 Zwitterionische Tenside

Diese Tenside werden auch noch als amphotere Tenside bezeichnet. Sie tragen eine negativ und eine positiv geladene Gruppe in sich. Aber wie jedes Tensid sind sie dennoch aus einem polarem und unpolaren Teil aufgebaut. Die polaren Gruppen sind meistens Carboxylationen oder ein quarternäres Stickstoffatom (siehe Kapitel 2.2.2).

Durch die Zugabe von zwitterionischen Tensiden zu Kosmetikprodukten kann hier die Hautverträglichkeit der anionischen Tenside wesentlich verbessert werden. Im Großen und Ganzen werden diese Tenside immer als Co-Tenside mit eingesetzt, weil sie beide Vorgänge durch ihre Amphoterie unterstützen.

2.2.4 Nichtionische Tenside

Das sind Tenside bei denen die hydrophile Gruppe ungeladen ist. Ihr Vorteil liegt darin, dass sie selbst bei tiefen Temperaturen noch wirksam sind. Nichtionische Tenside stellen ein Additionsprodukt zwischen Äthenoxid und Fettalkoholen, Fettsäuren und Alkylarylverbindungen dar. Die ungeladene Gruppe wird von den polyaddierten Äthenoxidmolekülen gebildet. Wegen der nicht vorhandenen Ladung zeigen alle nichtionischen Tenside eine gute Säure-, Alkali- und Härtebeständigkeit [2].

Die Eigenschaften dieser Tensidklasse sind von der Anzahl der Kohlenstoffatome im hydrophoben Teil des Moleküls abhängig. Bei bis zu 12 Kohlenstoffatomen wirkt das Tensid lipophil und ab 20 Kohlenstoffatomen bekommt es hydrophile Eigenschaften.

2.3 Verwendung

Tenside haben ein breites Spektrum an Anwendungsmöglichkeiten. Sie sind aus der heutigen Welt nicht mehr wegzudenken. In vielen Gebieten, in denen sie verwendet werden, vermutet man sie in erster Linie gar nicht. Denn die bekannteste Anwendung ist das Waschen und Reinigen von Textilien. Aber da es sich hier um „die fleißige Substanz“ handelt, geht die Verwendungvielfalt weit darüber hinaus.

2.3.1 Waschen und Reinigen

Wie bereits erwähnt handelt es sich hier um die bekannteste Verwendung „der fleißigen Substanz“.

Beim Waschen und Reinigen kommt es darauf an, den Schmutz aus der Wäsche zu entfernen. Schmutz kann man kurz als Substanz am falschen Platz definieren. Früher musste sie mit viel Körperkraft entfernt werden, aber heute erledigen Tenside die meiste Arbeit. Durch den Einsatz von Tensiden ist auch der Energie- und Wasserverbrauch für den Waschvorgang erheblich gesunken.

Aber was tun Tenside jetzt eigentlich damit der Schmutz verschwindet? Es gibt unterschiedliche Arten von Schmutz. Zur Beseitigungen der einzelnen Varianten braucht man nicht immer Tenside. Sie müssen erst eingesetzt werden, wenn die Schmutzpartikel von einem öligen Film umgeben sind oder der Schmutz selbst eine fettige Substanz ist.

Der ölige Film verhindert, dass die Schmutzpartikel mit dem Wasser entfernt werden können, da Wasser und Öl bekanntlicher Weise nicht miteinander mischbar sind. Die Tenside lagern sich mit dem unpolaren Teil an den Schmutz, heben ihn von der Unterlage ab, umgeben ihn und dispergieren (verteilen) ihn im Lösungsmittel. Der polare Teil ist dem Wasser zugewandt und so kann der Schmutz vom Wasser abtransportiert werden. (siehe Abbildung 2.7). Dieser Prozess funktioniert nicht nur bei Kleidungsstücken, sondern auch bei der körperlichen Hygiene. Der Dreck auf unserer Haut wird nach dem gleichen System entfernt. Daher finden sich Tenside in Duschgels und Shampoos wieder.

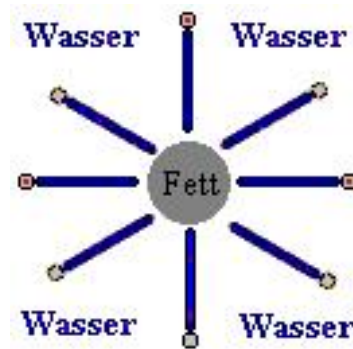


Abbildung 2.7: Abtransport von Schmutzpartikeln (fettigen Substanzen)

2.3.2 Färben

Beim Färben kann man in zwei Richtungen gehen. Einerseits kann man es auf die Kosmetik beziehen und auf der anderen Seite auf Textilien und Fasern.

In der Kosmetik sind die Tenside nicht nur in Mitteln zur Körperreinigung enthalten. Sie werden ebenfalls in Haarfärbemitteln eingesetzt, damit das Haar besser aufquillt und die Farbe tiefer eindringen kann. Auch tragen Tenside zur Schaumbildung bei, in diesen Fällen werden keine Schmutzpartikel, sondern Luftbläschen von den Seifenmolekülen umschlossen (siehe Kapitel 3.3). Durch die Schaumbildung wird zum Einen die Applikation des Färbemittels leichter und zum Anderen kann das überschüssige Mittel besser aus dem Haar entfernt werden.

Das Färben in der Textil- und Faserindustrie erfordert auch den Einsatz von Tensiden. Dort wirken sie auf die gleiche Art und Weise wie bei den Haaren. Sie finden aber in diesem Zweig noch mehr Anwendung, da sie das Verspinnen der einzelnen Fasern zu einem Garn ermöglichen. Hier wird durch den Einsatz der Tenside die elektrostatische Aufladung der Fasern untereinander verhindert. Das ist wichtig, denn sonst würde sich das Garn wieder in seine einzelnen Fasern zerlegen.

2.3.3 Bergbau und Erdölförderung

Der Einsatz der Tenside in diesem Bereich gewinnt mit den Jahren immer mehr Bedeutung. Da mittlerweile auch Lagerstätten gefördert werden müssen, die nur erzämbare und uneinheitliche Gesteine enthalten. Das hat zur Folge, dass das Mineral oder Erz erst angereichert werden muss.

Die Tenside die hierfür verwendet werden, werden Sammler genannt. Diese sogenannten Sammler bewirken, dass das Mineral an Luftblasen angekoppelt werden kann. D.h. die Mineralien werden durch die Tensidanlagerung hydrophobiert und können dann durch das Einblasen von Luft, an diese gekoppelt werden und schwimmen auf die wässrige Phase auf. Dieses Verfahren wird Flotation genannt. Die Mineralien können so besser gefördert werden. Von dieser Art Tenside werden immer nur sehr geringe Mengen benötigt. Auf eine Tonne Mineralgestein kommen nur 20 - 100 g Tensid [6]. Auch bei der Kohleförderungen finden Tenside ihre Anwendung zum Binden des Kohlenstaubs.

2.3.4 Brandbekämpfung

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, haben Tenside eine entspannende Wirkung auf Wasser. Dieses Phänomen macht man sich in der Brandbekämpfung zu Nutze. Diese Methode ist in Deutschland noch recht neu. Aber der Vorteil mit Wasser zu löschen, dessen Oberflächenspannung stark verringert wurde, liegt darin, dass das Wasser besser in das zu löschende Material eindringen kann. So würde z.B. bei dem Versuch einen Strohhallen mit normalem Wasser zu löschen, dieses einfach von dem Ballen herunter laufen. Wird statt dessen Löschschaum, das ist mit Tensiden versehenes Wasser, verwendet, so dringt das Wasser bis tief ins Innere des Ballens. Somit wird ein besserer Kühleffekt erzielt. Oberflächenaktive Substanzen, wie Tenside, werden dem Löschwasser ebenfalls beigefügt, um die Fließeigenschaften zu verbessern. Das hat die Auswirkung, dass bei gleicher Pumpleistung das Wasser mit Tensidzusatz über eine weitere Distanz gespritzt werden kann.

2.3.5 Kunststofftechnik

Hier werden Tensidlösungen eingesetzt um die Anfälligkeit von polymeren Werkstoffen für Spannungsrissbildung zu prüfen, aber auch um die Versagenszeit von Langzeitversuchen zu verkürzen. Besonders bei Risswachstumsversuchen an Polyethylen findet dies Anwendung (z.B.: Full Notch Creep Test für die Prüfung von PE-Typen die für Rohrleitungen eingesetzt werden) [2].

2.3.6 Industrie

In der Industrie finden Tenside in den unterschiedlichsten Zweigen Anwendung.

Zum Beispiel in der Papierindustrie werden Tenside eingesetzt, um die Saugfähigkeit von Papier zu variieren. So müssen Bierdeckel eine höhere Saugkraft aufweisen als Druckerpapier, was durch die Zugabe von unterschiedlichen Tensiden bei der Herstellung der einzelnen Papiersorten erreicht wird. Aber auch um Altpapier aufzuarbeiten müssen Tenside zugesetzt werden, um die alte Druckerfarbe wieder herauszulösen. Bei diesem Schritt in der Aufarbeitung handelt es sich um ein Flotationsverfahren, wie bei der Mineralgewinnung im Bergbau.

In der Metallindustrie sind die Tenside nicht nur an der Gewinnung beteiligt. Sie werden auch benutzt um die Metalloberflächen für weitere Anwendungen von Oxidschichten und Fetten zu befreien. Aber auch bei der Verformung kommen sie als Walzölemulsionen zum Einsatz.

Tenside leisten einen ganz besonderen Dienst für die Gesundheit von Mensch und Tier. So werden sie zur Wirkungssteigerung von Medikamenten in der pharmazeutischen Industrie eingesetzt [6]. In Krankenhäusern werden Tenside selbstverständlicher Weise auch zur Hygiene eingesetzt. Hier sind dann auch kationische Tenside enthalten, die wie in Kapitel 2.2.2 beschrieben, eine keimtötende Wirkung haben.

Eine weitere Anwendung finden Tenside in der Nahrungsmittelindustrie. Hier wird zum Beispiel die Eigenschaft ausgenutzt, dass es auch Tenside gibt, die besonders wenig zur Schaumbildung neigen. Die Bildung von Schäumen ist bei der Reinigung von Fla-

schen unerwünscht, da sie in den Flaschen, wenn sie nicht richtig entfernt werden, zu Bakterienbrutstätten werden und somit die Desinfektionswirkung zu Nichte machen [6].

3 Assoziate

Es existieren verschiedene Tensidassoziate, die alle durch nichtkovalente Wechselwirkungen verbunden sind. Außer den Micellen, gibt es auch Mikroemulsionen, Vesikel, Lyotrope flüssig-kristalline Phasen, Gele, Schäume, Mono- und Bischichten. In diesem Kapitel sollen einige Assoziate genauer betrachtet werden, wobei den Micellen größere Aufmerksamkeit geschenkt wird. Ein Unterscheidungskriterium sind die chemisch-physikalischen Eigenschaften, wie die Größe oder die thermodynamische Stabilität. Aber auch im Aufbau und ihrer Bildungsweise unterscheiden sich die Assoziate.

Eine Gemeinsamkeit der Tensidassoziate, ist ihre besondere Fähigkeit, Substanzen in ihrem Inneren aufzunehmen. Ein gutes Beispiel hierfür ist ein schwerlöslicher Stoff, etwa eine Verschmutzung, die aus einer wässrigen Lösung entfernt werden soll. Anstatt nun auf ein organisches Lösemittel zurückgreifen zu müssen, können Tenside in die Lösung gegeben werden und durch Assoziatbildung die Verschmutzung einschließen und so in Lösung bringen.

3.1 Micellen

3.1.1 Physikalische Eigenschaften

Eine besondere Form der Assoziationskolloide sind Mizellen. Die Tenside schließen sich hierbei zu Verbänden zusammen, wobei in einem polaren Lösungsmittel sich die unpolaren Schwänze der Tenside nach innen orientieren (siehe Abbildung 3.1). Sie entgehen auf dieser Weise den Abstoßungskräften zum polaren Lösungsmittel. Im Innern der Micelle sorgen Van-der-Waals-Kräfte, für den Zusammenhalt.

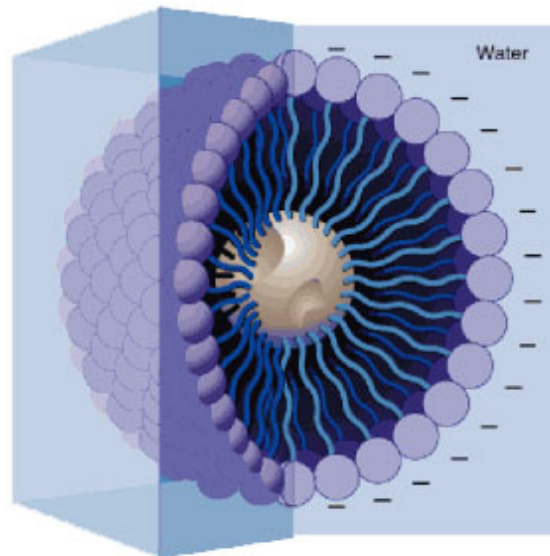


Abbildung 3.1: Micelle [5]

Bis zu 150 Tensidmoleküle können in einer Micelle enthalten sein, dadurch ergibt sich ein Gewicht zwischen 1000 und 100000 g/mol [8]. Auf Grund dieser großen Teilchenverbände, verhalten sich Tensidlösungen wie kolloidale Lösungen. Der Unterschied zu einer „normalen“ Lösung, trotz der gelegentlichen Ähnlichkeit, zeigt sich besonders beim Faraday-Tyndall-Effekt [10]. Dieser beschreibt das Verhalten einer kolloidalen Lösung bei Lichteinstrahlung. Dabei zeigt sich eine starke Lichtstreuung und zusätzlich noch eine leuchtende Trübung seitlich des eingestrahnten Lichtes. Ein solcher Effekt zeigt sich bei echten Lösungen nicht.

Um die Micelle herum bildet sich eine weitere Schicht aus, die Gouy-Chapman-Doppelschicht [3]. Sie setzt sich aus hydratisierten Gegenionen zusammen, in Abbildung 3.1 ist dies nur durch negative Ladungen in der Wasserumgebung dargestellt. Handelt es sich etwa um ein anionisches Tensid, kann diese Doppelschicht aus Kalium-Ionen oder anderen Kationen bestehen. Zur Stabilisierung der Micelle tragen drei Faktoren bei.

- Die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Wassermolekülen und der Doppelschicht;

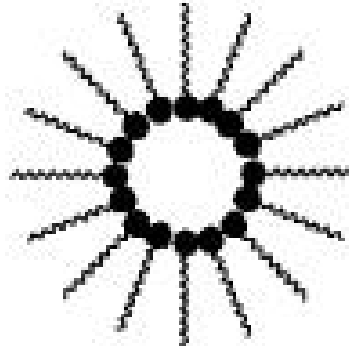


Abbildung 3.2: Inverse Micelle

- die Hydratation der Gegenionen, wodurch Energie frei wird;
- die Abstoßung des negativen Ladungsüberschusses einer Micelle aus anionischen Tensiden.

Normale Micellen bilden sich in polaren Lösemitteln und sind wie beschrieben aufgebaut, sie besitzen einen etwa 1-3 nm großen Kern [3]. In unpolaren Lösungsmitteln bilden sich die inversen Micellen, hierbei befinden sich die polaren Kopfgruppen im Innern der Micelle (siehe Abbildung 3.2). Sie unterscheidet sich von der normalen Micelle außer in der Anordnung der Tenside, auch in ihrer Größe und Geometrie. Im Innern kann bei den inversen Micellen Wasser oder ein anderes polares Lösungsmittel eingeschlossen werden, wobei die Menge an eingeschlossenem Wasser, Proteinen oder gar lebenden Zellen beachtlich groß sein kann. Der so genannte Wasserpool im Innern unterscheidet sich jedoch von normalem Wasser in den chemischen und physikalischen Eigenschaften, wie z.B. der Viskosität, der Dielektrizitätskonstante, dem Ionenprodukt, dem Gefrierpunkt, der Wasserstruktur etc. [9].

3.1.2 Bildung

Wie schon in Kapitel 2.1 beschrieben, sammeln sich Tenside zunächst an der Oberfläche des Lösemittels an. Wenn nun die gesamte Oberfläche benetzt ist, beginnen die Tenside in Lösung zu gehen. Um auch jetzt noch einen Zustand geringster Energie zu erreichen

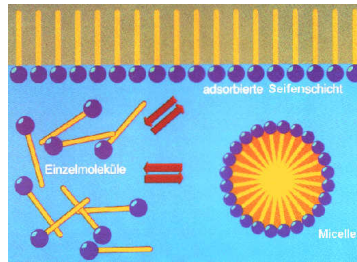


Abbildung 3.3: Vorgang der Micellbildung

lagern sich die Tenside in Form von Micellen zusammen. Diejenige Tensidkonzentration, bei der die Bildung der Micellen beginnt, nennt man die kritische Micellbildungskonzentration (CMC). Diese Bildung ist ein spontaner Prozess und die Lebensdauer ist nur sehr kurz. Die Bildung und der Zerfall von Micellen unterliegt einem thermodynamischen Gleichgewicht. Dieses Gleichgewicht ist in der Abbildung 3.3 graphisch dargestellt. Es ist auch ersichtlich, dass ständig Tenside aus der Micelle heraus in Lösung oder an die Oberfläche gehen. Dieser stetige Wechsel hat eine ständige Veränderung der Micelle in Form und Größe zur Folge.

Bevor sich aber die Tenside zu Micellen zusammen lagern, liegen sie einzeln in der Lösung vor und die hydrophoben Schwänze sind von Lösemittelmolekülen, z.B. Wasser umgeben. Bei der Zusammenlagerung werden diese Wassermoleküle freigesetzt, wodurch Energie entsteht, da die Wassermoleküle zusätzliche Freiheitsgrade gewinnen. Diese Energie ist die Treibende Kraft bei der Bildung der Micelle. Die Enthalpie der Micelle, die bei der Bildung frei wird, kann nach folgender Gleichung beschrieben werden [2].

$$-n * \left(\frac{\delta \ln c_k}{\delta T} \right) = \left(\frac{\Delta H_m}{RT^2} \right)$$

n	Konstante, variiert zwischen 1 und 2 je nach Ladung der Mizellen
c_k	kritische Konzentration zur Mizellbildung (CMC)
T	Temperatur in Kelvin
R	universelle Gaskonstante
ΔH_m	Mizellbildungsenthalpie

Wie die anfängliche Zusammenlagerung jedoch vor sich geht, unterliegt verschiedenen Theorien. Eine von ihnen geht davon aus, dass sich zunächst nur vereinzelte Tenside zusammentagern. Eine Andere besagt, dass sich die Bildung spontan vollzieht, unter der Voraussetzung, dass gleich 100 - 200 Moleküle daran beteiligt sind [11].

Die Schaumbildung und die Waschwirkung treten erst in Kraft, wenn die CMC erreicht ist, da sich erst zu diesem Zeitpunkt Micellen ausbilden und somit Schmutz oder Gas eingeschlossen werden können.

3.1.3 Verwendung

Micellen werden im Großen und Ganzen zum Einschluss verschiedener Substanzen benutzt. Auf diese Weise dienen die Micellen vor allem der Umwelt, da sie unter anderem hydrophobe Schadstoffe einschließen können. Aber auch in der Technik finden Micellen Anwendung. Wird die Konzentration an Tensiden stark über die CMC erhöht, schließen sich die Micellen zu größeren Teilchenverbänden zusammen. So bilden sich zunächst Zylinder, die sich wiederum zu Mesophasen zusammenschließen. Diese Mesophasen können auch als Flüssigkeitskristalle bezeichnet werden, deren Zustand zwischen dem von isotropen Flüssigkeiten und festen Kristallen liegt. Durch hochfrequente elektrische Felder lassen sich die einzelnen Schichten in Unordnung bringen, auf diese Weise werden sie trüb. Wird nun aber ein schwaches Gleichstromfeld angelegt, können sich die Schichten ordnen und der Kristall wird wieder klar. Auf diesem Prinzip basiert die Flüssigkristall-Anzeige, die sich heute zu Tage in vielen technischen Geräten befindet.

3.2 Vesikel

Vesikel setzen sich aus Tensiden zusammen, die zwei bis vier Kohlenwasserstoffketten besitzen, wobei drei oder vier Ketten eher selten sind. Diese Moleküle bilden in wässriger Phase Doppelschichten, wobei die Schwänze nach innen gerichtet sind. Die Köpfe sind in die wässrige Hauptphase, sowie in den Wasserpool gerichtet. In Abbildung 3.4 wird dies nochmal veranschaulicht. Doch auch mit Tensiden, die nur eine Kohlenwas-

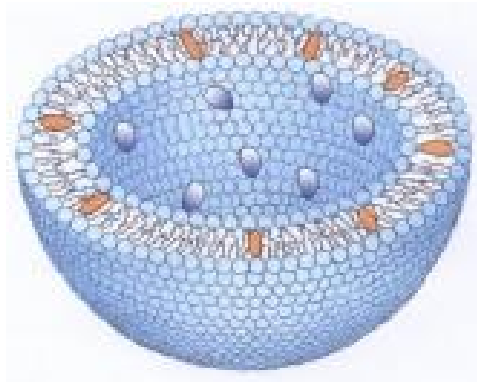


Abbildung 3.4: Vesikel in wässriger Umgebung

serstoffkette enthalten ist die Bildung von Vesikeln möglich. Hierzu müssen allerdings besondere Strukturen vorliegen, eine Seitenkette etwa, die ein starres Segment enthält. Es gibt aber auch eine andere Methode ein Vesikel zu bekommen. Dazu wird lediglich ein ungewöhnliches Gegenion benötigt, das Hydroxidion (OH^-) erfüllt bei kationischen Tensiden diesen Zweck.

Ein entscheidender Unterschied zu den Micellen ist jedoch die große Stabilität der Vesikel. Sie sind mehrere Monate bis hin zu sogar einigen Jahren stabil. Diese Festigkeit kann sogar noch erhöht werden, wenn eine kovalente Vernetzung der Tenside vorliegt. Ein weiterer Unterschied zu allen anderen Assoziaten ist die Tatsache, dass bei den Vesikeln das Gleichgewicht an Tensiden, die assoziiert sind und denen, die monomer in der Lösung vorliegen sehr gering ist. Zerstört werden, können diese stabilen Verbände unter anderem durch extreme pH-Werte oder organische Lösemittel.

3.3 Gele und Schäume

Vereinfacht dargestellt, sind transparente Gele so aufgebaut, dass die hydrophilen Gruppen nach außen stehen und so noch mit dem Wasser in Berührung stehen. Die hydrophoben Gruppen lagern sich im Innern kristallartig zusammen. Bei Organogelen (hydrophobe Gele), sind es die lipophilen Gruppen, die mit dem Lösemittel in Kontakt stehen. Höhere Tensidkonzentrationen führen zu transparenten Gelen von puddingähn-

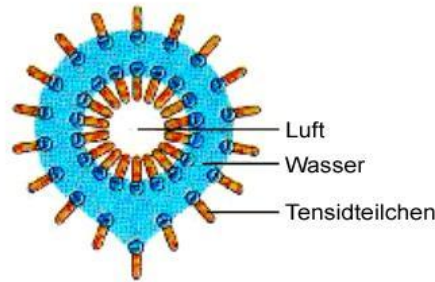


Abbildung 3.5: Querschnitt einer Schaumblase

licher Konsistenz. Doch Tenside können nicht nur zur Bildung von Gelen benutzt werden, sie spielen auch bei der Stabilisierung von Gelen eine Rolle. Dabei ist es unerheblich, ob diese Gele von anorganischer oder organischer Natur sind. Bei Zugabe von weiterem Lösemittel besteht die Gefahr, dass sich Gele unter Bildung anderer Assoziate auflösen. Dies ist aber nur möglich wenn die Gele nicht kovalent vernetzt sind. Verwendung finden Gele unter anderem in der Technik, bei analytischen Trennverfahren sowie als Transportformen in der Pharmazie [?].

In wässriger Lösung können Tenside eine kugelförmig Doppelschicht ausbilden, bei der die Kohlenwasserstoffketten nach außen und nach innen gerichtet sind. Das heißt die hydrophilen Köpfe befinden sich im Innern der Doppelschicht. Wenn das der Fall ist können im Inneren dieser Kugel, Gase oder Dämpfe eingeschlossen sein. Diese Erscheinung wird dann als Schaum bezeichnet. Es ist aber auch möglich, Schaum in der Luft zu bekommen, in diesem Fall bildet sich eine Doppelschicht aus, in der sich Wasser befindet. Und im hydrophoben Kern wird dann Luft eingeschlossen (siehe Abbildung 3.5). Schaum kann zur Aufnahme von Stoffen an oder in der Membran verwendet werden, aber auch zur Solubilisierung von Gasen. Es würde sich nun durchaus anbieten dieses Assoziat zum Stofftransport zu verwenden, jedoch sind hierbei durch die geringe Haltbarkeit der Membranen Grenzen gesetzt.

3.4 Mikroemulsionen

Mikroemulsionen bilden eine weitere Möglichkeit zur Anordnung von Tensiden in einer Lösung. Sie sind thermodynamisch stabil und ihre optischen Eigenschaften sind unabhängig von der Richtung, das heißt sie sind optisch isotrop. Verschiedene Komponenten tragen zu ihrer Bildung bei, besonders aber Wasser, Öl (unpolare Lösungen) und Tenside. Diese flüssigen Emulsionen haben eine gewisse Ähnlichkeit mit Micellen. Ein entscheidender Unterschied besteht aber im sehr großen Kern, der wie bei den normalen Micellen unpolar ist. Es existiert allerdings auch hier ein inverser Typ (w/o-Typ), der einen sehr voluminösen Wasserpool besitzt. Wird in eine Lösung aus Öl und Wasser ein hydrophobes Tensid gegeben, so bildet sich zunächst eine Mikroemulsion des Typs w/o aus. Bei der Zugabe einer weiteren wässrigen Phase, mit einem hydrophilen Tensid, kommt es nun zu der Ausbildung einer weiteren Mikroemulsion vom w/o/w-Typ.

Verwendung finden die Mikroemulsionen auf vielfältige Weise, da sie die Fähigkeit besitzen, je nach Typ, große Mengen an polaren oder unpolaren Flüssigkeiten aufzunehmen. Aufgrund der geringen Grenzflächenspannung zwischen hydrophilen und -phoben Phasen, haben Mikroemulsionen zudem die Möglichkeit, diese sehr leicht zu benetzen und sogar durch poröse Materialien zu wandern. Das macht den Gebrauch als Transportmittel möglich. Von praktischem Interesse ist die gute Aufnahmefähigkeit von Sauerstoff bei perfluorierten Komponenten. Dadurch eignen sich solche Mikroemulsionen als Blutersatzlösung [?].

4 Oberflächenspannung

Kleinen Insekten ist es möglich auf der Wasseroberfläche zu laufen (siehe Abbildung 4.1), das wird ihnen durch die große Oberflächenspannung des Wasser ermöglicht. Doch was ist eigentlich die Oberflächenspannung?

Zwischen Wassermolekülen herrschen starke Anziehungskräfte, die so genannten Kohäsionskräfte. Unter diesen Kräften versteht man die Energie, der nichtabgesättigten Bindungen pro Fläche [2]. Diese Anziehungskräfte sind aber stärker, als die zwischen Molekülen in der Luft oder der Kraft zwischen einem Molekül, in der Luft und einem in der Flüssigkeit. Wassermoleküle, die sich nun an der Phasengrenze zwischen Wasser und Luft befinden, werden Aufgrund dieser starken Kohäsionskräfte in die Lösung hinein gezogen und streben eine möglichst kleine Oberfläche an. Aber auch in Wassertropfen oder Luftblasen in einer Flüssigkeit ist dieses Bestreben einer möglichst kleinen Oberfläche wieder zu erkennen. So bildet sich in beiden Fällen eine Kugel aus, die geometrische Figur mit der kleinsten Oberfläche.

Soll die Oberfläche einer Flüssigkeit nun erhöht werden, ist es nötig Energie auf zu bringen. Der Quotient aus der nötigen Energie und dem Zuwachs der Fläche ergibt dann die Oberflächenspannung. Thermodynamisch ausgedrückt ergibt das dann Gleichung ?? [2]. Die Oberflächenspannung ist in diesem Fall als Ableitung der freien Enthalpie nach der Fläche bei konstantem Druck und konstanter Temperatur dargestellt. Eine weitere Ursache für die Oberflächenspannung ist der Symmetriebruch, der an der Phasengrenze vorliegt. Innerhalb der Flüssigkeit befinden sich alle Moleküle in gleicher Umgebung, doch an der Phasengrenze befinden sich die Wassermoleküle zwischen zwei Bereichen unterschiedlicher Symmetrie. Auf diese Weise sind sie verschiedenen Kräften ausgesetzt



Abbildung 4.1: Wasserläufer

und werden wie schon beschrieben ins Wasser hinein gezogen.

Die Oberflächenspannung ist auch Temperatur abhängig. Je höher die Temperatur, desto geringer wird auch die Oberflächenspannung. Dieser Aspekt wirkt sich, zusätzlich zu den im Waschmittel enthaltenen oberflächenaktiven Stoffen, positiv auf den Waschprozess aus. Wasser hat im Vergleich zu anderen Flüssigkeiten eine relativ hohe Oberflächenspannung, sie beträgt $72,75 \text{ mN/m}$, die von Methanol dagegen nur $22,60 \text{ mN/m}$. Diese Tatsache ist sicherlich auf die starken Wasserstoffbrückenbindungen zurückführbar. Nur Quecksilber hat mit 476 mN/m einen beträchtlich höheren Wert.

5 Experimente

5.1 Entspannung von Wasser

Geräte & Chemikalien:

1	Glasschale
20 mL	Wasser
1 Packung	gemahlener Pfeffer
1 Stück	Seife

Durchführung:

Die Glasschale wird mit Wasser befüllt, dann wird in die Mitte ein wenig Pfeffer dazu gegeben. Danach wird die Seife mit einer Ecke kurz in die Lösung getaucht [?].

Beobachtung:

Der Pfeffer weicht nach allen Seiten aus.

Auswertung:

Die Seife ist wie schon in Kapitel 2.2.1 erwähnt ein anionisches Tensid. Sie dringt mit ihrem hydrophilen Ende in die Oberfläche des Wassers ein. Dort ordnen sich die einzelnen Tensidmoleküle parallel an. Dann zerteilen sie die Oberfläche und dabei wird die Oberflächenspannung des Wassers herab gesetzt.

5.2 Grenzflächenaktive Wirkung von Tensiden

Geräte & Chemikalien:

2 kleine	Bechergläser
1 großes	Becherglas
50 mL	Speiseöl
1 Teelöffel	Paprikapulver
1	Rührstab
1 leeres	Schnapsfläschchen
500 mL	Wasser
1 Flasche	Spülmittel

Durchführung:

Zu Beginn wird etwas Speiseöl in ein kleines Becherglas gefüllt und mit dem Paprikapulver vermischt. Diese Mischung wird solange stehen gelassen bis sich das Öl rot gefärbt hat. Das gefärbte Öl wird nun in die kleine Schnapsflasche abdekantiert. Dabei sollte kein festes Paprikapulver mit in die Flasche geraten. Das Fläschchen wird randvoll gefüllt.

Das große Becherglas wird mit Wasser gefüllt. Nun wird das Fläschchen mit dem Öl vorsichtig in das Becherglas mit dem Wasser getaucht. Das Fläschchen sollte nun vollkommen von Wasser bedeckt sein. Jetzt wird das Spülmittel ins Wasser gegeben. Dabei sollte darauf geachtet werden, dass die Öffnung der Spülmittelflasche unterhalb der Oberfläche des Wassers ist [?].

Beobachtung:

Das Öl bleibt zu Beginn in dem Fläschchen, obwohl es leichter ist als Wasser. Erst nach der Zugabe des Spülmittels, steigt das Öl fadenförmig im Wasser auf und sammelt sich an der Oberfläche.

Auswertung:

Zwischen dem Öl und dem Wasser hat sich eine Grenzfläche gebildet. Durch die Grenzflächenspannung wird verhindert, dass sich das Öl in dem Wasser verteilt. Zusätzlich wird durch die kleine Öffnung des Fläschchen der Auftrieb des Öls verringert und das darüber stehende Wasser übt einen Druck auf die Grenzfläche aus. Das eingebrachte Spülmittel benetzt die Grenzfläche Öl-Wasser derart, dass die hydrophoben Enden der Seifenteilchen sofort in das Öl eindringen, während die hydrophilen Enden dem Wasser zugekehrt sind. Dadurch wird die Grenzflächenspannung soweit herab gesetzt, dass das Öl aus dem Fläschchen heraus kann.

5.3 Nachweis von kationischen, anionischen und nichtionischen Tensiden in Reinigungsmitteln

Geräte & Chemikalien:

2	Bechergläser
50 mg	Methylenblau
50 mg	Methylorange
200 mL	Wasser
10 mL	Schwefelsäure ($c = 0,1 \text{ mol/L}$)
2	Reagenzgläser
2	Tropfpipetten
5 mL	Essigsäureethylester
	Tensidproben (Seife, Reiniger, Deostift o.ä.)

Hinweis:

In vielen Reinigungsmitteln sind mehrere unterschiedliche Tenside enthalten. Daher sollte bei der Auswahl der Tensidproben, auf die auf der Verpackung aufgeführten Tenside geachtet werden, da ein Gemisch aus verschiedenen Tensidklassen kein eindeutiges Ergebnis liefert.

Durchführung:

Zunächst muss der Tensidindikator hergestellt werden. Dazu löst man in 2 Bechergläsern 50 mg Methylenblau und 50 mg Methylorange getrennt, in 30 mL destilliertem Wasser, auf. Diese beiden Lösungen werden dann zusammen gegeben, gemischt und mit 5 mL Schwefelsäure versehen. Dannach wird der Indikator noch auf 100 mL mit destilliertem Wasser aufgefüllt.

Die Tensidprobe wird in 1 mL Wasser gelöst und mit ein paar Tropfen Schwefelsäure angesäuert. Dann wird zu 1 mL Tensidlösung 1-2 Tropfen Tensidindikatorlösung gege-

ben. Dieses Gemisch wird vorsichtig mit 1 mL Essigsäureethylester überschichtet und dannach leicht umgeschwenkt [13].

Beobachtung:

Folgende Färbung der organischen Phase (obere Phase) deuten auf die entsprechenden Tenside hin:

blau	anionisches Tensid
gelb	kationisches Tensid
farblos	nichtionisches Tensid oder u.U. kein Tensid

Auswertung:

Die Indikatoren Methylenblau und Methylorange lösen sich nicht in lipophilen (fettliebenden) Verbindungen, wie z.B. Essigsäureethylester. In Anwesenheit von anionischen Tensiden löst sich Methylenblau und in Anwesenheit von kationischen Tenside löst sich Methylorange in der organischen Phase.

A Literaturverzeichnis

- [1] <http://www.umweltlexikon-online.de>, 12.05.2006.
- [2] <http://de.wikipedia.org>, 12.05.2006.
- [3] <http://www.organik.uni-erlangen.de>, 15.05.2006.
- [4] <http://www.wissen.swr.de/warum>, 27.06.2006.
- [5] <http://www.uic.edu/classes/bios>, 27.06.2006.
- [6] Tensid Kongreß Berichte vom Welt ` *Tenside in unserer Umwelt - heute und morgen*. Kürde Druck + Verlag Gelnhausen, München, 06. - 10.05.1984.
- [7] Christian Eibler. *Tenside aus nachwachsenden Rohstoffen: Neue Zuckertenside*. Schwabmünchen, 1998.
- [8] I. Lüderwald H. Gunzler, W.Huber. *Analytiker Taschenbuch, Band 3*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1984.
- [9] I. Lüderwald H. Gunzler, W.Huber. *Analytiker Taschenbuch, Band 9*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1984.
- [10] Klein Latscha. *Anorganische Chemie, Basiswissen I, 8.Auflage*. Springer Verlag, Heidelberg, 2002.
- [11] Prof. Dr. B. W. Müller. *Mikroemulsionen, Micellen oder Lösungen?* Hans-Jürgen Franzky, Kiel, 1986.

- [12] Andreas Heintz; Guido A. Reinhardt. *Chemie und Umwelt*. Vieweg Lehrbuch, Umweltwissenschaften, Braunschweig/Wiesbaden, 1996.
- [13] J. Röder W. Proske, K. Kuhnt. *Umweltfreundlicher Tensidnachweis*. Chemie in der Schule, 9/42, 328, 1995.