



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Oberflächenspannung Tensid dekoriertes Grenzflächen

Arbeitskreis "Soft Matter at Interfaces"

Sommersemester 2022

4. Version

Autor*innen: Michael Ludwig, Larissa Braun, Matthias Kühnhammer und Kevin Gräff

Stand: April 2022

Inhaltsverzeichnis

1	Versuchsbeschreibung	4
2	Theoretische Grundlagen	5
2.1	Ober- und Grenzflächenspannung	5
2.2	Oberflächenaktive Verbindungen - amphiphile Moleküle	6
2.2.1	Eigenschaften	6
2.2.2	Mizellbildung	6
2.2.3	Arten von Tensiden	6
2.3	Monomolekulare Filme an der Wasser/Luft Grenzfläche	7
2.3.1	Erzeugung monomolekularer Schichten durch Spreitung	7
2.3.2	Geeignete Substanzen zur Bildung einer Monoschicht auf Wasser	8
3	Methodik	9
3.1	Oberflächenspannungsmessung mit der Ringmethode nach du Noüy	9
3.2	Bestimmung von Druck-Flächen-Isothermen mit Hilfe einer Filmwaage	12
4	Durchführung der Versuche	15
4.1	Tensiometer	15
4.2	Filmwaage	15
5	Experimentelles	16
5.1	Sicherheitshinweise	16
5.2	Allgemeines	16
5.3	Anleitung zur Bedienung des Tensiometers K11 der Firma Krüss	17
5.3.1	Vorbereitung	17
5.3.2	Messung	17
5.4	Anleitung zur Bedienung der Filmwaage	18
5.4.1	Vorbereitung	18
5.4.2	Messung	18
6	Auswertung	19

1 Versuchsbeschreibung

Zuerst wird Oberflächenspannung von wässrigen Tensidlösungen bei verschiedenen Konzentrationen gemessen. Mit Hilfe der so erhaltenen Oberflächenspannungs-Isothermen werden die kritische Mizellbildungskonzentration cmc , die der cmc zugehörige Oberflächenspannung γ_{cmc} , sowie der Kopfgruppenbedarf a_0 und der Packungsparameter N_S eines bestimmten Tensids ermittelt.

Darüber hinaus werden Druck-Flächen-Diagramme von monomolekularen Filmen aus wasserunlöslichen Amphiphilen an der Wasser/Luft Grenzfläche erstellt. Es werden verschiedene Phasengebiete interpretiert und der Platzbedarf A eines einzelnen Moleküls an der Grenzfläche ermittelt.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Ober- und Grenzflächenspannung

In kondensierten Phasen (Flüssigkeit oder Feststoffe) findet, aufgrund attraktiver Wechselwirkungen zueinander (z.B. Van-der-Waals-Kräfte), eine Anziehung der Moleküle untereinander statt. Dies entspricht dem energetisch günstigen Zustand und somit einem Minimum der freien (Gibbs-) Energie. Wenn sich zwischen zwei Phasen eine Grenzfläche (ist eine Phase gasförmig, spricht man von einer Oberfläche) ausbildet, ist die Wechselwirkung eines Moleküls an der Grenzfläche mit der anderen Phase reduziert, sodass sich eine Kraft senkrecht zur Oberfläche in die eigene Phase ausbildet (siehe Teilchen B in Abbildung 1). Dieser Kraft wirkt die abstoßende Wechselwirkung aus dem Lennard-Jones-Potential entgegen. Es muss daher Arbeit aufgewendet werden, um Moleküle aus der Volumenphase an die Grenzfläche zu bringen und diese zu vergrößern. Diese aufgewendete Arbeit dW ist der Grenzflächenvergrößerung dA proportional.

$$dW = \gamma dA \quad (1)$$

Der Proportionalitätsfaktor wird als Oberflächenspannung γ bezeichnet. Sie hat die Einheit einer Energie pro Fläche ($\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$) oder Kraft pro Länge ($\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$).

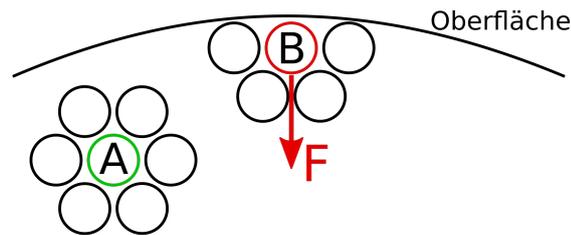


Abbildung 1: Grenzflächenspannung als Konsequenz der Kraft auf ein Molekül in der Grenzfläche; ein Resultat der Asymmetrie der intermolekularen Wechselwirkungen. Teilchen A zeigt eine isotrope Kräfteverteilung mit einer verschwindenden resultierenden Nettokraft. Bei Teilchen B resultiert durch die anisotrope Kräfteverteilung eine endliche Nettokraft in das Flüssigkeitsinnere hinein.

Die thermodynamische Definition der Oberflächenspannung verwendet σ als Formelsymbol und ist definiert als die partielle Ableitung der freien Enthalpie (Gibbs- Energie) G nach der Fläche A . Da die Gibbs-Energie auch abhängig vom Druck p und der Temperatur T ist, müssen diese bei Messungen möglichst konstant gehalten werden.

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{p,T} \quad (2)$$

2.2 Oberflächenaktive Verbindungen - amphiphile Moleküle

2.2.1 Eigenschaften

Gelöste Stoffe, die die Oberflächenspannung eines Lösemittels erniedrigen, nennt man oberflächenaktive Verbindungen oder Tenside (engl: surfactants = surface active agents). Man bezeichnet sie auch als Amphiphile, da ihre Molekülstruktur sowohl lipophile als auch hydrophile (unpolare und polare) Teile enthält (siehe Abbildung 2). Stoffe, die in wässrigen Lösungen als Tenside wirken sind meist durch eine hydrophile Kopfgruppe und eine lipophile Seitenkette gekennzeichnet. Beispiele für solche Verbindungen werden im Abschnitt 2.2.3 „Arten von Tensiden“ erläutert.

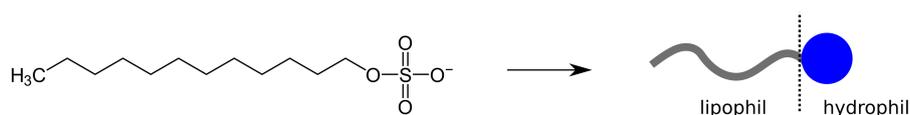


Abbildung 2: Strukturformel eines Natriumdodecylsulfat-Moleküls (engl: sodium dodecyl sulfate, SDS) und dessen schematische Darstellung zur Verdeutlichung des amphiphilen Charakters.

Aufgrund ihrer speziellen Molekülstruktur lagern sich Tenside in wässriger Lösung nicht statistisch verteilt, sondern stark bevorzugt an der Wasser/Luft Grenzfläche an. Dabei befindet sich die hydrophile Kopfgruppe in der wässrigen Phase, während die lipophilen Seitenketten in die Gasphase ragen. Hierdurch wird die Wechselwirkung der Wassermoleküle an der Grenzfläche gestört und die Oberflächenspannung mit steigender Tensidkonzentration herabgesetzt, bis die Oberfläche mit Tensidmolekülen gesättigt ist.

2.2.2 Mizellbildung

Nachdem die Oberfläche mit Tensidmolekülen gesättigt ist, werden weitere Moleküle in der Lösung statistisch verteilt, bis eine Grenzkonzentration erreicht wird. Oberhalb dieser Konzentration kommt es nicht zu einer Ausfällung, da die Moleküle die Fähigkeit besitzen selbst-aggregierend Systeme (Assoziationskolloide) zu bilden. Es kommt bei der Aggregation oft zu einer spontanen Ausbildung von kugelförmigen Mizellen (siehe Abbildung 3). In diesen kugelförmigen Konstrukten lagern sich die lipophilen Seitenketten zusammen, die hydrophilen Kopfgruppen zeigen nach außen. Mit steigender Tensidkonzentration können weitere Strukturen wie z.B. stäbchenförmige Mizellen, Vesikel oder lamellare Phasen beobachtet werden.

Die Konzentration, ab der sich Mizellen bilden, ist für jedes Tensid charakteristisch und wird als kritische Mizellbildungskonzentration (engl.: critical micelle concentration, cmc) bezeichnet.

2.2.3 Arten von Tensiden

Während es sich bei der lipophilen Seitenkette meist um eine Kohlenwasserstoffkette verschiedener Länge handelt, gibt es eine Vielzahl an verschiedenen Kopfgruppen. Eine

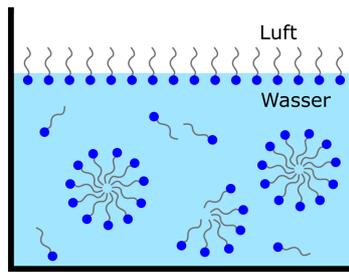


Abbildung 3: Schematische Darstellung einer Lösung oberhalb der cmc. Die Oberfläche ist mit Tensidmolekülen gesättigt. In der Lösung bilden sich selbst-aggregierte Strukturen aus.

Einteilung der Tenside erfolgt deswegen aufgrund der Art und Ladung der Kopfgruppe:

- *Nichtionische Tenside*: besitzen eine sehr polare, aber nicht geladene Kopfgruppe. Oft handelt es sich um Polyether (z.B. Polyoxyethylen $-O-CH_2-CH_2-O-$) oder Polyglucoside. Nichtionische Tenside zeigen eine hohe Oberflächenaktivität und haben eine kleine cmc.
- *Anionische Tenside*: besitzen eine negativ geladene Kopfgruppe. Meist handelt es sich um Carboxylate ($-COO^-$), Sulfate ($-OSO_3^-$) oder Sulfonate ($-SO_3^-$).
- *Kationische Tenside*: besitzen eine positiv geladene Kopfgruppe. Fast ausschließlich handelt es sich um quartäre Ammoniumverbindungen ($-NR_4^+$). Im Vergleich zu nichtionischen Tensiden, zeigen Tenside mit geladenen Kopfgruppen (also anionischen und kationische Tenside) eine viel höhere cmc.
- *Amphotere Tenside*: sind auch als zwitterionische Tenside bekannt, d.h. ihre Kopfgruppe besitzt sowohl eine positiv als auch eine negativ geladene Gruppe und ist damit in Summe neutral geladen. Die bekanntesten Vertreter sind die natürlich vorkommenden Phospholipide (Phosphatidylcholine), aus welchen z.B. die Zellmembran besteht.

2.3 Monomolekulare Filme an der Wasser/Luft Grenzfläche

2.3.1 Erzeugung monomolekularer Schichten durch Spreitung

Der Begriff Spreitung (oder Benetzung) bezeichnet die Ausbreitung einer flüssigen Volumenphase auf einer Oberfläche. Um zu entscheiden, ob eine Flüssigkeit auf einer Oberfläche spreitet wird der sog. Spreitungskoeffizient S verwendet.

$$\Pi_S = \gamma_1 - (\gamma_2 + \gamma_{12}) \quad (3)$$

Hierbei entspricht γ_1 der Oberflächenspannung der Subphase (z.B. H_2O), γ_2 der Oberflächenspannung der Spreitlösung gegen Luft und γ_{12} der Grenzflächenspannung der

Spreitlösung gegen die Subphase. Ist der Spreitungskoeffizient positiv, tritt die Spreitung auf, da in diesem Fall die Oberflächenenergie durch Benetzung herabgesetzt wird. Als Substrat auf dem eine Spreitung stattfinden soll eignen sich deshalb Substanzen mit einem hohen γ_1 Wert, wie z.B. Wasser oder Quecksilber. Eine hohe Oberflächenspannung entspricht einer hohen Oberflächenenergie. Da alle Systeme ihre Energie minimieren wollen, benetzen hoch energetische Oberflächen besser als niedrig energetische Oberflächen.

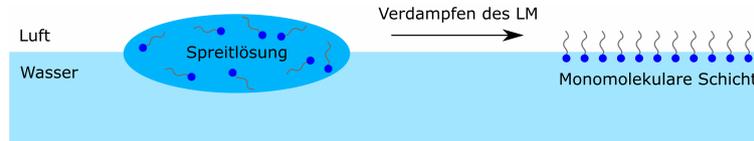


Abbildung 4: Nach dem Aufbringen der Spreitlösung verdampft das Lösungsmittel, und es bildet sich eine monomolekulare Schicht aus.

Unter Zuhilfenahme eines Spreitungsmittels als Lösemittel ist es auch möglich monomolekulare Schichten zu erzeugen, selbst wenn eine Substanz eigentlich nicht auf dem Substrat spreitet. Man löst dazu die Substanz in einem geeigneten Lösemittel (z.B. eine Fettsäure in Chloroform), welches spreitet und in der Subphase (z.B. Wasser) nahezu unlöslich ist. Nachdem man die Spreitlösung auf das Substrat getropft hat, kommt es zur Ausbildung einer monomolekularen Schicht. Das Lösungsmittel verdampft und es bleibt eine Art zweidimensionale „Skelettschicht“ zurück (siehe Abbildung 4).

Für die Untersuchung der Eigenschaften monomolekularer Filme an einer Oberfläche ist deren Unlöslichkeit im Substrat eine entscheidende Eigenschaft, weil es ansonsten zur Desorption der Moleküle von der Oberfläche kommen könnte.

2.3.2 Geeignete Substanzen zur Bildung einer Monoschicht auf Wasser

Für die Untersuchung des Kompressionsverhaltens monomolekularer Schichten an der Wasser/Luft Grenzfläche eignen sich besonders Lipide und Phospholipide - also z.B. langkettige Fettsäuren, Fettalkohole, Amine, Fettsäureester, Lecithine, Cholesterin und Substanzen ähnlicher Struktur (siehe Abbildung 5).

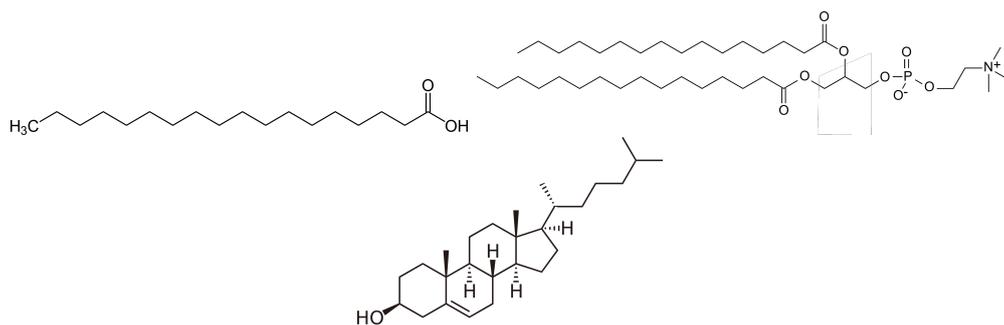


Abbildung 5: Strukturformeln von Stearinsäure (links), Phosphatidylcholin (rechts) und Cholesterin (mittig)

3 Methodik

3.1 Oberflächenspannungsmessung mit der Ringmethode nach du Noüy

Die Oberflächenspannung wird aus direkt messbaren Kräften ermittelt. Gängig sind hierbei sog. Abrissmethoden, bei denen die zur Vergrößerung der Flüssigkeitsoberfläche notwendige Kraft gemessen wird. Die in diesem Versuch eingesetzten Methoden, die Ringmethode nach du Noüy und die Vertikalplattenmethode nach Wilhelmy (siehe Bereich Filmwaage) können als solche eingestuft werden. Mit der Wilhelmy-Plattenmethode lässt sich nur die Oberflächenspannung von nicht-ionischen Tensiden bestimmen, da von einem Kontaktwinkel von Null ausgegangen wird, welches nur für nicht-ionische Tenside gegeben ist.

Bei der Ringmethode nach du Noüy, mit welcher auch ionische Tenside vermessen werden können, wird ein Metallring (üblicherweise aus einer Platin-Iridium-Legierung) in die zu bestimmende Flüssigkeit getaucht. Beim Herausziehen durch die Wasser/Luft Grenzfläche bildet sich zwischen dem Ring und der Flüssigkeit eine Lamelle (siehe Abbildung 6). Die Kraft welche aufgewendet werden muss, um den Ring höher zu ziehen (und damit die Oberfläche der Lamelle zu vergrößern), hängt von der Oberflächenspannung der Flüssigkeit (und der Masse der Lamelle) ab und nimmt mit steigender Höhe zu. Diese Kraft wird nach dem Durchlaufen eines Maximums kurz vor dem Abreißen der Lamelle wieder geringer.

$$\gamma = \frac{F_{max}}{2U} = \frac{F_{max}}{4\pi r} \quad (4)$$

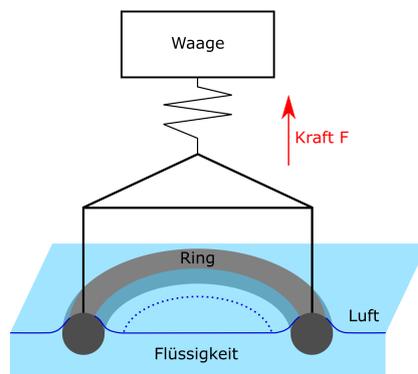


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Messung der Oberflächenspannung nach der Ringmethode.

Das hier verwendete Tensiometer der Firma Krüss ist so kalibriert, dass es nach der Messung direkt die Oberflächenspannung γ in der gängigen Einheit $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ angibt. Es ist jedoch anzumerken, dass bei der Ringmethode die erhaltene Kraft mit Hilfe zweier Faktoren korrigiert werden muss, was in bei diesem Versuch schon im Programm eingestellt wurde.

- Die erste Fehlerquelle sind Ungenauigkeiten bei der Ringgeometrie, wie zum Beispiel Verformungen und Schweißnähte an der Ringaufhängung.
- Die zweite Fehlerquelle bezieht sich auf den endlichen Durchmesser des Drahtes. Das senkrecht unter dem Draht befindliche Flüssigkeitsvolumen übt eine hydrostatische Kraft auf den Ring aus. Diese muss von der gemessenen Kraft abgezogen werden.

Diese Fehlerquellen werden durch die Korrektur nach Huh und Mason berücksichtigt, sodass der angezeigte Wert des Tensiometers bereits korrigiert ist.

Beschreibung der Oberflächenspannungs-Isothermen

Die erhaltenen Daten werden in einem γ - $\ln(c)$ -Diagramm aufgetragen. Da die Messungen bei konstanter Temperatur erfolgen, wird dies auch Adsorptionsisotherme genannt. Folgende Informationen können aus dieser Auftragung (siehe Abbildung 7) erhalten werden:

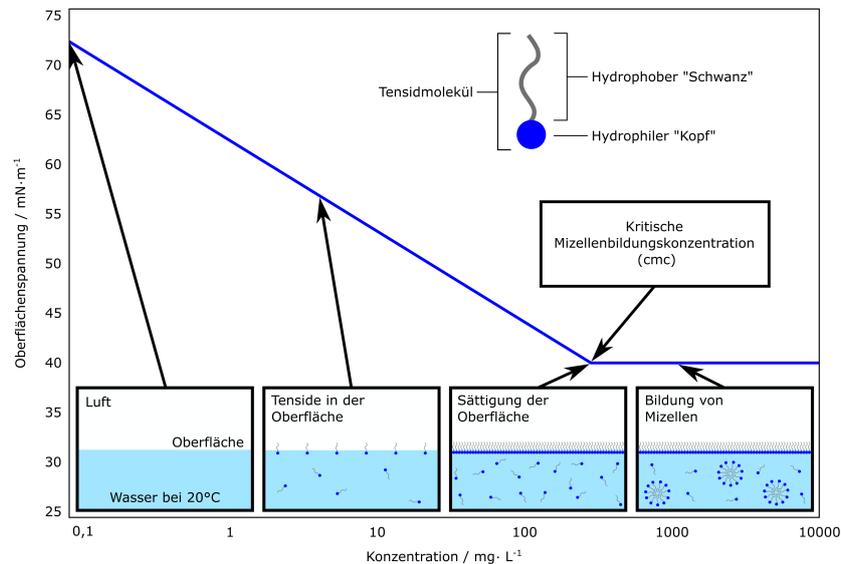


Abbildung 7: Darstellung der Oberflächenspannung einer Tensidlösung bei steigender Konzentration. Die Abbildung wurde frei übertragen aus:

<https://www.kruss-scientific.com/de-DE/know-how/glossar>

- **Kritische Mizellenbildungskonzentration c_{mc}** und die dazugehörige Oberflächenspannung γ_{cmc}

Die c_{mc} ist durch einen deutlichen Knick im γ - $\ln(c)$ -Diagramm gekennzeichnet. Durch Fitten der linearen Bereiche kann ein Schnittpunkt ermittelt werden.

- **Kopfgruppenplatzbedarf eines Tensids an der Grenzfläche**

Der Verlauf der Kurve kann durch die Gibbssche Adsorptionsisotherme Γ beschrieben werden:

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \cdot \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln(c)} \right)_T \quad (5)$$

Diese Gleichung gilt für nichtionische Tenside. Bei ionischen Tensiden muss eine vollständige Dissoziation der Kopfgruppe angenommen werden, sodass die Gleichung zu folgender modifiziert werden muss:

$$\Gamma = -\frac{1}{2RT} \cdot \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln(c)} \right)_T \quad (6)$$

Mit Hilfe der Adsorptionsisothermen kann also die maximal mögliche Tensidadsorption an der Oberfläche, die Überschusskonzentration Γ_{max} ermittelt werden. Man benötigt dazu die absolute Temperatur T , die Gaskonstante R und die Steigung der Isothermen unterhalb der cmc. Aus der errechneten Überschusskonzentration kann dann der Kopfgruppenplatzbedarf a_0 eines Tensidmoleküls abgeschätzt werden.

$$a_0 = \frac{1}{N_A \cdot \Gamma_{max}} \quad (7)$$

N_A ist hier die Avogadro Konstante.

- **Packungsparameter eines Tensids**

In welche Form sich Tenside zusammenlagern kann über den Packungsparameter N_S abgeschätzt werden. In Abbildung 8 werden die verschiedenen Aggregationsformen den jeweiligen Packungsparametern zugeordnet. Dieser kann durch den Kopfgruppenplatzbedarf a_0 und unter Berücksichtigung der Molekülgeometrie errechnet werden.

$$N_S = \frac{v_c}{(l_c \cdot a_0)} \quad (8)$$

In obiger Formel beschreibt v_c und l_c das Volumen sowie die Länge der hydrophoben Seitenkette. Handelt es sich bei der Seitenkette um eine reine Kohlenwasserstoffkette können beide Werte über die Anzahl der Kohlenstoffatome n_c in der Kette errechnet werden.

$$v_c \approx (0,029 + n_c \cdot 0,027) \text{ nm}^3 \quad (9)$$

$$l_c \approx (0,15 + n_c \cdot 0,127) \text{ nm} \quad (10)$$

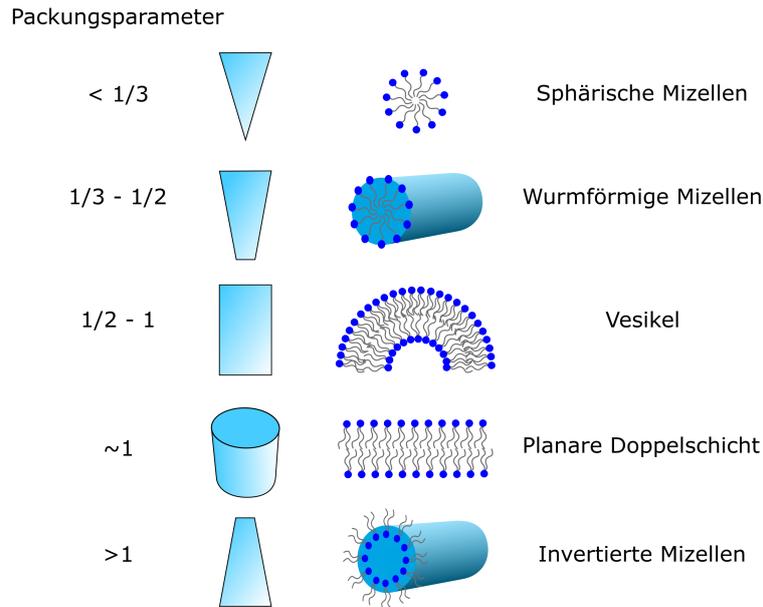


Abbildung 8: Verschiedene Aggregationsformen können einem bestimmten Packungsparameter zugeordnet werden.

3.2 Bestimmung von Druck-Flächen-Isothermen mit Hilfe einer Filmwaage

Das Phasenverhalten von monomolekularen Filmen - auch Langmuir-Filme genannt - wird experimentell mit Hilfe einer Filmwaage bestimmt. Die auf Langmuir und Pockels zurückgehende Technik entspricht praktisch einem zweidimensionalen Kompressionskolben, mit dessen Hilfe die verfügbare Fläche pro Molekül kontinuierlich verkleinert werden kann.

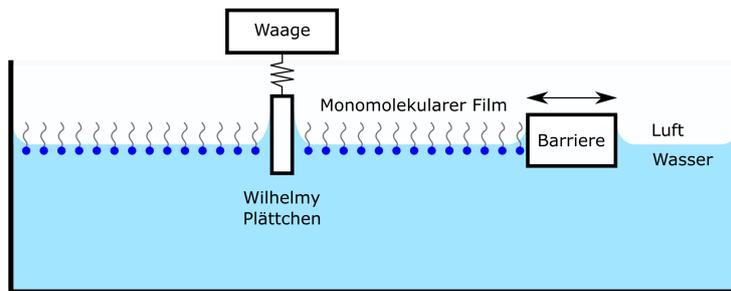


Abbildung 9: Schematische Darstellung der Messung der Oberflächendrucks in der Filmwaage.

Bei dem Versuch wird zunächst ein Langmuir-Trog mit Wasser befüllt. Auf die Wasseroberfläche wird dann die Lösung mit der zu spreitenden Substanz getropft. Nach dem Verdampfen des Spreitungsmittels und der Ausbildung der Monoschicht, kann durch die be-

wegliche Schubbarriere die, der Monoschicht zur Verfügung stehende, Fläche verkleinert werden. Gemessen wird dabei die Veränderung des Oberflächendrucks Π in Abhängigkeit der Filmfläche. Π ist dabei die Differenz zwischen der Oberflächenspannung von reinem Wasser γ_W ohne Film und der filmbedeckten Wasseroberfläche γ_F .

$$\Pi = \gamma_W - \gamma_F \quad (11)$$

Zur Messung des Oberflächendrucks stehen verschiedene Messverfahren zur Verfügung. Aus praktischen Gründen wird bei der Filmwaage nicht die Ringmethode nach du Noüy, sondern die Vertikalplattenmethode nach Wilhelmy verwendet. Nach der bereits durchgeführten Kalibrierung wird der Oberflächendruck direkt in $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ angezeigt.

Beschreibung der Π - A -Isothermen

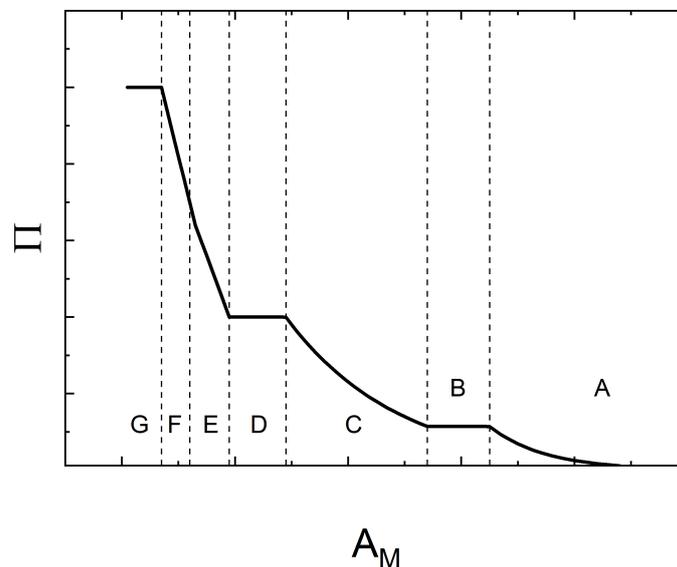


Abbildung 10: Idealisierte Schub-Flächen Isotherme.

Die erhaltenen Werte sind in einem Druck-Flächen- $(\Pi - A)$ -Diagramm aufzutragen, wobei A die mittlere Fläche eines Moleküls darstellt. Mit Hilfe dieser Auftragung lassen sich die Kompressionseigenschaften von Monoschichten beschreiben.

In Abbildung 10 ist eine idealisierte Schub-Flächen Isotherme gezeigt. Die Unterteilung der Isotherme erfolgt typischerweise in folgende Bereiche:

- **Bereich A:** Die gespreiteten Moleküle haben viel Fläche zur Verfügung, wodurch der mittlere Abstand groß und die intermolekularen Wechselwirkungen gering sind.

Aufgrund der niedrigen Wechselwirkungsenergie wird dieser Zustand als gasanaloge Phase bezeichnet. Diese Phase endet bei den meisten Tensiden bei Lateraldrücken um 0.1 mN m^{-1} . Da mit typischen Filmwaagen keine besser Auflösung als 0.1 mN m^{-1} erreicht werden kann, beginnt hier normalerweise die Untersuchung von Schub-Flächen Isothermen.

- **Bereich B:** In diesem Bereich ändert sich der Lateraldruck mit weiter sinkender Fläche nicht. Dieser Bereich kann als zweidimensionaler Phasenübergang von einer gasanalogen in eine flüssig-analoge Phase interpretiert werden.
- **Bereich C:** Hier steigt der Filmdruck bei weiterer Kompression wieder an, was auf eine höhere Wechselwirkungsenergie zwischen den einzelnen Molekülen hindeutet. Die hydrophoben Ketten von Fettsäuremolekülen beginnen sich hier aufzurichten. Diese Phase wird als flüssig-expandierte Phase bezeichnet.
- **Bereich D:** In diesem Übergangsbereich zwischen der flüssig-expandierten und flüssig-kondensierten Phase (Bereich E) richten sich die hydrophoben Ketten der Tenside zu einem immer größerem Teil auf. Im Idealfall führt dieser Übergang ebenfalls zu keinem Anstieg des Lateraldrucks, aber aufgrund der bereits sehr langen Relaxationszeiten des Films wird typischerweise ein leichter Anstieg des Lateraldrucks in diesem Bereich beobachtet.
- **Bereich E:** In der flüssig-kondensierten Phase sind die hydrophoben Ketten der Tenside aufgerichtet, können aber noch gegen die Flächennormale geneigt sein und besitzen noch einen gewissen räumlichen Spielraum.
- **Bereich F:** Bei noch stärkerer Kompression bildet sich schließlich die fest-kondensierte Phase. Der Übergang zwischen der flüssig-kondensierten und fest-kondensierten Phase ist durch einen Knickpunkt in der Isotherme gekennzeichnet. Wird dieser Teil der Isotherme auf $\Pi = 0$ extrapoliert, kann zum Beispiel für Fettsäuren eine Aussage über die molekulare Querschnittsfläche getroffen werden (siehe Auswertung).
- **Bereich G:** Eine weitere Kompression führt schließlich zum Filmkollaps. Dabei werden einzelne Teile der Monoschicht übereinander geschoben und es kommt zur Ausbildung von Multischichten.

Die $\Pi - A$ -Isothermen können sehr unterschiedlich aussehen, d.h. in einem Diagramm können verschiedene Kurvenäste unterschiedlicher Krümmung und Steigung auftreten. Die Existenz oder Abwesenheit von verschiedenen der oben beschriebenen Phasen hängt von vielen Parametern wie der untersuchten Probe und der Temperatur ab. Weitere $\Pi - A$ -Diagramme inklusive Beschreibung der verschiedenen Phasen können der Literaturquelle [1] entnommen werden. Der relevante Abschnitt dieses Buches (5.6 Filmpolymerie monomolekularer Schichten) ist auch in digitaler Form über die Seite der Universitäts- und Landesbibliothek zugänglich. Verwenden Sie dazu den Link „Kapitel 1“ unter der Rubrik „Hinweise zum Inhalt“.

4 Durchführung der Versuche

4.1 Tensiometer

- Um die korrekte Funktion des Tensiometers zu prüfen, wird zu Beginn die Oberflächenspannung von reinem Wasser gemessen. (Referenz: $\gamma_{H_2O} = 72,80 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ (20°C); $72,13 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ (25°C))
- Eine Stammlösung von Natriumdodecylsulfat (SDS) der Konzentration $40 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ($=40 \text{ mM}$) wird zur Verfügung gestellt. Aus dieser sollen durch Verdünnen mit Reinstwasser (auch: milliQ Wasser) 11 Lösungen der Konzentrationen: $0,5 \text{ mM}$, $0,8 \text{ mM}$, 1 mM , 2 mM , 3 mM , 5 mM , 8 mM , 10 mM , 20 mM , 30 mM und 40 mM hergestellt werden. Das Gesamtvolumen der Lösung soll 25 mL betragen. Berechnen Sie **vor** Versuchsbeginn die Volumina für die Verdünnung.
- Nachdem die verschiedenen Lösungen hergestellt wurden, werden diese mit dem Tensiometer mit steigender Konzentration vermessen.

4.2 Filmwaage

- Vor der Benutzung der Filmwaage wird das Gerät mit Hilfe einer Testmessung geprüft. Hierzu wird wieder die Oberflächenspannung von Reinstwasser gemessen. Es soll hierbei beachtet werden, dass von der Apparatur der Oberflächendruck angezeigt wird. Ist dieser Wert für Reinstwasser bei $0 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, so ist der Langmuir-Trog einsatzbereit.
- Es werden zwei Lösungen von Fettsäuren (Arachinsäure mit $M = 312,54 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ und Myristinsäure mit $M = 228,38 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) in Chloroform zur Verfügung gestellt ($c_{\text{Arachinsäure}} = 3,763 \text{ mM}$, $c_{\text{Myristinsäure}} = 4,07 \text{ mM}$). Bringen Sie ca. $20 \mu\text{L}$ (für Arachinsäure) und ca. $17,5 \mu\text{L}$ (für Myristinsäure) der Spreitlösung auf die Wasseroberfläche in der Filmwaage und lassen das Lösemittel etwa 10 min verdampfen um einen monomolekularen Film zu erzeugen.
- Nachdem der monomolekulare Film erzeugt wurde, kann ein Π -A-Diagramm aufgenommen werden. Es sind beide Fettsäuren zu vermessen.

5 Experimentelles

5.1 Sicherheitshinweise

- Bei diesem Versuch kommen gefährliche Stoffe zum Einsatz. Die Durchführenden müssen sich deshalb vor Versuchsbeginn mit den gefährlichen Substanzen auseinandersetzen. Mögliche Unklarheiten müssen mit dem Betreuenden geklärt werden.

Bei folgenden Substanzen müssen Sicherheitsaspekte beachtet werden. Die eingesetzten Fettsäuren unterliegen keiner Kennzeichnung mit einem Gefahrensymbol.

Chemikalie	Gefahrensymbole
Natriumdodecylsulfat-Lösung	
Chloroform	

- Im Labor ist Essen und Trinken verboten. Laborkittel, Sicherheitsbrille und Handschuhe werden gestellt.

5.2 Allgemeines

- Bei den beiden vorgestellten Messmethoden können schon winzige Spuren von Verunreinigungen ernsthafte Fehler verursachen. Alle Teile müssen deswegen möglichst sauber gehalten werden. Dies ist umso wichtiger, da sich Fette (z.B. von Fingern und Haaren) an der Wasser/Luft Grenzfläche anreichern.
- Im Reinraum ist es notwendig die Schuhe vor Betreten des Raumes auf einer Klebefolie von anhaftendem Schmutz und Staub zu befreien. Anschließend werden Schuhüberzieher gestellt, die während des gesamten Aufenthalts im Reinraum über den Schuhen getragen werden müssen. So wird das Eintragen von Verunreinigungen in den Reinraum minimiert.
- **Alle praktischen Tätigkeiten in diesem Versuchen, die mit dem Handhaben von Proben sowie geöffneten Messinstrumenten zu tun haben, müssen deswegen mit Handschuhen und Pinzette ausgeführt werden!**

5.3 Anleitung zur Bedienung des Tensiometers K11 der Firma Krüss

5.3.1 Vorbereitung

- Der Teflontrog, in den die Messlösung gegeben wird, ist vor der Messung zu reinigen. Hierzu wird dieser gründlich mit milliQ Wasser, Isopropanoll und wieder mit milliQ Wasser gespült und anschließend durch einen Stickstoffstrom getrocknet. Danach kann der Trog befüllt werden. Vor jeder Messung wird die Lösung 5 Minuten bei der gewünschten Messtemperatur (25,0°C) temperiert.
- Auch der Platin-Iridium Messring ist vor jeder Messung zu reinigen. Nach mehrmaligem Eintauchen des Rings in eine Lösung aus Wasser und Isopropanol und anschließendem Trocknen durch ein Reinraum-Tuch wird dieser in der Flamme eines Gasbrenners geschwenkt, bis er zu glühen beginnt. Dies dient der Entfernung von organischen Rückständen. Der Ring darf dabei nur sehr kurz glühen, um eine Verformung oder Beschädigung zu verhindern. Der saubere Ring kann dann in das Tensiometer eingehängt und das Gehäuse geschlossen werden.
- **Der Pt-Ir-Ring ist sehr empfindlich gegen mechanische Beschädigungen. Er darf deswegen nicht mit den Händen berührt oder auf den Teflontrog aufgesetzt werden!**
- **Der Ring darf nur sehr vorsichtig in das Tensiometer eingehängt oder herausgenommen werden, da die Wägevorrückung sehr empfindlich ist und sonst Schaden nehmen kann!**

5.3.2 Messung

Nachdem die Lösung und der Ring in das Tensiometer gebracht wurden, kann die Messung erfolgen. Hierzu öffnet man das Programm "KRUSS Laboratory Desktop" am zugehörigen Messcomputer. Die Messung erfolgt dann nach folgendem Schema:

- Zuerst muss die Oberfläche in die Nähe des Messrings gefahren werden. Dies geschieht manuell über das Bedienrad auf dem Panel des Tensiometers. Fahren Sie den Trog manuell hoch, sodass sich die Oberfläche nahe am Ring befindet (die Oberfläche darf hier noch nicht benetzen!).
- Weitere Einstellungen werden direkt in der Software des Panels getroffen. Stimmen Sie diese mit dem Betreuer ab und starten Sie die Messung.
- Nachdem die Messung beendet ist, exportieren Sie die erhaltenen Daten durch einen Rechtsklick auf das Diagramm (/export/file/text). Diese wird für die Auswertung benötigt.
- Entfernen Sie den Teflontrog manuell vom Ring und reinigen Sie den Ring, sowie den Teflontrog.

5.4 Anleitung zur Bedienung der Filmwaage

5.4.1 Vorbereitung

- Bevor mit den eigentlichen Versuchen begonnen werden kann muss die Filmwaage gesäubert werden. Der Trog der Filmwaage besteht aus einem stark wasserabweisenden Material (Teflon), das gut gereinigt werden kann. Die Reinigung erfolgt durch Abwischen mit einem Labortuch, welches zuvor mit Chloroform getränkt wurde. Danach wird der Trog zwei mal mit exakt 130 ml Reinstwasser gespült und wieder abgesaugt.
- Nach einer Messung muss zunächst die Lösung (von der Oberfläche her) abgesaugt werden. Restliche Verunreinigungen werden wieder durch Auswischen mit einem chloroformgetränkten Labortuch entfernt.
- Als Subphase wird Reinstwasser verwendet. Vor jedem Versuch ist durch eine Blindprobe die Reinheit des verwendeten Wassers und der Apparatur zu überprüfen.
- Zur Bildung der Monoschicht wird die in Chloroform gelöste Substanz mit Hilfe einer Hamilton-Spritze tropfenweise auf verschiedene Stellen der Wasseroberfläche gebracht. Achten Sie darauf, dass die Tropfen nicht aus zu großer Höhe auf die Wasseroberfläche prallen, da sonst das Bilden einer monomolekularen Schicht erschwert werden kann. Nach der Spreitung muss etwa 10 min gewartet werden, bis das Lösemittel verdampft und das System bereit zur Messung ist.
- **Es ist darauf zu achten, dass die Barriere das Wilhelmy-Plättchen nicht berührt**

5.4.2 Messung

- Eine spezifische Anleitung zur Bedienung der Filmwaage wird vom Betreuenden am Durchführungstag gegeben.

6 Auswertung

- Fertigen Sie ein γ - $\ln(c)$ -Diagramm der erhaltenen Messwerte der Oberflächenspannungen an und bestimmen Sie aus diesem folgende Eigenschaften:

Die cmc und die dazugehörige Oberflächenspannung γ_{cmc}

Die Steigung des Bereiches unterhalb der cmc

Den Kopfgruppenplatzbedarf a_0

Den Packungsparameter N_S

- Diskutieren Sie anschließend verschiedene Bereiche im Kurvenverlauf und vergleichen Sie die erhaltene cmc mit einem Literaturwert (richtig zitieren!). Was sind mögliche Fehlerquellen? Welche Aggregationsform erwarten Sie für das Tensid?
- Tragen Sie die für beide Fettsäuren erhaltenen Daten in einem Π - A -Diagramm auf und diskutieren Sie die verschiedenen beobachtbaren Bereiche.
- Bestimmen Sie in beiden Fällen den Platzbedarf eines einzelnen Fettsäuremoleküls an der Grenzfläche durch Extrapolation für $\Pi \rightarrow 0$ im kondensierten festen Film. Vergleichen Sie beide Werte und diskutieren diese.

Hinweis: Die Rohdaten aus den Messungen mit dem Langmuir-Trog sind tabellarisch angegeben. Die Zuordnung der einzelnen Spalten ist dabei wie folgt:

#	t/s	A_{ges}/cm^2	$A_{Molekül}/\text{Å}^2$	$\Pi/mN\ m^{-1}$	N.N.	N.N.	$T/^\circ C$
...

Für die Auswertung sind die 4. und 5. Spalte relevant.

Literatur

- [1] H.D. Dörfler. *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme*. Springer, 2002.
- [2] R.J. Hunter. *Introduction to Modern Colloid Science*. Oxford University Press, 1993.
- [3] I. Langmuir. Oil lenses on water and the nature of monomolecular expanded films. *The Journal of Chemical Physics*, 1(11):756–776, 1933.