

Untersuchungen zum Verhalten von
hochgequollenen lyotropen Phasen mit Calcium-,
Magnesium- und Natriumdodecylsulfat

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften
der Universität Bayreuth

vorgelegt von
Amelie Sabine Zapf
aus Selb

2008

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät Biologie, Chemie und Geowissenschaften der Universität Bayreuth genehmigten Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften.

Abgabe der Arbeit am 12.03.2008
Zulassung der Arbeit am 30.04.2008
Annahme der Dissertation am 21.10.2008
Wissenschaftliches Kolloquium am 02.12.2008

Prüfungsausschuss:
Prof. Dr. K. Seifert (Vorsitzender)
Prof. Dr. G. Platz (Erstgutachter)
Prof. Dr. T. Hellweg (Zweitgutachter)
Prof. Dr. P. Strohrigl

Meinen Eltern in Dankbarkeit zugeeignet.

„Es ist eine Frage, ob den Wissenschaften und Künsten ein Bestes möglich sei, über welches unser Verstand nicht gehen kann. Vielleicht ist dieser Punkt unendlich weit entfernt, ohnerachtet bei jeder Näherung wir weniger vor uns haben.“

G. CHR. LICHTENBERG

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	11
2	Grundlagen	15
2.1	Struktur und Eigenschaften der in Tensid/Cotensid/Wasser-Systemen auftretenden Phasen	15
2.1.1	L ₁ -Phase	16
2.1.2	L _α -Phase	16
2.1.2.1	L _{α1} -Phase	17
2.1.2.2	L _{αh} -Phase	18
2.1.2.3	L _{αlh} -Phase	19
2.1.3	L ₃ -Phase	19
2.1.3.1	L _{3h} -Phase	19
2.1.3.2	L _{3m} -Phase	20
2.1.4	L ₂ -Phase	20
2.1.5	Dispersionen und Emulsionen	20
2.2	Zur GIBBSSchen Phasenregel	21
3	Eingesetzte Materialien	23
3.1	Chemikalien	23
3.2	Geräte	23
4	Methoden	25
4.1	Herstellung von CDS und MDS: ^{21,39}	25
4.2	Probenpräparation und Erstellung von Phasendiagrammen	26
4.2.1	Probenpräparation	26
4.2.2	Bestimmung der Phasenfolge ^{37,45,74}	28

4.2.3	Zusammenfassung von Phasenvolumenschnitten im Phasendiagramm	29
4.2.3.1	Durchführung	29
4.2.3.2	Die Bedeutung der Phasenregel für die Erstellung von Phasendiagrammen . . .	30
4.3	Doppelbrechung und Polarisationsmikroskopie	30
4.4	Leitfähigkeitsmessung	33
4.5	Rheologie	34
4.6	Neutronen-Kleinwinkelstreuung (SANS)	42
4.6.1	Physikalische Grundlagen	42
4.6.2	Durchführung	45
4.6.3	Auswertung	45
4.7	UV-vis-Spektroskopie	46
4.7.1	Physikalische Grundlagen	46
4.7.2	Pulverspektren	47
4.7.3	Durchführung	52
4.7.4	Auswertung	53
5	Experimentelle Ergebnisse	55
5.1	L ₃ -Phasen im CDS-Alkohol-System	55
5.1.1	Phasenverhalten	56
5.1.2	Leitfähigkeitsmessungen	61
5.1.3	Rheologie der L ₃ -Phasen	67
5.1.4	Neutronenstreuungsmessungen	69
5.1.5	Elektronenmikroskopie	83
5.1.6	Diskussion	85
5.2	Die Mischungslücke L _α /L _α im System CDS/Hexanol/Wasser	87
5.2.1	Phasenverhalten	87
5.2.2	Diskussion	94
5.3	Das Phasenverhalten von CDS, MDS und SDS in hochverdünnten Systemen	103
5.3.1	CDS-Systeme	103
5.3.1.1	CDS/Hexanol/Wasser	103
5.3.1.2	CDS/Heptanol/Wasser	107
5.3.1.3	CDS/Oktanol/Wasser	113
5.3.1.4	CDS/Nonanol/Wasser	119
5.3.1.5	CDS/Dekanol/Wasser	122

5.3.2	MDS-Systeme	129
5.3.2.1	MDS/Oktanol/Wasser bzw. MDS/Heptanol/Wasser	129
5.3.2.2	MDS/Nonanol/Wasser	143
5.3.2.3	MDS/Dekanol/Wasser	146
5.3.3	Das System SDS/Oktanol/NaCl/Wasser	147
5.3.4	Diskussion	152
5.4	Der ungewöhnliche Effekt	154
5.4.1	CDS/Heptanol/- bzw. -/Oktanol/Wasser – Optische Ermittlung der Streukurven	154
5.4.2	CDS/Dekanol/Wasser	162
5.4.2.1	Das ternäre System	162
5.4.2.2	Das quaternäre System mit NaCl	165
5.4.3	MDS-Systeme	168
5.4.3.1	Das ternäre System MDS/Heptanol/Wasser	168
5.4.3.2	Das quaternäre System mit SDS	176
5.4.3.3	MDS/Oktanol/Wasser	181
5.4.4	SDS/Oktanol/NaCl/Wasser	183
5.4.5	Diskussion	196
6	Zusammenfassung	201
7	Abstract	205
	Abkürzungsverzeichnis	209
	Literaturverzeichnis	213
	Erklärung	223
A	Programme zur Datenverarbeitung	225
A.1	Neutronenstreuung	225
A.2	Auswertung Lichtstreuung	230
A.2.1	Auswertung isolierter Spektren	230
A.2.2	Vergleich der Spektren untereinander	235
A.2.3	Vergleich homologer Maxima	241
A.2.4	Auswertung einzelner Schnitte: yakplot.pl	241

A.2.5	Hilfsprogramme	243
-------	--------------------------	-----

Die experimentellen Arbeiten zu vorliegender Dissertation wurden am Lehrstuhl für Physikalische Chemie I der Universität Bayreuth unter Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Platz durchgeführt.

Ich danke ihm für das äußerst interessante Thema, die vorzügliche Betreuung bei der Durchführung der Arbeit sowie seine stete Diskussionsbereitschaft für neue methodische Ansätze. Weiterhin danke ich allen Lehrstuhlmitarbeitern, die mir immer bei allen praktischen und theoretischen Problemen hilfreich zur Seite gestanden haben.

Dank schulde ich ferner Herrn Dr. Christian Fehn, Herrn Prof. Dr. Michael Gradzielski, Herrn Dieter Gräbner, Herrn Dr. Wolfgang Häfner, Herrn Prof. Dr. Heinz Hoffmann, Herrn Dr. Klaus Horbaschek, Herrn Uwe Keiderling, Herrn Karlheinz Lauterbach, Frau Ute Meyer, Herrn Dr. Klaus Redlich, Herrn Thomas Rüger, Frau Dr. Angela Stark, Frau Christine Thunig, Herrn Dr. Herbert Thurn und Herrn Dr. Bernhard Winkler. In besonderer Weise bin ich Frau Roswitha Hammel zu Dank verpflichtet, deren Beitrag bei der Herstellung und Beobachtung der Schillerphasen nicht hoch genug eingeschätzt werden kann.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Förderung des Projektes und die finanzielle Unterstützung.

Kapitel 1

Einleitung

Tenside als Industrieprodukte spielen in Haushalt und Technik eine sehr große Rolle. Man begegnet ihnen in Reinigungs- und Waschmitteln, Kosmetika und Körperpflegeprodukten. Weiterhin finden sie im chemischen und biochemischen Bereich als Mittel zur Kontrolle der Oberflächenspannung, als Emulgator und als Denaturierungsmittel für gefaltete Makromoleküle mit Tertiärstruktur weitreichende Anwendung.

Bei Tensiden handelt es sich um amphotere Moleküle mit ionogener Kopfgruppe und einem apolaren Rest. Je nach Art der Kopfgruppe wird unterschieden in kationische, anionische und nichtionische (zwitterionische) Tenside. Der Rest besteht in den meisten Fällen aus einer unverzweigten Kohlenwasserstoffkette, jedoch sind auch Tenside mit verzweigten Ketten bzw. solche mit perhalogenierter Alkylkette erhältlich.

Unter den anionischen Tensiden werden besonders Natrium- und Ammoniumdodecylsulfat technisch häufig eingesetzt¹ und sind präparativ leicht zugänglich. Daher begann die Erforschung von mizellaren Lösungen dieser Stoffe bereits sehr früh.^{1,2} Nachteilig wirkt sich bei der industriellen Anwendung von Lösungen dieser Verbindungen jedoch aus, dass sie mit Erdalkalimetall-Ionen in hartem Wasser Niederschläge von Calciumcarbonat bilden, die sich in Gefäßen und Leitungen als Verkrustungen und in Geweben als Verschmutzungen absetzen. Deshalb begann man früh, Waschmitteln Entkalker (ehemals Phosphate, heute Zeolithe) zuzusetzen. Die Carbonatbildung war auch ein Grund, dass ionische Tenside mit Calcium oder anderen zweiwertigen Gegenionen lange Zeit kaum untersucht

wurden. Noch mehr verstellten aber die hohen KRAFFTpunkte (50 °C für Calciumdodecylsulfat,³⁻⁶ 25 °C bei Magnesiumdodecylsulfat,^{3,5} gegenüber 9 °C bei Natriumdodecylsulfat^{3,6}) die Aussichten auf wissenschaftlich interessantes Verhalten.^{7,8}

Unterhalb ihrer KRAFFT-Temperatur sind Tenside nahezu unlöslich. So beträgt z.B. das Löslichkeitsprodukt des Calciumdodecylsulfats bei 25 °C nur $3,7 \cdot 10^{-10} \text{ M}^3$,⁹⁻¹¹ das des Magnesiumdodecylsulfats $3,1 \cdot 10^{-9} \text{ M}^3$.^{10,11}

Die KRAFFT-Temperatur (auch: KRAFFTpunkt) ist diejenige Temperatur, bei der die Konzentration an Tensidmolekülen in der Lösung (die Löslichkeit des Tensids) die kritische Mizellbildungskonzentration (cmc) erreicht. Somit wird die Bildung von Mizellen in der Lösung ermöglicht und es kommt zu einem drastischen Anstieg der Löslichkeit des Tensids. Jedoch besteht eine schwache Abhängigkeit der KRAFFT-Temperatur von der Gesamt-Tensidkonzentration im System. Daher spricht man auch von der „KRAFFT-Boundary“,¹² einer Kurve mit sich bei steigender Tensidkonzentration verringernder Steigung im T - c -Diagramm. Der Schnittpunkt dieser Kurve mit dem Graphen der cmc gegen die Temperatur wird als KRAFFTpunkt im strengen Sinne bezeichnet.

Die Lösung von Erdalkali-Dodecylsulfaten kann jedoch nicht nur durch Temperaturerhöhung, sondern auch durch Zugabe von Cotensiden vermittelt werden. Unter Cotensiden versteht man Substanzen, die ähnlich wie Tenside eine polare Kopfgruppe und einen apolaren Rest besitzen; ihre Wirksamkeit besteht in ihrer Fähigkeit, durch die Bildung von Mischmizellen die kritische Mizellbildungskonzentration zu verringern, wodurch auch der KRAFFTpunkt zu tieferen Temperaturen hin verschoben wird. Ein Beispiel hierfür sind primäre Alkylalkohole.

Diese Cotenside werden in die Mizellen mit eingebaut und bewirken je nach ihrer Form eine charakteristische Strukturveränderung der Mizellen.¹²⁻¹⁵ So beanspruchen kurzkettenige Alkohole wenig Platz im Mizellinnenraum, nehmen jedoch mit ihrer OH-Gruppe erheblichen Platz auf der Mizelloberfläche ein. Sie bewirken daher eine Vergrößerung des Oberflächen-Volumen-Verhältnisses der Mizelle und begünstigen somit die Bildung kleinerer Aggregate.¹⁶⁻¹⁸ Langkettenige Alkohole zeigen den umgekehrten Effekt: durch ihre raumerfüllende Alkylkette verringern sie das Oberflächen-Volumen-Verhältnis, der Krümmungsradius der Oberfläche steigt an. Somit wird die Bildung räumlich ausgedehnter lamellarer und vesikulärer Strukturen gefördert.^{19,20} Solche Strukturen sind in der

Lage, große Mengen Wasser aufzunehmen und hochgequollene Phasen zu bilden, in denen sich zwischen den Tensiddoppelschichten ausgedehnte Schichten der wässrigen Volumenphase befinden.

Die physikalischen Eigenschaften der Erdalkalidodecylsulfate wurden bereits in den siebziger und achtziger Jahren gut beschrieben. Frühe Studien konzentrierten sich auf das Löslichkeitsverhalten im binären System mit Wasser und bestimmten KRAFFTpunkt, cmc und Löslichkeitsprodukt bei verschiedenen Temperaturen.^{4,6,21-24} Auch wurden Experimente durchgeführt, die die Ausfällung von Erdalkalidodecylsulfaten aus wässrigen Dodecylsulfatlösungen in Abhängigkeit von Temperatur, Konzentration und Elektrolytzugabe charakterisierten.^{9,10,25-30}

Die POISSON-BOLTZMANN-Gleichung besagt, dass die Wechselwirkung zwischen hochgeladenen Lamellen mit ihren jeweiligen diffusen elektrischen Doppelschichten grundsätzlich repulsiv sein muss.³¹ Demnach sollten Lösungen von Erdalkalidodecylsulfaten eine ähnliche Quellfähigkeit wie die der Alkalidodecylsulfate aufweisen. Belege dafür wurden jedoch erst spät erbracht.

Ternäre Systeme aus Erdalkalidodecylsulfaten, Alkoholen und Wasser wurden erstmals durch LINDMAN et al. untersucht.³²⁻³⁵ Jedoch beschränkten sich diese Studien auf Temperaturen oberhalb des KRAFFTpunktes der jeweiligen Tenside. FRIDBERG untersuchte quaternäre Systeme aus CDS, SDS, Dekanol und Wasser und fand, dass sich die interlamellaren Abstände mit steigendem Calciumgehalt verringerten.³⁶ In keiner der beiden Untersuchungen wurden jedoch hochgequollene lamellare Phasen in diesen Systemen aufgefunden.

Die Existenz solcher Phasen in Systemen mit CDS bzw. MDS, Alkohol und Wasser wurde erstmals im Jahr 1998 nachgewiesen.³⁷⁻³⁹ Es stellte sich heraus, dass zwischen dem Phasenverhalten von Natrium- und Calciumdodecylsulfat in Verbindung mit Alkohol und Wasser charakteristische Unterschiede bestehen. Während das SDS-System das typische Verhalten eines ionischen Tensidsystems zeigt, ähnelt das Phasenverhalten des CDS-Systems eher dem eines zwitterionischen, zweikettigen Tensids. Der Grund hierfür ist, dass im Falle des CDS bedingt durch die doppelte Ladung des Gegenions die diffuse elektrische Doppelschicht viel dünner ist und Gegenionen Kondensation in viel stärkerem Maße eine Rolle spielt. Dadurch erscheint die Ladung der Lamellen infolge der Neutralisation durch die kondensierten Gegenionen stark herabgesetzt und es

kommt zur Ausbildung hochgequollener lamellarer Phasen, die primär nicht durch elektrostatische Repulsion, sondern durch Undulationswechselwirkungen⁴⁰ stabilisiert werden. Die maximale Verdünnung, bei der diese Phasen noch existieren, liegt weit tiefer als die, bei der im SDS-System noch eine lamellare Phase gebildet werden kann.

Solche hochverdünnten Membranstrukturen mit nur schwacher makroskopischer Ladung der Grenzfläche spielen in vielen Bereichen der modernen Chemie eine Rolle. So werden Liposomen (einschalige Vesikel, in die Wirkstoffe eingebracht werden) vielfach in der Kosmetik- und Arzneimittelindustrie angewandt, da diese von lebenden Zellen leicht durch Endocytose resorbiert werden können. Auch die Zellmembran selbst und die Membranen, welche viele Zellorganellen umgeben, sind solche schwach geladenen Doppelschichten. Das Verständnis des Verhaltens solcher lamellarer Strukturen ist daher in der heutigen Chemie, Biologie und Biochemie von höchstem Interesse.

Seit der Auffindung der hochgequollenen Phasen mit CDS wurden noch weitere Systeme mit zweiwertigen Gegenionen untersucht, z.B. CDS, CDES (Calciumdodecylethoxysulfat) und $\text{Ca}(\alpha\text{-SFAME})_2$ (α -sulfonierter Fettsäuremethylester) jeweils mit C_{14}DMAO (Tetradecyldimethylaminoxid) und CDS, CDES und Ca-Texapon (Dodecylpoly-(oxyethylen)-sulfat)⁴¹ sowie Calciumalkyl- α -sulfonsäuremethylester ($\text{Ca}(\text{C}_x\alpha\text{-MES})_2$) mit Fettalkoholen, EHG (Ethylhexylmonoglycerinether) und C_{14}DMAO bzw. CDS mit EHG und PPA (1-Phenylpropylamin).⁴² Es war Ziel der vorliegenden Arbeit, neue und ungewöhnliche Eigenschaften solcher Phasen herauszustellen und zu erforschen. Das System Calciumdodecylsulfat, Fettalkohol und Wasser war hierbei von exemplarischem Interesse, weil die jeweiligen binären Mischungen bei Raumtemperatur völlig inert sind. Es sollte bestimmt werden, bis zu welcher Kettenlänge des Alkohols noch hochgequollene Phasen zu erreichen sind. Die Ausdehnungen von Mischungslücken zwischen kondensierten und hochverdünnten Phasen und ihre Ursachen sollten geklärt werden. Am System Natriumdodecylsulfat, Fettalkohol und Wasser war zu zeigen, ob bei Herabsetzung der COULOMB-Wechselwirkung durch Salzzusatz analoge Effekte wie beim Calciumgegenion zu erreichen sind. Magnesiumdodecylsulfat wurde eingesetzt, weil das Magnesiumion in seiner Wirkung zwischen dem Calcium- und Natriumion liegen sollte.^{17,43}

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Struktur und Eigenschaften der in Tensid/ Cotensid/Wasser-Systemen auftretenden Pha- sen

In binären Tensid/Wasser-Systemen wird die Struktur der oberhalb der cmc auftretenden mizellaren Tensidaggregate weitgehend durch die geometrische Gestalt des Tensids determiniert. Diese kann durch den Packungsparameter P beschrieben werden. Dieser berechnet sich⁴⁴ aus dem Kopfgruppenplatzbedarf a_h , der gestreckten Länge l_C und dem Volumen v_C der Kohlenwasserstoffkette nach

$$P = \frac{v_C}{a_h l_C} \quad (2.1)$$

Die Gestalt der entstehenden Aggregate hängt von P ab. Eine Kugelmizelle kann nur bei $P < \frac{1}{3}$ gebildet werden, eine Stäbchenmizelle bei $P < \frac{1}{2}$ und Scheibchenmizellen bzw. Vesikel oder flexible Doppelschichten bei $P \leq 1$. Betrachtet man ein einzelnes Molekül, so entspricht bei $P < \frac{1}{3}$ die Einhüllende des Tensidmoleküls einem Kegel, es können sowohl Kugel- als auch Stäbchen- und Scheibchenmizellen gebildet werden. Bei $\frac{1}{2} < P < 1$ erhält man einen Kegelstumpf bzw. einen Keil. Diese Geometrie erlaubt lediglich die Ausbildung von Stäbchen und Scheibchen. Bei

$P = 1$ endlich entspricht das Volumen der Kohlenwasserstoffkette dem Kopfgruppenplatzbedarf multipliziert mit der Länge des Alkylrests. Diese Bedingung wird erfüllt durch eine ideal planare Lamelle, der Krümmungsradius des Aggregats erreicht ∞ . Bei Packungsparametern > 1 kommt es zur Ausbildung inverser Mizellen, d.h. die Volumenphase ist von Kohlenwasserstoffketten erfüllt, während das Wasser, umgeben von den Kopfgruppen der Tensidmoleküle, in „Tröpfchen“ in der Lösung suspendiert ist.

In Tensid/Cotensid/Wasser-Systemen kann durch die Einstellung des Cotensid/Tensid-Verhältnisses der Packungsparameter P variiert und somit die Form der Aggregate gesteuert werden. Es stellen sich bei Variation des Mischungsverhältnisses strukturell verschiedene, teils flüssigkristalline Phasen ein, die sich in ihren makroskopischen Eigenschaften und ihrer Mikrostruktur unterscheiden. Die Bezeichnung dieser Phasen folgt den üblichen Konventionen.^{45,46} An dieser Stelle sollen die in einem typischen Tensid/Cotensid/Wasser-System auftretenden Phasen in der Reihenfolge ansteigenden Packungsparameters beschrieben werden.

2.1.1 L_1 -Phase

Bei der L_1 -Phase handelt es sich um die klare, isotrope Wasserphase, die bei Tensidkonzentrationen unterhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration (cmc) nur gelöste Tensidmonomere und oberhalb derselben Mizellen enthält. Dadurch, dass die Ladungsträger frei beweglich vorliegen, ist die elektrische Leitfähigkeit dieser Phase im Vergleich zu den anderen betrachteten Strukturen am höchsten. Bei zunehmender Cotensidkonzentration ist eine Quellung der Mizellen zu Stäbchen- und Scheibchenaggregaten zu beobachten.⁴⁷⁻⁵⁰ Makroskopisch ist dies durch eine Zunahme der Trübung und v.a. der Viskosität zu beobachten.^{51,52}

2.1.2 L_α -Phase

Bei dieser Phase handelt es sich um einen flüssigkristallinen Zustand (Mesophase). Da dieser durch Zugabe von Lösungsmittel (Wasser) zum Tensid erhalten wird, spricht man von lyotropen Mesophasen. Solche Phasen weisen einen geringeren Ordnungsgrad auf als kristalline Festkörper mit dreidimensionaler Fernordnung, jedoch einen wesentlich höheren als isotrope Flüssigkeiten. Es existiert sowohl eine Vorzugsrichtung als auch eine

zweidimensionale Schwerpunktsordnung, d.h. die Molekülschwerpunkte verteilen sich nicht isotrop, sondern in Schichten: es liegen lamellare Strukturen vor, d.h. Doppelschichten aus Tensid und Cotensid. Diese Doppelschichten grenzen beidseitig an die wässrige Phase, die Grenzfläche wird gebildet durch die polaren Kopfgruppen. Eine solche Ordnung wird als smektisch bezeichnet. Vielfach liegt keine Fernordnung innerhalb der ganzen Phase vor, sondern die Volumenphase ist erfüllt von Domänen mit unterschiedlicher Vorzugsrichtung; andererseits werden auch L_α -Phasen beobachtet, bei denen sich die an den Gefäßwänden beginnende Wandorientierung bis ins Innere der Phase fortsetzt und somit eine durchgehende Fernordnung vorliegt.³⁹

Die L_α -Phase entsteht, wenn der Packungsparameter P gegen 1 geht und somit der Krümmungsradius der ausgebildeten Lamellen Werte nahe ∞ erreicht. In binären Systemen existiert meist nur eine kondensierte lamellare Phase etwa in der Mitte des Phasendiagramms, da dort die hohe Konzentration eine lamellare Struktur erzwingt. Durch Cotensid-Beigabe kann jedoch der Packungsparameter beliebig erhöht werden, so dass die Bildung einer verdünnten lamellaren Phase auch bei niedrigen Konzentrationen erfolgen muss.⁵³

Die makroskopischen Kennzeichen der L_α -Phase sind eine niedrige elektrische Leitfähigkeit, Doppelbrechung und gegenüber der L_1 -Phase hohe Viskosität. Rheologisch zeigen diese Phasen auch eine elastische Komponente, vielfach liegen Fließgrenzen vor.^{14,54,55} Zwischen gekreuzten Polarisatoren erscheint die Phase bedingt durch die Existenz einer Vorzugsrichtung hell. Man unterteilt die lamellaren Phasen weiter in die $L_{\alpha 1}$ - („low“) und die $L_{\alpha h}$ -Phase („high“). Die Bezeichnungen „low“ und „high“ beziehen sich auf den Cotensidgehalt. Das Übergangsbereich zwischen diesen beiden Strukturen wird als $L_{\alpha lh}$ bezeichnet.

2.1.2.1 $L_{\alpha 1}$ -Phase

Es handelt sich dabei um eine unilamellare Vesikelstruktur. Vesikel sind mit der Volumenphase erfüllte, von der Doppelschicht vollständig umschlossene, meist kugelförmige Räume, innerhalb derer sich weitere Vesikel befinden können (multilamellare Vesikel). Die $L_{\alpha 1}$ -Phase zeigt unter dem Polmikroskop eine charakteristische Schlierentextur ähnlich einer nematischen Phase. Rheologisch verhält sich die $L_{\alpha 1}$ -Phase viskoelastisch und weist lange Strukturrelaxationszeiten, häufig sogar eine Fließgrenze

auf. Bei Scherung sind zwischen gekreuzten Polfiltern oft Scherwellen zu beobachten. Die Leitfähigkeit der $L_{\alpha 1}$ -Phase liegt niedriger als die, welche man in der L_1 - bzw. $L_{\alpha h}$ -Phase beobachtet, da die in die Vesikelschalen eingeschlossenen Gegenionen nicht frei beweglich sind.

2.1.2.2 $L_{\alpha h}$ -Phase

In der $L_{\alpha h}$ -Phase liegen ausgedehnte planare Lamellen vor, die sich zu Domänen zusammenlagern, welche das gesamte Probenvolumen erfüllen. Die Dicke der Lamellen D_L ist durch die Länge der Alkylreste von Tensid und Cotensid in all-*trans*-Konformation gegeben und bewegt sich in engen Grenzen (1,5 – 3 nm); der interlamellare Abstand d , der sich als definierter Wert bedingt durch repulsive Wechselwirkung zwischen den Lamellen einstellt, ist abhängig vom Verdünnungsgrad der Phase und sehr variabel (ca. 6 – 600 nm). Die Größe dieses Abstands hat großen Einfluss auf die Viskosität des Systems.⁵³ Liegt der interlamellare Abstand im Bereich der halben Wellenlänge des sichtbaren Lichts, so erscheinen die Phasen bedingt durch Interferenzeffekte schillernd.^{38,45,56–59}

Für die Stabilisierung der Struktur dieser Phase kommen zwei repulsive Wechselwirkungen in Betracht: In ionischen Systemen bei hohen Konzentrationen vermittelt die COULOMBSche Repulsion die interlamellare Abstoßung; in nichtionischen Systemen und bei niedrigen Konzentrationen ist die durch die thermische Fluktuation (Undulation) der Schichten gegeneinander hervorgerufene repulsive Kraft mit sehr langer Reichweite der entscheidende stabilisierende Faktor.⁴⁰

Die Lamellen in den $L_{\alpha h}$ -Phasen orientieren sich an den Rändern der Probe parallel zu den Gefäßwänden. Daher erscheinen solche Proben unter dem Polmikroskop vielfach dunkel (Pseudoisotropie⁶⁰). Pseudoisotropie sind von isotropen Phasen durch Kippen des Objektträgers gegen die Polarisator/Analysator-Ebene leicht zu unterscheiden. Störstellen der planar-lamellaren Struktur sind unter dem Polmikroskop als „oily streaks“ sichtbar. Rheologisch weist die $L_{\alpha h}$ -Phase keine Fließgrenze auf, weil die parallel geordneten Lamellen beim Fließen aneinander vorbeigleiten können.

2.1.2.3 $L_{\alpha\text{lh}}$ -Phase

Die $L_{\alpha\text{lh}}$ -Phase oder besser der $L_{\alpha\text{lh}}$ -Bereich bildet das Übergangsgebiet zwischen $L_{\alpha\text{l}}$ und $L_{\alpha\text{h}}$. Dort findet man wegen der mehrphasigen lamellaren Dispersionen die höchsten Viskositätswerte und Fließgrenzen im lamellaren Bereich.

2.1.3 L_3 -Phase

Als L_3 -Phasen bezeichnet man isotrope niedrigviskose Phasen, die in der engen Nachbarschaft einer gequollenen lamellaren Phase existieren. Ohne damalige Kenntnis der Struktur wurde in der Literatur die Unterscheidung in $L_{3\text{l}}$, $L_{3\text{m}}$ und $L_{3\text{h}}$ -Phase definiert. **low**, **medium** und **high** beziehen sich auf den Cotensidgehalt. In den betrachteten Systemen werden am häufigsten die $L_{3\text{h}}$ und $L_{3\text{m}}$ -Phase beobachtet, aber nur die $L_{3\text{h}}$ -Phase ist von ihrer Struktur her als L_3 -Schwammphase zu bezeichnen.

2.1.3.1 $L_{3\text{h}}$ -Phase

Hierunter versteht man die sogenannte „Schwammphase“,^{61,62} die in vielen verdünnten Systemen auftritt, in denen kaum elektrostatische Kräfte wirken,^{63–66} z.B. durch Verwendung nichtionischer Tenside, elektrostatische Entschirmung oder Gegenionenkondensation.⁶⁷ Sie liegt der L_{α} -Phase bei hohem Cotensidgehalt benachbart und kann aus dieser durch Erhöhung der Temperatur oder Zugabe von Cotensid erhalten werden. Dadurch steigt der Packungsparameter P auf Werte über 1, und es wird in die Lamellen ein negativer Krümmungsradius eingeführt, wodurch die klassische poröse Schwammstruktur entsteht. Im idealen Fall teilt dabei eine einzige gekrümmte Doppelschicht die wässrige Phase in zwei voneinander getrennte Sektionen, welche im Regelfall das gleiche Volumen einnehmen. Phasen, bei denen die Volumina unterschiedlich sind, werden als asymmetrisch bezeichnet.⁶⁸

Es handelt sich um eine hochdynamische, nicht-flüssigkristalline Struktur, die makroskopisch auf den ersten Blick ähnliche Eigenschaften besitzt wie die L_1 -Phase, jedoch weist sie eine höhere Viskosität und stärkere lichtstreuende Eigenschaften auf als diese. Vielfach lässt sich auch bei Beobachtung zwischen gekreuzten Polarisatoren Strömungsdoppelbrechung feststellen. Man spricht deshalb auch von der „Blitzphase“.⁶³

Bedingt durch die sterische Hinderung des Ionentransfers durch die gekrümmte Doppelschicht ist die Leitfähigkeit der L_{3h} -Phase gegenüber der L_1 -Phase auf etwa $\frac{2}{3}$ herabgesetzt.⁶⁶ Gegenüber den L_α -Phasen mit ihrer noch stärkeren Hinderung des Ladungstransports durch vollständig membranumschlossene Räume ist ihre Leitfähigkeit jedoch wesentlich erhöht.

2.1.3.2 L_{3m} -Phase

Bei der L_{3m} -Phase handelt es sich um ein Phasengebiet, das sich zwischen der hochverdünnten L_α -Phase und der L_1 -Phase in der Wasserecke des Phasendiagramms befindet und mit diesen beiden Phasen koexistiert.^{69,70} Es handelt sich dabei um eine relativ schlecht definierte Struktur aus meist mehrschaligen Vesikeln und lamellaren Bruchstücken in einer wässrigen Volumenphase, die sich nur schwer auftrennen lässt.

2.1.4 L_2 -Phase

Die L_2 -Phase ist eine invers-mizellare Struktur, d.h. die Volumenphase besteht aus dem Cotensid mit unpolaren Kohlenwasserstoffketten, das Wasser bildet mit den polaren Kopfgruppen die Innenräume von sehr kleinen inversen Mizellen. Diese Phase wird v.a. bei hohen Konzentrationen von Tensid und Cotensid gebildet und wird im Folgenden nicht weiter untersucht werden.

2.1.5 Dispersionen und Emulsionen

Unter einer Dispersion versteht man ein Mehrphasengebiet, das sich nicht in seine Komponenten aufspaltet. Dabei ist die innere Phase in Form von kolloidalen Tröpfchen oder Partikeln in der flüssigen Volumenphase verteilt. Ist die innere Phase ebenfalls eine Flüssigkeit, so spricht man von Emulsionen. Solche erscheinen je nach Größe der Aggregate milchig trüb bis undurchsichtig weiß.

In Tensidsystemen treten häufig solche Emulsionen auf, da die amphiphilen Tensidmoleküle die Bildung von ausgedehnten Grenzflächen unterstützen. Sie werden deshalb auch in der Technik häufig als Emulgatoren genutzt.

Es handelt sich bei Dispersionen um kinetisch stabilisierte heterogene Mischungen. Stabilisierend auf solche wirken die rheologischen Eigenschaften der Volumenphase (hohe Viskosität bzw. Fließgrenze) sowie geringe Dichteunterschiede zwischen Volumen- und emulgierter Phase.

Im Folgenden werden solche Mehrphasengebiete im Phasendiagramm als Dispersion bzw. Emulsion gekennzeichnet und, soweit möglich, ihre konstituierenden Phasen angegeben (z.B. L_3/L_α).

2.2 Zur GIBBSSchen Phasenregel

Aus der grundlegenden Bedingung für das thermodynamische Gleichgewicht zwischen koexistierenden Phasen, der Gleichheit des chemischen Potentials in allen dieser Phasen, läßt sich ein Gesetz über die Anzahl der maximal koexistierenden Phasen in einem System aus C Komponenten ableiten.⁷¹ Dieses ist bekannt als GIBBSSche Phasenregel. Diese Bezeichnung erscheint etwas unglücklich gewählt, da es sich nicht um eine Regel, sondern um ein Gesetz handelt. Sie lautet:

$$F + P = C + 2 \quad (2.2)$$

wobei F die Zahl der Freiheitsgrade des Systems, P die Anzahl der Phasen und C die Anzahl der Komponenten bezeichnet. Ohne Freiheitsgrade, d.h. bei genau einer definierten Temperatur und einem definierten Druck ist somit bei einem unären System maximal ein Dreiphasengebiet möglich. Diese Gesetzmäßigkeit hat praktische Bedeutung im Messwesen, da der Tripelpunkt des Wassers, also der Punkt bei 6, 105 mbar und 0,01 °C, an dem Wasserdampf, flüssiges Wasser und Eis miteinander im Gleichgewicht stehen, als Fixpunkt zur Definition der Temperaturskala genutzt wird.⁷² Werden nun T und p frei gewählt, so steigt die Anzahl der Freiheitsgrade F um 2, so dass im unären System nur noch maximal ein Ein-, im binären System ein Zwei- und im ternären ein Dreiphasengebiet etc. auftreten kann.

Im binären Fall tritt ein solches Gebiet auf, wenn der Graph der mittleren GIBBSSchen freien Enthalpie in Abhängigkeit von der Zusammensetzung zwei Wendepunkte hat, d.h. an ihn eine Tangente konstruiert werden kann, die den Graphen an zwei Punkten berührt. Diese Berührungspunkte begrenzen das Gebiet und geben die Konzentration der im Zweiphasengebiet im Gleichgewicht stehenden Phasen an. Ein Maximum der mittleren

GIBBSschen freien Enthalpie zwischen den Wendepunkten ist nicht notwendig. Die Phasenvolumenbrüche ϕ sind nach dem Hebelgesetz gegeben. Für den Fall eines binären Systems lautet dies:

$$\phi_1 \cdot (x_1 - x) = \phi_2 \cdot (x - x_2) \quad (2.3)$$

Dabei sind x_1 und x_2 die Grenzpunkte zwischen Ein- und Zweiphasengebiet.

Das Dreiphasengebiet des ternären Systems tritt auf, wenn eine Tangentialebene den Graphen von ΔG gegen die Zusammensetzung an drei Punkten berührt. Das Dreieck, das von diesen Punkten begrenzt wird, ist das Dreiphasengebiet. An seine Ecken grenzen drei Ein-, an seine Kanten drei Zweiphasengebiete.

Noch komplexer wird die Situation im quaternären System. Dort haben die Vierphasengebiete die Gestalt einer dreiseitigen Pyramide. An die vier Seitenflächen schließen sich vier Dreiphasengebiete an. Die sechs Kanten grenzen an Zweiphasengebiete. An die vier Spitzen reichen vier Einphasengebiete. Bei ebenen Schnitten durch Vierkomponentensysteme zeigen deshalb die Vierphasengebiete ein bemerkenswertes Verhalten. Die Vierphasengebiete erscheinen als Dreiecke, wenn der Schnitt eine Spitze der dreiseitigen Pyramide abschneidet, und Vierecke, wenn eine ganze Kante weggeschnitten wird.

Kapitel 3

Eingesetzte Materialien

3.1 Chemikalien

Natriumdodecylsulfat, Research Grade	Serva
CaCl ₂ × 2H ₂ O, p.a.	Merck
MgCl ₂ × 6H ₂ O, p.a.	Merck
<i>n</i> -Pentanol zur Synthese	Merck
<i>n</i> -Hexanol zur Synthese	Merck
<i>n</i> -Heptanol zur Synthese	Merck
<i>n</i> -Oktanol zur Synthese	Merck
<i>n</i> -Nonanol zur Synthese	Merck
<i>n</i> -Dekanol zur Synthese	Merck
NaCl, p.a.	Merck

3.2 Geräte

Viskositäts- und Dichtemesser: Chempro Paar OCR-D Oscillating Capillary Rheo- and Density Meter

Rotationsrheometer: Bohlin CS Oscillating Rheometer

Polarisationsmikroskop: Leica DM

Elektronenmikroskop: Carl Zeiss CEM 902

Leitfähigkeitsmessgerät: WTW Microprocessor Conductivity Meter LF 196

UV-vis-Spektrometer: Perkin-Elmer Lambda 19

Neutronen-Kleinwinkelstreuanlage: V4 des Berlin Neutron Scattering Center (BENSC) am Hahn-Meitner-Institut, Berlin-Wannsee

Digitalkamera: Nikon Coolpix 990

Analysenwaage: Mettler AE 160

Grobwaage: Mettler PM480 Delta Range

Tischzentrifuge: Heraeus Sepatech Medifuge

Thermostaten: B. Braun Thermomix U

Vortex-Schüttler: Ika MSA Minishaker, Scientific Industries Vortex-Genie 2

Tischrüttler: Köttermann Typ 4010

Magnetrührer: Ika Combimag RCO

Heißluftgebläse: Bosch Modell 0603268703

Automatikpipetten: Gilson Pipetman zu 0,2, 1,0 und 5,0 ml

Automatikbüretten: Ströhlein Typ 3520

Gefriertrockner: Christ Alpha 1-4

Kapitel 4

Methoden

4.1 Herstellung von CDS und MDS:^{21,39}

Erdalkalidodecylsulfate sind aus einer Natriumdodecylsulfatlösung mit dem entsprechenden Erdalkalichlorid ausfällbar.⁷³ Zur Herstellung werden 100 g SDS in 1 l VE-Wasser gelöst. Weiterhin werden 34,4 g $\text{CaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ bzw. 47,6 g $\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ in 50 ml VE-Wasser in Lösung gebracht. Beide Lösungen werden auf 60 °C erhitzt, vereinigt und unter währendem Rühren auf 30 °C (CDS) bzw. 20 °C (MDS) abgekühlt, wobei CDS bzw. MDS ausfallen. Der entstehende weiße, kristalline Niederschlag wird abfiltriert und mit 3 l VE-Wasser bei 40 °C (CDS) bzw. 20 °C (MDS) gewaschen. Wenn kein Chlorid mehr nachweisbar ist, wird der Niederschlag umkristallisiert und gefriergetrocknet. Durch Verluste bei der Reinigung liegt die Ausbeute nur bei 80,5%, jedoch ist das erhaltene Erdalkalidodecylsulfat absolut rein (Prüfung des KRAFFTpunkts, Bildung einer schillernden lamellaren Phase mit Dekanol, s. S. 126).

4.2 Probenpräparation und Erstellung von Phasendiagrammen

4.2.1 Probenpräparation

Aus Gründen der Zeitersparnis wurde das aufwändige Wägen von löslichen Feststoffen durch die Herstellung von Stammlösungen in VE-Wasser und anschließendes Zupipettieren mittels Gilson-Mikroliterpipetten ersetzt, so dass als unlöslicher Feststoff nur noch das CDS bzw. MDS eingewogen werden muss. Die Konzentrationen der Stammlösungen betragen 100 g/l für SDS und 300 g/l für NaCl. Die Bestimmung der Dichte dieser Lösungen erfolgte im Kapillarrheometer auf 4 Dezimalen genau.

Für die Herstellung einer Probe mit einer definierten Zusammensetzung in Gewichtsprozent ging man folgendermaßen vor:

1. Für wasserunlösliche Feststoffe: Berechnung der einzuwägenden Masse nach der Formel

$$m_U = \frac{m_{ges}}{100} \cdot c_{\%wt} \quad (4.1)$$

(m_{ges} ist die Gesamtmasse der Probe, $c_{\%wt}$ die Zielkonzentration in Gewichtsprozent)

2. Für wasserlösliche Feststoffe: Berechnung des zuzupipettierenden Volumens nach der Formel

$$V_L = \frac{m_{ges}}{100} \cdot \frac{c_{\%wt}}{c_L} \quad (4.2)$$

wobei c_L für die Konzentration der Maßlösung in g/l steht.

3. Für Flüssigkeiten: Berechnung des zuzupipettierenden Volumens nach der Gleichung

$$V_{liq} = \frac{m_{ges}}{100} \cdot \frac{c_{\%wt}}{\rho_{liq}} \quad (4.3)$$

4. Das Volumen des dann noch zuzupipettierenden Wassers berechnete sich aus der Gesamtmasse:

$$V_{H_2O} = \frac{m_{ges}}{100 \cdot \rho_{H_2O}} \quad (4.4)$$

$$\cdot \left(100 - \sum_{i=0}^{n_U} c_{\%wt_U,i} - \sum_{i=0}^{n_L} \frac{c_{wt_{L,i}} \cdot Q_{L_i}}{c_{L_i}} - \sum_{i=0}^{n_{liq}} c_{\%wt_{liq,i}} \right)$$

Die Zugabe der einzelnen Substanzen in Schraubdeckel-Probengläser erfolgte in dieser Reihenfolge. Danach wurden die Probengläser verschlossen und auf dem Vortex-Rüttler homogenisiert. In einigen Fällen war es zum Auflösen der Feststoffe notwendig, die Probe während des Rüttelns mit einem Heißluftgebläse gelinde zu erwärmen.

Je nach den Tensidkonzentrationen, bei denen ein Phasendiagramm aufgenommen wurde, erfolgte das Ansetzen der Proben auf verschiedene Weise. Bei Tensidkonzentrationen von 2% oder höher wurden Schnitte bei konstantem Tensidgehalt durch das Phasendiagramm gelegt und eine Reihe einzelner Proben mit gleichem Tensid- und Elektrolyt-, aber variablem Cotensidanteil angesetzt.

Wenn die Proben nur zur Aufnahme von Phasendiagrammen bestimmt waren, betrug deren Gesamtmasse m_{ges} 5 g; wurden weitere Untersuchungen mit den Proben angestellt, wurde die Gesamtmasse in der Regel verdoppelt, für die bei niedrigen Konzentrationen notwendigen Verdünnungsschnitte vervierfacht.

Um bei kleinen Einwaagen in hochverdünnten Bereichen unter 2% Tensidgehalt hohe Messfehler zu vermeiden, mussten Verdünnungsreihen hergestellt werden, wobei eine Probe mit 2% Tensid als Ausgangspunkt diente. Diese wurde in verschiedenen Massenverhältnissen mit Wasser versetzt, so daß die End-Tensidkonzentrationen in Schritten von in der Regel 0,1% Tensid variierten.

Bei sehr enger Phasenlage wurden auch Mischungsschnitte erstellt: Hierbei werden zwei Proben in verschiedenen Verhältnissen miteinander vermischt, um Proben zu erhalten, die auf der geraden Verbindungslinie der zwei Ausgangspunkte im Phasendiagramm liegen. Die Berechnung erfolgt analog zu den Verdünnungsschnitten.

Es ist hervorzuheben, dass gerade bei der Herstellung hochverdünnter lamellarer Phasen bereits geringfügige Verunreinigung des Tensids mit Elektrolyt die Phasen merklich verschiebt. Um die gesuchten Phasen mit einer neuen Charge Tensid zu reproduzieren, bestimmt man zunächst mit einigen Verdünnungsschnitten bei verschiedenem Cotensidgehalt die Mitte der hochverdünnten lamellaren Phase durch Mischungsschnitte und verdünnt diese von dort aus bis zur maximalen Quellfähigkeit weiter.

Die verschlossenen und homogenisierten Proben wurden dann in ein Thermostatierbad verbracht und, sofern sie eine Fließgrenze aufwiesen, kurz mit 3000 g in der Tischzentrifuge zentrifugiert, um Luftblasen zu eliminieren. Danach wurden die Proben, sofern nicht anders vermerkt, zwei Wochen gelagert.

4.2.2 Bestimmung der Phasenfolge^{37,45,74}

Während der Lagerzeit erfolgt, sofern ein Mehrphasengebiet vorliegt, in der Regel die Auftrennung der Probe in ihre einzelnen Phasen. Bei hoher Viskosität der Probe oder bei geringen Dichteunterschieden zwischen den verschiedenen Phasen ist die Auftrennung verlangsamt und es entstehen meist sehr trübe, kinetisch stabilisierte Emulsionen.

Nach Ablauf der Lagerzeit wurden die Anteile der einzelnen Phasen am Gesamtvolumen (deren Volumenbruch ϕ) durch Messung der Standhöhe im Probenglas und Normierung der Gesamtfüllhöhe auf 1 festgestellt und notiert. Die Bestimmung der Identität der einzelnen Phasen erfolgt im Falle der L_α -Phase mittels gekreuzter Polarisatoren, da sie wegen ihrer inhärenten Vorzugsrichtung doppelbrechend ist. Die anderen Phasen wurden durch ihre makroskopischen physikalischen Erkennungsmerkmale wie Trübung, Dichte und rheologische Eigenschaften zugeordnet. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Phasen sind sehr ausgeprägt, so daß die Zuordnung durch bloße Betrachtung bzw. Bewegung der Probe im Reagenzglas erfolgen kann.

Die Volumenbrüche wurden anschließend entsprechend ihrer Anordnung im Reagenzglas gegen die variable Konzentration (i.d.R. Cotensid oder gelöster Stoff) graphisch aufgetragen. Ein solcher Graph wird als Phasenvolumenschnitt bezeichnet.

Diese Auftragung hat den Vorteil, daß man mit ihr nicht nur genau die Folge und Existenzbereiche der verschiedenen Phasen erfassen kann, sondern auch gleich die Phasenschichtung im Experiment und damit die Dichteunterschiede der einzelnen Phasen mit aufnimmt.

4.2.3 Zusammenfassung von Phasenvolumenschnitten im Phasendiagramm

4.2.3.1 Durchführung

Die so erhaltenen Phasenvolumenschnitte bilden die Ausgangsbasis für die Erstellung von Phasendiagrammen. Dazu werden aus den Phasenvolumenschnitten die Konzentrationen abgelesen, bei denen sich die Phasenzusammensetzung der Probe ändert (Hinzukommen bzw. Verschwinden einer Phase) und diese in ein x - y -Diagramm eingetragen, in dem ein Koordinatenpaar exakt die Konzentrationen zweier gelöster Stoffe bezeichnet.

Für vollständige Phasendiagramme von ternären Systemen wird üblicherweise ein Diagramm in der Form eines gleichseitigen Dreiecks verwendet, bei dem jede Seite die Konzentration einer Spezies in Gewichtsprozent angibt. Durch die Randbedingungen gilt somit immer $c_1 + c_2 + c_3 = 100\%$. In dieser Arbeit jedoch werden nur die hochverdünnten Bereiche (die linke untere Ecke eines Dreiecksdiagramms) des Phasenraums untersucht. Es bietet sich daher zur Vergrößerung der nutzbaren Fläche und damit der Übersicht an, das Phasendiagramm mit zwei orthogonalen, aufeinander senkrechten Achsen zu konstruieren, wobei die x -Achse die Tensidkonzentration, die y -Achse die Cotensidkonzentration symbolisiert.

Eine weitere Variante dieser Auftragung bietet sich für Phasendiagramme unterhalb von 2% Tensid an, da hier die Untersuchung durch Verdünnungsschnitte erfolgte, welche eine Geradenschar im Phasendiagramm bilden, die sich im Ursprung schneidet. Da die Komplexität eines Phasendiagramms in der Nähe der lamellaren Phase in der Regel mit dem Verhältnis $[\text{Cotensid}]/[\text{Tensid}]$ skaliert, wird hier eine Auftragung zur Abbildung dieses Keilausschnitts aus dem Phasendiagramm auf die ebene Fläche angewandt, in der die Abszisse die Tensidkonzentration bezeichnet, die Ordinate das $[\text{Cotensid}]/[\text{Tensid}]$ -Verhältnis.

Der Messfehler, den ein solches Diagramm aufweist, ist indirekt proportional zur Dichte, mit der die einzelnen Messpunkte auf der Ebene liegen. Bei jedem Phasendiagramm ist diese getrennt mit angegeben.

4.2.3.2 Die Bedeutung der Phasenregel für die Erstellung von Phasendiagrammen

Eine Implikation der Phasenregel ist, dass sich entlang einer Phasengrenze die Zahl der vorliegenden Phasen nur um 1 verändern darf, d.h. es kann immer nur eine Phase hinzukommen oder verschwinden. Lediglich an einzelnen Punkten des Phasendiagramms ändert sich die Anzahl der vorliegenden Phasen um 2. Dies sind die Eckpunkte der unter Punkt 2.2 besprochenen Mehrphasengebiete. Beim Umlauf um einen solchen Punkt ändert sich also die Anzahl der Phasen nach dem Muster 1-2-3-2 bzw. 2-3-4-3.

Die Beachtung dieses Prinzips erhöht die Genauigkeit eines Phasendiagramms enorm, da sie zusätzliche Aussagen darüber ermöglicht, in welchem topologischen Verhältnis die einzelnen Phasengebiete zueinander liegen müssen. Treten Gebiete auf, die mit dieser Regel nicht in Einklang zu bringen sind, so ist dies ein Hinweis darauf, dass das betrachtete Gebiet nur kinetisch stabilisiert ist und sein thermodynamisches Gleichgewicht noch nicht erreicht hat.

4.3 Doppelbrechung und Polarisationsmikroskopie

Als Brechungsindex wird das Verhältnis zwischen der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum und der in Materie bezeichnet:

$$n = \frac{c_{\infty}}{c_M} \quad (4.5)$$

Ist dieser Brechungsindex in einem Körper in allen drei Raumrichtungen gleich, so bezeichnet man ihn als optisch isotrop. Anderenfalls heißt der Körper doppelbrechend. Weicht der Brechungsindex einer Raumrichtung von dem der beiden anderen ab, nennt man den Körper optisch einachsig, sind alle drei Brechungsindizes voneinander verschieden, liegt optische Zweiachsigkeit vor. Als Doppelbrechung Δn bezeichnet man die Differenz der Brechungsindizes:

$$\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp} \quad (4.6)$$

Dies bedeutet, dass es positive und negative Doppelbrechung gibt.⁷⁵ Bei einem kolloidalen System, in dem die einzelnen Kolloidteilchen eine intrinsische Doppelbrechung Δn_S besitzen, muss man die makroskopische

Doppelbrechung als Produkt der intrinsischen Doppelbrechung und einer Orientierungsfunktion Ω zusammengesetzt auffassen. Diese Orientierungsfunktion ist so gestaltet, dass sie bei totaler Orientierung der Teilchen 1 und bei statistischer Verteilung 0 wird. Man erhält:

$$\Delta n = \Delta n_S \cdot \Omega = \Delta n_S \cdot \left(\frac{3}{2} \cos^2 \Theta - \frac{1}{2} \right) \quad (4.7)$$

Hierbei ist Θ der mittlere Winkel zwischen Teilchenhauptachse und Orientierungsrichtung. Bei vollständiger Orientierung beträgt dieser 0, bei statistischer Anordnung 54,7°. Betrachtet man ein einzelnes kolloidales Teilchen, so ist die Doppelbrechung abhängig von der Doppelbrechung des einzelnen Tensidmoleküls Δn_e und der Gestalt des Aggregats. Diese bewirkt eine Formdoppelbrechung Δn_f :

$$\Delta n_S = \Delta n_e + \Delta n_f \quad (4.8)$$

Die intrinsische Doppelbrechung hängt linear vom Volumenbruch der kolloidal gelösten Teilchen ab:

$$\Delta n_S = \frac{2\pi}{n} \cdot \frac{\Delta \alpha^0}{4\pi \varepsilon \varepsilon_0 V'} \cdot \phi_T = \frac{2\pi}{n} \cdot \Delta g \cdot \phi_T \quad (4.9)$$

Dabei ist n der Brechungsindex, $\Delta \alpha^0$ die intrinsische optische Anisotropie des einzelnen Teilchens und ϕ_T der Volumenbruch der gelösten Teilchen. Δg heißt Anisotropiefaktor.

Zur experimentellen Bestimmung der Doppelbrechung bedient man sich gekreuzter Polarisatorfolien. Diese sind nur durchlässig für Licht, das in einer bestimmten Schwingungsebene polarisiert ist. Trifft nun so polarisiertes Licht auf eine zweite Polarisatorfolie (den Analysator), der um 90° gegen den Polarisator verdreht ist, so wird das Licht vollständig ausgelöscht. Befindet sich jedoch zwischen Polarisator und Analysator doppelbrechendes Material, so trennt sich das Lichtbündel in zwei Anteile auf. Der \mathcal{E} -Vektor des einen schwingt in der Richtung der optischen Achse des doppelbrechenden Materials und bewegt sich mit c_{\parallel} durch das Medium; der des anderen schwingt senkrecht dazu und bewegt sich somit mit c_{\perp} . Hierdurch entsteht eine Phasenverschiebung, die die KERR-Gleichung beschreibt:

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \Delta n \cdot d \quad (4.10)$$

Dadurch entsteht Licht, dessen \mathcal{E} -Vektor einen rotierenden Anteil besitzt. Diese Komponente bezeichnet man als elliptisch bzw. zirkular polarisiertes Licht. Dieser Anteil passiert somit den Analysator ungehindert.

Die Bestimmung des Vorzeichens der Doppelbrechung (s. Gl. 4.6) geschieht mit einem λ -Blatt. Dies ist eine doppelbrechende Kunststoffolie mit einer optischen Achse, welche die Komponente des durchtretenden Lichtes, deren \mathcal{E} -Vektor parallel zu ihrer optischen Achse schwingt, so verschiebt, dass sie einen Gangunterschied von einer festen Wellenlänge λ_0 gegenüber der Komponente besitzt, deren \mathcal{E} -Vektor senkrecht dazu schwingt. Berücksichtigt man die Wellenlänge des durchtretenden Lichtes, so ist der Winkel der Phasenverschiebung laut Gl. 4.10 für kurze Wellenlängen größer als für lange.

Wird das λ -Blatt zusammen mit der Probe zwischen gekreuzte Polfilter gebracht, so wird die Größe des Gangunterschiedes δ durch die zu beobachtende Farbe bezeichnet. Bei einer Addition erscheint die Probe blau, bei einer Subtraktion gelb.

Das beschriebene Verfahren läßt sich auch mit lichtmikroskopischen Techniken kombinieren. Flüssigkristalline Proben zeigen unter dem Polarisationsmikroskop charakteristische Texturen, welche Aussagen über ihre innere Struktur erlauben.

Sind die Unterschiede im Brechungsindex sehr gering, wird die Differentialinterferenzphasenkontrastmikroskopie (DIC) eingesetzt.⁷⁶ Hierbei wird durch einen Polarisator polarisiertes Licht mittels eines NOMARSKI-Prismas in zwei kohärente Komponenten mit gleicher Amplitude aufgespalten, deren Schwingungsebenen zueinander senkrecht sind und die relativ zueinander einen definierten Phasenwinkel δ aufweisen. Eine Kondensorlinse parallelisiert die beiden Strahlen beim Durchgang durch die Probe. Doppelbrechende Strukturen in der Probe modifizieren den Phasenwinkel δ . Die beiden Strahlen werden oberhalb der Probe durch ein weiteres NOMARSKI-Prisma wieder vereint, welches beweglich angeordnet ist, so dass der Phasenwinkel bei der Zusammenführung der beiden Strahlen stufenlos eingestellt werden kann. Abschließend passiert der Strahl einen zum Polarisator gekreuzten Analysator. Durch Interferenzphänomene bei der Vereinigung der beiden Strahlen kommt es zum Bildkontrast, während die Helligkeit des Hintergrundes durch die Stellung des zweiten NOMARSKI-Prismas und damit den bei der Zusammenführung induzierten Gangunterschied determiniert wird.

4.4 Leitfähigkeitsmessung

Leitfähigkeitsmessungen wurden mit einem Leitfähigkeitsmessgerät LF 196 von WTW Weilheim durchgeführt, kombiniert mit einer Eigenbau-elektrode mit einer Zellkonstante von 1,67. Bei den niedrigen Elektrolyt-konzentrationen war die Verwendung von Vierpolleitfähigkeitselektroden nicht zwingend notwendig. Bei Vierpolelektroden wird mit zwei Elektroden der OHMSche Stromfluss erzeugt, die beiden anderen Elektroden mes-sen stromfrei den Spannungsabfall.

Für Einzelmessungen wurde die Elektrode in die gerührte zu unter-suchende Substanz getaucht; zur kontinuierlichen Verfolgung der Leitfä-higkeit bei Zutropfen einer Flüssigkeit wurde folgendes Verfahren ange-wandt:

Die zu untersuchende Probe wurde zusammen mit einem Magnetühr-stab ins Innere eines doppelwandigen Probenglases eingebracht. Das äü-ßere Volumen des Glases wurde von Thermostatierflüssigkeit durchströmt. Der Rührstab wurde von einem Magnetrührer unterhalb des Probenglases in Bewegung gehalten.

In die Probe wurde nun die Messelektrode eingebracht, unmittelbar darüber der Auslass einer Automatikbürette montiert. In kleinen Volu-menschritten wurde dann Flüssigkeit mit der Bürette zugetropft, gewartet, bis sich die Anzeige des Leitfähigkeitsmessgerätes stabilisierte, der Wert notiert und erneut zugetropft. Abb. 4.1 verdeutlicht den Versuchsaufbau. Bei der Auswertung muss beachtet werden, dass die Konzentrationen der Ausgangslösung durch das zugetropfte Volumen verändert werden. Man erhält für die i Ausgangssubstanzen:

$$c_i = \frac{c_{0,i} V_0}{V_0 + V_{zu}} \quad (4.11)$$

und für die zugetropfte Substanz:

$$c = \frac{c_0 V_0 + c_{zu} V_{zu}}{V_0 + V_{zu}} \quad (4.12)$$

Hierbei sind c_0 die Ausgangskonzentrationen, c die Konzentrationen zum Messzeitpunkt, c_{zu} die Konzentration der Substanz in der zugetropften Lösung, V_0 das Ausgangs- und V_{zu} das zugetropfte Volumen.

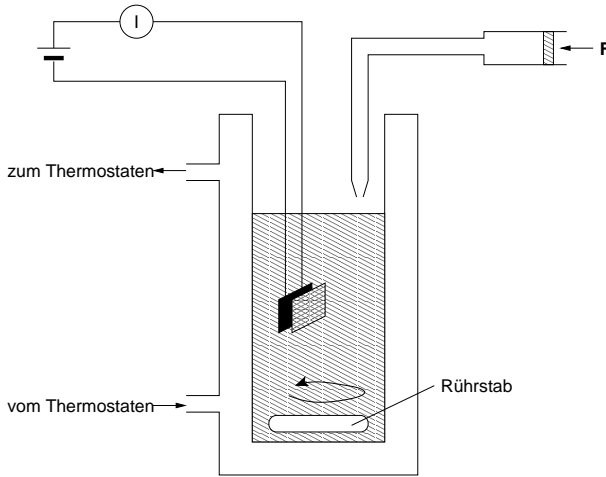


Abbildung 4.1: Aufbau des Versuchs zur kontinuierlichen Leitfähigkeitsmessung

4.5 Rheologie

Das Fließverhalten von kolloidalen Lösungen weist häufig eine viskose und eine elastische Komponente auf (Viskoelastizität). Die elastische Komponente wird beschrieben durch das HOOKEsche Gesetz:

$$p_{21} = G\gamma \quad (4.13)$$

Die Deformation γ (der Tangens des Deformationswinkels ϕ) ist somit proportional zur einwirkenden Schubspannung p_{21} mit der Federkonstante G als Proportionalitätskonstante. Der Index $_{21}$ bedeutet, dass die Kraft im Gegensatz zum Druck senkrecht zur Flächennormale wirkt. Die viskose Komponente wird beschrieben durch:

$$p_{21} = \eta \frac{d\gamma}{dt} = \eta \dot{\gamma} \quad (4.14)$$

Die zeitliche Ableitung der Deformation $\dot{\gamma}$ heißt Schergeschwindigkeit, die Proportionalitätskonstante η die dynamische Viskosität. Um sowohl

die viskosen als auch die elastischen Anteile der Deformation ohne Zerstörung der Struktur der Probe messen zu können, setzt man die Probe einer periodisch oszillierenden Deformation aus und misst Betrag und Phasenwinkel zwischen Schubspannung und Auslenkung. Die Messungen sind im linearen Bereich durchzuführen, in dem noch Proportionalität zwischen Amplitude und Betrag der Schubspannung herrscht. Die Zusammenhänge beschreibt man mit komplexen Größen. Hiermit gelingen die Rechnungen einfach, weil die Differentialgleichungen, die das rheologische Verhalten beschreiben, durch gewöhnliche Gleichungen ersetzt werden. Die Deformation kann also beschrieben werden durch:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cdot e^{i\omega t} \Rightarrow \dot{\gamma} = i\omega\gamma \quad (4.15)$$

die gemessene phasenverschobene Schubspannung durch:

$$p_{21} = p_{21,0} \cdot e^{i(\omega t + \delta)} \Rightarrow \dot{p}_{21} = i\omega p_{21} \quad (4.16)$$

Die Phasenverschiebung δ ist für einen elastischen Festkörper 0 und $\pi/2$ für eine NEWTONSche Flüssigkeit. Man definiert nun eine komplexe Federkonstante G_k

$$p_{21} = G_k \cdot \gamma \text{ mit } G_k = G' + iG'' = \frac{p_{21,0}}{\gamma_0} (\cos \delta + i \sin \delta) \quad (4.17)$$

für die gilt: $\tan \delta = G''/G'$. G' wird als Speichermodul bezeichnet; er ist ein Maß für die elastische Komponente der Deformation und entspricht dem G des HOOKEschen Gesetzes (s. Gl. 4.13), angewandt auf die elastische Verformung des Systems. G'' heißt Verlustmodul und misst die viskose Komponente der Deformation. Die Kreisfrequenz ω_R , bei der $G' = G''$, steht mit der Strukturrelaxationszeit τ der Substanz in der Beziehung:

$$\tau = \frac{1}{\omega_R} \quad (4.18)$$

Analog zu Gleichung 4.17 lässt sich eine komplexe Viskosität η^* definieren, für die gilt:

$$\eta^* = \eta' + i\eta'' \quad (4.19)$$

Hierbei entspricht η' der kinematischen Viskosität η für die viskose Komponente der Verformung. η'' heißt gegenphasige Viskosität und ist ein Maß

für die elastische Komponente. Die Schermoduli und Viskositäten sind folgendermaßen verknüpft:

$$\begin{aligned} G' &= \omega \eta'' \\ G'' &= \omega \eta' \end{aligned} \quad (4.20)$$

Es sind nun zwei Extremfälle denkbar: die Reihen- und Parallelschaltung von viskoser und elastischer Deformation. Bei Reihenschaltung spricht man von einem MAXWELL-Element,⁷⁷ welches man sich als mit viskosem Fluid gefüllter Zylinder vorstellen kann, dessen Kolben durch eine Feder bewegt wird. Damit addieren sich die Auslenkungen und damit auch deren Ableitungen:

$$\dot{\gamma} = \frac{\dot{p}_{21}}{G} + \frac{p_{21}}{\eta} \quad (4.21)$$

Mit den Gleichungen 4.15 und 4.16 ergibt sich die Strukturrelaxationszeit $\tau = \eta/G$ und die komplexe Federkonstante:

$$G_k = G \cdot \left(\frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} + \frac{i \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \right) \quad (4.22)$$

Der andere denkbare Extremfall ist die Parallelschaltung von viskoser und elastischer Verformung. Eine solche Anordnung entspräche einem Kolben in einem mit viskosem Fluid gefüllten Zylinder, welcher zusätzlich durch eine Feder mit dem Zylinder verbunden ist und wird als BINGHAM-Element bezeichnet. Somit verhalten sich die Schubspannungen additiv:

$$p_{21} = G\gamma + \eta\dot{\gamma} = (G + i\omega\eta) \cdot \gamma = G \cdot (1 + i\omega\tau) \cdot \gamma \quad (4.23)$$

Man erkennt, dass beim MAXWELL-Element sowohl G' als auch G'' für $\omega = 0$ bei 0 beginnen, jedoch zunächst G'' stärker ansteigt. Bei $\omega = \omega_R$ erreicht G'' seinen Maximalwert, um dann wieder gegen 0 abzufallen. An diesem Punkt ist $G'' = G'$, welches dann gegen seinen Grenzwert G geht. Somit sind bei niedrigen Frequenzen, d.h. geringen Schergeschwindigkeiten, G'' und damit die viskosen Eigenschaften dominant; bei hohen Frequenzen G' und somit die elastische Komponente der Verformung. Das MAXWELL-Element ist somit der Prototyp einer dilatanten (scherverzähenden) Substanz.

Beim BINGHAM-Element sind elastisches und viskoses Element parallelgeschaltet und es gilt:

$$p_{21} = G\gamma + \eta\dot{\gamma} \quad (4.24)$$

Man erkennt, dass bei niedrigen Frequenzen die elastische Komponente und bei hohen die viskose Komponente dominiert. Somit versinnbildlicht das BINGHAM-Element eine Festkörperstruktur unterhalb der Fließgrenze. Systeme mit Fließgrenze sind der Extremfall einer strukturviskosen bzw. scherenzähenden Struktur. Im praktischen rheologischen Experiment an Substanzen mit Fließgrenze wird jedoch meist $G' = \text{const.}$ und $G'' = \text{const.}$ beobachtet.^{78,79}

Bei der rotationsrheometrischen Messung wird die Probe auf eine Messplatte aufgebracht. In die Probe taucht ein Messkegel, der mit einstellbaren Frequenzen ω oszilliert. Man hält dabei die Deformation γ_0 konstant und misst die zu dieser Deformation nötige Schubspannung p_{21} .

Die Messung im oszillierenden Kapillarviskosimeter verläuft nach einem anderen Prinzip: In einen mit Wasser gefüllten Messzylinder taucht ein Reservoir mit der zu messenden Flüssigkeit, das durch ein dünnes, undurchlässiges, elastisches Diaphragma vom Wasser im Messzylinder abgetrennt ist. Am Reservoir angeschlossen ist eine Kapillare, durch die die Messflüssigkeit aus dem Reservoir entweichen kann. Das Volumen des Messzylinders wird nun von einem Kolben, der sich sinusoid mit variabler Amplitude A und konstanter Frequenz $\nu = 2\text{Hz}$ auf und ab bewegt, alternierend vergrößert und verkleinert. Man misst nun den Druck p in der Messkammer in Abhängigkeit von A und erhält dadurch die nötigen Größen für die Bestimmung von G' und G'' .

Für den Fluss in der Kapillare gilt das HAGEN-POISEUILLESche Gesetz:

$$\Delta p = \frac{8\eta l}{\pi r_K^4} \cdot \frac{dV}{dt} \quad (4.25)$$

r_K bezeichnet den Kapillarradius. Die Druckdifferenz Δp entspricht dem Überdruck in der Messkammer gegenüber dem Atmosphärendruck. dV/dt ist unmittelbar aus der oszillierenden Kolbenbewegung mit $h = A \cdot e^{i\omega t}$ zugänglich:

$$\frac{dV}{dt} = \pi R_Z^2 \cdot A \cdot \frac{dh}{dt} = \pi R_Z^2 \cdot A \cdot i\omega e^{i\omega t} = \pi R_Z^2 \cdot i\omega h \quad (4.26)$$

R_Z ist hier der Radius des Zylinders. Im Falle einer rein elastischen Deformation ist die Phasenverschiebung δ der Oszillation des Druckes mit der Amplitude gleich 0. Bei viskoser Deformation eilt die Oszillation der Scherrate $\dot{\gamma}$ und damit des Druckes p derer der Amplitude mit $\delta = -\pi/2$

voraus. Man ersetzt nun η in Gleichung 4.25 durch den komplexen Term aus Gl. 4.19 und kann dann G' und G'' aus Imaginär- bzw. Realteil dieses Terms mit der in Gl. 4.20 gezeigten Umrechnung bestimmen.

Bei dieser Messung ist außerdem zu beachten, dass die Messflüssigkeit Trägheit besitzt und dass der Zylinder selbst auf Variation seines Innendruckes nicht ideal starr reagiert. Diese Fehler können durch Eichmessungen unter Einsatz einer verschlossenen Kapillare bzw. einer Flüssigkeit mit bekannten rheologischen Eigenschaften folgendermaßen exakt eliminiert werden:

V_0 sei das vom Kolben bewegte Volumen, das sowohl das Messgefäß ausdehnt (V_g) als auch in die Kapillare strömt:

$$V_0 = V_g + V_k = V_{max} e^{-i\omega t} \quad (4.27)$$

Die Dehnung des Messgefäßes erfolgt elastisch mit einem geringen viskosen Verlustanteil und wird durch die komplexe Konstante K_g beschrieben:

$$V_g = K_g p_k \quad (4.28)$$

p_k ist der komplexe Druck mit

$$p_k = p_0 e^{i(\phi - \omega t)} \quad (4.29)$$

p_0 und die Phasenverschiebung ϕ sind Messwerte, V_0 ist die oszillierende Vorgabe mit der Frequenz ω . Zur Bestimmung von K_g erfolgt eine Eichmessung mit verschlossener Kapillare, d.h. bei $V_k = 0$. Bei offener Kapillare ist V_k proportional zur mittleren Auslenkung γ der Flüssigkeit in der Kapillare:

$$V_k = A\gamma \quad (4.30)$$

A ist eine reelle Konstante. Die Scherspannung p_{21} ist proportional zum komplexen Druck p_k mit der reellen Proportionalitätskonstanten B :

$$p_{21} = B p_k \quad (4.31)$$

Das rheologische Verhalten in der Kapillare wird durch die folgende Beziehung beschrieben:

$$p_{21} = G_k \gamma + G_T \left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} \gamma \right) \quad (4.32)$$

G_T berücksichtigt die Trägheit der durch Oszillation beschleunigten Flüssigkeit in der Kapillare. Damit gilt wegen

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \gamma &= -\omega^2 \gamma \\ \frac{V_0}{p_k} &= K_g + \frac{AB}{G_k - \omega^2 G_T} \end{aligned} \quad (4.33)$$

Zur Ermittlung des Produktes AB erfolgt eine Eichmessung mit Wasser oder einer anderen Flüssigkeit mit rein NEWTONSchem Verhalten:

$$G_k - \omega^2 G_T = \frac{AB}{\frac{V_0}{p_k} - K_g} \quad (4.34)$$

Bei der Eichung mit NEWTONScher Flüssigkeit gilt:

$$G_k = i\omega\eta \quad (4.35)$$

Aus dem Realteil des Ergebnisses der Eichmessung erhält man dann sofort das Produkt AB , aus dem Imaginärteil folgt die reelle kapillarenspezifische Konstante G_T .

Für die Messungen kennt man nun alle Konstanten und kann damit G_k aus den Messwerten V_0 , p_0 und ϕ ermitteln:

$$G_k = \frac{AB p_k}{V_0 - K_g p_k} + \omega^2 G_T \quad (4.36)$$

Die Methode ist sinnvoll, wenn mit einfachen Mitteln ein oszillierendes Kapillarviskosimeter aufgebaut oder erneuert werden soll, weil auch beliebige selbst hergestellte Kapillaren eingesetzt werden können.

Scherwellen Wegen der Trägheit der bewegten Flüssigkeit beobachtet man in viskoelastischen Lösungen, dass die Proben oft nach einer Scherung wieder zurückschwingen. Markant sind die steifen Brummegele.^{80,81} Hochverdünnte disperse Systeme zeigen oft eine deutliche Änderung der Trübung unter Scherung. In solchen Lösungen gibt es oft Scherwellen, die sich nach dem seitlichen Anschlagen mit konstanter Ausbreitungsgeschwindigkeit von oben nach unten durch die Probe bewegen. Die Art der Schwingungen ist durch die Gefäßdimensionen und im Wesentlichen

durch die rheologischen Eigenschaften der Systeme bestimmt. Der einfachste, aber allgemein verwendbare Weg wird im Folgenden dargelegt.

Aus der Beziehung $p_{21} = G_k \gamma$ mit der komplexen Größe G_k folgt unter Berücksichtigung des Trägheitsterms für die Bewegung in der Lösung:

$$dp_{21} = G d\gamma - \varrho \left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} \gamma \right) dx \quad (4.37)$$

Dabei ist y die tatsächliche Auslenkung der Lösung unter Scherung, für die gilt:

$$\begin{aligned} y &= \int \gamma dx \\ \frac{\partial}{\partial x} p_{21} &= G \left(\frac{\partial}{\partial x} \gamma \right) - \varrho \left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} \gamma \right) \\ \frac{\partial^2}{\partial x^2} p_{21} &= G \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} \gamma \right) - \varrho \left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} \gamma \right) \end{aligned} \quad (4.38)$$

In der Welle wirken keine externen Kräfte. Deshalb gilt $dp_{21} = 0$ und damit folgt:

$$G \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} \gamma \right) = \varrho \left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} \gamma \right) \quad (4.39)$$

Gl. 4.39 ist eine allgemeine Schwingungsgleichung, deren Lösungen durch vorgegebene Randbedingungen bestimmt sind. Im elastischen Grenzfall ist G reell und man erhält eine ungedämpfte Schwingung mit der Ausbreitungsgeschwindigkeit:

$$\begin{aligned} c &= \frac{\omega}{q} \\ c &= \sqrt{\frac{G}{\varrho}} \\ \gamma(x, t) &= \gamma_0 e^{i(qx - \omega t)} \end{aligned} \quad (4.40)$$

Der imaginäre Anteil von G , der Verlustmodul, wirkt schwingungsdämpfend. Für G' und G'' muss man die zur jeweiligen Frequenz gültigen Werte einsetzen. Bei einer viskoelastischen Lösung findet man damit Schwingungen bei hohen Frequenzen, und volle Dämpfung ohne Schwingungen

bei niedrigen Werten von ω . Die Ableitungen gelingen auch auf einem allgemeineren Weg: Ohne Trägheitskräfte bleibt die Scherspannung p_{21} im eindimensionalen Fall örtlich konstant und ändert sich nur mit der Zeit. Daraus folgt die allgemeine Beziehung:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} p_{21} = \varrho \left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} \gamma \right) \quad (4.41)$$

Mit $p_{21} = G_k \gamma$ erhält man dann die Schwingungsgleichung

$$\varrho \left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} \gamma \right) = G_k \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} \gamma \right) \quad (4.42)$$

Beim MAXWELL-Element

$$\frac{\partial}{\partial t} \gamma = \frac{p_{21}}{\eta} + \frac{\partial}{\partial t} \frac{p_{21}}{G} \quad (4.43)$$

setzt man $\chi = \frac{\partial}{\partial t} \gamma$ und erhält nach Einsetzen von 4.41 in 4.43 nach zweimaliger Differentiation nach dem Ort die Beziehung

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \chi = \frac{\varrho \left(\frac{\partial}{\partial t} \chi \right)}{\eta} + \frac{\varrho \left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} \chi \right)}{G} \quad (4.44)$$

und hieraus nach Umformung

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \chi = \varrho \left(-\frac{i}{\omega \eta} + \frac{1}{G} \right) \left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} \chi \right) \quad (4.45)$$

Man erhält das gleiche Ergebnis, wenn man in die allgemeine Beziehung 4.17 das G -Modul des MAXWELL-Elementes einsetzt. Wenn die Dichte zu vernachlässigen ist, verschwindet der Trägheitseffekt. p_{21} und $\dot{\gamma}$ sind dann ortsunabhängig und es gibt keine Schwingungen mehr.

Scherwellen mit schwacher Dämpfung können durch eine lineare TAYLOR-Entwicklung beschrieben werden. Wenn $G' > G''$, folgt aus

$$\frac{\omega}{q} = \sqrt{\frac{G_k}{\varrho}} \text{ mit } G_k = G' + iG'' \quad (4.46)$$

$$q = \frac{\omega}{\sqrt{\frac{G'}{\varrho}}} - \frac{i\omega G''}{2\sqrt{\frac{G'}{\varrho}}G'} \quad (4.47)$$

In die Beziehung für eine fortlaufende ebene Welle eingesetzt, folgt damit für den Realteil der Scherwelle:

$$\frac{\gamma(x, t)}{\gamma(0)} = -e^{-\frac{x^2}{\lambda_D}} \cos\left(-\frac{2\pi x}{\lambda_{osz}} + \omega t\right) \quad (4.48)$$

wobei für die Weglänge λ_D , auf der die Amplitude der Scherwelle auf den Wert $1/e$ ihres Anfangswertes abgeklungen ist, gilt:

$$\lambda_D = \frac{2\sqrt{\frac{G'}{\varrho}}G'}{\omega G''} \quad (4.49)$$

λ_{osz} ist die zur mit der vorgegebenen Frequenz ω angeregten Schwingung gehörende Wellenlänge:

$$\lambda_{osz} = \frac{2\pi\sqrt{\frac{G'}{\varrho}}}{\omega} \quad (4.50)$$

Man erkennt, dass Scherwellen nur beobachtet werden können, wenn das Verhältnis G'/G'' deutlich größer als 1 ist:

$$\frac{\lambda_D}{\lambda_{osz}} = \frac{G'}{\pi G''} \quad (4.51)$$

Die Zeit t_D , in der eine solche am Ort $x = 0$ angeregte Welle relaxiert, ist gegeben durch

$$t_D = \frac{2G'}{\omega G''} \quad (4.52)$$

Aus Ausbreitungsgeschwindigkeit und Abklingzeit oder Abklingweg von Scherwellen erhält man somit G' und G'' , wenn die Anregungsfrequenz ω bekannt ist.

4.6 Neutronen-Kleinwinkelstreuung (SANS)

4.6.1 Physikalische Grundlagen

Die Auflösung von Lichtstreuungen ist durch die Wellenlänge des Lichtes begrenzt, so dass Größen unterhalb 20-30 nm nicht mehr gemes-

sen werden können. Zur Lösung dieses Problems setzt man kurzwelligere Strahlung wie z.B. Röntgenstrahlung ein.

Jedoch kann auch ein Teilchenstrahl eingesetzt werden, da nach DE BROGLIE jedem massebehafteten Teilchen eine Wellenlänge zugemessen werden kann:

$$E = mc^2 = h\nu \quad (4.53)$$

Die für die Untersuchung nötigen Neutronen werden in einem Kernreaktor erzeugt und in einem ersten Schritt durch einen Moderator (thermische Neutronen) und in einem zweiten durch flüssiges Deuterium abgebremst. Man spricht bei solchen extrem langsamen Partikeln von „kalten“ Neutronen. Mit ihnen können Wellenlängen λ zwischen 0,3 und 1,5 nm erhalten werden. Jedoch ist dieser Neutronenstrahl nicht monochromatisch, so dass ein mechanischer Geschwindigkeitsselektor eingesetzt werden muss, der nur Neutronen einer gewissen Geschwindigkeit passieren lässt. Da Neutronen ungeladene Teilchen darstellen, können sie nicht im elektrischen Feld abgebremst oder beschleunigt werden, was ein solches Verfahren notwendig macht.

Jedoch wird so keine vollständig monochromatische Strahlung erhalten, sondern ein Geschwindigkeitsbereich, der sich mit Mittelwert und Standardabweichung beschreiben lässt. Bei der Anpassung von Kurven an die erhaltenen Spektren muss also das Faltungsintegral der anzupassenden Funktion mit dem Geschwindigkeitsfenster verwandt werden (s.⁸², S. 620).

Die Neutronenstrahlung kann mathematisch wie die elektromagnetische Strahlung behandelt werden. Somit ergibt sich für die Streuintensität I in Abhängigkeit vom Streuvektor \mathbf{q} :

$$I(\mathbf{q}) = T_s d_s N_T (\varrho_m - \varrho_s)^2 V_m \cdot P(\mathbf{q}) \cdot S(\mathbf{q}) \quad (4.54)$$

Dabei steht T_s für die Transmission $\frac{I_{trans}}{I_0}$, d_s für die Schichtdicke und N_T für die Zahl der kolloidalen Partikel pro Raumeinheit. $\varrho_m - \varrho_s$ ist der Kontrast zwischen kolloidalen Partikeln und Lösungsmittel, ausgedrückt als Differenz von deren Streulängendichten, V_m ist das (mittlere) Volumen eines kolloidalen Teilchens und $P(q)$ und $S(q)$ bezeichnen Form- und Strukturfaktor. Diese Terme beinhalten die eigentliche Information über die Struktur der Probe.

Bei der Neutronenstreuung ist der Brechungsindex immer 1. Somit ergibt sich für den Streuvektor folgende Abhängigkeit von Wellenlänge λ

und Streuwinkel ϑ :

$$|\mathbf{q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \sin\left(\frac{\vartheta}{2}\right) \quad (4.55)$$

Nach dem BRAGGschen Gesetz korreliert der charakteristische Gitterabstand d mit dem Intensitätsmaximum beim Streuvektor $|\mathbf{q}_{max}|$ nach der Gleichung:⁸³⁻⁸⁵

$$d = \frac{2\pi}{|\mathbf{q}_{max}|} \quad (4.56)$$

Im Falle lamellarer Strukturen bezeichnet d den interlamellaren Abstand. Aus ihm folgt unmittelbar der Kopfgruppenplatzbedarf des Tensids:

$$a = \frac{2}{dcN_A} \quad (4.57)$$

Der Volumenbruch ϕ ist definiert als Quotient des Volumens des gelösten Stoffes V_m und des Gesamtvolumens V_{ges} . Für einen Lamellenstapel gilt zudem $V = d \cdot A$. Somit gilt:

$$\phi = \frac{V_m}{V_{ges}} = \frac{D}{d} \quad (4.58)$$

Sofern ideale Quellung vorliegt, die Struktur der Phase also durch Lösungsmittelzugabe nicht beeinflusst wird, kann die Dicke der Lamelle D also aus einer Auftragung des Lamellenabstands d gegen den inversen Volumenbruch $\frac{1}{\phi}$ ermittelt werden. Nach POROD jedoch ist die Lamellendicke auch aus dem hohen q -Bereich der Neutronenstreuung direkt zugänglich durch Anpassung der folgenden Funktion:⁸⁶

$$I(q) = \frac{4\pi\phi \cdot \Delta\rho^2 \cdot \sin\left(\frac{qD}{2}\right)}{q^3 D} \quad (4.59)$$

$\Delta\rho$ bezeichnet den Kontrast $\rho_m - \rho_s$. Man erwartet für die so ermittelte Lamellendicke einen etwas geringeren Wert als durch die $d \cdot \frac{1}{\phi}$ -Auftragung, da bei der Neutronenstreuung die Kopfgruppen nicht mehr vollständig als zur Lamelle gehörig wahrgenommen werden.⁶⁷

Die Fernordnung im lamellaren System wird durch die Schärfe des Korrelationspeaks zum Ausdruck gebracht. Durch Anpassung einer GAUSS-Funktion der Form

$$\exp\left(-\frac{(q - q_{max})^2}{2\sigma^2}\right) \quad (4.60)$$

kann die Standardabweichung ermittelt werden. Die auf die Messgröße normierte Standardabweichung $\frac{\sigma}{d_{max}}$ ist dann ein direktes Maß für die Ordnung im System. Ist dieser Wert unterhalb von 0,07 (7%), so kann man vom Vorliegen einer hochgradig geordneten lamellaren Phase ausgehen.

4.6.2 Durchführung

Die Neutronenstrommessungen wurden am Messplatz V4 des Berlin Neutron Scattering Center (BENSC) am Hahn-Meitner-Institut, Berlin-Wannsee durchgeführt. Die im Kernreaktor entstehenden schnellen Neutronen werden mittels eines Moderators zu thermischen und anschließend mit flüssigem D₂ zu kalten Neutronen abgebremst. Deren Wellenlänge schwankt dann zwischen 0,3 und 1,5 nm. Durch einen rotierenden mechanischen Geschwindigkeitsselektor, der Neutronen einer Wellenlänge von $\approx 0,6$ nm passieren lässt, wird die Strahlung monochromatisiert und anschließend durch einen evakuierten Kollimator mit variabler Länge l_C geleitet. Danach passiert der Strahl eine Lochblende aus Cadmium mit dem Durchmesser von 8 mm, anschließend die Probe. Im Abstand $l_D = l_C$ von der Probe trifft der Strahl dann auf eine 64×64 -Detektormatrix. Ein Detektorfeld hat die Größe von $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$. Der Primärstrahl aus ungestreuten Neutronen wird durch eine mechanische Blende vom Detektor abgeschirmt.

Gemessen wurde bei $l_D = 1 \text{ m}, 4 \text{ m}, 16 \text{ m}$ über einen q -Bereich von $0,04$ bis $3,6 \text{ nm}^{-1}$. Die Steuerung von l_D, l_C , des automatischen Probenwechslers sowie die Aufnahme der Detektorsignale wurde computergestützt mittels einer von Uwe Keiderling für das BENSC entwickelten Spezialsoftware auf einer DEC VAX unter OpenVMS durchgeführt.

4.6.3 Auswertung

Zunächst wurden die erhaltenen Rohspektren auf die Totzeit τ der Detektormatrix nach der Formel

$$I_{ij} = \frac{I_{ij, \text{roh}}}{1 - \frac{\tau}{t} \sum_{ij} I_{ij, \text{roh}}} \quad (4.61)$$

korrigiert und mit Hilfe von Eichmessungen an Lochblenden ohne Küvette, mit Leerküvetten und mit D₂O gefüllten Küvetten die Untergrundstreuung abgezogen, die von Küvette, Blende und D₂O verursacht wird. Diese

Umrechnung wurde durchgeführt mit den am Hahn-Meitner-Institut von Uwe Keiderling entwickelten Programmen `SansAni` und `SansAniDo`.⁸⁷ Die weitere Auswertung wurde mit eigenen, neu entwickelten Programmen in der Skriptsprache Perl⁸⁸ auf einem Personal Computer unter Linux ausgeführt. Die Funktionsweise dieser Programme ist in Anhang A.1 beschrieben. Das Ergebnis dieser Auswertung sind untergrundkorrigierte, radial gemittelte Spektren I gegen $|q|$ sowie polare Datensätze I gegen ϕ und ϑ , jeweils mit Fehlerrechnung. In diesem Zusammenhang wird ein allgemeines Verfahren vorgestellt, die ungeeichte Messung bei einer Detektorweite von 16 m an die geeichte Messung bei 4 m automatisch rechnerisch anzupassen, sofern im Überlappungsbereich kein Extremum vorliegt (s. S. 227). Weiterhin wird eine Methode zur graphischen Auftragung der vereinigten polaren Datensätze (s. S. 228) dargestellt.

4.7 UV-vis-Spektroskopie

4.7.1 Physikalische Grundlagen

Die interlamellaren Abstände in L_α -Phasen sind sehr variabel und vom Verdünnungsgrad der Phase abhängig. Ist die Phase genügend hoch verdünnt, so geraten die interlamellaren Abstände in die Größenordnung der halben Wellenlänge des sichtbaren Lichtes. Solche Proben erscheinen makroskopisch farbig irisierend, weshalb sie auch als „Schillerphasen“ bezeichnet werden.

Im Spektralphotometer zeigen solche Phasen ein Extinktionsmaximum. Dieses entsteht dadurch, dass an den Lamellenstapeln Beugung des Lichtes am Gitter stattfindet und dieses Licht somit in verschiedene Raumrichtungen dispergiert wird; es ist nicht mehr am Detektor zu beobachten und erscheint als apparente Extinktion (Trübung).

Die Beugung am Gitter wird durch das BRAGGSche Gesetz beschrieben:

$$2dn \cos\theta = m\lambda \quad (4.62)$$

d ist hierbei der Abstand der Gitterschichten, n der Brechungsindex, m die Ordnung des Maximums und θ der Winkel zwischen Flächennormale des Lamellenbündels und dem einfallenden Licht. Dieser kann mittels der Beziehung $\theta = (\pi - \vartheta)/2$ in den Streuwinkel ϑ umgerechnet werden.

Gleichung 4.62 wird somit zu:

$$2dn \sin \frac{\vartheta}{2} = m\lambda \quad (4.63)$$

Jeder Wellenlänge $0 < \lambda < 2dn$ ist somit ein Streuwinkel ϑ zuzuordnen, bei dem das primäre Maximum (bei $m = 1$) auftritt. Sind die Lamellen perfekt an der Gefäßwand orientiert, so stehen sie senkrecht zum einfallenden Strahl und es findet nur Streuung bei $\vartheta = \pi$ statt und man erhält bei $\lambda_{max} = 2dn$ ein scharfes Maximum. Die Linienbreite ist im Grenzfall völliger Wandorientierung durch die Spaltbreite und die undulationsbestimmte Linienform gegeben.⁴⁰

4.7.2 Pulverspektren

Wenn die Lamellenbündel jedoch statistisch in der Lösung orientiert sind, kann ϑ beliebige Werte zwischen 0 und π annehmen. Der Anteil der Lamellenbündel mit einem Anstellwinkel θ zum einfallenden Lichtstrahl ist proportional zum Umfang der Grundfläche eines durch den Anstellwinkel θ definierten Kegels und damit zu $\sin \theta = \cos \frac{\vartheta}{2}$. Zudem muss die Dipolabstrahlungscharakteristik berücksichtigt werden. Für unpolarisiertes Licht lautet diese:

$$I \propto \frac{1 + \cos^2 \vartheta}{2} \quad (4.64)$$

Bezeichnet man die gesamte durch konstruktive Interferenz abgestrahlte Intensität mit I_{Bragg}^0 und normiert man das Integral $\int_0^\pi \left(\cos \frac{\vartheta}{2} \cdot \frac{1 + \cos^2 \vartheta}{2} \right) d\vartheta$ auf 1, so ergibt sich:

$$I_{\text{Bragg}}(\vartheta) = I_{\text{Bragg}}^0 \cdot \frac{16}{3\pi} \cdot \cos \frac{\vartheta}{2} \cdot \frac{1 + \cos^2 \vartheta}{2} \quad (4.65)$$

Mit Gleichung 4.63 für $m = 1$ (Betrachtung allein des primären Maximums) und $\lambda_{max} = 2dn$:

$$I_{\text{Bragg}}(z) = I_{\text{Bragg}}^0 \cdot \frac{16}{3\pi} \cdot \sqrt{1 - z^2} \left(1 - 2z^2 + 2z^4 \right) \text{ mit } z = \frac{\lambda}{\lambda_{max}} \quad (4.66)$$

Die Beschränkung auf das Hauptmaximum mit $m = 1$ ist legitim, da die Nebenmaxima wegen ihrer großen Wellenlängen und geringen Intensität, die durch Fluktuation noch weiter vermindert wird, in der praktischen

Messung unbedeutend sind. Aus dem Verhältnis der transmittierten und eingestrahnten (I_0) Intensität kann man die Trübung berechnen:

$$\begin{aligned}\tau_{\text{Bragg}}(z) &= -\log \frac{I_0 - I_{\text{Bragg}}(z)}{I_0} \\ &= -\log \left(1 - \frac{I_{\text{Bragg}}^0}{I_0} \cdot \frac{16}{3\pi} \cdot \sqrt{1-z^2} (1-2z^2+2z^4) \right)\end{aligned}\quad (4.67)$$

Die von Gleichung 4.66 und 4.67 gegebene Abhängigkeit der von Streuintensität bzw. Trübung von der Wellenlänge ist in Abb. 4.2 und 4.3 graphisch veranschaulicht.

Jedoch geht noch weiteres Licht durch Streuung verloren: durch die kolloidale Natur der Lösung mit kleinen ($< \lambda/20$), statistisch voneinander unabhängigen Zentren findet auch RAYLEIGH-Streuung statt. Absorptionsverluste können bei den eingesetzten Chemikalien für $\lambda > 200\text{nm}$ jedoch vernachlässigt werden. Für die gesamte Trübung τ ergibt sich somit:

$$\tau = \tau_{\text{Rayleigh}} + \tau_{\text{Bragg}} \quad (4.68)$$

Der RAYLEIGH-Anteil der Trübung ist zum RAYLEIGH-Verhältnis R_Θ proportional:

$$\tau_{\text{Rayleigh}} = \frac{8\pi}{3} R_\Theta \quad (4.69)$$

Es gilt ferner das RAYLEIGHsche Gesetz:

$$R_\Theta = \frac{Kc}{\frac{1}{M} + 2Bc} = \frac{2\pi^2 n^2 \left(\frac{dn}{dc}\right)^2 c}{N_A \left(\frac{1}{M} + 2Bc\right)} \cdot \lambda^{-4} \quad (4.70)$$

Hierbei ist B der 2. Virialkoeffizient. Für die Abhängigkeit $\tau(\lambda)$ ergibt sich somit:

$$\tau_{\text{Rayleigh}}(\lambda) = C \cdot \lambda^{-4} \quad (4.71)$$

C ist eine Proportionalitätskonstante. Es empfiehlt sich daher, zur Isolierung des BRAGG-Anteiles der Streuung $\tau \lambda^4$ gegen λ aufzutragen, wodurch der RAYLEIGH-Term eine Konstante wird.⁵⁹

$$\tau \lambda^4 = C + \tau_{\text{Bragg}} \lambda^4 \quad (4.72)$$

Tabelle 4.1: $z_{max,app}$ und die normierten halbmaximalen Breiten der Maxima $b_{FWHM}/z_{max,app}$ bezogen auf I_{Bragg}^0/I_0 .

I_{Bragg}^0/I_0	$z_{max,app}$	$b_{FWHM}/z_{max,app}$
$5 \cdot 10^{-1}$	0,9340	0,2694
$5 \cdot 10^{-2}$	0,9382	0,2615
$5 \cdot 10^{-3}$	0,9385	0,2609
$5 \cdot 10^{-4}$	0,9386	0,2609
$5 \cdot 10^{-5}$	0,9385	0,2609
$5 \cdot 10^{-6}$	0,9368	0,2614
$5 \cdot 10^{-7}$	0,9321	0,2633

Diese Auftragung hat den weiteren Vorteil, dass die bei statistischer Lamellenorientierung erhaltenen breiten Banden im Trübungsspektrum (vgl. Abb. 4.2 und 4.3) zu wohldefinierten Maxima mit einer steil abfallenden rechten Flanke werden (s. Abb. 4.4 a). Deren halbmaximale Breite b_{FWHM} normiert auf die Wellenlänge des Maximums $z_{max,app}$ beträgt ungefähr 0,26. Die Werte für $z_{max,app}$ und $b_{FWHM}/z_{max,app}$ wurden über 7 Größenordnungen von I_{Bragg}^0/I_0 numerisch berechnet und sind in Tabelle 4.1 aufgelistet. Es wurde nahezu keine Abhängigkeit von I_{Bragg}^0/I_0 festgestellt. Dies veranschaulicht Abb. 4.4 b. Eine streng analytische Diskussion der Gleichung erfolgte nicht; ihre Ableitung ist zwar berechenbar, deren Nullstellen aber nicht mehr mit algebraischen Mitteln zugänglich.

Ein weiteres wichtiges Ergebnis dieser Berechnung ist, dass bei statistischer Lamellenorientierung das beobachtete Maximum $z_{max,app}$ λ_{max} von dem λ_{max} , das man aus dem interlamellaren Abstand nach Gl. 4.63 erwarten würde, um etwa 6% nach unten abweicht. Dieser systematische Fehler muss bei Maxima von größerer Breite miteinberechnet werden.

Eine höhere Schärfe des Maximums weist auf das Vorliegen von Fernordnung bzw. Wandorientierung im System hin. Diese erzeugt eine optische Achse in Längsrichtung des Probengefäßes, welche zwischen gekreuzten Polarisatoren oft bereits mit bloßem Auge nachweisbar ist.

Der Kopfgruppenplatzbedarf bzw. die Lamellendicke lassen sich wie bei der Neutronenstreuung analog Gleichung 4.57 bzw. 4.58 berechnen.

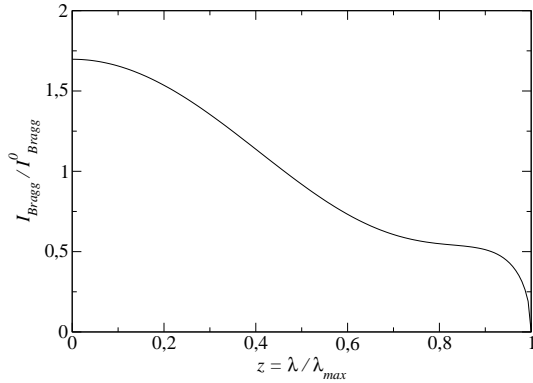


Abbildung 4.2: BRAGG-Streuung bei statistischer Orientierung der Lamellen. Auftragung der Intensität I gegen die normierte Wellenlänge $z = \frac{\lambda}{\lambda_{\text{max}}}$.

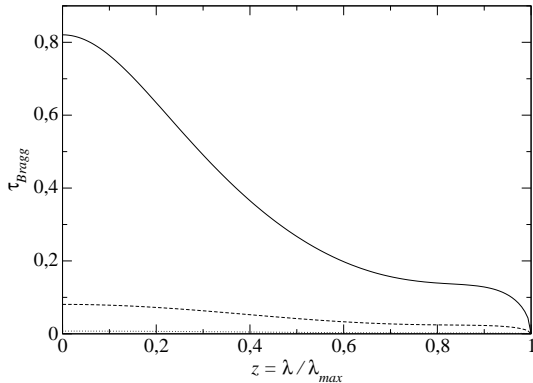


Abbildung 4.3: BRAGG-Streuung bei statistischer Orientierung der Lamellen. Auftragung der Trübung τ gegen die normierte Wellenlänge z für $I_{\text{Bragg}}^0 / I_0 = 0,5$ (durchgezogen), $0,1$ (gestrichelt) und $0,01$ (gepunktet).

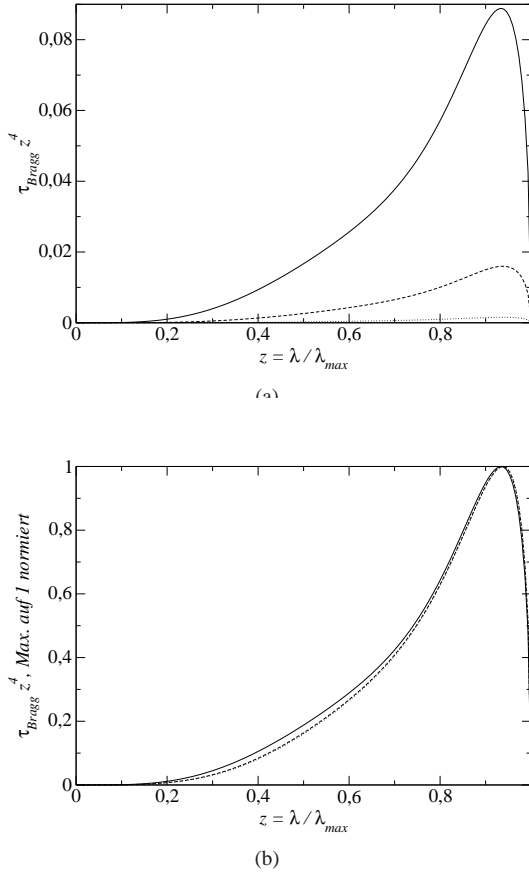


Abbildung 4.4: (a) BRAGG-Streuung bei statistischer Orientierung der Lamellen. Auftragung von $\tau \cdot z^4$ gegen die normierte Wellenlänge z für $I_{\text{Bragg}}^0/I_0 = 0,5$ (durchgezogen), $0,1$ (gestrichelt) und $0,01$ (gepunktet). (b) dgl., Maxima auf 1 normiert.

4.7.3 Durchführung

Die Proben wurden in Küvetten aus Quarzglas Suprasil von Hellma mit Schichtdicken von 1 mm, 2 mm und 10 mm einpipettiert und die Küvetten einige Zeit thermostatiert stehengelassen, um die flüssigkristalline Ordnung im System wiederherzustellen. Danach wurden die Küvetten im Zweistrahl-Spektralphotometer gegen eine baugleiche Küvette mit VE-Wasser im λ -Bereich von 200 bis 800 nm im thermostatierten Probenhalter bei einer Spaltbreite von 2 nm und einer Auflösung von 1 Messpunkt/nm gemessen. Geeignete Küvettenpaare wurden durch Eichmessung der wassergefüllten Küvetten gegeneinander ermittelt. Zur Steuerung des Photometers diente die Software UVWinLab von Perkin-Elmer unter Microsoft Windows.

Die so erhaltenen Rohspektren (Trübung τ gegen λ) wurden über ein Webinterface (Eigenentwicklung in PHP) durch File-Upload auf einen Webserver (Apache 1.3.27) übertragen und mit der Extension `.nrm` in ein Verzeichnis abgelegt. Über eine Eingabemaske wurden Probenparameter wie Zusammensetzung, Vorbehandlung, Standzeiten, Messtemperatur etc. miterfasst und in eine MySQL-Datenbank eingetragen. Hierbei wurde für jedes System eine eigene Tabelle verwandt.

Gleichzeitig wurden die Spektren umgerechnet in die unter Punkt 4.7.1 beschriebene Auftragung von $\tau \cdot \lambda^4$ gegen λ (Extension `.ray`) und in eine ORNSTEIN-ZERNIKE-Auftragung von $\tau^{-1}\lambda^{-4}$ gegen λ^{-2} (Extension `.orn`). Die so erhaltenen drei Auftragungsmöglichkeiten wurden jeweils mittels `gnuplot` skriptgesteuert aufgetragen und die Postscript-Ausgabe mittels `ghostscript` nach PDF und mittels des Programmes `convert` aus dem `ImageMagick`-Paket zu GIF-Vorschaubildern konvertiert. Diese Dateien wurden ebenfalls auf dem Webserver abgelegt.

Mittels einer Suchmaske kann diese Datenbank nach Spektren durchsucht werden, die bestimmte Auswahlkriterien erfüllen. Eine Suche nach regulären Ausdrücken ist möglich. Die Suchergebnisse werden im Browser mit den Probenparametern angezeigt, die GIF-Vorschaubilder sind zu den Auftragungen im PDF-Format verlinkt; auch wurden Links zu den Rohdaten als Textdatei gesetzt.

4.7.4 Auswertung

Bedingt durch die große Anzahl aufgenommener Spektren (1599) gestaltete sich die manuelle Auswertung der Datenbank als zu aufwändig und langwierig; sie musste daher computergestützt durchgeführt werden. Die notwendigen Programme wurden wiederum in Perl geschrieben und auf einem Personal Computer unter Linux ausgeführt. Diese sind in Anhang A.2 beschrieben.

Kapitel 5

Experimentelle Ergebnisse

5.1 L₃-Phasen im CDS-Alkohol-System

L₃- bzw. „anomale isotrope“ Phasen wurden erstmals 1969 im abgeschirmten kurzkettigen System aus Natriumcaprylat/Caprylsäure/Wasser beobachtet,⁸⁹ wurden jedoch erst in den achtziger Jahren genauer untersucht und erhielten neben den klassischen isotropen Phasen L₁ und L₂ die Bezeichnung L₃.^{38,90-92} Bei Röntgen- und Neutronenstreuungsmessungen stellte sich jedoch heraus, dass die der L_α-Phase zu höherem Cotensidgehalt hin benachbarte Phase ein starkes Korrelationsmaximum aufwies und somit der lamellaren Phase strukturell verwandt sein musste.⁹³ Theoretische Vorhersagen^{94,95} und experimentelle Untersuchungen^{66,96-98} bestätigten die durch entropische Effekte stabilisierte Schwammstruktur, ein bicontinuierliches Netzwerk hochverknüpfter, nichtorientierter Tensiddoppelschichten.

Diese Phase tritt vorwiegend bei Tensidkonzentrationen von 5% und höher auf. In diesen Konzentrationsbereichen rücken die Lamellen dicht genug zusammen, dass die COULOMBSche Wechselwirkung das Phasenverhalten zu dominieren beginnt. Sofern diese auftritt, werden die überkrümmten Lamellen der L₃-Phase in die Ebene gezwungen und es bildet sich eine L_α- statt der L₃-Phase aus. Daher konnten Schwammphasen nur in nichtionischen Tensidsystemen mit und ohne Cotensid⁶³ beobachtet werden, sowie in ionischen unter Beisein von Elektrolyt zur Abschirmung

der elektrostatischen Wechselwirkung.^{96,97}

L₃-Phasen in einem unabgeschirmten ionischen Tensidsystem wurden hingegen erstmals 1998 in den Systemen CDS/Pentanol, CDS/Hexanol und CDS/Heptanol gefunden.³⁹ Im folgenden wird nachgewiesen, dass auch Oktanol mit CDS zur Bildung einer L₃-Phase in der Lage ist und die Phase in diesen vier Systemen sowie im quaternären System SDS/CDS/Oktanol/Wasser charakterisiert.⁶⁷

5.1.1 Phasenverhalten

10% CDS: Die Phasenvolumenschnitte in Abb. 5.1 verdeutlichen die Phasenfolge bei Zugabe von Alkohol zu einer 10%igen (176mM) CDS-Lösung in Wasser für die Alkohole Pentanol bis Oktanol. Ohne Alkoholzugabe liegt eine kristalline Suspension von CDS neben einem hochverdünnten Überstand vor, in dem CDS entsprechend seinem Löslichkeitsprodukt von $3,7 \cdot 10^{-10} \text{M}^3$ ⁹⁻¹¹ in einer Konzentration von 0,72 mM vorliegt.

Im Falle der Zugabe von Pentanol erfolgt zunächst die graduelle Auflösung des kristallinen Niederschlags bis zum schmalen L₁-Einphasengebiet, welches bei weiterer Alkoholzugabe in eine vesikuläre Dispersion übergeht. Bei den höherkettigen Alkoholen führt die Alkoholzugabe zunächst zur Bildung vesikulärer Tröpfchen einer kondensierten lamellaren Phase L_α/L₁. Der Übergang zur lamellaren Phase vollzieht sich über L₁/L_α → L₁/L_α/L_α → L_α/L_α → L_α. In L_α/L_α liegt eine kondensierte neben einer verdünnten lamellaren Phase vor. Die Auftrennung des Dreiphasengebiets ist, namentlich im CDS/Hexanol-System, extrem verzögert und es kommt zur Ausbildung einer weißlichen, viskosen Vesikeldispersion.

Bei Verwendung von Pentanol bzw. Hexanol geht diese Dispersion bei weiterer Alkoholzugabe in eine verdünnte lamellare Phase über, von der sich bei weiterer Zugabe die kristallklare, isotrope, niederviskose L₃-Phase abtrennt. Auch hier ist, bedingt durch Brechungsindexanpassung, die Phasengrenze zwischen L_α und L₃ ohne die Zuhilfenahme gekreuzter Polarisatoren nur schwer erkennbar.

Im Heptanolsystem hingegen kommt es nicht mehr zur sichtbaren Ausbildung der lamellaren Phase als Einphasengebiet; man befindet sich im Bereich der Quellungslücke, die in Kap. 5.2 näher besprochen wird. Bei ansteigendem Alkoholgehalt gehen vesikuläre Tröpfchen direkt in die L₃-

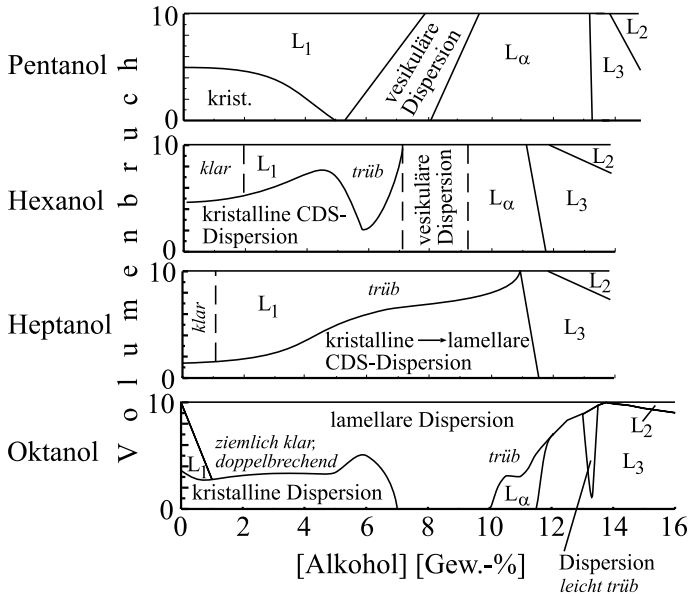


Abbildung 5.1: Phasenvolumenschnitte von Lösungen mit 10% CDS bei 25°C mit steigendem Alkoholgehalt. Von oben nach unten: Pentanol, Hexanol, Heptanol und Oktanol. Die Messgenauigkeit auf der Abszisse beträgt 0,5%, bei enger Phasenlage 0,1%. Messungen bei Pentanol, Hexanol und Heptanol ursprünglich durchgeführt von Ulrich Hornfeck, im Rahmen dieser Arbeit reproduziert.

Phase über.³⁸ Dies bedeutet nach der Phasenregel, dass die lamellare Phase hier in einem bei der Messung nicht mehr auffindbaren engen Intervall als Einphasengebiet vorliegen muss. Das Zweiphasengebiet L_α/L_3 ist nicht nachweisbar. Dieses Phänomen ist typisch für viele L_3 -Phasen mit längeren Ketten. Oberhalb der L_3 -Phase bildet sich bei weiterer Cotensidzugabe die alkoholreiche, invers-mizellare L_2 -Phase aus, die den überschüssigen Alkohol aufnimmt.

Bei Oktanol als Cotensid beobachtet man, dass sich bei Auflösung der CDS-Kristalle eine doppelbrechende Dispersion lamellarer Tröpfchen ausbildet, die sich bei weiterer Alkoholzugabe verzäht und eintrübt. In einem engen Konzentrationsbereich zwischen 10 und 11% Oktanol spaltet sich am Boden des Probenglases eine verdünnte L_α -Phase ab, die bei weiterer Alkoholzugabe wieder ohne erkennbares Zweiphasengebiet L_α/L_3 in die L_3 -Phase übergeht. Kurz vor dem Erreichen des L_3 -Einphasengebietes bildet sich sogar eine trübe Dispersion aus, die jedoch nur in einem engen Konzentrationsfenster existiert und deshalb nicht näher untersucht wurde. Nach dem Aussehen läge eine L_1/L_3 -Dispersion vor, was aber zur Phasenlage nicht passt.

Allen Systemen ist gemeinsam, dass sich bei Alkoholkonzentrationen über der des L_3 -Einphasengebietes ein L_2/L_3 -Zweiphasengebiet ausprägt. Die Phasentrennung erfolgt hierbei aufgrund des großen Dichteunterschiedes zwischen den beiden Phasen ausgesprochen schnell. Bedingt durch ihren hohen Cotensidgehalt hat die L_2 -Phase eine sehr viel niedrigere Dichte als L_3 und kommt dementsprechend oben zu liegen.

5% CDS: Verringert man die CDS-Konzentration im Oktanolssystem auf 5%, kann an einem Punkt (bei 5,0% Oktanol) gerade noch eine einphasige L_α -Phase erhalten werden (s. Abb. 5.3). Diese bildet sich aus der mizellaren L_1 -Phase über eine weiße, trübe lamellare Dispersion. Es ist jedoch davon auszugehen, dass diese Phase ganz nahe an der Grenze liegt und nur kinetisch stabil ist: nach einem Monat Standzeit hat sich ein kleiner Bruchteil zur L_3 -Phase umgewandelt, weshalb dieses enge Einphasengebiet im Phasendiagramm in Abb. 5.2 nicht eingezeichnet ist. Besonders hervorzuheben ist wieder, dass auch hier die Phasengrenze beim Übergang $L_\alpha \rightarrow L_3$ ohne gekreuzte Polfilter schwer auszumachen ist.⁹⁹ Beide Phasen unterscheiden sich nicht im Brechungsindex. Ein Zweiphasengebiet L_α/L_3 ist ebenfalls nicht zu erkennen.

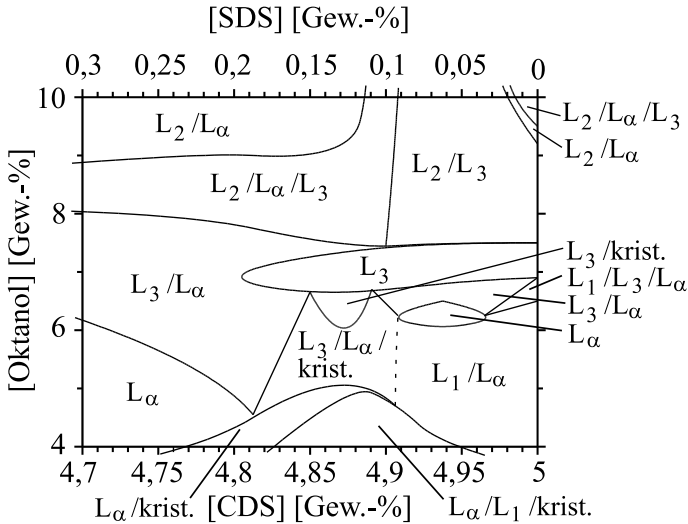


Abbildung 5.2: Phasenverhalten des CDS/SDS/Oktanol/Wasser-Systems bei $[CDS] + [SDS] = 5\% = const.$ im Bereich: $4,7\% \leq [CDS] \leq 5,0\% \Rightarrow 0,3\% \geq [SDS] \geq 0,0\%$ sowie $4,0\% \leq [Oktanol] \leq 10,0\%$. Messgenauigkeit auf der Abszisse: 0,0625%, auf der Ordinate zwischen 0,05% und 0,5%, je nach Komplexität der Phasenlage.

Gestrichelte Linie: Der Phasenregel widersprechender, unvollständig aufgelöster Phasenübergang.

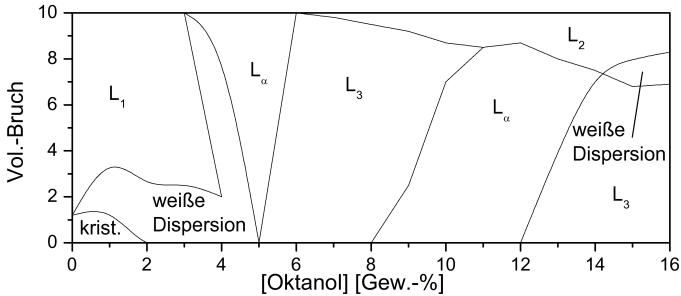


Abbildung 5.3: Phasenvolumenschnitte bei 25°C und [CDS] = 5,0%. Die L_α -Phase ist nur noch am Punkt [Oktanol] = 5% einphasig. Messgenauigkeit auf der Abszisse: 0,25-1,0 Gew.-%. Entspricht Abb. 5.43 b.

2% CDS: Wie Abb. 5.4 zeigt, tritt bei 2% Tensidgehalt keine einphasige L_3 -Region mehr auf, dafür liegt die L_α -Phase einphasig vor.

Makroskopisch ist das Verhalten der lamellaren und der L_3 -Phase in allen Systemen und Proben die gleiche: die lamellaren Phasen sind relativ viskos, oft mit einer Fließgrenze, stark lichtstreuend und doppelbrechend. Zwischen gekreuzten Polarisatoren ist die durch partielle Orientierung der Lamellenbündel an den Gefäßwänden hervorgerufene optische Achse deutlich erkennbar. Die L_3 -Phasen hingegen sind dünnflüssig, fast wasserklar und zeigen weder Strömungsdoppelbrechung noch viskoelastische Eigenschaften.

SDS-Einfluss: Abb. 5.5 zeigt, wie der Ersatz von Calcium durch Natriumgegenionen die Breite der lamellaren Phase in Oktanolrichtung erhöht. Bemerkenswert ist das Vierphasendreieck bei ca. 1% CDS und 1,3% Oktanol, dessen Umgebung sich genau nach der Phasenregel verhält. Besonders interessant ist weiterhin, dass es ausreicht, nur 4% des CDS durch Natriumdodecylsulfat zu ersetzen, um die L_3 -Phase völlig verschwinden zu lassen. Ab diesem SDS-Gehalt wird auch die lamellare Phase stark viskoelastisch. Man findet das typische Verhalten des ionischen Tensids. Es ist anzunehmen, dass diese Veränderung eintritt, wenn die durch Natriumgegenionen gebildete diffuse Doppelschicht dick genug ist, um bei einem interlamellaren Abstand d von ca. 15 nm eine signifikante Überlappung

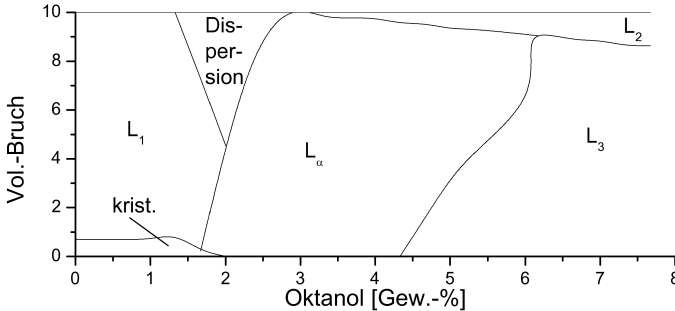


Abbildung 5.4: Phasenvolumenschnitt einer Lösung mit 2% CDS bei 25°C mit steigendem Oktanolgehalt. Die Messgenauigkeit auf der Abszisse beträgt 0,33%.

der beidseitigen Doppelschichten zu bewirken. Abb. 5.6 verdeutlicht den Unterschied im Fließverhalten der lamellaren Phasen von SDS und CDS. Beim CDS-System verschwinden die elastischen Module unter $0,02 \text{ s}^{-1}$ in der Empfindlichkeitsgrenze der Apparatur. Beim SDS-System ist wegen der doppelten erforderlichen Anzahl an Ionen der osmotische Druck höher als im zweiwertigen System. Der osmotische Druck wirkt sich auf den Speichermodul G' aus,^{100,101} was die höhere elastische Komponente der Deformation im SDS-System erklärt.

5.1.2 Leitfähigkeitsmessungen

Abb. 5.7 und 5.8 geben die Entwicklung der Leitfähigkeit von Lösungen von 10% CDS bei Zutropfen von Alkohol der Kettenlängen C_5 bis C_8 wieder. Die geringe Leitfähigkeit des Überstands (der L_1 -Phase) in binären Mischungen von CDS und Wasser folgt direkt aus dem niedrigen Löslichkeitsprodukt von CDS in Wasser.⁹⁻¹¹ Im Falle der Zugabe von Pentanol steigt die Leitfähigkeit in dem Moment stark an, in dem die Pentanolkonzentration den KRAFFTpunkt der Mischung soweit erniedrigt hat, dass die Bildung von Pentanol/CDS-Mischmizellen thermodynamisch begünstigt ist. Das erste Maximum der Leitfähigkeit wird erreicht, wenn das gesamte CDS in der L_1 -Phase gelöst ist. Die Bildung von kondensiert-lamellaren Tröpfchen bei höheren Alkoholkonzentrationen geht mit einer Verminde-

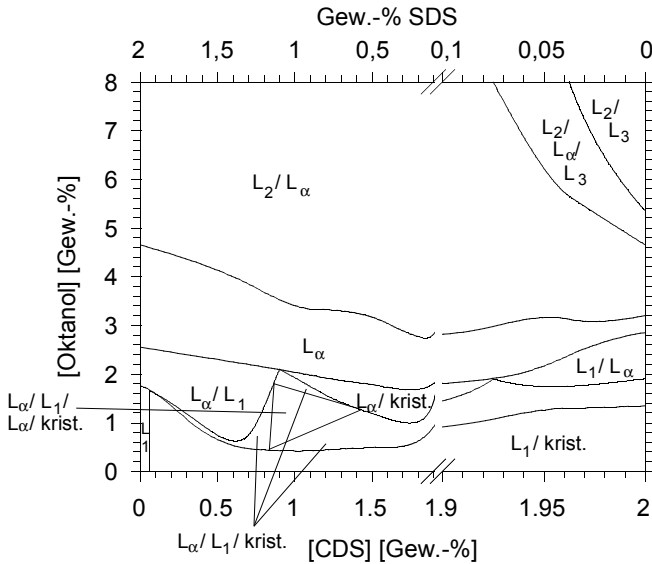
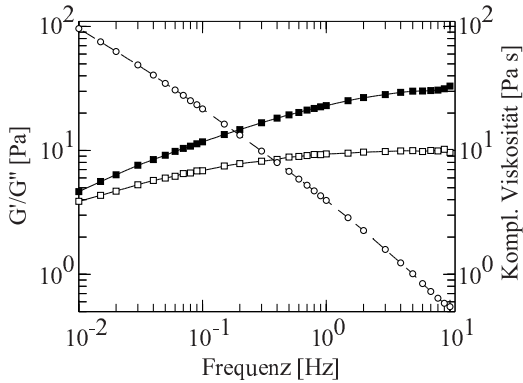
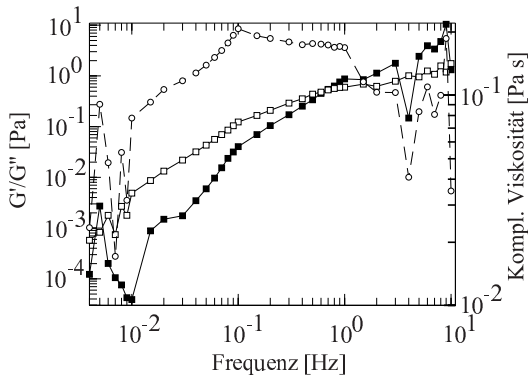


Abbildung 5.5: Schnitt durch ein partielles Phasendiagramm des CDS/SDS/Oktanoll/Wasser-Systems bei $[\text{CDS}] + [\text{SDS}] = 2\% = \text{const.}$. Untersucher Bereich: $0,0\% \leq [\text{CDS}] \leq 2,0\% \Rightarrow 2,0\% \geq [\text{SDS}] \geq 0,0\%$ sowie $0,0\% \leq [\text{Oktanoll}] \leq 8,0\%$. Messgenauigkeit auf der Abszisse: $\geq 0,05\%$, auf der Ordinate zwischen $0,05\%$ und $0,33\%$, je nach Komplexität der Phasenlage.



(a) SDS/Oktanöl



(b) CDS/Oktanöl

Abbildung 5.6: Oszillationsrheometrische Messungen an lamellaren Phasen aus (a) 2,00% SDS, 3,67% Oktanöl und (b) 2,00% CDS, 3,00% Oktanöl.

Man beachte die weitaus höheren Werte für G' (gefüllte Quadrate), G'' (hohle Quadrate) und $|\eta^*|$ (hohle Kreise) des näherungsweise BINGHAM'schen SDS-Systems gegenüber dem CDS-System, welches sich eher wie ein MAXWELL-Element verhält.

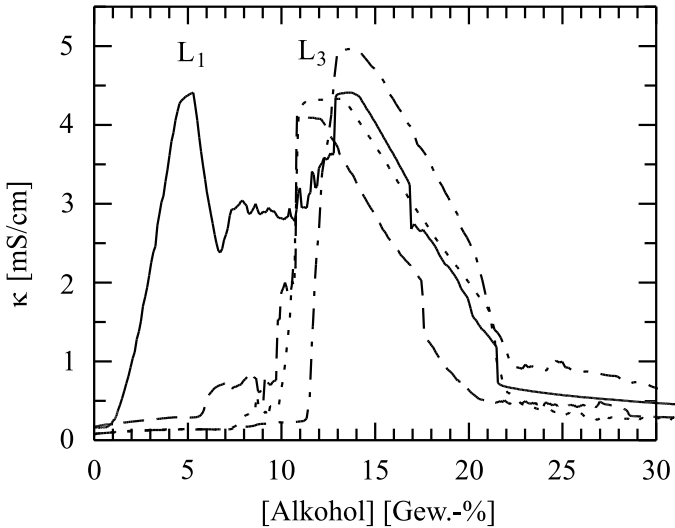


Abbildung 5.7: Elektrische Leitfähigkeit einer Lösung von 10% CDS in Wasser bei 25°C bei Zutropfen von Alkohol. **Durchgezogene Linie:** Pentanol, **gestrichelte Linie:** Hexanol, **gepunktete Linie:** Heptanol, **gestrichelt/gepunktete Linie:** Oktanol.

„L₁“ und „L₃“ verdeutlichen die ungefähre Lage der entsprechenden Phasen. Die Prozentangabe auf der Abszisse gibt die Größe der zugetropften Alkoholmenge relativ zur Masse der Ausgangsprobe an.

rung der Leitfähigkeit einher. Bei Ausbildung des L₃-Einphasengebiets hingegen, d.h. bei einem Zusatz von ca. 13% Pentanol, steigt die Leitfähigkeit erneut stark an und erreicht Werte ähnlich denen in der L₁-Phase. Analog verhält sich das MDS/Hexanol/Wasser-System.

Wegen der sterischen Hinderung wird eigentlich erwartet, dass die Leitfähigkeit der L₃-Phase ca. 2/3 derer der L₁-Phase betrage; gleichen Tensidgehalt vorausgesetzt. Streng gültig ist diese theoretische Erwartung jedoch nur bei Vorliegen eines nichtionischen Tensids im Beisein überschüssiger Elektrolyt-Ladungsträger. Im vorliegenden Fall, bei dem eine L₃-Phase aus einer L₁-Phase, bestehend aus Mizellen mit zweiwertigen Gegenionen in Abwesenheit von Elektrolyt gebildet wird, erwartet man

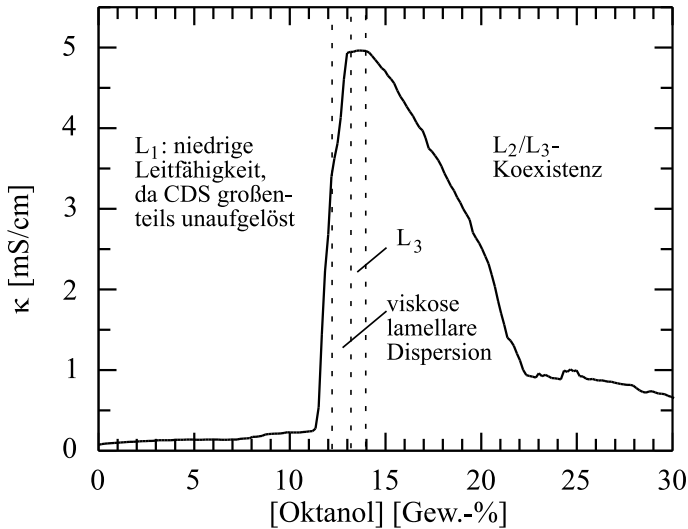


Abbildung 5.8: Elektrische Leitfähigkeit einer Lösung von 10% CDS in Wasser bei 25°C und ansteigendem Oktanolzusatz. Die Kurve entspricht der in Abb. 5.7, das Phasenverhalten ist explizit angegeben.

komplexere, aber ebenfalls nur geringe Einflüsse auf das Verhalten der Leitfähigkeit.

Bei weiterer Erhöhung der Alkoholkonzentration sinkt die Leitfähigkeit erneut, da ein großer Teil des anwesenden CDS durch seine lange apolare Kohlenwasserstoffkette in der lipophilen L₂-Phase gebunden vorliegt.

In den Systemen mit Hexanol oder noch längererkettigen Alkoholen findet der erste signifikante Anstieg der Leitfähigkeit erst bei Bildung der L₃-Phase statt, deren Maximalwert der Leitfähigkeit in allen untersuchten Systemen in etwa gleich ist. Dies deutet darauf hin, dass in allen vier Phasen eine vergleichbare Mikrostruktur vorliegt. Der Übersichtlichkeit halber zeigt Abb. 5.8 nochmals die Phasenübergänge und den Verlauf der Leitfähigkeit am Beispiel des Oktanolsystems.

Zur genaueren Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit wurden lineare Schnitte durch das L₃-Einphasengebiet erstellt.

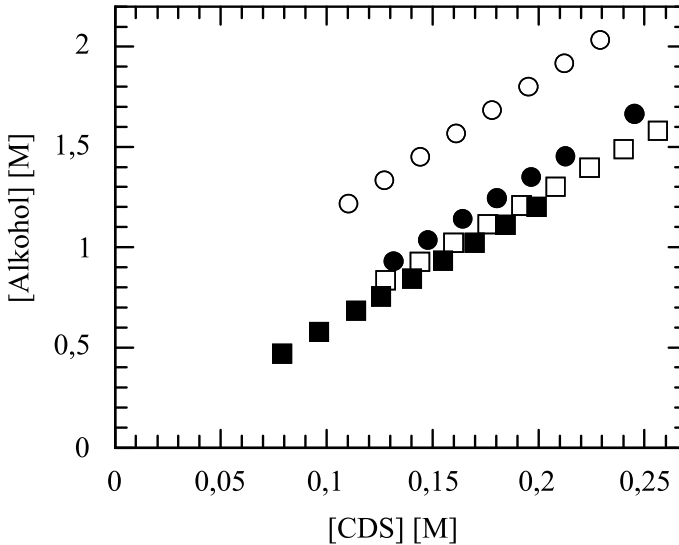


Abbildung 5.9: CDS/Alkohol-Molverhältnisse, bei denen Messungen von Leitfähigkeit und Rheologie durchgeführt wurden. Diese entsprechen der Längsausdehnung der schmalen, langgestreckten L_3 -Phase in den jeweiligen Phasendiagrammen. **Offene Kreise:** Pentanol, **gefüllte Kreise:** Hexanol, **offene Quadrate:** Heptanol, **gefüllte Quadrate:** Oktanol.

Hierzu wurden die höchsten und niedrigsten CDS-Konzentrationen ermittelt, bei denen noch eine L_3 -Phase erhalten werden kann. Die zwischen diesen beiden Punkten erstellten Schnitte zeigt Abb. 5.9. Die Steigung aller vier Kurven ist in etwa gleich; die L_3 -Phase des Pentanolsystems ist gegenüber den anderen zu etwas höheren Alkoholkonzentrationen hin verschoben, was an der vergleichsweise hohen Löslichkeit des Pentanol in Wasser liegt (2,20 Gew.-% bei 25°C, s.¹⁰², S. 163). Die Ausdehnungen der L_3 -Phasen bei den höherkettigen Alkoholen fallen nahezu zusammen, wobei bei zunehmender Kettenlänge jeweils eine etwas geringere molare Stoffmenge an Alkohol zur Bildung der Phase benötigt wird. Dies ist verständlich, da bei größerer Kettenlänge eine kleinere Stoffmenge ausreicht, um denselben Packungsparameter zu erreichen. Im Oktanolsystem ist der Existenzbereich der L_3 -Phase etwas zu niedrigeren CDS-Konzentrationen

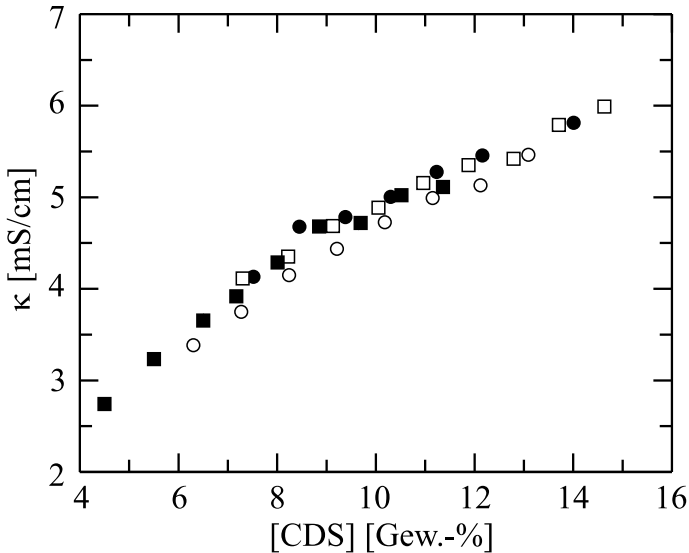


Abbildung 5.10: Leitfähigkeitsmesswerte der L₃-Phasen unter Rühren bei 25°C mit CDS und folgenden Alkoholen gegen die CDS-Konzentration in Gewichtsprozent aufgetragen: **Offene Kreise:** Pentanol, **gefüllte Kreise:** Hexanol, **offene Quadrate:** Heptanol, **gefüllte Quadrate:** Octanol.

hin verschoben. Dies könnte ein Effekt sein, der von der sehr ausgedehnten Quellungsücke der lamellaren Phase in diesem System herrührt und offenbar auch den Existenzbereich der L₃-Phase zu niedrigeren Konzentrationen hin ausdehnt und zu höheren begrenzt.

Gegen den Tensidgehalt aufgetragen, fallen die Leitfähigkeiten in allen vier Systemen nahezu auf einer einzigen, fast geraden Linie zusammen (s. Abb. 5.10). Dies weist auf die sehr ähnliche Mikrostruktur der Phasen hin.

5.1.3 Rheologie der L₃-Phasen

Alle in Abb. 5.9 eingezeichneten Proben wurden auch rheologisch im oszillierenden Kapillarviskosimeter untersucht. Es wurde gefunden, dass alle Proben echte NEWTONsche Flüssigkeiten darstellen, deren rheologi-

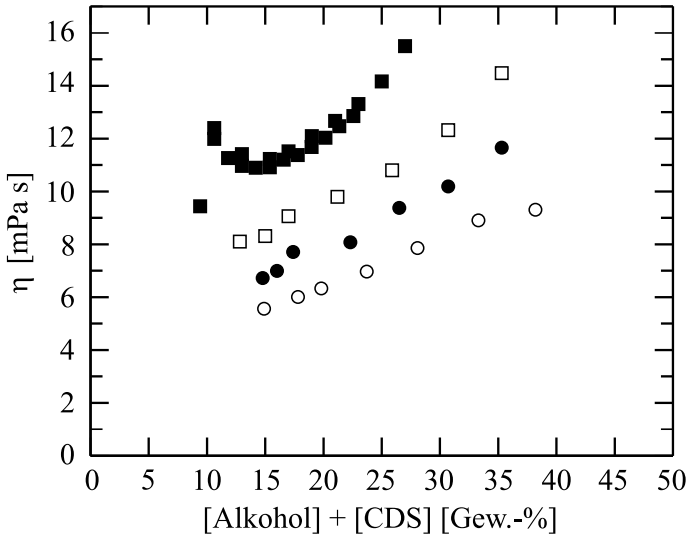


Abbildung 5.11: Kinematische Viskositäten der L_3 -Phase mit CDS und Pentanol (offene Kreise), Hexanol (gefüllte Kreise), Heptanol (offene Quadrate) und Oktanol (gefüllte Quadrate) bei 25°C . Auf der x -Achse ist die Gesamtkonzentration an gelöstem Stoff in Gewichtsprozent angetragen.

sches Verhalten keine elastische Komponente, insbesondere keine Fließgrenze, aufweist. Die (kinematischen) Viskositäten η sind in Abhängigkeit von der Konzentration in Abb. 5.11 aufgetragen. Da die Viskosität eine Funktion des Volumenbruches an gelöstem Stoff ist, wurde auf der Abszisse die Summe der Konzentrationen von Tensid und Cotensid in Gewichtsprozent angetragen. Der dadurch eingeführte Fehler ist vernachlässigbar, da alle vier Alkohole sehr ähnliche Dichten besitzen.¹⁰³

Im Pentanol-, Hexanol- und Heptanolssystem beobachtet man einen näherungsweise linearen Anstieg der Viskosität. Dies entspricht der theoretisch vorhergesagten und experimentell vielfach bestätigten Erwartung, dass die Viskosität proportional mit dem Volumenanteil an gelöstem Stoff skaliert.⁶² Ebenfalls erwartungsgemäß steigen die Viskositätsmesswerte auch mit der Kettenlänge des Cotensids an, was auf die mit ihrer Länge

zunehmende Sperrigkeit der Alkylketten zurückzuführen ist.

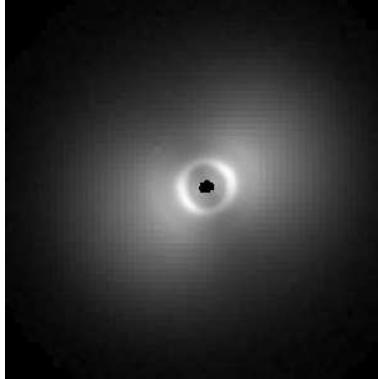
Die Abweichung im Oktanolssystem bei niedrigeren Konzentrationen ist anzumerken. Obwohl der Effekt nicht einfach zu erklären ist, weist er doch darauf hin, dass die Existenz der L₃-Phase bei 25°C mit der Kettenlänge des Oktanols endet.

5.1.4 Neutronenstreuemessungen

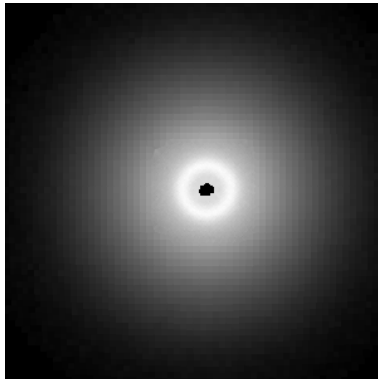
Erste Neutronenkleinwinkelstreuemessungen (*small-angle neutron scattering*, SANS) an L_α- und L₃-Phasen des CDS/Hexanol/D₂O-Systems wurden 1998 von HORNFECK am Institut Laue-Langevin (ILL-ESRF) in Grenoble/Frankreich durchgeführt.⁶⁷ Es wurde gefunden, dass zwar die Form der Spektren voll mit den Erwartungswerten für klassische L₃-Phasen¹⁰⁴ übereinstimmt (es bildet sich ein weniger hohes und scharfes Maximum aus als in der L_α-Phase), aber das Maximum des Korrelationspeaks wurde an der gleichen Stelle wie bei der lamellaren Phase mit gleichem CDS-Gehalt gefunden. Dies widerspricht theoretischen Vorhersagen^{68,105} und bisherigen experimentellen Ergebnissen,¹⁰⁶ die ein um den Faktor 1,2-1,5 zu höherem q verschobenes Maximum ergeben haben. Mögliche Erklärungen hierfür könnten Defekte in der Struktur der L₃-Phase sein wie z.B. lokale Domänen mit parallel-lamellarer Struktur oder aber das Vorliegen einer asymmetrischen L₃-Phase, d.h. einer, deren Doppelschichtnetzwerk die Wasserphase in zwei ungleiche Volumina teilt.⁶⁸ Es war deshalb von Interesse, zum Vergleich die L₃-Phasen und ihre lamellare Nachbarschaft bei Variation der Kettenlänge des Cotensids zu untersuchen.

Es wurden hierzu die oberen und unteren Konzentrationsgrenzen sowohl der L_α- als auch der L₃-Phasen in den vier CDS/Alkohol/D₂O-Systemen ermittelt und Proben zur Neutronenstreuung entlang der Verbindungsgeraden dieser Punkte im Phasendiagramm angesetzt. Die ermittelten Konzentrationsgrenzen sind in Tab. 5.1 zusammengestellt. Deutlich ist zu erkennen, wie bei Pentanol und Hexanol der [CDS]-Bereich der lamellaren Phase den der L₃-Phase noch völlig einschließt, während es, bedingt durch die Quellungslücke, im Heptanolssystem nur noch einen kleinen Überlappungsbereich gibt und im Oktanolssystem schließlich gar keinen mehr. Ergebnisse zur Verschiebung des Maximums können somit nur aus den Proben der Überlappungsbereiche gewonnen werden.

Bereits in den zweidimensionalen Auftragungen erkennt man einen klaren Unterschied zwischen den Spektren von L₃- und L_α-Phasen. Wäh-



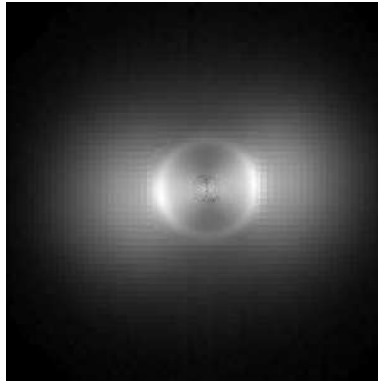
(a) [CDS] = 6,00%, [Pentanol] = 7,85%



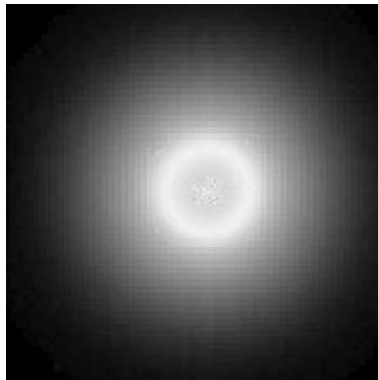
(b) [CDS] = 6,00%, [Pentanol] = 9,59%

Abbildung 5.12: Zweidimensionale Neutronenstreubilder von L_α - (a) und L_3 -Phasen (b) mit CDS und Pentanol. Zusammenfügung von 1 m- und 4 m-Messung, s. S. 228.

$$\left| \frac{\Delta r}{r} \right| \hat{=} 0,1 \tan^{-1} \vartheta$$



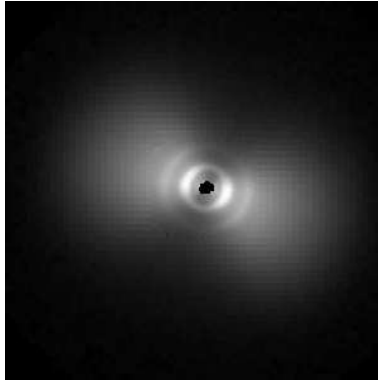
(a) [CDS] = 11,5%, [Hexanol] = 12,4%



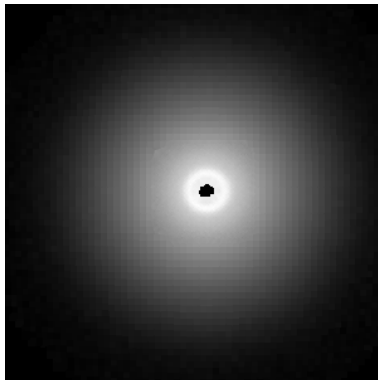
(b) [CDS] = 11,5%, [Hexanol] = 14,23%

Abbildung 5.13: Zweidimensionale Neutronenstreubilder von L_{α} - (a) und L_3 -Phasen (b) mit CDS und Hexanol. Zusammenfügung von 1 m-, 4 m- und 16 m-Messung, s. S. 228.

$$\left| \frac{r}{R} \right| \hat{=} 0,1 \tan^{-1} \vartheta$$



(a) [CDS] = 5,0%, [Heptanol] = 5,5%



(b) [CDS] = 5,0%, [Heptanol] = 5,7%

Abbildung 5.14: Zweidimensionale Neutronenstreubilder von L_α - (a) und L_3 -Phasen (b) mit CDS und Heptanol. Zusammenfügung von 1 m- und 4 m-Messung, s. S. 228.

$$\left| \frac{\Delta}{\lambda} \right| \hat{=} 0,1 \tan^{-1} \vartheta$$

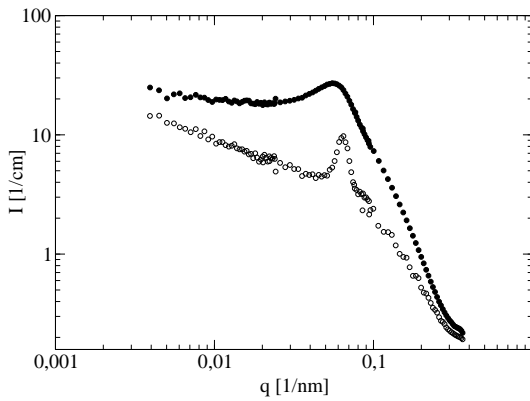
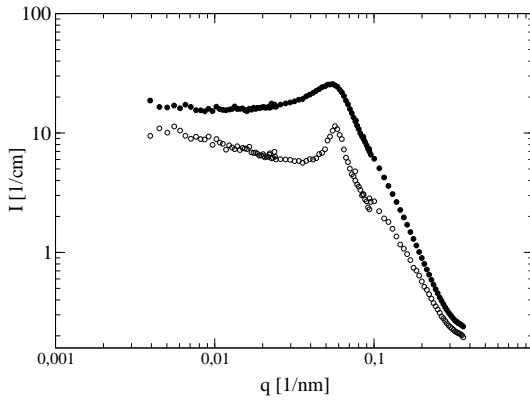


Abbildung 5.15: Ergebnisse von SANS-Messungen an Lösungen mit (a) 9,0% Pentanol und (b) 10,0% Hexanol; nicht entfaltet, untergrundkorrigiert.

Offene Kreise: L_α -Phasen mit 10,10% Pentanol bzw. 10,52% Hexanol,
gefüllte Kreise: L_3 -Phasen mit 13,25% Pentanol bzw. 12,49% Hexanol.

Tabelle 5.1: Obere und untere Konzentrationsgrenzen der L_α - und L_3 -Phasen in den Systemen CDS/Alkohol/ D_2O . Bei CDS-Konzentrationen von 15,0% wurde noch keine Obergrenze festgestellt.

Alkohol	Phase	Untergrenze [Gew.-%]		Obergrenze [Gew.-%]	
		[CDS]	[Alkohol]	[CDS]	[Alkohol]
Pentanol	L_α	2,0	4,2	15,0	15,0
	L_3	6,3	10,8	13,1	18,0
Hexanol	L_α	2,3	3,8	15,0	15,0
	L_3	7,5	9,6	14,0	17,1
Heptanol	L_α	0,6	0,9	8,4	8,9
	L_3	7,3	9,9	14,6	18,5
Oktanol	L_α	0,67	0,79	1,79	1,83
	L_3	4,5	6,3	11,3	15,9

rend diese kreisrunde, radialsymmetrische Streubilder mit weichen Maxima liefern, besitzen die Spektren jener eine eindeutige Vorzugsrichtung sowie ein schärfer ausgeprägtes Maximum. Dies ist in Abb. 5.12 bis 5.14 für je ein L_α - und L_3 -Spektrum aus den Überlappungsbereichen des Pentanol- bis Heptanol-systems veranschaulicht.

Es wurde in der Tat gefunden, dass im System mit Pentanol die Maxima der L_α - und der L_3 -Phase fast zusammenfallen (s. Abb. 5.15 (a)), der Verschiebungsfaktor beträgt $1,04 \pm 0,01$; im Hexanol- und Heptanol-system findet man eine geringe Verschiebung um den Faktor $1,15 \pm 0,03$ (s. exemplarisch Abb. 5.15 (b)).

Aus den Korrelationsmaxima können nach Gl. 4.56 bei lamellaren Phasen die interlamellaren Abstände d berechnet werden. Bei idealem Quellungsverhalten (die Dicke der Lamelle wird von der Konzentration der Lösung nicht beeinflusst) ist der interlamellare Abstand nach Gl. 4.58 proportional zum reziproken Volumenbruch; die Proportionalitätskonstante ist die inverse Lamellendicke $1/D$.

Zur Berechnung des Volumenbruches muss besonders bei Pentanol dessen Löslichkeit in der Volumenphase berücksichtigt werden. Dabei ist klarzustellen, dass auch dies eine Näherung ist, die exakt nur für Phasen gilt, die mit Alkohol gesättigt sind. Ist L die Löslichkeit des Pentanols in Wasser in Gewichtsprozent (2,20 Gew.-% bei 25°C^{102}), so ergibt sich

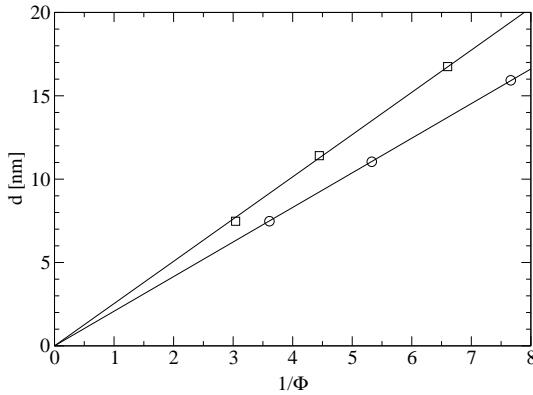


Abbildung 5.16: Auftragung der aus den Intensitätsmaxima der SANS-Messungen an Proben mit CDS/Pentanol erhaltenen interlamellaren Abstände gegen den inversen Volumenbruch.

Kreise: L_α, $\bar{D} = 2,535$ nm, **Quadrate:** L₃, $\bar{D} = 2,076$ nm.

folgender Ausdruck für den Gesamt-Volumenbruch:

$$\phi = \frac{m_C \varrho_A \varrho_W + \left(m_A - \frac{L}{100-L} m_W \right) \varrho_C \varrho_W}{m_C \varrho_A \varrho_W + m_A \varrho_C \varrho_W + m_W \varrho_C \varrho_A} \quad (5.1)$$

Hierbei steht m für die Masse, ϱ für die Dichte und die Indizes C , A , W für CDS, Alkohol und Wasser. Die exakt lineare Quellung in der lamellaren Phasen mit Pentanol (Abb. 5.16) ist ein Hinweis auf die richtige Ermittlung des Volumenbruchs mit Gl. 5.1. In Abb. 5.16 bis 5.19 sind auch die aus dem Korrelationspeak formal ermittelten d -Werte der L₃-Phasen enthalten. In allen Fällen wird auch hier eine lineare Quellung gefunden. Dies bedeutet, dass die mikroskopische Struktur der L₃-Phase proportional mit dem Volumenbruch skaliert, wenn man die sinnvolle Annahme gelten lässt, dass die Doppelschichtdicken unabhängig vom Volumenbruch sind. Damit ist es möglich, bis auf einen konstanten Skalierungsfaktor für die Struktur der L₃-Phase die Dicke D^* ihrer amphiphilen Doppelschicht mit Hilfe von Gl. 4.58 zu ermitteln.

$$D^* = n_{skal} \cdot D \quad (5.2)$$

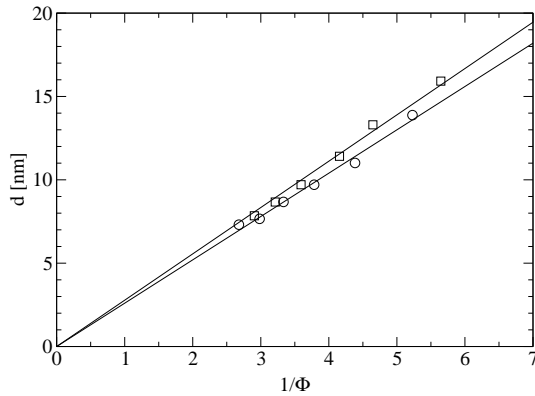
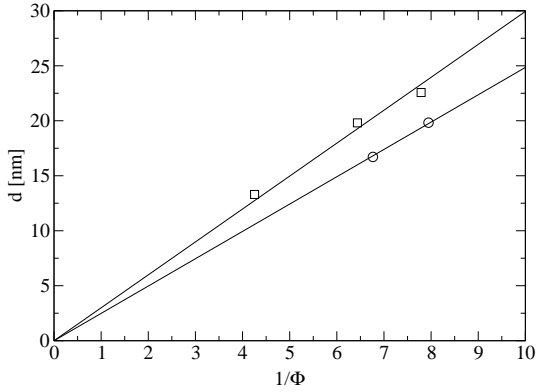
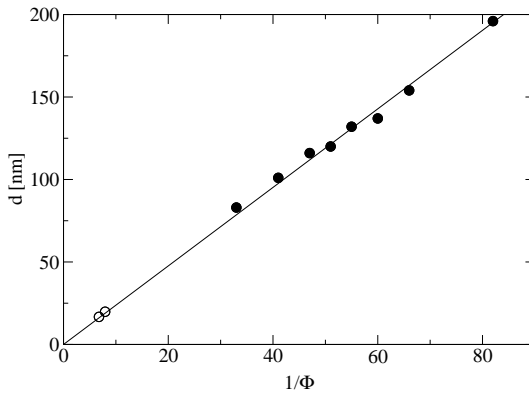


Abbildung 5.17: Auftragung der aus den Intensitätsmaxima der SANS-Messungen an Proben mit CDS/Hexanol erhaltenen interlamellaren Abstände gegen den inversen Volumenbruch.

Kreise: L_α , $\bar{D} = 2,779$ nm, **Quadrate:** L_3 , $\bar{D} = 2,599$ nm.



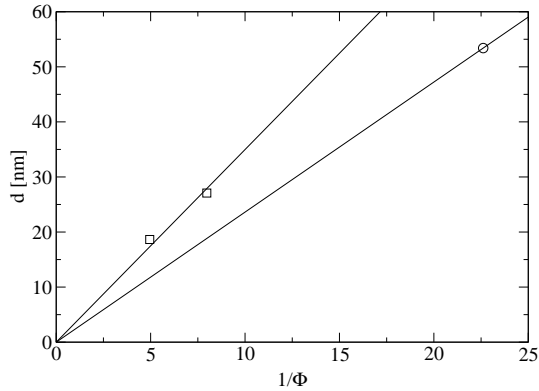
(a) ohne UV-vis-Messungen: L_3 : $\bar{D} = 2,994$ nm, L_α : $\bar{D} = 2,485$ nm



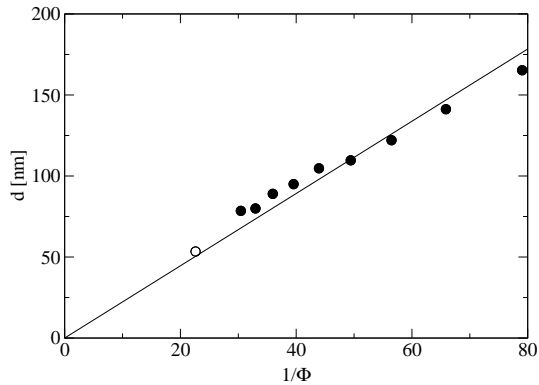
(b) mit UV-vis-Messungen: L_α : $\bar{D} = 2,380$ nm

Abbildung 5.18: Auftragung der aus den Intensitätsmaxima der SANS-Messungen an Proben mit CDS/Heptanol erhaltenen interlamellaren Abstände gegen den inversen Volumenbruch.

Kreise: L_α , **Quadrate:** L_3 . **Hohle Symbole:** errechnet aus SANS-Messungen, **gefüllte Symbole:** ergänzende UV-vis-Messungen.



(a) ohne UV-vis-Messungen: L_3 : $\bar{D} = 3,498$ nm, L_α : $\bar{D} = 2,361$ nm



(b) mit UV-vis-Messungen: L_α : $\bar{D} = 2,230$ nm

Abbildung 5.19: Auftragung der aus den Intensitätsmaxima der SANS-Messungen an Proben mit CDS/Oktanol erhaltenen interlamellaren Abstände gegen den inversen Volumenbruch.

Kreise: L_α , **Quadrate:** L_3 . **Hohle Symbole:** errechnet aus SANS-Messungen, **gefüllte Symbole:** ergänzende UV-vis-Messungen.

System über eine halbe Größenordnung festgestellt werden.

Nach POROD besteht die Möglichkeit, mit Gleichung 4.59 die Lamellendicke direkt aus dem Neutronenspektrum bei hohen q -Werten zu ermitteln. Die Faltung mit der Unschärfe des Neutronenstrahls muss in diesen Fällen unbedingt mitberücksichtigt werden. Daher wurden jeweils zwei Anpassungen durchgeführt, einmal mit der Funktion

$$I(q) = \int_{q-f}^{q+f} \left\{ \begin{array}{ll} \frac{q_t}{f^2 q^2} + \frac{f-1}{f^2 q} & \text{für } q_t < q \\ -\frac{q_t}{f^2 q^2} + \frac{f+1}{f^2 q} & \text{für } q_t > q \end{array} \right\} \cdot \left(\frac{A}{q_t^2} \cdot \left(\frac{\sin \frac{q_t D}{2}}{\frac{q_t D}{2}} \right)^2 + B \right) dq_t \quad (5.3)$$

für ein rechteckiges Lamellenprofil, das andere Mal mit der Funktion

$$I(q) = \int_{q-f}^{q+f} \left\{ \begin{array}{ll} \frac{q_t}{f^2 q^2} + \frac{f-1}{f^2 q} & \text{für } q_t < q \\ -\frac{q_t}{f^2 q^2} + \frac{f+1}{f^2 q} & \text{für } q_t > q \end{array} \right\} \cdot \left(\frac{A}{q_t^2} \cdot e^{-\frac{q_t^2 D^2}{2\pi}} + B \right) dq_t \quad (5.4)$$

für ein GAUSSkurvenförmiges Lamellenprofil. In beiden Gleichungen repräsentiert f die q -Unschärfe des Neutronenstrahls (in unserem Falle 0,06 q) und D die Lamellendicke. Die Anpassung wurde in den Parametern A , B und D durchgeführt. Die angepassten Kurven spiegeln die Messergebnisse sehr gut wider (Standardabweichung bei logarithmischer Anpassung um 0,01). Die mit Gleichung 5.3 ermittelten Dicken liegen im Schnitt um $0,44 \pm 0,07$ nm höher als die mit Gleichung 5.4 berechneten.

Des weiteren wurden die Lamellendicken aus dem aus q_{max} erhaltenen Korrelationsabstand D für jede Probe einzeln mit Hilfe von Gleichung 4.56 ermittelt. Diese Werte liegen im Schnitt um $0,79 \pm 0,07$ nm höher als die durch Gleichung 5.3 erhaltenen. Dies sollte seine Ursache darin haben, daß die Kopfgruppen von Tensid und Cotensid nur einen geringen Beitrag zum Phasenkontrast liefern ($\Delta \rho_{Kopfgr.} \approx 0,9 \cdot 10^{-4} \text{ nm}^{-2}$, $\Delta \rho_{Kette} \approx 6,9 \cdot 10^{-4} \text{ nm}^{-2}$) und somit im Spektrum nicht sichtbar werden.³⁹

Der Volumenanteil der Kopfgruppen und daraus der Anteil der Kopfgruppen an der Dicke der amphiphilen Doppelschicht wurde unter der Annahme ermittelt, dass die Kopfgruppen dieselbe Dichte wie die Kohlenwasserstoffketten aufweisen. Normiert man die durch Gleichung 4.56

Tabelle 5.2: Dicke der Kohlenwasserstoffschicht der Tensid/Cotensid-Lamelle in nm.

Bei Weglassung der Fehlergrenze wurde nur ein Messwert erhalten.

D[nm]		aus d :		Rechteckprofil:		GAUSSprofil:	
Pentanol:	L_α	1,54	$\pm 0,01$	1,59	$\pm 0,07$	1,28	$\pm 0,08$
	L_3	1,77	$\pm 0,01$	1,70	$\pm 0,03$	1,35	$\pm 0,04$
Hexanol:	L_α	1,72	$\pm 0,02$	1,33	$\pm 0,14$	0,87	$\pm 0,06$
	L_3	2,06	$\pm 0,01$	1,745	$\pm 0,004$	1,39	$\pm 0,01$
Heptanol:	L_α	1,790	$\pm 0,001$	1,32		0,96	
	L_3	2,16	$\pm 0,04$	1,88	$\pm 0,02$	1,52	$\pm 0,04$
Oktanol:	L_α	1,63		1,70	$\pm 0,03$	1,32	$\pm 0,05$
	L_3	2,53	$\pm 0,09$	2,008	$\pm 0,002$	1,68	

ermittelten Werte damit, so stellt man eine gute Übereinstimmung mit den durch Gleichung 5.3 erhaltenen fest; die Differenz beträgt im Mittel $0,17 \pm 0,11$ nm.

Die Lamellendicken korrelieren nicht mit der vorliegenden Tensidkonzentration, was ein weiterer Hinweis auf ideale Quellung ist. Sie sind in Tabelle 5.2 für die verschiedenen Alkohole und Phasen gegeben.

Das wichtigste Ergebnis ist der Nachweis, dass die ermittelten Lamellendicken in der L_3 -Phase signifikant dicker zu sein scheinen als in der lamellaren Phase. Daher lässt sich n_{skal} aus Gl. 5.2 zu $1,34 \pm 0,25$ ermitteln.

Betrachtet man die Werte für D , die aus d errechnet wurden (aufgrund ihrer Fehlergrenzen sollten diese die zuverlässigsten sein), so stellt man fest, dass mit Ausnahme der L_α -Phase im Oktanolssystem die Lamellendicke mit der Kettenlänge des Cotensids ansteigt. Diese Dicken liegen erwartungsgemäß in der Größenordnung der doppelten gestreckten Kettenlänge des Cotensids, bzw. etwas darunter.

Peakbreiten: Bei allen Neutronenspektren wurde das Korrelationsmaximum mit einer GAUSSfunktion angepaßt, um ein Maß für die Schärfe der Maxima zu erhalten. Das Ergebnis wurde anschließend zur Kompensation der Nichtmonochromatizität des Neutronenstrahls mit einer GAUSSfunktion mit $\sigma = 0,06 \cdot q$ rückgefaltet. Sowohl für die L_α - als auch für die L_3 -Phase jedes Systems bleibt $\frac{\sigma}{q_{max}}$ konstant, auch zwischen den verschie-

Tabelle 5.3: Breiten der Maxima im Neutronenspektrum.

$\frac{\sigma}{q_{max}}$:	L_α		L_3	
Pentanol:	0,0937	$\pm 0,0029$	0,3225	$\pm 0,0468$
Hexanol:	0,1056	$\pm 0,0428$	0,3338	$\pm 0,0243$
Heptanol:	0,0952	$\pm 0,0093$	0,2906	$\pm 0,0391$
Oktanol:	0,0780		0,3141	$\pm 0,0667$

denen Systemen schwanken die Ergebnisse nur in sehr engen Grenzen (Tab. 5.3), ein Trend ist nicht zu erkennen. Dies läßt darauf schließen, daß die Mikrostruktur sowohl der L_α - als auch der L_3 -Phasen bei den vier Alkoholspezies äußerst ähnlich ist. Insbesondere für die L_α -Phase liefert der Größenbereich dieser Werte ein Indiz für das Vorliegen einer Phase mit wohldefinierten Lamellenstapeln, die jedoch keine ausgeprägte Fernordnung besitzt.

Vergleicht man jedoch die Ergebnisse für $\frac{\sigma}{q_{max}}$ der L_α - mit denen der L_3 -Phasen, so liegen die Werte für L_3 um rund das Dreifache höher. Dies wird dadurch verursacht, dass die L_3 -Phase nicht aus Domänen von äquidistanten Lamellenstapeln aufgebaut ist, sondern bedingt durch die Schwammstruktur der Phase ein Kontinuum an Lamellenabständen vorliegt, für das sich wohl ein mittlerer Abstand d angeben lässt, der sich jedoch aus lokalen Abständen einer viel größeren Verteilungsbreite zusammensetzt.

Wegen der Größe der ausgedehnten lamellaren Aggregate ist die Bestimmung des Trägheitsradius derselben mittels der GUINIER-Auftragung nicht möglich.¹⁰⁷⁻¹¹⁰

Membranelastizität: Die Membranelastizitätskonstanten κ der verschiedenen Systeme sind bei L_α -Phasen mit Hilfe der Gleichung

$$d \cdot \phi = D \cdot \left(1 + \frac{k_B T}{4\pi \kappa} \ln \left(\sqrt{\frac{32}{3\pi}} \sqrt{\frac{\kappa}{a k_B T}} D \right) \right) - \frac{D k_B T}{4\pi \kappa} \ln \phi \quad (5.5)$$

durch Auftragung von $d \cdot \phi$ gegen $\ln \phi$ zugänglich.⁸⁴ In dieser Gleichung steht d für den interlamellaren Abstand, D für die Schichtdicke und ϕ für den Volumenbruch an gelöstem Stoff. a ist der Kopfgruppenplatzbedarf eines einzelnen Tensid/Cotensidmoleküls und der Vorfaktor $\sqrt{\frac{32}{3\pi}}$ geht aus

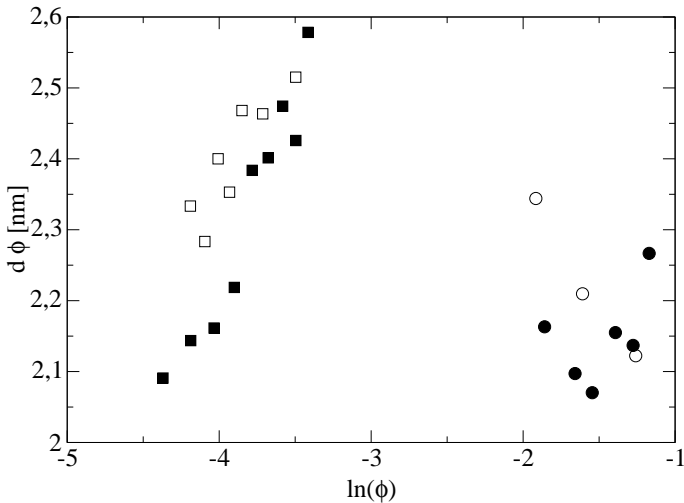


Abbildung 5.20: Auftragung der interlamellaren Abstände d multipliziert mit dem Volumenbruch ϕ gegen $\ln \phi$ der L_α -Phasen mit CDS und Pentanol (offene Kreise), Hexanol (gefüllte Kreise), Heptanol (offene Quadrate) und Oktanol (gefüllte Quadrate) bei 25°C.

theoretischen Modellen der Lamellenstruktur hervor.¹¹¹ Die Auslenkung der Membran, die direkt mit κ korreliert und die die Undulationswechselwirkung zwischen den Schichten hervorruft, führt zu einer Vergrößerung der Gesamtfläche der Doppelschicht im System und ist somit als schwache Abweichung vom idealen Quellverhalten kenntlich. Diese Abweichungen wertet Gl. 5.5 aus.

Zu betonen ist ferner, dass zur Ermittlung von κ nur die Steigung $-\frac{Dk_B T}{4\pi\kappa}$ herangezogen werden kann, da der Achsenabschnitt mit a und dem Vorfaktor $\sqrt{\frac{32}{3\pi}}$ zwei Größen enthält, die nur sehr ungenau bestimmt bzw. an die Gültigkeit eines bestimmten Modells der Phasenstruktur gebunden sind. Es sind somit immer mehrere Messwerte zur Ermittlung von κ notwendig.

Abb. 5.20 zeigt jedoch, dass die Messwerte viel zu sehr streuen, um daraus Rückschlüsse über die Membranelastizität zu ziehen; nur in einem Fall (CDS/Pentanol) wird überhaupt eine fallende Gerade erhalten,

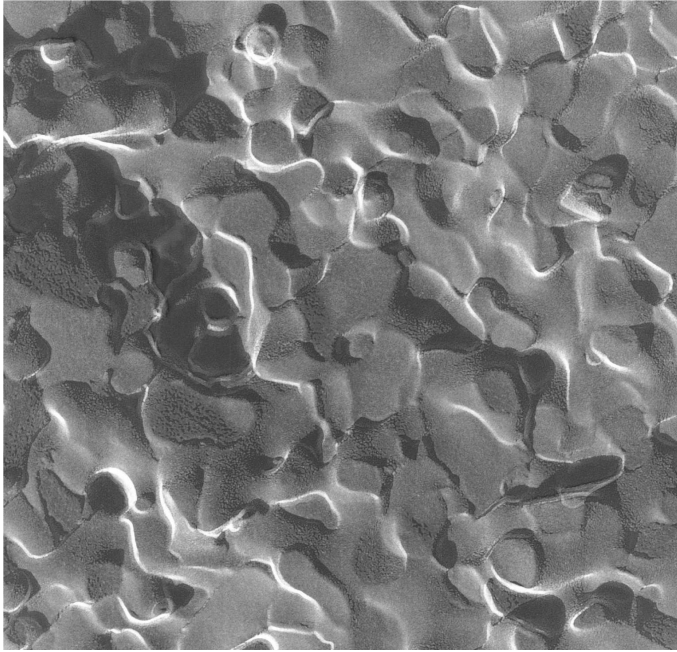


Abbildung 5.21: Gefrierbruch-Elektronenmikroskopie einer L_3 -Phase aus 4,875% CDS, 0,125% SDS, 7,000% Oktanol und Wasser ohne Glycerinzusatz.

—| $\hat{=}$ 0,1 μm .

wie von Gl. 5.5 gefordert. Es zeigt sich, dass die angewandten Messverfahren zwar genau genug waren, um die lineare Quellung zu bestätigen, dass jedoch aus den Abweichungen vom linearen Verhalten keine weiteren Schlüsse zu ziehen sind.

5.1.5 Elektronenmikroskopie

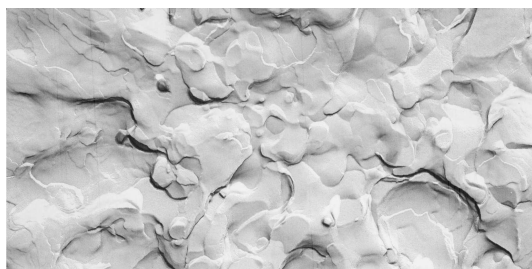
Um das Vorliegen der für L_3 -Phasen charakteristischen Schwammstruktur aus einer bikontinuierlichen organischen Doppelschicht zu belegen, wurden elektronenmikroskopische Aufnahmen mit dem Gefrierbruchverfahren angefertigt. Abb. 5.21 zeigt ein typisches Ergebnis, das bei Zusatz



(a) planare Lamellen



(b) ungeordnete Lamellen



(c) schwammähnliche Strukturen

Abbildung 5.22: Gefrierbruch-Elektronenmikroskopie der benachbarten L_{α} -Phase mit 4,938% CDS, 0,062% SDS, 6,400% Oktanol und Wasser ohne Glycerinzusatz.

—| $\hat{=}$ 0,5 μm .

einer geringen Menge von SDS zum CDS/Oktanol/Wasser-System bei 5% Tensid erhalten wurde. Die bikontinuierliche Schwammstruktur ist klar zu erkennen. Unter keinen Umständen ist es aber möglich, aus solchen Aufnahmen zu entscheiden, ob eine asymmetrische L_3 -Phase vorliegt, die zwei unterschiedlich große Volumina voneinander trennt.

Die Breite der Maxima der L_α -Phasen in den Neutronenstreuungsmessungen weist darauf hin, dass auch in der lamellaren Phase ein gewisses Maß an Unordnung vorliegen könnte, so dass zwischen der L_α - und L_3 -Phase eine engere strukturelle Verwandtschaft als im klassischen Fall bestehen könnte. Auf diese Annahme deutet ebenfalls hin, dass die Maxima der beiden Phasen im Neutronenspektrum bei gleicher Konzentration nur unwesentlich gegeneinander verschoben sind. Um dies zu klären, wurde die der L_3 -Phase in Abb. 5.21 benachbarte L_α -Phase ebenfalls elektronenmikroskopisch untersucht. Über weite Strecken liegen planare Lamellen vor (s. Abb. 5.22 (a)), jedoch sind auch vesikelartige ungeordnete Doppelschichtstrukturen auszumachen (Abb. 5.22 (b)). An anderen Stellen derselben Probe liegen auch Strukturen vor, die denen einer L_3 -Phase entsprechen (Abb. 5.22 (c)). Im Gegensatz hierzu ist die Struktur der L_3 -Phase über das gesamte untersuchte Probenvolumen konstant.

5.1.6 Diskussion

Sowohl die Lage der L_3 - oberhalb der lamellaren Phase im Phasendiagramm als auch ihr rheologisches Verhalten als NEWTONsche Flüssigkeit sowie ihre elektronenmikroskopische Struktur weisen eindeutig darauf hin, dass es sich bei der untersuchten Phase tatsächlich um eine L_3 -Phase handelt. Ungewöhnlich und hervorzuheben ist jedoch, dass sie eine recht hohe Leitfähigkeit aufweist, die ebensohoch ist wie die der L_1 -Phase im Pentanolssystem und dass ihr Maximum im Neutronenspektrum nicht gegen das der L_α -Phase verschoben ist. Die Entscheidung, ob eine von theoretischen Modellen geforderte asymmetrische Phase vorliegt, die zwei unterschiedlich große Volumina voneinander trennt, ist experimentell nicht zu klären und auch nicht von Interesse.

Die koexistierenden Phasen im L_3/L_α -Zweiphasengebiet sind im Probenglas nur durch Zuhilfenahme gekreuzter Polarisatoren zu unterscheiden. Die nahezu vollständige Brechungsindexanpassung ($n_{L_\alpha} = 1,3477$, $n_{L_3} = 1,3480$) und die sehr ähnlichen Dichten ($\rho_{L_\alpha} = 0,99185$ g/ml, $\rho_{L_3} = 0,99059$ g/ml) weisen auf die hochgradig ähnliche Zusammensetzung der

beiden Phasen hin, so dass kritische Entmischungsphänomene in Betracht kommen. Werden die untenliegende L_α - und die obere L_3 -Phase des Zweiphasengebietes durch Scherung vermischt, so bildet sich eine apparent einphasige doppelbrechende Mischung aus, die sich bei Ruhe nur sehr langsam, in Zeiträumen von bis zu einem Monat, wieder auftrennt; es liegt eine scherinduzierte Phasenumwandlung $L_3 \rightarrow L_\alpha$ vor.

Es wurde beobachtet, dass die L_3 -Phase bereits bei einem SDS/CDS-Verhältnis von 0,04 verschwindet. Die Bildung der L_3 -Phase ist an die Bedingung geknüpft, dass die interlamellare Wechselwirkung nicht vorwiegend elektrostatischer Natur ist. Da das elektrostatische Potential zwischen zwei geladenen Lamellen eines ionogenen Systems mit ihren durch die Gegenionen gebildeten diffusen elektrischen Doppelschichten immer repulsiv ist, werden die Lamellen in eine parallele Orientierung gezwungen, was zur Ausbildung einer L_α - statt einer L_3 -Phase führt. Dies ist in den Systemen mit SDS, Alkohol und Wasser ohne Salzzusatz auch festzustellen. Bedingt durch die doppelte elektrische Ladung sind im CDS-System jedoch die Gegenionen zum Großteil an die Lamelle kondensiert und neutralisieren den größten Teil der elektrischen Ladung der Membran, so dass das System die Eigenschaften typischer schwach geladener Systeme annimmt. Dieses Phänomen bewirkt auch die niedrigere Viskosität (s. Abb. 5.6) und höhere Quellfähigkeit der lamellaren Phasen mit CDS gegenüber denen mit SDS ohne Salzzusatz.

Weder im CDS/Nonanol- noch im CDS/Dekanol-System finden sich Hinweise auf die Existenz einer L_3 -Phase bei 25°C, jedoch finden sie sich bei 60°C. Dies legt den Schluss nahe, dass die durch zunehmende Alkylkettenlänge verursachte Versteifung der Lamelle durch eine höhere Temperatur kompensiert werden muss, um zur Bildung der L_3 -Phase zu führen und untermauert die empirische Beobachtung, dass die minimale Temperatur, die zur Ausbildung der L_3 -Phase gegeben sein muss, mit der Kettenlänge der Komponenten skaliert.⁸⁹

5.2 Die Mischungslücke L_{α}/L_{α} im System CDS/ Hexanol/Wasser

5.2.1 Phasenverhalten

Wie in Kap. 5.1 bereits angesprochen wurde und in Kap. 5.3 genauer behandelt werden wird, können schillernde, hochgequollene lamellare Phasen mit CDS und Heptanol,³⁸ Oktanol,³⁸ Nonanol bzw. Dekanol¹¹² erhalten werden. Lamellare Phasen mit Pentanol bzw. Hexanol quellen nicht zu solch niedrigen Konzentrationen.³⁷ Bei diesen Alkoholen erfolgt die Quellung bei 25°C kontinuierlich aus der kondensierten lamellaren Phase heraus. Ist die Kettenlänge des Cotensids jedoch C_7 oder höher, so stellt man fest, dass die kondensierte von der verdünnten lamellaren Phase durch eine Mischungslücke getrennt ist, welche um so breiter ist, je länger die Cotensidkette ist.

Als Beitrag zur Klärung des unterschiedlichen Quellungsverhaltens von Systemen mit SDS und CDS wurden die Phaseigenschaften der Mischungslücke zwischen den beiden lamellaren Bereichen exemplarisch am Hexanolssystem genauer untersucht. Abb. 5.23 zeigt, dass nur zwischen 22,5 und 32,5°C ein zusammenhängendes Gebiet den hochgequollenen und den kondensierten Bereich verbindet. Es war nun von besonderem Interesse, ob in der Lücke tatsächlich auch zwei koexistierende lamellare Phasen aufzufinden wären. Abb. 5.24, 5.25, 5.27, 5.28, 5.29 und 5.30 erklären interessante Elemente des Phasenverhaltens des CDS/Hexanol-Systems in der engen Umgebung der Lücke im Temperaturbereich von 16°C bis 40°C.

Bei 25 und 30°C wurde ein im ganzen Konzentrationsbereich durchlaufendes L_{α} -Einphasengebiet gefunden (vgl. Abb. 5.24 und 5.25). Bei 25°C, niedrigen Konzentrationen und einem geringen Cotensid/Tensid-Verhältnis findet man unter der L_{α} -Phase das Zweiphasengebiet L_1/L_{α} . Bei höheren Konzentrationen an Tensid und geringem Cotensidgehalt tritt oberhalb der L_{α} -Phase eine milchige Dispersion auf, die bei noch niedrigerem Cotensidgehalt das gesamte Probenvolumen füllt und die, wie das lichtmikroskopische Bild bei 20°C in Abb. 5.26 zeigt, ein Netzwerk aus kleinen, dicht gepackten Vesikeln mit fast amorpher Grundstruktur darstellt.

Weiter ist an dem Phasendiagramm bei 25°C bemerkenswert, daß bei

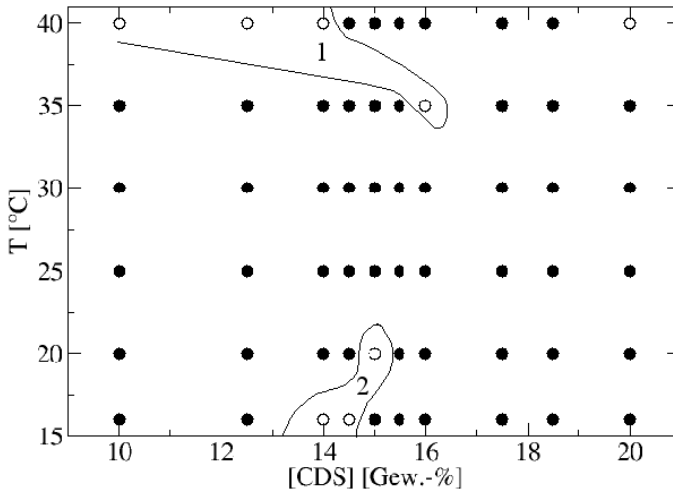


Abbildung 5.23: Temperaturabhängigkeit der Mischungslücke im System CDS/Hexanol/Wasser.

Hohle Kreise: Bei keinem Hexanolgehalt L_{α} einphasig gefunden. **Gefüllte Kreise:** Bei mindestens einem Hexanolgehalt existiert L_{α} einphasig. **Gebiet 1:** Quellungsücke bei hoher Temperatur, Proben bei 14,0 und 16,0% Tensid sind makroskopisch sehr ähnlich, vermutlich durchlaufendes Zweiphasengebiet. **Gebiet 2:** Quellungsücke bei tiefer Temperatur.

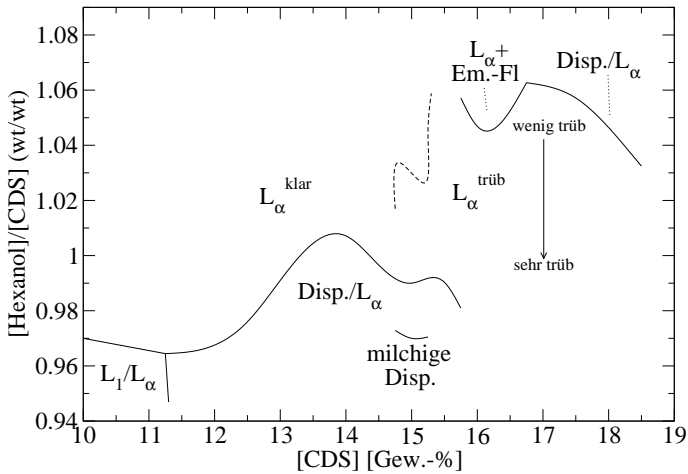


Abbildung 5.24: Ausschnitt aus der Umgebung der durchgehenden L_α -Phase im System CDS/Hexanol/Wasser bei 25°C.

Disp.: Dispersion, **Em.-Fl.:** Emulsionsflocken. **Gestrichelte Linie:** Grenze zwischen trüb und klarer lamellarer Phase.

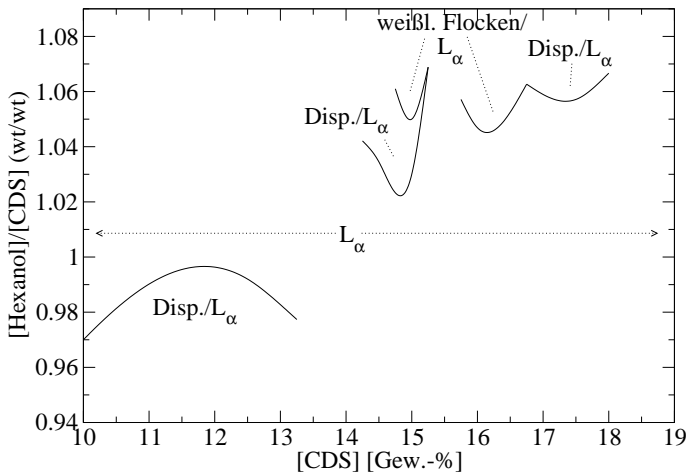


Abbildung 5.25: Ausschnitt aus der Umgebung der durchgehenden L_α -Phase im System CDS/Hexanol/Wasser bei 30°C.

Disp.: Dispersion, **Em.-Fl.:** Emulsionsflocken. **Gestrichelter Pfeil:** Linearer Verdünnungspfad durch die lamellare Phase.

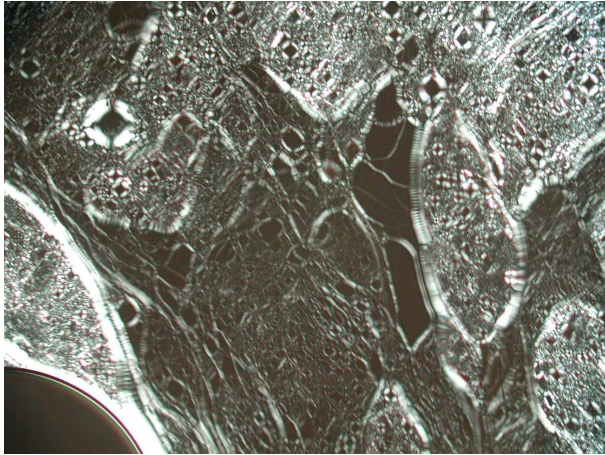


Abbildung 5.26: Polarisationsmikroskopische Untersuchung einer vesikulären Dispersion aus 15,0% CDS, 14,4% Hexanol und Wasser bei 20°C.
|————| $\hat{=}$ 100 μ m.

ca. 15-15,5% CDS eine schlagartige Eintrübung der lamellaren Phase stattfindet, die bereits auf das Auftreten der Quellungslücke in diesem Bereich hinweist. Diese Trübung ist bei wenig Cotensid stärker, bei maximalem Cotensidgehalt schwächer ausgeprägt.

Kühlt man nun das System auf 20°C ab, so spaltet sich die lamellare Phase in einen konzentrierten und einen verdünnten „Arm“ auf (s. Abb. 5.27). Gleichzeitig nimmt auch in den übrigen Bereichen des Phasendiagramms die Komplexität des Phasenverhaltens zu. Die bei CDS-Konzentrationen um 13% und niedrigem Cotensidgehalt gefundene Dispersion klart auf und erscheint nun als L_α -Phase, in der weiße Emulsionsflocken suspendiert sind, die sich bei höheren Tensid- und Cotensidgehalten am oberen Rand der Probe sammeln. Zudem dehnt sich dieses Zweiphasengebiet zu höheren Cotensidgehalten aus, verengt also die L_α -Phase.

Weitere Abkühlung auf 16°C vergrößert die Quellungslücke signifikant: trat sie bei 20°C nur in einem Konzentrationsbereich von ca. 0,75% CDS auf, so hat sich bei 16°C die verdünnte lamellare Phase bereits zu maximalen Konzentrationen von unter 10% Tensid zurückgezogen. Gleichzeitig wird die Entstehung einer L_3 -Phase begünstigt, die bei CDS-Kon-

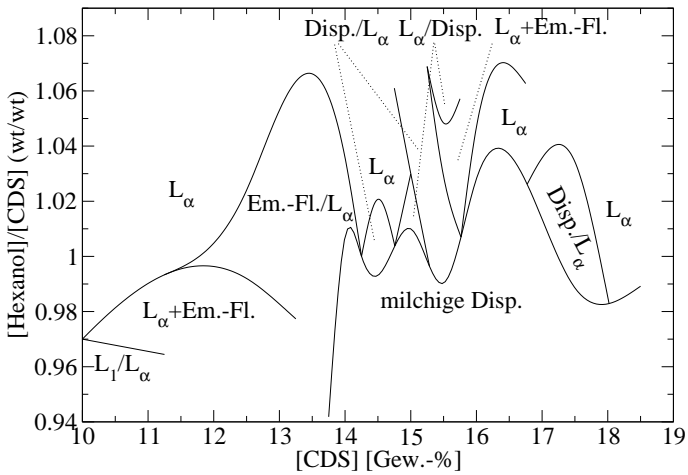


Abbildung 5.27: Ausschnitt aus der Umgebung der Quellungslücke der L_α -Phase im System CDS/Hexanol/Wasser bei 20°C.

Disp.: Dispersion, **Em.-Fl.:** Emulsionsflocken.

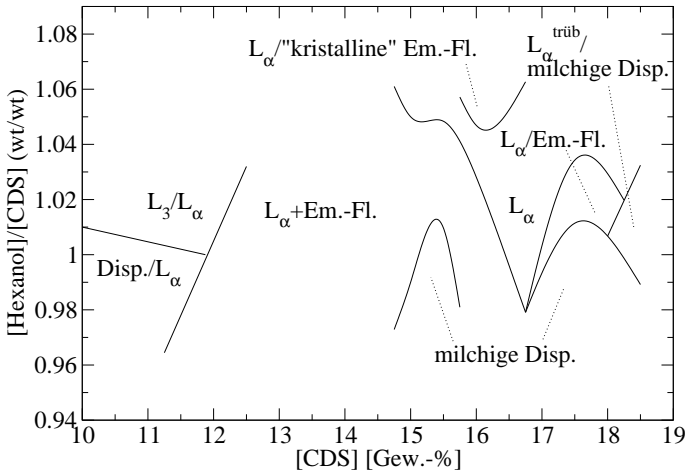


Abbildung 5.28: Ausschnitt aus der Umgebung der Quellungslücke der L_α -Phase im System CDS/Hexanol/Wasser bei 16°C.

Disp.: Dispersion, **Em.-Fl.:** Emulsionsflocken.

zentrationen um 11% mit der L_α -Phase koexistiert. Dieses Zweiphasengebiet tritt anstelle des L_α -Einphasengebietes bei höheren Temperaturen. Bedingt durch die enge strukturelle Verwandtschaft der L_3 - und L_α -Phasen ist die Phasengrenze ohne Zuhilfenahme von gekreuzten Polfiltern schwer auszumachen. Die Phasengrenze dieses Zweiphasengebietes ist stark temperaturabhängig.

Erhöht man die Temperatur über 30°C hinaus, so wird die Bildung der L_α -Phase zurückgedrängt. Bei Tensidkonzentrationen > 14% lagert sie sich, bei niedrigem Cotensidgehalt beginnend, zu einer weißlichen Vesikeldispersion um. Gleichzeitig wird bei hohen Tensidkonzentrationen um 15-16% die Bildung der L_3 -Phase (im Zweiphasengebiet mit L_α) gefördert. Das dem L_α -Einphasengebiet zu hohen Cotensidkonzentrationen benachbarte Zweiphasengebiet erscheint bei 40°C als trübe Dispersion, die mit L_α koexistiert (vgl. Abb. 5.29 und 5.30). Es ist zu erwähnen, dass bei mikroskopischen Untersuchungen in einigen Proben auch Spuren von Kristalliten gefunden wurden, die nach der Phasenlage dort nicht zu erwarten waren. Solche Effekte können aber bei der Probenpräparation durch

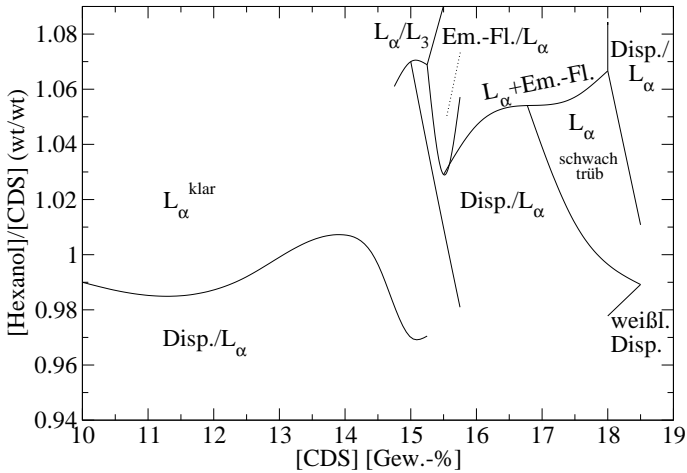


Abbildung 5.29: Ausschnitt aus der Umgebung der Quellungslücke der L_α -Phase im System CDS/Hexanol/Wasser bei 35°C .

Disp.: Dispersion, **Em.-Fl.:** Emulsionsflocken.

Lösungsmittelverluste lokal entstanden sein (s. Abb. 5.31).

5.2.2 Diskussion

Um die Temperaturabhängigkeit der Quellungslücke zu beschreiben, müssen die Kräfte betrachtet werden, die zwischen den Lamellen eines Stapels aus Tensid-/Lipid-Doppelschichten wirken. Dies sind die VAN DER WAALSsche Anziehung, die abstoßende HELFRICHSche Undulationswechselwirkung, die COULOMBSche elektrostatische Wechselwirkung, sowie die repulsive, kurzreichweitige Hydratationswechselwirkung. Letztere kann außer Acht gelassen werden, da sie extrem kurzreichweitig ist und somit im Größenbereich verdünnter Kolloide keine Bedeutung mehr hat.

Diese Kräfte F_i sind proportional zur Fläche der Einzelmembran und können daher als Druck $p_i = F_i/A$ aufgefaßt werden. Analog zur Beziehung $F = -\frac{dE_{pot}}{dx}$ kann auch mit flächennormierten potentiellen Energien

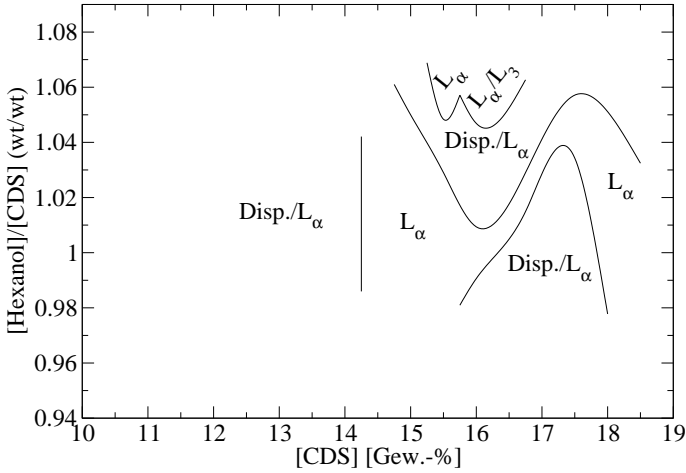


Abbildung 5.30: Ausschnitt aus der Umgebung der Quellungslücke der L_α -Phase im System CDS/Hexanol/Wasser bei 40°C.

Disp.: Dispersion.

gearbeitet werden:

$$p = \frac{F}{A} = -\frac{1}{A} \frac{dE_{pot}}{dz} \implies \frac{E_{pot}}{A} = \int p dz \quad (5.6)$$

Gl. 5.7 beschreibt die VAN DER WAALSsche Wechselwirkung.¹¹³ x ist hierbei der interlamellare Abstand, nicht die Periodizität.

$$\frac{E_{vdW}}{A} = \frac{A}{12\pi} \left(\frac{1}{x^2} + \frac{1}{(x+2D)^2} - \frac{2}{(x+D)^2} \right) \quad (5.7)$$

D steht hier für die Lamellendicke, A für die HAMAKER-Konstante $\left(\frac{\pi \rho N_A}{M} \right)^2 \beta$, wobei ρ die Dichte, N_A die LOSCHMIDTSche Zahl, M die molare Masse und β die Summe der Konstanten der DEBYE-, KEESOM- und LONDON-Wechselwirkung darstellt. Wie leicht ersichtlich, besteht bei der VAN DER WAALS-Wechselwirkung eine Abhängigkeit von x^{-4} (bei $x \gg D$) bzw. x^{-2} (bei $x \rightarrow 0$).

Für die Undulationswechselwirkung gilt:⁴⁰

$$\frac{E_{und}}{A} = \frac{3(\pi kT)^2}{128\kappa x^2} \quad (5.8)$$

κ bezeichnet hierbei die Elastizitätskonstante der Membran.

Die elektrostatische Wechselwirkung ist gegeben durch das COULOMB-Gesetz $F = Q \cdot \mathcal{E}$, wobei Q für die Ladung, \mathcal{E} für die elektrische Feldstärke steht. Daraus folgt unmittelbar mit der Raumladungsdichte ρ :

$$dF = \mathcal{E}dQ = \mathcal{E}\rho Adx \Rightarrow dp = \frac{dF}{A} = \mathcal{E}\rho dx \quad (5.9)$$

Aus Symmetriegründen ist in der Mitte zwischen beiden Platten $\mathcal{E} = 0$. Mit der POISSON-Gleichung $-\frac{d^2\phi}{dx^2} = \frac{d\mathcal{E}}{dx} = \frac{\rho}{\epsilon\epsilon_0}$ folgt $\rho dx = \epsilon\epsilon_0 d\mathcal{E}$ und damit:

$$dp = \epsilon\epsilon_0 \mathcal{E}d\mathcal{E} \Rightarrow p - p_0 = \epsilon\epsilon_0 \mathcal{E}^2 \quad (5.10)$$

p_0 ist die Summe der osmotischen Drücke der Ionen. Für symmetrische Elektrolyte findet man im Grenzfall für das Potential $\phi_0 = \frac{4k_B T}{ze} e^{-d/\delta}$. Dabei ist δ die Dicke der diffusen elektrischen Doppelschicht. In der Mitte zwischen beiden Platten ergibt sich also für $d = x/2$:

$$\phi_0 = \frac{4k_B T}{ze} e^{-x/2\delta} \quad (5.11)$$

Die BOLTZMANN-Gleichung lautet für Kationen und Anionen jeweils:

$$\begin{aligned} c^+ &= c_0 e^{-ze\phi_0/(k_B T)} \\ c^- &= c_0 e^{+ze\phi_0/(k_B T)} \end{aligned} \quad (5.12)$$

Für den osmotischen Druck ergibt sich $p_{os} = (c^+ + c^- - 2c_0) \cdot k_B T$. Mittels Reihenentwicklung erhält man $p_{os} = c_0 (ze_0 \phi_0)^2 / k_B T = 64c_0 k_B T e^{-x/\delta}$. Damit beträgt die Energie der Wechselwirkung

$$\frac{E_{el}}{A} = 64c_0 k_B T \delta e^{-x/\delta} \quad (5.13)$$

Sie ist daher immer repulsiv.^{113,114} Problematisch ist dabei die Berechnung der Doppelschichtdicke δ . Hierzu müssen die Gleichgewichtskonzentrationen außerhalb der Lamelle bekannt sein. Da Gl. 5.13 aber nur

eine äußerst grobe Näherung für das komplexe COULOMB-Verhalten bietet, reicht die Abschätzung der freien Gegenionenkonzentration aus.

Im Grenzfall von sehr engem Plattenabstand erreicht das Potential im Bereich zwischen den Platten den Wert 0. Der Abstoßungsdruck ist dann einfach durch die Flächenladungsdichte der Ionen auf den Platten und dem Plattenabstand gegeben, wenn man die Gültigkeit des idealen Gasgesetzes annimmt:

$$p = \frac{zn_0}{Ad} k_B T \quad (5.14)$$

Für die gesamte abstoßende Wechselwirkung zwischen den Lamellen ist zu berücksichtigen, dass die amphiphile Schicht mit den hydratisierten Ionen nahezu die gleiche HAMAKER-Konstante wie das Lösungsmittel Wasser besitzt, somit wirken nur die Kohlenwasserstoffketten als Attraktoren. Die Lamellen können sich aber nur bis zum doppelten Abstand der hydratisierten polaren Gruppen annähern. Eine realistische Abschätzung sind hierfür $2 \cdot 0,3 \text{ nm} = 0,6 \text{ nm}$. Dies bedeutet, dass diese Wechselwirkungen nur bis zu einem maximalen Volumenbruch des Gesamttensids von etwa 70% berücksichtigt werden müssen. Der VAN DER WAALS-Kollaps ist deshalb auszuschließen.

Das charakteristische Quellungsverhalten unterschiedlicher lamellarer Systeme ist ohne quantitative Modellierung zu erklären, wenn die Parameter der vier Wechselwirkungen nach dem charakteristischen Systemverhalten gewählt werden:

1. Nichtionisches System mit steifen Lamellen

Hier bleiben nur die weitreichende VAN DER WAALS-Attraktion und die wallartig wirkende Repulsion der amphiphilen Schichten. Es gibt keine Quellung. Die lamellare Phase koexistiert im Modell mit der L_1 -Phase an der cmc, wenn zur Vereinfachung kein Übergang $L_1 \rightarrow$ mizellare Lösung $\rightarrow L_\alpha$ angenommen wird. Ein solcher Übergang findet tatsächlich nicht statt, wenn der Packungsparameter nahe bei Eins liegt.

2. Ionisches System mit steifen Lamellen

Hohe Aufladung führt zu steifen Lamellen. Die VAN DER WAALS-Attraktion wird hierdurch kaum beeinflusst. Die Quellung erfolgt bei zunehmender elektrostatischer Repulsion aus der kondensierten Phase heraus (s. Abb. 5.32). Es wird ein Quellungsmaximum erreicht. Dort beginnt ein Zweiphasengebiet L_1/L_α .

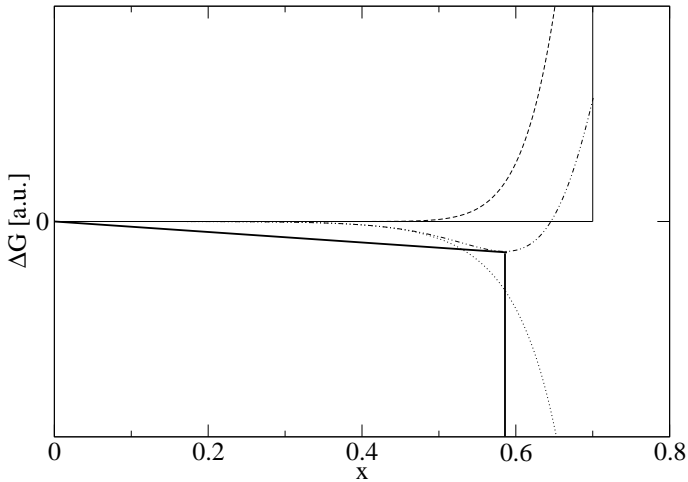


Abbildung 5.32: Schematische Veranschaulichung der Quellung eines ionischen Systems mit steifen Lamellen. Man erkennt die Koexistenz der verdünnten L_1 - mit der kondensierten L_α -Phase. **Durchgezogene Linie:** Repulsion der amphiphilen Schichten, **gestrichelte Linie:** elektrostatische Abstoßung, **gepunktete Linie:** VAN DER WAALS-Attraktion, **gestrichelt-doppelt gepunktete Linie:** Summe aller Energien, **fette durchgezogene Linien:** Zweiphasengebiet L_1/L_α .

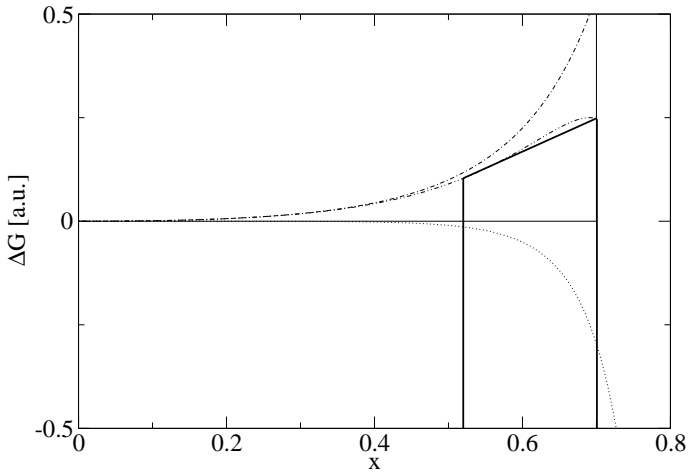


Abbildung 5.33: Schematische Veranschaulichung der Quellung eines nichtionischen Systems mit flexiblen Lamellen. Zwischen einer engen kondensierten und einer ausgedehnten verdünnten lamellaren Phase befindet sich die Mischungslücke. **Durchgezogene Linie:** Repulsion der amphiphilen Schichten, **gepunktete Linie:** VAN DER WAALS-Attraktion, **gestrichelt-gepunktete Linie:** HELFRICHSche Undulationswechselwirkung, **gestrichelt-doppelt gepunktete Linie:** Summe aller Energien, **fette durchgezogene Linien:** Mischungslücke L_α/L_α .

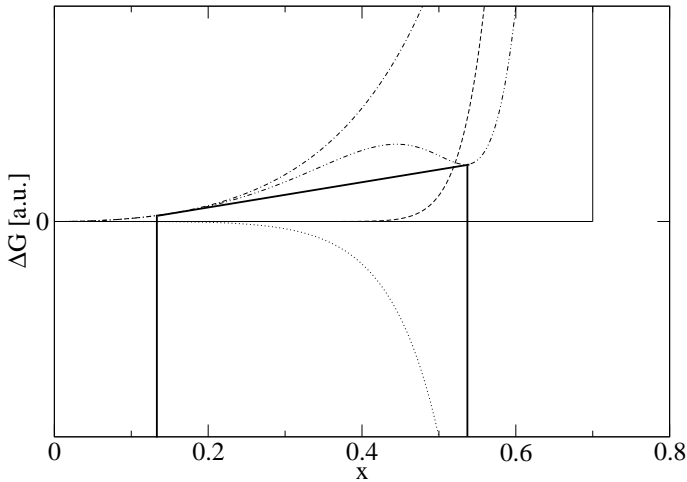


Abbildung 5.34: Schematische Veranschaulichung der Quellung eines ionischen Systems mit flexiblen Lamellen. Die eingeschränkt quellungsfähigen kondensierten und verdünnten L_α -Phasen sind durch die Mischungslücke voneinander getrennt. **Durchgezogene Linie:** Repulsion der amphiphilen Schichten, **gestrichelte Linie:** elektrostatische Abstoßung, **gepunktete Linie:** VAN DER WAALS-Attraktion, **gestrichelt-gepunktete Linie:** HELFRICHSche Undulationswechselwirkung, **gestrichelt-doppelt gepunktete Linie:** Summe aller Energien, **fette durchgezogene Linien:** Mischungslücke L_α/L_α .

3. Nichtionisches System mit undulierenden Lamellen

Die mit d^{-2} verlaufende HELFRICH-Abstoßung der Lamellen überwiegt unterhalb eines kritischen Wertes für die Elastizitätsmodule die attraktive VAN DER WAALS-Wechselwirkung im gesamten Konzentrationsbereich. In diesem Fall reicht die Quellung bis hinunter zur cmc. Es gibt keine Mischungslücke.

Bei steigenden Elastizitätsmodulen beginnt sich eine Mischungslücke direkt an der kondensierten Phase auszubilden (s. Abb. 5.33). Die kondensierte Phase ist von der verdünnten Phase getrennt. Die verdünnte lamellare Phase quillt bis zur cmc. Diese Mischungslücke wächst bei Zunahme des Elastizitätsmoduls, bis schließlich die verdünnte Phase völlig verschwunden ist und L_1 neben der kondensierten lamellaren Phase vorliegt.

4. Ionisches System mit undulierenden Lamellen

Bei Zunahme der COULOMB-Repulsion beginnt die kondensierte Phase selbst zu quellen und verkleinert damit das Ausmaß der Mischungslücke (s. Abb. 5.34). Die Mischungslücke wird dabei an der kondensierten Seite zu geringeren, an der verdünnten Seite zu höheren Tensidkonzentrationen hin verschoben. Besonders interessant ist dabei folgender Grenzfall: Wenn die verdünnte Phase ganz zurückgedrängt ist, so dass nur noch L_1 neben L_α vorliegt, kann die steigende Repulsion zur Bildung der verdünnten Phase an der cmc führen. Die verdünnte Phase quillt dann von dort, bis schließlich die Lücke verschwunden ist.

Bei realen Systemen verändert man die COULOMB-Repulsion durch Einbau ionischer Tenside und durch Salzzusatz. Dabei ist zu beachten, dass die Aufladung den Elastizitätsmodul erhöht, wobei die HELFRICH-Repulsion sinkt, während die elektrostatische Repulsion steigt. Der analoge Effekt tritt umgekehrt bei Salzzusatz zu ionischen Systemen ein. Immer gilt, dass bei hohen Konzentrationen die Elektrostatik, bei geringen die HELFRICH-Repulsion dominiert.

Das System SDS/Alkohol/Wasser besitzt keine Mischungslücke. Wegen der hohen Aufladung sind die Lamellen steif und es ist deshalb das Verhalten steifer Lamellen mit COULOMB-Repulsion zu beobachten. Bei Salzzugabe überwiegt aber die HELFRICH-Repulsion im verdünnten Bereich und verhindert dort das Zurückdrängen der gequollenen Phase; die

Quellfähigkeit steigt sogar an. Es sollte sich dann aber eine Mischungslücke im konzentrierteren Bereich ausbilden.

Beim Calciumtensid sind die zweiwertigen Gegenionen stark an die Lamelle gebunden. Die effektive Aufladung ist hierdurch gering und die Elastizitätsmodule sinken gegenüber dem SDS-System stark ab.¹¹⁵ Die diffuse Doppelschicht ist wegen der zweiwertigen Gegenionen etwa um den Faktor 2 dünner als bei SDS-Lamellen gleicher Konzentration. Man beobachtet deshalb ein Phasenverhalten ähnlich dem nichtionischer, zweikettiger Tenside.^{37,38,112} Dadurch kann zwar die kondensierte Phase quellen, aber sie bleibt von der verdünnten Phase getrennt. Beim Pentanol sind die Lamellen so flexibel, dass die HELFRICH-Repulsion die Mischungslücke ganz vermeidet. Beim CDS/Hexanol-System sind die Lamellen steifer und bei Temperaturen von 20°C und darunter ist die Mischungslücke nachweisbar. Bei höherer Temperatur nimmt die HELFRICH-Repulsion zu und die Lücke verschwindet über eine kritische Phasentrennung L_α/L_α . Die Trübung der lamellaren Phase bei 25°C in diesem Bereich zeigt diesen Effekt klar an. Die bei weiter steigender Temperatur neu auftretende Lücke ist auf die beginnende Dehydratisierung der Kopfgruppen zurückzuführen und ist von den hier beschriebenen Effekten unabhängig.

5.3 Das Phasenverhalten von CDS, MDS und SDS in hochverdünnten Systemen

5.3.1 CDS-Systeme

5.3.1.1 CDS/Hexanol/Wasser

Hochverdünnte lamellare Phasen wurden in diesem System erstmals 1998 aufgefunden.³⁷ Die damals durchgeführten Untersuchungen konzentrierten sich hauptsächlich auf die Eigenschaften der gequollenen lamellaren Phase. Das in Abb. 5.35 gegebene partielle Phasendiagramm erklärt den Übergang von der wässrigen L_1 -Phase zum gequollenen lamellaren Bereich. Es wurde erstellt aus einem Phasenvolumenschnitt bei konstant 2,0% CDS und sechs Verdünnungsschnitten bei verschiedenen Hexanol/CDS-Gewichtsverhältnissen.

In der für Phasendiagramme üblichen Darstellung, bei der auf der x -Achse die Tensid- und auf der y -Achse die Cotensidkonzentration ange-

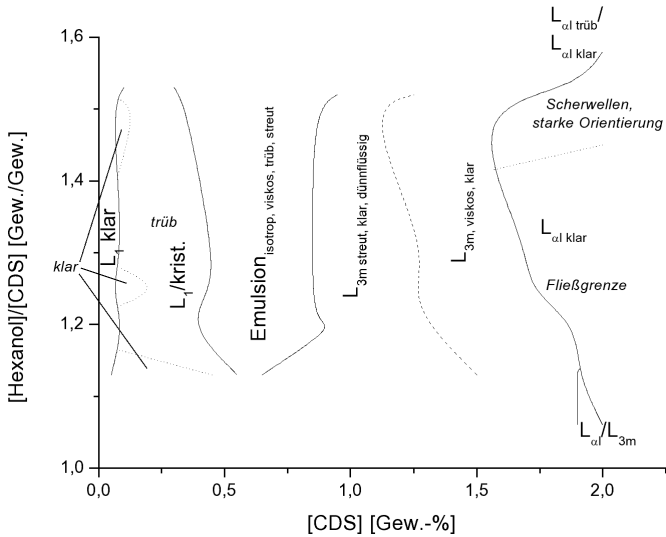


Abbildung 5.35: Partielles Phasendiagramm eines Gemisches aus CDS, Hexanol und Wasser bei 25°C. Die Abszisse bezeichnet die CDS-Konzentration in Gewichtsprozent, die Ordinate das Gewichtsverhältnis von Hexanol und CDS. Der auf 100% fehlende Anteil ist Wasser.

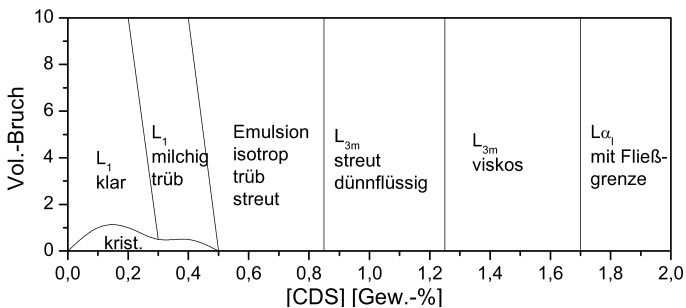


Abbildung 5.36: Phasenvolumenschnitt bei 25°C und $[\text{Hexanol}]/[\text{CDS}] = 1,25$. Messgenauigkeit auf der Abszisse: 0,1 Gew.-%. Deutlich sind die plötzlichen Phasenübergänge zu erkennen.

tragen wird, bedeckt der vermessene Ausschnitt des Phasendiagramms ein spitzwinkliges, auf den Ursprung zulaufendes Areal, in dem die Phaselage sehr eng ist. Somit ist es vorteilhaft, die y -Achse auf die Dimension Cotensid/Tensid umzuskalieren, da dadurch der spitzwinklige Ausschnitt in die Bedeckung der gesamten Fläche transformiert wird.

Das im Phasenvolumenschnitt Abb. 5.36 besonders verdeutlichte, in Abb. 5.35 dargestellte Verhalten ist folgendermaßen zu erklären: CDS ist in Wasser sehr wenig löslich. Ein Anstieg der Löslichkeit kann erst dann erfolgen, wenn durch Hexanolzusatz die cmc der Mischmizellen unter die Löslichkeit des CDS in Wasser sinkt. Weil die Aggregate aus CDS und dem Cotensid beide Komponenten etwa im Verhältnis 1 : 1 enthalten, löst sich danach etwa soviel CDS, wie an Hexanol weiter zugegeben wird. Der Packungsparameter der Mischmizellen ist größer als 0,5. Die Ausbildung scheibchenförmiger Aggregate wird dadurch erzwungen und die Ausbildung einer lamellaren Phase wird begünstigt. Im Grenzfall fällt die cmc der Mischmizellen mit der Bildung der L_α -Phase zusammen. Dann liegen in der L_1 -Phase nur Tensidmonomere, aber keine Mizellen mehr vor. Im Rahmen der Genauigkeit der Aufnahme der Phasendiagramme ist dies beim System CDS/Hexanol/Wasser der Fall. An der cmc beginnt nun der Dreiphasenbereich L_1 /krist. CDS/ L_α . Die lamellare Phase bleibt zunächst in der L_1 -Phase dispergiert. Wegen des anfangs geringen Hexanolanteils entsteht zunächst eine kondensierte lamellare Phase mit einem Packungsparameter < 1 , die wegen ihrer steifen Lamellen nicht quellen kann. Bei zunehmendem Hexanolanteil steigt der Packungsparameter zum Wert 1 hin an und die lamellare Phase kann zunehmend quellen. Ex entsteht eine ungeordnete Vesikeldispersion (L_{3m}), die mit steigendem Hexanolgehalt wegen zunehmender Quellung viskoser wird. Wenn die Vesikelkonzentration nahe zur dichtesten Kugelpackung kommt, erfolgt gegenseitige Ordnungsbildung und es entsteht die $L_{\alpha 1}$ -Phase mit ihrer typischen Schliertextur und Fließgrenze. An den Gefäßwänden kann sich die $L_{\alpha 1}$ -Phase in geringem Ausmaß auch planar orientieren. Dies erklärt die schwache Doppelbrechung. Abb. 5.37 skizziert das beschriebene Verhalten und erklärt auch den Phasenvolumenschnitt Abb. 5.36.

Das Diagramm zeigt, dass bei allen untersuchten Cotensid/Tensid-Verhältnissen die gleiche Phasenfolge auftritt. Auf die klare L_1 -Phase folgt bei höheren Konzentrationen zunächst ein Zweiphasengebiet L_1 /Feststoff, das gebildet wird, weil die Tensidkonzentration in der Lösung die Löslich-

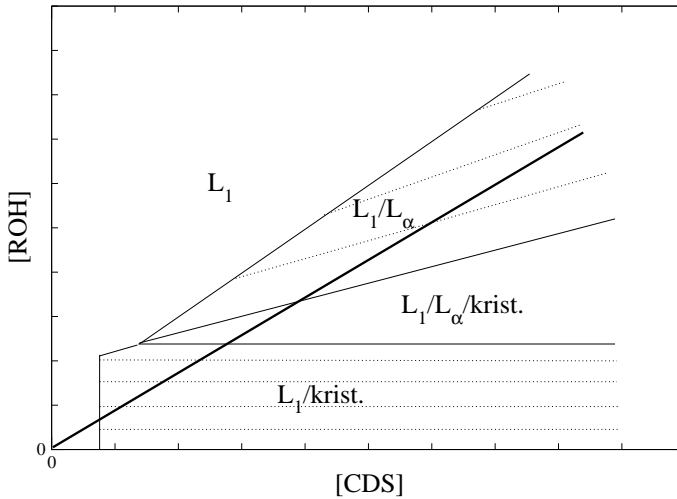


Abbildung 5.37: Schematisches Phasendiagramm zur Veranschaulichung der Phasenfolge des Phasenvolumenschnitts in Abb. 5.36 bei CDS-Konzentrationen bis etwa 1%. **Knick**: cmc der gemischten Mizellen, **gestrichelte Linien**: Konnoden, **dicke Linie**: Verlauf des Phasenvolumenschnitts.

keit von CDS im Wasser übersteigt. Überschüssiges CDS liegt pulvrig-kristallin am Boden des Probenglases. Bei weiterer Konzentrationserhöhung trübt sich die obenliegende L_1 -Phase zunehmend ein, was durch die zunehmende Solubilisation lamellarer Fragmente in der Lösung bewirkt wird. Dies ist konsistent mit der Beobachtung, dass der Niederschlag am Boden der Probe nicht aufquillt und zunächst eine separate kondensierte lamellare Phase bildet. Die Bildung von Tensid-Cotensid-Doppelschichten geht somit direkt mit ihrer Solubilisierung in der Lösung einher.

Beim Erreichen der vollständigen Auflösung des Tensidniederschlags hat sich die L_1 -Phase zu einer viskosen, milchig trüben Emulsion gewandelt, die jedoch nicht doppelbricht. Hier liegen Vesikel und lamellare Fragmente in einer L_1 -Volumenphase vor. Bei weiterer Erhöhung der Konzentration klärt die Lösung auf und verliert an Viskosität; es bildet sich die klare L_{3m} -Form. Im weiteren Verlauf steigt die Viskosität wieder an, die Phase bleibt jedoch klar.

Der Übergang zur doppelbrechenden $L_{\alpha 1}$ -Phase vollzieht sich schlagartig (s. Abb. 5.36); nur bei geringen Cotensidkonzentrationen ist ein Zweiphasengebiet von L_{3m} und $L_{\alpha 1}$ auszumachen. Es ist herauszustellen, dass dabei die $L_{\alpha 1}$ -Phase oben liegt, sie somit zu ihrer Bildung eines höheren Cotensidgehaltes bedarf als die L_{3m} -Form.

Nur bei niedrigen Cotensidkonzentrationen beobachtet man in der L_{α} -Phase das Vorliegen einer Fließgrenze (s. Abb. 5.36). Dies weist auf einen Aufbau der Phase aus großen vesikulären Strukturen hin. Bei höheren Cotensidgehalten beobachtet man eine starke Orientierung der Probe. Hier liegen ausgedehnte planare Domänen vor.

Es ist hervorzuheben, dass in diesem System die Quellung der lamellaren Phase nur bis zu einer CDS-Konzentration von ca. 1,6% erfolgt. Unter Voraussetzung einer mittleren Lamellendicke $D = 2$ nm ergibt sich der interlamellare Abstand nach Gl. 4.58 nur zu ≈ 46 nm. Dieser Abstand ist zu gering, als dass BRAGG-Interferenz des sichtbaren Lichtes an den Lamellenstapeln auftreten könnte (s. Gl. 4.63). Man findet daher in diesem System keine Schillerphasen.

5.3.1.2 CDS/Heptanol/Wasser

Das Phasenverhalten des Systems CDS/Heptanol/Wasser ist ungleich komplexer als dasjenige des Hexanolsystems. Das Verhalten unterhalb von 2%

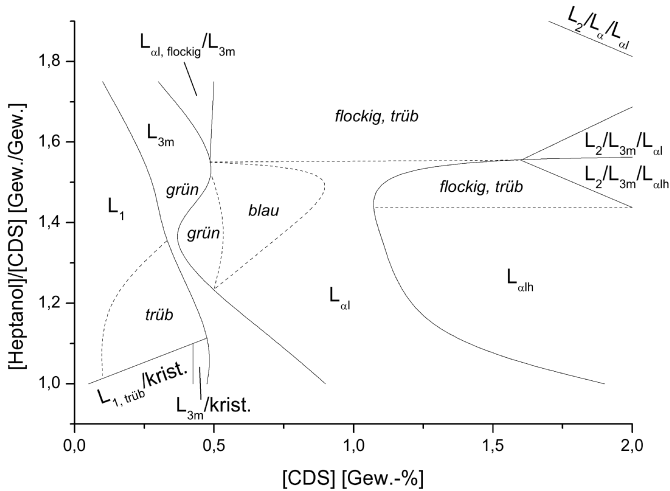


Abbildung 5.38: Partielles Phasendiagramm eines Gemisches aus CDS, Heptanol und Wasser bei 25°C. Die Abszisse bezeichnet die CDS-Konzentration in Gewichtsprozent, die Ordinate das Gewichtsverhältnis von Heptanol und CDS. Der auf 100% fehlende Anteil ist Wasser.

Tensid ist im partiellen Phasendiagramm in Abb. 5.38 veranschaulicht. In das Diagramm gingen ein Phasenvolumenschnitt bei 2% CDS sowie fünf Verdünnungsschnitte bei verschiedenen Heptanol-CDS-Verhältnissen ein.

Bei niedrigen Tensidgehalten fällt zunächst auf, dass der Übergang von der L_1 - zur L_{3m} -Phase nur noch bei sehr niedrigem Cotensidgehalt über die Koexistenz mit kristallinem CDS erfolgt. Heptanol als Cotensid ist somit weitaus mehr als Hexanol in der Lage, die Löslichkeit des CDS zu vermitteln. Abb. 5.38 erklärt dieses Verhalten. Mischmizellen aus CDS und Heptanol werden bereits bei wesentlich geringerer Cotensidkonzentration als mit Hexanol gebildet. Der Knick in der Löslichkeitskurve des CDS sinkt deshalb stark nach unten und der lineare Volumenschnitt trifft nicht mehr oder nur noch weniger auf das Dreiphasengebiet $L_1/L_{\alpha}/krist.$. Deshalb erfolgt auch die Bildung einer klaren L_{3m} -Phase bereits bei weitaus niedrigeren Tensidgehalten (0,2-0,5%) als im Hexanolsystem (0,6-0,8%).

Die Quellfähigkeit der lamellaren Phase unterscheidet sich von der des Hexanolsystems jedoch wesentlich gravierender als die der L_{3m} -Phase. In diesem System existiert das $L_{\alpha 1}$ -Einphasengebiet bis zu einer Tensidkonzentration von unter 0,4% hinab. Somit erreichen diese lamellaren Phasen interlamellare Abstände von ≈ 205 nm, was bei einem Brechungsindex von ungefähr dem des Wassers einer Wellenlänge des gebeugten Lichtes von ca. 545 nm entspricht. Diese Phasen erscheinen daher grün schillernd.

Es ist zu bemerken, dass die am brilliantesten schillernden L_{α} -Phasen bei hohem Cotensidgehalt erhalten werden. Der Grund hierfür ist, dass sich der Packungsparameter mit steigendem Cotensidanteil erhöht und bei entsprechend hoher Konzentration an Cotensid dem Wert 1 für ideal planare Lamellen am nächsten kommt, so dass die abstandsstabilisierenden Fluktuationskräfte maximale Werte erreichen. Bei steigender Tensidkonzentration verschiebt sich die Schillerfarbe ins Blaue und Blauviolette, um schließlich ganz zu verschwinden. Oberhalb einer CDS-Konzentration von 1,1-1,2% geht die $L_{\alpha 1}$ -Form in die viskosere klare $L_{\alpha th}$ -Form über.

Oberhalb von Heptanol-CDS-Verhältnissen von 1,55 erfolgt der Übergang von der L_{3m} -Form zur $L_{\alpha 1}$ -Form über ein Zweiphasengebiet $L_{\alpha 1}/L_{3m}$; auch erscheint die bei höheren Tensidkonzentration vorliegende $L_{\alpha 1}$ -Form trüb und flockig; es tritt hier auch kein Schillern mehr auf. Es ist davon auszugehen, dass die in der Volumenphase dispergierten Flocken Reste der L_{3m} -Form darstellen. Das Vorkommen der $L_{\alpha 1}$ - und L_{3m} -Formen weist darauf hin, dass die gequollene lamellare Phase in diesen Bereichen mit der L_1 -Phase koexistiert.

Bei Heptanol-CDS-Verhältnissen unter 1,55 ist ebenso wie im Hexanolsystem kein Zweiphasengebiet zwischen der L_1 - und L_{3m} -Form auszumachen. Dies bekräftigt die These, dass es sich bei der L_{3m} -Form tatsächlich um keine echte Phase im thermodynamischen Sinne handelt, sondern um eine feinverteilte und kinetisch sehr stabile Dispersion einer lamellaren Phase in L_1 .

Bei weiterer Erhöhung der Tensid- und Cotensidkonzentration werden drei hochinteressante Dreiphasengebiete erreicht. In einem Dreikomponentensystem ist das die maximal koexistente Anzahl von Phasen bei frei gewähltem Druck und Temperatur; diese Gebiete haben daher Dreiecksgestalt. Den beiden bei niedrigerem Cotensidgehalt liegt dasselbe Phänomen zugrunde: Am oberen Rand der Probe scheidet sich eine kleine Menge einer isotropen, klaren, hochbrechenden L_2 -Phase ab. Diese

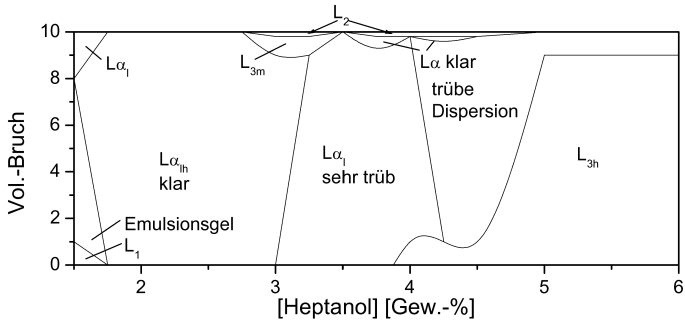
invers-mizellare Phase ist extrem cotensidreich. Das zu ihrer Bildung nötige Cotensid geht der im Probenglas unten befindlichen L_α -Phase verloren. Dadurch wandelt sich ein Teil dieser Phase in die isotrope L_{3m} -Form um. Beim Übergang von der L_α - zur $L_{\alpha h}$ -Form handelt es sich nicht um einen echten Phasenübergang; daher können diese Gebiete direkt aneinander angrenzen.

Beim Dreiphasengebiet bei hohem Cotensidgehalt handelt es sich um eine Koexistenz der trüben, flockigen $L_{\alpha 1}$ -Form unten, einer klaren L_α -Phase und der L_2 -Phase am oberen Rand der Probe. Es ist anzunehmen, dass hier die in der L_α -Phase suspendierte L_{3m} -Form beginnt, sich kinetisch verzögert am Boden des Probenglases abzusetzen, wodurch die L_α -Phase beginnt, an ihrem oberen Rand aufzuklären. Der Phasenvolumenschnitt in Abb. 5.39 (a) veranschaulicht dies. Im thermodynamischen Gleichgewicht lägen hier L_1 , L_α (gequollen) und L_2 nebeneinander vor.

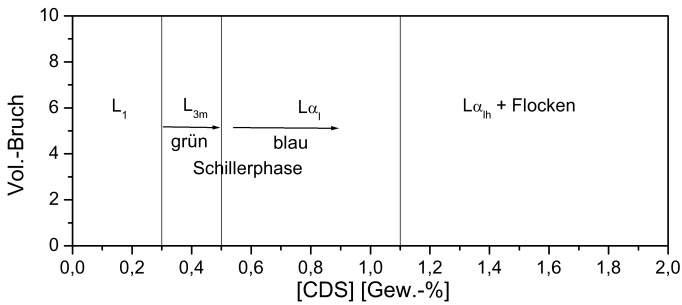
Das interessanteste Phänomen in diesem Phasendiagramm ist jedoch die L_{3m} -Phase bei 0,4% Tensid und 0,6% Cotensid. Obwohl völlig isotrop, zeigt diese Phase ein ausgeprägtes grünes Schillern (vgl. Abb. 5.38 und 5.39 (b)). Voraussetzung für das Entstehen der Schillerfarbe ist die BRAGG-Interferenz an geordneten lamellaren Domänen. Diese Beobachtung stützt wieder die These, dass L_{3m} eine Dispersion ungeordneter Vesikel ist.

Bei höheren Konzentrationen an Tensid verliert das Phasenverhalten von CDS/Heptanol seine Komplexität und es tritt die bekannte Phasenfolge L_1 , L_α , L_3 , L_2 auf. Exemplarisch zeigen dies die Phasenvolumenschnitte bei 4% und 6% Tensid, die in Abb. 5.40 (a) und (b) gegeben sind. Der Übergang von der L_1 - zur L_α -Phase vollzieht sich in beiden Fällen über viskose Dispersionen (Emulsionsgele), in denen bei 6% CDS bis zu einer Konzentration von 4,5% Heptanol noch CDS-Kristalle dispergiert sind, was darauf hindeutet, dass bei höheren Konzentrationen das Heptanol weniger in der Lage ist, das CDS in Lösung zu halten.

Die $L_{\alpha 1}$ -Form mit Fließgrenze klart bei höheren Alkoholkonzentrationen auf und geht in die L_{3h} -Phase über. Bei 4% Tensid ist dieser Übergang nicht vollständig, es bildet sich ein Zweiphasengebiet L_3/L_α , das bei höheren Alkoholkonzentrationen in das Dreiphasengebiet $L_2/L_3/L_\alpha$ übergeht. In diesem Dreiphasengebiet weisen die L_α - und L_3 -Phasen eine sehr ähnliche Dichte auf; die beiden strukturell sehr ähnlichen Phasen durchdringen sich schlierenartig und bilden eine klare, stark lichtstreu-



(a)



(b)

Abbildung 5.39: Phasenvolumenschnitte bei 25°C und

- (a):** [CDS] = 2%. Messgenauigkeit auf der Abszisse: 0,1 Gew.-%. Hervorzuheben sind die Dreiphasengebiete bei 3,0% und 3,75% Coten-sid.
- (b):** [Heptanol]/[CDS]=1,5. Messgenauigkeit auf der Abszisse: 0,25 Gew.-%. Man beachte die schillernde L_{3m} -Phase bei 0,4% Tensid.

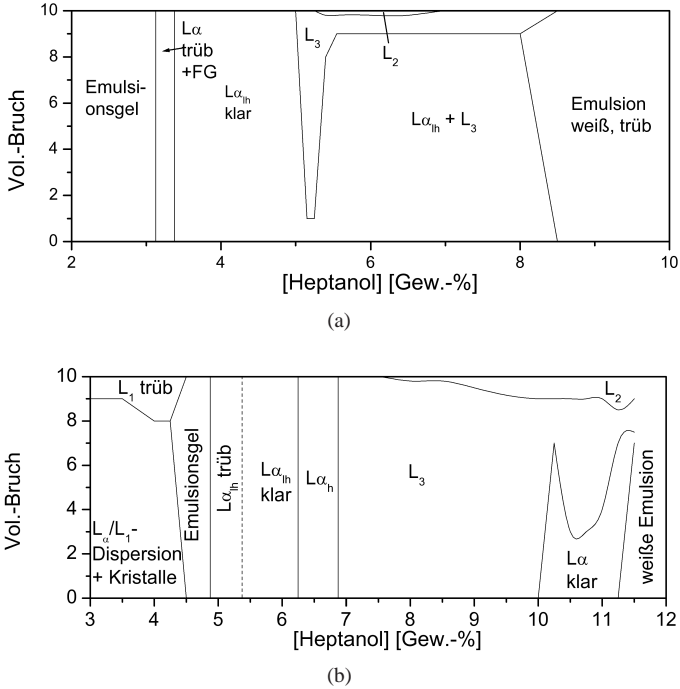


Abbildung 5.40: Phasenvolumenschnitte bei 25°C und

- (a):** [CDS] = 4%. Messgenauigkeit auf der Abszisse: 0,125-0,5 Gew.-%. Beginn der Ausprägung einer L_{3h} - (Schwamm-) Phase. **FG:** Fließgrenze.
- (b):** [CDS] = 6%. Messgenauigkeit auf der Abszisse: 0,125-0,5 Gew.-%. Die L_{3h} -Phase ist voll ausgeprägt und existiert einphasig.

de Lösung.

Anders liegen die Verhältnisse bei 6% CDS: Hier kommt es zur Bildung eines L_3 -Einphasengebiets. Das Zweiphasengebiet L_α/L_3 , das nach der Phasenregel gefordert ist, war im Rahmen der Messgenauigkeit (0,125% CDS) nicht auszumachen. Dieses Verhalten beim Übergang $L_\alpha \rightarrow L_3$ ist bereits an anderen Systemen beobachtet worden und weist auf einen nahezu kritischen Übergang $L_\alpha \rightarrow L_3$ mit sehr ähnlichen Strukturelementen in beiden Phasen hin. Bei weiterer Alkoholzugabe kommt zur L_3 - die L_2 -Phase hinzu, die das überschüssige Cotensid aufnimmt. Auch hier hat dies wieder zur Folge, dass der L_3 -Phase Alkohol entzogen wird, wodurch ein Teil wieder zur L_α -Phase wird; es bildet sich also das Dreiphasengebiet $L_2/L_3/L_\alpha$. Nach der Phasenregel liegen im Dreiphasengebiet des ternären Systems die Konzentrationen der einzelnen Phasen fest, ihr Volumenbruch sollte linear mit der Konzentrationsänderung skalieren. Dies tritt hier jedoch nicht auf und liegt darin begründet, dass L_3 und L_α nur eine geringe Entmischungstendenz zeigen.

Bei noch höheren Konzentrationen an Heptanol kommt es sowohl bei 4% als auch bei 6% CDS zur Ausbildung einer undurchsichtigen, viskosen, weißen Emulsion, in der lamellare Strukturen in einer L_2 -Volumenphase vorliegen.

Erhöht man den Tensidgehalt der Lösung über 6% hinaus, so gerät man in einen Bereich, in dem die L_α -Phase nicht mehr einphasig vorliegt. Es handelt sich hierbei um eine Quellungslücke, einphasige lamellare Phasengebiete finden sich erst bei CDS-Konzentrationen um 20% wieder.^{38,39} Die Natur dieser Quellungslücke wurde in Kap. 5.2 näher untersucht und besprochen.

5.3.1.3 CDS/Oktanol/Wasser

Ein sehr regelmäßiges Phasenverhalten weist wiederum das CDS/Oktanol-System auf. Es ist für Tensidkonzentrationen unter 2% in Abb. 5.41 aufgetragen. Dieses Diagramm wurde erstellt aus sechs Phasenvolumenschnitten, bei denen Phasen mit 2% Tensid und verschiedenem Oktanolgehalt verdünnt wurden, weshalb wieder die Auftragung [Oktanol]/[CDS] gegen [CDS] gewählt wurde, sowie einem Phasenvolumenschnitt bei konstant 2% CDS.

Bei niedrigen Tensidkonzentrationen liegt eine L_1 -Phase vor, die wie schon im CDS/Heptanol-System im gesamten untersuchten Messbereich

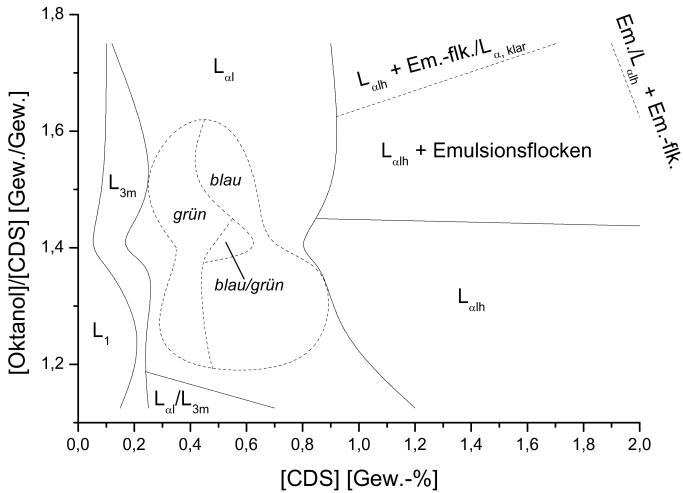


Abbildung 5.41: Partielles Phasendiagramm eines Gemisches aus CDS, Oktanol und Wasser bei 25°C. Die Abszisse bezeichnet die CDS-Konzentration in Gewichtsprozent, die Ordinate das Gewichtsverhältnis von Oktanol und CDS. Der auf 100% fehlende Anteil ist Wasser.

Em.: Emulsion

Em.-flk.: Emulsionsflocken

ohne Ausfällung von Kristallen in eine L_{3m} -Form übergeht. Abgesehen von einem kleinen Bereich mit Cotensid/Tensid-Verhältnissen von unter 1,2 geht diese Form ohne zweiphasige Auftrennung direkt in die $L_{\alpha 1}$ -Phase über. Unterhalb von $[\text{Cotensid}]/[\text{Tensid}] = 1,2$ vollzieht sich jedoch eine solche zweiphasige Trennung. Dies bedeutet, dass in der zugrundeliegenden L_1 -Phase eine zweiphasige kolloidale Dispersion lamellarer Fragmente enthalten ist.

Weiterhin ist in allen bisher untersuchten Phasendiagrammen aufgefallen, dass die L_{3m} -Form über einen weiten Konzentrationsbereich ohne erkennbares Zweiphasengebiet sowohl durch Verdünnung aus der $L_{\alpha 1}$ - als auch durch Konzentrationserhöhung aus der L_1 -Phase zugänglich ist. Die Phasenregel verbietet einen solchen Übergang. Auch diese Beobachtung bestärkt die These, dass die L_{3m} -Form für sich genommen keine eigentliche eigene Phase darstellt, sondern dass sie ein Sonderfall des von der Phasenregel geforderten Zweiphasengebietes $L_{\alpha}(\text{gequollen})/L_1$ ist, der kinetisch hoch stabilisiert und genügend feinverteilt ist, um die Lösung nicht als trübe Dispersion erscheinen zu lassen.

Bei Cotensid-Tensid-Verhältnissen von unter 1,45 geht die $L_{\alpha 1}$ -Phase in die $L_{\alpha lh}$ -Phase über; sie verzäht sich und wird trüber. Diese $L_{\alpha lh}$ -Phase ist der letzte Ausläufer des von höheren Konzentrationen herunterreichenden L_{α} -Einphasengebietes und ist nur bis zum kritischen Cotensid-Tensid-Verhältnis von 1,45 existent. Die $L_{\alpha 1}$ -Phase hingegen hat einen weit größeren Existenzbereich zu höheren Cotensidkonzentrationen hin, nämlich bis über $1,75 \cdot [\text{Tensid}]$. Diese Beobachtung ist mit Phasendiagrammen aller untersuchten Systeme konsistent und erklärt, warum schillernde $L_{\alpha 1}$ -Phasen häufig durch Verdünnung von L_{3h} -Phasen oder Zweiphasengebieten mit höherer Cotensidkonzentration als der $L_{\alpha lh}$ bzw. $L_{\alpha h}$ -Phase erhalten werden können.

Bei höheren Cotensidgehalten beginnt sich die L_{α} -Phase nach dem Übergang $L_{\alpha 1} \rightarrow L_{\alpha lh}$ mit Emulsionsflocken einzutrüben, die sich bei sehr hoher Cotensidkonzentration zunächst am oberen Rand des Probenraumes ansammeln. Wegen der niedrigen Dichte dieser Flöckchen ist anzunehmen, dass es sich um eine cotensidreiche Phase wie L_2 handelt; eine genauere Untersuchung dieser Proben fand jedoch nicht statt. Erhöht man die Tensidkonzentration, so geht diese mit Flocken durchsetzte $L_{\alpha lh}$ -Phase von oben her in eine weiße Emulsion über.

Eingebettet in das $L_{\alpha 1}$ -Einphasengebiet findet sich ein birnenförmiger

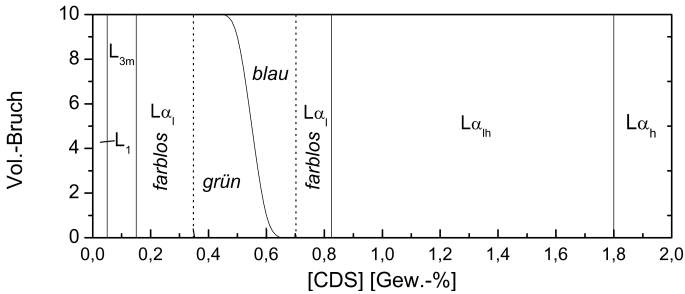


Abbildung 5.42: Phasenvolumenschnitt bei 25°C und [Oktanol]/[CDS]=1,4%. Messgenauigkeit auf der Abszisse: 0,05-0,2 Gew.-%. Auffällig ist der Übergang zwischen grüner und blauer Schillerphase. In diesem Phasenvolumenschnitt wurde als einzigem bei hohem CDS-Gehalt eine L_{α_h} -Phase beobachtet. Es könnte sich dabei um ein Artefakt (Beobachtungsfehler, nicht hinreichende Standzeit der Probe) handeln.

Bereich im Phasendiagramm, in dem Schillerphasen gefunden werden. Dieser Bereich ist sehr ausgedehnt: bei einer Abschätzung mit $D = 2$ nm und $n = 1,333$ würde man einen Wellenlängenbereich von 230-706 nm erwarten. Beobachtet werden jedoch nur die Farben blau und grün, also 420-570 nm. Die Diskrepanz ist jedoch mit Variationen in der Lamellendicke zu erklären.

Dafür spricht im Besonderen, dass im Zentrum des lamellaren Bereichs ein Gebiet vorliegt, in dem unten eine grün-, oben jedoch eine blauschillernde Phase vorliegt; es koexistieren damit zwei verschiedene Lamellenabstände. Das genaue Verhalten dieser Koexistenz veranschaulicht der Phasenvolumenschnitt in Abb. 5.42.

Es ist ohne weiteres vorstellbar, dass die beiden lamellaren Phasen nicht nur unterschiedliche Lamellenabstände, sondern auch -dicken aufweisen, nämlich dass die Doppelschichten in der grünschillernden Phase dünner ausgeprägt sind als in der blauschillernden, was die Differenz zwischen beobachteten und erwarteten interlamellaren Abständen erklärt.

Ebenfalls von Interesse ist, dass bei einigen Proben dieses Systems sofort nach dem Ansetzen die Ausbildung einer Schillerphase beobachtet wird, die viel langwelligeres Licht streut, als man wegen ihrer Konzentra-

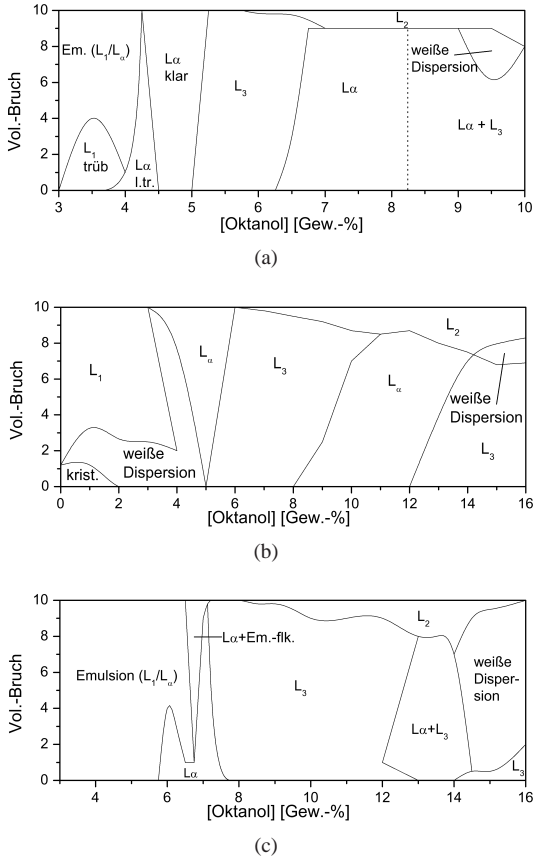


Abbildung 5.43: Phasenvolumenschnitte bei 25°C und

- (a) [CDS] = 4,0%. Die L_α -Phase ist noch voll ausgeprägt. L_α und L_3 vermischen sich zu einer klaren Lösung.
- (b) [CDS] = 5,0%. Die L_α -Phase ist nur noch am Punkt [Oktanol] = 5% einphasig. Entspricht Abb. 5.3.
- (c) [CDS] = 6,0%. Das L_α -Einphasengebiet ist vollständig verschwunden. Auch hier durchmischen sich L_α und L_3 .

In allen drei Schnitten beobachtet man die Rückbildung von L_α aus L_3 bei Hinzukommen der L_2 -Phase. Messgenauigkeit auf der Abszisse: 0,25-1,0 Gew.-%.

tion erwarten würde. So wurde z.B. bei 0,571% CDS und 0,749-0,806% Oktanol gefunden, dass diese Probe anfangs stark rosa schillert. Dieser Effekt verschwindet binnen weniger als einer Minute wieder. Die genauen Konzentrationen können sich je nach Qualität und Reinheit des eingesetzten CDS leicht verschieben. Man erwartet jedoch ein λ_{max} um 350 nm, was nur ein schwach violettes Schillern hervorrufen sollte. Der beobachtete Farbton rosa läge ungefähr bei der doppelten Wellenlänge. Nach längerer Standzeit zeigen die Proben dann ein λ_{max} , wie man es aus dem Volumenbruch erwarten würde. Dispergiert man die Proben mit Hilfe eines Vortex-Rüttlers neu, so bildet sich das transiente Farbspiel zurück. Dieser Zyklus Dispergierung → farbloses System → Bildung der Farbe → Verschwinden der Farbe kann in geeigneten Proben beliebig oft durchlaufen werden.

Bei höheren Konzentrationen an Tensid tritt auch in diesem System eine Quellungslücke der lamellaren Phase auf. So beobachtet man die einphasige Existenz der lamellaren Phase nur bis 5,2% Tensid. Die Phasenvolumenschnitte in Abb. 5.43 illustrieren dies.

Ist bei 4% CDS noch eine voll ausgeprägte L_α -Phase vorhanden, so zieht sie sich bereits bei 5% CDS auf eine einzige Cotensidkonzentration von 5% zurück und verschwindet bei 6% Tensid schließlich ganz. Eine weitere Auffälligkeit ist die bereits bei den vorher beschriebenen Systemen aufgetretene Rückumwandlung der L_3 - in eine L_α -Phase beim Hinzutreten der L_2 -Phase.

Verhalten bei Scherung Das Verhalten bei starker Scherung wurde an diesem System unter reproduzierbaren Bedingungen näher untersucht. Hierzu wurden die Proben in den gleichen Gläsern, in denen sie durch Verdünnung und Homogenisierung hergestellt wurden, mit einem Vortex-Rüttler Typ Ika MSA Minishaker bei höchster Stufe etwa 10 Sekunden behandelt. Nach etwa 10 Sekunden bis einer halben Minute im Ruhezustand waren die Farben wieder vorhanden, wenn die Gläser mit einem Innendurchmesser von 11,5 mm und einer Länge von 8,0 cm 5 cm hoch mit der Probe gefüllt waren. Mit Reagenzgläsern doppelter Länge bzw. signifikant verringert oder erhöhter Probenmenge war es nicht möglich, die Farben wieder zu erzeugen. Dies gilt auch für die Farbestehung unmittelbar nach Verdünnung und nachfolgender Vortexhomogenisierung und für alle untersuchten Systeme. Der Grund für dieses unerwartete Verhal-

ten liegt an den Strömungsbedingungen während der Vortex-Behandlung. Bei sehr hoher Füllmenge wird keine starke Scherung erreicht. Bei geringer Füllmenge oder bei langen Gläsern werden starke Turbulenzen beobachtet. Die Flüssigkeit wird zwischen den Wänden des Reagenzglases hin- und hergeschleudert und mit Luft vermischt. Bei optimaler Füllmenge ändert sich das Strömungsverhalten tiefgreifend: die ungeordneten Turbulenzen sind völlig verschwunden. Die Flüssigkeit zeigt eine stationäre Scherstruktur, die aussieht wie tanzende Wellen. Ähnliche Effekte sind als „Taylor-Ringe“ bekannt.^{116–118} Diese Scherstrukturen sind notwendig, damit die transienten Phasen mit den bunten Farben im Ruhezustand wieder gebildet werden können. Der Prozess ist reversibel. Nach dem Verschwinden können die Farben mehrfach neu erzeugt werden. Allerdings darf die Vortex-Behandlung nicht zu lange andauern, da dann trübere Phasen entstehen, die keine Farbeffekte mehr ausbilden. Es ist zu schließen, dass unturbulente Strömungen zur Ausbildung der transienten Struktur notwendig sind.

Leitfähigkeit unter Scherung Die Strukturänderung unter Scherung sollte auch die Leitfähigkeit des Systems beeinflussen. Deshalb wurde mit einer in das Probenglas genau passenden Tetracon-Elektrode das Verhalten der Leitfähigkeit während und nach der Vortex-Behandlung gemessen. Alle Proben zeigen dabei das in Abb. 5.44 exemplarisch gezeigte Verhalten. Die zeitliche Auflösung der Messanordnung war 5 Sekunden. Die geringe Leitfähigkeit der geordneten lamellaren Phase steigt sofort mit dem Einschalten des Rüttlers um mehr als Faktor 4 auf maximale Werte an. Nach dem Abschalten des Rüttlers erfolgt erst eine schnelle Abnahme der Leitfähigkeit, der ein langsamer exponentieller Rückgang auf den ursprünglichen geringen Wert folgt. Die langsamen Relaxationszeiten sind deutlich länger als die Zeit, bis der Farbeffekt verschwindet. Allerdings können Farbentwicklungen in den Gläsern mit der Elektrode nicht gesehen werden. Die Messungen sind beliebig oft reproduzierbar.

5.3.1.4 CDS/Nonanol/Wasser

Das Phasenverhalten des CDS/Nonanol-Systems weicht in wesentlichen Punkten von denen mit kürzerkettigen Alkoholen ab. Es wurde hier nur in einem relativ engen [Cotensid]/[Tensid]-Bereich untersucht; das erhaltene

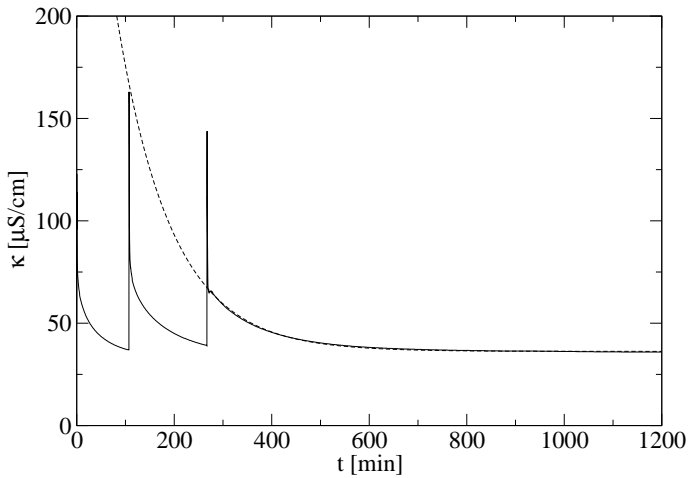


Abbildung 5.44: Relaxation der Leitfähigkeit eines Gemisches aus 0,600% CDS, 0,825% Oktanol und Wasser bei 21°C nach Scherung. **Gestrichelte Linie:** Anpassung der Funktion $A \cdot e^{-t/\tau} + \kappa_0$. **Relaxationszeiten:** *Versuch 1:* 23 min, *Versuch 2:* 49 min, *Versuch 3:* 112 min.

tem über ein Zweiphasengebiet, in dem die grüne Phase (oben) und die blaue Phase (unten) koexistieren. Die Phasenlage entspricht den Erwartungen: da die grüne Phase die wasserreichere sein muss, weist sie eine höhere Dichte auf und kommt dementsprechend unten zu liegen. Zwei getrennte Schillerphasen bei gleicher Tensid-, aber unterschiedlicher Cotensidkonzentration sind bereits bekannt.^{45,56} Bemerkenswert ist der zweiphasige Koexistenzübergang ohne Trennung durch einen nichtschillernen $L_{\alpha lh}$ -Bereich. Mit steigender Tensidkonzentration verschiebt sich das Verhältnis ihrer Volumenbrüche zugunsten der blauen Phase, die schließlich einphasig vorliegt und den Strukturübergang zu $L_{\alpha lh}$ vollzieht.

Die Volumenbrüche des organischen Materials in der einphasigen Schillerphase rangieren zwischen 0,0092 und 0,0175. Dies entspricht Wellenlängen von 305 bis 580 nm, was mit der Beobachtung blauer und grüner Schillerphasen konsistent ist.

Die $L_{\alpha 1}$ -Phase geht bei Erhöhung des Tensidgehaltes in die $L_{\alpha lh}$ -Phase über, welche bei hohen Cotensidkonzentrationen Emulsionsflocken enthält, die wahrscheinlich analog zum Oktanolsystem Beimengungen von L_2 darstellen.

5.3.1.5 CDS/Dekanol/Wasser

Ein hochkomplexes Phasenverhalten in einem sehr engen Bereich zeigen Gemische von CDS, Dekanol und Wasser. Die Phasenfolge wurde sehr eingehend untersucht; das in Abb. 5.46 gezeigte Phasendiagramm besteht aus 14 Verdünnungsschnitten, ausgehend von Gemischen von 2% CDS mit verschiedenen Mengen an Dekanol.

Der Phasenvolumenschnitt in Abb. 5.47 zeigt die Phasenfolge bei 2% CDS. Von einer CDS-Konzentration von 3,5%, dem Beginn der Quellungslücke, herunter reicht ein L_{α} -Einphasenkanal bei Dekanol-CDS-Verhältnissen zwischen 1,70 und 1,85, dessen hochverdünntester Ausläufer in Abb. 5.46 noch zu sehen ist. Diese Phasen sind im Zentrum des Einphasengebietes klar, zu den Rändern hin trüber. Eine vollständig klare Phase wird nur bei einer Dekanolkonzentration von $3,612 \pm 0,002\%$ (Dekanol/CDS-Verhältnis 1,806) erhalten. Bei 25 °C tritt in diesem System kein weiteres Einphasengebiet auf, insbesondere gibt es keine Hinweise auf eine L_3 -Phase. Diese existiert als isotrope, strömungsdoppelbrechende Phase erst bei 65 °C bei CDS-Konzentrationen zwischen 3,0 und 3,5% und einem Dekanol-CDS-Verhältnis von ca. 1,16.

Tabelle 5.4: Abhängigkeit der Schillerfarbe von der CDS-Konzentration im System CDS/Dekanol/Wasser bei 25°C.

Schillerfarbe	[CDS] [Gew.-%]
schwach grün	< 0,39
olivgrün	0,39-0,41
intensives Smaragdgrün	0,41-0,45
blaugrün	0,45-0,455
blau	> 0,455

In der hochverdünnten lamellaren Phase treten Schillerphänomene auf (s. Abb. 5.46). Es existieren drei getrennte Regionen, in denen Schillerphasen erhalten werden, die auch nach mehreren Monaten Standzeit durch eine nichtschillernde L_α -Phase getrennt bleiben. Diese finden sich bei [Cotensid]/[Tensid]-Verhältnissen von 1,792, 1,805, 1,817, jeweils bei Tensidkonzentrationen um 0,5-0,6%.

Der Übergang von der L_1 - zur L_α -Phase vollzieht sich über das Zweiphasengebiet L_α/L_1 , welches bei niedrigem Dekanolgehalt über die Auftrennung L_{3m}/L_1 erreicht wird. Aus der L_{3m} -Dispersion scheidet sich dann die L_α -Phase über $L_1/L_{3m}/L_\alpha$ ab. Die L_α -Phase beginnt dabei immer mehr zu schillern. Die Schillerphase bei niedrigem Alkoholgehalt zeigt jedoch nur schwache Interferenz. Sie geht bei weiter ansteigender Konzentration über ein Zweiphasengebiet in eine isotrope, trübe Dispersion über, deren Charakter nicht näher bestimmt wurde.

Das zweite Schillerphasengebiet bei einem Dekanol-CDS-Verhältnis von ungefähr 1,805 enthält stark farbige Phasen. Erhöht man die Tensidkonzentration bei gleichem Cotensid/Tensid-Verhältnis, so ist die schillernde L_α -Phase bei Dekanol/CDS-Verhältnissen von 1,806 von Anfang an voll ausgeprägt, es kommt nicht zu einer Phasentrennung zwischen einer schillernden und einer nichtschillernden lamellaren Phase; die Schillerphase existiert im Gleichgewicht mit der L_1 -Phase und geht sodann ins L_α -Einphasengebiet über. Im Gegensatz dazu wird bei einem Dekanol/CDS-Verhältnis von 1,801 eine Koexistenz einer schillernden und nichtschillernden L_α -Phase beobachtet, die sich aus dem Zweiphasengebiet L_α/L_1 heraus bildet, wobei zunächst die L_1 -Phase verschwindet und anschließend die nichtschillernde verdünnte L_α -Phase. Diese existiert bei $m_{\text{Dek}}/m_{\text{CDS}}=1,803$ als Einphasengebiet. Die Abhängigkeit der Schillerfarbe

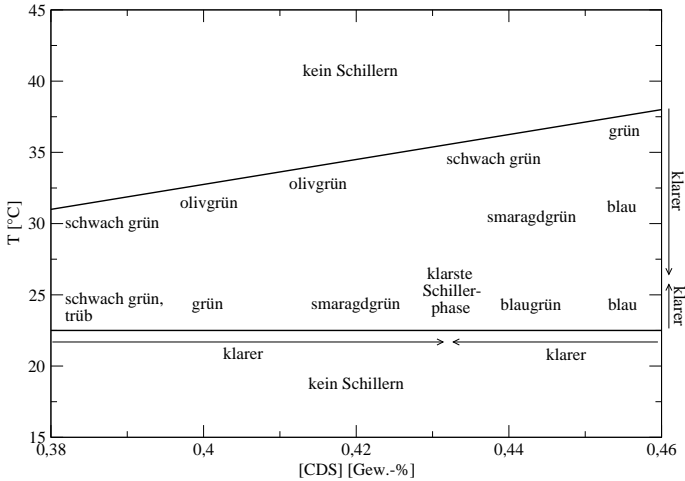


Abbildung 5.48: Temperaturabhängigkeit der Farben der Schillerphasen im Dekanol/CDS/Wasser-System bei einem Dekanol/CDS-Verhältnis von 1,805.

von der CDS-Konzentration in diesem mittleren Schillerphasengebiet ist in Tab. 5.4 zusammengestellt.

Die Schillerphasen bei hohem Alkoholgehalt sind wieder nur schwach gefärbt und bilden sich aus dem L_{α}/L_1 -Zweiphasengebiet, indem die L_{α} -Phase zunächst eine schillernde lamellare Phase abspaltet und anschließend die L_1 -Phase verschwindet.

Bei Erhöhung der Tensidkonzentration bei konstantem Cotensid/Tensid-Verhältnis gehen diese Phasen zunächst ohne wahrnehmbare Phasentrennung in eine nichtschillernde L_{α} -Phase über, welche bei weiter erhöhter Konzentration einen Niederschlag von kristallinem CDS abscheidet.

Die Schillerphasen dieses Systems sind stark temperaturabhängig. Abb. 5.48 zeigt das Verhalten der Phasen bei Temperaturänderung. Es fällt dabei auf, dass diese Phasen nur in einem schmalen Temperaturfenster von ca 8 °C beständig sind. Blaue Schillerphasen werden zudem nur bei niedrigen Temperaturen gebildet, am oberen Rand des Temperaturfensters bleiben die Phasen auch bei hohen CDS-Konzentrationen grün. Das Temperaturoptimum für die Bildung dieser Phasen liegt bei 26,5 °C, das Tensid-

Tabelle 5.5: Kinetik der Rückbildung einer Schillerphase aus 0,5000% CDS, 0,90175% Dekanol und Wasser nach Zerstörung durch Abkühlung auf 17 °C bzw. Erhitzen auf 65 °C und anschließender Lagerung im Wasserbad bei 25 °C.

Zeit	17 °C bei t = 0
3 Stunden	trüb, niederviskos
1 Tag	sehr trüb, doppelbrechend
2 Tage	sehr trüb, doppelbrechend
3 Tage	sehr trüb, doppelbrechend
6 Tage	sehr trüb, schwach schillernd
1 Monat	trüb, schwach schillernd
Zeit	65 °C bei t = 0
3 Stunden	trüb, niederviskos
1 Tag	schwach trüb, hochviskos
2 Tage	schwach trüb, hochviskos, schwach schillernd
3 Tage	schwach trüb, hochviskos, schwach schillernd
6 Tage	schwach trüb, niederviskos, stark schillernd
1 Monat	fast klar, niederviskos, stark schillernd

gehalts-Optimum bei 0,432%.

Die Kinetik der Rückbildung einer schillernden lamellaren Phase nach einem Temperaturschock ist zudem extrem verzögert. Tab. 5.5 beschreibt den zeitlichen Verlauf bei einem Kälte- und Hitzeschock.

Auch ist die Ausbildung der Schillerphase im CDS-Dekanol-System hochgradig empfindlich gegenüber Verunreinigungen durch Elektrolyt. Selbst geringfügige Rückstände von SDS bzw. Natrium- oder Calciumchlorid unterbinden sie. Daher wurde die Ausbildung dieser Phase als experimentelles Kriterium für die Reinheit bei der Herstellung des CDS verwandt.

Der Existenzbereich der schillernden L_{α} -Phase erstreckt sich über Volumenbrüche von 0,0127 bis 0,02539. Bei einer Lamellendicke von 2 nm entspräche dies Streuwellenlängen zwischen 418 und 210 nm. Dies würde vom Violetten ins Ultraviolette reichen. Beobachtet wird jedoch ein Farbspektrum von grün nach blau, d.h. ca. 550 bis 450 nm. Da durch den sehr langkettigen Alkohol vermutlich sehr dicke Lamellen vorliegen, ist diese Verschiebung zu erklären.

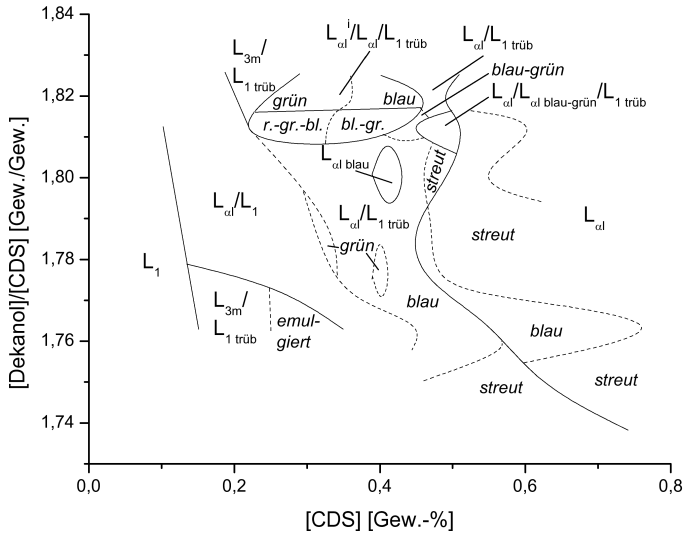


Abbildung 5.49: Partielles Phasendiagramm eines Gemisches aus CDS, Dekanol, 0,1 mM (0,00058%) NaCl und Wasser bei 25 °C. Die Abszisse bezeichnet die CDS-Konzentration in Gewichtsprozent, die Ordinate das Gewichtsverhältnis von Dekanol und CDS. Der auf 100% fehlende Anteil ist Wasser. L_{α}^i bezeichnet die schillernde lamellare Phase. **r.**: rot, **gr.**: grün, **bl.**: blau.

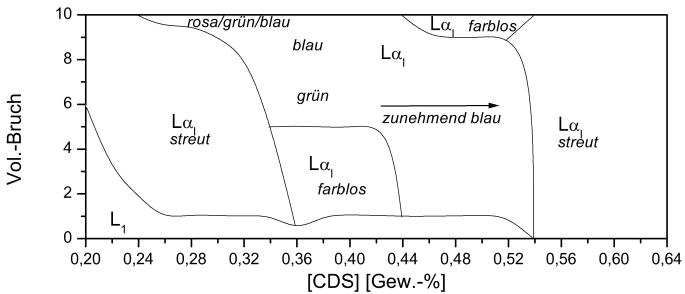


Abbildung 5.50: Phasenvolumenschnitt bei 25 °C und $[Dekanol]/[CDS]=1,8125\%$ und $[NaCl]=0,1\text{ mM}$. Messgenauigkeit auf der Abszisse: 0,02 Gew.-%.

Das Verhalten im quaternären System mit NaCl: Die Anwesenheit von bereits 0,1 mM NaCl verschiebt die Phasenlage im System vollständig, wie es der Vergleich von Abb. 5.46 mit Abb. 5.49 zeigt. Hervorzuheben ist die Tatsache, dass auch im salzhaltigen System noch gut schillernde Phasen gefunden werden, allerdings bei verschobenen Konzentrationen. Der Übergang von der L_1 - zur L_α -Phase vollzieht sich über das Zweiphasengebiet L_α/L_1 , dem bei niedrigen Cotensidkonzentrationen ein Zweiphasengebiet L_{3m}/L_1 vorgelagert ist, das jedoch im Vergleich zum ternären System zu niedrigerem Cotensidgehalt hin verschoben ist. Die L_{3m} -Phase geht im Anschluss nahtlos in die $L_{\alpha 1}$ -Phase über.

Das Zweiphasengebiet L_α/L_1 ist sehr ausgedehnt, und vielfach finden sich darin schillernde L_α -Phasen, deren Farbe von grün nach blau changiert. Bei hohem Cotensidgehalt jedoch geschieht der Übergang vom L_α/L_1 -Zweiphasengebiet auf andere Weise: die L_α -Phase geht über eine L_3 -Form in zwei unterschiedliche koexistierende lamellare Phasen über. Die obere dieser Phasen schillert. Bei extrem niedrigem Tensidgehalt interferiert diese Phase zunächst unten rot, nach oben geht die Farbe ins Grün-Blaue über. Mit zunehmendem Tensidanteil beobachtet man den erwarteten Übergang der Farbe nach blau. In einem Phasenvolumenschnitt kommt es auch zu einer Umkehrung der Phasenlage: Bei zunehmender Konzentration gewinnt die Schillerphase an Dichte und sinkt unter die nichtschillernde L_α -Phase ab. Aufgrund der Enge dieses Gebietes wurde es nicht gesondert ins Phasendiagramm eingezeichnet. Diesen Übergang verdeutlicht der Phasenvolumenschnitt in Abb. 5.50.

Innerhalb des L_α/L_1 -Zweiphasengebietes findet sich in einem engen Konzentrationsbereich eines der beiden Einphasengebiete der schillernden L_α -Phase bei $[CDS] \approx 0,42\%$ und $[Dekanol]/[CDS] \approx 1,80$. Bei dieser Salzkonzentration ist das die maximal gequollene L_α -Phase, die von dem Rest des L_α -Einphasengebietes isoliert ist.

Innerhalb des großen $L_{\alpha 1}$ -Einphasengebietes findet sich ein weiterer Bereich, in dem die Phase durchgängig einen Schillereffekt zeigt. Dieser liegt im Vergleich zum System ohne Elektrolytzusatz stark zu niedrigeren Cotensidkonzentration verschoben ($[Dekanol]/[CDS] \approx 1,76$ gegenüber 1,785). Auffällig ist auch hier wieder die hohe Tensidkonzentration von ca. 0,6%-0,75%, die zur Ausbildung dieser Phase vonnöten ist und die auf sehr dicke Lamellen hindeutet, wie sie mit langkettigen Alkoholen erwartet werden. Bei weiter zunehmender Tensidkonzentration verliert die

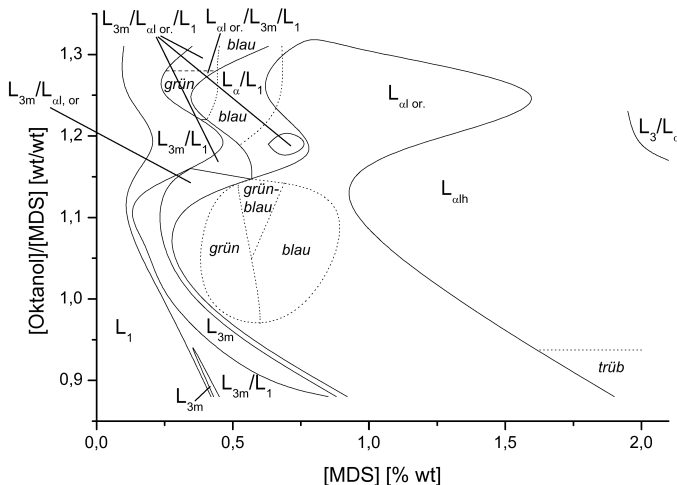


Abbildung 5.51: Partielles Phasendiagramm eines Gemisches aus MDS, Oktanol und Wasser bei 25°C. Die Abszisse bezeichnet die MDS-Konzentration in Gewichtsprozent, die Ordinate das Gewichtsverhältnis von Oktanol und MDS. Der auf 100% fehlende Anteil ist Wasser.

Phase ihr Schillern und geht in die ungefärbte $L_{\alpha 1}$ -Phase über.

5.3.2 MDS-Systeme

Da in vielen CDS/Alkohol/Wasser-Systemen Schillerphasen gefunden wurden, lag es nahe, auch das System mit Magnesiumdodecylsulfat (MDS) zu untersuchen. Das Magnesiumion ist stärker hydratisiert als das Calciumion und besitzt deshalb eine geringere COULOMBwirkung. Das System kann daher als ein Bindeglied zwischen dem Calciumsystem, das sich wegen der starken Gegenionenkondensation nahezu wie ein nichtionisches System verhält, und dem voll ionischen SDS-System dienen.

5.3.2.1 MDS/Oktanol/Wasser bzw. MDS/Heptanol/Wasser

Das Verhalten mit Oktanol: Das System MDS/Oktanol/Wasser wurde mit fünf Verdünnungsschnitten bei variiertem [Oktanol]/[MDS]-Verhältnis

sowie einem Schnitt bei $[MDS] = 2\%$ untersucht. Abb. 5.51 zeigt das resultierende Phasendiagramm.

Der Übergang von der L_1 - zur $L_{\alpha 1}$ -Phase vollzieht sich durchwegs über eine L_{3m} -Form, die bei niedrigen Cotensid-Tensid-Verhältnissen ($< 1,15$) in zwei schmalen, langgezogenen Bereichen als „Einphasengebiet“ existiert. Der Übergang von L_{3m} zu L_{α} vollzieht sich auf sehr variable Weise, abhängig vom Cotensid-Tensid-Verhältnis: Im Bereich des L_{3m} -Einphasengebietes beobachtet man die Phasenfolge $L_1 \rightarrow L_{3m}/L_1 \rightarrow L_{3m} \rightarrow L_{3m}/L_{\alpha 1} \rightarrow L_{\alpha 1}$ bzw. $L_1 \rightarrow L_{3m}/L_1 \rightarrow L_{3m} \rightarrow L_{3m}/L_1 \rightarrow L_{3m} \rightarrow L_{3m}/L_{\alpha 1} \rightarrow L_{\alpha 1}$, bei Nichtvorliegen einer homogen wirkenden L_{3m} -Form spaltet sich jedoch aus der L_{3m} -Form des Gebietes L_{3m}/L_1 zunächst teilweise eine L_{α} -Phase ab, welche bei hohen und niedrigen Cotensid-Tensid-Verhältnissen unter, bei mittleren um 1,26 über der L_{3m} -Phase zu liegen kommt; es bildet sich also ein Dreiphasengebiet. Jedoch ist dieses Dreiphasengebiet in keiner Weise als Dreieck im Phasendiagramm zu sehen. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, dass es sich bei der L_{3m} -Phase nicht um eine echte Phase, sondern vielmehr um eine stabile Dispersion von L_{α} in L_1 handelt. In diesem Gebiet tritt auch erstmals ein Schillern in der $L_{\alpha 1}$ -Phase auf. Bei weiterer Konzentrationserhöhung verschwindet die L_{3m} -Phase und es bildet sich das Zweiphasengebiet L_{α}/L_1 aus, welches anschließend in die einphasige $L_{\alpha 1}$ -Phase übergeht.

Sowohl im Ein- als auch in den Mehrphasengebieten weisen alle $L_{\alpha 1}$ -Phasen dieses Systems eine starke Wandorientierung auf; es herrscht eine Fernordnung im System. Die $L_{\alpha 1}$ -Phase besitzt ihr Quellungsoptimum bei Cotensid-Tensid-Verhältnissen um 1,06, wo sie bis zu Tensidkonzentrationen von ca. 0,3% quillt. In diesem Bereich bilden sich einphasige Schillerphasen bei Tensidkonzentration von ca. 0,45 bis 0,9% aus, deren Farbe sich mit zunehmender Konzentration von grün nach blau verändert. Insbesondere fällt auf, dass die Schillerphasen in diesem System nach kurzer Zeit verschwinden und eine trübe lamellare Phase an ihre Stelle tritt. Dieses Verhalten ist äußerst bemerkenswert, da gewöhnlich Schillerphasen bei längerer Standzeit durch Zunahme der Ordnung im System immer ausgeprägter werden. Solche Phasen wurden auch im CDS/Oktanol-System gefunden.

Dies entspräche Volumenbrüchen von 0,011 bis 0,021, eine Lamellendicke von 2 nm vorausgesetzt. Somit sollte Brechung bei Wellenlängen zwischen 507 (blaugrün) und 253 nm (ultraviolett) beobachtet werden.

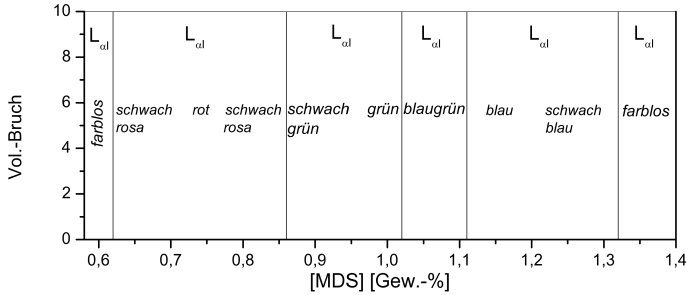
Dies ist jedoch nicht so. Auch ist bei dem verwendeten Alkohol (Oktanol) noch nicht von so dicken Lamellen wie beim Dekanol auszugehen. Phasen dieser Art werden im folgenden u.a. im Kapitel 5.4 genauer untersucht und ihre Natur in Kap. 5.4.5 geklärt werden.

Bei Konzentrationserhöhung unter Beibehaltung der Cotensid/Tensid-Verhältnisses geht zunächst das Schillern der Phasen verloren, danach erhöht sich sprunghaft die Viskosität der Probe und die $L_{\alpha 1}$ -Phase geht in die trübere, steifere $L_{\alpha lh}$ -Phase über, die bei MDS-Konzentrationen um 2,0% beginnt, in die L_{3h} - (Schwamm-) Phase überzugehen.

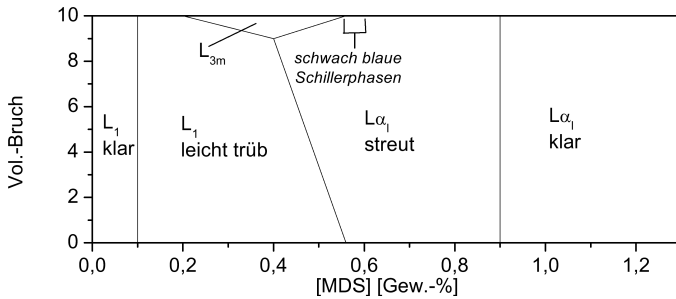
Das Verhalten mit Heptanol: Auch im System MDS/Heptanol/Wasser sind die im vorangegangenen Abschnitt erwähnten ungewöhnlichen Schillerphasen zu beobachten. Abb. 5.52 zeigt Phasenvolumenschnitte bei $[\text{Heptanol}]/[\text{MDS}] = 1,8125$, die das Phasenverhalten des Systems unmittelbar nach dem Ansetzen und acht Tage danach beschreiben. Unmittelbar nach der Probenpräparation werden leuchtend farbige Schillerphasen in einem extrem weiten Tensidkonzentrationsbereich gefunden, von 0,625% bis 1,325% Tensid. Deren Farbe verändert sich mit zunehmender Konzentration von rot über grün nach blau. Nach acht Tagen sind schwach blaue Schillerphasen jedoch nur noch in wenigen Proben um 0,6% MDS nachzuweisen; einem Konzentrationsbereich, der beim ersten Ansetzen der Proben an der Konzentrationsuntergrenze des Bereiches roter Schillerphasen lag. Während der Lagerzeit hat sich somit eine Strukturänderung in der Phase eingestellt, die zu einer Halbierung des BRAGG-Abstandes führte. Durch Kippen und Rückstellen der Probe kann die Farbe mehrmals wiederhergestellt werden, allerdings gelingt die Herstellung der Brillanz immer schlechter. Bei Turbulenz bleiben die Farben verschwunden.

Auch bei diesem System erscheinen die Farben bei viel zu hohen Tensidkonzentrationen für planare Lamellen. Ebenfalls herauszustellen ist das Ergebnis der Abschätzung der interlamellaren Abstände aus dem Volumenbruch bei einer hypothetischen Lamellendicke von 2 nm: Hier ergibt sich für die nach acht Tagen beständigen Schillerphasen ein λ -Bereich von 276 bis 302 nm. Dies liegt bereits im Ultravioletten. Tatsächlich wird jedoch blaues Schillern beobachtet.

Noch viel bemerkenswerter ist jedoch der λ -Wertebereich, bei dem die beim Ansetzen der Proben beobachteten Schillerphasen auftreten; er reicht von 125 bis 266 nm, also völlig abseits der beobachteten Interfe-



(a)



(b)

Abbildung 5.52: Phasenvolumenschnitte bei 25 °C und [Heptanol]/[MDS]=1,8125%

- (a): sofort nach dem Ansetzen und gründlichem Schütteln: Es bilden sich leuchtende Schillerphasen aus, die jedoch nur kurze Zeit beständig bleiben.
- (b): nach acht Tagen Standzeit: Bis auf einen kleinen Bereich von etwa 0,05% Tensid Breite sind keine Schillerphasen mehr erkennbar.

Messgenauigkeit auf der Abszisse: 0,02 bis 0,1 Gew.-%.



Abbildung 5.53: Zeitliche Entwicklung einer Schillerphase mit 0,7% MDS und $[\text{Heptanol}]/[\text{MDS}] = 1,45$ bei $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Zeittakt der Aufnahmen: 30 s.

renzwellenlängen. Dies entspricht ebenfalls dem schon bei CDS/Oktanoll gefundenen Phänomen. Im Unterschied dazu ist hier aber nach den bisherigen Beobachtung keine beliebige Zahl von Wiederholungszyklen möglich. Es ist allerdings an einigen exemplarischen Beispielen gelungen, nach unturbulenter Vortexbehandlung die transienten Farben wiederherzustellen (s. S. 118).

In weiteren Versuchen stellte sich heraus, dass die Strukturumwandlung in der L_{α} -Phase zu schnell erfolgte, als dass man sie mit einem Spektralphotometer beobachten konnte. Ein Dioden-Array-Gerät stand nicht zur Verfügung. Zur Dokumentation wurden die Proben deshalb digital fotografiert. Die Beleuchtung erfolgte, soweit es unter Vermeidung von störenden Reflexen möglich war, mit indirektem Licht aus Sichtrichtung, um die Farbe der Rückstreuung λ_{max} zu detektieren. Die Ergebnisse zeigen die Abb. 5.53 bis 5.58. Man erkennt, dass die Färbung der Schillerphasen in jedem Fall mit der Zeit abnimmt, und zwar um so schneller, je konzentrierter die Phase ist.

Um diese Ergebnisse auch quantitativ auswerten zu können, muss von den im Foto sichtbaren Farben auf die Eigenschaften des UV-*vis*-Spektrums rückgeschlossen werden. Zur Umrechnung der RGB-Tripel der Fotos auf Wellenlängen kam ein Verfahren zum Einsatz, das die reinen Farbtöne wie

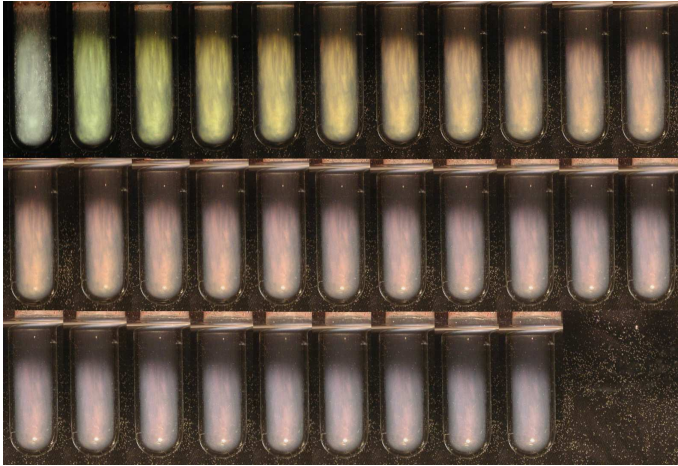


Abbildung 5.54: Zeitliche Entwicklung einer Schillerphase mit 0,8% MDS und $[\text{Heptanol}]/[\text{MDS}] = 1,45$ bei $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Zeittakt der Aufnahmen: 30 s.

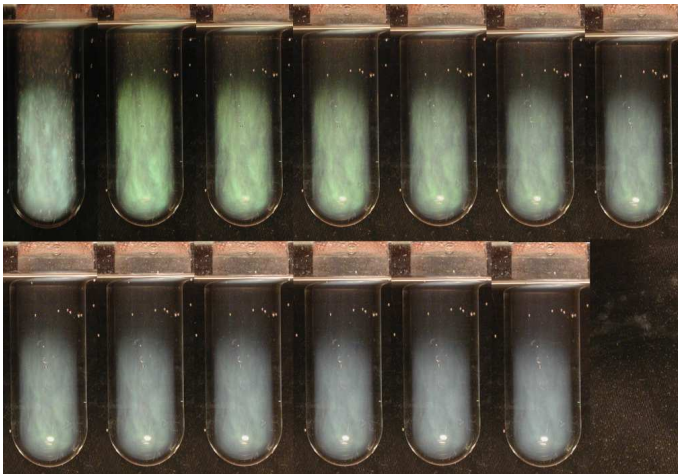


Abbildung 5.55: Zeitliche Entwicklung einer Schillerphase mit 0,9% MDS und $[\text{Heptanol}]/[\text{MDS}] = 1,45$ bei $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Zeittakt der Aufnahmen: 30 s.



Abbildung 5.56: Zeitliche Entwicklung einer Schillerphase mit 1,0% MDS und $[\text{Heptanol}]/[\text{MDS}] = 1,45$ bei $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Zeittakt der Aufnahmen: 30 s.

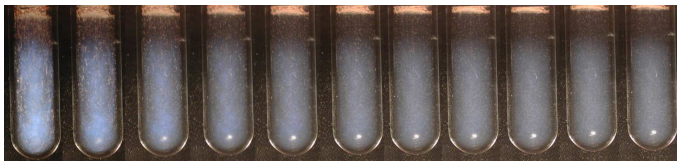


Abbildung 5.57: Zeitliche Entwicklung einer Schillerphase mit 1,1% MDS und $[\text{Heptanol}]/[\text{MDS}] = 1,45$ bei $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Zeittakt der Aufnahmen: 15 s.

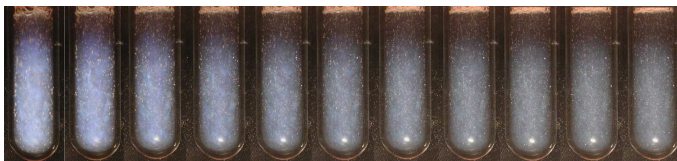


Abbildung 5.58: Zeitliche Entwicklung einer Schillerphase mit 1,2% MDS und $[\text{Heptanol}]/[\text{MDS}] = 1,45$ bei $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Zeittakt der Aufnahmen: 10 s.

Tabelle 5.6: Farbtöne der Farbskala und ihre zugehörigen Wellenlängen

Farbton	RGB-Tripel	λ [nm]
violett	(255, 0, 255)	380
blau	(0, 0, 255)	440
blaugrün	(0, 255, 255)	490
grün	(0, 255, 0)	510
gelb	(255, 255, 0)	580
rot	(255, 0, 0)	645

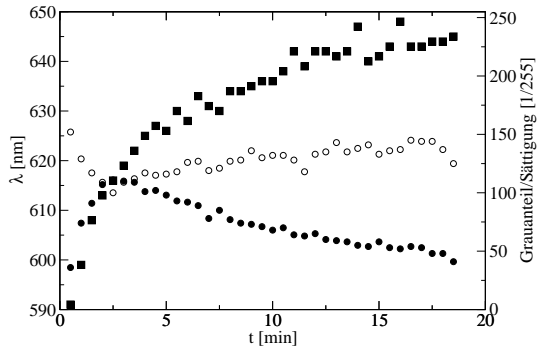


Abbildung 5.59: Zeitabhängigkeit von λ_{max} (gefüllte Quadrate), Grauananteil (hohle Kreise) und Farbsättigung (gefüllte Kreise) für $[MDS] = 0,7\%$, $[Heptanol]/[MDS] = 1,45$ bei $25\text{ }^\circ\text{C}$.

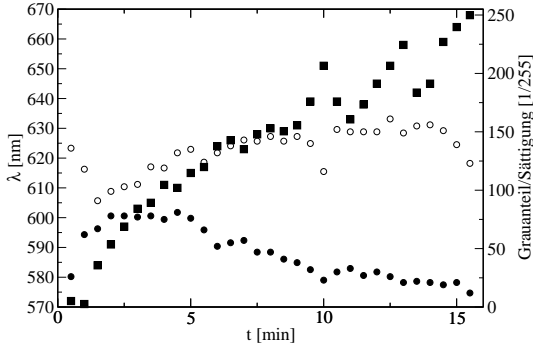


Abbildung 5.60: Zeitabhängigkeit von λ_{max} (gefüllte Quadrate), Grauananteil (hohle Kreise) und Farbsättigung (gefüllte Kreise) für $[MDS] = 0,8\%$, $[Heptanol]/[MDS] = 1,45$ bei $25\text{ }^\circ\text{C}$.

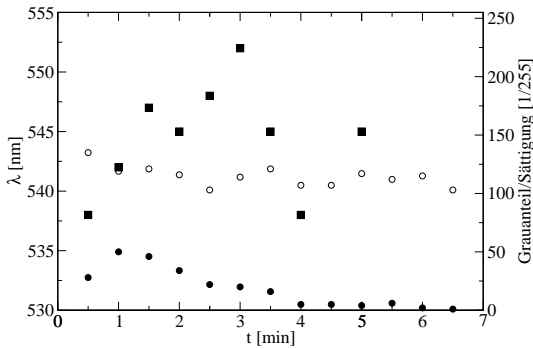


Abbildung 5.61: Zeitabhängigkeit von λ_{max} (gefüllte Quadrate), Grauananteil (hohle Kreise) und Farbsättigung (gefüllte Kreise) für $[MDS] = 0,9\%$, $[Heptanol]/[MDS] = 1,45$ bei $25\text{ }^\circ\text{C}$.

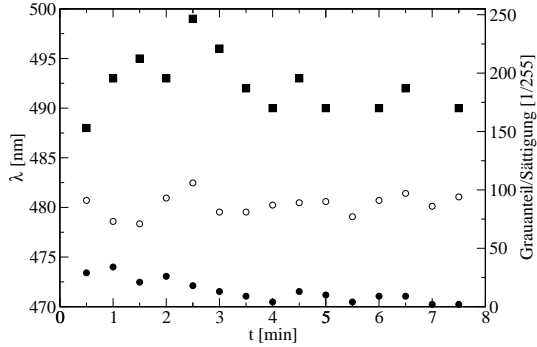


Abbildung 5.62: Zeitabhängigkeit von λ_{max} (gefüllte Quadrate), Grauananteil (hohle Kreise) und Farbsättigung (gefüllte Kreise) für $[MDS] = 1,0\%$, $[Heptanol]/[MDS] = 1,45$ bei $25\text{ }^\circ\text{C}$.

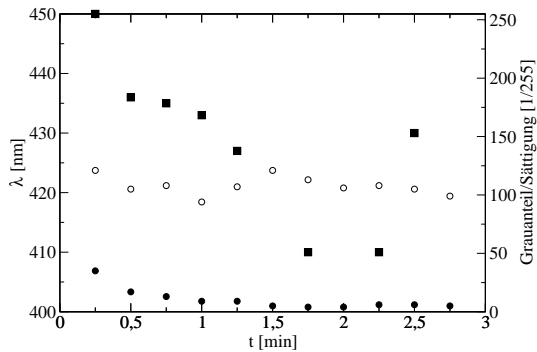


Abbildung 5.63: Zeitabhängigkeit von λ_{max} (gefüllte Quadrate), Grauananteil (hohle Kreise) und Farbsättigung (gefüllte Kreise) für $[MDS] = 1,1\%$, $[Heptanol]/[MDS] = 1,45$ bei $25\text{ }^\circ\text{C}$.

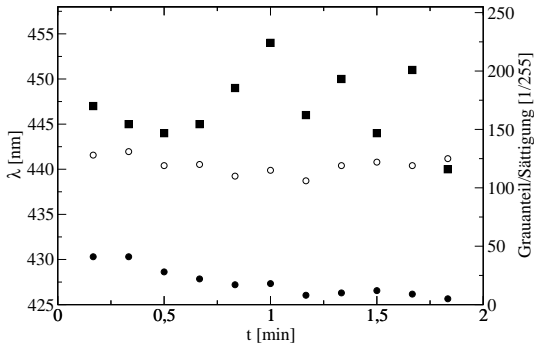


Abbildung 5.64: Zeitabhängigkeit von λ_{max} (gefüllte Quadrate), Grauananteil (hohle Kreise) und Farbsättigung (gefüllte Kreise) für $[MDS] = 1,2\%$, $[Heptanol]/[MDS] = 1,45$ bei $25\text{ }^\circ\text{C}$.

in Tab. 5.6 gezeigt fixiert und die übrigen linear interpoliert. Um nun zu einer vollgesättigten Farbe ohne Grauanteile zu gelangen, bedient man sich einer Transformation, die der des HSV-Farbmodells¹¹⁹ ähnelt: Der Grauananteil, die farbenspezifische Trübung der Lösung, wurde als der kleinste Wert im RGB-Tripel definiert und von allen drei Werten subtrahiert, so dass ein Farbwert gleich 0 wurde. Danach wurde die Sättigung als der nun maximale RGB-Wert definiert und auf 255 normiert. Die Wellenlänge wurde dann per Interpolation aus dem dritten, zwischen 0 und 255 variierenden RGB-Wert berechnet. Die in die Berechnung eingehenden RGB-Tripel wurden ermittelt durch starke GAUSSsche Weichzeichnung ($\sigma = 10 \times 10$ Pixel) eines konstanten Areals in der Mitte der Probe zur Mittelung der lokalen Färbung und Auslesen der RGB-Farbwerte eines Pixels in der Mitte des weichgezeichneten Areals.

Der so erhaltene Wertetripel aus Wellenlänge, Sättigung und Grauananteil korreliert mit dem Maximum eines UV-vis-Spektrums folgendermaßen: Die Wellenlänge entspricht dem Trübungsmaximum λ_{max} , die Sättigung der Höhe des Maximums, und der Grauananteil gibt die Höhe der Untergrundstreuung an.

Ein gravierender Nachteil dieses Verfahrens ist, dass die Genauigkeit der Bestimmung der Wellenlänge mit der Höhe der Sättigung skaliert:

Geht die Sättigung gegen 0, ist keine Aussage über die Wellenlänge mehr möglich. Daher wird in den Diagrammen bei zu geringer Sättigung die Wellenlänge weggelassen.

Die resultierenden graphischen Auftragungen zeigen die Abb. 5.59 bis 5.64. In allen Fällen ist erkennbar, dass bereits nach kurzer Zeit das Schillern der Phase optimal ausgeprägt ist, an diesem Punkt erreicht die Farbsättigung ein Maximum. Danach sinkt sie kontinuierlich gegen 0 zurück. Der Grauanteil, der der Trübung entspricht, passiert bei Tensidkonzentrationen unter 1,0% am gleichen Punkt ein Minimum; d.h. die am stärksten schillernde Phase ist gleichzeitig auch die klarste. Nach diesem Minimum ist bei niedrigen Tensidkonzentrationen wieder ein langsames Ansteigen der Trübung zu beobachten, bei höheren Konzentrationen erfolgt keine nennenswerte Trübungszunahme, die Trübung bleibt im wesentlichen über den ganzen Messzeitraum hin konstant.

Der Gang der Reflexionswellenlängen während eines Messzyklus beginnt mit einer Rotverschiebung, die sich auch nach Durchgang durch das Intensitätsmaximum noch fortsetzt, dann jedoch abebbt und gegen einen je nach Konzentration verschiedenen Grenzwert strebt. Die Ermittlung dieses Grenzwertes ist schwierig, da eine genaue Wellenlängenbestimmung bei unzureichender Intensität nicht mehr möglich ist; die erhaltenen Werte streuen dann sehr.

Die Zeit, die vom Ansetzen der Probe bis zum Erreichen des Farbsättigungs-Maximums verstreicht, nimmt mit steigender Tensidkonzentration ab. Jedoch ist es wegen der Anzahl und der Ungenauigkeit der Messpunkte nicht möglich, ein Skalierungsgesetz hierfür anzugeben. Eine indirekte Proportionalität oder ein Exponentialgesetz sind jedoch unwahrscheinlich; eher verläuft die Abnahme linear, wie Abb. 5.65 zeigt.

Bei $[MDS]=0,7\%$ wurde die Kinetik des Phasenübergangs sowohl nach frischem Ansetzen der Probe als auch nach Wiederherstellung des Schillerns mittels vorsichtiger Scherung durch Messung der Leitfähigkeit verfolgt (s. Abb. 5.66). Die Leitfähigkeit ist unmittelbar nach Ansetzen der Phase maximal und fällt dann mit Relaxationszeiten um 5 min auf Werte um ca. dem 0,7-fachen des Ursprungswertes zurück. Diese Relaxationszeit korreliert gut mit der in Abb. 5.53 beobachteten Relaxationszeit der Farbvertiefung. Es ist bemerkenswert, dass die klarste, am stärksten schillernde Phase eine im zeitlichen Vergleich sehr hohe Leitfähigkeit besitzt.

Bei den hochverdünnten lamellaren Phasen mit MDS und Heptanol

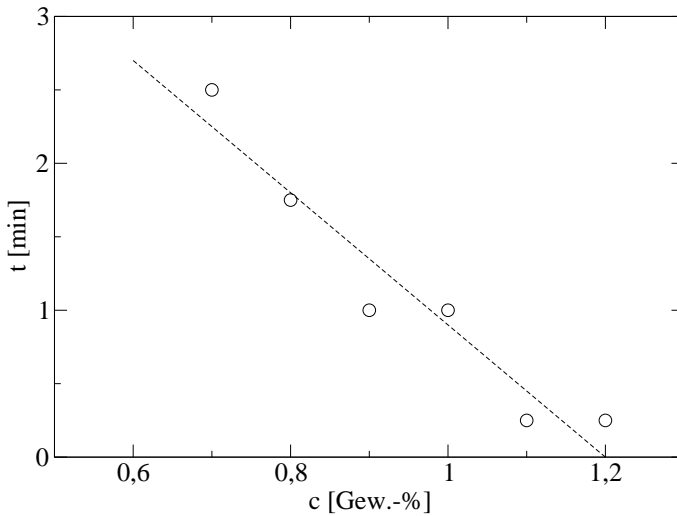


Abbildung 5.65: Zeit bis zum Erreichen der maximalen Farbsättigung gegen die Konzentration an MDS im MDS/Heptanol/Wasser-System bei 25 °C. Gestrichelte Linie: Linearregression: $t = 5,4 \text{ min} - 4,5 \frac{\text{min}}{\%} \cdot c$. Korrelationskoeffizient der Regression: 0,96.

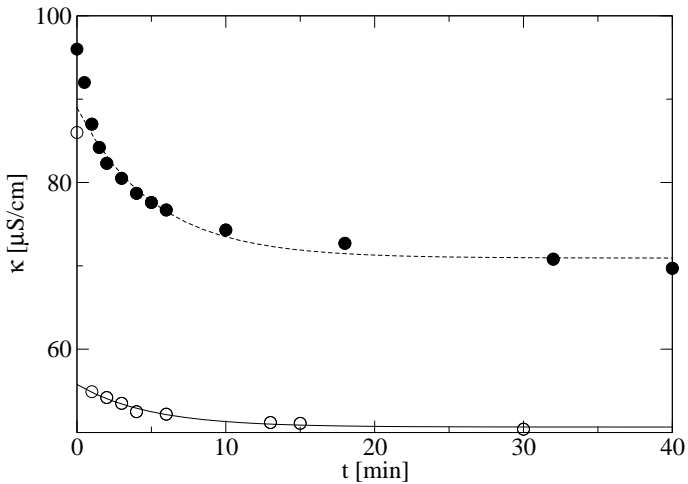


Abbildung 5.66: Zeitliche Entwicklung der Leitfähigkeit einer Probe mit 0,7% MDS und $[\text{Heptanol}]/[\text{MDS}]=1,45$. **Hohle Kreise:** nach frischem Ansetzen, $\tau = 4,87$ min, **gefüllte Kreise:** nach Wiederherstellung durch Scherung, $\tau = 5,11$ min. **Linien:** Anpassungen von Kurven der Gestalt $\kappa = A \cdot e^{-t/\tau} + \kappa_0$.

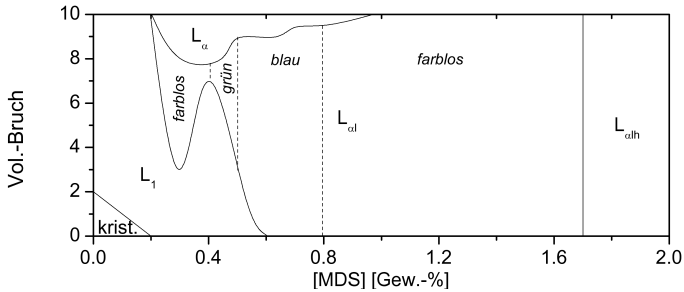


Abbildung 5.68: Phasenvolumenschnitt bei 25 °C und $[\text{Nonanol}]/[\text{MDS}] = 1,1875\%$. Messgenauigkeit auf der Abszisse: 0,1 Gew.-%. Man beachte das Dreiphasengebiet $L_\alpha/L_\alpha/L_1$ und das folgende Zweiphasengebiet L_α/L_α .

schiedenen Nonanolkonzentrationen erstellt wurde.

Bei MDS-Konzentrationen unter 0,1% liegt eine klare L_1 -Phase über einem Niederschlag von kristallinem MDS vor. Im Oktanolssystem beobachtet man dies nicht. Erst bei höheren MDS-Konzentrationen wird das gesamte MDS solubilisiert und die entstehende L_1 -Phase trübt sich zunehmend ein, um anschließend am oberen Probenrand eine L_α -Phase (bei Nonanol-MDS-Verhältnissen unter 1,35) bzw. eine L_{3m} -Form (bei solchen über 1,35) abzuscheiden. Bei weiterer Konzentrationserhöhung wandelt sich auch hier L_{3m} übergangslos in eine $L_{\alpha 1}$ -Phase um; die statische Doppelbrechung setzt abrupt ein, was wieder zeigt, dass es sich bei L_{3m} um keine echte Phase im thermodynamischen Sinne handelt.

Bei Nonanol-MDS-Verhältnissen unter 1,37 kommt es zur Aufspaltung der lamellaren Phase in eine obenliegende, konzentriertere und eine untere, verdünnere, welche bei MDS-Konzentrationen über 0,35 bis 0,4% grün zu schillern beginnt; bei weiterer Konzentrationserhöhung verändert sich die Schillerfarbe zu blau. Wegen der Koexistenz der beiden L_α -Phasen mit einer L_1 -Phase handelt es sich hierbei um ein Dreiphasengebiet; für ein Dreikomponentensystem die maximale Anzahl koexistierender Phasen. Dieses Gebiet weist jedoch zwei bemerkenswerte Eigenschaften auf:

- es liegt nicht die von der Phasenregel geforderte Dreiecksgestalt

vor, vielmehr handelt es sich um ein zweifach eingeschnürt-wap-penförmiges Gebiet,

- die Konzentration der beteiligten Einzelphasen variiert (Übergang der mittleren $L_{\alpha 1}$ -Phase von der nichtschillernden zur grünen und blauen Phase), was nach der Phasenregel nicht erlaubt ist, da die Zahl der Freiheitsgrade in diesem Fall per Definition 0 ist.

Es ist also daraus zu schließen, dass sich hier kein thermodynamisches Gleichgewicht ausgebildet hat. Die Kinetik der Phasenbildung ist, zumal in Mehrphasengebieten, in verdünnten Systemen häufig sehr verzögert und stellt sich erst nach Monaten oder Jahren vollständig ein. Auch im Zweiphasengebiet L_{α}/L_1 bei höheren Cotensidkonzentrationen beobachtet man einen Übergang von der nichtschillernden zur grün- bzw. blauschillernden $L_{\alpha 1}$ -Phase. Auch stellt man zwischen gekreuzten Polarisatoren ein großes Maß an Orientierung in der schillernden $L_{\alpha 1}$ -Phase fest.

Mit bzw. vor dem Verschwinden der L_1 -Phase aus dem Zweiphasengebiet L_{α}/L_1 verliert sich auch die blaue Schillerfarbe, lediglich bei Nonanol-MDS-Verhältnissen von über 1,45 bleibt das Schillern auch im Einphasengebiet der $L_{\alpha 1}$ -Phase erhalten und ist im Unterschied zum Heptanol- bzw. Oktanolssystem persistent. Die Konzentration an MDS beträgt in diesem Bereich 0,55 bis 0,6%, was Volumenbrüchen von 0,0157 bis 0,0171 entspricht. Man erwartet bei Lamellendicken von 2 nm somit Interferenz bei 312 bis 340 nm. Das beobachtete blaue Schillern (um 440 nm) kann jedoch leicht durch relativ dicke Lamellen (um 2,7 nm) verursacht werden.

Das oben genannte Dreiphasengebiet $L_{\alpha}/L_{\alpha}/L_1$ geht bei Nonanol-MDS-Verhältnissen über 1,25 zunächst ins Zweiphasengebiet L_{α}/L_1 über, welches mit dem, das bei hohem Nonanolgehalt auftritt, verbunden ist. Bei niedrigeren Nonanolkonzentrationen verschwindet jedoch erst die L_1 -Phase und es bildet sich ein Zweiphasengebiet aus zwei lamellaren Phasen, von denen erst die untere zu schillern aufhört, bevor die obere verschwindet und sich das $L_{\alpha 1}$ -Einphasengebiet ausprägt. Diesen Übergang stellt der Phasenvolumenschnitt in Abb. 5.68 graphisch dar; er wurde bei extrem niedrigen Cotensid-Tensid-Verhältnissen um 1,125 nicht festgestellt, hier verschwinden beide Phasen gleichzeitig. Bei genauerer Messung wäre jedoch auch hier der Gang über das Zweiphasengebiet L_{α}/L_{α} zu erwarten.

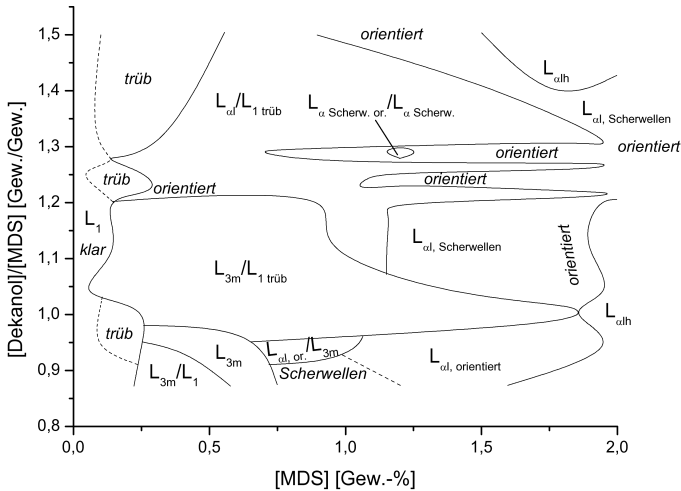


Abbildung 5.69: Partielles Phasendiagramm eines Gemisches aus MDS, Dekanol und Wasser bei 25°C. Die Abszisse bezeichnet die MDS-Konzentration in Gewichtsprozent, die Ordinate das Gewichtsverhältnis von Dekanol und MDS. Der auf 100% fehlende Anteil ist Wasser.

5.3.2.3 MDS/Dekanol/Wasser

Im System von MDS mit Dekanol und Wasser wurden keine Schillerphasen mehr aufgefunden. Das Phasendiagramm bis 2% Tensid, bestehend aus einem Phasenvolumenschnitt mit $[MDS] = 2\%$ und 13 Verdünnungsschnitten bei variiertem $[Dekanol]/[MDS]$ -Verhältnis zeigt Abb. 5.69. Die Quellfähigkeit der lamellaren Phase in diesem System ist stark vermindert.

Im Unterschied zum Nonanolsystem mit MDS liegt bei niedrigen Tensidkonzentrationen hier kein kristallines MDS neben der klaren L_1 -Phase vor, das MDS wird sofort in Lösung gehalten. Bei höheren Tensidkonzentrationen trübt die L_1 -Phase zunehmend ein. Hervorzuheben ist ihre Stabilität: sie existiert bei hohen Cotensidkonzentrationen bis zu einer MDS-Konzentration von 0,5%. Der Übergang von der L_1 - zur L_{α} -Phase vollzieht sich bei Cotensid-Tensid-Verhältnissen über 1,2 über das Zweiphasengebiet L_{α}/L_1 , darunter über ein sehr ausgedehntes L_{3m}/L_1 -Zweiphasengebiet, das von einem „einphasigen“ L_{3m} -Gebiet unterbro-

chen wird. Auch in diesem Diagramm ist die Phasenlage, die mit der GIBBSschen Phasenregel nicht in Einklang zu bringen ist, insbesondere die Phasengrenzen $L_1 \rightarrow L_{3m}$, $L_{3m}/L_1 \rightarrow L_{\alpha 1}/L_{3m}$, $L_{3m} \rightarrow L_{\alpha 1}$ sowie $L_{3m}/L_1 \rightarrow L_{\alpha 1}/L_1$, wieder ein Indiz dafür, dass es sich bei der L_{3m} -Phase um keine thermodynamisch stabile Phase handelt, sondern um eine Dispersion von L_{α} in der L_1 -Phase.

An all diese Phasengebiete grenzt bei zunehmender Tensidkonzentration die $L_{\alpha 1}$ -Phase, die ihre zwei Quellungsmaxima bei einem Dekanol-MDS-Verhältnis von 0,93 und 1,30 und einer MDS-Konzentration von 0,7% erreicht. Schillerphasen werden bei diesen Konzentrationen nicht erwartet; wurden auch nicht gefunden.

Es ist weiter herauszustellen, dass sich bei mittleren Cotensidkonzentrationen die einphasige lamellare Phase mit zwei sehr schmalen und einem breiteren „Finger“ in das L_{α}/L_1 -Zweiphasengebiet hineinerstreckt. Diese Finger zeigen den bekannten Zustand von zwei lamellaren Phasen bei gleicher Tensidkonzentration, aber unterschiedlichem Cotensidgehalt, der zu den Bezeichnungen $L_{\alpha 1}$ und $L_{\alpha h}$ geführt hat.^{45,56}

Über weite Bereiche weist die $L_{\alpha 1}$ -Phase eine starke Wandorientierung auf, was der Bildung von Schillerphasen zuträglich wäre; jedoch unterbleibt diese wegen mangelnder Quellfähigkeit der Phase. Vielfach werden in dieser Phase auch Scherwellen mit Ausbreitungsgeschwindigkeiten von ca. 2 cm/s aufgefunden, was auf ausgeprägte elastische Eigenschaften der Phase hinweist. Aus der Beziehung $c = \sqrt{G/\rho}$ in Gl. 4.40 folgen hieraus elastische Module von etwa 0,4 Pa. Die Existenz von Scherwellen weist auf die niedrige Viskosität der Proben hin.

Zu höheren Tensidkonzentrationen hin verzähnt sich die Phase und es bildet sich bis auf ein Dekanol/CDS-Fenster von 1,2-1,5 eine viskose $L_{\alpha h}$ -Phase aus.

5.3.3 Das System SDS/Oktanol/NaCl/Wasser

Lamellare Phasen in Systemen von Dodecylsulfat mit zweiwertigen Gegenionen, Alkohol und Wasser sind überwiegend niederviskos; ihr rheologisches Verhalten hat nur eine geringe elastische Komponente. Die analogen Phasen mit Natriumdodecylsulfat sind deutlich viskoser und viskoelastischer und weisen häufig Fließgrenzen auf. Zudem ist die lamellare Phase im zweiwertigen System in der Lage, bis zu sehr niedrigen Volumenbrüchen zu quellen; die Quellung der L_{α} -Phase im einwertigen Sys-

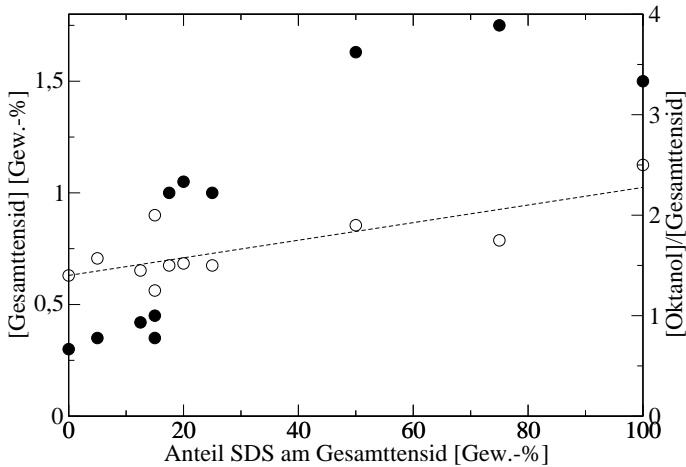


Abbildung 5.70: Auftragung der Tensidkonzentration (gefüllte Kreise) und des Oktanol/Tensid-Verhältnisses (hohle Kreise) bei maximaler Verdünnung der L_{α} -Phase gegen den SDS-Anteil in einem CDS/SDS-Mischtensid. Gestrichelte Linie: Linearregression über die optimalen Oktanol/Tensid-Verhältnisse.

tem endet früher. Dies veranschaulicht Abb. 5.70, in der die Tensidkonzentration der verdünntesten L_{α} -Phase sowie deren Cotensid/Tensid-Verhältnis in Gemischen aus CDS und SDS, Oktanol und Wasser gegen den SDS-Anteil im Tensid aufgetragen ist. Man erkennt deutlich, dass zwischen 15 und 17,5% SDS-Anteil am Tensid die Quellfähigkeit abrupt von unter 0,5% auf Werte von 1% und höher zurückgeht.

Die verdünnteste lamellare Phase im reinen SDS-System kann zu einer Tensidkonzentration von 1,5% quellen. Das Cotensid-Tensid-Verhältnis zur Bildung der verdünntesten Phase nimmt von der CDS- zur SDS-Seite recht gleichmäßig und näherungsweise linear zu.

Setzt man dem SDS-System jedoch Kochsalz zu, so wird die Zahl freier Ladungsträger in der Lösung erhöht und somit die elektrostatische Wechselwirkung abgeschirmt. Durch die Abschirmung der COULOMB-schen Abstoßung wird damit die Flexibilität der Lamellen erhöht, so dass die Undulationswechselwirkung größere Bedeutung erhält. Man erwartet

daher im SDS-System unter Zusatz von NaCl eine höhere Quellungsfähigkeit der lamellaren Phase als im System ohne Salz und es wurde deshalb besonders geprüft, ob bei NaCl-Zusatz erstmals Schillerphasen im SDS-System zu erhalten sind.

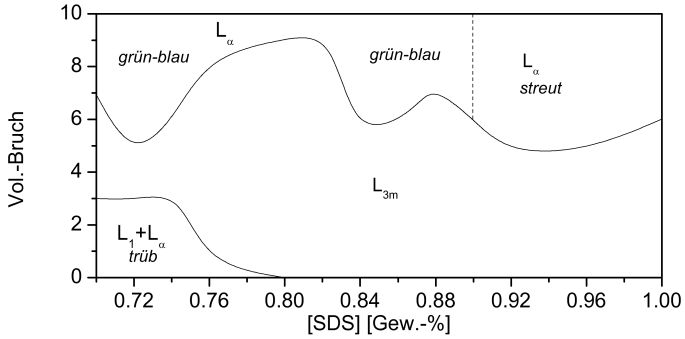
In der Tat wurden in diesen Systemen hochverdünnte lamellare Phasen gefunden, bei denen starke Quellung zu bunten Phasen führt. Dabei tritt ein Phänomen analog zu dem im MDS/Heptanol-System auf: Die Schillerfarbe verschwindet wieder innerhalb von Wochen oder Monaten, viel langsamer als beim MDS-System, wo dieser Prozess während einer halben Minute oder weniger Minuten abläuft. Die Phasenvolumenschnitte in Abb. 5.71 verdeutlichen einen solchen Übergang im Zweiphasengebiet (L_{3m} wird nicht als eigenständige Phase gerechnet). Die langsame Kinetik des Strukturüberganges erlaubt die genaue Untersuchung des Vorgangs im UV-*vis*-Spektralphotometer (s. Kap. 5.4).

Im Einphasengebiet werden solche bunten Phasen, je nach Oktanolkonzentration, nur bei NaCl-Konzentrationen um 0,45-0,55% gefunden (vgl. Abb. 5.72). Diese Abbildung zeigt, wie das Zweiphasengebiet L_{α}/L_1 (bzw. L_{3m} als Mischphase), das bei niedrigem Salzgehalt existiert, mit zunehmendem Salzzusatz in das L_{α} -Einphasengebiet übergeht. Bei niedrigem Salzgehalt ist die elektrostatische Abschirmung noch nicht soweit gegeben, als dass die lamellare Phase bis zu einer Tensidkonzentration von 1,0% quellen könnte (s.a. Abb. 5.70).

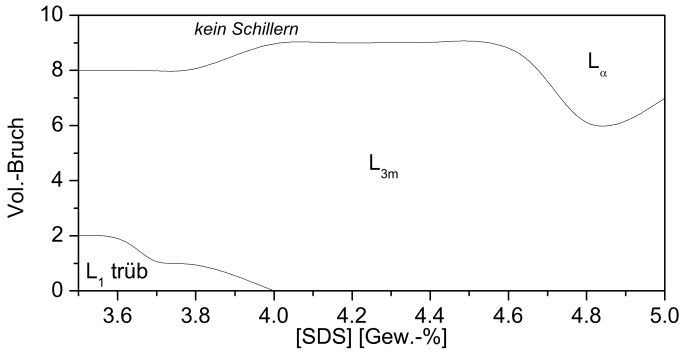
Nach einem weiteren Zweiphasengebiet L_{α}/L_1 folgt erneut ein L_{α} -Einphasengebiet, in dem jedoch keine schillernde Phase mehr vorliegt, sondern eine Phase mit Scherwellen. Bei weiterem Salzzusatz kollabiert die Lamellenstruktur und es bildet sich eine isotrope, sehr trübe Emulsion von nicht untersuchter Zusammensetzung.

Brillanteste Schillerphasen erhält man am oberen Ende dieses Bereiches, bei einer Salzkonzentration von 0,52%. Das Phasendiagramm bei dieser Salzkonzentration zeigt Abb. 5.73. Es wurde aus sechs Verdünnungsschnitten erstellt, bei denen Proben mit 2% SDS, 0,52% NaCl und wechselnder Oktanolkonzentration mit 0,52% NaCl verdünnt wurden.

Der Übergang von der L_1 - zur L_{α} -Phase vollzieht sich über ein Zweiphasengebiet $L_{\alpha 1}/L_1$. Zwischen diesen Phasen liegt bei Oktanol/SDS-Verhältnissen über 1,77 als Mischphase L_{3m} vor. In beiden Gebieten ist die $L_{\alpha 1}$ -Phase bereits schillernd, ihre Farbe changiert von rosa über grün nach blau.



(a) nach 2 Wochen



(b) nach 11 Wochen

Abbildung 5.71: Phasenvolumenschnitte bei 25°C, [NaCl] = 0,52% und [Oktanol]/[SDS] = 1,80.

- (a): Nach zwei Wochen: Eine Schillerphase bildet sich in Präsenz der L₁-Phase aus und bleibt mehrere Wochen stabil.
- (b): Nach elf Wochen hat sich die L_α-Phase merklich eingetrübt und ihr Schillern verloren.

Messgenauigkeit auf der Abszisse: 0,1 Gew.-%.

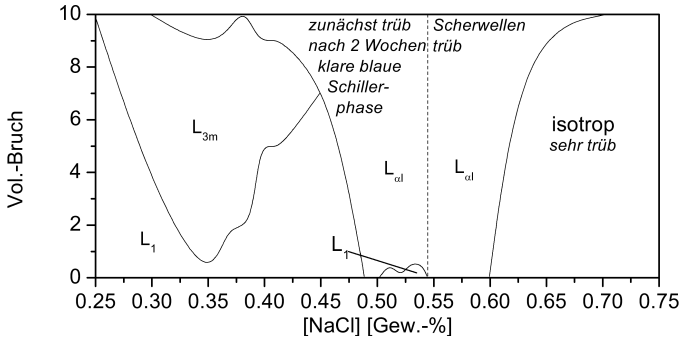


Abbildung 5.72: Phasenvolumenschnitt bei 25°C, [SDS]=1,0% und [Oktanol]/[SDS]=1,75%. Messgenauigkeit auf der Abszisse: 0,005 Gew.-%. Die Schillerphase existiert bei NaCl-Konzentration von 0,48 bis 0,50 als Einphasengebiet.

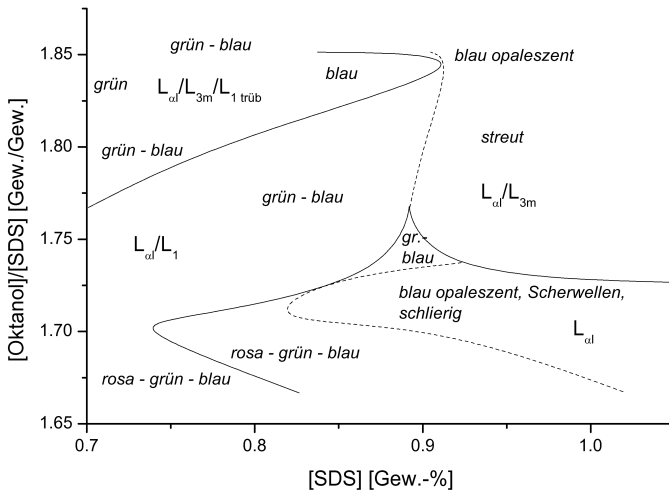


Abbildung 5.73: Partielles Phasendiagramm eines Gemisches aus SDS, Oktanol, Kochsalz und Wasser bei 25°C. Die Abszisse bezeichnet die SDS-Konzentration in Gewichtsprozent, die Ordinate das Gewichtsverhältnis von Oktanol und MDS. Der auf 100% fehlende Anteil ist Wasser.

Bei Oktanol/SDS-Verhältnissen um 1,7 und bis hinunter zu Tensidkonzentrationen um 0,75% erstreckt sich das $L_{\alpha 1}$ -Einphasengebiet. Es zeigt an seinen Rändern zu niedrigen Tensidkonzentrationen hin leuchtende Schillerfarben von rosa bis blau, zu höheren Tensidkonzentrationen und Cotensid-Tensid-Verhältnissen werden die Proben blau opaleszent und die Lösung viskoser mit Scherwellen. Zu höheren Oktanol/SDS-Verhältnissen hin grenzt das Einphasengebiet an ein ungewöhnlich gelegenes Zweiphasengebiet $L_{\alpha 1}/L_{3m}$: Normalerweise wird die L_{3m} -Form bei niedrigerem Tensidgehalt als die L_{α} -Phase erwartet.

Bei allen bunten Phasen mit SDS passen die für eine Lamellendicke um 2 nm ermittelten interlamellaren Abstände um etwa Faktor 2 nicht zu den beobachteten Farben. Im Bereich der beobachteten Schillerphasen bewegt sich der Volumenbruch zwischen 0,0227 und 0,0289. Bei einer Lamellendicke von 2 nm würde dies bedeuten, dass das theoretische λ_{max} zwischen 185 nm und 235 nm läge, also weit im Ultravioletten. Da zudem die Schillerphasen dieses Systems unbeständig sind wie die des MDS-Heptanol-Systems, ist davon auszugehen, dass es sich bei dem ungewöhnlichen Phänomen in diesen beiden Systemen um ein und denselben Effekt handelt, dessen Natur in Kap. 5.4 erklärt werden soll.

5.3.4 Diskussion

Oktanol ist das optimale Cotensid zur Ausbildung von hochgequollenen lamellaren Phasen mit Calciumdodecylsulfat. Die Ausdehnung dieser Phasen zu höheren Konzentrationen nimmt mit steigender Kettenlänge stark ab. Bei Dekanol wird die Grenze erreicht. Dort existiert die Schillerphase nur noch zwischen 0,38 und 0,75% CDS in einem extrem schmalen Dekanolkonzentrationsbereich, bei dem der Packungsparameter ganz nahe am Wert 1 liegt. Dieser Effekt ist dadurch zu verstehen, dass bei längeren Ketten die Flexibilität der Lamellen abnimmt. Versteifung mit zunehmender Kettenlänge wurde tatsächlich gefunden (s. Abb. 5.11 auf S. 68 für Lamellen in L_3 -Phasen),⁶⁷ diese ist auf die zunehmende Ordnung in der Kohlenwasserstoffschicht zurückzuführen. Bei hohen Lamellenabständen dominiert nach Punkt 3 oder 4 in Kap. 5.2.2 die HELFRICH-Abstoßung, bis ein Übergang $L_{\alpha} \rightarrow L_1$ zur mizellaren Phase erfolgt oder die Quellung kinetisch gehemmt bei der Vesikelbildung (L_{3m}) stehenbleibt. In der Tat ist die maximale Quellung der lamellaren Phase bei Dekanol als Kotensid nur wenig geringer als mit Oktanol.

Mit Magnesiumdodecylsulfat entstehen ebenfalls Schillerphasen. Heptanol ist dabei das optimale Cotensid. Die Quellung ist bei MDS aber deutlich schwächer ausgeprägt als beim CDS-System. Das Magnesiumion ist wesentlich stärker hydratisiert als das Calciumion. Die maximale COULOMBattraktion der Gegenionen ist deshalb schwächer und der Kopfgruppenplatzbedarf steigt. Die Ausbildung von Kugelmizellen ist bei MDS deshalb begünstigt und der Übergang $L_1 \rightarrow L_\alpha$ verschiebt sich zu höheren Konzentrationen. Die weitreichende COULOMBwechselwirkung ist aber wegen der höheren freien Gegenionenkonzentration bei MDS stärker als beim CDS. Dies führt zur Lamellenversteifung, weil die Ionenwolke wie ein „Luftkissen“ wirkt: um eine Lamelle mit ihrer assoziierten diffusen elektrischen Doppelschicht zu deformieren, muss die Doppelschicht auf der konvexen Seite auf ein größeres Volumen gestreckt werden, auf der anderen komprimiert. Die Energien, die für beide Vorgänge erforderlich sind, heben sich nicht auf; die zur Krümmung der Doppelschicht erforderliche Energie ist also um so höher, je ausgedehnter die diffusen elektrischen Doppelschichten sind.

Beide Effekte werden bei Natriumdodecylsulfat noch verstärkt. Es genügen bereits 17,5% SDS/(CDS+SDS)-Anteil, um die maximale Quellung um den Faktor 3 zu verringern. Beim reinen SDS-System sind die Lamellen so steif, dass die maximale Quellung durch die COULOMBwechselwirkung begrenzt wird. Schillerphasenbildung ist dort nicht mehr möglich. Durch NaCl-Zugabe kann aber die weitreichende Wechselwirkung ausgeschaltet werden. Außerdem wird hierdurch nach dem Massenwirkungsgesetz die cmc der gemischten Mizellen verringert. Dies bedeutet, dass die Lamellen wieder flexibel werden und durch Undulationsabstoßung wieder so hoch quellen können, bis der Übergang $L_\alpha \rightarrow L_1$ erreicht wird. Die Tensidkonzentration liegt dann aber immer noch etwa um den Faktor 3,5 über der beim CDS-System, und es sollten deshalb keine bunten Farben auftreten.

Es wurden in dieser Arbeit aber erstmals brillante Schillerphasen mit SDS gefunden. Die Farben weisen jedoch auf ungewöhnlich hohe Lamellendicken oder abweichende Strukturen hin. Das MDS-System liegt in seinem Quellungsverhalten erwartungsgemäß zwischen dem Calcium- und dem Natriumsystem. Es ist bemerkenswert, dass bei MDS die Farben ebenfalls bei ungewöhnlich hohen MDS-Konzentrationen gefunden werden können. Dieser neue Effekt ist hier aber nur vorübergehend zu

beobachten und soll im Folgenden aufgeklärt werden.

5.4 Der ungewöhnliche Effekt

5.4.1 CDS/Heptanol/- bzw. -/Oktanol/Wasser – Optische Ermittlung der Streukurven

Zur Klärung des ungewöhnlichen Verhaltens der Schillerphasen, das besonders bei MDS hervorstach, wurden Lichtstreu- und Leitfähigkeitsmessungen eingesetzt. Die Bestimmung der Winkelabhängigkeit der Lichtstreuintensität mit Goniometerapparaturen ist bei Schillerphasen nur sehr eingeschränkt möglich. Die lamellaren Phasen sind oft aus brillant leuchtenden Domänen aufgebaut, deren unterschiedliche Größen gut mit dem Auge aufzulösen sind. Diese Domänen bestehen aus hochgeordneten Lamellenbündeln. Sie bewegen sich im Laserstrahl langsam durch das Streuvolumen. Dies verursacht bei der klassischen Methode der Lichtstreuung, bei der nur ein kleines Probenvolumen bestrahlt wird und in der die Intensität des gebeugten Lichtes bei verschiedenen Winkeln langsam durchgemessen wird, einen signifikanten, von Messung zu Messung unterschiedlichen statistischen Fehler, der sowohl die Form des Peaks als auch die genaue Position des Maximums merklich beeinflusst. Man muss deshalb die Messungen sehr oft wiederholen und überlagern, um die Schwankungen zu mitteln. Solche Messungen sind deshalb sehr zeitraubend.

Der Messbereich der Lichtstreuapparatur ist nach hohen q -Werten hin von der zur Verfügung stehenden Wellenlänge des Lasers begrenzt. Es sollte deshalb ein blauer Laser mit der Wellenlänge von 402 nm eingesetzt werden. Die Lichtstreuung der zu untersuchenden Systeme war hierfür aber viel zu hoch. Die Mehrfachstreuung fächert den Primärstrahl völlig auf, so dass die gesamte Probe hell beleuchtet erscheint.

Um den Messbereich zu maximieren, wurde in einer alternativen Methode die Rückstreuung der Probe mit Hilfe einer in ein Spektralphotometer eingebauten Integrationskugel (ULBRICKT-Kugel) gemessen¹²⁰. Ein solchermaßen aufgenommenes Spektrum zeigt Abb. 5.74. In vielen Fällen wirkt es sich aber zum einen nachteilig aus, dass, bedingt durch die Zwischenschaltung der Integrationskugel als weiterer Bauteil, die Streuung der einzelnen Messpunkte höher als bei einer normalen Extinktionsmessung (s. Abb. 5.75 a) ist. Auch ist es sehr schwierig, das Gerät bei

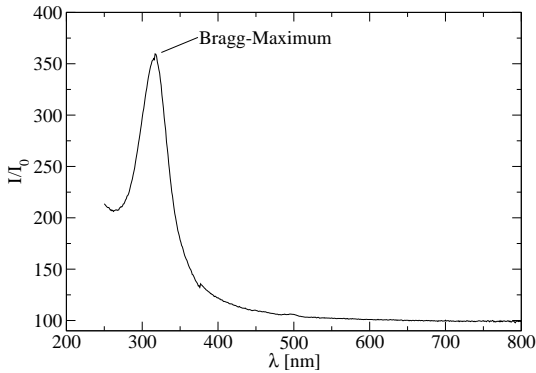
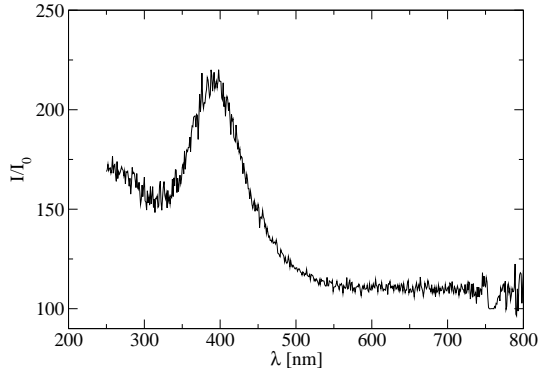


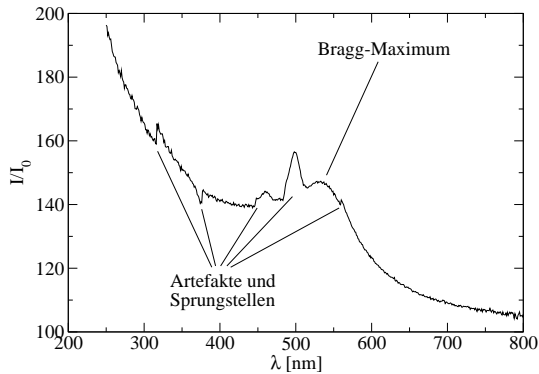
Abbildung 5.74: Lichtstreuungsmessung mit der Integrationskugel. Rauscharmes, gut ausgeprägtes BRAGG-Maximum einer Schillerphase aus 0,80% CDS, 1,15% Oktanol und Wasser.

Messungen in einem breiten Wellenlängenbereich so zu eichen, dass dauerhaft keine Sprungstellen bei z.B. Lampenwechseln auftreten. Anderenfalls äußern sich diese durch Artefakte in Form scharfer Ausschläge im Graphen (s. Abb. 5.75 b). Der gravierendste Nachteil dieser Messmethode ist jedoch die Beschränkung auf Wellenlängen $\lambda \geq 250$ nm. Im längerwelligen Bereich nimmt zudem wegen der dort geringen Streuintensitäten die Fremdstreuung so stark zu, dass breite und flache Maxima nicht mehr aufgelöst werden können (s. Abb. 5.75 b).

Als hervorragend geeignet erwiesen sich Extinktionsmessungen im Zweistrahl-Spektralphotometer. Bei Lamellen, die parallel zu den Küvettenwänden ausgerichtet sind, ist die Streuung ausschließlich nach rückwärts gerichtet. In solchen Fällen spiegelt die Transmission des Lichts das Streuverhalten bei einem einzigen klar definierten Streuwinkel oder q -Wert. Bei Küvettendicken von 1 mm sind die lamellaren Phasen oft vollständig wandorientiert und es werden tatsächlich sehr scharfe BRAGGpeaks erhalten. Bei Küvetten mit 1 cm Dicke sind dagegen meist nur Pulverspektren zu finden, weil dort die Orientierung fehlt (s. Abb. 5.76). Es lässt sich aber in beiden Fällen die Position des Maximums aus dem Spektrum sehr gut bestimmen.



(a) Messung einer Schillerphase aus 0,65% CDS, 0,86% Oktanol gegen eine verdünnte Vesikelphase aus dem gleichen System als Referenz. Auffällig ist das starke Rauschen.



(b) In die Breite gezogenes BRAGG-Maximum einer Schillerphase aus 0,45% CDS, 0,647% Oktanol und Wasser. Deutlich sind die systematischen Fehler zu erkennen.

Abbildung 5.75: Lichtstreuungsmessungen mit der Integrationskugel. Beispiele für die Fehleranfälligkeit des Systems.

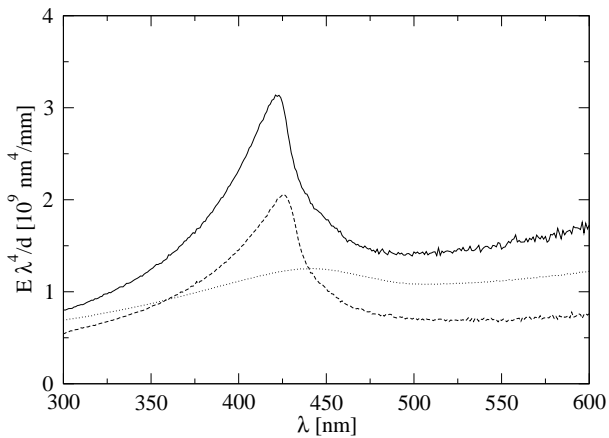


Abbildung 5.76: Normierte Extinktion ($E \cdot \lambda^4 / d$) einer Lösung von 0,600% CDS, 0,825% Oktanol in Wasser bei verschiedenen Küvetten-dicken d . Durchgezogene Linie: $d = 1 \text{ mm}$, gestrichelte Linie: $d = 2 \text{ mm}$, gepunktete Linie: $d = 10 \text{ mm}$. Standzeit der Probe in der Küvette: 1 Tag.

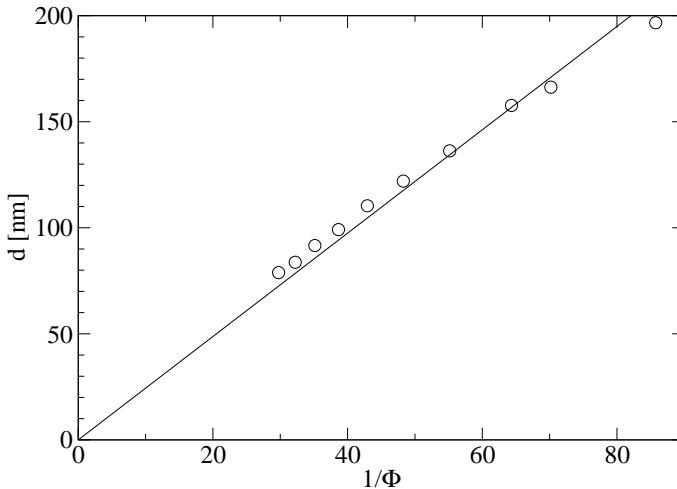


Abbildung 5.77: Interlamellare Abstände im CDS/Oktanol/Wasser-System bei einem Oktanol/CDS-Verhältnis von 1,311, aufgetragen gegen den reziproken Volumenbruch. **Bedingungen:** $T=25^\circ\text{C}$, Standzeit 8 Tage, Schichtdicke 1 mm. **Ursprungsgerade:** Linearregression. **Apparente Lamellendicke daraus:** 2,44 nm.

Quellungsverhalten In 1 mm-Küvetten wurden Verdünnungsschnitte aus dem CDS/Oktanol-System bei Oktanol/CDS-Verhältnissen von 1,25, 1,311 und 1,375 untersucht. Bei allen drei Schnitten stellte man proportionales Quellungsverhalten nach der Gleichung $d = D/\phi$ fest. Abb. 5.77 zeigt den Quellengang bei $[\text{Oktanol}]/[\text{CDS}] = 1,311$. Die Lamellendicken schwanken in engen Grenzen um 2,4 nm und sind in Tab. 5.7 zusammengestellt; in Abb. 5.78 sind die Lamellendicken in Abhängigkeit vom reziproken Volumenbruch aufgetragen. Man sieht, dass die Phasen bei niedrigen Volumenbrüchen etwas schwächer quellen als erwartet, ein Effekt, der in fast allen Systemen zu finden ist.

Zwischen UV-*vis*- und Neutronenstreuungsmessungen besteht bezüglich des Verlaufes der linearen Quellung sowie der Lamellendicken volle Übereinstimmung (vgl. Abb. 5.18 b und 5.19 b). Es ist damit die lineare Quellung der CDS-Heptanolphase über eine ganze, die der Oktanolphase über eine halbe Größenordnung bestätigt.

Tabelle 5.7: Apparente Lamellendicken D im CDS/Oktanol/Wasser-System, ermittelt durch Linearregression aus der $d - \phi^{-1}$ -Auftragung.

$[\text{Oktanol}]/[\text{CDS}]$ [w/w]	D [nm]
1,250	2,43
1,311	2,44
1,375	2,34

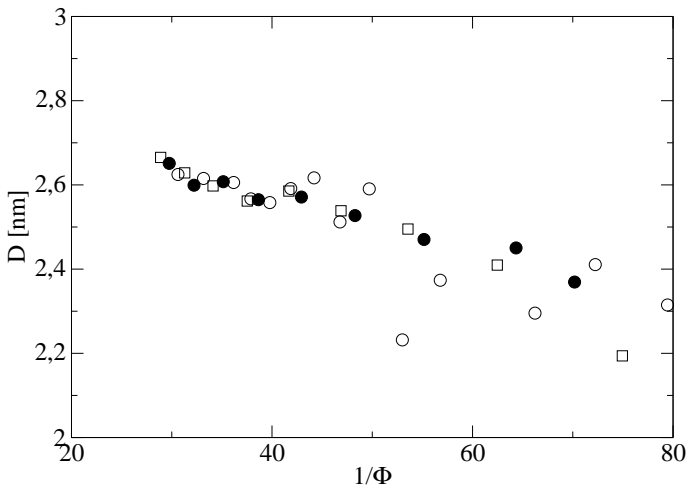


Abbildung 5.78: Apparente Lamellendicken im CDS/Oktanol/Wasser-System, aufgetragen gegen den reziproken Volumenbruch. **Hohle Kreise:** $[\text{Oktanol}]/[\text{CDS}]=1,25$, Standzeit 8 Tage, **gefüllte Kreise:** $[\text{Oktanol}]/[\text{CDS}]=1,311$, Standzeit 8 Tage, **hohle Quadrate:** $[\text{Oktanol}]/[\text{CDS}]=1,375$, Standzeit 1 Tag. **Bedingungen:** $T=25^\circ\text{C}$, Schichtdicke 1 mm.

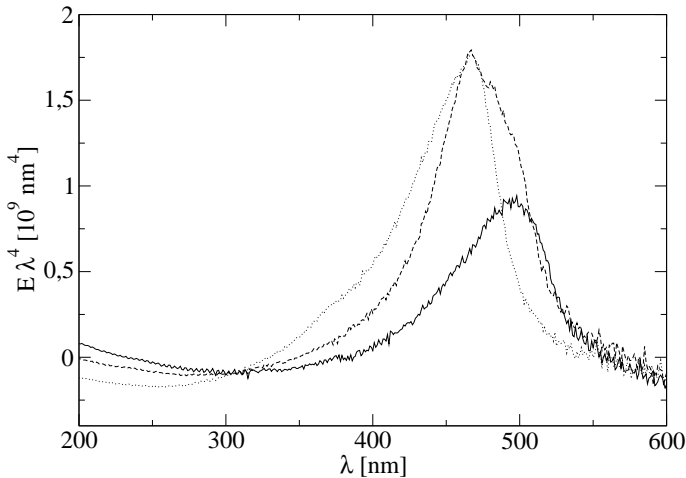


Abbildung 5.79: UV-vis-Spektren von Proben mit 0,5125% CDS bei 20°C. Standzeit 1 Tag, Schichtdicke 1 mm.

	Oktanol [%]	λ_{max} [nm]	Höhe [nm ⁴]	$\frac{\Delta\lambda_{FWHM}}{\lambda_{max}}$
durchgezogen:	0,700	498	$1,01 \cdot 10^9$	0,142
gestrichelt:	0,725	467	$1,58 \cdot 10^9$	0,135
gepunktet:	0,750	465	$1,78 \cdot 10^9$	0,149

Variation des Cotensidgehalts Abb. 5.79 verdeutlicht eine wesentliche Eigenschaft der verdünnten lamellaren Phasen im CDS/Oktanolsystem: Die Phasen sind optimal ausgeprägt und zeigen maximale Wandorientierung, wenn der Cotensidgehalt genau an der oberenen Grenze des L_α -Einphasengebietes liegt. Die Abbildung zeigt, wie bei geringerem Cotensidgehalt, unter dem engen optimalen Bereich, die Peakhöhe abnimmt und sich das Maximum zu etwas höheren Wellenlängen hin verschiebt. Die Schärfe der Spitze verschwindet, die halbmaximale Breite der Peaks bleibt aber gleich. Es ist deshalb sinnvoll, zur Ermittlung von Lamellendicken aus dem Quellungsverhalten stets im optimalen Bereich zu messen.

Variation der Temperatur und Standzeit Im CDS/Oktanol-System konnten UV-vis-Messungen an der lamellaren Phase sowohl bei 25 als auch bei

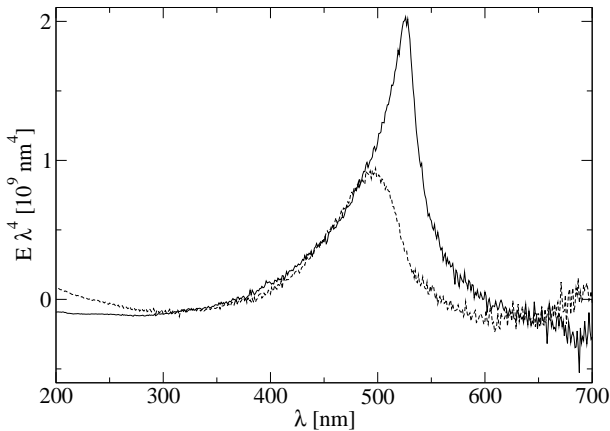


Abbildung 5.80: UV-*vis*-Spektren von Proben mit 0,5125% CDS und 0,7000% Oktanol. Standzeit 1 Tag, Schichtdicke 1 mm. **Durchgezogene Linie:** bei 25°C, **gestrichelte Linie:** bei 20°C.

20°C durchgeführt werden. Eine weitere Variation der Temperatur war nicht möglich, da die L_{α} -Phase sonst zerstört wird. Dabei wurden bei 25°C in der Regel schärfere, höhere Peaks erhalten als bei 20°C. Dies verdeutlicht Abb. 5.80, wo das Maximum bei 25°C bei vergleichbarer Breite $\Delta\lambda_{\text{FWHM}}/\lambda_{\text{max}}$ von 0,08 in etwa die doppelte Höhe aufweist wie das bei 20°C aufgenommene. Anzumerken ist, dass sich das Maximum bei Abkühlung um 5°C signifikant nach links verschiebt: 25°C: 526 nm, 20°C: 498 nm. Dies ist ein Hinweis, dass das optimale Tensid/Cotensid-Verhältnis auch temperaturabhängig sein kann.

Abb. 5.81 zeigt die UV-*vis*-Spektren einer Probe bei einer Standzeit von 1 bzw. 5 Tagen. Die Höhen und Breiten der Maxima unterscheiden sich kaum, jedoch verschiebt sich das Maximum um 16 nm nach rechts von 341 auf 357 nm. Der Standzeiteffekt ist zu vermeiden, wenn die Proben in Abständen zur Homogenisierung vorsichtig bewegt werden.

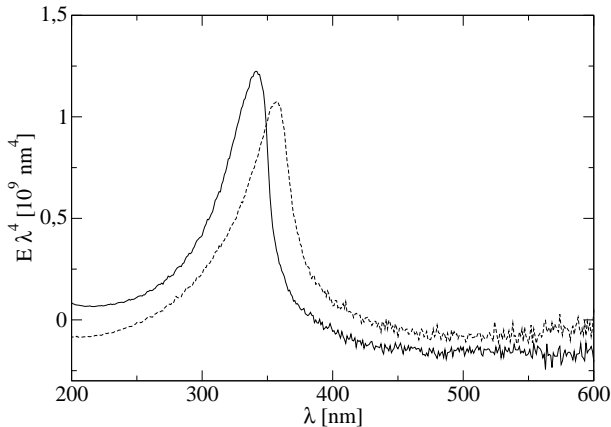


Abbildung 5.81: UV-*vis*-Spektren von Proben mit 0,7000% CDS und 0,9625% Oktanol bei 25°C, Schichtdicke 1 mm. **Durchgezogene Linie:** nach 1 Tag, **gestrichelte Linie:** nach 5 Tagen.

5.4.2 CDS/Dekanol/Wasser

5.4.2.1 Das ternäre System

Im Abschnitt 5.3.1.5 auf Seite 122 wurde die extreme Enge der Phasenlage im System aus CDS, Dekanol und Wasser bereits aufgezeigt. Bei einer CDS-Konzentration von 2,000 Gew.-% werden $3,612 \pm 0,002$ Gewichtsprozent Dekanol benötigt. Bei Überschreitung der minimalen Toleranz erhält man trübe Dispersionen, die beim Verdünnen mit Wasser keine bunten Schillerphasen ergeben. Die engen Grenzen bedeuten aber auch, dass für jede neue Charge von CDS die Phasenlage neu ermittelt werden muss. Restlicher Salzgehalt des Tensids ist hierfür hauptsächlich verantwortlich.

Beim Verdünnen entstehen hierbei hochverdünnte lamellare Phasen, deren Ordnung bis zu einem stabilen Grenzwert ansteigt. Wie Abb. 5.82 zeigt, erscheint im Endzustand im Extinktionsspektrum ein hoher Peak mit von Probe zu Probe unterschiedlicher Schärfe. Bei hohen Konzentrationen (kurzen Wellenlängen) entstehen meist scharfe, hohe Peaks, bei niedrigen breitere, flachere.

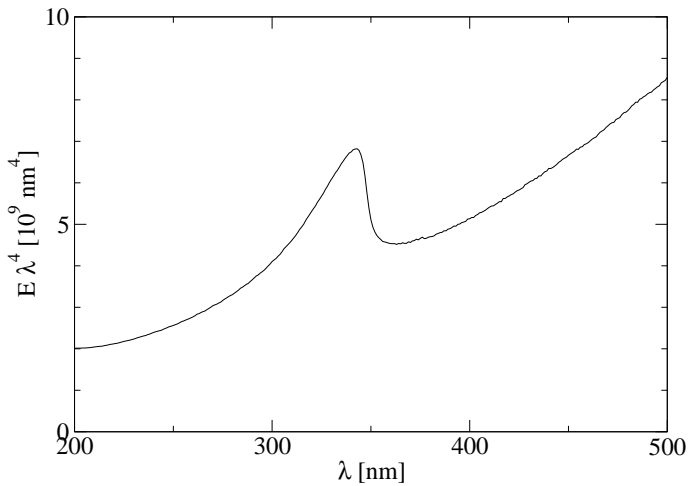


Abbildung 5.82: Normiertes UV-vis-Spektrum nach Verdünnung und Homogenisierung der lamellaren Phase mit 2% CDS und 3,61% Dekanol auf $[\text{CDS}] = 0,7000\%$ und $[\text{Dekanol}] = 1,2635\%$. Küvetten dicke $d = 2\text{mm}$.

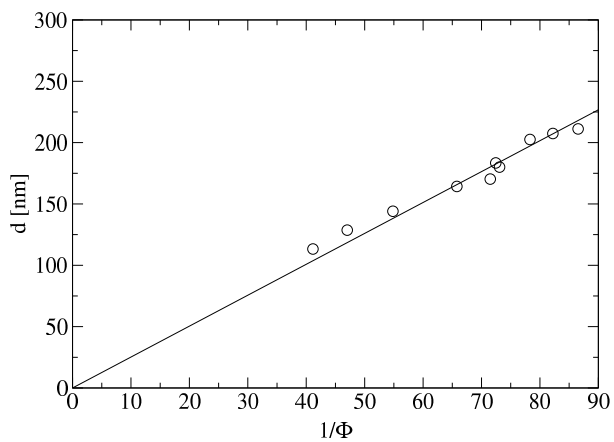


Abbildung 5.83: Interlamellare Abstände bei CDS/Dekanol. [Dekanol]/[CDS] = 1,805 (w/w).

Aus der Auftragung von d gegen $1/\phi$ wird die Dicke der CDS-Dekanol-Lamelle zu 2,50 nm bestimmt. Dies ist, verglichen mit den Lamellendicken der Systeme von CDS mit Pentanol bis Oktanol aus Tab. 5.2, insbesondere für L_α -Phasen ein sehr hoher Wert, der sonst nur von der L_3 -Phase des Oktanolsystems erreicht wird. Durch Extrapolation würde man einen Wert ungefähr zwischen 1,8 und 1,9 nm erwarten. Das ungewöhnliche Verhalten zeigt an, dass mit Dekanol die Grenze der hochquellenden lamellaren Phasen erreicht sein sollte, und dass deshalb bei diesem System strukturelle Abweichungen wie lokale Inhomogenitäten in Erwägung zu ziehen sind. Ungewöhnlich ist auch das extrem hohe Dekanol/CDS-Verhältnis von 1,805, das zur Bildung der Phase notwendig ist. Für die höherkettigen Alkohole Heptanol und Oktanol liegt dies laut Tab. 5.1 im hochverdünnten Bereich bei 1,50 bzw. 1,18.

Weitere Messungen mit einer neuen CDS-Charge bei [Dekanol]/[CDS] = 1,8100 und 1,81745 zeigen bei einem Cotensid-Tensid-Verhältnis von 1,8100 noch lineares Quellungsverhalten, wobei sich die Lamellendicke zu 2,81 nm ergibt; bei [Dekanol]/[CDS] = 1,81745 hingegen erhielt man bei einer freien linearen Regression einen positiven y -Abschnitt; wird dieser aber bei 0 festgehalten, so ergibt sich die Lamellendicke zu 2,4 nm.

Abb. 5.85 zeigt, dass eine minimale Erhöhung des Cotensidgehalts bereits in der Lage ist, bei in etwa konstanter Breite des Maximums λ_{max} um 23% ins Kurzwellige zu verschieben und die Höhe des Peaks auf 23% der ursprünglichen Höhe abzusinken.

5.4.2.2 Das quaternäre System mit NaCl

Wie in Kap. 5.3.1.5 bereits beschrieben, tritt die schillernde $L_{\alpha 1}$ -Phase im System CDS/Dekanol/NaCl/Wasser nur in zwei engumgrenzten Phasenbereichen auf. Daher konnten die UV-*vis*-Messungen in diesem System nur stichprobenartig durchgeführt werden, eine systematische Untersuchung von Phasenvolumenschnitten war nicht möglich.

Es treten drei verschiedene Grundtypen von Spektren auf: solche, bei denen das Korrelationsmaximum bei Werten liegt, die mit der Dicke der CDS-Dekanol-Lamelle erklärbar sind (Abb. 5.86, aus diesem Graphen berechnet sich $D = 2,66$ nm), dann Graphen, aus deren Maximum sich Lamellendicken errechnen lassen, die um einen Faktor von in etwa 2 dicker sind (Abb. 5.87, hier erhält man $D = 5,33$ nm) und schließlich solche, bei

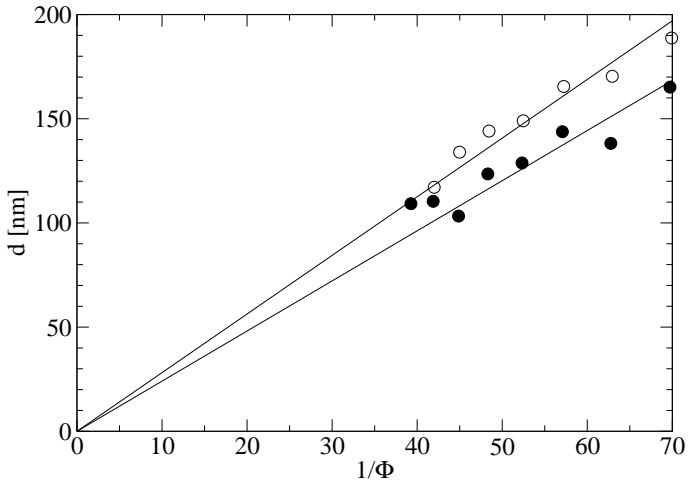


Abbildung 5.84: Interlamellare Abstände im CDS/Dekanol-System bei einem Dekanol/CDS-Verhältnis von 1,8100 (hohle Kreise) und 1,81745 (gefüllte Kreise), aufgetragen gegen den reziproken Volumenbruch. **Bedingungen:** $T=25^{\circ}\text{C}$, Schichtdicke 1 mm, Standzeit 8 Tage. **Ursprungsgeraden:** Linearregressionen.

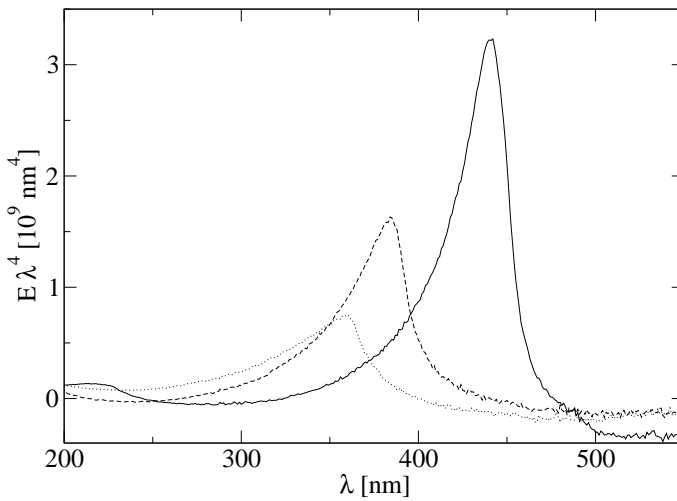


Abbildung 5.85: UV-vis-Spektren von Proben mit 0,5500% CDS bei 25°C, Schichtdicke 1 mm, Standzeit 8 Tage. **Durchgezogene Linie:** [Dekanol]=0,99550%, **gestrichelte Linie:** [Dekanol]=0,99960%, **gepunktete Linie:** [Dekanol]=0,99963%.

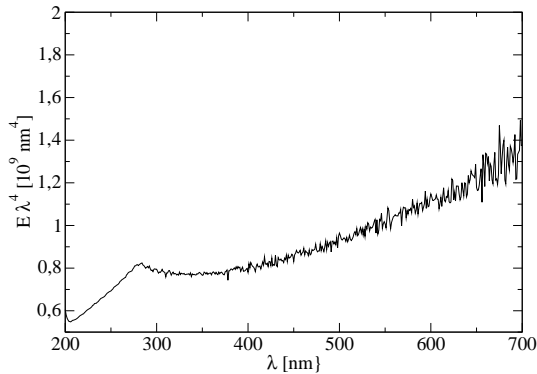


Abbildung 5.86: Normiertes UV-vis-Spektrum einer Probe mit 0,820% CDS, 1,400% Oktanol, 0,628% NaCl bei 25°C mit 1 Tag Standzeit in der Küvette. Schichtdicke 1 mm.

denen beide Maxima in einer Messung auftreten (Abb. 5.88, man berechnet $D_1 = 2,69$ nm und $D_2 = 5,31$ nm. $\lambda_2/\lambda_1 = 450$ nm/228 nm = 1,97).

Besitzt die Lamelle der L_α -Phase des CDS-Dekanol-Systems mit $\approx 2,5$ nm schon eine sehr hohe Dicke, so sind Lamellenstärken von über 5 nm mit dem Modell einer einfachen Tensiddoppelschicht überhaupt nicht mehr zu erklären. Es muss daher in diesem Fall eine fundamental von L_α verschiedene Struktur vorliegen.

5.4.3 MDS-Systeme

5.4.3.1 Das ternäre System MDS/Heptanol/Wasser

Wie in Kap. 5.3.2.1 eingehend beschrieben, wurde im MDS-Heptanolssystem gefunden, dass sich sehr schnell nach Ansetzen oder nach Scherung der Proben im Reagenzglas brillant leuchtende Schillerphasen ausbilden, deren Farbe von Rot bis Blau reicht (vgl. Abb. 5.53 bis 5.58). Diese Farben bleiben bei verdünnteren Phasen, das heißt bei rotem Farbspiel, bis zu einigen Stunden erhalten. Bei konzentrierteren Phasen verschwindet die blaue Farbe in wenigen Sekunden oder Minuten (vgl. Abb. 5.59 bis 5.64). Bemerkenswert ist, dass häufig intensiv rote transiente Farben gefunden werden. Im Gleichgewichtszustand wurden rote Farben jedoch bis-

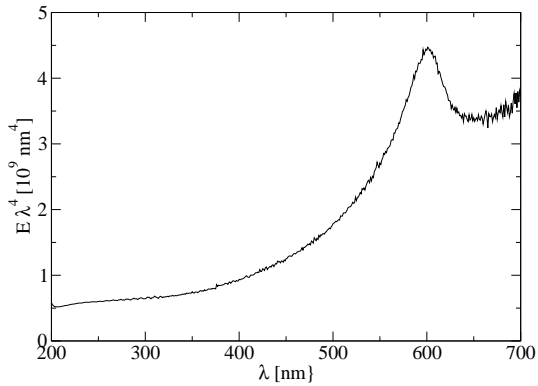


Abbildung 5.87: Normiertes UV-*vis*-Spektrum einer Probe mit 0,789% CDS, 1,311% Oktanol, 0,692% NaCl bei 25°C mit 1 Tag Standzeit in der Küvette. Schichtdicke 1 mm.

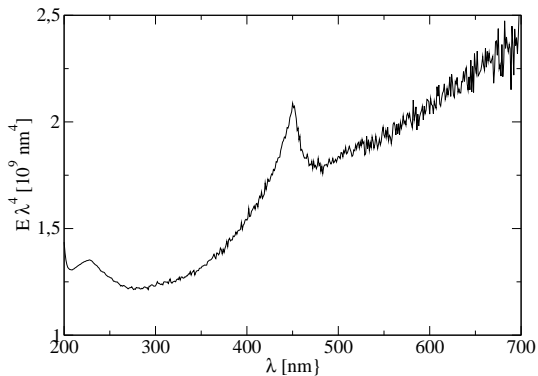


Abbildung 5.88: Normiertes UV-*vis*-Spektrum einer Probe mit 1,050% CDS, 1,750% Dekanol, 0,520% NaCl bei 25°C mit 1 Tag Standzeit in der Küvette. Schichtdicke 2 mm.

her nicht im Einphasengebiet beobachtet. Weiterhin ist interessant, dass sich die transienten Peaks im Ruhezustand der Systeme nach der Verdünnung und Homogenisierung ausbilden.

Wegen der langen Dauer einer UV-*vis*-Messung nimmt die Schillerintensität während der Aufnahme des Spektrums bereits stark ab und ist am Ende schon weitgehend abgeklungen. Eine Beispielmessung zeigt Abb. 5.89. Der der Schillerfarbe zugehörige BRAGGpeak liegt nahe bei der doppelten Wellenlänge des stabilen Peaks ($\lambda_2/\lambda_1 = 1,98$). Wesentlich schneller gelingt es, das Quellungsverhalten mit Hilfe der photographisch ermittelten Wellenlängen aus Abb. 5.59 bis 5.64 zu untersuchen. Abb. 5.90 zeigt die photographisch gemessenen interlamellaren Abstände bei voll ausgeprägter Schillerphase und die nach 24 h aus UV-*vis*-Spektren ermittelten Abstände (vgl. Abb. 5.91) gegen den reziproken Volumenbruch aufgetragen. In beiden Fällen liegt lineare Quellung vor. Der Grund für die höhere Streuung der photographisch ermittelten Messwerte ist in der höheren Ungenauigkeit des Verfahrens zu suchen. Die Lamellendicken werden durch Linearregression ermittelt zu $D_1 = 2,63$ nm für die aus dem UV-*vis*-Spektrum bestimmten Werte und zu $D_2 = 5,02$ nm für die aus dem Schillerphänomen gewonnenen. Insgesamt erhält man also $D_2/D_1 = \lambda_2/\lambda_1 = 1,91$.

Auch nach dem Verschwinden des Peaks der transienten Schillerphase zeigen die Proben im Verhalten des stationären Peaks noch eine bemerkenswerte Dynamik: Bei der Probe mit 1,1% Tensid (Abb. 5.92 b) stellt man eine schnelle Zunahme der Schärfe des Maximums fest, welche bereits nach 15 Minuten die Hälfte ihres Endstands bei 24 h erreicht hat. Es liegt also eine zunehmende Wandorientierung vor, welche ausnehmend schnell verläuft. Bei der verdünnteren Probe (0,7%, Abb. 5.92 a) erkennt man die höhere Unordnung, die vor dem langsameren Erreichen des geordneten Zustandes überwunden werden muss. In Abb. 5.93 ist die halbmaximale relative Peakbreite $\Delta\lambda_{\text{FWHM}}/\lambda_{\text{max}}$ (FWHM: full wave half maximum) bei diesen beiden Proben gegen die Zeit aufgetragen. Dieser Term entspricht dem $b_{\text{FWHM}}/z_{\text{max,app}}$ aus Kap. 4.7.1, wobei Zähler und Nenner mit λ erweitert werden. Man sieht deutlich, dass die Peakbreite beim konzentrierteren System näherungsweise exponentiell abnimmt, bei der verdünnteren Probe hingegen zunächst zu Werten ansteigt, die typisch für ein Pulverspektrum sind, um dann nach längerer Standzeit wieder abzusinken. Es bildet sich also erst längere Zeit nach Verschwinden

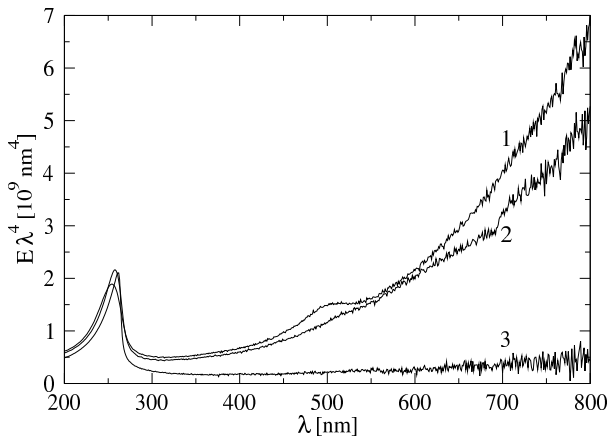


Abbildung 5.89: Normierte UV-vis-Spektren einer lamellaren Phase (1,0% MDS, 1,45% Heptanol, 97,55% Wasser) bei 1 mm Schichtdicke. Stationärer Peak: 254 nm, transientser Peak: 502 nm.

1. Messung unmittelbar nach Verdünnung der doppelt konzentrierten Probe mit H_2O und Einfüllen. Der transiente Peak ist hier bereits weitgehend abgeklungen.
2. Nach 4 min.
3. Nach 1 d.

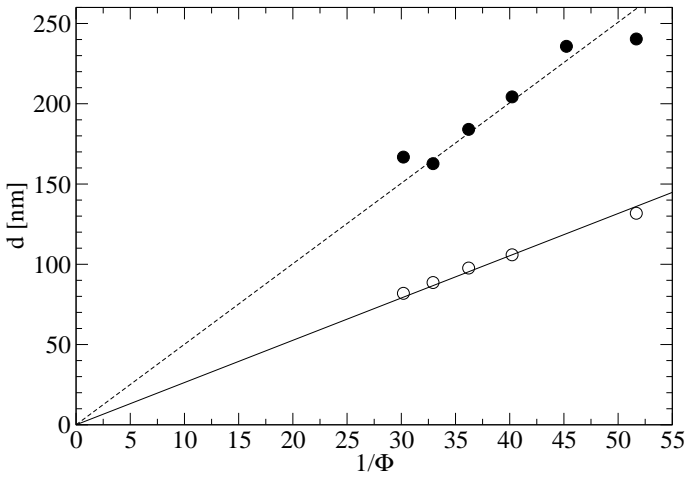


Abbildung 5.90: Interlamellare Abstände im MDS/Heptanol/Wasser-System, ermittelt aus der Farbe der Schillerphase (gefüllte Kreise) bzw. aus UV-vis-Spektren (hohle Kreise), aufgetragen gegen den reziproken Volumenbruch. **Ursprungsgeraden:** Linearregressionen.

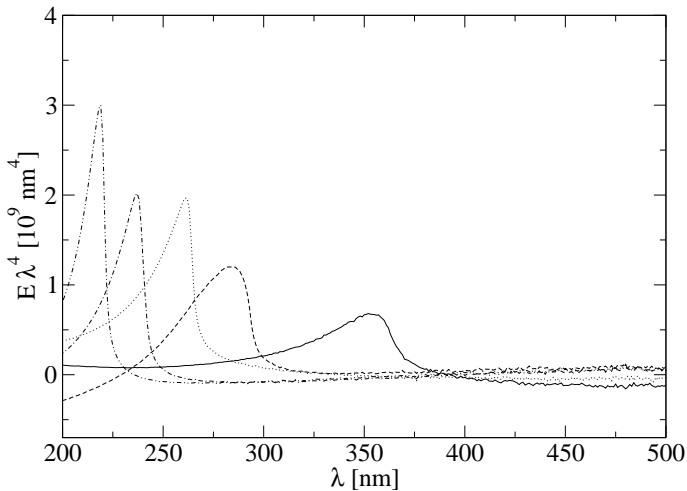
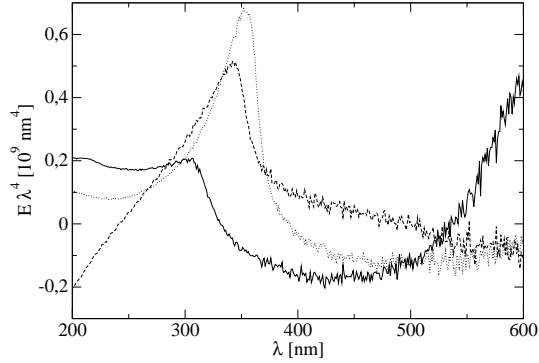
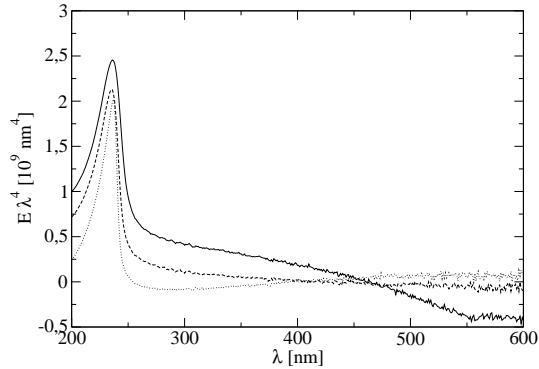


Abbildung 5.91: UV-vis-Spektren von Lösungen mit $m_{\text{Heptanol}}/m_{\text{MDS}} = 1,450$, Schichtdicke 1 mm, Temperatur 25°C und Standzeit 24 Stunden. Zur besseren Übersicht wurden die Grundlinien abgezogen wie in Kap. A.2.1 beschrieben.

Durchgezogene Linie: [MDS] = 0,7%, **gestrichelt:** [MDS] = 0,9%, **gepunktet:** [MDS] = 1,0%, **gestrichelt/gepunktet:** [MDS] = 1,1%, **gestrichelt/doppelt gepunktet:** [MDS] = 1,2%.



(a) 0,7% MDS. Durchgezogen: nach 3 min, gestrichelt: nach 2 h, gepunktet: nach 24 h.



(b) 1,1% MDS. Durchgezogen: nach 1 min, gestrichelt: nach 15 min, gepunktet: nach 24 h.

Abbildung 5.92: Zeitabhängigkeit des Korrelationsmaximums von Lösungen mit $m_{\text{Heptanol}}/m_{\text{MDS}} = 1,450$, Schichtdicke 1 mm, Temperatur 25°C und Standzeit 24 Stunden. Die Grundlinien wurden subtrahiert.

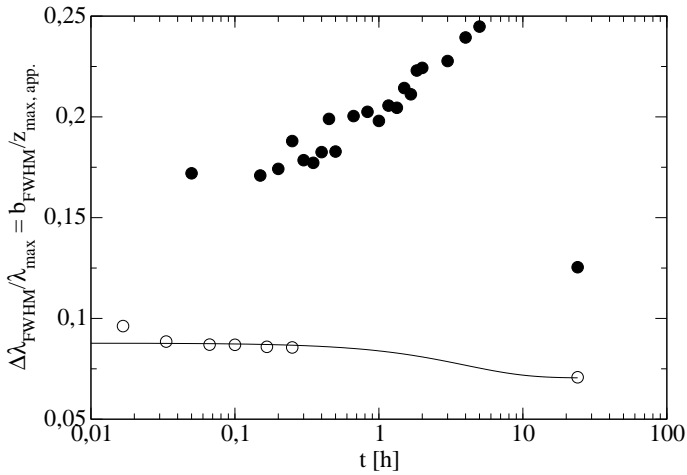


Abbildung 5.93: Auftragung von $\Delta\lambda_{FWHM}/\lambda_{max}$ gegen die Zeit. **Gefüllte Kreise:** [MDS] = 0,7%, **hohle Kreise:** [MDS] = 1,1%, **durchgezogene Linie:** Anpassung der Funktion $\Delta\lambda_{FWHM}/\lambda_{max} = [\Delta\lambda_{FWHM}/\lambda_{max}]_{\infty} + A \cdot e^{-t/\tau}$ an die Messwerte bei [MDS] = 1,1%.

des Schillerns eine wandorientierte lamellare Phase aus.

5.4.3.2 Das quaternäre System mit SDS

Ersetzt man im MDS/Heptanol/Wasser-System 2,5% des enthaltenen MDS durch SDS, so erhält man ebenfalls transiente Schillerphasen, die aber wesentlich länger erhalten bleiben als beim System ohne SDS. Man kann die Umlagerung daher direkt im UV-*vis*-Spektrum beobachten. Abb. 5.94 verdeutlicht den Verlauf der Quellung sowohl für den stationären wie für den transienten Peak bei 3 Minuten und 3 Tagen Standzeit. Für beide Peaks ist die Proportionalität zwischen $1/\phi$ und Peakposition klar zu erkennen. Bei Messung 3 min nach Ansetzen der Proben werden durch Regression $D_1 = 2,30$ nm und $D_2 = 4,81$ nm gewonnen. Nach einer Standzeit von 3 Tagen sind die zu D_2 gehörigen Peaks bereits abgeklungen, D_1 ergibt sich zu 2,49 nm. Dieser Wert ist wegen der besseren Ausprägung der kurzwelligen Maxima vermutlich der genauere. Es ergibt sich somit $D_2/D_1 = 1,93$.

Abb. 5.95 zeigt vier Spektren der Probe mit 1,0% Gesamttensid und 1,45% Heptanol, aufgenommen nach 3 min, 1 h, 4 h und 3 d. Auch hier ist zu erkennen, wie das Maximum bei kurzer Wellenlänge im Verlauf der Zeit anwächst und das bei großer Wellenlänge mit der Zeit verschwindet, bis es nach 3 Tagen überhaupt nicht mehr zu erkennen ist. Um diesen Effekt zu quantifizieren, wurden die Halbwertsbreiten der Maxima, deren Höhen von einer gedachten Grundlinie unter dem Peak aus sowie die Flächen zwischen Grundlinien und Maxima ausgemessen und gegen die Zeit aufgetragen. Die Ergebnisse zeigen die Abb. 5.96 und 5.97.

Im Verlauf der Messung zeigen sowohl der kurz- wie der langwellige Peak einen schwachen Anstieg der Wellenlänge des Maximums λ_{max} (Abb. 5.96 a), welcher von der allmählichen Annäherung der Peakform an die theoretisch zu erwartende mit steil abfallender rechter Flanke (vgl. Abb. 4.4 c) herrührt. Die auf die Wellenlänge λ_{max} normierten Breiten der Peaks (Abb. 5.96 b), bereits zu Beginn der Messung wesentlich niedriger als für ein Pulverspektrum zu erwarten ($\approx 0,26$), werden mit der Zeit schmaler. Es ist interessant, dass sogar der transiente Peak bis zu seinem vollständigen Verschwinden enger wird. Die transiente Struktur nimmt also noch an Ordnung zu, während sie bereits abgebaut wird. Dies ist ein klarer Hinweis, dass hier zwei räumlich getrennte Strukturen vorliegen: Die Umwandlung erfolgt an der gemeinsamen Grenze; schließlich wird die transiente Struktur verdrängt. Man würde hier im einfachsten Fall ein lineares Zeitgesetz einer Reaktion 0. Ordnung erwarten. Tatsächlich findet man aber eine Kinetik, die eher auf ein Zeitgesetz 1. Ordnung deutet (vgl.

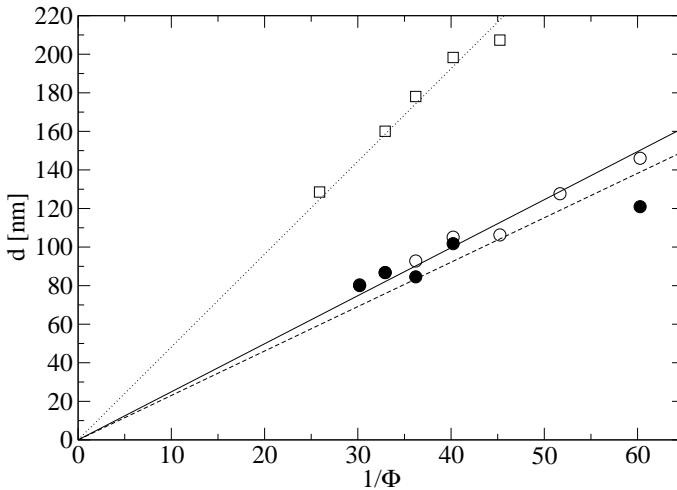


Abbildung 5.94: Interlamellare Abstände im MDS/SDS/Heptanol/Wasser-System, aufgetragen gegen den reziproken Volumenbruch.

Hohle Kreise: 3 Tage nach Ansetzen der Probe, **gefüllte Kreise:** kurzweiliges Maximum 3 Minuten nach Ansetzen der Probe, **hohle Quadrate:** langweiliges Maximum 3 Minuten nach Ansetzen der Probe. **Ursprungsgeraden:** Linearregressionen.

Bei allen Messungen betrug $[\text{Heptanol}]/([\text{MDS}] + [\text{SDS}]) = 1,45$, $[\text{SDS}]/([\text{MDS}] + [\text{SDS}]) = 0,025$, die Schichtdicke 1 mm und die Temperatur 25°C .

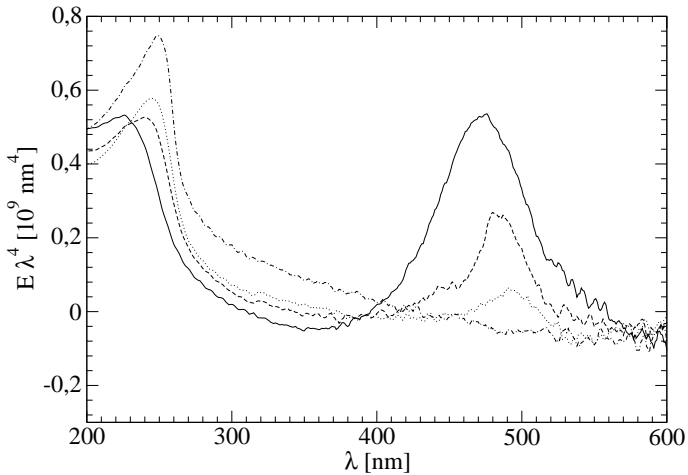
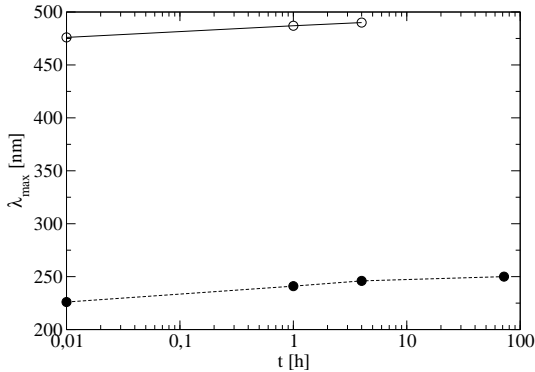
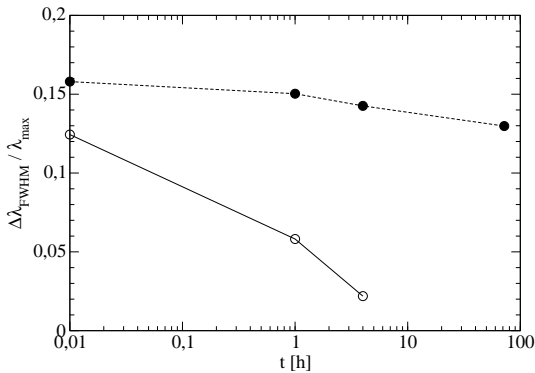


Abbildung 5.95: Zeitabhängigkeit der Korrelationsmaxima einer Lösung mit $[\text{MDS}] + [\text{SDS}] = 1,0\%$, $[\text{Heptanol}] = 1,45\%$, $[\text{SDS}] / ([\text{MDS}] + [\text{SDS}]) = 0,025$, Schichtdicke 1 mm, Temperatur 25°C und Standzeiten von 3 min (durchgezogen), 1 h (gestrichelt), 4 h (gepunktet) und 3 d (gestrichelt/gepunktet). Die Grundlinien wurden subtrahiert.



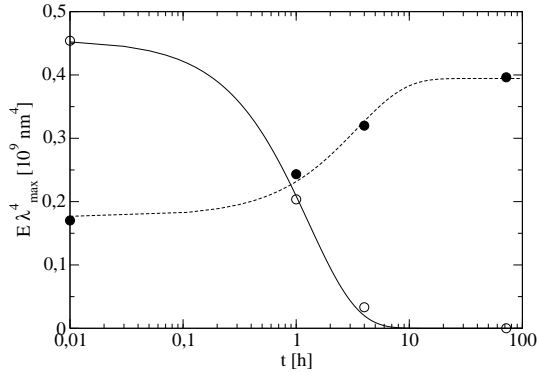
(a) Wellenlänge des Extinktionsmaximums gegen die Zeit



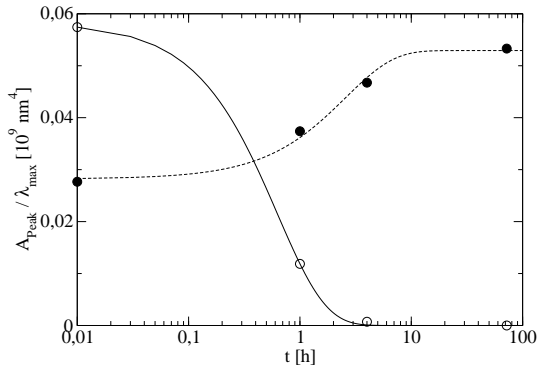
(b) Halbmaximale Breite des Peaks, normiert auf die Wellenlänge des Extinktionsmaximums, gegen die Zeit

Abbildung 5.96: Auftragung charakteristischer Formparameter der Korrelationsmaxima einer Lösung mit $[\text{MDS}] + [\text{SDS}] = 1,0\%$, $[\text{Heptanol}] = 1,45\%$, $[\text{SDS}] / ([\text{MDS}] + [\text{SDS}]) = 0,025$, Schichtdicke 1 mm und Temperatur 25°C gegen die Zeit.

Hohle Kreise: Maximum bei großer Wellenlänge, **gefüllte Kreise:** Maximum bei kleiner Wellenlänge, **durchgezogene bzw. gestrichelte Linien:** Geradenabschnitte.



(a) Höhe des Extinktionsmaximums von der Grundlinie aus gegen die Zeit



(b) Fläche der Peaks von der Grundlinie aus, normiert auf die Wellenlänge des Maximums, gegen die Zeit

Abbildung 5.97: Auftragung charakteristischer Formparameter der Korrelationsmaxima einer Lösung mit $[MDS] + [SDS] = 1,0\%$, $[Heptanol] = 1,45\%$, $[SDS]/([MDS] + [SDS]) = 0,025$, Schichtdicke 1 mm und Temperatur 25°C gegen die Zeit.

Hohle Kreise: Maximum bei großer Wellenlänge, **gefüllte Kreise:** Maximum bei kleiner Wellenlänge, **durchgezogene Linien:** Anpassung einer Funktion $y = a \cdot e^{-t/\tau}$, **gestrichelte Linien:** Anpassung einer Funktion $y = y_\infty + a \cdot e^{-t/\tau}$.

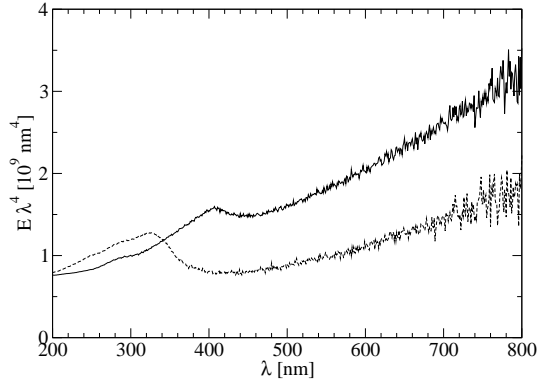
(a) $\tau_{kurzw} = 3,39 \text{ h}$, $\tau_{langw} = 1,24 \text{ h}$.

(b) $\tau_{kurzw} = 2,55 \text{ h}$, $\tau_{langw} = 0,628 \text{ h}$.

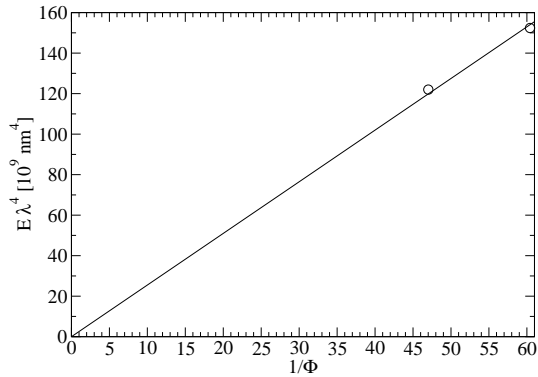
Abb. 5.97). Dies kann darauf zurückzuführen sein, dass die Umwandlung an mehreren Zentren gleichzeitig stattfindet.

5.4.3.3 MDS/Oktanol/Wasser

An diesem System wurden nur sehr wenige Messungen vorgenommen, da selbst nach einem Tag Standzeit in einer Küvette von 1 mm Schichtdicke nur sehr flache und breite Peaks erhalten wurden (s. Abb. 5.98 a). Aus diesen berechnete sich $D = 2,55$ nm; es scheint ebenfalls lineare Quellung vorzuliegen (s. Abb. 5.98 b). Ungeachtet des Auftretens transienter Schillerphasen im Phasendiagramm (vgl. Kap. 5.3.2.1) konnten diese nicht UV-vis-spektroskopisch aufgelöst werden. Die Messungen an diesem System wurden deshalb nicht weiterbetrieben.



(a) UV-vis-Spektren bei 0,7% MDS (durchgezogen) und 0,9% MDS (gestrichelt)



(b) Auftragung des interlamellaren Abstands gegen den reziproken Volumenbruch zur Bestimmung der Lamellendicke

Abbildung 5.98: Das Quellungsverhalten des Systems MDS/Oktanol/Wasser bei $[\text{Oktanol}]/[\text{MDS}] = 1,125$, 25°C , einer Standzeit von 24 h und einer Schichtdicke von 1 mm.

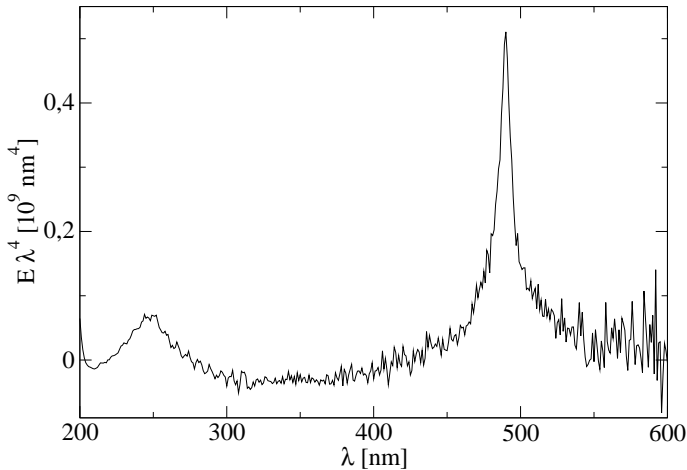


Abbildung 5.99: Grundlinienkorrigiertes UV-vis-Spektrum einer Probe mit 0,940% SDS, 1,645% Oktanol, 0,4882% NaCl und Wasser bei $T=25^\circ\text{C}$, Standzeit 15 Tagen und Schichtdicke 1 mm. **Kurzwelliger Peak:** $\lambda_{max} = 244 \text{ nm}$, **langwelliger Peak:** $\lambda_{max} = 490 \text{ nm}$.

5.4.4 SDS/Oktanol/NaCl/Wasser

Besonders eingehend wurde das System aus SDS, Oktanol, Kochsalz und Wasser untersucht. Wie bereits in Kap. 5.3.3 angesprochen, bleiben in diesem System die neuartigen Schillerphasen über Wochen stabil und eignen sich somit ideal zur UV-vis-Spektroskopie.

Betrachtet man ein Spektrum einer stark schillernden Phase aus diesem System (s. Abb. 5.99), so fällt ins Auge, dass in der Regel der kurzwellige Peak der regulären lamellaren Phase sowie der Peak des ungewöhnlichen Effekts wieder bei etwa doppelter Wellenlänge nebeneinander vorliegen. Dabei hat der kurzwellige Peak die erwartete Gestalt eines Streumaximums im Pulverspektrum, der langwellige Peak jedoch ist äußerst scharf und hoch, d.h. in dem Anteil des Systems, der dieses Korrelationsmaximum hervorruft, muss ein ausgesprochen hoher Ordnungsgrad vorliegen.

Abb. 5.100 zeigt auf, dass die Verwendung von Küvetten mit geringen Schichtdicken die Ausbildung dieser hohen Ordnung außerordentlich

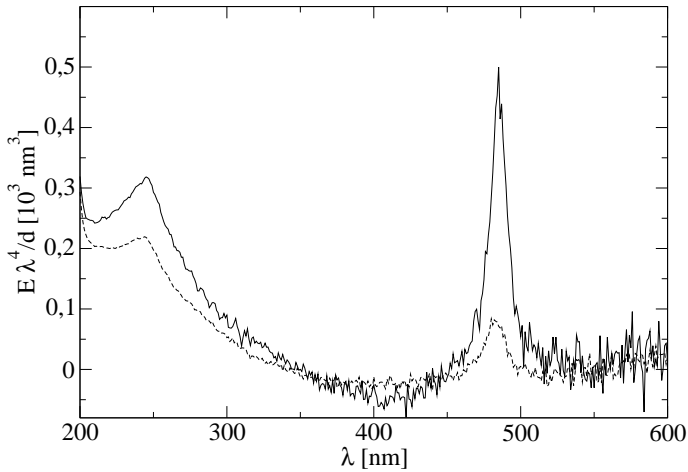


Abbildung 5.100: Grundlinienkorrigierte UV-vis-Spektren von Proben mit 0,940% SDS, 1,645% Oktanol, 0,4776% NaCl und Wasser bei $T=25^{\circ}\text{C}$ und einer Standzeit von 15 Tagen.

stark begünstigt. Die beiden Spektren wurden mit derselben Probe bei ansonsten gleichen Bedingungen in Küvetten der Dicken 1 mm und 2 mm aufgenommen. Deutlich ist zu sehen, dass sowohl der kurzwellige als auch der langwellige Peak im Falle der 1 mm-Küvette bei in etwa gleicher Wellenlänge und halbmaximaler Breite wesentlich höher sind als bei Verwendung der 2 mm-Küvette (kurzwelliger Peak: ca. $2,0\times$, langwelliger Peak: ca. $5,4\times$ so hoch). Die Verhältnisse veranschaulicht Tab. 5.8.

Ebenfalls übt die Standzeit in der Küvette einen starken Einfluss auf die Schärfe der Korrelationsmaxima aus, welcher in Abb. 5.101 aufgezeigt wird. Man erkennt, wie der kurzwellige Peak bei einer Standzeit von 1 Stunde noch voll ausgeprägt ist, nach 3 Tagen abzufachen beginnt und nach 15 Tagen nur noch als leichte Ausbuchtung im Graphen zu erkennen ist. Dramatischer jedoch ist die Entwicklung des langwelligen Maximums: Hier verschiebt sich λ_{max} beim Übergang von einem Pulverspektrum hoher Breite hin zum scharfen, schmalen Maximum immer mehr auf die langwellige Schulter des Peaks hin, wie es auch von Tab. 4.1 und Abb. 4.4 vorhergesagt wird.

Tabelle 5.8: Wellenlängen, Höhen und Breiten der Peaks aus den Spektren in Abb. 5.100 im Vergleich.

Kurzwelliger Peak			Langwelliger Peak		
λ_{max} [nm]	Höhe [nm^4]	$\frac{\Delta\lambda_{FWHM}}{\lambda_{max}}$	λ_{max} [nm]	Höhe [nm^4]	$\frac{\Delta\lambda_{FWHM}}{\lambda_{max}}$
Messung in 1 mm-Küvette					
244	$128 \cdot 10^6$	0,126	480	$428 \cdot 10^6$	0,027
Messung in 2 mm-Küvette					
245	$63 \cdot 10^6$	0,103	485	$80 \cdot 10^6$	0,034

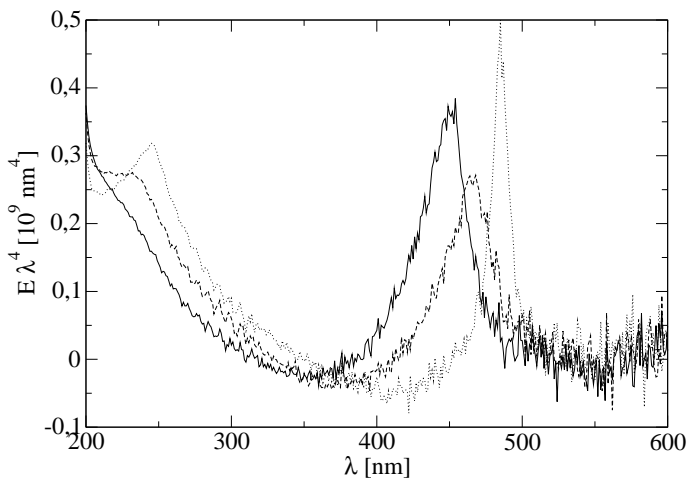


Abbildung 5.101: Grundlinienkorrigierte UV-vis-Spektren von Proben mit 0,940% SDS, 1,645% Oktanol, 0,4776% NaCl und Wasser bei $T=25^\circ\text{C}$ und einer Schichtdicke von 1 mm. **Durchgezogene Linie:** nach 1 h, **gestrichelte Linie:** nach 3 Tagen, **gepunktete Linie:** nach 15 Tagen.

Quellungsverhalten Hinsichtlich des Quellungsverhaltens ist besonders herauszustellen, dass sich, bedingt durch die Koexistenz zweier Korrelationspeaks in den meisten Spektren, pro Messreihe je zwei apparente Lamellendicken ergeben, eine für den kurzwelligen, eine für den langwelligen Peak. Abb. 5.102 bis 5.104 sind drei exemplarisch gewählte Beispiele, die dies veranschaulichen.

Transiente und permanente Struktur quellen proportional mit dem inversen Volumenbruch. Nur bei sehr hohen Verdünnungen (Abb. 5.104, langwelliger Peak) findet man bei wenigen Proben, dass die Quellung geringer zunimmt. Dies sollte dadurch verursacht sein, dass die Struktur, die den langwelligen Peak verursacht, an ihrem Quellungsmaximum angelangt ist und überschüssiges Wasser an die Phase abgibt, die das kurzwellige Trübungsmaximum liefert.

Besonders hervorzuheben ist, dass die Ermittlung der apparenten Lamellendicken durch Linearregression nach der Gleichung $d = D \cdot \phi^{-1}$ bei allen untersuchten Verdünnungsschnitten sowohl für die kurzwelligen als auch für die langwelligen Maxima im Rahmen der Messgenauigkeit identische Ergebnisse liefert. Im Mittel wird erhalten: $D_{kurzw.} = 2,675 \pm 0,018$ nm, $D_{langw.} = 5,611 \pm 0,037$ nm, wodurch sich ein Verhältnis $D_{langw.}/D_{kurzw.} = 2,098 \pm 0,015$ nm ergibt. Dies zeigt erneut, dass das Verhältnis der beiden apparenten Lamellendicken signifikant von 2,00 abweicht, dass es sich also bei dem Phänomen nicht um Maxima 2. Ordnung handeln kann.

Variation des Cotensidgehalts Bei den in Abb. 5.105 gezeigten Korrelationspeaks handelt es sich um kurzwellige Maxima; die Phase, die die langwelligen Maxima liefert, reagiert zu empfindlich auf Änderungen des Cotensidgehalts, als dass man eine ausreichende Anzahl homologer Peaks miteinander vergleichen könnte. Insbesondere verändert sich dadurch die Kinetik der Ausbildung der Phase stark. Man erkennt deutlich, dass es eine optimale Oktanolkonzentration gibt. Aus den Graphen wird deutlich, dass ein höherer Anteil an Cotensid in erster Linie, wie zu erwarten ist, den Peak hin zu kürzeren Wellenlängen verschiebt. Auf Schärfe, Höhe und Breite des Peaks hat die Cotensidzugabe keine nennenswerte Auswirkung. Bedingt durch die außerordentlich eng beieinanderliegenden Cotensidgrenzen der Phase kann der Cotensidgehalt lediglich in engen Grenzen variiert werden.

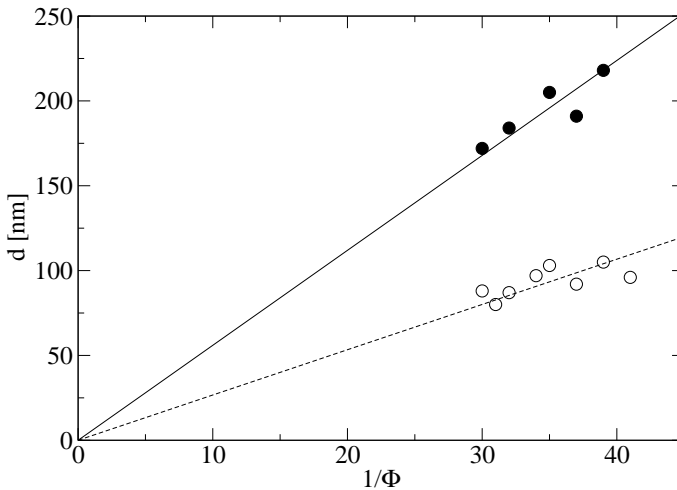


Abbildung 5.102: Interlamellare Abstände im SDS/Oktanol/NaCl/Wasser-System bei 0,520% NaCl und einem Oktanol/SDS-Verhältnis von 1,6667, aufgetragen gegen den reziproken Volumenbruch. **Bedingungen:** $T=25^{\circ}\text{C}$, Standzeit 1 Tag, Schichtdicke 1 mm. **Hohle Kreise:** Kurzwelliger, regelmäßiger Peak; **gefüllte Kreise:** Langwelliger Peak des ungewöhnlichen Effekts. **Ursprungsgeraden:** Linearregressionen. **Apparente Lamellendicken** daraus: 2,67 nm (kurzwelliger Peak) und 5,60 nm (langwelliger Peak).

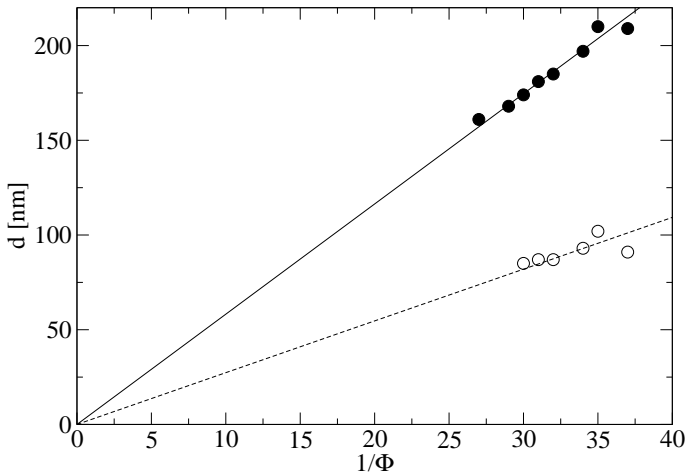


Abbildung 5.103: Interlamellare Abstände im SDS/Oktanol/NaCl/Wasser-System bei 0,520% NaCl und einem Oktanol/SDS-Verhältnis von 1,6867, aufgetragen gegen den reziproken Volumenbruch. **Bedingungen:** $T=25^{\circ}\text{C}$, Standzeit 1 h, Schichtdicke 2 mm. **Hohle Kreise:** Kurzwelliger, regelmäßiger Peak; **gefüllte Kreise:** Langwelliger Peak des ungewöhnlichen Effekts. **Ursprungsgeraden:** Linearregressionen. **Apparente Lamellendicken daraus:** 2,73 nm (kurzwelliger Peak) und 5,67 nm (langwelliger Peak).

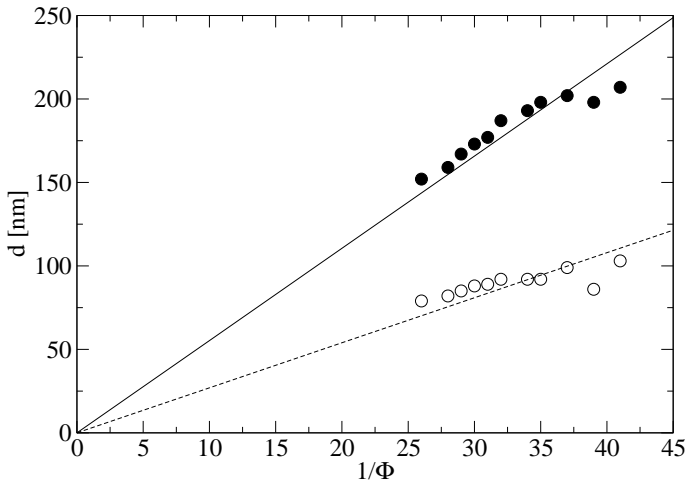


Abbildung 5.104: Interlamellare Abstände im SDS/Oktanol/NaCl/Wasser-System bei 0,520% NaCl und einem Oktanol/SDS-Verhältnis von 1,7284, aufgetragen gegen den reziproken Volumenbruch. **Bedingungen:** $T=25^{\circ}\text{C}$, Standzeit 5 h, Schichtdicke 1 mm. **Hohle Kreise:** Kurzwelliger, regelmäßiger Peak; **gefüllte Kreise:** Langwelliger Peak des ungewöhnlichen Effekts. **Ursprungsgeraden:** Linearregressionen. **Apparente Lamellendicken daraus:** 2,70 nm (kurzwelliger Peak) und 5,53 nm (langwelliger Peak).

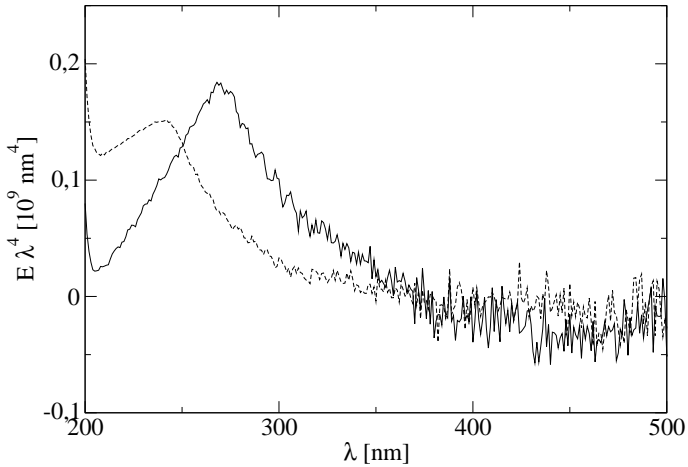


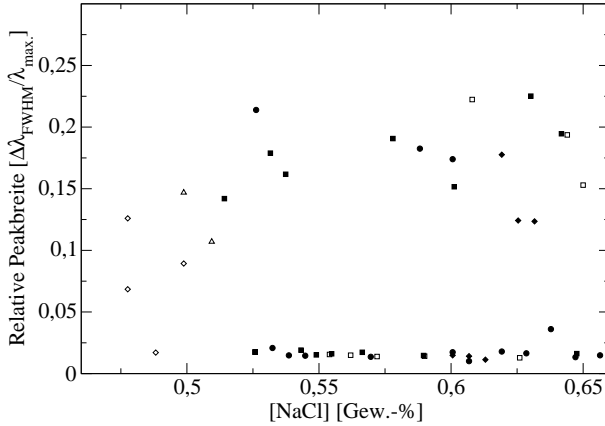
Abbildung 5.105: UV-*vis*-Spektren von Proben mit 0,861% SDS, 0,6360% NaCl und Wasser bei $T=25^{\circ}\text{C}$, Standzeit 1 Tag und Schichtdicke 1 mm. **Durchgezogene Linie:** 1,428% Oktanol, $\lambda_{max} = 268\text{ nm}$, Höhe $121 \cdot 10^6\text{ nm}^4$, $\frac{\Delta\lambda_{FWHM}}{\lambda_{max}} = 0,16$. **Gestrichelte Linie:** 1,470% Oktanol, $\lambda_{max} = 242\text{ nm}$, Höhe $60 \cdot 10^6\text{ nm}^4$, $\frac{\Delta\lambda_{FWHM}}{\lambda_{max}} = 0,13$.

Tabelle 5.9: Symbolerklärung zu den in Abb. 5.106 bis 5.108 eingesetzten Proben. In allen Fällen betrug die Schichtdicke 1 mm, die Temperatur 25°C.

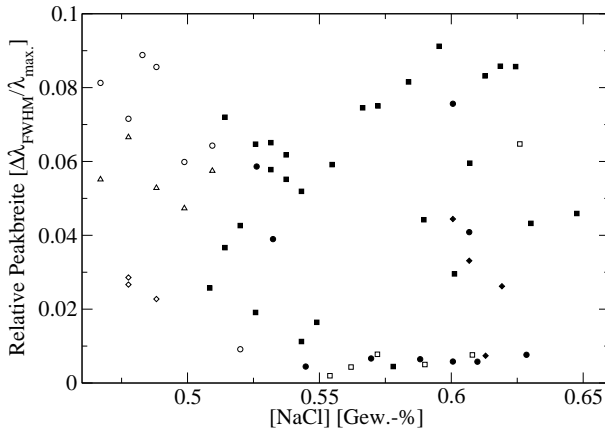
Symbol	Standzeit	[SDS] [%]	[Oktanol]/[SDS] (w/w)
hohle Kreise	1 h	0,9400	1,7500
gefüllte Kreise	1 d	0,7790	1,6585
hohle Quadrate	1 d	0,8200	1,6585
gefüllte Quadrate	1 d	0,8505	1,7284
hohle Rauten	15 d	0,9400	1,7500
gefüllte Rauten	28 d	0,7695	1,7284
hohle Dreiecke	3 d	0,9400	1,7500

Variation des Elektrolytgehalts Da die Eigenschaften des SDS/Oktanol/NaCl/Wasser-Systems stark von der absoluten NaCl-Konzentration abhängen und wesentlich weniger vom Verhältnis NaCl/SDS und da die Schillerphasen eine NaCl-Toleranz von etwa 0,15 Gew.-% haben, ist die Abhängigkeit der Ausbildung der Korrelationspeaks vom Elektrolytgehalt experimentell weit besser zugänglich als die vom Cotensidanteil. Dennoch beobachtet man eine starke Streuung der Messwerte, was graphische Auftragungen einzelner Messkurven mit anschließender Anpassung einer Regressionsfunktion unmöglich machte. Es wurde daher so vorgegangen, dass die Messwerte mehrerer Messreihen zusammen in einem Diagramm aufgetragen wurden, wodurch sich qualitativ abschätzen lässt, welche Auswirkung eine bestimmte NaCl-Konzentration auf die zu untersuchende Phase hat. Die Konzentrationen in den Proben und die Randbedingungen der Messungen, die in Abb. 5.106 bis 5.108 dargestellt sind, sind in Tab. 5.9 zusammengefasst.

Aus Abb. 5.106 (a) ist zu ersehen, dass im Falle des kurzwelligen Peaks bei niedrigem NaCl-Gehalt überwiegend breite Pulverspektren erhalten werden, ja deren Breite bei NaCl-Zugabe noch ansteigt. Ab ca. 0,54% NaCl jedoch dominieren scharfe Peaks, bei NaCl-Konzentrationen über 0,58% hingegen treten auch wieder zunehmend in die Breite gezogene Korrelationsmaxima auf. Eine ähnliche Situation findet man, wenn man die Höhen der kurzwelligen Peaks miteinander vergleicht: in Abb. 5.107 (a) ist diese gegen den Elektrolytgehalt aufgetragen. Man findet bei niedrigem NaCl-Gehalt hohe Peaks, dann ab 0,535% NaCl sehr flache;

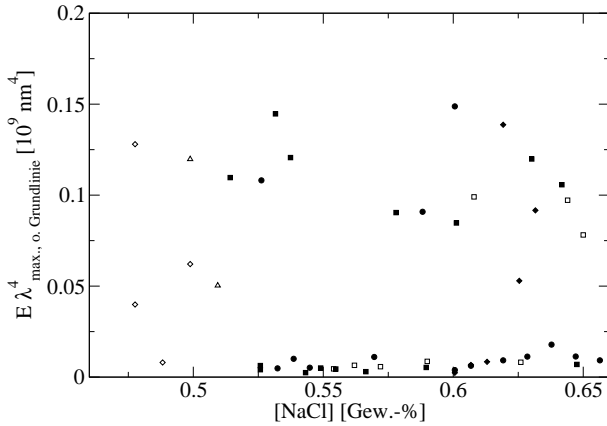


(a) kurzwelliger Peak

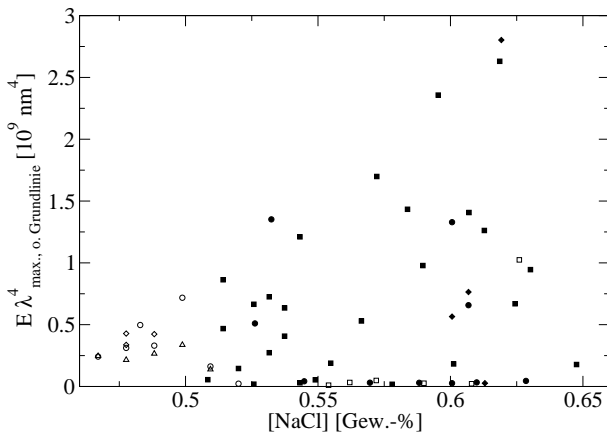


(b) langwelliger Peak

Abbildung 5.106: Relative Peakbreiten in UV-vis-Spektren von Proben des SDS/Oktanol/NaCl/Wasser-Systems, aufgetragen gegen den NaCl-Gehalt. Symbolerklärung s. Tab. 5.9.

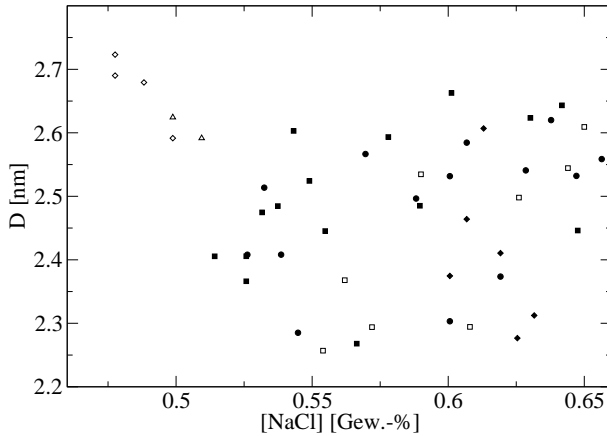


(a) kurzweiliger Peak

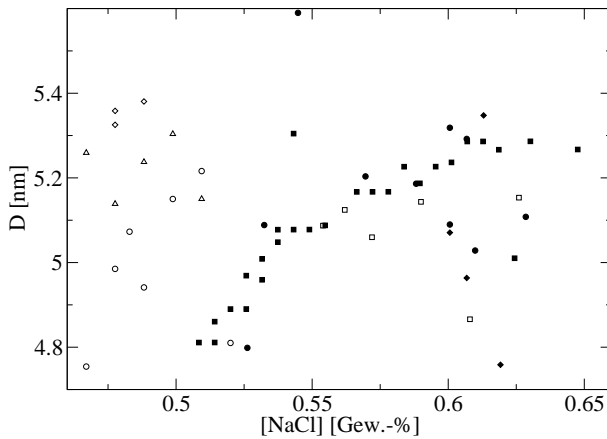


(b) langweiliger Peak

Abbildung 5.107: Peakhöhen in UV-vis-Spektren von Proben des SDS/Oktanol/NaCl/Wasser-Systems, aufgetragen gegen den NaCl-Gehalt. Symbolerklärung s. Tab. 5.9.



(a) kurzwelliger Peak



(b) langwelliger Peak

Abbildung 5.108: Apparente Lamellendicken (λ_{max} normiert), ermittelt aus UV-vis-Spektren von Proben des SDS/Oktanol/NaCl/Wasser-Systems, aufgetragen gegen den NaCl-Gehalt. Symbolerklärung s. Tab. 5.9.

ab 0,58% Elektrolyt liegen auch wieder höhere Peaks vor, deren Höhe bei weiterer Anhebung des NaCl-Gehalts langsam wieder absinkt. Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass der kurzwellige Peak bei sehr niedrigen und sehr hohen Elektrolytkonzentrationen höher und breiter (also auch flächenmäßig größer) ausfällt als bei mittleren NaCl-Anteilen um 0,55%, wo er schmal und niedrig ist.

Ganz anders hingegen stellt sich die Situation beim langwelligen Peak dar (s. Abb. 5.106 (b)). Die langwelligen Peaks sind im großen und ganzen nur halb so breit wie die kurzwelligen (Skalierung der Ordinate). Es finden sich zwar bei allen NaCl-Konzentrationen Spektren mit breiteren und mit schmaleren Peaks, es ist jedoch klar eine Tendenz zu erkennen, dass die Peakbreite bei ca. 0,55% NaCl ein Minimum durchläuft. Bei höheren und niedrigeren Elektrolytanteilen sind die Peaks breiter. Dies zeigt wiederum, dass es eine optimale NaCl-Konzentration für die transiente Phase gibt. Die Höhe, die diese Peaks erreichen können, ist um einen Faktor 18 größer als die der kurzwelligen Peaks und nimmt mit ansteigendem NaCl-Anteil zu (s. Abb. 5.107 (b)), es werden jedoch auch bei einzelnen Proben immer wieder verhältnismäßig niedrige Peaks gefunden.

Will man die Streumaxima λ_{max} bei verschiedenen NaCl-Anteilen miteinander vergleichen, so muss beachtet werden, dass λ_{max} eine konzentrationsabhängige Größe ist. Mit dem interlamellaren Abstand d , der apparenten Lamellendicke D und dem Brechungsindex n gilt $\lambda_{max} = 2nd = 2nD/\phi$ bzw. $D = \lambda_{max}\phi/(2n)$. Für jede Probe wurde D berechnet und in Abb. 5.108 (a) und (b) gegen die Elektrolytkonzentration aufgetragen. Man findet erwartungsgemäß, dass beim kurzwelligen Peak die apparenten Dicken ca. 2,45 nm betragen und statistisch um diesen Wert schwanken. Bei NaCl-Konzentrationen unter 0,51% allerdings wurden lediglich Dicken gefunden, die 2,6 nm oder mehr betragen.

Beim langwelligen Peak ((b)) findet man apparente Lamellendicken um 5,1 nm mit einiger Streuung. Besonders hervorzuheben ist jedoch, dass im Bereich der optimalen NaCl-Konzentration von 0,55-0,58% diese Streuung sehr viel niedriger ausfällt als in den Randbereichen mit hohem bzw. niedrigem NaCl-Anteil. Offensichtlich nehmen die Lamellen im optimalen Konzentrationsbereich auch maximale Ordnung ein.

Variation der Temperatur Wegen der großen Temperaturempfindlichkeit der Phasen reicht bereits eine Temperaturänderung von weniger als

5°C aus, um die klaren, schillernden Phasen zu zerstören. Bei der Auswertung der über 1000 Spektren, die alleine in diesem System aufgenommen worden waren, stellte sich heraus, dass nur ein einziges Mal bei zwei verschiedenen Temperaturen (20 und 25°C) mit ein und derselben Phase definierter Zusammensetzung vergleichbare Peaks erhalten wurden. Wegen der geringen Datenmenge ist deshalb keine Auswertung möglich.

5.4.5 Diskussion

Bei allen Systemen wird folgendes Verhalten gefunden: Die transienten Farben entstehen innerhalb weniger Sekunden (MDS) oder einiger Minuten (SDS) nach der Verdünnung höherkonzentrierter Proben. Die Farben können durch vorsichtige Scherung intensiviert werden. Hierzu wurde das Probenglas waagrecht gehalten und dann immer langsam etwas gekippt. Mit dieser Methode gelingt es sogar, die verschwundenen Farben wieder herzustellen. Die Methode gelingt bei den meisten Phasen. Starkes Schütteln zerstört die Struktur der verdünnten lamellaren Phase so stark, dass keine Rückbildung der Farben mehr beobachtet wird. Die Streumaxima der Schillerphase und der stabilen L_{α} -Phase verhalten sich näherungsweise wie $\lambda_{\text{irid.}}/\lambda_{\text{stab.}} = 1,9$, im SDS/NaCl/Oktanol/Wasser-System wie 2,1. Die Annahme vorausgesetzt, es handelte sich in beiden Fällen um planare lamellare Phasen, so hätte die Lamelle in der schillernden Phase annähernd die doppelte Dicke wie die in der stabilen Phase. Eine solche Varianz der Dicke der Lamelle ist mit dem Modell der Tensiddoppelschicht nicht zu erklären und ist auch experimentell noch nicht aufgetreten.^{14,45,46,121,122} Die Tensiddoppelschichten müssen also in der Schillerphase sterisch anders angeordnet sein als im Modell der planaren Lamelle.

Die Proben mit den transienten hochverdünnten Phasen sind wegen ihrer Scherempfindlichkeit ungeeignet für die direkte elektronenmikroskopische Visualisierung. Auch bei der Neutronenstreuung sind die Möglichkeiten überaus beschränkt. Die bisherigen Messungen an den transienten Proben haben aber innerhalb der Fehlergrenzen eindeutig keinerlei Hinweise auf doppelte Lamellendicken erbracht. Es blieben deshalb zur weiteren Strukturermittlung nur die hier verwendeten indirekten Verfahren Lichtstreuung und ergänzend hierzu die elektrische Leitfähigkeit (vgl. Kap. 5.3).

Die zur Verdünnung vorgesehenen Stammlösungen sind lamellare Pha-

sen mit ebenen Lamellen. Bei der Homogenisierung wirken Scherkräfte, die die geordnete lamellare Struktur aufbrechen. Es ist bekannt, dass genügend kräftige Scherung lamellarer Phasen Vesikel erzeugt.^{123–125} Dies kann durch mechanisches Schütteln^{125,126} oder durch Ultraschall^{127–129} erfolgen. Die Größe und Dispersität dieser Vesikel ist abhängig vom Herstellungsverfahren^{130,131} sowie von der Schergeschwindigkeit.^{132,133} Analoge Bedingungen herrschen bei der Entstehung der transienten Farben. Da auch keine doppelten Lamellendicken durch Neutronenstreuung nachgewiesen werden konnten, erscheint es zwingend, Vesikel als Quelle für die transienten Strukturen zu erwägen.

Mit der Annahme einer Vesikelstruktur für die transienten Phasen wäre zu erklären, dass die ursprünglichen Farben nach ihrem Verschwinden wieder entstehen sollten, wenn es gelingt, durch mechanische Einwirkung aus der Phase mit planaren Lamellen wieder monodisperse Vesikel zu erzeugen. Die beobachtete Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit unter starker Scherung passt ebenfalls zum Vesikelmodell. Geordnete lamellare Phasen verhindern den Stromfluss. Bei Vesikeln liegt die Leitfähigkeit im Bereich der L_1 -Phase, solange die Vesikel nicht wie eine Schaumstruktur die gesamte äußere Phase trennen. Gegen dieses Modell sprechen zunächst die geringe Viskosität der Systeme und ihr hochdynamisches Verhalten. Vesikelphasen sind bekannt als sehr stabil. Bei Raumfüllung zeichnen sie sich durch eine Fließgrenze aus;^{134–137} außerdem müssten die Vesikel in dieser nach Scherung gebildeten Struktur untereinander eine nahezu kristalline Ordnung besitzen, um einen BRAGGpeak der beobachteten Schärfe zu erzeugen. Sehr enge Größenverteilung der Vesikel wäre hierzu wiederum Voraussetzung.

Für das räumliche Modell einer transienten Vesikelstruktur kann angenommen werden, dass die Lamellendicken der stationären Phase und der Vesikelphase exakt gleich sind. Wenn die Vesikel eine Gitterstruktur bilden, müssen sie auf den Plätzen einer dichtesten Kugelpackung sitzen. Auf der Grund- und Oberfläche der Elementarzelle sitzen flächenfüllend je sechs Tetraeder. Zur Raumfüllung der Zelle werden deshalb $3 \cdot 12 = 36$ Tetraeder benötigt. Die Kugeln besitzen bei dichtester Packung den Durchmesser der Tetraederseiten. Unten und oben teilen je sechs Kugeln sechs benachbarte Zellen, in der Mitte der Grund- und der Oberfläche sitzt je eine Kugel, die zwei Zellen gleichzeitig angehört. Zwischen diesen beiden Lagen gehören drei Kugeln ganz zur Elementarzelle. Dies bedeutet,

dass die Elementarzelle sechs Kugeln enthält. Der bekannte Wert für die Raumfüllung bei dichter Kugelpackung $\frac{\pi}{6}\sqrt{2}$ folgt deshalb als der Quotient des Volumens von 6 Kugeln mit dem Durchmesser der Tetraederseiten und dem von 36 Tetraedern.⁷² Bei den hier vorliegenden Vesikeln müssen die Durchmesser $2r$ kleiner sein als die Tetraederseiten a , weil die Kugeln genügend gegenseitigen Abstand haben müssen, um bei leichter Scherung aneinander vorbeifließen und dabei eine hohe Ordnung aufbauen zu können. Mit $y = 2r/a$ erhält man für den Volumenbruch des Gesamttensids:

$$\phi = \frac{\pi y^2 D \sqrt{2}}{a} \quad (5.15)$$

Der BRAGG-Abstand d_{ves} des Vesikelsystems ist gegeben durch die Tetraederhöhe. Damit erhält man:

$$\phi = \frac{2 \pi y^2 D \sqrt{3}}{3 d_{ves}} \quad (5.16)$$

Da der Volumenbruch im Vesikelsystem genauso groß ist wie in der planaren lamellaren Phase, folgt für den Quotienten der beiden BRAGGpeaks d_{ves}/d_{Lam} :

$$\frac{d_{ves}}{d_{Lam}} = \frac{2}{3} \pi y^2 \sqrt{3} \quad (5.17)$$

Mit dem Wert 1,9 für diesen Quotienten erhält man $y = 0,72$ und damit Kugeldurchmesser, die um diesen Faktor kleiner sind als die Tetraederseiten. Die Küvettenwände ordnen die Kugeln. Wenn man die erhaltene Kugelpackung der Vesikelsysteme senkrecht zur Flächennormalen der Wand betrachtet, erhält man die in Abb. 5.109 gezeigte Anordnung.

Als Modellvorstellung kann man hier annehmen, dass dieser Kugelabstand optimal für ein hydrodynamisch erzwungenes Ordnungsbild ist. Die Schichten können noch aneinander vorbeifließen, die Abstände sind aber so gering, dass die viskose Strömung einen minimalen Widerstand erfährt, wenn die Kugeln gleiche gegenseitige Abstände einnehmen und hierdurch eine gitterartige Ordnung erreichen. In der Gleitebene können die Kugeln sogar ihre gegenseitige Ordnung verlieren, ohne dass der zugehörige scharfe BRAGGpeak verschwindet.

Für die Annahme hydrodynamischer Ordnungsbildung spricht auch, dass die Phasen im Ruhezustand nach einiger Zeit wieder verschwinden. Bei elektrostatischen Kräften wäre dauernde Stabilität zu erwarten. Gegen

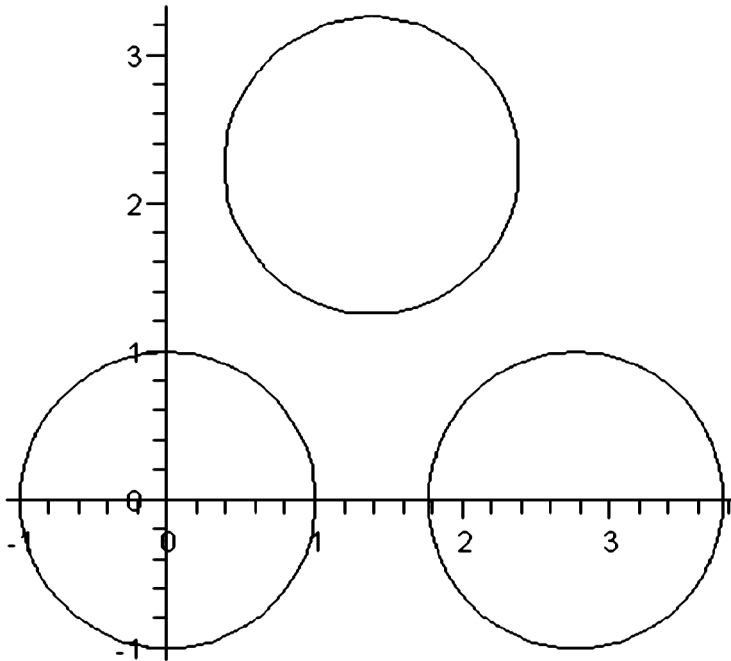


Abbildung 5.109: Maßstabgerechtes Modell der Anordnung der Vesikel senkrecht zur Flächennormalen der Wand für $\lambda_2/\lambda_1 = 1,92$.

die Wirkung von COULOMBkräften sprechen auch eindeutig die experimentellen Ergebnisse am System SDS/Oktanol/NaCl. Durch den Salzzusatz wurde dort die diffuse Doppelschicht nahezu beseitigt. Trotzdem tritt der ungewöhnliche Farbeffekt auf. Es erscheint zwar ungewöhnlich, dass durch hydrodynamische Wechselwirkungen hohe Ordnungszustände zu erreichen sind; direkte Visualisierung solcher Effekte ist aber am Beispiel lamellarer Phasen mit hohem Elektrolytgehalt gelungen. Dort wurde durch Lichtmikroskopie die dynamische Ausbildung hexagonaler, überaus hochgeordneter Tröpfchenmuster im makroskopischen Maßstab nachgewiesen, wobei die Tröpfchenabstände um viele Größenordnungen die Reichweite der COULOMB-Wechselwirkung überschritten.¹³⁸

Kapitel 6

Zusammenfassung

Calciumdodecylsulfat (CDS) besitzt einen KRAFTpunkt von 50°C und ist deshalb bei Raumtemperatur in Wasser als Tensid völlig inaktiv. Durch Cotensidzusatz wie Hexanol oder Oktanol wird aber die kritische Mizellbildungskonzentration unter die Löslichkeit des Calciumdodecylsulfates gedrückt. Quellende lyotrope lamellare Phasen können dann gebildet werden. Es war Ziel der Arbeit, das Phasenverhalten solcher Systeme im hochverdünnten Bereich zu beschreiben und die dort auftretenden ungewöhnlichen Eigenschaften aufzuklären.

Für die Dreikomponentensysteme CDS/Wasser/Hexanol, -Heptanol, -Oktanol, -Nonanol und -Dekanol wurden zunächst Phasenvolumenschnitte und daraus die Phasendiagramme im hochverdünnten Bereich bei 25°C ermittelt. Wegen der Packungsparameteranpassung durch das Cotensid liegen die interessierenden Regionen in einem engen Bereich des Cotensid-Tensid-Verhältnisses. Deshalb wurde die Darstellung Cotensid/Tensid-Verhältnis als Funktion der Tensidkonzentration gewählt. Die Umgebung der hochverdünnten lamellaren Phasen und der Übergang von der isotropen Wasserphase (L_1) zur lamellaren Phase werden in diesen Auftragungen klar erkenntlich. Alle Mehrphasengebiete konnten nach der Phasenregel richtig eingeordnet werden. Mit dieser Methode wurde nachgewiesen, dass die als L_{3m} bezeichnete isotrope Phase eine zweiphasige „stabile“ Disper-sion von lamellaren Fragmenten in der wässrigen L_1 -Phase ist. Der L_{3m} -Bereich ist unmittelbar an die Grenze der verdünnten lamellaren Phase zur Wasserseite hin angeschlossen. Er ist charakterisiert durch Trübung und

optische Isotropie, aber deutliche Strömungsdoppelbrechung. Die Charakterisierung der verdünnten lamellaren Phasen als $L_{\alpha 1}$, $L_{\alpha h}$ und $L_{\alpha lh}$ bezieht sich ebenfalls nur auf den visuellen Eindruck der Phasen. $L_{\alpha h}$ tritt bei hohem Cotensidgehalt auf und ist die typische Form bei planaren Lamellen, $L_{\alpha 1}$ ist typisch für volumenfüllende Vesikeldispersionen, die bei geringem Cotensidgehalt zu finden sind.

Die interessantesten Bereiche sind die der bunten Schillerphasen, die mit Heptanol, Oktanol und erstmals sogar mit Dekanol gefunden wurden. Ihre Lage wurde sehr genau ermittelt. Es wurde festgestellt, dass diese Phasen stark durch den Restgehalt von Elektrolyt im Tensid verschoben werden können. Der Weg zur optimalen Ermittlung der Schillerphasen wird aufgezeigt. Die Breite des Cotensidintervalles, in dem die bunten Phasen auftreten, sinkt stark mit steigender Kettenlänge des Cotensids. Beim Dekanolsystem ist dabei die Grenze mit einer Cotensidtoleranz von nur noch etwa 0,2% erreicht. Die Schillerphasen sind stark temperaturabhängig. Sie existieren beim Dekanolsystem nur zwischen 23 und 32-37°C, je nach Tensidgehalt. Nach Zerstörung durch Abkühlung oder Erhitzung erfolgt Rückbildung erst nach etwa einem Monat. Während bei Heptanol, Oktanol, Nonanol und Dekanol Farben gefunden werden, aus denen auf gewöhnliche Lamellendicken geschlossen werden kann, weisen die Farberscheinungen beim Dekanolsystem bei Salzzusatz scheinbar auf Lamellen doppelter Dicke hin. Der „ungewöhnliche Effekt“ tritt hier erstmals auf.

Beim Ersatz des CDS durch Magnesiumdodecylsulfat (MDS) wurde zwar ein analoges Phasenverhalten wie beim CDS-System erhalten. Mit Heptanol als Cotensid werden Schillerphasen mit leuchtend roten Farben gefunden, allerdings bei etwa der doppelten als der aufgrund der Lamellendicken erwarteten Konzentration. Die Phasen bleiben aber nur kurze Zeit nach der Herstellung durch Verdünnung einer Stammlösung stabil. Danach findet man wieder gewöhnliche lamellare Phasen, die keine Farben mehr zeigen. Wegen der schnellen Effekte wurde eine Methode entwickelt, mit der die UV-*vis*-Peakposition aus photographischen Aufnahmen über die RGB-Werte genau ermittelt werden kann. Durch Salzzusatz wird das Verschwinden der transienten Farben stark verlangsamt.

Die hochverdünnten lamellaren Phasen sind von der kondensierten lamellaren Phase getrennt. Die Lücke nimmt mit sinkender Kettenlänge des Cotensids ab. Bei Hexanol ist der Grenzfall erreicht. Bei der Untersuchung

der Temperaturabhängigkeit wurde gefunden, dass zwischen 23°C und 33°C ein enger Einphasenkanal beide Bereiche verbindet. Koexistenz der beiden lamellaren Phasen wurde nachgewiesen. Bei Oktanol sind beide lamellaren Bereiche über eine L₃-Phase voneinander getrennt mit der Phasenfolge L_{α1} → L_{α1}/krist. → L_{α1}/krist./L₃ → krist./L₃ → L₃/L_{α2} → L_{α2}. Die Mischungslücke entsteht im Wesentlichen durch die Wechselwirkung aus Undulationsabstoßung und VAN DER WAALS-Attraktion.

Da L₃-Phasen bei ionischen Tensidsystemen ohne Öl nicht erwartet werden, wurden Neutronenstreuemessungen und elektronenmikroskopische Untersuchungen durchgeführt. Die L₃-Struktur konnte damit klar nachgewiesen werden. Die Peakpositionen von lamellarer und benachbarter L₃-Phase sind aber nur wenig gegeneinander verschoben. Aus den Neutronenstreuendaten wurden für die L₃-Phasen stets um 15-35% höhere Lamellendicken als für die entsprechenden lamellaren Phasen ermittelt. Es wird eine sichere Methode angegeben, die ungeeichte 16 m-Messung automatisch an die geeichte 4 m-Messung anzupassen. Außerdem wird ein Verfahren beschrieben, mit dem Messungen bei verschiedenen Detektorweiten auch automatisch zweidimensional aufgetragen und ausgewertet werden können. Mit Dekanol wird bei 25°C keine L₃-Phase mehr gefunden.

Zur Untersuchung des ungewöhnlichen Quellungsverhaltens der CDS-/Alkohol- und MDS/Alkohol-Systeme wurde als Vergleichssystem Natriumdodecylsulfat (SDS)/Oktanol gewählt, wobei die COULOMBwechselwirkung durch NaCl-Zusatz verringert wurde. Innerhalb sehr enger Grenzen konnten erstmals auch mit SDS bunte Phasen gefunden werden. Die Farben passen wieder nur zu ungewöhnlich dicken Lamellen. Die Farben bleiben bei diesem System aber wochenlang erhalten, bis sich wieder die gewöhnliche lamellare Phase bildet.

Das Quellungsverhalten der lamellaren und der transienten Phasen wurde mit optischen Methoden untersucht. In Küvetten mit einer Schichtdicke unter 2 mm sind die Phasen so stark wandorientiert, dass Licht nahezu ausschließlich in die Rückwärtsrichtung, d.h. bei einem Streuwinkel von 180° gestreut wird. UV-*vis*-Messungen liefern deshalb optimale Streukurven für Wellenlängen zwischen 180 nm (in Quarzküvetten) und 800 nm. Sowohl die gewöhnliche lamellare Phase als auch die neue transiente Phase zeigen in allen Fällen Quellungsverhalten proportional zum Volumenbruch des Tensids. Bei den Systemen CDS/Dekanol/NaCl/Wasser,

MDS/SDS/Heptanol/Wasser und SDS/NaCl/Oktanol/Wasser sind sogar die Peaks beider Phasen gleichzeitig vorhanden. Der transiente Peak verschwindet, der kurzweilige stationäre Peak bleibt erhalten. Die transienten Farben können nach dem Verschwinden durch geeignete Scherung wiederhergestellt werden. Die elektrische Leitfähigkeit der transienten Phasen liegt deutlich über der der gewöhnlichen lamellaren Phasen. Auf Grund dieser Eigenschaften wird geschlossen, dass die transiente Phase aus einer hochgeordneten monodispersen Vesikeldispersion besteht. Die Ordnungsbildung erfolgt durch hydrodynamische Wechselwirkung unmittelbar nach dem Abschalten der Scherung. Geringe COULOMB- und Undulationskräfte können die Rückbildung der planaren lamellaren Phase verzögern.

Chapter 7

Abstract

The KRAFFT point value of calcium dodecyl sulfate (CDS) is 50°C, therefore it completely lacks surface activity in water at ambient temperature. By adding a cosurfactant such as hexanol or octanol, the critical concentration for micelle formation (cmc) is depressed below the solubility value of calcium dodecyl sulfate, thus enabling the formation of swollen lyotropic lamellar phases. It was the goal of this project to describe the phase behavior of systems of this kind in the highly dilute regime, and to explain the unusual properties that were found there.

To start with, phase volume intersections were determined for the three-component systems of CDS/water/hexanol, -/heptanol, -/octanol, -/nonanol and -/decanol at 25°C in the highly dilute region. From these, phase diagrams were prepared. Due to the changes in packing parameter induced by cosurfactant content, the interesting regions are situated in a narrow interval of the cosurfactant/surfactant ratio. Therefore, the cosurfactant/surfactant ratio was plotted against the surfactant concentration. In these diagrams, the vicinity of the highly dilute lamellar phases and the transition from the isotropic water-rich phase (L_1) to the lamellar phase can be clearly distinguished. All multi-phase regions could be determined correctly, according to the phase rule. Using this method, it was shown that the isotropic phase known as L_{3m} actually is a “stable” biphasic dispersion of lamellar fragments within the watery L_1 phase. The L_{3m} area is immediately connected to the border of the dilute lamellar phase towards the water corner. It is characterized by turbidity and optical isotropy, but

marked streaming birefringence. The characterization of the dilute lamellar phases as $L_{\alpha 1}$, $L_{\alpha h}$, and $L_{\alpha lh}$ also applies only to the visible texture of the phases. $L_{\alpha h}$ occurs at high cosurfactant content and is the typical form for planar lamellae, $L_{\alpha 1}$ is typical for the vesicular dispersions filling the sample volume that can be found at lower cosurfactant content.

The most interesting regions, however, are those of the bright iridescent phases that were found with heptanol, octanol, and, for the first time, with decanol. Their position was determined very exactly. It was found that the location of these phases could be moved considerably by electrolyte residue present in the surfactant. An optimized method for finding these iridescent phases is shown. The width of the cosurfactant concentration interval in which the iridescent phases can be found narrows drastically with increasing cosurfactant chain length. The limit is reached in the decanol system, with a cosurfactant tolerance of only 0.2%. Iridescent phases are heavily temperature-dependent. In the decanol system, they only exist between 23 and 32-37°C, depending on surfactant content. After destruction by cooling or heating, reformation occurs slowly, taking about a month. The colors found in the heptanol, octanol, nonanol and decanol systems point toward lamellae with thicknesses in the usual range; however, the colors obtained in the decanol system with added brine lead to the conclusion that lamellae of an apparent thickness of twice the usual value are present. The “unusual effect” is found here for the first time.

Upon substitution of CDS by magnesium dodecyl sulfate (MDS), a phase behavior analogous to that of the CDS system is obtained. Using heptanol as a cosurfactant, brightly red iridescent phases are found, their concentration, however, is twice as high as estimated from the lamellar thickness. These phases are only stable for a short time after their manufacture by dilution of a stock solution. After that time, regular lamellar phases can be found that lack iridescence. Because of the fleetingness of these effects, a method has been developed to exactly determine the UV-*vis* peak position from the RGB values in photographs. Added brine considerably slows down the decay of the transient colors.

The highly dilute lamellar phases are separated from the condensed lamellar phase. The miscibility gap closes with decreasing cosurfactant chain length. Hexanol is the limiting case. Upon investigation of the temperature dependence, it was found that between 23°C and 33°C a narrow one-phase channel connects both regions. Coexistence of both phases has

been proven. In the case of octanol, both lamellar regions are separated by an L_3 phase via the phase sequence $L_{\alpha 1} \rightarrow L_{\alpha 1}/\text{cryst.} \rightarrow L_{\alpha 1}/\text{cryst.}/L_3 \rightarrow \text{cryst.}/L_3 \rightarrow L_3/L_{\alpha 2} \rightarrow L_{\alpha 2}$. The miscibility gap arises largely by the simultaneous presence of both repulsion by undulation and VAN DER WAALS attraction.

Because L_3 phases are not expected in an ionic surfactant system without oil, neutron scattering experiments and electron micrographs were carried out. Thus, the L_3 structure could clearly be proven. The peak positions of the lamellar phase and its neighboring L_3 phase, though, are barely shifted against one another. From the neutron scattering data, lamellar thicknesses calculated from L_3 phases were regularly 15-35% higher than those obtained with the corresponding lamellar phases. A robust method to automatically scale the uncalibrated 16 m measurements to match the calibrated 4 m data is proposed. Furthermore, a process for automated two-dimensional plotting and evaluation of the measurements obtained at varying detector distances is described. With decanol, no L_3 phase could be found at 25°C any more.

To further investigate the unusual swelling behavior of CDS/alcohol and MDS/alcohol, sodium dodecyl sulfate (SDS)/octanol was chosen as a point of comparison, in which case the COULOMB interaction was quelled by addition of NaCl. Within very narrow limits, brightly iridescent phases could be found with SDS for the very first time. Again, the colors only match unusually thick lamellae. The colors in this system, however, are stable for weeks before reformation of the usual lamellar phase occurs.

The swelling behavior of the lamellar and transient phases was investigated by optical methods. In cuvettes with thicknesses below 2 mm, the phases are oriented along the receptacle walls, so that light is scattered almost exclusively backwards, at a scattering angle of 180°. UV-*vis* measurements therefore deliver optimal scattering data for wavelengths between 180 nm (in quartz cuvettes) and 800 nm. Both the usual lamellar phase and the new transient phase show swelling behavior proportional to the surfactant volume fraction in all cases. In the systems of CDS/decanol/NaCl/water, MDS/SDS/heptanol/water and SDS/NaCl/octanol/water the peaks of both phases can even be observed simultaneously. The transient peak disappears, the stationary peak at short wavelength remains. By applying suitable shear, the transient colors can be obtained again after their disappearance. The electric conductivity of the transient

phase is markedly higher than that of the usual lamellar phases. Because of these properties, it is concluded that the transient phase consists of a highly ordered monodisperse vesicular dispersion. The origin for the high degree of order is the hydrodynamic interaction immediately after the shear is stopped. Weak COULOMB and undulation forces can delay the reformation of the planar lamellar phase.

Abkürzungsverzeichnis

A	Amplitude, Fläche, HAMAKER-Konstante
a_h	Kopfgruppenplatzbedarf [nm^2]
α – MES	Alkyl- α -sulfonsäuremethylester
α – SFAME	α -sulfonierter Fettsäuremethylester
β	kumulierte Konstante der VAN DER WAALS-Wechselwirkungen
C	Zahl der Komponenten eines Systems
c	Konzentration (sofern nicht anders angegeben, in Gew.-%), Lichtgeschwindigkeit
$C_{14}\text{DMAO}$	Tetradecyldimethylaminoxid
CDS	Calciumdodecylsulfat
CDES	Calciumdodecylethoxysulfat
c_{mc}	kritische Mizellbildungskonzentration [mol/l]
DIC	Differentialinterferenzkontrast
D	Dicke der Doppelschicht
d	Schichtdicke, interlamellarer Abstand [nm]
δ	Phasenwinkel, Dicke der diffusen elektrischen Doppelschicht
$\Delta\alpha^0$	intrinsische optische Anisotropie
Δg	Anisotropiefaktor
E	Energie
E_{pot}	potentielle Energie
\mathcal{E}	elektrische Feldstärke
e	Elementarladung
η	(dynamische) Viskosität

ε	relative Dielektrizitätskonstante
ε_0	Dielektrizitätskonstante des Vakuums
EHG	Ethylhexylmonoglycerinether
F	Kraft, Zahl der Freiheitsgrade eines Systems
f	q -Unschärfe
ϕ	Volumenbruch, Richtungswinkel, elektrisches Potential
FWHM	Full Wave Half Maximum (Gesamtbreite eines Maximums auf halber Höhe über der Grundlinie)
G	GIBBSsche freie Enthalpie, Federkonstante
G'	Speichermodul
G''	Verlustmodul
γ	Deformation
$\dot{\gamma}$	Schergeschwindigkeit
h	PLANCKSches Wirkungsquantum, Höhe
I	Intensität
k, k_B	BOLTZMANN-Konstante
κ	Membranelastizitätskonstante
λ	Wellenlänge, mittlere Weglänge
L_1	mizellare Phase
L_2	invers-mizellare Phase
L_3	Schwammphase
L_α	lamellare Phase
l	Länge
l_C	gestreckte Länge der Kohlenwasserstoffkette
M	molare Masse
m	Masse
MDS	Magnesiumdodecylsulfat
N	Stoffmenge
n	Brechungsindex
N_A	AVOGADROSche (LOSCHMIDTsche) Zahl
ν	Frequenz
Ω	Orientierungsfunktion
ω	Kreisfrequenz
P	Packungsparameter, Zahl der Phasen in einem System
$P(\mathbf{q})$	Formfaktor
p	Druck
p_{21}	Schubspannung

\underline{Q}	Ladung
\bar{Q}	Skalierungsfaktor („fudge factor“) der 16 m-Messung im Neutronenspektrum
\mathbf{q}	Streuvektor
PPA	1-Phenylpropylamin
R, r	Radius
ρ	Dichte, Streulängendichte
R_{Θ}	RAYLEIGH-Verhältnis
σ	Standardabweichung
$S(\mathbf{q})$	Strukturfaktor
SDS	Natriumdodecylsulfat
T	Temperatur, Transmission
t	Zeit
τ	Relaxationszeit, Trübung
Θ	mittlerer Winkel zwischen Teilchenhauptachse und Orientierungsrichtung
θ	Einfallswinkel
ϑ	Streuwinkel
V	Volumen
v_C	Volumen der Kohlenwasserstoffkette
VE	vollentsalzt
x	Molenbruch
x, y, z	Entfernungen in x, y, z -Richtung
z	Ladungszahl

Literaturverzeichnis

1. "Henkel Referate: Veröffentl. aus der Henkel-Forschung", 33, p. 22, 1997.
2. Fontell, K. *Mol. Cryst. Liq. Cryst* **1981**, 63, 59.
3. Hato, M.; Shinoda, K. *J. Phys. Chem.* **1973**, 77, 378.
4. Hato, M.; Shinoda, K. *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1973**, 46, 3889.
5. Shinoda, K.; Hirai, T. *J. Phys. Chem.* **1977**, 81, 1842.
6. Moroi, Y.; Oyama, T.; Matuura, R. *J. Colloid Interface Sci.* **1977**, 60, 103.
7. Senden, K. G. v.; Koning, J. *Fette, Seifen, Anstrichmittel* **1968**, 70, 36.
8. Koretzki, A. F.; Taubman, A. B. *Kl. Chem. Geol. Biol.* **1967**, 6, 576.
9. Lee, R. S.; Robb, I. D. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **1979**, 75, 2116.
10. Kallay, N.; Pastuović, M.; Matijević, E. *J. Colloid Interface Sci.* **1985**, 106, 452.
11. Krznarić, I.; Bozić, J.; Kallay, N. *Croat. Chem. Acta* **1979**, 52, 183.
12. Laughlin, R. G. *The Aqueous Phase Behavior of Surfactants*; Academic Press: London, 1994.

13. Friberg, S. E.; Lindman, B. *Organized Solutions*; volume 44 Surfactant Science Series: 1992.
14. Hoffmann, H. *Adv. Mater.* **1994**, 6, 116.
15. Hoffmann, H. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1994**, 98, 1433.
16. Shinoda, K. *J. Phys. Chem.* **1954**, 58, 1136.
17. Schwuger, M. J. *Kolloid. Z. Z. Polym.* **1969**, 233, 979.
18. Førland, G. M.; Samseth, J.; Høiland, H.; Mortensen, K. *J. Colloid and Interf. Sci.* **1994**, 164, 163.
19. Alexeeva, M. V.; Churjusova, L. V.; Mokrushina, L. V.; Morachevsky, A. G.; Smirnova, N. A. *Langmuir* **1996**, 12, 5263.
20. Scamehorn, J. F. The Aqueous Phase Behavior of Surfactants. In *ACS Symposium Series 501*, Vol. 392; Holland, P. M.; Rubingh, D. N., Hrsg.; Am. Chem. Soc. Washington DC: 1992.
21. Moroi, Y.; Motomura, K.; Matuura, R. *J. Colloid Interface Sci.* **1974**, 46, 111.
22. Oko, M. U.; Venable, R. L. *J. Colloid Interface Sci.* **1971**, 35, 53.
23. Shinoda, K.; Maekawa, M.; Shibata, Y. *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 1228.
24. Sasaki, J.; Tajima, T.; Sasaki, T. *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1972**, 45, 348.
25. Gerbacia, W. *J. Colloid Interface Sci.* **1983**, 93, 556.
26. Stellner, K. L.; Scamehorn, J. F. *Langmuir* **1989**, 5, 70.
27. Evans, D. F.; Evans, J. B.; Sen, R.; Warr, G. G. *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 784.
28. Kallay, N.; Fan, X.-J.; Matijevič, E. *Acta Chem. Scand.* **1986**, A 40, 257.
29. Fan, X.-J.; Stenius, P.; Kallay, N.; Matijevič, E. *J. Colloid Interface Sci.* **1988**, 121, 571.

30. Baviere, M.; Bazin, B.; Aude, R. *J. Colloid Interface Sci.* **1983**, *92*, 580.
31. Wennerström, H.; Jönsson, B.; Linse, P. *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 4665.
32. Maciejewska, D.; Khan, A.; Lindman, B. *Colloid Polym. Sci.* **1986**, *264*, 909.
33. Khan, A.; Lindman, B.; Shinoda, K. *J. Colloid Interface Sci.* **1988**, *128*, 396.
34. Khan, A.; Fontell, K.; Lindblom, G.; Lindman, B. *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 4266.
35. Khan, A.; Fontell, K.; Lindman, B. *J. Colloid Interface Sci.* **1984**, *101*, 193.
36. Friberg, S. E.; Osborne, D. W. *Colloids Surf.* **1984**, *12*, 357.
37. Hornfeck, U.; Gradzielski, M.; Mortensen, K.; Thunig, C.; Platz, G. *Langmuir* **1998**, *14*, 2958.
38. Hornfeck, U.; Hammel, R.; Platz, G. *Langmuir* **1999**, *15*, 5232.
39. Hornfeck, U. *Dissertation*; Universität Bayreuth: 1998.
40. Helfrich, W. *Z. Naturforsch.* **1973**, *28 c*, 693.
41. Zapf, A.; Beck, R.; Platz, G.; Hoffmann, H. *Adv. Colloid Interf. Sci.* **2003**, *100-102*, 349.
42. Beck, R. *Dissertation*; Universität Bayreuth: 2004.
43. Carlsson, I.; Edlund, H.; Persson, G.; Lindström, B. *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, *180*, 598.
44. Israelachvili, J. *Intermolecular and Surface Forces*; Academic Press, London/New York: 1992.
45. Platz, G.; Thunig, C.; Hoffmann, H. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 667.

46. Platz, G.; Thunig, C.; Pölike, J.; Kirchhoff, W.; Nickel, D. *Colloids Surf. A* **1994**, *88*, 113.
47. Kunze, B.; Kalus, J.; Boden, N.; Brandao, M. *Physica B: Condensed Matter* **1997**, *234-236*, 351.
48. Hertgel, G.; Hoffmann, H. *Prog. Colloid Polym. Sci.* **1988**, *76*, 123.
49. Eriksson, J.; Ljunggren, S. *Langmuir* **1990**, *6*, 895.
50. Rusanov, A. *J. Colloid Interf. Sci.* **1982**, *85*, 157.
51. Ekwall, P.; Mandell, L.; Solyom, P. *J. Colloid Interf. Sci.* **1971**, *35*, 519.
52. Vikholm, I.; Backlund, S.; Høiland, H.; Veggeland, K. *Mater. Sci. Forum* **1988**, *25-26*, 339.
53. Hoffmann, H.; Ulbricht, W. . In *Tensidtaschenbuch*; Stache, H., Hrsg.; C. Hanser Verlag München: 1989.
54. Hoffmann, H. Chap. 1. In *Structure and Flow in Surfactant Solutions*; Craig E. Herb, Am. Chem. Soc. Washington DC: 1994.
55. Illner, J. C.; Hoffmann, H. *Tenside Surf. Det.* **1995**, *32*, 318.
56. Hoffmann, H.; Thunig, C.; Valiente, M. *Colloids Surf.* **1992**, *67*, 223.
57. Thunig, C.; Hoffmann, H.; Platz, G. *Prog. Colloid Polym. Sci.* **1989**, *79*, 297.
58. Baumann, J.; Kalus, J.; Hoffmann, H.; Thunig, C.; Lindner, P. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 795.
59. Platz, G.; Thunig, C.; Hoffmann, H. *Prog. Colloid Polym. Sci.* **1990**, *83*, 167.
60. Demus, D.; Richter, L., Hrsg.; *Texture Of Liquid Crystals*; VCH Weinheim: 1978.
61. Lavrentovich, O. D.; Quilliet, C.; Kléman, M. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 420.

62. Snabre, P.; Porte, G. *Europhys. Lett.* **1990**, *13*, 641.
63. Miller, C. A.; Gradzielski, M.; Hoffmann, H.; Krämer, U.; Thunig, C. *Progr. Colloid Polym. Sci.* **1991**, *84*, 243.
64. Pleiner, H.; Brand, H. R. *Europhys. Lett.* **1991**, *15*, 393.
65. Gazeau, D.; Bellocq, A. M.; Roux, D.; Zemb, T. *Europhys. Lett.* **1989**, *9*, 447.
66. Anderson, D.; Wennerström, H.; Olsson, K. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 4243.
67. Zapf, A.; Hornfeck, U.; Platz, G.; Hoffmann, H. *Langmuir* **2001**, *17*, 6113.
68. Barnes, I. S.; Derian, P. J.; Hyde, S. T.; Ninham, B. W.; Zemb, T. N. *J. Phys. (Paris)* **1990**, *51*, 2605.
69. Bellocq, A. M.; Bourbon, D.; Lemanceau, B. *J. Colloid Interf. Sci.* **1981**, *79*, 419.
70. Miller, C. A.; Ghosh, O. *J. Colloid Interf. Sci.* **1984**, *100*, 444.
71. Atkins, P. *Physikalische Chemie*; VCH Weinheim: 1990.
72. Tipler, P. *Physik*; Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg: 1994.
73. Lee, R. S.; Robb, I. D. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **1979**, *75*, 2126.
74. Hoffmann, H.; Munkert, U.; Thunig, C.; Valiente, M. *J. Colloid Interface Sci.* **1994**, *163*, 217.
75. Pössnecker, G. *Dissertation*; Universität Bayreuth: 1991.
76. Evans, D. F.; Ninham, B. W. *J. Colloid and Interface Sci.* **1984**, *100*, 287.
77. *GDCh-Skript „Viskoelastische Tensidlösungen“*; Universität Bayreuth: 1992.
78. Hoffmann, H.; Thunig, C.; Schmiedel, P.; U., M. *Langmuir* **1994**, *10*, 3972.

79. Hoffmann, H.; Thunig, C.; Schmiedel, P.; U., M. *Nuovo Cimento Soc. Ital. Fis. D* **1994**, *16D*, 1373.
80. Gradzielski, M.; Hoffmann, H.; Oetter, G. *Colloid Polym. Sci.* **1990**, *268*, 167.
81. Oetter, G.; Hoffmann, H. *Colloids Surf.* **1989**, *38*, 225.
82. Bronstein, I. N.; Semendjajew, K. A. *Taschenbuch der Mathematik*; Teubner, Stuttgart: 25. Aufl.; 1991.
83. Porte, G.; Marignan, J.; Bassereau, P.; May, R. *J. Phys. (France)* **1988**, *59*, 511.
84. Roux, D.; Nallet, F.; Freyssingas, E.; Porte, G.; Bassereau, P.; Skouri, M.; Marignan, J. *Europhys. Lett.* **1992**, *17*, 575.
85. Hoffmann, H.; Thurn, H. *Encycl. Emulsion Technol.* **1988**, *3*, 171.
86. Porod, G. . In *Small Angle X-Ray Scattering*; Glatter, O.; Kratky, O., Hrg.; Academic Press, London: 1982.
87. Keiderling, U. „*BerSANS*“ *Data Reduction Manual*; Hahn-Meitner-Institut, Berlin: 2000.
88. Wall, L.; Christiansen, T.; Orwant, J. *Programmieren mit Perl*; O'Reilly, Köln: 3. Aufl.; 2001.
89. Ekwall, P.; Mandell, L. *Kolloid Z. Z. Polym.* **1969**, *233*, 938.
90. Nilsson, P. G.; Lindman, B. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 4764.
91. Persson, P. K. T.; Stenius, P. *J. Colloid Interface Sci.* **1984**, *102*, 527.
92. Ekwall, P.; Mandell, L.; Fontell, K. *Colloid Polym. Sci.* **1986**, *264*, 542.
93. Ekwall, P.; Fontell, K. *Colloid Polym. Sci.* **1988**, *266*, 184.
94. Coulon, C.; Roux, D.; Bellocq, A. M. *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *66*, 1709.
95. Cates, M. E.; Roux, D.; Andelman, D.; Milner, S. T.; Safran, S. A. *Europhys. Lett.* **1988**, *5*, 733.

96. Porte, G.; Appell, J.; Bassereau, P.; Marignan, J. *J. Phys. (France)* **1989**, *50*, 1335.
97. Benton, W. J.; Miller, C. A. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 4981.
98. Gazeau, D.; Bellocq, A. M.; Roux, D.; Zemb, T. *Prog. Colloid Polym. Sci.* **1989**, *79*, 226.
99. Lavrentovich, O. D.; Quilliet, C.; Kléman, M. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 4243.
100. Lekkerkerker, H. N. W. *Physica A* **1988**, *159*, 319.
101. Hoffmann, H.; Thunig, C.; Schmiedel, P.; Munkert, U. *Faraday Discuss.* **1995**, *101 (Gels)*, 319.
102. Barton, A. F. M., Hrsg.; *Solubility Data Series Vol 15: Alcohols with Water*; Pergamon Press, Oxford: 1984.
103. Aylward, G. H.; Findlay, T. J. V. *Datensammlung Chemie in SI-Einheiten*; VCH, Weinheim: 2. Aufl.; 1986.
104. Gradzielski, M.; Valiente, M.; Hoffmann, H.; Egelhaaf, S. *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, *205*, 149.
105. Porte, G.; Marignan, J.; Bassereau, P.; May, R. *J. Phys. (Les Ulis, Fr.)* **1988**, *49*, 511.
106. Skouri, M.; Marignan, J.; May, R. *Colloid Polym. Sci.* **1991**, *269*, 929.
107. Imae, T.; Okamura, H.; Furusaka, M. *J. Colloid Interf. Sci.* **1994**, *168*, 217.
108. Dervichian, D.; Fournet, G.; Guinier, A. X-ray crystallography (of hemoglobin). I. An x-ray investigation of hemoglobin and hemocyanin in aqueous solution.. In *Haemoglobin (Symposium on Conf. Cambridge in Mem. Joseph Barcroft)*; 1949.
109. Dervichian, D.; Fournet, G.; Guinier, A. *Bull. Soc. de Chimie Biologique* **1949**, 101.
110. Guinier, A.; Fournet, G. *Nature* **1947**, *160*, 501.

111. Golubovic, L.; Lubensky, T. C. *Phys. Rev. B* **1989**, 39, 12110.
112. Zapf, A.; Hammel, R.; Platz, G. *Colloids Surf. A* **2001**, 183, 213.
113. Hiemenz, P. C.; Rajagopalan, R. *Principles of Colloid and Surface Chemistry*; Marcel Dekker Inc., New York: 3. Aufl.; 1997.
114. Loewen, H. *Phys. B* **1996**, 228, 78.
115. Wennerström, H.; Khan, A.; Lindman, B. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1991**, 34, 433.
116. Kruglitskii, N.; Strelenny, L. *Kolloidnyi Zhurnal* **1986**, 48, 798.
117. Wheeler, E.; Fischer, P.; Fuller, G. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **1998**, 75, 193.
118. Wanninger, E. *Dissertation*; Universität Bayreuth: 1999.
119. Smith, A. R. *Computer Graphics* **1978**, 12, 12.
120. Ulbricht, R. *Das Kugelphotometer*; R. Oldenbourg, München: 1920.
121. Auguste, F.; Douliez, J. P.; Bellocq, A. M.; Dufourc, E. F.; Gulik-Krzywicki, T. *Langmuir* **1997**, 13, 666.
122. Platz, G.; Thunig, C.; Pölike, J. *Langmuir* **1995**, 11, 4250.
123. Butler, P. *Current Opinion Colloid Interface Sci.* **1999**, 4, 214.
124. Wiesner, U. *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, 198, 3319.
125. Bangham, A. D.; Horne, R. W. *J. Mol. Biol.* **1964**, 8, 660.
126. Bangham, A. D.; Watkins, J. C. *J. Mol. Biol.* **1965**, 13, 239.
127. Huang, C. H. *Biochemistry* **1969**, 8, 344.
128. Johnson, S. M.; Bangham, A. D.; Hill, M. W.; Korn, E. D. *Biochim. Biophys. Acta* **1971**, 233, 820.
129. Papahadjopoulos, D.; Watkins, J. C. *Biochim. Biophys. Acta* **1967**, 135, 639.

130. Regev, O.; Guillemet, F. *Langmuir* **1999**, *15*, 4357.
131. Pavelic, Z.; Skalko-Basnet, N.; Schubert, R. *Intl. J. Pharm.* **2001**, *219*, 139.
132. Diat, O.; Roux, D. *J. Phys. II* **1993**, *3*, 9.
133. Diat, O.; Nallet, F.; Roux, D. *J. Phys. II* **1993**, *3*, 1427.
134. Montalvo, G.; Rodenas, E.; Valiente, M. *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, *202*, 232.
135. Bergmeier, M.; Gradzielski, M.; Hoffmann, H.; Mortensen, K. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 1605.
136. Bergenholtz, J.; Wagner, N. J. *Langmuir* **1996**, *12*, 3122.
137. Gradzielski, M.; Bergmeier, M.; Hoffmann, H.; Müller, M.; Grillo, I. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 1594.
138. Wolf, C. *Dissertation*; Universität Bayreuth: 2007.
139. Poskanzer, J. *et al.* "Netpbm", Software Package Documentation, <http://netpbm.sourceforge.net/doc/pgm.html>, 2003.
140. Yarbrow, L. A.; Deming, S. N. *Anal. Chim. Acta* **1974**, *73*, 391.
141. Nelder, J. A.; Mead, R. *Computer Journal* **1965**, *7*, 308.
142. Press, W. H.; Teukolsky, S. A.; Vetterling, W. T.; Flannery, B. P. *Numerical Recipes in C: The Art of Scientific Computing*; Cambridge University Press, Cambridge: 2. Aufl.; 1992.

Erklärung

Ich versichere, dass ich diese Arbeit eigenhändig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel eingesetzt habe.

Bayreuth, den 11.03.2008

Amelie Sabine Zapf

Anhang A

Programme zur Datenverarbeitung

A.1 Neutronenstreuung

Schritt 1 – Berechnung des Strahlzentrums ($x_Z; y_Z$) mit `unibeam.pl`:

Aus der Eichmessung ohne Probe werden $x_Z = \frac{\sum_{ij} x_{ij} I_{ij}}{\sum_{ij} I_{ij}}$ und $y_Z = \frac{\sum_{ij} y_{ij} I_{ij}}{\sum_{ij} I_{ij}}$ berechnet und in eine Datei mit Extension `.ctr` ausgegeben.

Schritt 2 – Umrechnung in Polarkoordinaten mit `unipol.pl`: Bedingt durch die radiale Natur der Streuung ist die von `SansAniDo` gelieferte Darstellung der Streudaten in kartesischen Koordinaten zur Auswertung ungünstig. Es erfolgt zunächst Umrechnung in zweidimensionale polare Koordinaten der Form $(r; \phi)$. In diesem Schritt werden auch diejenigen Messpunkte mit Hilfe einer vom Hahn-Meitner-Institut gelieferten Maskendatei eliminiert, die nicht aussagekräftige Werte liefern (da zu nah am Strahlzentrum etc.). Die Umrechnung erfolgt nach folgendem Muster:

Koordinatentransformation: Damit das Strahlzentrum mit $(x_Z; y_Z)$ beim Ursprung zu liegen kommt, wird $x'_{ij} = x_{ij} - x_Z$ und $y'_{ij} = y_{ij} - y_Z$ berechnet.

Übergang zu Polarkoordinaten: Dieser erfolgt mit den bekannten Glei-

chungen $r_{ij} = \sqrt{x'_{ij}{}^2 + y'_{ij}{}^2}$ und $\phi_{ij} = \arctan \frac{y'_{ij}}{x'_{ij}}$ für $y'_{ij} \geq 0$ und $\phi_{ij} = 2\pi + \arctan \frac{y'_{ij}}{x'_{ij}}$ für $y'_{ij} < 0$.

Berechnung des Streuwinkels ϑ : mittels $\vartheta_{ij} = \arctan \frac{r_{ij}}{l_D}$.

Sofern der betreffende Messpunkt nach Maßgabe der Maskendatei zulässig ist, wird er in die Ausgabedatei mit der Extension `.pol` übernommen. Diese besitzt das Format:

$$\left| x' [\text{cm}] \right| \left| y' [\text{cm}] \right| \left| r [\text{cm}] \right| \left| \phi \right| \left| \vartheta \right| \left| I \right| \left| \Delta I \right|$$

Die Intensität I und deren Fehler ΔI werden direkt aus der kartesischen Darstellung übernommen.

Schritt 3 – Radiale Mittelung mit `unirad.pl`: Aus der Ergebnisdatei von `unipol.pl` werden die Extremwerte von r , r_{max} und r_{min} ermittelt und der r -Bereich $r_{min} < r < r_{max}$ in n Kreisinge zerlegt, wobei n frei konfigurierbar ist und in den vorliegenden Messungen 40 betrug. Für jeden dieser Kreisinge wurden aus allen Messpunkten i , welche ein r im entsprechenden r -Intervall aufwiesen, folgende Größen berechnet:

- Gewichtete mittlere Intensität $\bar{I} = \frac{\sum_i \frac{I_i}{\Delta I_i^2}}{\sum_i \frac{1}{\Delta I_i^2}}$
- Gewichteter mittlerer Fehler der Intensität $\bar{\Delta I} = \frac{1}{\sqrt{\sum_i \frac{1}{\Delta I_i^2}}}$
- Gewichteter mittlerer Streuwinkel $\bar{\vartheta} = \frac{\sum_i \frac{\vartheta_i}{\Delta I_i^2}}{\sum_i \frac{1}{\Delta I_i^2}}$
- Gewichteter mittlerer Betrag des Streuvektors $|\bar{\mathbf{q}}| = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \sin \frac{\bar{\vartheta}}{2}$. λ ist hierbei die Wellenlänge der Neutronen bei der Messung.

Diese Werte wurden im Format:

$$\left| |\bar{\mathbf{q}}| \right| \left| \bar{\vartheta} \right| \left| \bar{I} \right| \left| \bar{\Delta I} \right|$$

in eine Ausgabedatei mit Extension `.rad` geschrieben.

Schritt 4 – Zusammenfassung der Messungen bei $l_D = 1\text{ m}, 4\text{ m}, 16\text{ m}$ in einer einzigen Datei und Angleich der Messung bei $l_D = 16\text{ m}$ mit `unimerge.pl`:

Angleich der Messung bei $l_D = 16\text{ m}$ an die bei $l_D = 4\text{ m}$: Dadurch, dass eine Eichung der Messung bei $l_D = 16\text{ m}$ aus messtechnischen Gründen nicht möglich ist, muss diese mittels eines konstanten Skalierungsfaktors an die Messung bei $l_D = 4\text{ m}$ angepasst werden, um eine glatte Kurve über alle Datenpunkte zu erhalten. Da einerseits relativ wenige Messpunkte im Überlappungsbereich vorhanden sind (bei $n = 40$ sind es ungefähr $n_O = 3$) und diese einen beträchtlichen Fehler aufweisen, haben sich traditionelle Anpassungsmethoden nicht bewährt. Es wurde deshalb ein neues empirisches mehrschrittiges Verfahren entwickelt:

- Für jeden Punkt $P_{4,i}$ der n_O Punkte der radial gemittelten Messung bei 4 m im Überlappungsbereich wird derjenige Messpunkt $P_{16,j}$ bei 16 m gesucht, dessen q -Wert dem von $P_{4,i}$ am nächsten liegt.
- Mittelung der Intensitäten I_{16} der Messpunkte $P_{16,j-3} \dots P_{16,j+3}$, sofern existent. Somit kann jedem Punkt $P_{4,i}$ ein $\bar{I}_{16,i}$ zugeordnet werden.
- Für jeden der n_O Punkte $P_{4,i}$ im Überlappungsbereich Berechnung von $Q_{n_O} = I_{4,i} / \bar{I}_{16,i}$.
- Berechnung von $\bar{Q} = \frac{\sum_{n=0}^{n_O} Q_{n_O}}{n_O}$. Dieses \bar{Q} ist der gesuchte Skalierungsfaktor.

Diese Methode erlaubt eine empirische Angleichung der beiden Messungen, die in der praktischen Anwendung glatte Kurvenverläufe im Überlappungsbereich ergibt, solange im Überlappungsbereich keine Extrema vorliegen. Von Anpassung zu Anpassung variiert \bar{Q} im Rahmen von $\pm 5\%$.

Es folgt Skalierung der Messung bei $l_D = 16\text{ m}$ durch Multiplikation mit \bar{Q} : $I'_{16} = I_{16} \cdot \bar{Q}$ und $\Delta I'_{16} = \Delta I_{16} \cdot \bar{Q}$.

Erzeugung eines einzigen radial gemittelten Datensatzes: Vereinigung der Datensätze bei $l_D = 1\text{ m}, 4\text{ m}$ und 16 m und Sortierung dieser

Liste nach ansteigendem q . Der vereinigte Datensatz wird in eine Ausgabedatei mit Extension `.iso` geschrieben. Dieser Datensatz ist zwar untergrundkorrigiert, aber nicht entfaltet und bildet die Grundlage für graphische Auftragungen und weitere Berechnungen.

Anpassung des polaren Datensatzes bei $l_D = 16\text{m}$: Diese erfolgt analog mittels $I'_{16} = I_{16} \cdot \bar{Q}$ und $\Delta I'_{16} = \Delta I_{16} \cdot \bar{Q}$ für jeden polaren Datenpunkt.

Erzeugung eines einzigen polaren Datensatzes: Vereinigung der Datensätze bei $l_D = 1\text{m}$, 4m und 16m . Auf Sortierung wird verzichtet, da sowohl r als auch ϕ variieren. Der vereinigte Datensatz wird in eine Ausgabedatei mit Extension `.ani` geschrieben.

Schritt 5 – Graphische Auftragung der vereinigten polaren Datensätze als Bitmap mit `3dplot.pl`: Als Bitmap-Größe wurden 300×300 Pixel gewählt. Zunächst wurden die Datensätze in der `.ani`-Datei in ein kartesisches Koordinatensystem rücktransformiert mit $x_{min} = y_{min} = 0$ und $x_{max} = y_{max} = 300$. Alle x - und y -Werte wurden auf positive ganze Zahlen gerundet. Die Intensitäten wurden logarithmiert und normiert, so dass $\log I_{min} = 0$ und $\log I_{max} = 255$. Diese Werte entsprechen den Grauwerten im Diagramm an der Position $(x; y)$.

Die nun noch unbestimmten Pixel wurden so interpoliert, dass jedem Pixel, der bereits mit Graustufen besetzte Nachbarpixel hat, das arithmetische Mittel von deren Grauwerten zugeordnet wird. Dieses Verfahren wird wiederholt, bis bei einem Durchlauf weniger als 1% der Gesamtpixelzahl (300^2) besetzt wird. Alle verbleibenden ungefärbten Pixel erhalten den Grauwert 0 (schwarz).

Die Dateiausgabe erfolgt im `.pgm`-Format (Portable Graymap) mit der „magic number“ P2 (ASCII).¹³⁹

Schritt 6 – Auswertung der vereinigten radial gemittelten Datensätze durch Anpassung von Funktionen mit `unifit.pl`: Die Anpassung von Funktionen wie der in Gl. 4.59 gezeigten an die Messpunkte im radial gemittelten Spektrum ist mit Schwierigkeiten behaftet, da die Neutronen, die zur Messung eingesetzt werden, bedingt durch unzureichende mechanische Filterung nicht ideal monochromatisch sind. Markante Details im

Spektrum sind daher in die Breite gezogen. Deshalb muss die Wellenlängenverteilung der Neutronen in die anzupassende Funktion miteinberechnet werden. Mathematisch erreicht man dies durch die Anwendung von Faltungsintegralen. Die so erhaltenen Terme sind jedoch analytisch nicht mehr geschlossen darzustellen, auch ist ihre Ableitung nur noch auf numerischem Wege zu ermitteln. Daher verbieten sich traditionelle Anpassungsverfahren. Es wurde folgendes Vorgehen angewandt:

Dateneingabe: die anzupassenden x - y -Wertepaare, die anzupassende Funktion, die Integrationsgrenzen, Schätzwerte für alle anzupassenden n Parameter P_n , deren ungefähre relative Genauigkeit $0 < E < 1$ und der x -Bereich $[x_{min}; x_{max}]$, an den die Funktion angepasst werden soll (erlaubt das Anpassen an einen Ausschnitt des Spektrums).

Zuschneiden des Wertebereichs: alle Wertepaare mit $x \notin [x_{min}; x_{max}]$ werden verworfen.

Generierung von $n + 1$ Startvektoren:

Zusätzlich zum n -dimensionalen Startvektor, der sich aus den Schätz-

werten $\begin{pmatrix} P_1 \\ P_2 \\ \vdots \\ P_{n-1} \\ P_n \end{pmatrix}$ ergibt, erzeugt man die Vektoren

$$\begin{pmatrix} E \cdot P_1 \\ P_2 \\ \vdots \\ P_{n-1} \\ P_n \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} P_1 \\ E \cdot P_2 \\ \vdots \\ P_{n-1} \\ P_n \end{pmatrix}, \dots, \begin{pmatrix} P_1 \\ P_2 \\ \vdots \\ E \cdot P_{n-1} \\ P_n \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} P_1 \\ P_2 \\ \vdots \\ P_{n-1} \\ E \cdot P_n \end{pmatrix}.$$

Die Streuung dieser Parameter im Raum und damit die Größe des initial nach Minima abzusuchenden Raumes wird daher um so größer, je verschiedener E von 1 ist.¹⁴⁰ In der Anwendung wurde meist $E = 0,5$ gesetzt.

Simplexmethode von NELDER und MEAD:¹⁴¹

Bei dieser Anpassungsmethode handelt es sich um ein ableitungsfreies Verfahren mit geringem Rechenaufwand pro Iteration. Es benötigt zur Konvergenz zwar eine große Anzahl Iterationen, aber ver-

hält sich dagegen ausgesprochen robust gegenüber der Gefahr, in lokalen Minima hängen-zubleiben.

Bedingt durch die ähnliche Syntax von C und Perl war es sehr einfach, die in „*Numerical Recipes in C*“,¹⁴² S. 408 ff., gegebene Implementation des Algorithmus nach Perl zu portieren. Das Kriterium für den Abbruch der weiteren Iteration wurde so definiert, dass bei einem Durchlauf der Quotient aus Änderung der Fehlerquadratsumme und der Fehlerquadratsumme selbst $\Delta \sum_i (\Delta y_i)^2 / \sum_i (\Delta y_i)^2$ den Wert 10^{-7} unterschreitet. Die maximale Anzahl Iterationen wurde auf 5000 limitiert.

Berechnung der Fehlerquadratsumme: Diese geschah ohne Optimierung- und Schätzverfahren durch Summation von $(y - y_i)^2$ für alle i Messpunkte. y wurde aus den Werten für x_i mit den aktuell besten Parametern P_1, \dots, P_n durch Evaluation der anzupassenden Funktion berechnet.

Berechnung der Werte von Funktionen mit Faltungsintegralen: Die numerische Berechnung dieser Integrale erfolgte mittels der Trapezoidmethode unter Anwendung der SIMPSONschen Regel. Der verwendete Algorithmus wurde wieder übernommen aus „*Numerical Recipes in C*“, S. 137 und 139.¹⁴²

A.2 Auswertung Lichtstreuung

A.2.1 Auswertung isolierter Spektren

Schritt 1 – Bestimmung der Maxima und Minima mit

`findpeak_batch.pl`: Hierzu wurden nur die RAYLEIGH-normierten Spektren mit Extension `.ray` herangezogen und wie folgt bearbeitet:

Bestimmung des y -Wertebereichs: Ermittlung von y_{min} und y_{max} . Es wurde weiterhin ein willkürliches y_{crit} mit $y_{crit} = \frac{y_{max} - y_{min}}{100}$ gesetzt.

Abschätzung der 1. Ableitung des Graphen: Da es sich um experimentell erhaltene Messwerte handelt, die mit einem statistischen Fehler

behaftet sind, kann nicht einfach für einen Punkt und seinen Nachbarpunkt $\frac{df(x_i)}{dx} \approx \frac{y_{i+1}-y_i}{x_{i+1}-x_i}$ gesetzt werden; eine Glättung der Messwerte ist also erforderlich. Dies wurde durchgeführt, indem ein gewichteter Mittelwert lokaler Ableitungen mit einem Wichtungsfaktor w , der in der Durchführung in der Regel auf 0,3 gesetzt wurde, gebildet wurde:

$$\frac{df(x_i)}{dx} = \frac{\sum_{j=1}^{30} \left(\frac{y_{i+j}-y_i}{x_{i+j}-x_i} + \frac{y_i-y_{i-j}}{x_i-x_{i-j}} \right) \cdot w^{j-1}}{\sum_{j=1}^{30} 2 \cdot w^{j-1}} \quad (\text{A.1})$$

An den Rändern des Wertebereichs wurden, sofern x_{i+j} bzw. x_{i-j} nicht mehr im Messbereich lagen, die entsprechenden Werte bei der Summation einfach ausgelassen und auch die Summe der Wichtungsfaktoren im Nenner entsprechend korrigiert.

Die $(x; y)$ -Wertepaare der Abschätzung der Ableitung wurden dann zur weiteren Verwendung in eine Datei mit der Endung `.drv` (für *derivative*) geschrieben.

Absuchen der 1. Ableitung nach Nullstellen: Nun werden die Datenpaare der 1. Ableitung auf Vorzeichenwechsel untersucht. Trat ein solcher von $+$ nach $-$ ein, wurde der Punkt in einem separaten Array gleicher Länge mit $+1$ gekennzeichnet (Maximum), von $-$ nach $+$ mit -1 (Minimum).

Nachbearbeitung der ermittelten Extrema: In den Wertepaaren des Spektrums selbst wird anschließend geprüft, ob sich in einem Bereich von n nm beidseits der abgeschätzten Extrema Messpunkte mit noch höheren (bei Maximum) oder niedrigeren (bei Minimum) Werten befinden. Wenn ja, wird das Array entsprechend korrigiert. Bei der Durchführung wurde meist $n = 10$ gesetzt.

Weiterhin wird geprüft, ob der y -Wert eines Maximums/Minimums um mindestens y_{crit} höher bzw. tiefer liegt als der des vorangegangenen Minimums bzw. Maximums und, falls nicht, verworfen. Auf diese Weise kann ein Großteil der statistischen Oszillationen im Spektrum, die fälschlicherweise als Extremum erkannt wurden, bereits eliminiert werden.

Manuelle Kontrolle: Die Liste der ermittelten Extrema und das GIF-Vorschaubild des Spektrums werden mit Hilfe des externen Programms `xv` am Bildschirm angezeigt. Durch manuelle Auswahl des Benutzers werden die richtig erkannten Extrema in eine Datei `log.dat` geschrieben. Falls Extrema nicht erkannt wurden, kann der Benutzer die Werte für w und n verändern und den Lauf wiederholen.

Es stellte sich heraus, dass in vielen Fällen mit der Basislinienkorrektur durch Auftragung von $\tau \cdot \lambda^4$ eine vor allem bei hohen λ -Werten stark ansteigende Grundlinie erhalten wurde. Dies ist der Fall, weil der Anteil der Streuung, der nicht von BRAGG-Interferenz herrührt, nicht ideal dem RAYLEIGH-Gesetz entspricht, was zur Konsequenz hatte, dass vielfach schwach ausgeprägte Maxima bei hohen λ -Werten nicht mehr detektiert werden konnten, da sie, bedingt durch die starke Steigung der Basislinie, nur mehr als „Bäuche“ zwischen zwei Wendepunkten im Spektrum sichtbar sind, jedoch kein Nulldurchgang der 1. Ableitung mehr stattfindet. Ein Ansatz, der `findpeak_batch.pl` um die Auswertung der 2. Ableitung erweiterte, bewährte sich nicht, da die Methode zu ungenau und fehleranfällig war. Es musste eine empirische Grundlinienkorrektur stattfinden.

Schritt 2 – `eliminate_peaks.pl` und `levenberg.pl` zur Basislinienkorrektur: Um die Anpassung einer Grundlinie an die Spektren nicht unnötig zu verfälschen, wurden mit dem Programm `eliminate_peaks.pl` alle in Schritt 1 gefundenen Maxima mit einer Umgebung von 50 nm zu beiden Seiten aus den Spektren herausgeschnitten und die erhaltenen Grundlinien in Dateien mit der Extension `.nopeak.dat` gespeichert.

An diese Grundlinien werden nun von `levenberg.pl` Funktionen der Gestalt $y = a + bx^c$ angeglichen, die Werte für a , b und c einschließlich ihrer Fehler und den statistischen Daten der Anpassung (χ^2 , Krümmungsmatrix, Varianz-Kovarianz-Matrix) in Dateien mit der Extension `.bline.fit` abgelegt und die aus dem Angleich berechneten y -Werte von denen des ursprünglichen Spektrums (Extension `.ray`) subtrahiert und die Ergebnisse in Dateien mit der Extension `.nobline.ray` gespeichert.

Zur Anpassung kam der LEVENBERG-MARQUARDT-Algorithmus in der Implementation aus „*Numerical Recipes in C*“,¹⁴² S. 685 ff., zum Einsatz. Die Lösung der auftretenden linearen Gleichungssysteme wurde mittels GAUSS-JORDAN-Eliminierung (ibid., S. 39 f.) bewerkstelligt.

Die Schätzwerte von a , b und c , die zur Ausführung dieses Algorithmus benötigt werden, wurden folgendermaßen bezogen:

a : Minimaler y -Wert y_{min} im ursprünglichen Spektrum.

b und c : aus linearer Regression von $\log(\tau \cdot \lambda^4)$ gegen $\log \lambda$. Die Steigung liefert c , der Achsenabschnitt $\log b$.

Schritt 3 – Erneuter Lauf von `findpeak_batch.pl`: nun über die basislinienkorrigierten Spektren mit Extension `.noblinc.ray`.

Schritt 4 – Aussortieren von Spektren ohne erkennbare Peaks mit `dejunk.pl`: Dieses Programm verschiebt Spektren, für die in `log.dat` keine Maxima verzeichnet sind, in ein Unterverzeichnis. Gleichzeitig wird eine Datei `log.nutz` erzeugt, die nur noch Einträge von Spektren mit auswertbaren Maxima enthält.

Schritt 5 – Messen von Höhe, Breite und Fläche der Maxima mit `peakstat_batch.pl`: In diesem Durchgang wird die Form des Maximums quantifiziert. Da vor allem bei Maxima mit hohen λ -Werten durch die Transformation $y = \tau \lambda^4$ eine starke Streuung der y -Werte eingeführt wird, ist es zunächst nötig, die Kurve zu glätten. Dies geschieht unter Anwendung der Gleichung:

$$\bar{y}_i = \frac{y_i + \sum_{j=1}^4 \left((y_{i+j} + y_{i-j}) \cdot \frac{1}{2^j} \right)}{1 + 2 \cdot \sum_{j=1}^4 \frac{1}{2^j}} \quad (\text{A.2})$$

Danach wird die Datei `log.nutz` nach den in den jeweiligen Spektren auftretenden Maxima durchsucht und danach versucht, eine Tangente unter das Maximum zu legen. Dabei wird so vorgegangen, dass die Schnittpunkte $(x_l; y_l)$ und $(x_r; y_r)$ einer Sekante durch das Maximum des Graphen $g(x)$ so lange abwechselnd nach außen verschoben werden, bis sie beide den Graphen nur mehr berühren. Dieses Verfahren führt dann zu einer Lösung, wenn die Grundlinie beidseits des Maximums nicht eine Krümmung < 0 aufweist. Bei den nicht basislinienkorrigierten Spektren gibt es dann keine Möglichkeit, sinnvoll eine Tangente zu konstruieren; bei den basislinienkorrigierten Spektren kann jedoch mit der Linie $y = 0$

gearbeitet werden. Als linke und rechte Grenze wird dann derjenige Punkt gesetzt, bei dem y auf $y_{max}/50$ abgesunken ist.

Ausgehend von dieser Tangente $t(x)$ wird anschließend die Höhe des Maximums $y_{max} - t(x_{max})$, seine halbmaximale Breite, seine Fläche $\int_{x_l}^{x_r} (g(x) - t(x))dx$ sowie das Verhältnis von Höhe und Breite berechnet.

Die halbmaximale Breite wurde ermittelt durch Berechnung der halbmaximalen Höhe $y_{FWHM} = \frac{1}{2}(y_{max} + t(x_{max}))$ und Ermittlung der Schnittpunkte $x_{FWHM,l/r}$ der Gerade $y = y_{FWHM}$ mit $g(x)$ und Berechnung der Differenz $b_{FWHM} = x_{FWHM,r} - x_{FWHM,l}$.

Die Näherung des Integrals erfolgt mittels Summation von Rechtecken mit der Höhe $g(x) - t(x)$ und einer Breite entsprechend des Abstandes der Messpunkte (1 nm).

Alle so erhaltenen Ergebnisse werden in eine Ausgabedatei `peakstat.out` geschrieben.

Schritt 6 – Anpassung einer GAUSSkurve an die Spitze des Maximums mit `peakfit_batch.pl`: Zur weiteren Beurteilung der Schärfe des Maximums wurde eine GAUSSkurve an die Spitze der Maxima (über eine Breite von 21 nm) angepasst. Dazu kam wieder der LEVENBERG-MARQUARDT-Algorithmus mit GAUSS-JORDAN-Eliminierung zum Einsatz (s. S. 232).¹⁴² Die anzupassende GAUSSkurve der Gestalt

$$y = A \cdot e^{-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma^2}} + C \quad (\text{A.3})$$

darf nicht auf 1 normiert sein (also nicht $A = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma}$), da die Fläche unter dem Maximum nicht 1 beträgt. Die nötigen Schätzwerte wurden aus dem direkten Angleich einer quadratischen Parabel ($y = ax^2 + bx + c$) durch Regression an die Messwerte bezogen. Es ergeben sich folgende Verhältnisse:

x_0 : Dies entspricht dem Scheitel der Parabel und damit $b/2a$.

C : Dies entspricht der Basislinie. Bei basislinienkorrigierten Spektren kann gefahrlos C bei 0 festgehalten werden, anderenfalls empfiehlt sich als Startwert der kleinste y -Wert y_{min} im Spektrum.

A : Ein Schätzwert für die Amplitude ist leicht durch $A \approx y_{max} - y_{min}$ zu gewinnen; bei basislinienkorrigierten Spektren $A \approx y_{max}$.

σ : Die Standardabweichung ist abzuschätzen, indem man die 2. Ableitung (Krümmung) von Parabel und GAUSSkurve am Punkt $x = b/2a$ (Parabel) bzw. $x = x_0$ (GAUSSkurve) vergleicht. Es ergibt sich für die Parabel $2a$, für die GAUSSkurve A/σ^2 . Durch Gleichsetzen erhält man $\sigma = \sqrt{A/2a}$.

Die Ergebnisse der Anpassung für die Parabel bzw. für die GAUSSkurve wurden samt der Parameter χ^2 , Krümmungsmatrix und Varianz-Kovarianz-Matrix in eine Datei `peakfit.par` bzw. `peakfit.gss` geschrieben.

Es ist herauszustellen, dass die Fehler der einzelnen angepassten Größen, wie sie in der Varianz-Kovarianz-Matrix erhalten werden, keineswegs ein quantitatives Maß für ihren realen Messfehler σ_{re} darstellen: ein weiterer Fehler wird nämlich dadurch eingeführt, dass das anzupassende Maximum nach Gl. 4.67 inhärent asymmetrisch ist, sowohl die Parabel als auch die GAUSSkurve jedoch zur Gerade $x = x_{max}$ achsensymmetrisch. Dieser Fehler σ_{sym} ist nur durch die Anwendung einer besseren anzupassenden Funktion vermeidbar. Weiter erhält die intrinsische Messgenauigkeit des Spektralphotometers σ_{SPM} dadurch, dass nur über einen geringen Wertebereich in x - und bei „flachen“ Maxima auch in y -Richtung angepasst wird, signifikante Bedeutung. Bedingt durch die $\tau \cdot \lambda^4$ -Umskalierung setzt sich der gesamte Fehler wie folgt zusammen:

$$\sigma_{ges} = \sqrt{\sigma_{re}^2 + \sigma_{sym}^2 + \lambda_{max}^8 \sigma_{SPM}^2} \quad (\text{A.4})$$

Durch eine Glättung der y -Werte der Messkurven nach der Gleichung A.2 kann ein großer Teil des hochfrequenten Rauschens in y -Richtung vermieden und somit σ_{SPM} verringert werden. Eine solche Korrektur wurde bei einem wiederholten Lauf auch eingeführt.

A.2.2 Vergleich der Spektren untereinander

Nach diesem Schritt ist die in jedem Spektrum erhaltene Information komplett ausgewertet. Um systematisch nach Informationen über die Veränderung in Höhe und Form der Maxima bei Veränderung eines Parameters zu suchen, ist es erforderlich, die Vielzahl der Einzelspektren zu ordnen. Hierzu muss zunächst die MySQL-Datenbank ausgewertet werden.

Schritt 1 – Zerlegung der MySQL-Datenbank in Einzeltabellen mittels `split_database.pl`: Ein mit `mysqldump` erzeugter Backup der Datenbank wird mit Hilfe dieses Skripts in seine einzelnen Tabellen zerlegt, und diese in ein ASCII-Format mit Tabulator als Trennzeichen umgewandelt und separat in Dateien der Benennung `<tabellenname>.tbl` gespeichert. Somit liegen alle Systeme getrennt voneinander vor.

Schritt 2 – Zusammenführung der Daten zur Probe und Messung aus der Datenbank mit den in Punkt A.2.1 erhaltenen Informationen zu den Maxima mittels `gather_all_info.pl`: Bis jetzt liegen die in der Datenbank abgelegten Informationen zu Probe und Messung in `.tbl`-Dateien und die in Punkt A.2.1 ermittelten Daten zu den Einzelspektren in den Ausgabedateien von `levenberg.pl`, `peakstat_batch.pl` und `peakfit_batch.pl` voneinander getrennt vor.

Alle diese Informationen werden nun mit Hilfe dieses Programms in einer großen Datei mit der Extension `.spc` zusammengefasst. Als problematisch stellen sich hierbei Spektren heraus, die mehr als ein Maximum aufweisen: hier muss für jedes einzelne Maximum eine neue Zeile angelegt werden, wobei die der Datenbank entstammende Information, die das Spektrum ja nur einmal verzeichnet, verdoppelt wird. Das Kriterium einer normalisierten Datenstruktur ist damit nicht mehr erfüllt; dieser Nachteil wird jedoch in Kauf genommen, da sich die eingetragenen Werte ja nicht mehr verändern.

Die `.spc`-Dateien sind sehr breite, tabulatorgetrennte ASCII-Tabellen mit der in Tabelle A.1 gezeigten Spaltenstruktur.

Schritt 3 – `recursor.pl` – Auffinden von geraden Schnitten durch das Phasendiagramm: Nun liegen alle Graphen eines n -Komponenten-Systems in einem Verzeichnis und alle Information über sie in einer `.spc`-Datei. Zur Gewinnung von Informationen über die Abhängigkeit der Gestalt der Spektren von der Zusammensetzung und Behandlung der Probe ist es jedoch nötig, Schnitte durch das Phasendiagramm zu betrachten, bei denen möglichst viele Parameter konstant gehalten werden. Diesen Zweck erfüllt das vorliegende Programm. Als Anfangsinformationen dienen:

- die potentiellen Freiheitsgrade des Systems (seine Komponenten [Tensid 1] (t), [Cotensid]/[Tensid] (ct), [Elektrolyt] (e) und [Tensid 2]/[Tensid 1] (t_1t_2), sowie die Messvariablen Temperatur ($temp$),

Tabelle A.1: Spaltenstruktur einer .spc-Datei

Sp.	Bedeutung	Sp.	Bedeutung
1	Dateiname	23	Fehler von c , [nm ⁴]
2	[Tensid ₁] [%wt]	24	Fehler von b , [nm ³]
3	[Tensid ₂] [%wt]	25	Fehler von a , [nm ²]
4	[Cotensid] [%wt]	26	χ^2 hierzu
5	[Elektrolyt] [%wt]	27	Kovarianzmatrix hierzu
6	Schichtdicke [mm]	28	x_0 aus GAUSS-Anpassung, [nm]
7	Temperatur [řC]	29	σ aus GAUSS-Anpassung, [nm]
8	Standzeit [h]	30	A aus GAUSS-Anpassung, [nm ⁴]
9	$\lambda_{max,1}$ [nm], unbenutzt	31	C aus GAUSS-Anpassung, [nm ⁴]
10	$\lambda_{max,2}$ [nm], unbenutzt	32	Fehler von x_0 , [nm]
11	Notizen	33	Fehler von σ , [nm]
12	Messdatum [JJJJ-MM-TT]	34	Fehler von A , [nm ⁴]
13	Eintragsdatum [JJJJ-MM-TT]	35	Fehler von C , [nm ⁴]
14	Parametervektor der Grundlinienanpassung	36	χ^2 hierzu
15	Fehlervektor hierzu	37	Kovarianzmatrix hierzu
16	χ^2 hierzu	38	Maximum nach Glättung ([nm], [nm ⁴])
17	Kovarianzmatrix hierzu	39	Tangente an Maximum ([nm], [nm ⁴]), ([nm], [nm ⁴])
18	λ_{max} [nm]	40	Höhe d. Maximums [nm ⁴]
19	$\tau \lambda_{max}^4$ [nm ⁴]	41	Halbwertsbreite [nm]
20	c aus Parabelanpassung, [nm ⁴]	42	Höhe/Halbwertsbreite [nm ³]
21	b aus Parabelanpassung, [nm ³]	43	Fläche [nm ⁵]
22	a aus Parabelanpassung, [nm ²]		

Schichtdicke (d) und Standzeit ($time$). Die Reihenfolge der Angabe ist relevant; sie muss von der am wenigsten zu der am meisten variierenden Größe erfolgen. In der Praxis wurde folgende Reihenfolge für die N Freiheitsgrade gewählt: $temp$, d , $time$, e , t , $t2t1$, ct .

- das Wurzelverzeichnis für die zu erstellende Verzeichnisstruktur.
- die zu untersuchende `.spc`-Datei.

Das Programm erstellt nun im angegebenen Wurzelverzeichnis einen Verzeichnisbaum in der Art, dass für jede Kombination an Freiheitsgraden ein eigenes Unterverzeichnis erstellt wird und zwar so, dass das Verzeichnis für den Freiheitsgrad an n -ter Stelle in der obigen Liste Unterverzeichnisse der Schachtelungstiefe $N - 1$ erhält. Als tiefstes Verzeichnis im Baum ergibt sich somit `temp/d/time/e/t/t2t1/ct`, als flachstes `ct` ohne weitere Unterverzeichnisse.

Im weiteren Verlauf betätigt sich `recursor.pl` als Steuerungsprogramm für drei weitere Programme und durchläuft den Verzeichnisbaum auf die folgende Art:

- Beginn im Wurzelverzeichnis, in dem die initiale `.spc`-Datei mit dem Dateinamen `<system>.spc` liegt. Für alle N Freiheitsgrade wird das Programm `split_table.pl` aufgerufen, das die `.spc`-Datei nach Zeilen untersucht, die in dem zu untersuchenden Freiheitsgrad übereinstimmen. Diese Zeilen werden in eine verkürzte `.spc`-Datei mit dem Namen `<system>_<freiheitsgrad><wert>.spc` ins Unterverzeichnis `<freiheitsgrad>` geschrieben.

Zur Vermeidung von Rundungsfehlern wurde für den Vergleich der absoluten Zahlenwerte der betrachteten Größe eine Toleranz von $\pm 10^{-5}$ eingeführt.

- Aufruf von `remove_oneliners.pl` im Unterverzeichnis `<freiheitsgrad>`. Dadurch werden „Schnitte“, die nur aus einer einzigen Messung bestehen, gelöscht.
- Falls das Unterverzeichnis `<freiheitsgrad>` anschließend keine Dateien mehr enthält, wird es wieder gelöscht. Anderenfalls wird

in das Unterverzeichnis gewechselt und `plot_spc_batch.pl` aufgerufen, das alle `.spc`-Dateien untersucht und, sofern sie weniger als 50 Messungen enthalten, mittels `gnuplot` zwei Graphiken im PDF-Format erzeugt, in denen alle Messungen der `.spc`-Datei zusammengefasst sind; einmal in der Form $\tau\lambda^4$ gegen λ ohne Basislinienkorrektur, das andere Mal als $\tau\lambda^4$ gegen λ mit Basislinienkorrektur. Bei Vorhandensein von mehr als 50 Spektren wird nicht graphisch aufgetragen, sondern eine Meldung mit der Anzahl der vorhandenen Messungen in eine Logdatei geschrieben.

Die basislinienkorrigierten Spektren werden im Verzeichnis `<wurzelverzeichnis>/no-baseline/<system>/` mit dem Dateinamen `<system>_<freiheitsgrad><wert>.plt` (`gnuplot`-Format) bzw. `<system>_<freiheitsgrad><wert>.pdf` (PDF-Format) abgelegt; die nicht basislinienkorrigierten dementsprechend in `<wurzelverzeichnis>/with-baseline/<system>/`. Logdateien liegen in den entsprechenden Verzeichnissen und heißen `<system>_<freiheitsgrad><wert>.log`.

- Sprung ins nächste noch nicht behandelte (Unter-)Verzeichnis und Wiederholung des Vorgangs. Rekursion über alle im ersten Schritt erzeugten Verzeichnisse. Durch die Rekursion erhält man sehr lange Dateinamen, da bei jeder Schachtelung ein neuer Bestandteil `_<freiheitsgrad><wert>` angehängt wird.

Schritt 4 – Datenreduktion mit `find_identical_plots.pl`: Häufig tritt der Fall auf, dass die Entfernung eines Freiheitsgrades nicht zu einer Reduktion der Spektrenanzahl führt, z.B. wenn alle Messungen mit einem gegebenen Cotensid-Tensid-Verhältnis bei einer Temperatur und Schichtdicke gemessen worden sind. So erhält man in Schritt 3 eine große Zahl an Graphiken, in denen dieselben Spektren aufgetragen wurden.

Mittels des Programms `find_identical_plots.pl` werden alle `gnuplot`-Dateien `*.plt` eines Verzeichnisses durchsucht, ob sie die gleichen Graphen enthalten. Werden solche Gruppen gefunden, so wird derjenige Schnitt behalten, bei dem die meisten Freiheitsgrade fixiert gehalten wurden, die Dateinamen der anderen zeilenweise in eine Datei `<system>_<freiheitsgrad><wert>.id` gespeichert und die Dateien selbst gelöscht.

Schritt 5 – Sortierung der Schnitte nach Anzahl noch vorhandener Freiheitsgrade mittels `sort_by_df.pl`: Um über die Vielzahl der nun in den Verzeichnissen

`<wurzelverzeichnis>/[no/with]-baseline/<system>/` befindlichen Auftragungen eine Übersicht zu gewinnen, bietet sich eine Sortierung nach der Anzahl der Freiheitsgrade des Schnittes an. Dies wurde mit dem Programm `sort_by_df.pl` verwirklicht, welches auf der Kommandozeile die Komponenten des Systems entgegennimmt (Tensid 1, Tensid 2, Contensid, Elektrolyt), Schichtdicke, Temperatur und Standzeit anhängt und somit die maximale Anzahl an Freiheitsgraden ermittelt. Durch Abzählen der `<freiheitsgrad><wert>`-Felder im Dateinamen kann die Anzahl und Art der noch vorhandenen Freiheitsgrade ermittelt werden. Die Auftragungen werden dann in Unterverzeichnisse kopiert, die in der ersten Hierarchiestufe die Anzahl der Freiheitsgrade in der Form `<n>dfs` (`df` steht für *degree of freedom*) angibt und in der zweiten Hierarchiestufe die frei beweglichen Variablen als Unterstrich-getrennte Liste als Verzeichnisname verwendet.

Schritt 6 – Katalogisierung der geordneten Schnitte mit

`make_latex_catalog.pl`: Die in Schritt 5 erhaltene Ordnung der einzelnen Schnitte durch den Phasenraum muss nun noch so aufbereitet werden, dass Zusammenhänge zwischen verschiedenen Schnitten leicht erkennbar und Vergleiche zwischen verschiedenen Schnitten einfach herzustellen sind. Daher wurde ein Programm erstellt, das eine mit dem Textverarbeitungsprogramm \LaTeX zu verarbeitende Datei herstellt, die die einzelnen Schnitte in der folgenden Weise organisiert:

- 1. Gliederungsstufe:** System
- 2. Gliederungsstufe:** Anzahl der Freiheitsgrade des Schnittes
- 3. Gliederungsstufe:** freie Variablen

Innerhalb dieser Abschnitte wurden die Schnitte so organisiert, dass die fixierten Variablen in alphabetischer Reihenfolge aufsteigend geordnet werden. Für jeden solchen Schnitt wurde der nicht basislinienkorrigierte Graph links, der basislinienkorrigierte rechts aufgetragen und in der Bildunterschrift die fixierten Variablen aufgelistet.

A.2.3 Vergleich homologer Maxima

Auffinden homologer Maxima mit

`statistische_auswertung2.pl`: Innerhalb eines Verzeichnisses mit nur einem verbleibenden Freiheitsgrad untersucht dieses Programm alle Schnitte in Form von `.spc`-Dateien und zeigt die dazugehörigen Auftragsungen als GIF-Dateien mit dem Bildbetrachter `xv` an. In einem Auswahl-dialog kann der Benutzer angeben, welche Maxima homolog und somit miteinander vergleichbar sind. Solche Gruppen von homologen Maxima werden dann in eine Datei mit der Extension `.comp` geschrieben, die vom Format her mit einer `.spc`-Datei identisch ist; mit der Ausnahme, dass die einzelnen Gruppen homologer Maxima mit einer Leerzeile voneinander abgesetzt werden.

Vergleich von Daten zu homologen Maxima mit `similarpeaks.pl`:

Dieses Programm wertet die `.comp`-Dateien eines Verzeichnisses aus und vergleicht für jede Gruppe homologer Maxima für jedes mögliche Paar von Messungen zwei frei wählbare numerische Spalten der Tabelle und schreibt sie in der Form $(\Delta x, \Delta y)$ in eine neue Datei. Aus der Auftragsung dieser Datentupel ist die Abhängigkeit der y - von der x -Größe zu erkennen.

A.2.4 Auswertung einzelner Schnitte: `yakplot.pl`

Um die Abhängigkeiten von Merkmalen der Maxima eines Spektrums von der Probenzusammensetzung und -behandlung quantifizieren zu können, war ein weiteres Programm nötig, das die benötigten Daten aus den `.spc`-Dateien extrahiert, ggf. umrechnet, eine Fehlerrechnung anstellt und diese anschließend mit Hilfe von `gnuplot` aufträgt. Zusätzlich zu den in der Spaltenstruktur der `.spc`-Dateien gegebenen Variablen wurden die in Tab. A.2 gegebenen definiert.

Sofern ein Spektrum mehrere Maxima aufweist, wird mittels eines Benutzerdialoges nachgefragt, welches in die Auftragsung einbezogen werden soll.

Zur Fehlerabschätzung der Konzentrationen wurde angenommen, dass alle Komponenten des Systems auf 1 mg genau eingewogen wurden und die Probenmasse 5 g betrug. Der Fehler der Konzentration ergibt sich dann durch einfache Fehlerfortpflanzung.

Tabelle A.2: In yakplot.pl definierte Variablen

Bezeichnung	Bedeutung
T1plusC	[Tensid 1] + [Cotensid]
Solute	[Tensid 1] + [Tensid 2] + [Cotensid] + [Elektrolyt]
Organic	[Tensid 1] + [Tensid 2] + [Cotensid]
Phi	Volumenbruch der organischen Substanz
invPhi	Kehrwert des Volumenbruchs
d	Interlamellarer Abstand

Der Volumenbruch der organischen Substanz wurde aus dem Massenbruch mit Hilfe der Dichte bestimmt, wobei Linearkombination der Dichten vorausgesetzt wurde:

$$\phi = \frac{V_T + V_C}{\sum_i V_i} = \frac{\frac{m_T}{\rho_T} + \frac{m_C}{\rho_C}}{\sum_i \frac{m_i}{\rho_i}} \quad (\text{A.5})$$

Hierbei steht der Index T für Tensid, C für Cotensid.

Die Dichten der Alkanole sind tabelliert,¹⁰³ die Dichten der Tenside und Elektrolyte in Lösung wurden im Kapillarviskositäts- und Dichtemessgerät anhand von Lösungen mit 10 Massenprozent Feststoffgehalt auf 4 Dezimalen gemessen und auf die Reinsubstanz extrapoliert. Für die Dichten wurde kein Fehler angenommen.

Für die Berechnung der interlamellaren Abstände d war die Kenntnis des Brechungsindex der untersuchten Lösung nötig, da aus Gleichung 4.62 folgt:

$$d = \frac{\lambda_{max}}{2n} \quad (\text{A.6})$$

Auch hier wurde wieder auf lineare Interpolation von Eichmessungen zurückgegriffen: Die Brechungsindizes von verschiedenen konzentrierten Lösungen der eingesetzten Substanzen wurden bestimmt und durch Linearkombination dieser Größen der Brechungsindex der untersuchten Lösung abgeschätzt. Der Fehler der so ermittelten Brechungsindizes im Vergleich mit den gemessenen Brechungsindizes der Probe war in fast allen überprüften Fällen $< 1\%$. Da dieser Fehler wesentlich kleiner ist als die Fehler sowohl der Konzentrationen als auch der Kenngrößen der Maxima, konnte darauf verzichtet werden, diesen Fehler in die Fehlerfortpflanzung einzubeziehen.

Die Fehler von Größen, die durch Anpassung einer Kurve an die Messpunkte des Spektrums ermittelt wurden, können direkt aus der `.spc`-Datei abgelesen werden, wobei jedoch bedacht werden muss, dass diese Werte zusätzlich zum Fehler der Messgröße noch einen systemimmanenten Fehlerterm enthalten, der den tabellierten Fehler v.a. bei langen Wellenlängen stark vergrößern kann (s. S. 235).

Für die mit `peakstat_batch.pl` ermittelten Größen kann der Fehler nicht sinnvoll abgeschätzt werden, so dass für diese Auftragungen auf die Fehlerrechnung verzichtet werden muss.

A.2.5 Hilfsprogramme

Für die wiederholte Auswertung der Datenbank wurden eine Reihe von kleinen Hilfsanwendungen geschrieben, die die Arbeit zur Erstellung einer neuen Version der Gesamtauswertung vermindern:

`directory_abgleich.pl`: Dieses Programm löscht die `*.ray`-Dateien eines Verzeichnisses, die auch in einem zweiten Verzeichnis vorkommen, mit dem Zweck, dass ein erneuter Lauf von `findpeak_batch.pl` nur noch über die noch unbearbeiteten Spektren, die seit dem letzten Lauf hinzugekommen sind, erfolgen muss.

`convertspectra.pl`: Erstellt für alle `*.ray`-Dateien eines Verzeichnisses (Spektren der Form $\tau \cdot \lambda^4$ gegen λ) mittels `gnuplot` graphische Auftragung als PDF- und GIF-Datei.

`gnuplot_all.pl`: Erzeugt für jede `gnuplot`-Datei `*.plt` eines Verzeichnisses eine graphische Auftragung im Postscript-Format.

`composition_list.pl`: Verarbeitet den Dateinamen einer `.spc`-Datei und gibt die Namen und prozentualen Anteile der Komponenten auf der Standardausgabe aus.

`count_spectraperplot.pl`: Zählt die Anzahl der Einzelspektren, die in einer `.plt`-Datei aufgetragen werden und gibt das Ergebnis auf der Standardausgabe aus.

`mehrfachpeak.pl`: Schneidet aus einer `.spc`-Datei diejenigen Zeilen heraus, die sich auf Spektren beziehen, die mehr als zwei Maxima besitzen und schreibt diese Zeilen zur manuellen Sichtung in eine separate Ausgabedatei. In den meisten Fällen handelt es sich bei einem Maximum dann mit Sicherheit um ein Artefakt, so dass es weggeschnitten werden kann. Dann werden die beiden Ergebnisdateien wieder vereinigt und mit der Auswertung fortgefahren.

`make_overview.pl`: Dieses Programm dient zur Herstellung einer Kurzübersicht über den Informationsgehalt aller `.spc`-Dateien eines Verzeichnisses. Es gibt auf der Standardausgabe aus, wie viele verschiedene Werte für die folgenden Variablen in der jeweiligen `.spc`-Datei enthalten sind:

Messungen, [Tensid 1], [Tensid 2], [Cotensid], [Elektrolyt],
Schichtdicke, Temperatur, Standzeit, [Cotensid]/[Tensid 1],
[Elektrolyt]/[Tensid 1], [Tensid 2]/[Tensid 1].