

**Untersuchungen zum Einfluß von Calcium-
und Natriumgegenionen auf geladene
Doppelschichtlamellen**

Diplomarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades

einer Dipl.-Biochemikerin

im Fachbereich Biologie, Chemie und Geowissenschaften

der Universität Bayreuth

vorgelegt von Amelie Sabine Zapf

aus Selb

Dezember 1999

*Für Rita Louey Moss, deren Geduld und Unterstützung
viel zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.*

Dreißig Speichen treffen sich in der Nabe.
Auf dem Nichts daran beruht des Wagens Wirksamkeit.
Durch Tonkneten macht man Gefäße,
Auf dem Nichts darin beruht des Gefäßes Brauchbarkeit.
Durch Aushöhlen von Türen und Fenstern macht man Häuser,
Auf ihrem Nichts beruht des Hauses Brauchbarkeit.

Darum:

Das Seiende ist zwar nützlich,

Das Nichts ist das Wirksame.

- TAO TE KING, ELFTER SPRUCH.

ÜBERSETZT DURCH ERWIN ROUSSELLE

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom 27. Mai 1999 bis zum 03. Dezember 1999 am Lehrstuhl für Physikalische Chemie I unter der Leitung von Prof. Dr. Gerhard Platz angefertigt.

Ich danke ihm für das interessante Thema, die hervorragende Betreuung bei der Durchführung der Arbeit sowie seine stete Diskussionsbereitschaft über methodische Ansätze. Danken möchte ich außerdem allen Mitarbeitern des Lehrstuhls, die mir bei allen praktischen und theoretischen Problemen stets mit Hilfe zur Seite gestanden haben.

Besonderen Dank schulde ich Herrn Dieter Gräbner, Herrn Dr. Wolfgang Häfner, Frau Roswitha Hammel, Herrn Klaus Horbaschek, Herrn Karlheinz Lauterbach, Herrn Michael Müller, Herrn Klaus Redlich, Herrn Thomas Rüger, Herrn Dr. Christian Scholz, Frau Ilona Spring, Frau Angela Stark, Frau Christine Thunig, Herrn Dr. Werner Ulbricht und Herrn Jan Ziegler.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	6
2. Grundlagen der Physik mehrphasiger Gemische von Tensiden, Cotensiden und Wasser	8
2.1 Die GIBBSsche Phasenregel in ternären und quaternären Systemen	8
2.2 Nomenklatur und Eigenschaften der Phasen in Tensid/Cotensid/Wasser-Systemen.....	10
2.2.1 L ₁ -Phase.....	10
2.2.2 L _α -Phase.....	10
2.2.2.1 L _{αl} -Phase	11
2.2.2.2 L _{αh} -Phase.....	11
2.2.2.3 L _{αlh} -Phase.....	12
2.2.3 L ₃ -Phase.....	12
2.2.4 L ₂ -Phase.....	12
3. Materialien und Methoden.....	13
3.1 Materialien.....	13
3.1.1 Chemikalien.....	13
3.1.2 Geräte.....	13
3.2 Methoden.....	14
3.2.1 Synthese von CDS.....	14
3.2.2 Erstellen von Phasendiagrammen.....	14
3.2.2.1 Herstellung der Proben.....	14
3.2.2.2 Erstellung von Phasenvolumenschnitten.....	16
3.2.2.3 Ermittlung von Phasendiagrammen.....	16
3.2.3 Rheologische Messungen.....	17
3.2.4 Doppelbrechung und Polarisationsmikroskopie	21
3.2.5 Elektronenmikroskopie	23
3.2.6 Leitfähigkeitsmessungen.....	23
3.2.7 UV-Vis-Spektroskopie	23
3.2.8 Zur elektrostatischen Abstoßung der CDS/SDS/Oktanol-Lamellen.....	24

4. Ergebnisse	34
4.1 Mischungen von 2 Gew.-% SDS bis 2 Gew.-% CDS, Oktanol, Wasser.....	34
4.1.1 Phasendiagramm und Phasenvolumenschnitte	34
4.1.2 Diskussion.....	38
4.2 Mischungen von 5 Gew.-% SDS bis 5 Gew.-% CDS, Oktanol, Wasser.....	40
4.2.1 Phasendiagramm und Phasenvolumenschnitte	40
4.2.2 Diskussion.....	47
4.3 Mischungen von 5 Gew.-% SDS, Kochsalz, Oktanol, Wasser.....	47
4.3.1 Phasendiagramm und Phasenvolumenschnitte	47
4.3.2 Diskussion.....	56
4.4 Hochgequollene lamellare Phasen mit SDS, CDS, Oktanol, Wasser	56
4.4.1 Phasendiagramme und Phasenvolumenschnitte	56
4.4.1.1 Mischungsverhältnis CDS/SDS = 1,9/0,1.....	57
4.4.1.2 Mischungsverhältnis CDS/SDS = 1,75/0,25	61
4.4.1.3 Mischungsverhältnis CDS/SDS = 1,7/0,3.....	64
4.4.1.4 Mischungsverhältnisse CDS/SDS = 1,65/0,35 bzw. 1,6/0,4	67
4.4.2 Diskussion.....	69
4.5 Rheologische Messungen.....	70
4.5.1 Ergebnisse.....	70
4.5.2 Diskussion.....	81
4.6 Leitfähigkeitsbestimmungen.....	82
4.7 UV-Vis-Spektroskopie an hochgequollenen lamellaren Phasen	87
4.7.1 Ergebnisse.....	87
4.7.2 Diskussion.....	88
4.8 Mikroskopie	91
5. Zusammenfassung	94
Abkürzungsverzeichnis.....	98
Literaturverzeichnis	99

Kapitel 1: Einleitung:

Dodecylsulfate mit einwertigen Gegenionen, v.a. Natriumdodecylsulfat, finden sowohl industriell beim Waschprozeß als auch im chemischen und biochemischen Bereich als Denaturierungsmittel für definiert gefaltete Makromoleküle wie Proteine breite Anwendung. Daher wurde bereits sehr früh mit der Untersuchung mizellarer Lösungen von Natriumdodecylsulfat begonnen¹.

Ein Nachteil des Natriumdodecylsulfats als Waschmittel, den es mit vielen anderen anionischen Tensiden gemein hat, ist, daß es in hartem Wasser mit den enthaltenen zweiwertigen Calcium- und Magnesiumionen Niederschläge von Calcium- bzw. Magnesiumdodecylsulfat bildet, die bei Raumtemperatur wegen ihres hohen KRAFFTpunktes (50°C bei Calcium- gegenüber 9°C bei Natriumdodecylsulfat²) nahezu unlöslich sind. Bei 25°C beträgt das Löslichkeitsprodukt des Calciumdodecylsulfats $3,7 \cdot 10^{-10} M^3$ (Zit. ³), das des Magnesiumdodecylsulfats $3,1 \cdot 10^{-9} M^3$ (Zit. ⁴). Unter dem KRAFFTpunkt versteht man die Temperatur, bei der die Löslichkeit des Tensids die kritische Mizellbildungskonzentration erreicht. Oberhalb des KRAFFTpunktes löst sich deshalb das Tensid auf.

Die Temperatur, bei der das gesamte Tensid aufgelöst ist, hängt schwach von der Tensidkonzentration ab. Man spricht deshalb auch von der „KRAFFT-Boundary“⁵. Nach einer strengen Definition liegt der KRAFFTpunkt bei der niedrigsten Konzentration, an der die KRAFFT-Boundary gemessen werden kann. Diese ist gleich der cmc.

Die Löslichkeit von Calciumdodecylsulfat bei Raumtemperatur kann durch Zusatz von Cotensiden wie z.B. Alkanolen erhöht werden. Diese zeigen je nach Kettenlänge unterschiedliche Wirkung: Kurzkettige Alkohole werden vornehmlich in die Mizelloberfläche eingebaut und verringern durch

¹ Henkel, *Henkel Referate, Veröf. aus der Henkel-Forschung*, 33: 22-36, 1997;
K. Fontell, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 63: 59, 1981

² U. Hornfeck, *Dissertation*, Universität Bayreuth, 1998

³ R.S. Lee, I.D. Robb, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 2116: 75, 1979;
N. Kallay, M. Pastuovic, E. Matijevic, *J. Colloid and Interface Sci.*, 106(2): 452, 1985;
I. Krznaric, J. Bozic, N. Kallay, *Croat. Chem. Acta*, 52(3): 183, 1979.

⁴ N. Kallay, M. Pastuovic, E. Matijevic, *J. Colloid and Interface Sci.*, 106(2): 452, 1985;
I. Krznaric, J. Bozic, N. Kallay, *Croat. Chem. Acta*, 52(3): 183, 1979.

⁵ R.G. Laughlin, „*The Aqueous Phase Behavior of Surfactants*“, Academic Press, London 1994, S. 106 ff.

das so entstehende höhere Oberflächen-Volumen-Verhältnis den Krümmungsradius der Oberfläche, die Aggregate werden kleiner⁶. Mittel- und länger-kettige Alkohole hingegen beanspruchen wegen ihrer langen hydrophoben Seitenkette sehr viel Platz im Mizellinnenraum, wodurch wegen des resultierenden höheren Krümmungsradius ausgedehnte, mithin planare oder vesikuläre Aggregate entstehen können.

Auch Calciumdodecylsulfat wurde in den vergangenen fünfundzwanzig Jahren gut charakterisiert, sowohl was seine physikalischen Eigenschaften⁷ als auch was sein Verhalten in Wechselwirkung mit Alkoholen anbetrifft⁸.

Ursprünglich vermutete man, daß die bei anderen Tensiden gefundenen gequollenen Phasen mit Calciumdodecylsulfat wegen dessen Unlöslichkeit nicht existierten, jedoch wurden solche Phasen später dennoch gefunden. Die Phasen mit Calcium- und Natriumdodecylsulfat zeigen charakteristische Unterschiede. Während mit Natriumdodecylsulfat das typische Verhalten von ionischen Systemen gefunden wird, treten beim CDS-System Eigenschaften von nichtionischen Tensiden hervor. Deshalb lag es nahe zu erforschen, wie sich Misch tenside aus Natrium- und Calciumdodecylsulfat verhalten.

In dieser Arbeit soll demnach das Phasenverhalten von Gemischen aus Natrium- und Calciumdodecylsulfat untersucht werden, wobei als Cotensid exemplarisch Oktanol gewählt wurde.

⁶ U. Hornfeck, *Dissertation*, Universität Bayreuth, 1998

⁷ Y. Moroi, T. Oyama, R. Matuura, *J. Colloid and Interface Sci.*, 60(1): 103, 1977;
Y. Moroi, K. Motomura, R. Matuura, *J. Colloid and Interface Sci.*, 46(1): 111, 1974;
M. U. Oko, R.L. Venable, *J. Colloid and Interface Sci.*, 35(1): 53, 1971;
K. Shinoda, M. Maekawa, Y. Shibata, *J. Phys. Chem.*, 90: 1228, 1986

⁸ U. Hornfeck, *Dissertation*, Universität Bayreuth, 1998

Kapitel 2: Grundlagen der Physik mehrphasiger Gemische von Tensiden, Cotensiden und Wasser:

2.1 Die GIBBSsche Phasenregel in ternären und quaternären Systemen:

Die Anzahl der Phasen, die in einem Gemisch aus n Komponenten auftreten kann, ist durch die GIBBSsche Phasenregel gegeben, die jedoch keine Regel, sondern ein aus der Gleichheit des chemischen Potentials in allen koexistierenden Phasen ableitbares Gesetz ist¹. Sie lautet:

$$F + P = C + 2 \quad \text{Gl. 2.1}$$

F ist die Zahl der Freiheitsgrade des Systems, P die Anzahl der Phasen und C die der Komponenten.

Für binäre Systeme folgt, daß es bei einem eindeutig bestimmten Druck und einer eindeutigen Temperatur maximal 4 koexistierende Phasen geben kann. Sind Druck und Temperatur beliebig gewählt, jedoch konstant, reduziert sich die Zahl der Freiheitsgrade um 2, so daß maximal Zweiphasengebiete auftreten können. Ein solches Gebiet liegt immer dann vor, wenn im Graphen der Freien Enthalpie gegen den Molenbruch einer Komponente zwei Wendepunkte auftreten. Die Zusammensetzungen der beiden Phasen entsprechen dann den Berührungspunkten der gemeinsamen Tangente mit dem Graphen (vgl. Abb. 2.1). Die einzelnen Phasenvolumenbrüche Φ sind dann nach dem Hebelgesetz zu errechnen (Gl. 2.2). x_l und x_r sind der linke und rechte Berührungspunkt.

$$\Phi_r \cdot (x_r - x) = \Phi_l \cdot (x - x_l) \quad \text{Gl. 2.2}$$

¹ P.W. Atkins, „*Physikalische Chemie*“, VCH, Weinheim 1990, S. 201

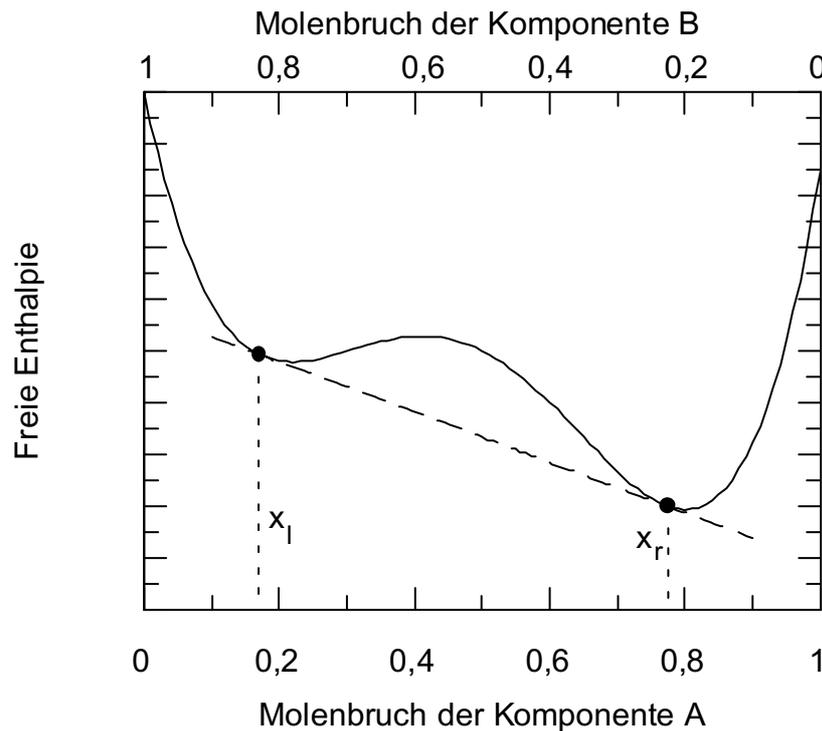


Abb. 2.1: Graph der Freien Enthalpie gegen den Molenbruch in einem Zweikomponentensystem bei Vorliegen eines Zweiphasengebiets.

Bei ternären Systemen kann nach der Phasenregel bei freier Wahl von Druck und Temperatur maximal ein Dreiphasengebiet vorliegen. Dieses entsteht, wenn eine Ebene existiert, die die Energiehyperfläche (*hier: der Graph der Energie als Funktion der Zusammensetzung*) der zweidimensionalen Auftragung der Molenbrüche an drei Punkten tangiert. Es wird durch diese drei Punkte begrenzt und hat somit im (hier zweidimensionalen) Phasendiagramm immer die Gestalt eines Dreiecks. Im Dreiphasengebiet sind die Zusammensetzungen der koexistierenden Phasen nach der Phasenregel konstant, infolgedessen ist wieder das Hebelgesetz anwendbar. An die Seiten des Dreiphasengebietes schließen die drei Zweiphasengebiete an, an seine Ecken die drei Einphasengebiete. Die Zweiphasengebiete besitzen nun jedoch nach der Phasenregel genau einen Freiheitsgrad. Somit ist die Zusammensetzung der koexistierenden Phasen nicht mehr unmittelbar aus dem zweidimensionalen Phasendiagramm zu ermitteln wie im binären System. Die Linien, die in ternären Systemen zwei koexistierende Phasen verbinden, werden als Konnoden bezeichnet. Diese können durch Bestimmung der Zusammensetzung der koexistierenden Phasen experimentell ermittelt

werden. Das Volumenverhältnis, in dem sie dann im Zweiphasengebiet vorliegen, gehorcht dann wieder dem Hebelgesetz.

Noch komplizierteres Verhalten zeigen die in unserem Falle vorliegenden quaternären Systeme: Hier können bei freier Wahl von Druck und Temperatur maximal Vierphasengebiete vorliegen, die analog obiger Überlegung die Gestalt einer dreiseitigen Pyramide haben. Die Flächen grenzen an die vier Dreiphasengebiete, die Kanten an die sechs Zweiphasengebiete und die Ecken an die vier Einphasengebiete. In einem zweidimensionalen Schnitt durch das dreidimensionalen Phasendiagramm muß somit das Vierphasengebiet als Drei- oder Viereck zu sehen sein.

2.2 Nomenklatur und Eigenschaften der Phasen in Tensid/Cotensid/

Wasser-Systemen:

In diesem Kapitel sollen, von niedrigem zu hohem Cotensidgehalt ansteigend, die in einem typischen Tensid/Cotensid/Wasser-System auftretenden Phasen kurz beschrieben werden.

2.2.1 L_1 -Phase:

Die L_1 -Phase enthält isolierte Mizellen, die je nach Tensid- und Cotensid-Konzentration sphärisch, elliptisch, stäbchen- oder scheibenförmig sein können. Die Ladungsträger in der Probe sind frei beweglich, weshalb diese Phase durch hohe Leitfähigkeit gekennzeichnet ist. Optisch ist sie isotrop und wenig trüb; ihre Viskosität ist bei Vorliegen sphärischer Mizellen gering. Die im folgenden durchgeführten Untersuchungen werden sich wenig mit ihr beschäftigen.

2.2.2 L_{α} -Phase:

Diese Phase ist lamellar, d.h. es bilden sich in ihr Doppelschichten aus Tensid und Cotensid aus, die beidseitig von Wasser umgeben sind. Die polaren Kopfgruppen zeigen zum Wasser hin. Diese Phase entsteht, wenn der Krümmungsradius der Tensiddoppelschicht durch Einlagerung von Cotensid auf Werte nahe Unendlich erhöht wird.

Man unterteilt die lamellaren Phasen in drei Untergruppen:

2.2.2.1 L_{ul} -Phase:

Bei ihr handelt es sich um eine Vesikelstruktur. Vesikel sind von der Doppelschicht vollständig umschlossene Räume, in denen sich weitere Vesikel befinden können (multilamellare Vesikel). Die Abbildung eines unilamellaren Vesikels findet sich in Abb. 2.2. Unter dem Polmikroskop erscheinen diese Texturen schlierig.

2.2.2.2 L_{ul} -Phase:

Diese Phase enthält planare Lamellen (vgl. Abb. 2.2), die sich über große Flächen erstrecken. Die Dicke der Lamellen selbst ist durch die Länge der Tensidkette beschränkt und schwankt in engen Grenzen (1,5 - 3 nm), die interlamellaren Abstände sind je nach Verdünnungsgrad sehr variabel (6-600 nm).

Bedingt durch die durch die anisotrope Struktur der Phase entstandene optische Achse zeigen diese Proben starke Doppelbrechung. Ihre Viskosität reicht von fast noch wasserviskosen bis zu gelartigen Strukturen mit Fließgrenze (BINGHAMSche Körper).

Unter dem Polmikroskop erscheint eine vollständige lamellare Struktur dunkel, da sich die Lamellen zwischen Objektträger und Deckglas planar ausrichten. Bei Sicht durch das Mikroskop ist somit die Struktur isotrop (Pseudoisotropie). Die Pseudoisotropie kann jedoch durch bloßes Kippen des Objektträgers gegen die Ebene des Polarisators / Analysators einfach von der gewöhnlichen Isotropie unterschieden werden. Liegen Störstellen der lamellaren Struktur vor, so sind diese als „oily streaks“ im Polmikroskop zu erkennen.

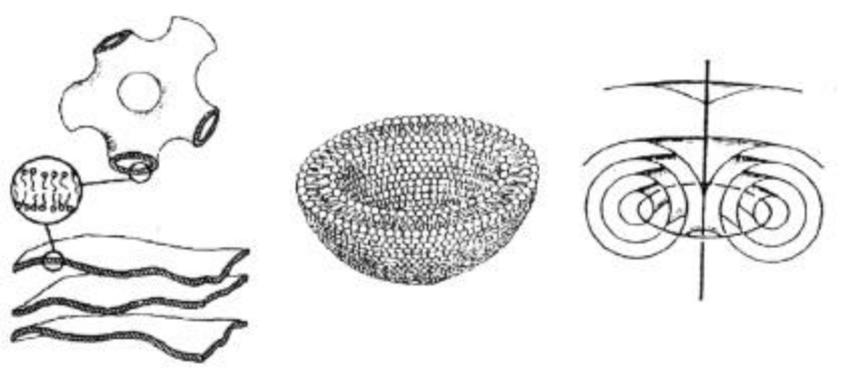


Abb. 2.2: links oben: L_{3h} -Schwammphase, links unten: L_{ul} -lamellare Phase, Mitte: Schnitt durch ein unilamellares Vesikel aus L_{ul} - oder L_{3m} -Phase, rechts: Fokalkegeltextur mit dem Extremfall des Torus (schematisiert).

Für die Stabilisierung dieser Membransysteme sind vor allem zwei Energien maßgeblich: die elektrostatischen Energien zwischen den Membranen sowie die attraktiven Kräfte, die durch die thermische Fluktuation (Undulation) der einzelnen Schichten gegeneinander hervorgerufen werden².

2.2.2.3 $L_{\alpha h}$ -Phase:

Die $L_{\alpha h}$ -Phase stellt das Übergangsgebiet zwischen $L_{\alpha l}$ - und $L_{\alpha h}$ -Phase dar und besitzt unter den L_{α} -Phasen die höchste Viskosität.

Auch in dieser Phase finden sich hochgeordnete Strukturen: In Fokalkegelt Texturen³ sind äquidistante Lamellen als gekrümmte Kegelmantelflächen ineinander gestapelt (vgl. Abb. 2.2). Die in der Abbildung gezeigte zentrale Kreislinie kann auch zu einer Ellipse oder Parabel deformiert sein. Störstellen der Anordnung finden sich nur auf der Geraden, die die Spitzen der Kegelmäntel verbindet, sowie auf der Linie des zentralen Kegelschnitts.

2.2.3 L_3 -Phase:

Die L_3 -Phase wird wieder nach Cotensidgehalt in L_{3l} , L_{3m} und L_{3h} eingeteilt. Die L_3 -Phasen liegen im Phasendiagramm den lamellaren Phasen benachbart. Unter der eigentlichen Schwammphase (Abb. 2.2) ist nur die L_{3h} -Phase zu verstehen. Sie entsteht aus der lamellaren Phase durch Erhöhung der Temperatur oder des Cotensidgehalts dadurch, daß die Lamellen „über den planaren Bereich hinaus“ gekrümmt werden. Die Leitfähigkeit der L_{3h} -Phase liegt etwa bei zwei Drittel von der der L_1 -Phase. Die L_{3h} -Phase ist isotrop, bei niedrigen Konzentrationen strömungsdoppelbrechend, wenig viskos und stark lichtstreuend.

2.2.4 L_2 -Phase:

Diese Phase ist invers mizellar, d.h. es finden sich Wassertröpfchen in von Tensidkopfgruppen umgebenen Hohlräumen. Diese Phase ist sehr cotensidreich. Sie wird in dieser Arbeit kaum untersucht werden.

² W. Helfrich, *Z. Naturforsch.* 33a: 305-315, 1978

³ Y. Bouligand, *J. Phys.* 33: 525, 1972;

P.G. de Gennes, „*The Physics of Liquid Crystals*“, Clarendon Press, Oxford 1974

Kapitel 3: Materialien und Methoden:

3.1 Materialien:

3.1.1 Chemikalien:

- Natriumdodecylsulfat, Research Grade Serva
- $\text{CaCl}_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ p.A. Merck
- *n*-Oktanol zur Synthese Merck
- NaCl p.A. Merck

3.1.2 Geräte:

- Viskositäts- und Dichtemesser: Chempro Paar OCR-D Oscillating Capillary
Rheo- and Densitymeter
- Rotationsrheometer: Bohlin CS Oscillating Rheometer
- Polarisationsmikroskop: Carl Zeiss Pol 16
- Elektronenmikroskop: Carl Zeiss CEM 902
- Leitfähigkeitsmeßgerät: WTW Microprocessor Conductivity Meter
LF 196
- UV-Vis-Spektrometer: Perkin-Elmer Lambda 19
- Analysenwaage: Mettler AE 160
- Grobwaage: Mettler PM 480 Delta Range
- Tischzentrifuge: Heraeus Sepatech Medifuge
- Thermostaten: B. Braun Thermomix U
- Vortex-Schüttler: Ika MSA Minishaker
- Magnetrührer: Ika-Combimag RCO
- Heißluftgebläse: Bosch Typ 0603268703
- Automatikpipetten: Gilson Pipetman zu 0,2, 1,0 und 5,0 ml
- Gefriertrockner: Christ Alpha 1-4

3.2 Methoden:

3.2.1 Synthese von CDS¹:

CDS läßt sich aufgrund seiner Schwerlöslichkeit mit CaCl_2 aus einer Natriumdodecylsulfatlösung ausfällen². Hierzu werden 100 g SDS in 1 l VE-Wasser und 34,4 g $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 50 ml VE-Wasser bei 60°C gelöst. Die Lösungen werden vereinigt und unter Rühren auf 30°C gebracht, wobei das CDS als weißer, kristalliner Niederschlag ausfällt. Dieser wird mit 3 Litern VE-Wasser bei 40°C gewaschen. Wenn kein Chlorid mehr nachweisbar ist, wird das CDS umkristallisiert und gefriergetrocknet.

3.2.2 Erstellen von Phasendiagrammen:

3.2.2.1 Herstellung der Proben:

Zunächst wurden Stammlösungen von 100 g/l SDS und 300 g/l NaCl mit bidestilliertem Wasser hergestellt, um aus Gründen der Zeitersparnis das Einwiegen dieser Feststoffe durch das Pipettieren von Lösungen mittels Mikroliterpipetten ersetzen zu können. Die Dichte der Maßlösungen wurde im Kapillarrheometer auf 4 Dezimalen bestimmt. Es ist zu erwähnen, daß sich alle Zusammensetzungsangaben in Prozent als $\frac{\text{g}}{100\text{g}}$, also Gewichtsprozent, verstehen.

Zur Herstellung der Gemische wurde dann die nötige Menge CDS nach folgender Formel berechnet:

$$m = \frac{m_{\text{ges}}}{100} \cdot c_{\text{Ziel}} \quad \text{Gl. 3.1}$$

m_{ges} ist die gewünschte Gesamtmasse der Probe, c_{Ziel} die Zielkonzentration in Massenprozent.

Die berechnete Menge CDS wurde wegen seiner Unlöslichkeit auf der Analysenwaage in verschließbare Probengläser eingewogen. Die benötigten Volumina SDS- und NaCl-Maßlösung wurden nach der Gleichung

¹ U. Hornfeck, *Dissertation*, Universität Bayreuth, 1998

² R.S. Lee, I.D. Robb, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 75: 2126, 1979

$$V = \frac{m_{ges}}{100} \cdot \frac{c_{Ziel}}{c_{Lsg.}}, \quad \text{Gl. 3.2}$$

berechnet und zupipettiert. $c_{Lsg.}$ ist die Konzentration der Stammlösung in g/l. Das Oktanolvolumen wurde nach der Gleichung

$$V = \frac{m_{ges}}{100} \cdot \frac{c_{Ziel}}{\rho_{Okt}}, \quad \text{Gl. 3.3}$$

in der ρ_{Okt} für die Dichte des Oktanols steht, berechnet. Das Oktanol wurde zupipettiert und die auf die Gesamtmasse noch fehlende Masse mit Wasser ergänzt. Das Probenvolumen betrug in der Regel 5 ml.

Bei der Untersuchung des Phasenverhaltens des Systems CDS/SDS/Oktanol/Wasser bei den Konzentrationen 2% und 5% Gesamt-Tensid (Anteil von CDS und SDS) wurden die Meßreihen jeweils als Schnitte durch das Phasendiagramm angelegt, bei denen die Konzentrationen von CDS und SDS jeweils festlagen, der variierte Parameter war der Oktanolgehalt.

Im System SDS/Kochsalz/Oktanol/Wasser wurde der SDS-Gehalt konstant bei 5% belassen, die Schnitte durch das Phasendiagramm wurden bei fixiertem Kochsalzgehalt ausgeführt, der variierte Parameter war wieder die Oktanolkonzentration.

Des weiteren wurden lamellare Phasen mit einer Konzentration an Gesamttensid (SDS und CDS) von 2% mit Wasser verdünnt und die entstehenden hochgequollenen lamellaren Phasen charakterisiert. Dies geschah durch Herstellung einer konzentrierteren Lösung mit einem Gesamt-Tensidgehalt von 2% und im gleichen Verhältnis erhöhtem Oktanolgehalt, und einen nachfolgenden Verdünnungsschritt: Auf der Analysenwaage wurden die entsprechenden Anteile Stammlösung und bidestilliertes Wasser mit Pasteurpipetten eingewogen. Die Meßreihen waren in diesem Falle Verdünnungsreihen; die Stammlösungen wurden in verschiedenen Verhältnissen, in der Regel von

$$\frac{\text{Stammlösung}}{\text{Wasser}} = \frac{1}{19} \text{ bis } \frac{\text{Stammlösung}}{\text{Wasser}} = \frac{11}{9} \text{ mit Wasser versetzt.}$$

Alle Proben wurden dann nach einer Ruhezeit von zwei Wochen in einem Temperierbad von 25°C vermessen, wie nachfolgend beschrieben.

3.2.2.2 *Erstellung von Phasenvolumenschnitten:*

Die Proben wurden zunächst zur Entfernung von evtl. vorhandenen Luftblasen 20 min bei 5.000 g zentrifugiert und anschließend noch einen weiteren Tag im Wasserbad inkubiert.

Danach wurden von den äquilibrierten Proben Phasenvolumenschnitte erstellt, d. h. es wurden, nachdem sich die einzelnen Phasen aufgetrennt hatten, die Anteile derselben am Gesamtvolumen durch Messung der Standhöhe im Probenglas bis zur Phasengrenze bestimmt und die erhaltenen Werte jeweils auf 1 normiert. Der so erhaltene Volumenbruch wurde danach bei den Proben mit Tensidgehalten von 2% und darüber gegen den Gehalt an Oktanol aufgetragen. Bei Proben geringerer Tensidkonzentration erfolgte die Auftragung gegen die Verdünnung der Lösung. Diese Auswertungsweise wird als Phasenvolumenschnitt bezeichnet und ermöglicht es, die Phasenfolge in einer Meßreihe exakt darzustellen; in Mehrphasengebieten ist es möglich, die durch die Dichteunterschiede der Phasen gegebene Phasenschichtung im Probenglas mitzuerfassen.

Die Identität der lamellaren Phase wurde mit Hilfe ihrer Doppelbrechung zwischen gekreuzten Polarisatoren nachgewiesen; bei den übrigen Phasen erfolgte die Identitätsbestimmung durch makroskopische physikalische Parameter wie Dichte, Lichtstreuung und Viskosität. Die Unterschiede sind so ausgeprägt, daß die Zuordnung der Phasen mit dem bloßen Auge möglich ist.

3.2.2.3 *Ermittlung von Phasendiagrammen:*

Aus den so erhaltenen Phasenvolumenschnitten wurden Phasendiagramme erstellt für:

- 2% Gesamt-Tensid: Abszisse: [SDS] bzw. [CDS] Ordinate: [Oktanol]
- 5% Gesamt-Tensid: Abszisse: [SDS] bzw. [CDS] Ordinate: [Oktanol]
- 5% SDS mit Kochsalz: Abszisse: [NaCl] Ordinate: [Oktanol]
- Verdünnte lam. Phasen: Abszisse: [Gesamt-Tensid] Ordinate: [Oktanol]

Hierzu werden aus den Phasenvolumenschnitten die Konzentrationen herausgelesen, bei denen ein Phasengebiet beginnt / endet, dieser Punkt mit seinen Fehlergrenzen in das Phasendiagramm eingetragen und diese Punkte mit einer glatten Linie verbunden. Es entsteht somit für ein Phasengebiet im Phasendiagramm eine geschlossene Fläche. Die durch die Zahl der angesetzten Proben sich ergebende Meßgenauigkeit ist bei jedem Phasendiagramm in Kap. 4 explizit angegeben.

Die Begrenzungslinien im Phasendiagramm wurden bei Tensidkonzentrationen von 2% und höher prinzipiell so gezogen, daß die GIBBSsche Phasenregel (vgl. Kap. 2.1) nicht verletzt wird. Wo Abweichungen nötig waren, weil die Grenzen der Phasenräume nicht genau bestimmbar waren, ist dies jeweils im Ergebnisteil gesondert vermerkt. Bei der Untersuchung des Phasenverhaltens hochverdünnter Proben konnte das Prinzip der Phasenregel treue nicht mehr aufrechterhalten werden, da bei diesen Konzentrationen extrem langsame kinetische Effekte einen großen Einfluß auf das Phasenverhalten nehmen.

Bei den einzelnen Phasenvolumenschnitten für das Phasendiagramm wurde die Einwaagemasse an Gesamt-Tensid konstant gehalten und nicht die Konzentration an Dodecylsulfationen, um die Übersichtlichkeit im Phasendiagramm zu erhöhen. Der dadurch entstehende Fehler von ca. 1% ($M_{\text{SDS}} = 288,37 \text{ g/mol}$, $M_{\text{CDS}}/2 = 285,42 \text{ g/mol}$) kann vernachlässigt werden.

3.2.3 Rheologische Messungen:

Da es sich bei den betrachteten lamellaren Tensidlösungen nicht um NEWTONsche Flüssigkeiten handelt, sondern auch elastische Deformation eine beträchtliche Rolle spielt, muß sowohl die Federkonstante als auch die Viskosität in Abhängigkeit von der Scherspannung bestimmt werden. Für den elastischen Körper gilt das HOOKESche Gesetz:

$$p_{21} = \frac{dF_1}{dA_2} = G \cdot \tan \phi_{21} = G \cdot \gamma_{21} \quad \text{Gl. 3.4}$$

wobei p_{21} die Schubspannung darstellt (der Index 21 weist darauf hin, daß die Kraft im Gegensatz zum Druck senkrecht zur Flächennormale wirkt), G die Federkonstante und γ_{21} die Deformation γ (der Tangens des Deformationswinkels ϕ). Für die NEWTONsche Flüssigkeit gilt hingegen:

$$p_{21} = \eta \cdot \frac{d\gamma_{21}}{dt} = \eta \cdot \dot{\gamma}_{21} \quad \text{Gl. 3.5}$$

$\dot{\gamma}_{21}$ wird als Schergeschwindigkeit bezeichnet, η repräsentiert die (dynamische) Viskosität.

In unserem Falle wurden die rheologischen Eigenschaften durch oszillierende Rotationsrheometrie gemessen³. Dabei wird die Probe einer minimalen, sinusförmig oszillierenden Scherspannung ausgesetzt. Die Deformation kann damit beschrieben werden als:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cdot e^{i\omega t} \Rightarrow \dot{\gamma} = i\omega\gamma \quad \text{Gl. 3.6}$$

Die entstehende Schubspannung ist phasenverschoben:

$$p_{21} = p_{21,0} \cdot e^{i(\omega t + \delta)} \Rightarrow \dot{p}_{21} = i\omega p_{21} \quad \text{Gl. 3.7}$$

Treten nun beide Phänomene gleichzeitig in Reihenschaltung auf, so spricht man von einem MAXWELL-Element⁴. Dies ist am einfachsten als Kolben in einem mit viskosem Fluid gefüllten Rohr, der durch eine Feder bewegt wird, zu visualisieren. Die Auslenkungen, und damit auch deren Ableitungen, addieren sich:

$$\dot{\gamma} = \frac{\dot{p}_{21}}{G} + \frac{p_{21}}{\eta} \quad \text{Gl. 3.8}$$

Einsetzen von Gl. 3.6 und 3.7 und Auflösen nach p_{21} liefert bei Definition der Strukturrelaxationszeit τ :

$$p_{21} = \frac{G\omega^2\eta^2 + iG^2\omega\eta}{G^2 + \omega^2\eta^2} \gamma = G \frac{\omega^2\tau^2 + i\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \gamma \quad \text{Gl. 3.9}$$

Dies entspricht einem HOOKEschen Gesetz mit einer komplexen Federkonstante $G^* = G' + iG''$. G' und G'' lauten im einzelnen:

$$G' = \frac{G\omega^2\eta^2}{G^2 + \omega^2\eta^2} = G \frac{\omega^2\tau^2}{1 + \omega^2\tau^2} \quad \text{Gl. 3.10}$$

$$G'' = \frac{G^2\omega\eta}{G^2 + \omega^2\eta^2} = G \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad \text{Gl. 3.11}$$

³ H. Hoffmann, „Structure and flow in surfactant solutions“, Craig E. Herb, Am. Chem. Soc. Washington D.C., Chap. 1: 1, 1994;

E.U. Sheu, M.B. Shields, D.A. Storm, „Structures and flow in surfactant solutions“, Craig E. Herb, Am. Chem. Soc. Washington D.C., Chap. 1: 167, 1994

⁴ GDCh-Skript „Viskoelastische Tensidlösungen“, Universität Bayreuth, 1992

G' wird als Speichermodul bezeichnet und ist ein Maß für die Elastizität, G'' heißt Verlustmodul und entspricht dem viskosen Anteil der Verformung.

Im anderen Extremfall ist auch Parallelschaltung der viskosen und elastischen Verformung denkbar, in diesem Falle spricht man vom BINGHAM-Element. Es addieren sich die Schubspannungen:

$$p_{21} = G\gamma + \eta\dot{\gamma} = (G + i\eta\omega)\gamma \quad \text{Gl. 3.12}$$

G' und G'' werden somit berechnet zu:

$$G' = G \quad \text{Gl. 3.13}$$

$$G'' = \omega\eta = G\omega\tau \quad \text{Gl. 3.14}$$

Eine Visualisierung von G' und G'' für das MAXWELL- und BINGHAM-Element findet sich in Abb. 3.1.

Beim MAXWELL-Element sind sowohl G' als auch G'' für $\omega=0$ gleich 0, es steigt jedoch zunächst G'' stärker an. Ab einer bestimmten Frequenz jedoch ist G' höher als G'' , ersteres geht im folgenden Verlauf gegen einen Grenzwert, letzteres fällt wieder auf den Grenzwert 0 zurück. Da hohe Frequenzen bei konstantem γ_0 hohen Scherraten entsprechen und umgekehrt (vgl. Gl. 3.6) stellt das MAXWELL-Element den Extremfall einer scherverzähenden (dilatanten) Substanz dar.

Im Falle des BINGHAM-Elements ist G' konstant gleich G , während $\ln G''$ linear mit $\ln \omega$ steigen sollte, so daß bei kleinen Frequenzen G' und bei hohen Frequenzen G'' dominiert. Das BINGHAM-Element ist somit ein System mit einer Fließgrenze, unterhalb derer elastisches Verhalten und oberhalb derer viskoses Verhalten vorliegt, der Prototyp einer scherentzähenden (strukturviskosen) Substanz. Bei realen Systemen bleibt aber auch G'' konstant⁵.

Die Kreisfrequenz, bei der sich die beiden Graphen sowohl beim MAXWELL- als auch beim BINGHAM-Element schneiden, entspricht in beiden Fällen der inversen Strukturrelaxationszeit.

⁵ H. Hoffmann, C. Thunig, P. Schmiedel, U. Munkert, *Langmuir* 10(11): 3972-81, 1994; Hoffmann, C. Thunig, P. Schmiedel, U. Munkert, *Nuovo Cimento Soc. Ital. Fis. D* 16D(9): 1373-1390, 1994

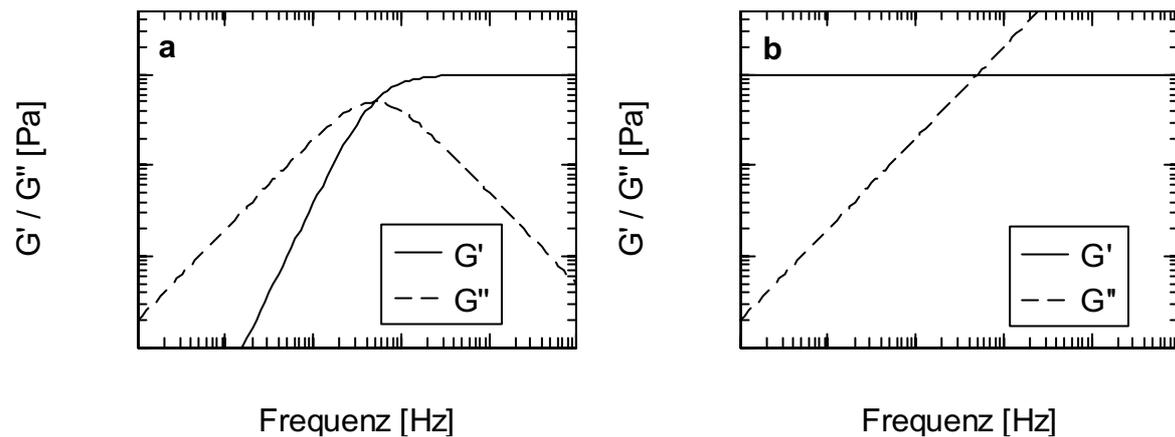


Abb. 3.1: Gegenüberstellung des MAXWELL- (a) und des BINGHAM-Elements (b) bei gleichen, konstanten Werten für η und G im gleichen Wertebereich in doppelt logarithmischer Auftragung. Die durchgezogene Linie repräsentiert den Speicher-, die gestrichelte den Verlustmodul.

Bei den in dieser Arbeit vorgenommenen rheologischen Messungen wurden G' und G'' in den lamellaren Phasen bestimmt, die mit 2% bzw. 5% eines Mischensids von SDS und CDS bei Oktanolzusatz entstehen. Sie erfolgten in einem Frequenzbereich von 0,01 bis 10 Hz.

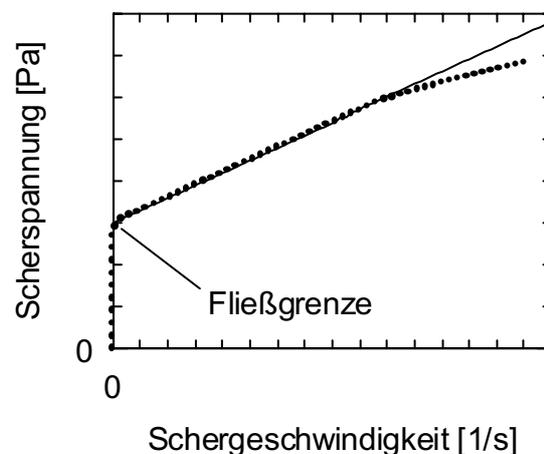


Abb. 3.2: Bestimmung der Fließgrenze durch Linearregression über den linearen Bereich einer Auftragung der Scherspannung gegen die Schergeschwindigkeit.

Für Systeme mit einer Fließgrenze wurde dieselbe durch Messung der Scherspannung p_{21} in Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ festgestellt. Sie ist erkenntlich an einem „Knick“ im bei dieser Auftragung entstehenden Graphen und wurde als y-Abschnitt der linearen Regression über den bei niedriger Schergeschwindigkeit erhaltenen linearen Bereich der Auftragung bestimmt. Eine idealisierte Darstellung zeigt Abb. 3.2.

3.2.4 Doppelbrechung und Polarisationsmikroskopie:

Der Brechungsindex eines Körpers ist definiert als Quotient der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum durch die im Körper:

$$n = \frac{c_{\infty}}{c_{Subst}} \quad \text{Gl. 3.15}$$

Ein Körper heißt nun optisch isotrop, wenn der Brechungsindex in allen drei Raumrichtungen gleich ist. Existiert eine Vorzugsrichtung, so heißt der anisotrope Körper optisch einachsig, sind alle drei Brechungsindizes voneinander verschieden, so heißt der Körper optisch zweiachsig.

Als Doppelbrechung wird dann die Differenz der Brechungsindizes bezeichnet:

$$\Delta n = n_x - n_y = n_{||} - n_{\perp} \quad \text{Gl. 3.16}$$

Die Doppelbrechung kann nach Gl. 3.16 positiv oder negativ sein⁶. Im kolloidalen System ist die Doppelbrechung als Produkt der intrinsischen Doppelbrechung der kolloidalen Teilchen Δn_S und der Orientierungsfunktion Ω zu beschreiben. Diese ist so gestaltet, daß sie bei vollständiger Orientierung 1 und bei statistischer Verteilung der Teilchen 0 wird.

$$\Delta n = \Delta n_S \cdot \Omega = \Delta n_S \cdot \left(\frac{3}{2} \cos^2 \Theta - \frac{1}{2} \right) \quad \text{Gl. 3.17}$$

Θ ist der Winkel zwischen Teilchenhauptachse und Orientierungsrichtung. Des weiteren ist die intrinsische Doppelbrechung noch als Summe der Eigendoppelbrechung der Tensidmonomeren und der Formdoppelbrechung der Aggregate zu denken:

$$\Delta n_S = \Delta n_e + \Delta n_f \quad \text{Gl. 3.18}$$

Die intrinsische Doppelbrechung kann weiterhin als vom Volumenbruch der kolloidal gelösten Teilchen abhängig gedacht werden:

$$\Delta n_S = \frac{2\pi}{n} \frac{\Delta \alpha^0}{4\pi \epsilon \epsilon_0 \cdot V'} \cdot \Phi_T = \frac{2\pi}{n} \cdot \Delta g \cdot \Phi_T \quad \text{Gl. 3.19}$$

⁶ G. Pössnecker, *Dissertation*, Universität Bayreuth, 1991

n ist der Brechungsindex der Lösung, $\Delta\alpha^\circ$ die intrinsische optische Anisotropie der kolloidalen Teilchen und Φ_T ihr Volumenbruch. Die in Gl. 3.19 neu definierte Größe Δg ist der sog. Anisotropiefaktor.

Die Doppelbrechung wird experimentell zwischen gekreuzten Polarisatoren beobachtet. Tritt Licht durch eine Polarisatorfolie, so ist es zunächst linear polarisiert. Tritt es darauf mit seiner Polarisations Ebene durch eine Schicht doppelbrechenden Materials der Dicke d , so erfolgt Auftrennung des Lichtbündels in zwei senkrecht zueinander polarisierte Anteile. Der Anteil, dessen E-Vektor in Richtung der optischen Achse des Mediums schwingt, bewegt sich mit der Geschwindigkeit c_{\parallel} durch das Medium, der andere, hierzu senkrecht polarisierte Anteil mit der Geschwindigkeit c_{\perp} . Die hierdurch entstehende Phasenverschiebung wird durch die KERR-Gleichung (Gl. 3.20) beschrieben.

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \Delta n \cdot d \quad \text{Gl. 3.20}$$

Durch die Phasenverschiebung entsteht Licht, dessen E-Vektor einen rotierenden Anteil besitzt, der vom Analysator nicht ausgelöscht werden kann (elliptisch bzw. zirkular polarisiertes Licht).

Das so phasenverschobene Licht kann nun von der zweiten Polarisatorfolie, die senkrecht zur ersten steht, nicht mehr vollständig ausgelöscht werden.

Das Vorzeichen der Doppelbrechung kann mit einem λ -Blatt bestimmt werden. Dies ist eine Folie, die dem Licht, dessen E-Vektor parallel zu ihrer optischen Achse schwingt, einen Phasenunterschied von genau λ_0 gegenüber dem Licht mit E-Vektor senkrecht zu ihrer optischen Achse mitteilt. Aufgrund Gl. 3.20 ist dieser Phasenunterschied für kürzere Wellenlängen größer und für längere Wellenlängen kleiner. Kleine Änderungen des Gangunterschiedes durch die Probe werden somit durch eine Farbänderung sichtbar. Diese ist am stärksten ausgeprägt, wenn die optische Achse der Probe in 45° -Richtung zur optischen Achse des λ -Blatts steht. Die Probe erscheint blau, wenn sich die Phasenunterschiede addieren, und gelb, wenn sie sich subtrahieren.

Zur genaueren Analyse wurden solche Messungen auch unter dem Polarisationsmikroskop vorgenommen. Die entstehenden Texturen lassen Rückschlüsse auf die Art der Flüssigkristallstruktur zu.

3.2.5 Elektronenmikroskopie⁷:

Um die Mikrostruktur von Phasen aufzuklären, ist häufig eine höhere Auflösung notwendig als mit dem Lichtmikroskop erreichbar. Diese ist gegeben durch:

$$d = 0,61 \frac{\lambda}{A} \quad \text{Gl. 3.21}$$

Hierbei ist d das Punktaufklärungsvermögen, λ die Wellenlänge und A die numerische Apertur des Objektivs. Eine Verbesserung der Auflösung muß also mit einer Verringerung der Wellenlänge einhergehen. Man verwendet hierzu Elektronen, deren Wellencharakter durch die Gleichung von DE BROGLIE gegeben ist:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad \text{Gl. 3.22}$$

h ist das PLANCKsche Wirkungsquantum, p der Impuls, m die Masse und v die Geschwindigkeit des Elektrons. Um die für kurze Wellenlängen nötige hohe Geschwindigkeit zu erreichen, beschleunigt man die Elektronen im elektrischen Feld. Es gilt die Gleichung:

$$v = \sqrt{\frac{2eU}{m}} \quad \text{Gl. 3.23}$$

Es wurde die Gefrierbruch-Elektronentransmissionsmikroskopie verwandt. Dabei werden die Strukturen der Probe durch schnelles Einfrieren fixiert, die Probe gebrochen und mittels Durchstrahlung mit einem Elektronenstrahl untersucht.

3.2.6 Leitfähigkeitsmessungen:

Hierzu wurde das Meßgerät LF 196 von WTW verwandt. Die eingesetzte Elektrode war Eigenbau, ihre Zellkonstante betrug 1,67.

3.2.7 UV-Vis-Spektroskopie:

An hochgequollenen Schichtstrukturen kann Beugung des sichtbaren Lichtes beobachtet werden, so daß diese Strukturen farbig erscheinen, weshalb sie auch als „Schillerphasen“ bezeichnet werden.

⁷ T.G.F. Schoon, *Kolloid.-Z.* 1441: 82, 1955;
K.G. Lickfeld, „*Elektronenmikroskopie*“, Eugen Ulmer Verlag, Stuttgart 1979

Der Schichtabstand kann demnach sehr einfach bestimmt werden, man setzt das (primäre) Extinktionsmaximum aus einer UV-vis-spektroskopischen Messung in das BRAGGSche Gesetz ein und erhält somit für das Maximum 1. Ordnung:

$$d = \frac{\lambda_{\max}}{2n_D} \quad \text{Gl. 3.24}$$

In dieser Beziehung stellt d den Schichtabstand dar, λ_{\max} das Extinktionsmaximum. Da sich nun alle Dodecylsulfationen eines Volumens $x^2 \cdot d$ in einer zweiseitigen Lamelle anordnen, folgt sofort für den Kopfgruppenplatzbedarf:

$$A_{Tensid} = \frac{2}{c_{Tensid} N_L d} \quad \text{Gl. 3.25}$$

Da die Streuintensität kleiner Streuzentren proportional zu λ^{-4} ist, ist es sinnvoll, zur Bestimmung des BRAGG-Maximums $E \cdot \lambda^4$ gegen λ aufzutragen⁸.

3.2.8 Zur elektrostatischen Abstoßung der CDS/SDS/Oktanoll-Lamellen:

Die Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie kann mit Hilfe der POISSON-BOLTZMANN-Gleichung erfolgen. Allerdings erhält man für Mischungen von ein- und zweiwertigen Gegenionen keine explizite Lösung. Außerdem ist bekannt, daß der POISSON-BOLTZMANN-Ansatz die durch Gegenionen vermittelte elektrostatische Anziehung nicht beschreiben kann. Der Grund hierfür liegt darin, daß bei der POISSON-BOLTZMANN-Gleichung ein Kontinuum der elektrischen Ladungsdichte angenommen wird. In der Realität liegen aber diskrete Ionen vor. Deshalb wird die Raumladungsverteilung „körnig“ und bleibt nicht kontinuierlich. Wegen der diskontinuierlichen Raumladungsverteilung entsteht die elektrostatische Anziehung, wie sie z.B. in Metallen durch die Elektronen des Elektronengases vermittelt wird⁹.

Wegen der heute zur Verfügung stehenden hohen Computerleistung besteht die Möglichkeit, einfache Simulationen am PC zu programmieren und durchzuführen. Über geladene lamellare Systeme sind

⁸ U. Hornfeck, *Dissertation*, Universität Bayreuth, 1998

⁹ N. Ise, *Angew. Chem.* 98(4): 323-34, 1986;

N. Ise, *Colloids Surf. A*, 146(1-3): 347-357, 1999;

N. Ise, T. Konishi, B.V.R. Tata, *Langmuir* 15(12): 4176-4184, 1999;

B.V.R. Tata, N. Ise, *Stat. Phys., Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top.* 58(2-B): 2237-2246, 1998

bisher in der Literatur kaum Arbeiten bekannt. Die betreffenden Arbeiten beziehen sich auf ungeladene Lamellen und Mizellen¹⁰. Deshalb wurde ansatzweise versucht, eine solche Simulation zu erstellen.

Es sind Monte Carlo- und molekulardynamische Methoden bekannt. Bei der Monte Carlo-Simulation werden die Ionen statistisch positioniert. Die Akzeptanz der zufällig ermittelten Lage wird

vom BOLTZMANN-Faktor $e^{-\frac{E_{WW}}{kT}}$ bestimmt. Durch sehr viele Wiederholungen sollte es damit gelingen, ein realistisches Verhalten der Gegenionen zu beschreiben und auch die elektrostatische Wechselwirkungsenergie zwischen zwei benachbarten Lamellen zu ermitteln. Hierzu wurde jeweils ein Ionenpaar gesetzt: Ein bzw. zwei DS-Ionen in die Lamelle, ein Gegenion in den Raum zwischen die Lamellen. Die MONTE-CARLO-Simulation ergab jedoch eine außerordentlich lange Rechenzeit. Dies lag an der geringen Akzeptanz von Positionen mit hohen Wechselwirkungsenergien, die die Zahl neuer Versuche exponentiell anschwellen ließ. Bei jedem Versuch war es notwendig, die Gesamtenergie zu berechnen.

Nach der Monte Carlo-Simulation war geplant, die Ionen aufgrund ihrer BROWNSchen Molekularbewegung wandern zu lassen, um über die Zeitabhängigkeit Mittelwerte zu erhalten. Bei der dynamischen Methode sollte der Einfluß von Beschleunigungskräften vernachlässigt werden, weil die Diffusion im viskosen Medium stattfindet. Die Berechtigung für dieses Vorgehen wird aus dem Ergebnis der LANGEVIN-Gleichung angenommen:

$$F(t) = m\ddot{x} + f\dot{x}, \quad \text{Gl. 3.26}$$

deren Lösung $\langle x^2 \rangle = 2Dt = 2 \frac{kT}{f} t$ ist. In Systemen mit Wechselwirkungen wirkt nicht nur die Zufallskraft $F(t)$ der BROWNSchen Molekularbewegung, sondern auch die Kraft, die durch den Gradienten der Energie gegeben ist. Nun wird angenommen, daß die Bewegung im Mittel durch folgenden Ansatz korrekt beschrieben wird:

¹⁰ R. Goetz, G. Gompper, R. Lipowsky, *Phys. Rev. Lett.* 82(1): 221-224, 1999;
 V. Lobaskin, P. Linse, *J. Chem. Phys.* 109(9): 3530-3541, 1998;
 T. Wallin, P. Linse, *J. Chem. Phys.* 109(12):5089-5100, 1998;
 P. Linse, *J. Chem. Phys.* 110(7): 3493-3501, 1998

Die gerichtete Bewegung erfolgt quantitativ aufgrund des Gradienten der Wechselwirkungsenergie. Dabei werden nur Reibungskräfte berücksichtigt.

Die BROWNSche Molekularbewegung wird der gerichteten Bewegung bei jedem Zeittakt statistisch folgendermaßen überlagert: $\Delta x_{BMB} = \pm\sqrt{2D\Delta t}$. Es wurde dabei sogar eine GAUSSverteilung der diffusiven Verschiebungen eingesetzt, um das Modell realistischer zu gestalten. Die Auswahl der Verschiebungsrichtungen x, y oder z wurde durch Zufall ermittelt.

Zur Überprüfung wurde das Verhalten eines Teilchens im Schwerfeld mit dieser Methode simuliert. Abb. 3.3 zeigt das Ergebnis aus 10.000 Schritten. Zur Zeit $t=0$ befand sich das Teilchen am Boden. Die Standardabweichung der Verschiebung betrug 2,2 Höheneinheiten / Zeitintervall, die Sedimentationsgeschwindigkeit 1 Höheneinheit / Zeitintervall.

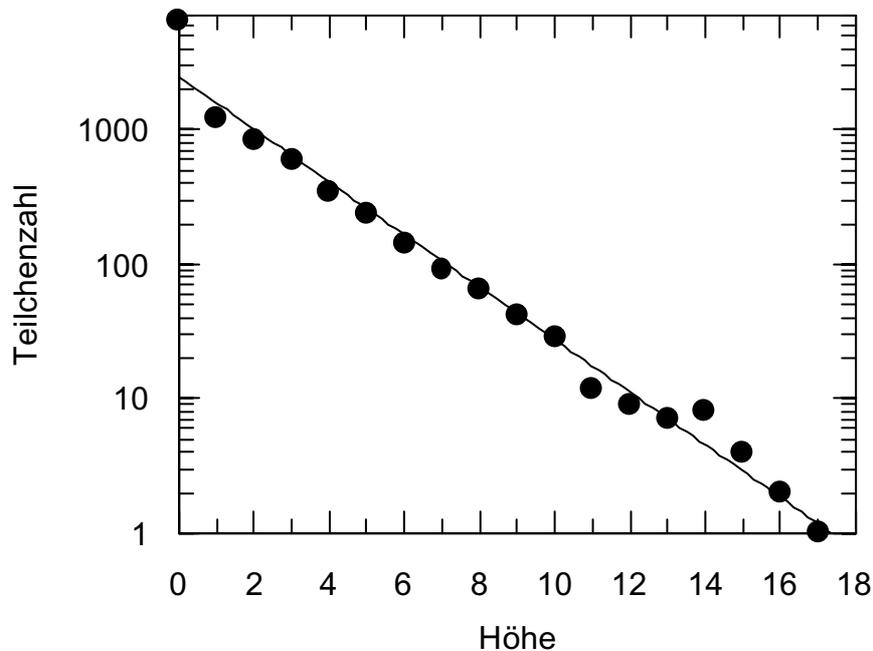


Abb. 3.3: Simulation eines Teilchens im Schwerfeld: Auftragung der Teilchenzahl gegen die Höhe.

Hieraus ergibt sich eine theoretische Sedimentationshöhe von 2,42 Längeneinheiten. Der experimentelle Wert beträgt 2,2 bei Regression über alle Punkte, 2,46 bei Regression nur über den Bereich guter Linearität bei einer Höhe von 1 bis 10 Einheiten.

Aus den bisherigen Ergebnissen folgt, daß die dynamische Methode vorteilhaft einsetzbar ist, wobei auf die Monte Carlo-Simulation verzichtet werden kann. Optimale Ausgangssituation ist hierbei eine

“ungeladene Lamelle”, d.h. ein System mit zur Zeit $t=0$ kondensierten Gegenionen. Die diffuse Doppelschicht bildet sich dann über den $\langle x^2 \rangle$ - Term.

Programmbeschreibung:

Das Programm verbindet die Möglichkeiten der Monte-Carlo- und der molekulardynamischen Simulation und berücksichtigt darüber hinaus die Diffusion, die bei geladenen Lamellensystemen einen entscheidenden Beitrag zur Energie liefert. Angewandt wurde die Steepest-Descent-Methode.

Das Modell wurde bewußt einfach gehalten: Wasser wurde als isotropes Medium mit der relativen Dielektrizitätskonstante 78 und der Viskosität 1,0019 mPas simuliert. Sämtliche Ionen wurden als Kugeln angesehen, die sich mit STOKESScher Reibung durch die Lösung bewegen. Konsequenterweise fielen bei der Berechnung von potentieller Energie und Kraftfeld die Terme weg, die kovalente Bindungen sowie Wasserstoffbrücken beschreiben. Ebenfalls weggelassen wurden VAN-DER-WAALS-Terme. Berechnet wurden allein die elektrostatischen Energien und die Repulsionsenergie durch die Elektronenschalen (der r^{-12} -Term im LENNARD-JONES-Potential). Der Repulsionsterm wurde nur bei Ionenabständen von unter 1 nm berücksichtigt, Undulationsenergien¹¹ wurden vernachlässigt.

In den Periodic Boundary Conditions¹² wurden die acht angrenzenden Boxen in x- und y-Richtung berücksichtigt, die Dodecylsulfate wurden in jeder dieser neun Boxen auch nach $z=z_{\text{Box}}$ translatiert.

Das ursprüngliche Programm besaß folgenden Algorithmus:

- Eingabe der Parameter der Simulation:
 - Anzahl der zu simulierenden Ionen: Na^+ , Ca^{2+} , Cl^- , $(\text{C}_{12}\text{H}_{25})\text{SO}_4^-$,
 - Temperatur des Systems,
 - Platzbedarf pro Tensid-Kopfgruppe,
 - Lamellenabstand,
 - Zeitinkrement, Anzahl der Iterationen.
- Berechnung der Größe der simulierten Box aus Platzbedarf und Lamellenabstand.
- Platzierung der Ionen im Raum (Monte-Carlo-Simulation):

¹¹ W. Helfrich, *Z. Naturforsch.* 33a: 305-315, 1978

¹² A.R. Leach, „*Molecular Modelling*“, Longman, Harlow 1996, S. 276 ff.

- Erstellung zufälliger x-, y- und z-Koordinaten innerhalb der Box (für Dodecylsulfationen wird $z=0$ erzwungen),
- Berechnung der potentiellen Energie, die das zu setzende Ion i an diesem Ort erföhre, unter Beachtung der Periodic Boundary Conditions am jeweiligen Ort nach der Formel

$$V_i(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N \frac{z_i z_j e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 |\vec{r}_{ij}|} + \frac{C_{rep} (r_{I,i} + r_{I,j})^{12}}{|\vec{r}_{ij}|^{12}} \quad \text{Gl. 3.27}$$

z bezeichnet die Ladungszahl, e die Elementarladung, ϵ die relative Dielektrizitätskonstante, ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums, \vec{r}_{ij} den Abstand zweier Ionen, r_i ist der Ionenradius. C_{rep} ist eine Konstante für die repulsive Kraft der Überschneidung der Elektronenhüllen; in der Simulation wurde sie zu $4,98 \cdot 10^{-18}$ J gesetzt. Dieser Wert ist ein Mittelwert, der aus den einzelnen Repulsionskonstanten verschiedener Atomsorten und ihren Radien errechnet wurde¹³.

- Annahme dieser Koordinaten mit einer dem BOLTZMANN-Faktor proportionalen Wahrscheinlichkeit (Gl. 3.28), ansonsten nochmalige Ermittlung von Zufallskordinaten.

$$P \propto e^{-\frac{V}{kT}} \quad \text{Gl. 3.28}$$

k ist die BOLTZMANN-Konstante, T die absolute Temperatur.

- Mehrmalige Wiederholung dieses Vorganges, um unrealistische Effekte, die bei der Setzung der ersten Ionen „ins Vakuum“ entstanden sind, auszugleichen.
- Molekulardynamische Iteration:

- Berechnung des Kraftfelds:

$$\vec{F}_i = \sum_{j=1}^N \frac{z_i z_j e^2 (\vec{r}_i - \vec{r}_j)}{4\pi\epsilon\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|^3} + \frac{12 \cdot C_{rep} \cdot (r_{I,i} + r_{I,j})^{12} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|^{14}} \quad \text{Gl. 3.29}$$

- Berechnung des diffusiven Beitrags zur Bewegung des Teilchens:

¹³ F. Jordan, *J. Theor. Biol.* 30: 621-630, 1973

$$\Delta \vec{r}_{i,diff} = f_{Gau\beta} \cdot \vec{e}_{rand} \sqrt{\frac{kT \cdot \Delta t}{3\pi\eta r_{hydr}}} \quad \text{Gl. 3.30}$$

$f_{Gau\beta}$ ist eine gaußverteilte Zufallszahl mit dem Erwartungswert 0 und der Standardabweichung 1, \vec{e}_{rand} ist ein Einheitsvektor zufälliger Richtung, Δt ist das Zeitinkrement der Simulation, η die Viskosität von Wasser, r_{hydr} der hydrodynamische Radius des betrachteten Ions.

- Ermittlung neuer Koordinaten:

$$\vec{r}_{i,neu} = \vec{r}_{i,alt} + \frac{\vec{F}_i \cdot \Delta t}{6\pi\eta r_{i,hydr}} + \Delta \vec{r}_{i,diff} \quad \text{Gl. 3.31}$$

Verläßt ein Ion mit den ermittelten neuen Koordinaten die Box in z-Richtung, so wird inelastischer Stoß an der Membran angenommen, so daß das Teilchen nach dem Stoß die Membran direkt berührt. Bei Verlassen in x- und y-Richtung tritt das Teilchen von der anderen Seite wieder in die Box ein (Periodic Boundary Conditions). Verläßt das Teilchen die Box mit hoher Geschwindigkeit, so daß es innerhalb eines Zeittaktes mehr als eine Box durchquert, was am Anfang einer Simulation gelegentlich vorkommt, so wird es nach dem oben genannten Monte-Carlo-Verfahren wieder neu gesetzt.

- Berechnung der gesamten potentiellen Energie im System nach der Formel

$$V = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{z_i z_j e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 |\vec{r}_{ij}|} + \frac{C_{rep} (r_{I,i} + r_{I,j})^{12}}{|\vec{r}_{ij}|^{12}} \quad \text{Gl. 3.32}$$

- Wurde dynamische Zeitinkrementierung gewählt, so wird Δt bei einer Verringerung der potentiellen Energie auf das 1,3-fache erhöht, bei einer Erhöhung der potentiellen Energie jedoch halbiert¹⁴.
- Dateiausgabe der Koordinaten ausgewählter Ionen und der Enthalpie in Abhängigkeit von der Zeit.
- Es folgt die nächste molekulardynamische Iteration.

¹⁴ A. R. Leach, „*Molecular Modelling*“, Longman, Harlow 1996, S. 223.

Aufgrund der bisherigen Ergebnisse wird künftig der Monte Carlo-Anteil weggelassen und die Simulation soll von der Lamelle mit kondensierten Gegenionen starten.

Erste Ergebnisse:

Für die Dodecylsulfationen wurde z.B. festgestellt, daß sie einen „festen“ Platz auf der Membran einnehmen und um diesen herum oszillieren. Es bildet sich also aus den Dodecylsulfationen auf der Membran eine Art „zweidimensionales Kristallgitter“. Eine graphische Auftragung hierzu zeigt Abb. 3.4.

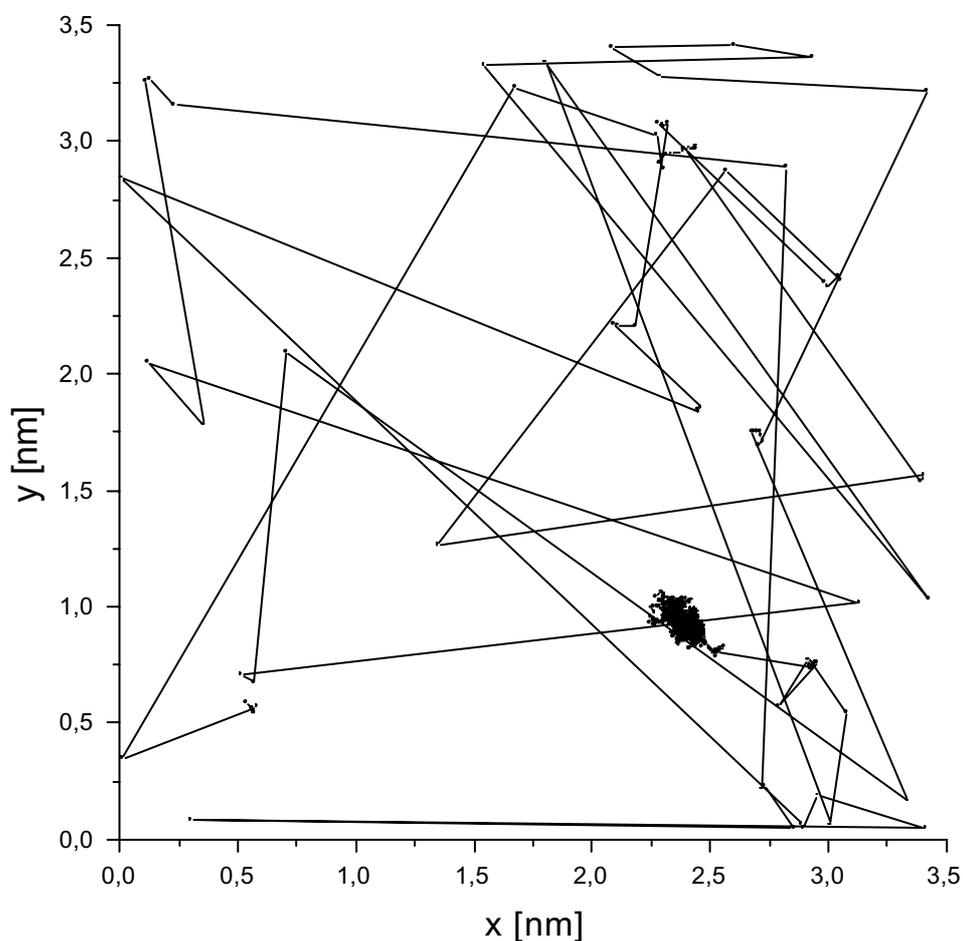


Abb. 3.4: Monte Carlo-Positionierung des letzten von 15 Dodecylsulfationen in der Lamelle (mit Angabe der abgelehnten Versuche) und anschließende diffusive Wanderung. Es wurden 100 ns simuliert. Boxengröße: 3,5 x 3,5 x 125 nm, Platzbedarf pro Kopfgruppe 0,8 nm². Der Zeittakt betrug 100 fs.

Ähnliche Beobachtungen konnten auch für Calciumionen gemacht werden. Auch diese zeigen nur kleine Bewegungen in einem scharf umgrenzten Raum nahe der Membran. Dort oszillieren sie offenbar über einem bis mehreren Dodecylsulfationen hin und her. Exemplarisch zeigt dies die Abb. 3.5. Der Abstand der Calciumionen von der Membran bleibt relativ konstant. Er beträgt im Mittel 1,4 bis 1,8 nm, so daß durchaus von Membranassoziation der Calciumionen gesprochen werden kann (s. Abb. 3.6). Die Calciumionen „liegen“ aufgrund der hohen Ionenstärke nahezu vollständig auf der Membran.

Die Natriumionen sind erwartungsgemäß freier beweglich, so daß sich kein charakteristischer Membranabstand oder Bewegungsmodus angeben läßt.

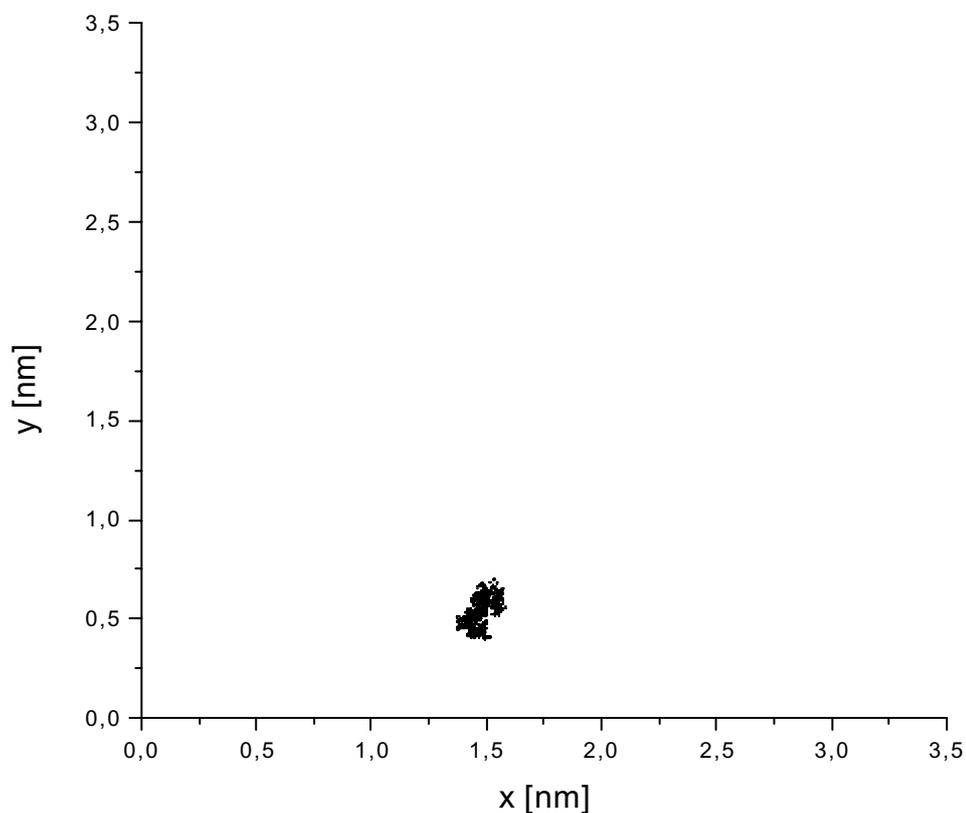


Abb. 3.5: Weg eines Calciumions im Laufe einer Simulation. Es wurden 100 ns simuliert. Boxengröße: 3,5 x 3,5 x 125 nm, Platzbedarf pro Kopfgruppe 0,8 nm². Der Zeittakt betrug 100 fs. Bei dieser Simulation wurde die Monte Carlo-Positionierung abgeschnitten.

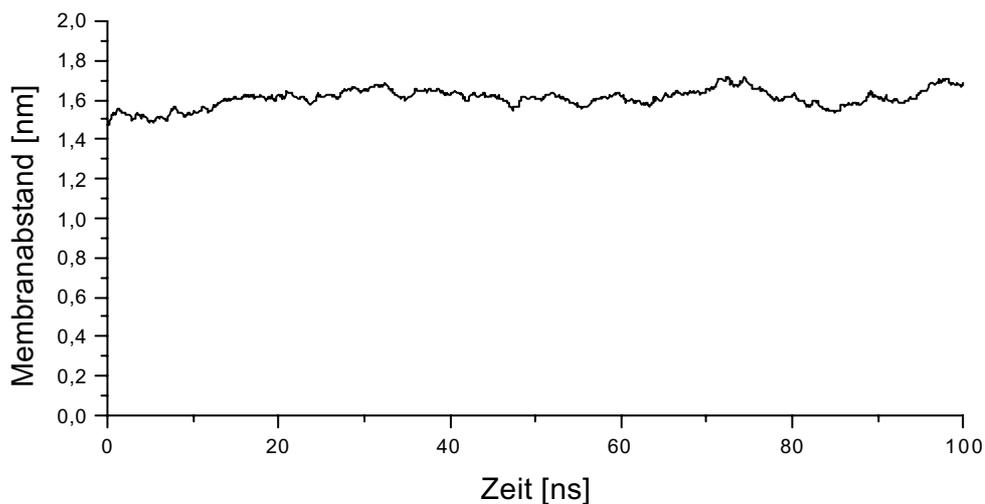


Abb. 3.6: Membranabstand des Calciumions aus Abb. 4.47 gegen die Zeit aufgetragen.

Es ist hervorzuheben, daß bei den durchgeführten Computersimulationen im Unterschied zu Simulationen der gefalteten Struktur eines Proteins keinesfalls eine genau definierte „Atomanordnung“ erhalten wird, sondern daß die Diffusion für das simulierte Ensemble eine entscheidende Rolle spielt, da ohne sie alle Kationen mit der Lamelle assoziiert wären und die Lamellenstruktur in praxi zusammenbräche.

Thermodynamisches Gleichgewicht vorausgesetzt, erhält man mit der Molekulardynamik unter Einbeziehung der Diffusion „Momentaufnahmen“ des Ensembles. Um zutreffende Voraussagen über einen mittleren Zustand machen zu können, sind jedoch sehr viele einzelne Simulationsschritte notwendig, da die durch Diffusion entstehenden Anordnungen oft sehr stark vom mittleren Zustand abweichen.

Zur Verkürzung der Rechenzeit ist weiterhin geplant, künftig die Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkung als EWALD-Summation¹⁵ zu implementieren, da diese weniger Rechenoperationen benötigt.

¹⁵ V. Lobaskin, P. Linse, *J. Chem. Phys.*, 109(9): 3530-3541;
A.R. Leach, „*Molecular Modelling*“, Longman, Harlow 1996, S. 294 ff.

Die Simulation könnte fortentwickelt werden, um auf molekularer Ebene zumindest einen empirischen Einblick in das dynamische Verhalten von Membransystemen mit gemischten Gegenionen zu bekommen.

Kapitel 4: Ergebnisse:

4.1 Mischungen von 2 Gew.-% SDS bis 2 Gew.-% CDS, Oktanol, Wasser:

4.1.1 Phasendiagramm und Phasenvolumenschnitte:

Abb. 4.1 zeigt einen Schnitt durch das Phasendiagramm für Mischungen von 2% CDS und SDS mit Oktanol und Wasser.

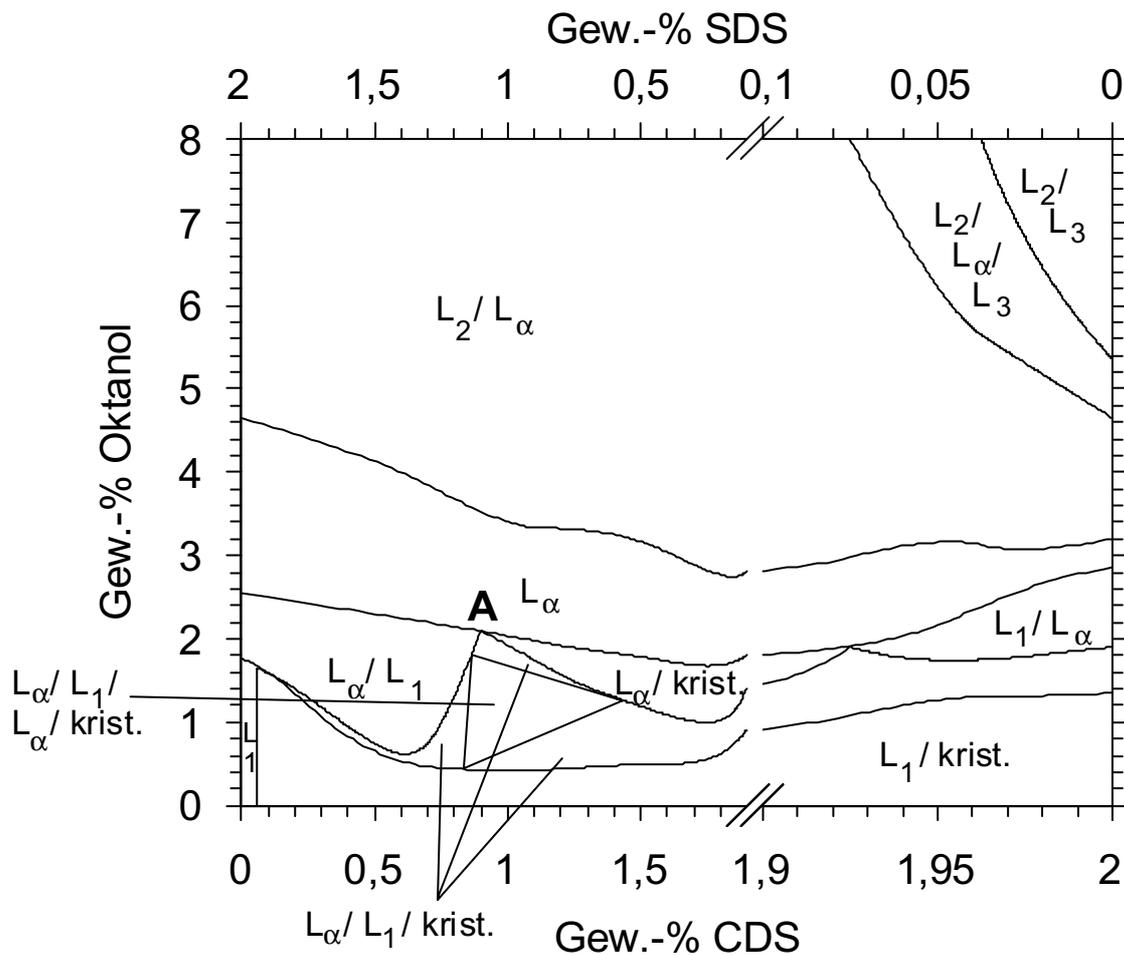


Abb. 4.1: Phasendiagramm für 2% eines Mischensids aus SDS und CDS in Wasser mit einem Oktanolzusatz von 0 bis 7,67%. Der Maßstab der Abszisse wurde zur besseren Übersicht bei einem Verhältnis SDS/CDS=0,1/1,9 vergrößert. Punkt A: s. S. 36.

Das Diagramm wurde aus Phasenvolumenschnitten erstellt, die durch Zugabe steigender Mengen Oktanol bei konstantem SDS-CDS-Mischungsverhältnis erhalten wurden und in Abb. 4.2 a-e zur Erläuterung der Phasenübergänge und des Verlaufs der Mehrphasengebiete exemplarisch dargestellt

sind. Die Abstände der Schnitte auf der Abszisse betragen auf der linken Seite des Diagramms 0,5%, auf der rechten Seite 0,025%. Die Teilung der Ordinate (Oktanolachse) betrug 0,33%. Wo genauere Messungen nötig waren, wurde dieses Inkrement halbiert. Insgesamt wurden für das Diagramm ca. 300 Proben hergestellt.

In Abb. 4.1 erkennt man ein von der SDS- zur CDS-Seite durchlaufendes L_{α} -Einphasengebiet bei etwa 3% Oktanol, das sich zur CDS-Seite des Diagramms fortwährend verschmälert. Der zur Lamellenbildung benötigte Oktanolgehalt sinkt bis zu einem CDS-Anteil von ca. 1,8% monoton ab, steigt dann aber wieder leicht an.

Bei Oktanolkonzentrationen oberhalb etwa 4,5% tritt ein Zweiphasengebiet L_2/L_{α} auf, das sich ebenfalls durch den gesamten Phasenschnitt von SDS zu CDS hinzieht. Nur bei hohem CDS-Anteil liegen die lamellare und die L_2 -Phase optisch klar und getrennt nebeneinander vor (vgl. Abb. 4.2 e). Bereits bei einem CDS/SDS-Verhältnis unterhalb 1,95/0,05 ist die Trennung der L_{α} und L_2 -Phase extrem verzögert (vgl. Abb. 4.2 a-d) und es treten trübe, leicht doppelbrechende Dispersionen mit mikroskopisch sichtbaren Tröpfchen auf. Erst nach mehrmonatiger Standzeit beginnen sich diese makroskopisch abzuscheiden. Die oktanolreiche L_2 -Phase (inverse Mizellen) befindet sich oben, die L_{α} -Phase unten. Die L_2 -Phase besitzt einen Brechungsindex von 1,4151 bis 1,4204. Der Brechungsindex von Oktanol ist 1,4279. Hieraus wird auf einen hohen Oktanolgehalt und daraus auf das Vorliegen einer L_2 -Phase geschlossen. Unter dem Polarisationsmikroskop sind weder die Tröpfchen noch die Volumenphase doppelbrechend. Diese Beobachtung ist dadurch zu erklären, daß die schwache Doppelbrechung der hochgequollenen lamellaren Phase in der dünnen Schicht zwischen Objektträger und Deckglas nicht mehr nachweisbar ist. Die Tröpfchen der abgeschiedenen Phase sind eindeutig isotrop. Daraus wird geschlossen, daß die Dispersion aus Tröpfchen der L_2 -Phase besteht, die in der lamellaren Phase dispergiert sind.

Es ist herauszustellen, daß im gesamten Phasendiagramm kein L_3 -Einphasengebiet existiert. Bei hohem Gehalt an CDS kann allerdings beobachtet werden, wie bei Oktanolkonzentrationen von über 5% die lamellare Phase zunehmend in eine isotrope Phase höherer Dichte übergeht (vgl. Abb. 4.2 e). Die Lage dieser Phase im Phasenvolumenschnitt deutet darauf hin, daß eine L_3 - oder Schwammphase gebildet wurde. Der elektronenmikroskopische Nachweis ist noch zu erbringen. Jedoch wird bei dieser Tensidkonzentration noch nicht die L_3 -Einphasigkeit erreicht. Die

Phasengrenze zwischen der L_3 - und der L_α -Phase ist ohne Polfilter kaum zu erkennen. Dies ist auf Brechungsindexanpassung der beiden Phasen zurückzuführen. Die obere L_α -Phase besitzt den Brechungsindex 1,3347, die untenliegende L_3 -Phase den von 1,3343. Aus dem Brechungsindex folgt, daß sowohl die lamellare als auch die L_3 -Phase hochverdünnt sein müssen. Mit dem Polfilter erscheint die Grenzfläche zwischen der doppelbrechenden lamellaren und der isotropen L_3 -Phase scharf.

Bei Oktanolkonzentrationen unterhalb des lamellaren Einphasengebietes sind drei Effekte herauszustellen, die durch die Phasenvolumenschnitte in Abb 4.2 b-e veranschaulicht werden. Dies sind:

- der Berührungspunkt eines Dreiphasengebietes mit der lamellaren Phase,
- die Entstehung eines kristallinen Bodensatzes und
- die Koexistenz von zwei lamellaren Phasen in einem Vierphasengebiet.

Auf der SDS-Seite des Phasenschnittes liegt unter der lamellaren Phase ein Zweiphasengebiet L_α/L_1 , bei höherem CDS-Gehalt (ab etwa 0,9% bis etwa 1,92%) L_α /kristallin vor. Der Übergang zwischen diesen unterschiedlichen Zweiphasengebieten erfolgt über einen Dreiphasenbereich. Die Phasenregel fordert, daß das Dreiphasengebiet die lamellare Phase im gezeichneten Schnitt an einem einzigen Punkt berührt. Dieser Punkt ist in Abb. 4.1 mit „A“ gekennzeichnet. Dieses Dreiphasengebiet sollte sich bei geringeren CDS-Gehalten bis zum Verschwinden der kristallinen Phase erstrecken. Unterhalb von 1% CDS ist dieser Übergangsbereich aber so schmal, daß er in den bisherigen Messungen noch nicht aufgelöst wurde, er wurde deshalb im Rahmen der Fehlergrenzen der Messungen interpoliert.

Ein analoger Übergang zwischen den beiden Zweiphasengebieten L_α /kristallin und L_1/L_α ist bei etwa 1,93% CDS und 2,2% Oktanol zu erwarten. Wegen des sehr engen Konzentrationsbereiches wurde die genaue Lage des Berührungspunktes von dem Dreiphasengebiet L_α/L_1 /kristallin mit dem Einphasengebiet L_α nicht ermittelt. Der gezeichnete Punkt enthält einen Fehler von $\pm 0,0125\%$ CDS und $\pm 0,167\%$ Oktanol.

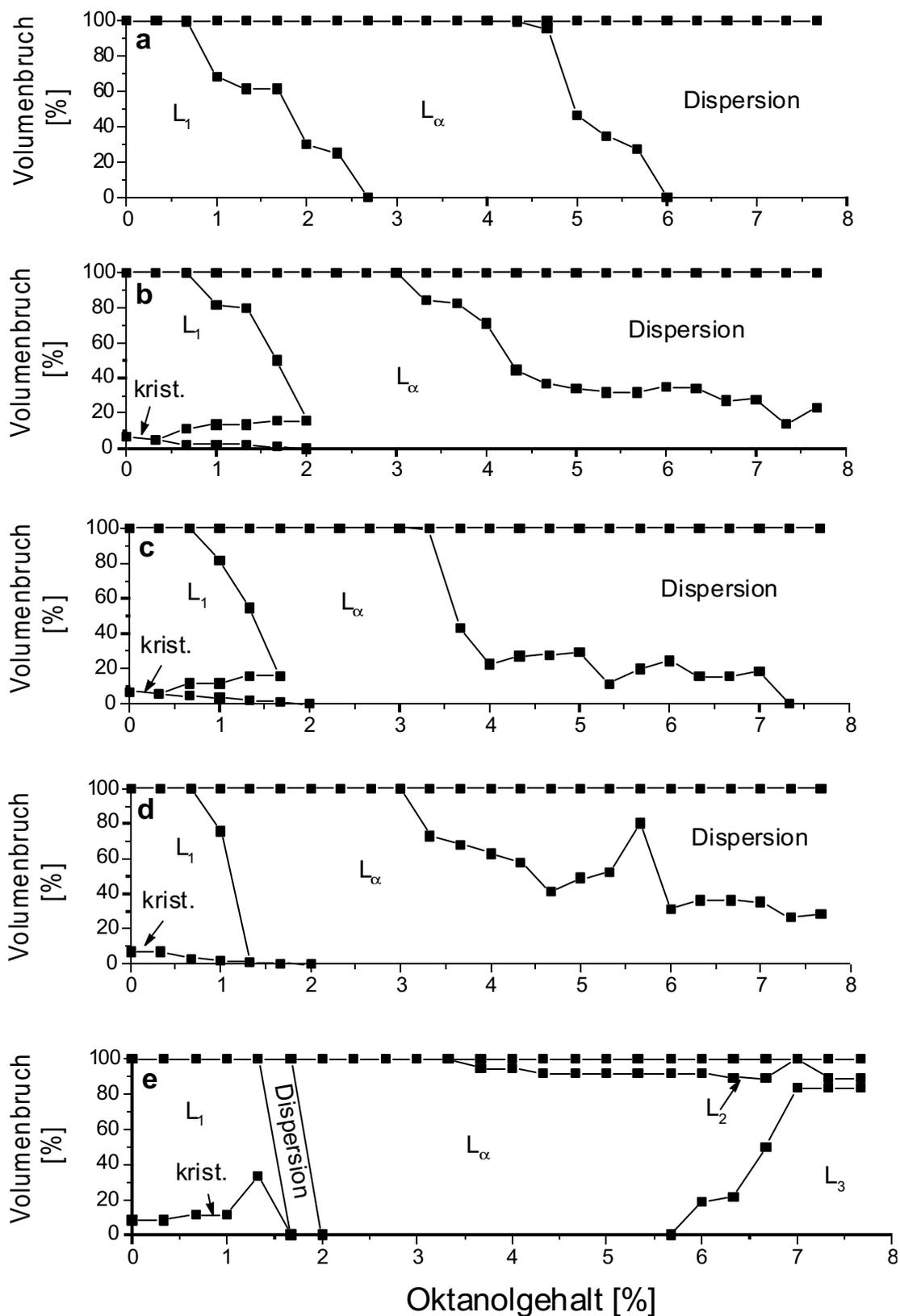


Abb. 4.2: Phasenvolumenschnitte: a) für 0% CDS, 2% SDS, b) für 1% CDS, 1% SDS, c) für 1,25% CDS, 0,75% SDS, d) für 1,5% CDS, 0,5% SDS, e) für 1,95% CDS, 0,05% SDS.

Zwischen 0,5 und 1,5% CDS findet man das Vierphasengebiet. Dessen Seitenflächen sind eingebettet in das Dreiphasengebiet L_{α}/L_1 /kristallin. Neben einem kristallinen Bodensatz liegen dort eine obere und eine untere lamellare Phase neben einer mittleren L_1 -Phase vor. Nach der Phasenregel sind ebene Schnitte durch Vierphasengebiete von Vierkomponentensystemen Dreiecke oder Vierecke mit geraden Seitenlinien, an die jeweils Dreiphasengebiete angrenzen. Die Eckpunkte müssen an Zweiphasengebiete angrenzen. Die Analyse der koexistierenden Phasen ist noch durchzuführen. Deshalb kann die Lage und Form des Vierphasendrei- oder -vierecks noch nicht genauer in das Diagramm eingezeichnet werden.

In Mischungen von 2% SDS und CDS mit Wasser findet man bei 25°C kristallines CDS als Niederschlag ab einem Mischungsverhältnis von $\frac{0,06 \pm 0,01}{1,94}$, das entspricht 1,1 mM CDS und 67,3 mM SDS. Durch Oktanolzugabe wird dieser Niederschlag wieder aufgelöst, wie es in Abb. 4.2 b-e zu sehen ist. Bemerkenswert ist die Quellung des Niederschlages bei hohem CDS-Gehalt (vgl. Abb. 4.2 e bei 1,33% Oktanol). Dort ist anzunehmen, daß das kristalline CDS mit Oktanol koagulierte Tröpfchen einer kondensierten lamellaren Phase bildet, die bei weiterer Oktanolzugabe in eine gequollene lamellare Phase übergehen. Eine genauere Untersuchung ist noch erforderlich.

4.1.2 Diskussion:

Die in Abb. 4.1 zu beobachtende Verschmälerung der L_{α} -Phase zu höheren CDS-Gehalten hin läßt darauf schließen, daß die lamellare Phase, die mit SDS erhalten wird, eine größere Toleranz gegenüber variierenden Oktanolkonzentrationen hat als Lamellen mit CDS. Die Beobachtung, daß die L_{α} -Phase bei ca. 1,8% CDS und 0,2% SDS eines minimalen Oktanolgehalts zu ihrer Ausbildung bedarf, impliziert, daß bei diesem Mischungsverhältnis die Zahl der Oktanolmoleküle, die auf ein Ion Dodecylsulfat entfallen, am niedrigsten ist. Zu erwarten ist folglich, daß die Dodecylsulfationen an diesem Optimum am dichtesten gepackt sind. Die Annahme sollte durch Neutronen- oder Röntgenstreuungsmessungen nachgeprüft werden. Die elektrostatische Abstoßung zwischen den SDS-Kopfgruppen beim SDS-System sollte beim CDS-System durch die angelagerten Ca^{2+} -Ionen stark reduziert sein. Beim SDS-System ist zu erwarten, daß die starke elektrostatische Abstoßung zwischen den Kopfgruppen einen weiteren Einbau von Oktanol in ebene Lamellen stabilisiert. Das

CDS-System sollte im Gegensatz dazu wegen der Assoziation der Gegenionen mit der Lamelle bei weiterem Oktanoleinbau die ebene Lamellenform verlieren und eine L₃-Phase bilden.

In zweiprozentigen CDS-SDS-Gemischen ist CDS bis zu einer Konzentration von 1,1 mM löslich. Das Löslichkeitsprodukt von CDS beträgt $3,7 \cdot 10^{-10} \text{ M}^3$. Hieraus folgt eine Löslichkeit von reinem CDS in Wasser von nur 0,452 mM. Dies entspricht 0,026 Gewichtsprozent. Wegen der vom SDS stammenden freien Dodecylsulfationen sollte die Löslichkeit des Calciumdodecylsulfats sogar noch geringer sein, wie folgende Abschätzung zeigt:

Aus Leitfähigkeitsmessungen wurde geschlossen, daß Natriumdodecylsulfat Mizellen bei Konzentrationen von über 12 mM zu 50% dissoziiert sind¹. Die cmc von SDS beträgt 8,1 mM (Zit. ²). Somit kann unter Verwendung der folgenden Gleichungen die Konzentration der freien Dodecylsulfat- und Natriumionen berechnet werden. In der folgenden Abschätzung werden sowohl die Verteilungsbreite der Mizellen³ als auch die Aktivitätskoeffizienten vernachlässigt.

$$(I) \quad [DS^-]_{ges} = [DS^-]_{Miz} + [DS^-]_{frei} \quad \text{Gl. 4.1}$$

$$(II) \quad [DS^-]_{ges} = (1 - \alpha) \cdot [DS^-]_{Miz} + [Na^+]_{frei} \quad \text{Gl. 4.2}$$

$$(III) \quad [DS^-]_{frei} \cdot [Na^+]_{frei}^{1-\alpha} = cmc \cdot cmc^{1-\alpha} = cmc^{2-\alpha} \quad \text{Gl. 4.3}$$

α ist der Dissoziationsgrad, er beträgt 0,5.

Aus diesem Gleichungssystem werden nun $[DS^-]_{Miz}$ und $[DS^-]_{frei}$ bzw. $[Na^+]_{frei}$ eliminiert, wodurch Gleichungen mit den Parametern $[DS^-]_{ges}$, α , cmc und $[Na^+]_{frei}$ bzw. $[DS^-]_{frei}$ erhalten werden.

Bei 67,3 mM SDS liegen 3,86 mM freie Dodecylsulfationen vor, wenn man bei der Berechnung den Aktivitätskoeffizienten vernachlässigt. Mit dem Löslichkeitsprodukt von CDS (Zit. ⁴) von $3,7 \cdot 10^{-10} \text{ M}^3$ folgt, daß bei 3,86 mM freien Dodecylsulfationen die maximale Konzentration an freien

¹ R. Folger, *Zulassungsarbeit*, Universität Erlangen-Nürnberg, 1974

² K. Shinoda, T. Hirai, *J. Phys. Chem.*, 81: 19, 1973

³ H. Hoffmann, W. Ulbricht, „*Physikalische Chemie der Tenside*“, in: K. Kosswig, H. Stache (Hg.), „*Die Tenside*“, Carl Hanser, München 1993, S. 53 ff.

⁴ R.S. Lee, I.D. Robb, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 2116: 75, 1979;
N. Kallay, M. Pastuovic, and E. Matijevic, *J. Colloid and Interface Sci.*, 121(2): 571, 1988;
I. Krznaric, J. Bozic, N. Kallay, *Croat. Chem. Acta*, 52(3): 183, 1979

Calciumionen nur 0,025 mM betragen kann. Hieraus folgt weiter, daß die Calciumionen nahezu vollständig mit der ionischen Dodecylsulfatmizelle assoziiert sind. Die freien Gegenionen sind ausschließlich Na^+ -Ionen.

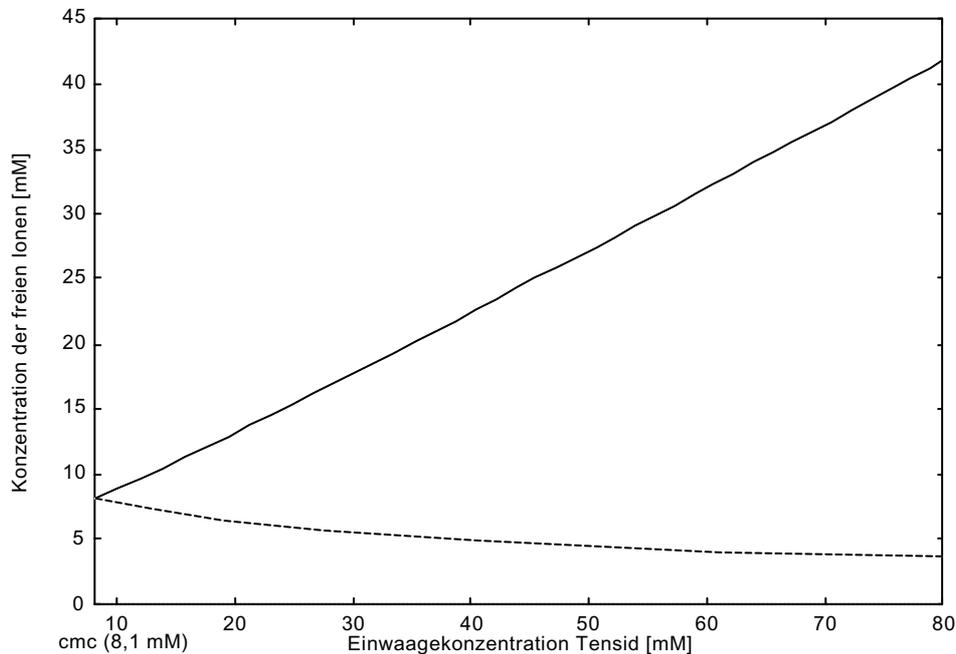


Abb. 4.3: Theoretische Konzentrationen von Natrium- (obere Linie) und Dodecylsulfationen (untere Linie) in freier Lösung in Abhängigkeit von der Einwaagekonzentration an SDS. Dem Graphen liegen die Gleichungen 4.1, 4.2 und 4.3 zugrunde.

4.2 Mischungen von 5 Gew.-% SDS bis 5 Gew.-% CDS, Oktanol, Wasser:

4.2.1 Phasendiagramm und Phasenvolumenschnitte:

Analog der Abb. 4.1 sind in Abb. 4.4 die Konzentrationen von SDS und CDS auf der Abszisse aufgetragen, die Oktanolkonzentration auf der Ordinate. Je nach Komplexität des Phasenverhaltens wurde die Abszisse in Inkrementen von 1,25 bis 0,0625% untersucht, die Ordinate in Inkrementen von 1 bis 0,05%. Die Gesamtzahl der Proben zur Erstellung des Diagramms betrug ca. 500.

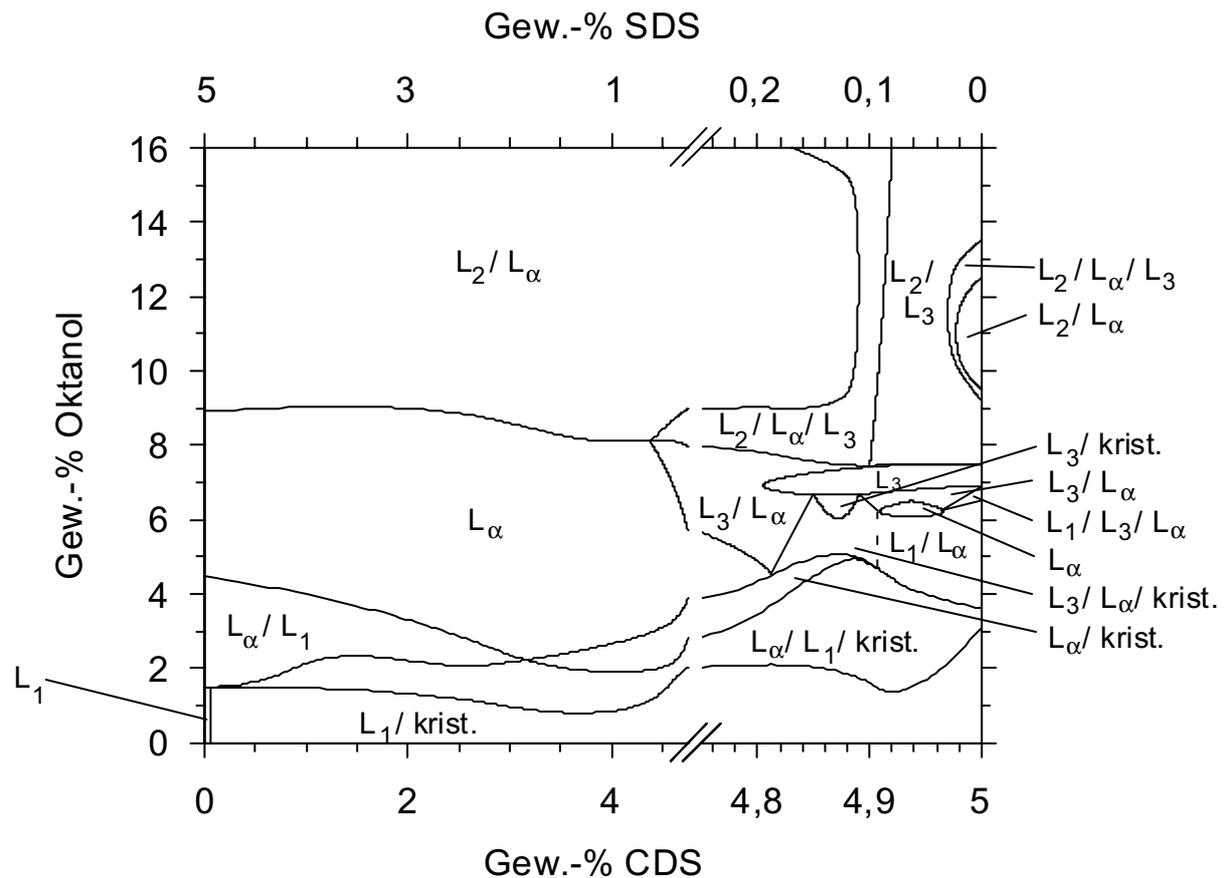


Abb. 4.4: Phasendiagramm für 5% eines Mischensids aus SDS und CDS in Wasser mit einem Oktanolzusatz von 0 bis 16%. Der Maßstab der Abszisse wurde zur besseren Übersicht bei einem Verhältnis SDS/CDS=0,25/4,75 vergrößert. Gestrichelte Linie: Unvollständig geklärter Phasenübergang.

Abb. 4.4 zeigt, daß bei dieser Tensidkonzentration keine durchlaufenden Ein- oder Mehrphasengebiete existieren. Die L_α -Phase des SDS-Oktanols-Systems verschwindet aber erst bei 4,82% CDS. Bei CDS-Konzentrationen um 4,935% ist in einem engen Bereich nochmalig das einphasige Auftreten der L_α -Phase zu beobachten. Im reinen CDS-System existiert bei 25°C und 5% CDS kein lamellares Einphasengebiet mehr.

Es ist herauszustellen, daß beim 5%-Schnitt (Abb. 4.4) im Gegensatz zum 2%-Schnitt (Abb. 4.1) keine Koexistenz von zwei L_α -Phasen gefunden werden konnte. Besonders interessant ist die L_3 -Phase, die als Einphasengebiet zwischen 4,8 und 5% CDS auftritt. Sie liegt oberhalb der L_α -Phase, wie es für eine Schwammphase erwartet wird. Bemerkenswert ist der geringe Anteil an SDS, der zum Verschwinden der L_3 -Phase ausreicht (s. Abb. 4.5).

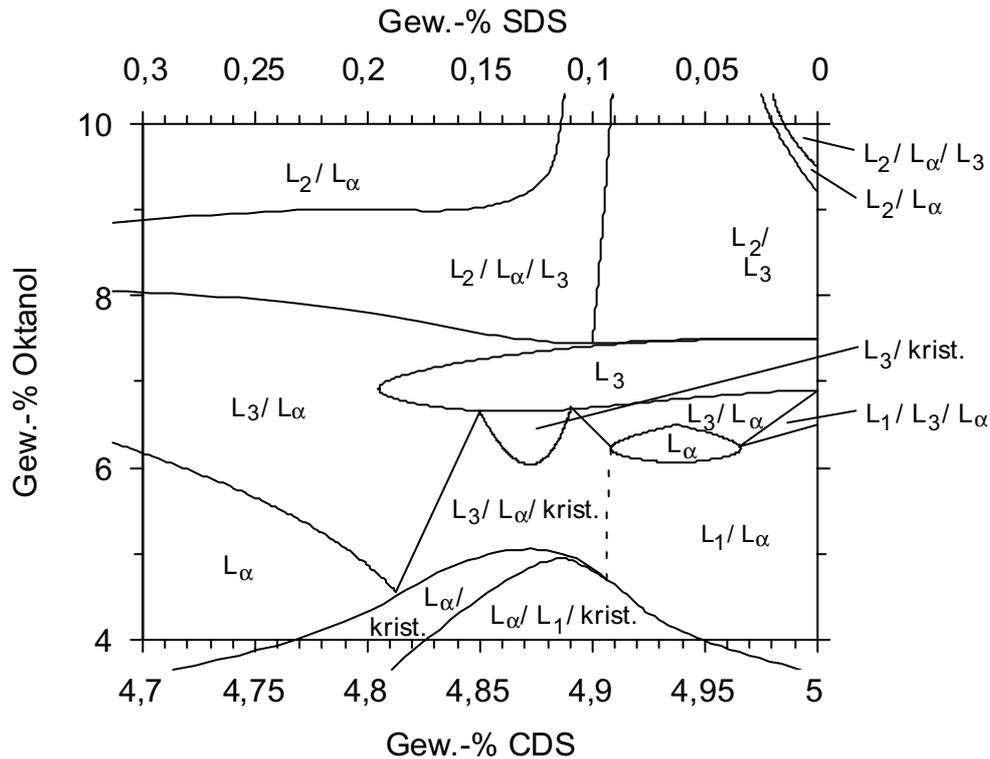


Abb. 4.5: Detailansicht von Abb. 4.4 im Bereich von 4,7 bis 5% CDS, 0,3-0% SDS und 4 bis 10% Oktanol. Gestrichelte Linie: Unvollständig geklärter Phasenübergang.

Bezüglich der Auflösung des kristallinen Bodensatzes ist zu bemerken, daß sich im Bereich von 0,06 bis ca. 3,2% CDS mit steigendem Oktanolgehalt zunächst der Bodensatz löst und dann die L_1 -Phase verschwindet. Darauf folgt ein Bereich bis ca. 4,9% CDS, in dem das Verschwinden der L_1 -Phase der Auflösung des Bodensatzes vorausgeht. Bei CDS-Konzentrationen zwischen 4,9 und 5% CDS hingegen geht wieder zunächst der Bodensatz in Lösung. Besonders nennenswert sind die Punkte, bei denen dies Verhalten wechselt, also die Umgebung von 3,2% CDS und von 4,9% CDS. Eine vergrößerte Darstellung aus diesem Bereich zeigt Abb. 4.6. Dort grenzt das Dreiphasengebiet $L_\alpha/L_1/kristallin$ in einem Punkt an das lamellare Einphasengebiet, während bei anderen CDS-Konzentrationen zwischen dem Drei- und dem Einphasengebiet jeweils ein Zweiphasengebiet liegt, bei dem eine der koexistierenden Phasen des Dreiphasengebietes fehlt. Tatsächlich muß es nach der GIBBSschen Phasenregel genau einen Punkt geben, an dem eine solche doppelte Phasenänderung stattfindet, d.h. an dem sowohl die kristalline als auch die L_1 -Phase verschwinden.

Die Herausstellung von Punkten, bei denen ein Dreiphasengebiet mit einem Einphasengebiet zusammentrifft, erleichtert wesentlich die Beschreibung der Phasendiagrammschnitte. Deshalb sollen

diese „Stützpunkte“ im folgenden als 3212-Punkte bezeichnet werden. Die Benennung verdeutlicht die Phasenfolge beim Umlaufen eines solchen Punktes.

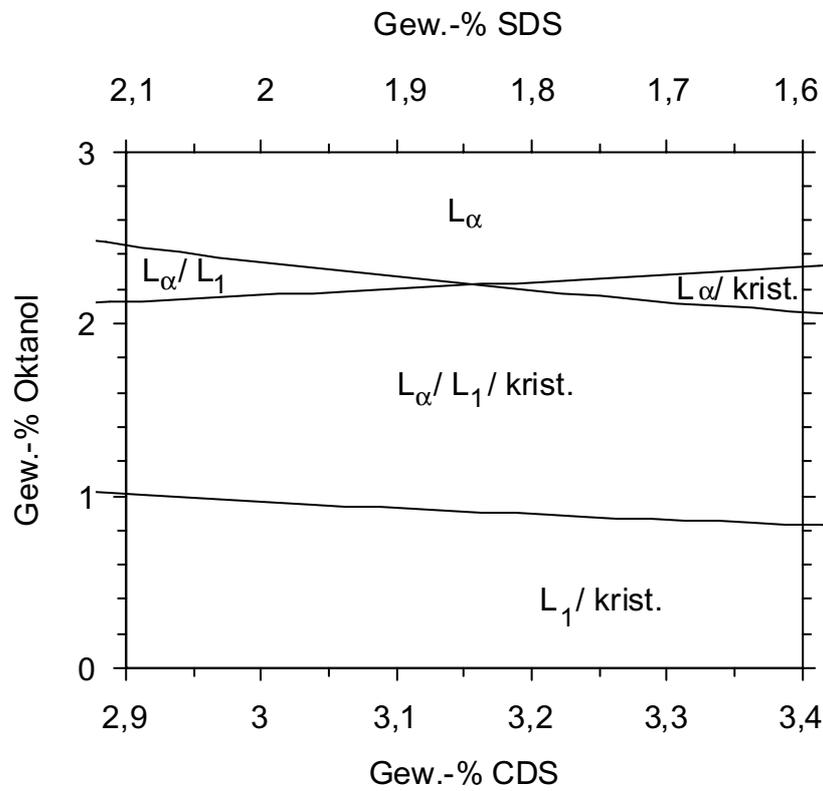


Abb. 4.6: 3212-Punkt bei 3,15% CDS und 2,3% Octanol (Nr. 7 in der Aufzählung).

Der Phasendiagrammschnitt Abb. 4.4 zeigt bereits acht 3212-Punkte. Bei sechs von ihnen ist die L_3 -Phase beteiligt, davon berühren drei das L_3 -Einphasengebiet. Der Übergang vom Dreiphasengebiet $L_3/L_\alpha/\text{kristallin}$ zum Zweiphasengebiet L_1/L_α (zwischen 4,9 und 4,92%) konnte aber noch nicht aufgeklärt werden. Dort sind weitere 3212-Punkte und wahrscheinlich auch ein Vierphasengebiet zu erwarten. Im folgenden sollen die einzelnen 3212-Punkte kurz charakterisiert werden:

1. $L_\alpha - L_3/L_\alpha - L_3/L_\alpha/\text{krist.} - L_\alpha/\text{krist.}$:

Dieser Punkt liegt bei etwa 4,8% CDS und 4% Octanol. Links von diesem Punkt (s. Abb. 4.7 a) verschwindet bei Octanolzugabe der kristalline Niederschlag und es bildet sich das lamellare Einphasengebiet. Bei weiterer Octanolzugabe bildet sich im Probenglas oberhalb der L_α -Phase eine L_3 -Phase. Rechts von diesem Punkt, bis etwa 4,85% CDS bildet sich bei Octanolzugabe zum Zweiphasengebiet $L_\alpha/\text{kristallin}$ zunächst als dritte Phase die L_3 -Phase. Bei weiterer Alkoholzugabe verschwindet die kristalline Phase.

2. $L_3 - L_3/\text{krist.} - L_3/L_\alpha/\text{krist.} - L_3/L_\alpha$ und 3. $L_3 - L_3/L_\alpha - L_3/L_\alpha/\text{krist.} - L_3/\text{krist.}$:

Diese Punkte grenzen an die L_3 -Phase, die in diesem Schnitt einphasig auftritt. Sie liegen bei ca. 6,2% Oktanol und 4,85 bzw. 4,89% CDS. Das zugehörige Dreiphasengebiet ist jeweils $L_3/L_\alpha/\text{krist.}$. Bei Oktanolzugabe zum Dreiphasengebiet verschwindet wie erwartet jeweils eine Phase und es entstehen Zweiphasengebiete. Deren Folge mit steigendem CDS-Gehalt ist L_3/L_α (links von 2), $L_3/\text{kristallin}$ (rechts von 2 und links von 3) und wieder L_3/L_α (rechts von 3).

4. $L_\alpha - L_1/L_\alpha - L_1/L_3/L_\alpha - L_3/L_\alpha$:

Das kleine einphasige Gebiet der lamellaren Phase endet bei hohem CDS-Anteil (4,96% CDS und 6,5% Oktanol) an diesem Punkt, bei dem aus der lamellaren Phase eine L_1 - und L_3 -Phase hervorgehen.

5. $L_3 - L_3/L_\alpha - L_2/L_\alpha/L_3 - L_2/L_3$:

Dieser Punkt bei 4,9% CDS und 7,5% Oktanol zeigt, wie bei weiterem Oktanolzusatz zur L_3 -Phase eine Aufspaltung in eine L_2 - und eine lamellare Phase erfolgt.

6. $L_\alpha - L_2/L_\alpha - L_2/L_\alpha/L_3 - L_3/L_\alpha$:**7. $L_\alpha - L_\alpha/\text{krist.} - L_\alpha/L_1/\text{krist.} - L_\alpha/L_1$ und****8. $L_\alpha - L_3/L_\alpha - L_3/L_\alpha/\text{krist.} - L_\alpha/\text{krist.}$:**

Der Existenzbereich des lamellaren Einphasengebietes zu hohem CDS-Anteil hin wird durch diese drei 3212-Punkte begrenzt. Punkt 6 liegt bei ca. 4,5% CDS und 8% Oktanol. Der Punkt (Nr. 7) bei 3,25% CDS und 2% Oktanol wurde bereits oben ausführlich beschrieben. Punkt 8 liegt bei 4,82% CDS und 4,5% Oktanol. Dort enthält die von der SDS-Seite hereinreichende lamellare Phase den höchsten CDS-Gehalt.

9. $L_1 - L_\alpha/L_1 - L_\alpha/L_1/\text{krist.} - L_1/\text{krist.}$:

An diesem Punkt erreicht die Löslichkeit von CDS in Wasser/SDS ihren höchsten Wert. Die Erhöhung der CDS-Löslichkeit in der L_1 -Phase des SDS wurde bereits in Kap. 4.1.2 ausführlich diskutiert.

Die Phasenvolumenschnitte in Abb. 4.7 a-d verdeutlichen das in Abb. 4.4 gezeigte Phasenverhalten für den Bereich hoher CDS-Anteile.

Bemerkenswert ist, daß bei 5% CDS und 0% SDS ein Wiederauftreten einer lamellaren Phase bei hohen Oktanolkonzentrationen um 9% zu beobachten ist (s. Abb. 4.7 d), obwohl sie bereits bei geringerer Oktanolzugabe verschwunden war. Dieses merkwürdige Phänomen kann seine Ursache darin haben, daß entweder die oktanolreiche L_2 -Phase die Oktanolkonzentration in der L_3 -Phase soweit senkt, daß diese wieder in die L_α -Phase übergehen muß. Eine ungleiche Verteilung der Natrium- und Calciumgeenionen kann das Phänomen nicht verursachen, da es am stärksten ausgeprägt ist, wenn in der Lösung kein SDS mehr gegenwärtig ist.

Die Funktion der L_2 -Phase als „Auffangphase“ für in den Lamellenstrukturen L_3 und L_α überschüssiges Oktanol wird in Abb. 4.4 verdeutlicht. Ab ca. 7,5 bis 8% Oktanol können die lamellaren Phasen kein weiteres Oktanol mehr einlagern, es bildet eine separate Phase, die L_2 -Phase. Ein analoges Verhalten wurde auch im 2%-Phasenschnitt beobachtet.

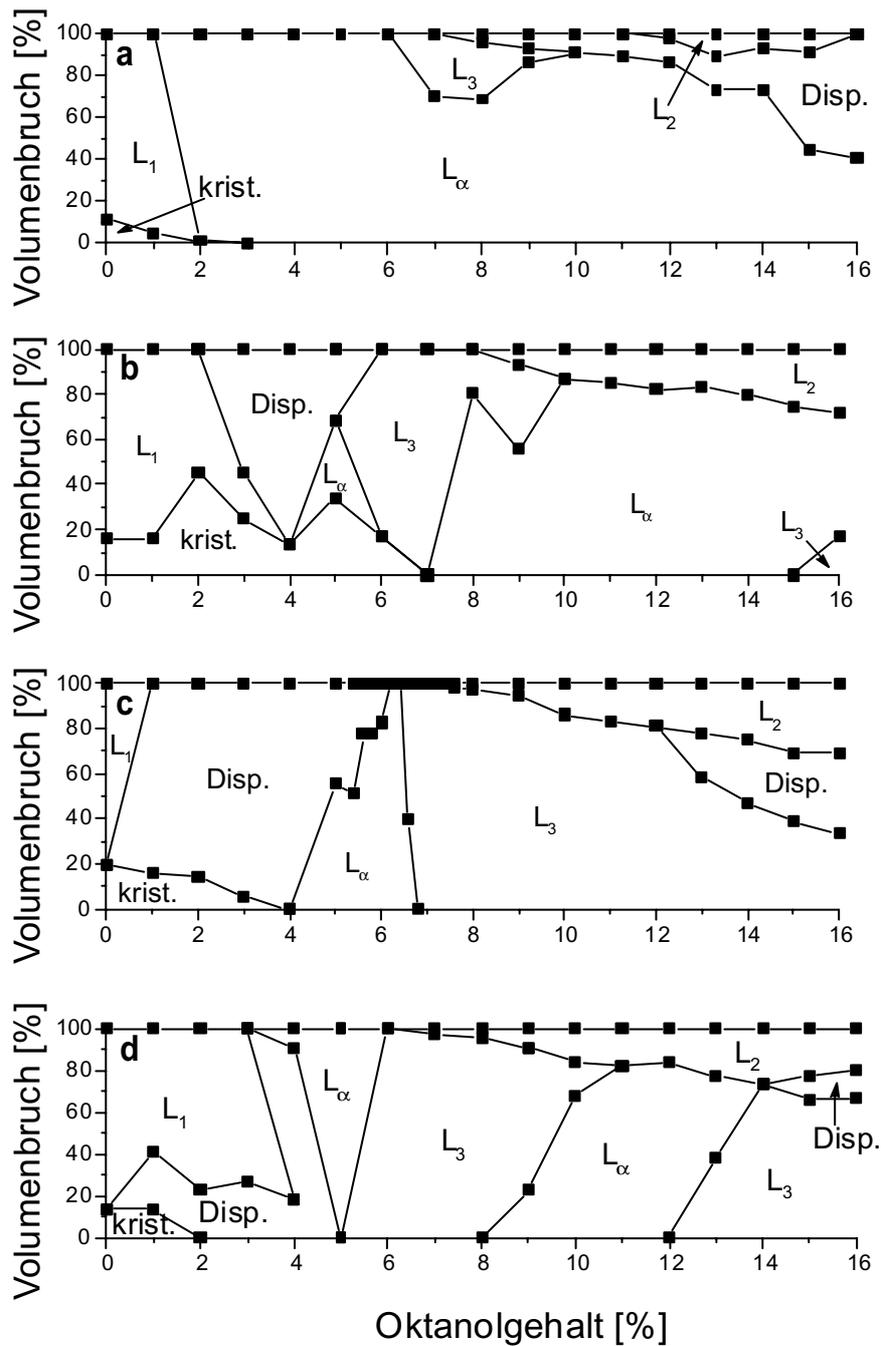


Abb. 4.7: Phasenvolumenschnitte.

a) für 4,75% CDS und 0,25% SDS. Zu beachten ist das schnelle Verschwinden des kristallinen Bodensatzes bei 3% Oktanolgehalt sowie die einphasige L_α -Phase.

b) für 4,875% CDS und 0,125% SDS. Auffällig sind die Quellung und das Verschwinden des Bodensatzes erst bei hohem Oktanolgehalt (7%), die einphasige L_3 - und das Fehlen der einphasigen L_α -Phase.

c) für 4,9375% CDS und 0,0625% SDS. Auffällig ist, daß hier wieder der kristalline Bodensatz bei 4% sehr früh verschwindet, und daß sowohl die L_α - als auch die L_3 -Phase einphasig existieren.

d) für 5% CDS und 0% SDS. Es fällt das frühe Verschwinden des kristallinen Bodensatzes bei 2% auf sowie das nochmalige Auftreten der L_α -Phase in Zwei- und Dreiphasengebieten zwischen 8 und 14% Oktanolgehalt.

4.2.2 Diskussion:

Im Phasendiagramm Abb. 4.4 fällt zunächst die Existenz von zwei voneinander abgegrenzten L_{α} -Einphasengebieten auf. Trotz der Unterbrechung könnten beide Gebiete jedoch zu einem einzigen zusammenhängenden Gebiet gehören. Das vollständige Phasendiagramm eines Vierkomponentensystems müßte eigentlich im dreidimensionalen Raum aufgetragen werden. Die Phasengebiete wären demnach als Räume zu denken. Die hier vorliegenden Phasendiagramme sind nur Schnitte durch dieses räumliche Phasendiagramm und daher kann es vorkommen, daß ein unregelmäßig geformter, aber zusammenhängender L_{α} -Phasenraum durch den hier vorliegenden Schnitt zweimal geteilt wird.

Es ist weiterhin bemerkenswert, daß bereits sehr geringe SDS-Anteile ausreichen, um die Bildung der L_3 -Phase zu verhindern. Die Ursache dieses Phänomens liegt in der Elektrostatik. Da im SDS-System die Natriumionen zu einem großen Teil frei in der Lösung vorliegen, kann ein System aus gestapelten, gleichnamig geladenen, flexiblen Platten, deren Gegenionen sich in Lösung befinden, als Modell dienen: Zwischen beiden Platten liegt eine starke repulsive Kraft vor⁵, welche eine äquidistante und ebene Anordnung dieser Platten in einem gegebenen Volumen begünstigt.

Im Gegensatz dazu muß für das CDS-System wegen der starken Assoziation der Calciumionen mit der Membran als Modell ein Stapel ungeladener flexibler Platten angenommen werden. Zwischen ihnen wirken keine repulsiven elektrostatischen Kräfte. Infolgedessen sind sie biegsamer und somit zur Bildung von schwammartigen L_3 -Systemen weit eher in der Lage.

4.3 Mischungen von 5 Gew.-% SDS, Kochsalz, Oktanol, Wasser:

4.3.1 Phasendiagramm und Phasenvolumenschnitte:

Da die Vermutung nahelag, daß das CDS ein Phasenverhalten ähnlich einem nichtionischen Tensid zeigt, da sich die Calciumgegenionen sehr nahe an der Tensid-Wasser-Grenzfläche aufhalten, wurde ein Versuch unternommen, ein ähnliches Phasenverhalten durch elektrische Abschirmung mittels Kochsalz auch beim SDS-System zu erzeugen. Gewählt wurde eine SDS-Konzentration von 5%, der Kochsalzgehalt wurde von 0 bis 10% durchvariiert.

⁵ P.C. Hiemenz, „*Principles of Colloid and Surface Chemistry*“, Dekker, New York 1986, S. 703 ff.

Im Phasendiagramm der Abb. 4.8 ist die Kochsalzkonzentration auf der Abszisse, die Oktanolkonzentration auf der Ordinate aufgetragen. Die SDS-Konzentration ist immer 5%, der auf 100% fehlende Prozentsatz ist Wasser. Die Abszisse wurde bei Vorliegen komplexen Phasenverhaltens (v.a. bei geringen Kochsalzkonzentrationen) in Inkrementen von 0,5% Kochsalz untersucht, die Inkrementierung der Oktanolachse betrug, je nach erforderlicher Genauigkeit, zwischen 0,25 und 1%. Insgesamt wurden ca. 200 Proben angesetzt.

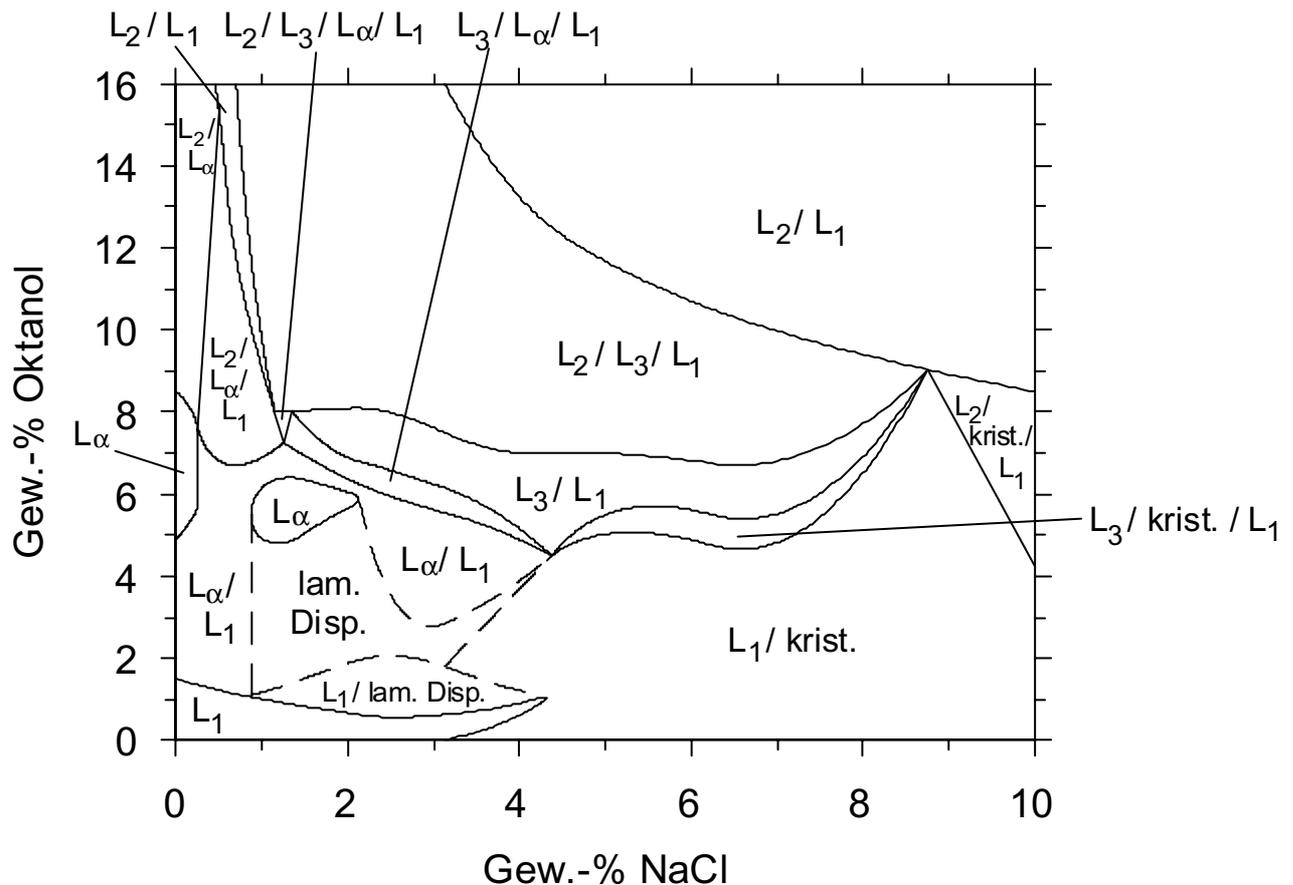


Abb. 4.8: Phasendiagramm eines Gemisches von SDS, Oktanol, Kochsalz und Wasser. Die Kochsalzkonzentration ist auf der Abszisse, die Oktanolkonzentration auf der Ordinate in Massenprozent angetragen. Der SDS-Gehalt beträgt grundsätzlich 5%. Der auf 100% fehlende Anteil ist Wasser.

Bei NaCl-Konzentrationen über 3,5% wurde ohne Oktanolzusatz gefunden, daß das Natriumdodecylsulfat als kristalliner Niederschlag ausfällt. Durch die vom Natriumchlorid hinzukommenden Natriumionen wird das Löslichkeitsprodukt des Dodecylsulfates überschritten, dieses fällt deshalb als kristalliner Niederschlag aus. Es wird somit also der KRAFFTpunkt des SDS durch Kochsalzzugabe erhöht. Bei 3,75% Kochsalz, jedoch nicht mehr bei 5% Kochsalz wurde

zudem die Beobachtung gemacht, daß bereits eine minimale Zugabe von Oktanol (um 1%) ausreicht, um diesen Niederschlag wieder zu lösen (vgl. Abb. 4.9).

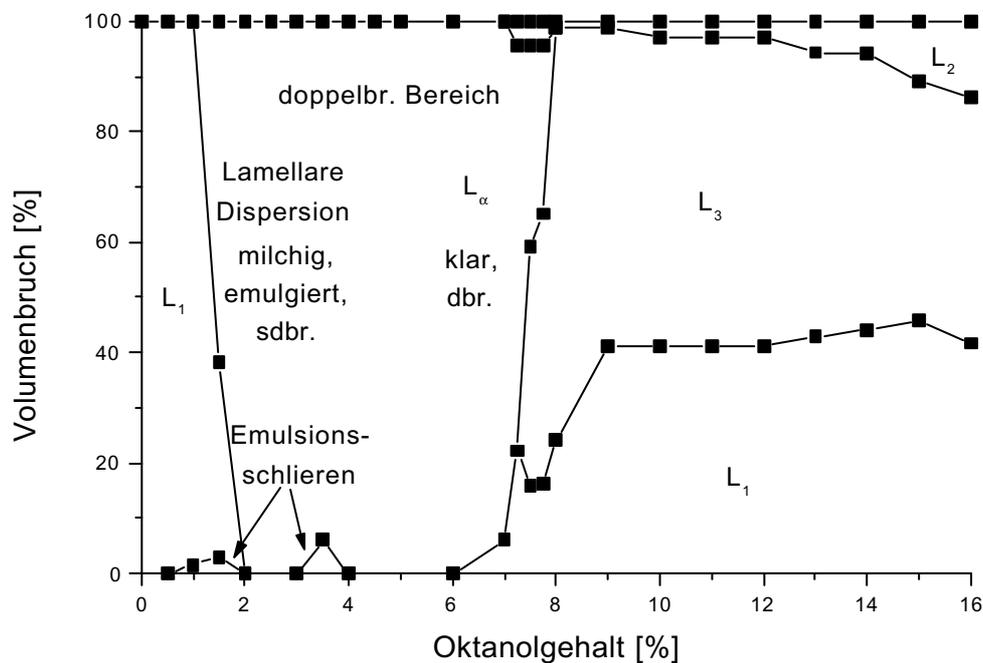


Abb. 4.9: Phasenvolumenschnitt. Konstante Konzentrationen: [SDS]=5%, [NaCl]=1,25%. Auffällig ist der unscharfe Übergang von der lamellaren Dispersion zur klaren L_α -Phase sowie der Gang durch das Vierphasengebiet $L_2/L_\alpha/L_3/L_1$ bei ca. 7% Oktanol. Abkürzungen: sdr. = strömungsdoppelbrechend, dbr. = doppelbrechend.

Dies hat seine Ursache darin, daß die kritische Mizellbildungskonzentration von SDS/Oktanol-Mischmizellen gegenüber der von reinen SDS-Mizellen stark erniedrigt ist, da Oktanol durch seine ungeladene Kopfgruppe nicht bei der Mizellbildung die COULOMBSche Abstoßung überwinden muß wie SDS. Dies ermöglicht es, das kristallin ausgefallene SDS in die somit neu gebildeten Aggregate wieder einzulagern und in Lösung zu halten.

Bei weiterer Erhöhung des Anteils an Oktanol geht die so entstandene L_1 -Phase wieder teilweise in eine lamellare Dispersion über. Weitere Erhöhung des Oktanolgehaltes führt zur erneuten Ausfällung eines Feststoffes aus der L_1 -Phase. Dieser liegt zunächst bei 1,5% Oktanol als kristalliner Bodensatz vor, bei höherem Oktanolgehalt jedoch ist er in der L_1 -Phase suspendiert (vgl. Abb. 4.10). Ob es

sich dabei um SDS oder aber um eine kondensierte Phase aus SDS und Oktanol handelt, ist nur durch Elementaranalyse des Feststoffes zu klären.

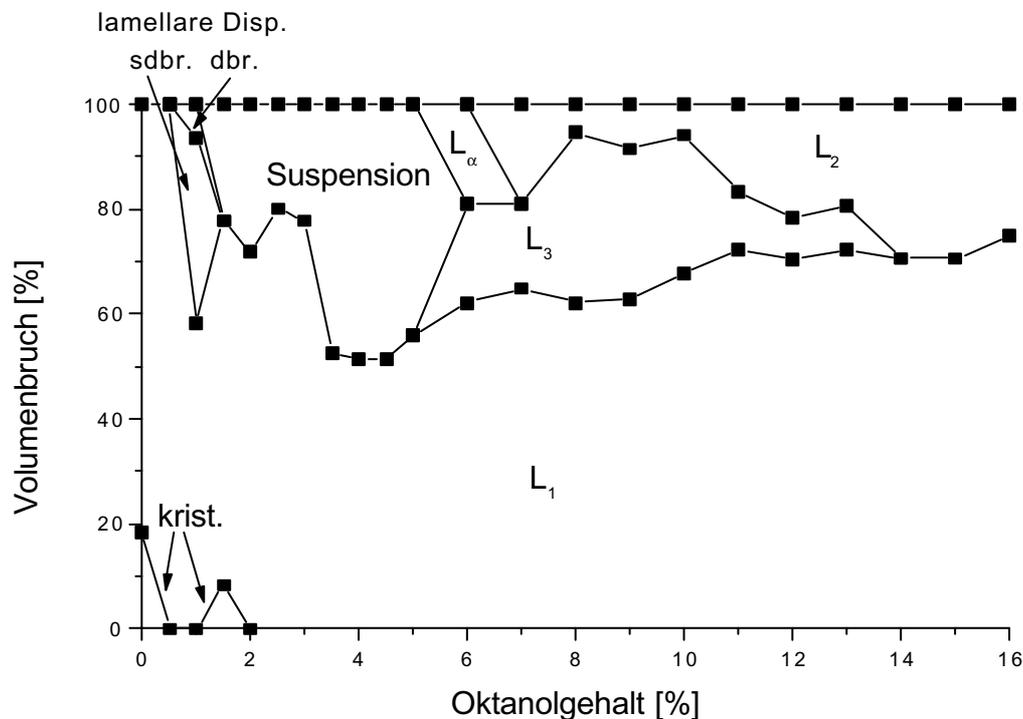


Abb. 4.10: Phasenvolumenschnitt. Konstante Konzentrationen: [SDS]=5%, [NaCl]=3,75%. Zu beachten ist das Wiedervorliegen des kristallinen Bodensatzes bei 1,5% Oktanol sowie der Übergang von einer lamellaren Dispersion (unterteilt in strömungsdoppelbrechend (=sdr.) und doppelbrechend (=dbr.)) in eine Feststoffsuspension.

Bei 0% Kochsalz angefangen, erkennt man bei Oktanolzugabe die für eine wässrige SDS- Lösung typische Phasenfolge $L_4 - L_{\alpha}/L_1 - L_{\alpha} - L_2/L_{\alpha}$ (s. Kap. 4.1.2). Bereits geringer Kochsalzzusatz (0,5%) reicht jedoch aus, um die lamellare Einphasengebiet zu unterbrechen (vgl. Abb. 4.8 und 4.11). Bei einem Gehalt an NaCl von 1,25% beobachtet man nochmals das einphasige Auftreten von L_{α} , bei 2,5% NaCl liegt diese Phase jedoch dann endgültig nicht mehr einphasig vor.

Beträgt die Kochsalzkonzentration 1% oder mehr, so geht das vorher klar getrennte Zweiphasengebiet L_{α}/L_1 in eine lamellare Dispersion über, in der Vesikelstrukturen vorliegen. Elektronenmikroskopisch konnten dicht gepackte multilamellare Vesikel festgestellt werden.

Die lamellaren Dispersionen sind Zweiphasengebiete L_{α}/L_1 oder sogar Mehrphasengebiete, die ineinander mikroskopisch vermischt bleiben. Dadurch ist es nicht möglich, nach der Phasenregel die Lage von Phasengrenzen zu bestimmen. Beispielsweise muß der Übergang von L_{α}/L_1 (bei 3-4% NaCl und 3-4,5% Oktanol) zu L_1 /kristallin über einen Dreiphasenbereich erfolgen, der wegen der fehlenden Auftrennung noch nicht bestimmt werden konnte. Die Begrenzungslinien der Dispersionen entsprechen deshalb nicht thermodynamischen Phasengrenzen. Sie sind in Abb. 4.8 deshalb gestrichelt eingezeichnet.

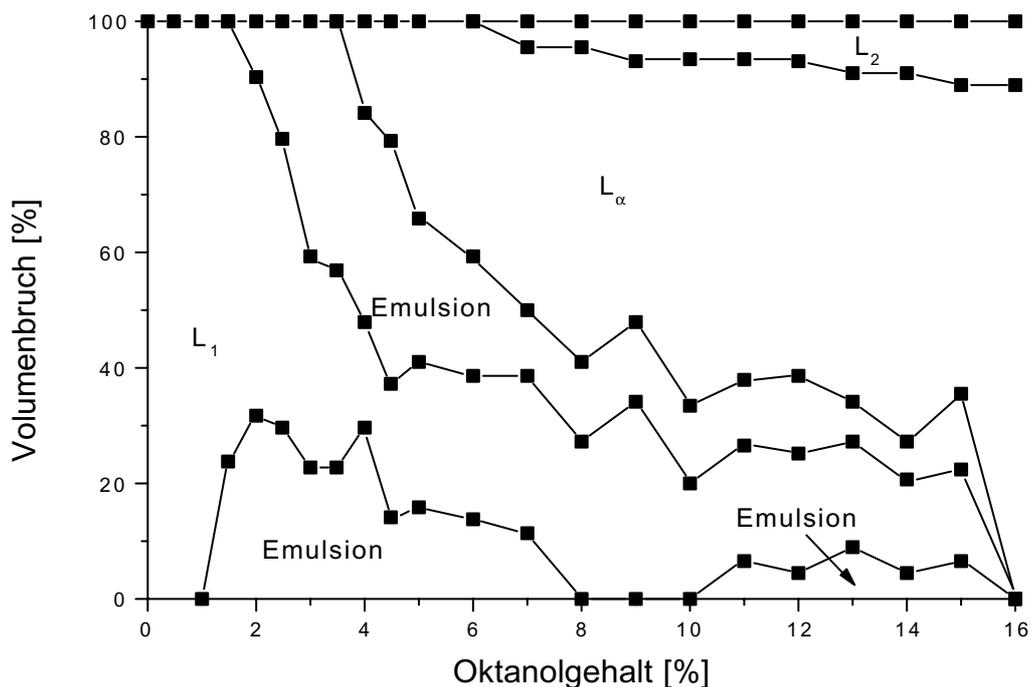


Abb. 4.11: Phasenvolumenschnitt. Konstante Konzentrationen: $[SDS]=5\%$, $[NaCl]=0,5\%$. Man beachte, daß die lamellare Phase nicht mehr als Einphasengebiet vorliegt.

Bei Oktanolzugabe zur lamellaren Phase des reinen SDS-Systems trennt sich eine L_2 -Phase ab, die durch ihren hohen Oktanolgehalt charakterisiert ist. Wenn man zur lamellaren Phase, die in dem engen Bereich zwischen 1 und 2,3% NaCl existiert, Oktanol hinzufügt, gelangt man über ein Zweiphasengebiet L_{α}/L_1 , ein Dreiphasengebiet $L_3/L_{\alpha}/L_1$ und ein Zweiphasengebiet L_3/L_1 in einen Bereich mit drei koexistierenden isotropen Phasen $L_2/L_3/L_1$. Obwohl die mikroskopische Struktur der hier als L_3 bezeichneten Phase erst noch nachzuweisen ist, kann angenommen werden, daß diese Deutung stimmt. Neben der Phasenfolge stützt auch folgender Hinweis die Annahme: Zwischen der

koexistierenden L_α - und L_3 -Phase besteht nahezu Brechungsindexanpassung. Dies spricht für nahezu gleiche Zusammensetzung der beiden koexistierenden Phasen.

Wenn man versucht, den Zusammenhang der Mehrphasengebiete durch 3212-Punkte zu verdeutlichen, findet man, daß in dem Phasenschnitt Abb. 4.8 nur ein einziger solcher Punkt nachzuweisen ist. Dieser liegt bei etwa 0,3% NaCl und 6,5% Oktanol und verbindet das lamellare Einphasengebiet aus dem SDS-System mit einem Dreiphasengebiet $L_2/L_\alpha/L_1$. In diesem Phasendiagrammschnitt sind aber vier Bereiche mit ganz besonderen Eigenschaften hervorzuheben: In einem engen Konzentrationsbereich laufen jeweils drei unterschiedliche Dreiphasengebiete aufeinander zu. Die vier Bereiche mit diesen Eigenschaften sind in Abb. 4.12 hervorgehoben. Der Bereich A in Abb. 4.12 ist in Abb. 4.13 vergrößert dargestellt.

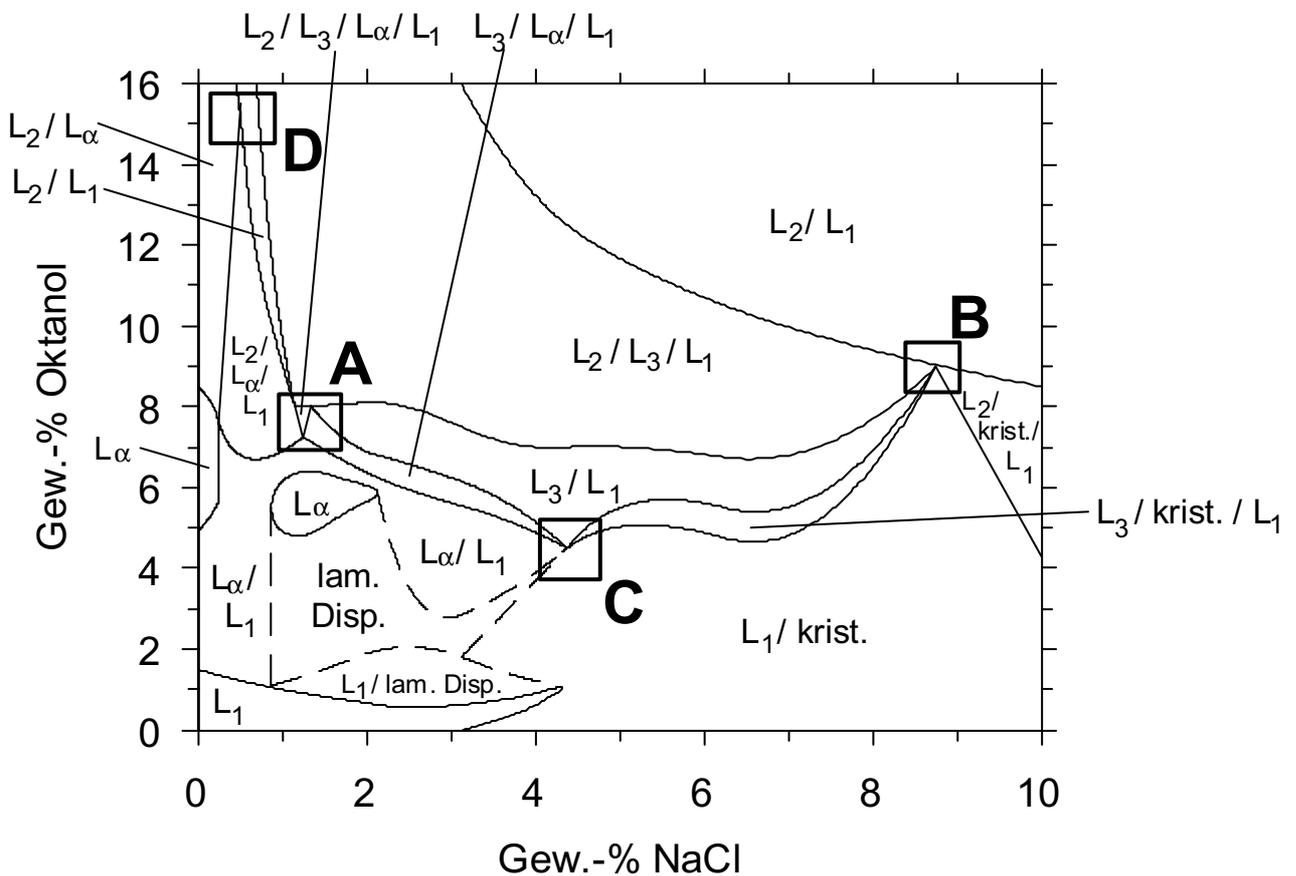


Abb. 4.12: analog Abb. 4.8, mit Hervorhebung der Gebiete, in denen mehrere Dreiphasengebiete benachbart existieren.

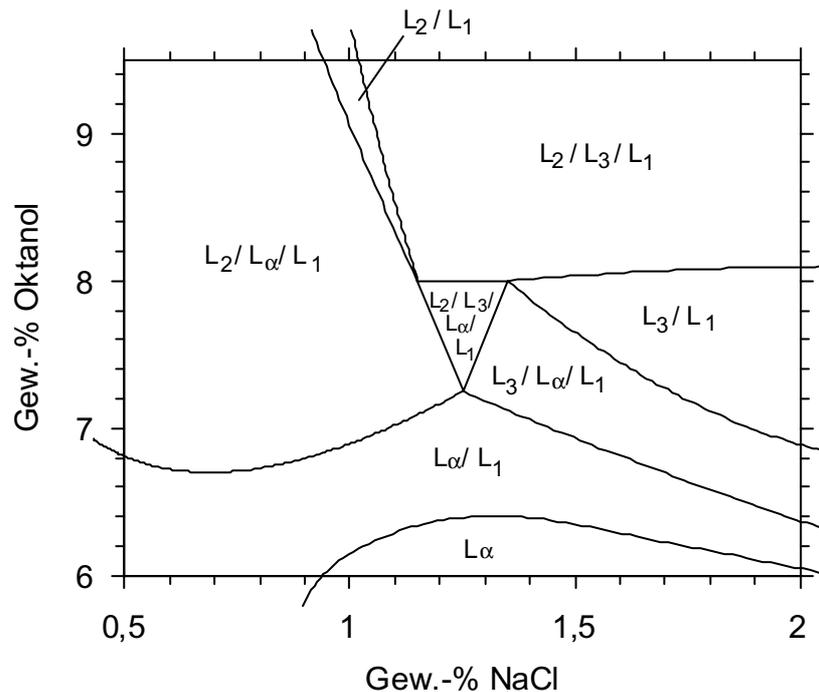


Abb. 4.13: Umgebung des Vierphasengebiets von L_2 , L_3 , L_α und L_1 in der Umgebung von 1,25% Kochsalz und 7,5% Oktanol (Ausschnitt aus Abb. 4.11).

Es liegt hier bei einer Oktanolkonzentration von ca. 7,5% ein Vierphasengebiet vor. Einen Phasenvolumenschnitt, der diesen Bereich schneidet, zeigt die Abb. 4.9. Das Vierphasengebiet hat (s. Kap. 2.1) die Form eines Dreiecks, wobei jedoch wegen der Kleinheit desselben die Eckpunkte nicht genau determiniert werden konnten, da die Wäge- und Pipettiergenauigkeit der limitierende Faktor der Konzentrationsbestimmung sind. Sie sind hier demnach innerhalb der Fehlergrenzen der Einzelmessungen interpoliert. Jedoch wurden hier, da die Genauigkeit der einzelnen Phasenvolumenschnitte nicht ausreichte, zusätzliche Punkte im Phasendiagramm „stichprobenartig“ untersucht; ein Verfahren, das auch bei der Abgrenzung der L_α -Phase verwendet wurde. Die im Vierphasengebiet koexistierenden Phasen (die Maximalanzahl, die die GIBBSsche Phasenregel bei freier Wahl von Druck und Temperatur erlaubt) sind L_2 , L_3 , L_α und L_1 . Die Reihenfolge, in der sich die Zwei- und Dreiphasengebiete um dieses Vierphasengebiet herum anordnen, entspricht genau der GIBBSschen Phasenregel; dies ist eines der wenigen bisher gefundenen Beispiele, in dem dieses Phänomen in solcher Genauigkeit zu beobachten ist.

Das Vierphasendreieck (Abb. 4.13) muß wegen der Phasenregel von geraden Linien begrenzt sein. Die Eckpunkte des Dreiecks sind nach der Phasenregel in Analogie zu den 3212-Punkten 4323-Punkte.

Begonnen mit dem zu höherem Oktanolgehalt an das Vierphasengebiet angrenzenden Dreiphasengebiet $L_2/L_3/L_1$, ist die Phasenfolge "im Uhrzeigersinn um das Vierphasengebiet" die folgende:

- Verschwinden der L_2 -Phase: Zweiphasengebiet L_3/L_1 .
- Hinzutreten der L_α -Phase: Dreiphasengebiet $L_3/L_\alpha/L_1$.
- Verschwinden der L_3 -Phase: Zweiphasengebiet L_α/L_1 .
- Hinzutreten der L_2 -Phase: Dreiphasengebiet $L_2/L_\alpha/L_1$.
- Verschwinden der L_α -Phase: Zweiphasengebiet L_2/L_1 .
- Hinzutreten der L_3 -Phase: Dreiphasengebiet $L_2/L_3/L_1$.

Die 4323-Punkte geben an, wo ein Zweiphasengebiet mit dem Vierphasengebiet zusammentrifft. Dies bedeutet, daß zu jedem der obengenannten Zweiphasengebiete genau ein 4323-Punkt gehört. Dabei treffen jeweils die beiden in der obigen Aufzählung einem Zweiphasengebiet benachbarten Dreiphasengebiete an einem einzigen Punkt aufeinander. Beispiel: Zweiphasengebiet L_α/L_1 – 4323-Punkt: $L_2/L_3/L_\alpha/L_1 - L_3/L_\alpha/L_1 - L_\alpha/L_1 - L_2/L_\alpha/L_1$.

Im Bereich B laufen folgende Dreiphasengebiete aufeinander zu: $L_2/L_3/L_1$, $L_3/\text{krist.}/L_1$ und $L_2/\text{krist.}/L_1$ (s. Abb. 4.14 a). Im Vierphasengebiet müssen deshalb nach der Phasenregel L_2 -, L_3 -, L_1 - und kristalline Phase zusammentreffen. Zum experimentellen Nachweis dieses sehr kleinen Vierphasendreiecks sind noch genauere Messungen mit wesentlich verringerten Schrittweiten erforderlich.

Im Bereich C laufen folgende Dreiphasengebiete aufeinander zu: $L_3/L_\alpha/L_1$ und $L_3/\text{krist.}/L_1$ (s. Abb. 4.14 b). Nach der Phasenregel können sich diese Gebiete aber nicht direkt treffen. Außerdem ist es nicht möglich, daß die beiden Zweiphasengebiete L_α/L_1 und $L_1/\text{kristallin}$ direkt aneinander angrenzen. Hieraus folgt, obwohl die Phasenlage zwischen L_α/L_1 und $L_1/\text{kristallin}$ aufgrund der Dispersionsbildung zwischen L_α und L_1 nicht untersucht werden konnte, daß im Bereich C ein Vierphasengebiet vorhanden sein muß.

Im Bereich D ist das Dreiphasengebiet $L_2/L_\alpha/L_1$ von den Zweiphasengebieten L_2/L_α und L_2/L_1 begrenzt. Aus diesem Grund dürfen am Ende des Dreiphasengebietes diese beiden Zweiphasengebiete nicht direkt aufeinandertreffen. Dies ist ein Hinweis, daß Bereich D ebenfalls ein Vierphasengebiet enthalten muß, da zwischen den beiden Zweiphasengebieten L_2/L_α und L_2/L_1 bei den bisherigen Messungen kein L_2 -Einphasengebiet nachgewiesen werden konnte. Zur Aufklärung dieses Bereiches sind weitere Messungen erforderlich.

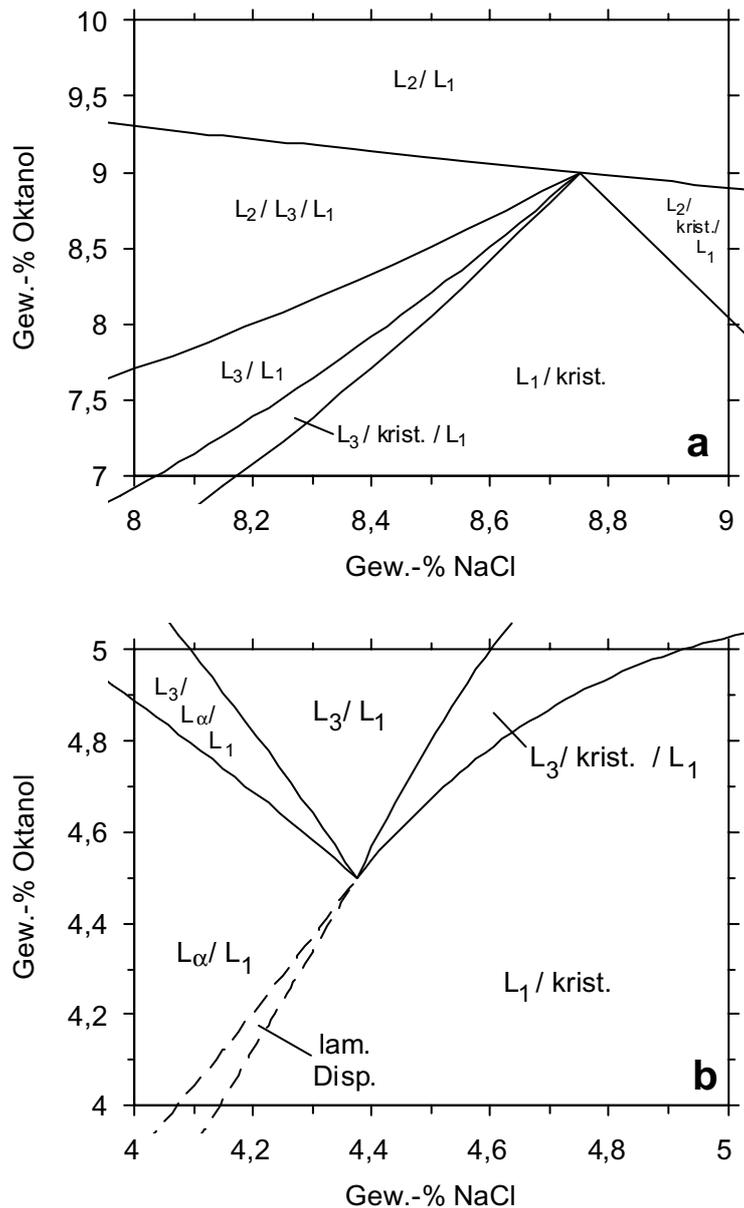


Abb. 4.14: Ausschnitte aus Abb. 4.11. Gezeigt sind die Umgebungen von 4,5% Oktanol und 4,5% NaCl (a) sowie von 8,5% Oktanol und 8,5% NaCl (b). Bei diesen Konzentrationsverhältnissen liegen vier Phasen in unmittelbarer Nachbarschaft vor, nämlich $L_3/L_\alpha/L_1/\text{kristallin}$ (a) bzw. $L_2/L_\alpha/L_1/\text{kristallin}$ (b).

4.3.2 Diskussion:

In der Zusammenschau ist bei diesem Phasendiagramm, in dem SDS/Oktanollösungen mit Kochsalz versetzt wurden, zu bemerken, daß bei einer SDS-Konzentration von 5% lediglich die Phasen L_1 und L_α als Einphasengebiet erhalten werden konnten. Der Nachweis jedoch ist gelungen, daß elektrostatische Entschirmung durch Zusatz von Kochsalz die Bildung der L_3 -Phase mit reinem SDS, ohne Zusatz von CDS, ermöglicht. Beim System SDS-Hexanol-Kochsalz-Wasser-Glycerin sind bei 10% Salzzusatz L_3 -Phasen bekannt⁶.

4.4 Hochgequollene lamellare Phasen mit SDS, CDS, Oktanol, Wasser:

4.4.1 Phasendiagramme und Phasenvolumenschnitte:

Die lamellaren Phasen von Calciumdodecylsulfat, Heptanol⁷ und Oktanol⁸ können bis zu Lamellenabständen im Bereich der Wellenlängen des sichtbaren Lichtes verdünnt werden. Im einzelnen betragen die Bedingungen für die Existenz von „Schillerphasen“:

- $\frac{[Alkohol]}{[CDS]} = 1,25 - 1,5$, wobei:
 - blaue Schillerphase bei $[CDS] = 0,5 - 0,8\%$
 - grüne Schillerphase bei $[CDS] = 0,3 - 0,5\%$

Da diese Phasen mit SDS nicht beobachtet werden konnten, stellte sich die Frage, inwieweit Mischungen aus CDS und SDS dazu in der Lage sind. Um dies zu untersuchen, wurden lamellare Phasen hoher Oktanolkonzentration mit einer Gesamt-Tensidkonzentration von 2% mit bidestilliertem Wasser verdünnt. Die Proben wurden anschließend behandelt und untersucht wie in 3.2.1. beschrieben.

⁶ I. Alibert, C. Coulon, A.M. Bellocq, T. Gulik-Krzywicki, *Europhys. Lett.*, 39(5): 563-568, 1997

⁷ U. Hornfeck, *Dissertation*, Universität Bayreuth, 1998

⁸ U. Hornfeck, R. Hammel, G. Platz, *Langmuir* 15: 5232-5236, 1999

Folgende Abkürzungen sollen die Charakterisierung der Schillerphasen übersichtlich gestalten:

- C: colored phase (entspricht Schillerphase)
- b, g, y, r: blau, grün, gelb, rot.
- t: trüb
- w, ww: schwach, sehr schwach
- i, ii: stark, sehr stark

Beispiel: wgt bedeutet eine trübe, schwach grün schillernde Phase, iibg ist eine klare, sehr intensiv blaugrüne Phase.

4.4.1.1 Mischungsverhältnis CDS/SDS = 1,9/0,1:

Das Phasendiagramm in Abb. 4.15 wurde aus neun Verdünnungsreihen zu je 11 Proben erstellt. Als Tensid wurde ein Mischensid aus CDS und SDS im Verhältnis 1,9 zu 0,1 verwendet.

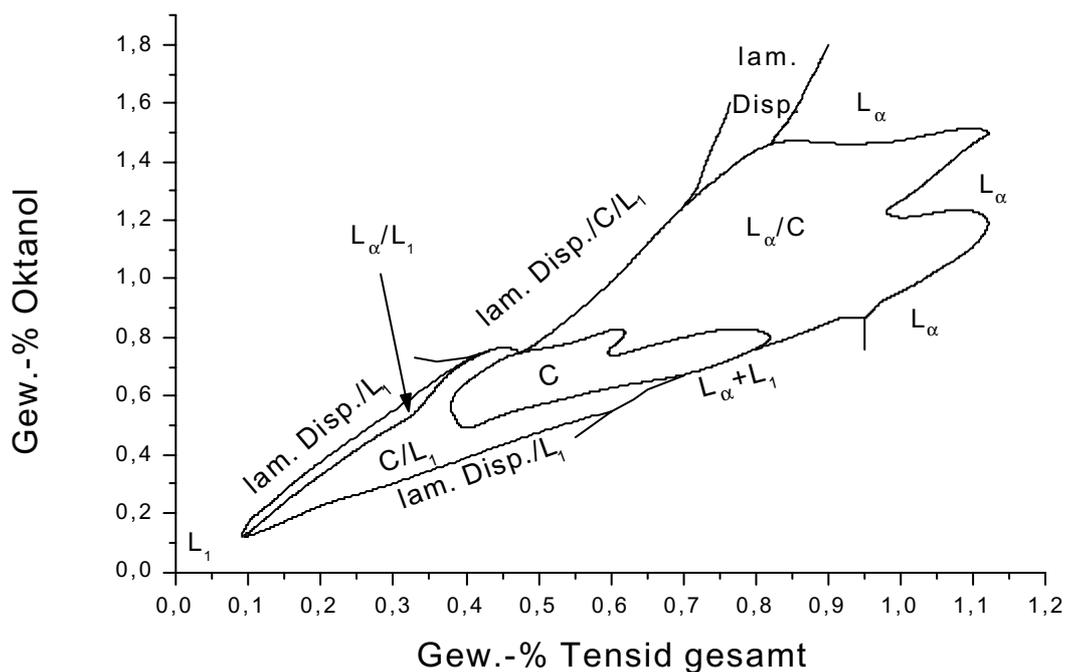


Abb. 4.15: CDS/SDS = 1,9/0,1. Phasenverhalten bei Verdünnung mit Wasser von Proben mit Oktanol/Tensid = 0,9 bis 2 (w/w).

Die Phasenvolumenschnitte Abb. 4.16 a-c verdeutlichen das typische Verhalten bei Verdünnung mit Wasser. Schillerphasen werden nur bei einem Oktanol-CDS-Verhältnis zwischen 0,95 und 1,6 erhalten. Bei Unterschreitung des Verhältnisses von 0,95 entsteht bei Verdünnung aus der L_{α} -Phase eine untere L_1 -Phase mit oben schwimmenden strömungsdoppelbrechenden Flöckchen (Abb. 4.16 a). Wenn Oktanol/Tensid über 1,6 steigt, koexistiert mit der L_1 -Phase eine klare, nichtschillernde L_{α} -Phase. Bei noch höherem Oktanolgehalt liegt bereits vor der Verdünnung eine lamellare Dispersion vor. Bei Verdünnung erscheint die Schillerphase nur noch als mittlere Phase (Abb. 4.16 c), bis sie schließlich gar nicht mehr bei der Verdünnung auftritt.

Die Schillerphasen treten einphasig zwischen ca. 0,4 bis 0,8% Tensid auf. Ihre Farbe ist bis ca. 0,5% Tensid grün, darüber blau. An den Rändern des Einphasengebietes ist das Schillern relativ schwach ausgeprägt; am intensivsten ist es in der Mitte (vgl. Abb. 4.16 b). Eine detaillierte Darstellung der Färbungen der Schillerphasen findet sich in Abb. 4.17.

Ein unerwartetes Ergebnis ist besonders hervorzuheben. Abb. 4.16 b verdeutlicht, daß die Verdünnung der lamellaren Phase zur Schillerphase stets über eine Phasentrennung verläuft. Eine schwach blaue Schillerphase bildet sich unterhalb der lamellaren Phase aus. Der Anteil der Schillerphase nimmt bei weiterer Verdünnung zu, bis sie ab etwa 0,55% Gesamt-Tensid einphasig vorliegt. Die Auftrennung dauert etwa zwei Tage. Diese Koexistenz lamellarer Phasen soll in weiteren Arbeiten durch Elementaranalyse erforscht werden.

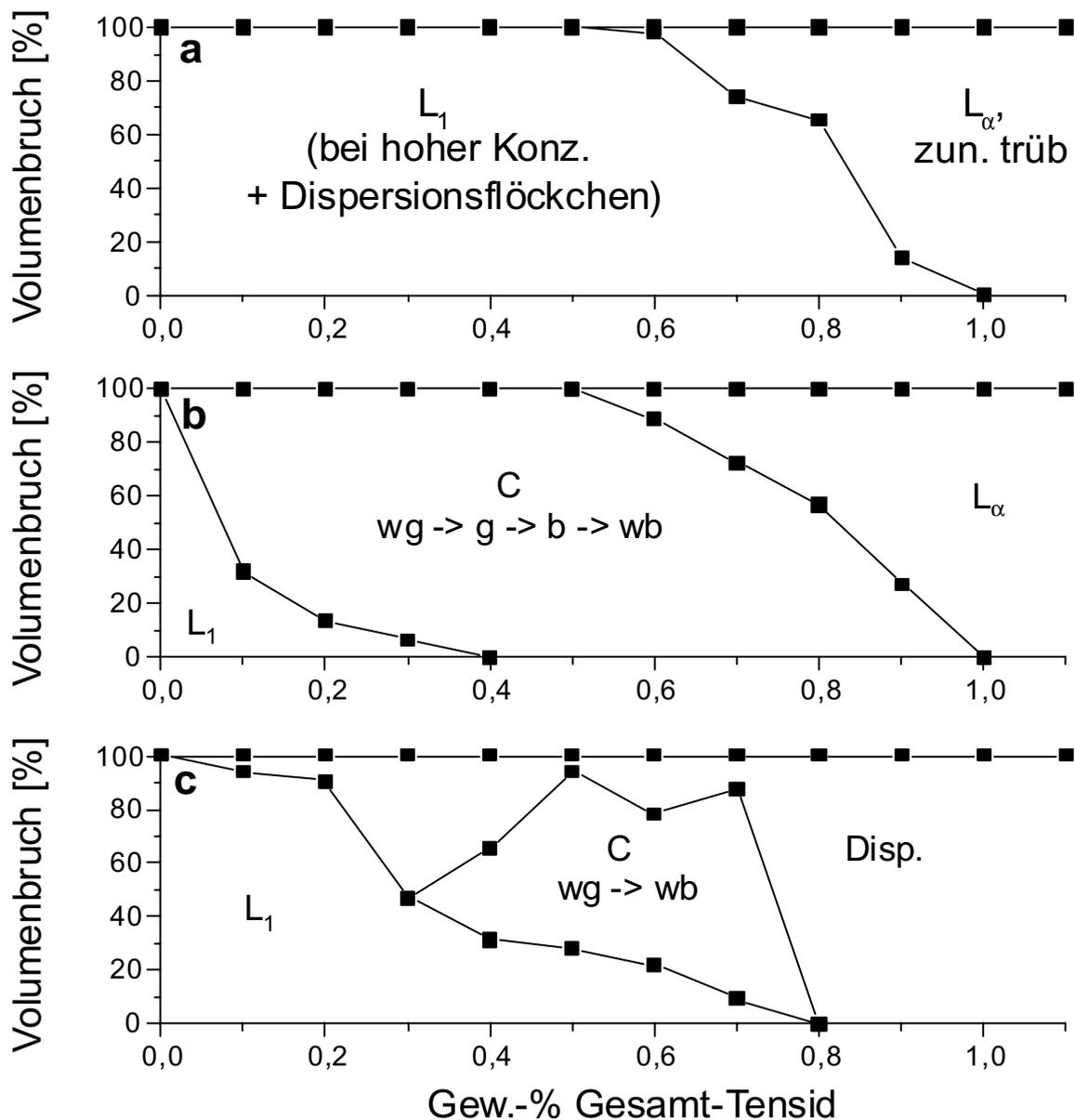


Abb. 4.16: Phasenvolumenschnitte dreier Verdünnungsreihen mit Wasser von Lösungen mit 1,9% CDS, 0,1% SDS und Oktanol:

- mit 1,83% Oktanol: Die L_1 -Phase geht ohne Ausbildung einer Schillerphase in die konzentriertere L_{α} -Phase über.
- mit 2,75% Oktanol: Die Schillerphase ist voll ausgebildet, ihre Dichte ist niedriger als die der L_1 - und höher als die der konzentrierteren L_{α} -Phase.
- mit 4,0% Oktanol: Die Schillerphase existiert nur mehr noch in einem Mehrphasengebiet, an die Stelle der konzentrierteren L_{α} -Phase tritt eine lamellare Dispersion.

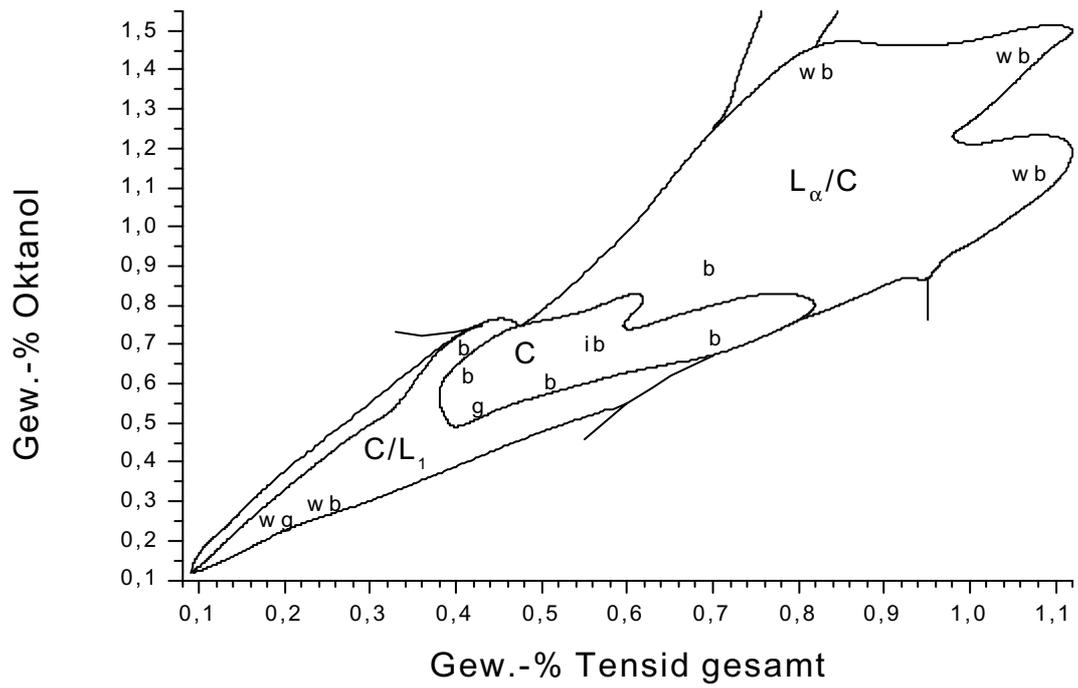


Abb. 4.17: Detailansicht der Gebiete mit Schillerphasen aus Abb. 4.15. Die Farben der Schillerphasen und die Intensität des Schillerns ist eingezeichnet.

4.4.1.2 Mischungsverhältnis CDS/SDS = 1,75/0,25:

Das Phasendiagramm in Abb. 4.18 entspricht in seinem Aufbau dem Diagramm 4.15, es wurde jedoch mit einem CDS/SDS-Mischtensid im Verhältnis 1,75/0,25 ermittelt. Dazu wurden sieben Verdünnungsreihen zu je elf Proben angefertigt.

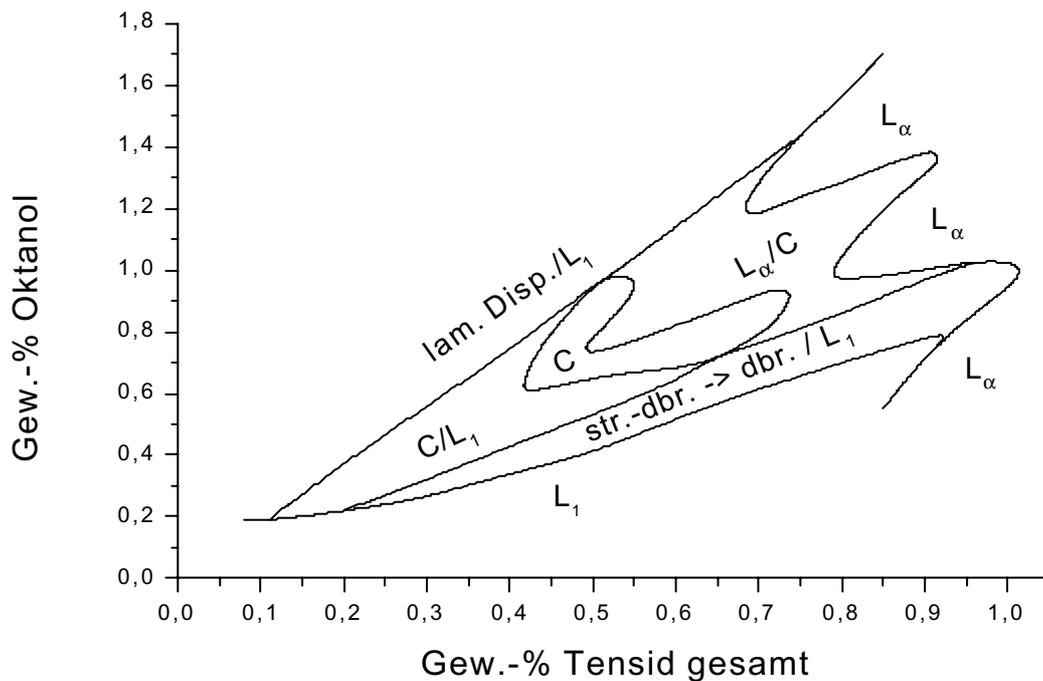


Abb. 4.18: CDS/SDS = 1,75/0,25. Phasenverhalten bei Verdünnung mit Wasser von Proben mit Oktanol/Tensid = 0,75 bis 2 (w/w). Abkürzungen: str.-dbr. = strömungsdoppelbrechend, dbr. = doppelbrechend.

Schillerphasen existieren hier bei einem Oktanol/Tensid-Verhältnis von ca. 1,1 bis 1,9. Sie sind im Vergleich zu den Verdünnungsreihen mit CDS/SDS=1,9/0,1 zu etwas höheren Oktanolgehalten verschoben. Die Phasenvolumenschnitte Abb. 4.19 a-c verdeutlichen das analoge Verhalten zu den Schnitten bei einem CDS/SDS-Verhältnis von 1,9/0,1. Allerdings entsteht bei CDS/SDS=1,75/0,25 aus der lamellaren Phase eine strömungsdoppelbrechende Phase mit schwach blauem Schimmer, wenn der Oktanolgehalt zur Bildung der Schillerphase nicht ausreicht (Abb. 4.19 a). Doppelbrechende Flocken wie in Abb. 4.16 a sind nicht zu erkennen. Aufgrund der Phasenlage ist hier eine Vesikeldispersion zu erwarten, die entsteht, wenn die lamellare Phase über ihr maximales

Quellungsvermögen hinaus verdünnt wird. Unter der Vesikeldispersion befindet sich die L_1 -Phase.

Die Mizellare Aggregation in der L_1 -Phase ist noch zu klären.

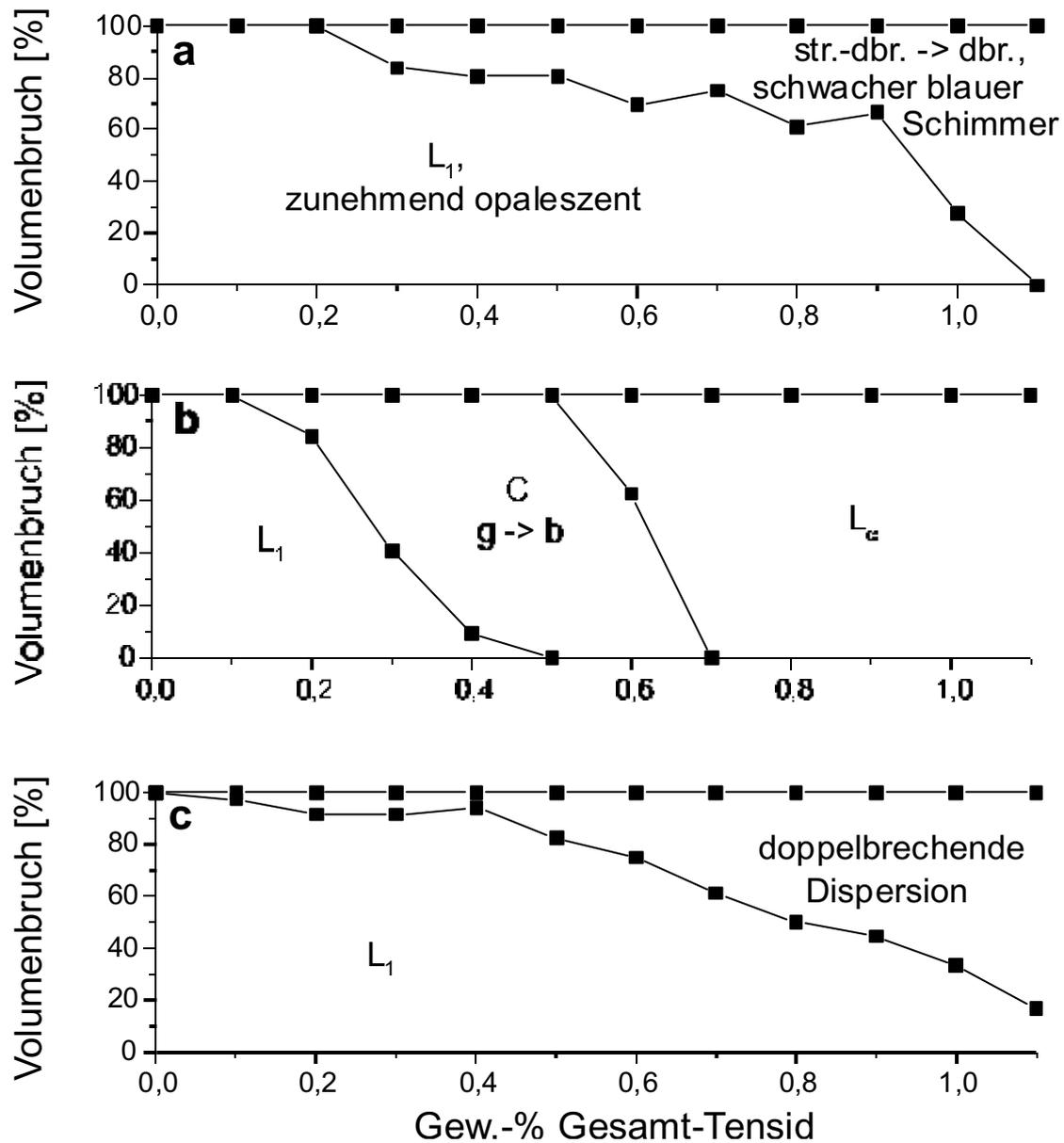


Abb. 4.19: Phasenvolumenschnitte dreier Verdünnungsreihen von Lösungen mit 1,75% CDS, 0,25% SDS und Oktanol (Abkürzungen: str.-dbr. = strömungsdoppelbrechend, dbr. = doppelbrechend):

- mit 2% Oktanol: Übergang von L_1 in eine zunächst strömungsdoppelbrechende, dann lamellare Phase.
- mit 3,5% Oktanol: Bildung der Schillerphase aus der L_1 - und Übergang in die nichtschillernde L_α -Phase.
- mit 4% Oktanol: Bildung einer lamellaren Dispersion anstelle der Schillerphase.

Es ist anzumerken, daß das Einphasengebiet der Schillerphase die Form eines zu hohen Konzentrationen hin offenen „V“ besitzt (s. Abb. 4.18 und 4.20). Daraus folgt, daß bei einem optimalen Oktanol/Tensid-Verhältnis von ca. 1,4 die Bildung der Schillerphase stark begünstigt ist und somit schon bei niedrigeren Konzentrationen erfolgen kann als an den Rändern des „erlaubten Bereiches“ der Schillerphase. Jedoch tritt bei diesem Cotensid/Tensid-Verhältnis auch der Übergang in das darauffolgende Phasengebiet bei niedrigeren Konzentrationen ein als an den Rändern des Bereiches. Die V-Form der einphasigen Schillerphase beginnt sich schon bei CDS/SDS=1,9/0,1 auszuprägen, ist dort jedoch noch schlecht zu erkennen (Abb. 4.17).

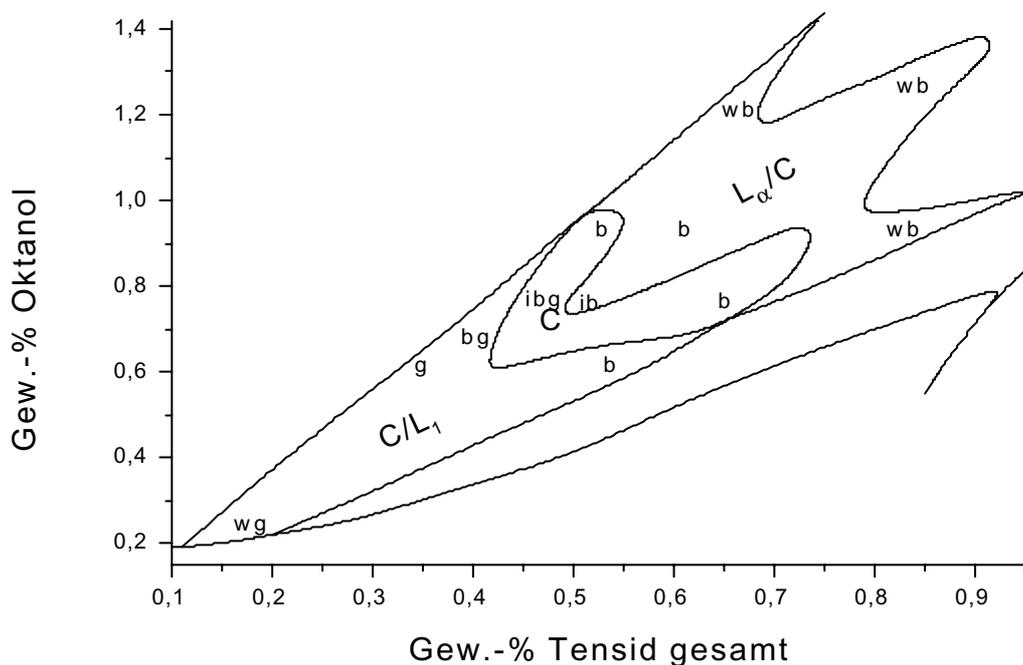


Abb. 4.20: Detailansicht der Gebiete mit Schillerphasen aus Abb. 4.18. Die Färbungen der Schillerphasen sind eingezeichnet.

Innerhalb des Einphasengebietes changiert die Färbung von blaugrün nach blau. Im Gegensatz zu blaugrünen (bg bis ibg) konnten rein grüne Schillerphasen (wgt bis wg) nur in Zweiphasigkeit mit L₁ beobachtet werden. Bei dem hier untersuchten CDS/SDS-Verhältnis von 1,75/0,25 findet man intensiv gefärbte Schillerphasen nicht mehr nur innerhalb des Schillerphasen-Einphasengebietes. Auch im Zweiphasengebiet innerhalb der „Öffnung des V“ entstehen intensiv blaue Schillerphasen.

4.4.1.3 Mischungsverhältnis CDS/SDS = 1,7/0,3:

Das Phasendiagramm für dieses Tensidmischungsverhältnis ist in Abb. 4.21 dargestellt. Es wurde aus neun Verdünnungsreihen zu je 11 Proben erstellt.

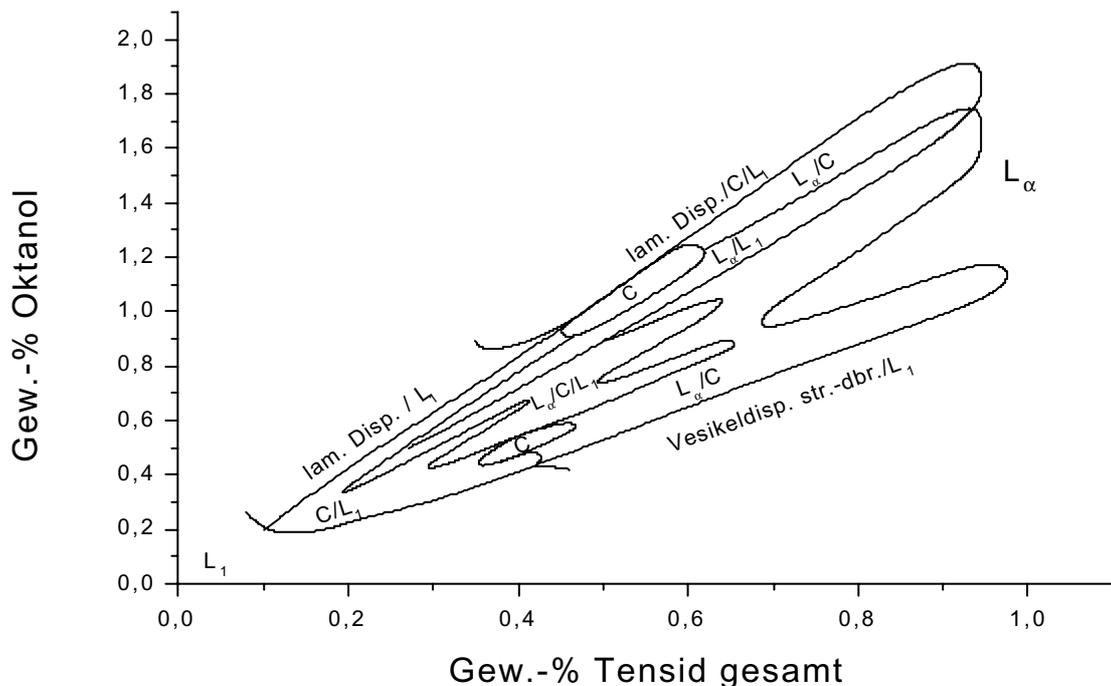


Abb. 4.21: CDS/SDS = 1,7/0,3. Phasenverhalten bei Verdünnung mit Wasser von Proben mit Oktanol/Tensid = 1 bis 2,5 (w/w). Abkürzung str.-dbr. = strömungsdoppelbrechend.

Im Vergleich zu Abb. 4.15 und 4.18 ist zu erkennen, daß sich das Einphasengebiet der Schillerphase bei diesem Tensid-Mischungsverhältnis zurückzieht. Von dem deutlichen „V“ der Abb. 4.18 bleiben nur noch zwei Schenkel übrig, die bei Oktanol/CDS-Verhältnissen von ca. 1,3 und 2,0 liegen. Der Übergang vom Zweiphasengebiet C/L_1 zum Zweiphasengebiet L_α/C erfolgt daher bei Oktanol/CDS-Verhältnissen von ca. 1,6 über das Dreiphasengebiet $L_\alpha/C/L_1$, nicht über das Einphasengebiet C (s. Phasenvolumenschnitt Abb. 4.22 b).

Ein weiterer, besonders herauszustellender Punkt ist, daß bei einem Oktanol/CDS-Verhältnis von 1,8 oberhalb von 0,25% Gesamt-Tensid überhaupt keine Schillerphase gebildet wird. Die Schillerphase geht sehr früh in eine konzentriertere lamellare Phase über, die weiterhin mit der L_1 -

Phase koexistiert. Es wird ein kontinuierlicher Übergang von der lamellaren zur Schillerphase beobachtet, allerdings nicht im Einphasengebiet (s. Abb. 4.22 c).

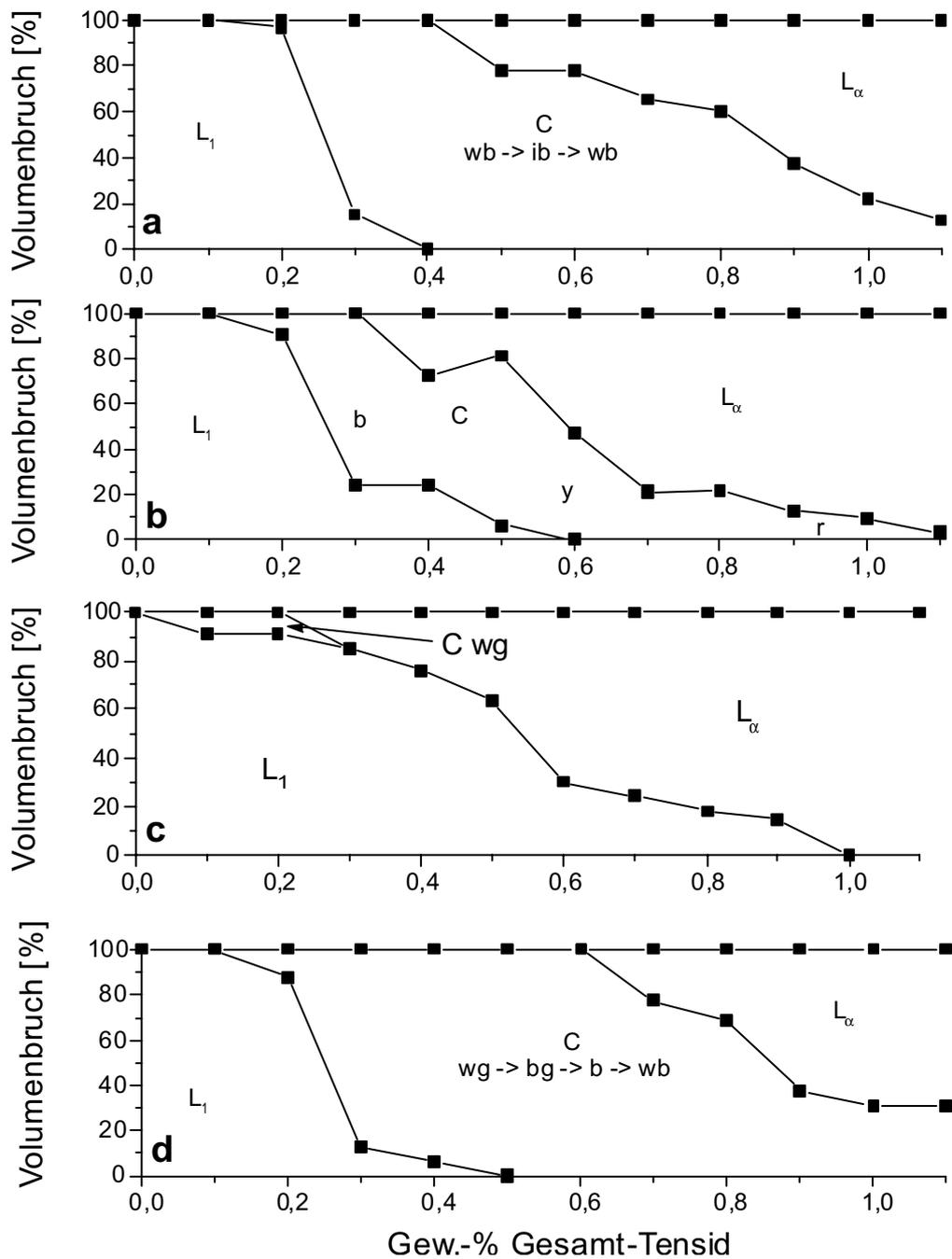


Abb. 4.22: Phasenvolumenschnitte dreier Verdünnungsreihen von Lösungen mit 1,7% CDS, 0,3% SDS und Oktanol:

- mit 2,5% Oktanol: Ausschließlich blaue Schillerphase mit Einphasengebiet bei niedrigem Oktanol/CDS-Verhältnis.
- mit 3,5% Oktanol: Gang durch das Zweiphasengebiet mit roter Schillerphase.
- mit 3,75% Oktanol: Die Schillerphase ist kaum ausgeprägt und geht kontinuierlich in die L_α -Phase über.
- mit 4% Oktanol: Gang durch das Einphasengebiet der Schillerphase bei hohem Oktanol/CDS-Verhältnis.

Die Natur der lamellaren (Vesikel-)Dispersionen ober- und unterhalb des Existenzbereiches der Schillerphase wurde bereits in den Kapiteln 4.4.1.1 und 4.4.1.2 besprochen.

Bei den hohen Verdünnungen sind kinetische Effekte zu berücksichtigen, da hier zwischen den Tensidlamellen die Wechselwirkungen nur noch schwach wirksam sind und dementsprechend die Einstellung eines thermodynamischen Gleichgewichts sehr lange dauern kann. Die Phasendiagramme repräsentieren die Phasenlage nach zweiwöchiger Standzeit.

Die Färbung der Schillerphasen ist in Abb. 4.23 notiert.

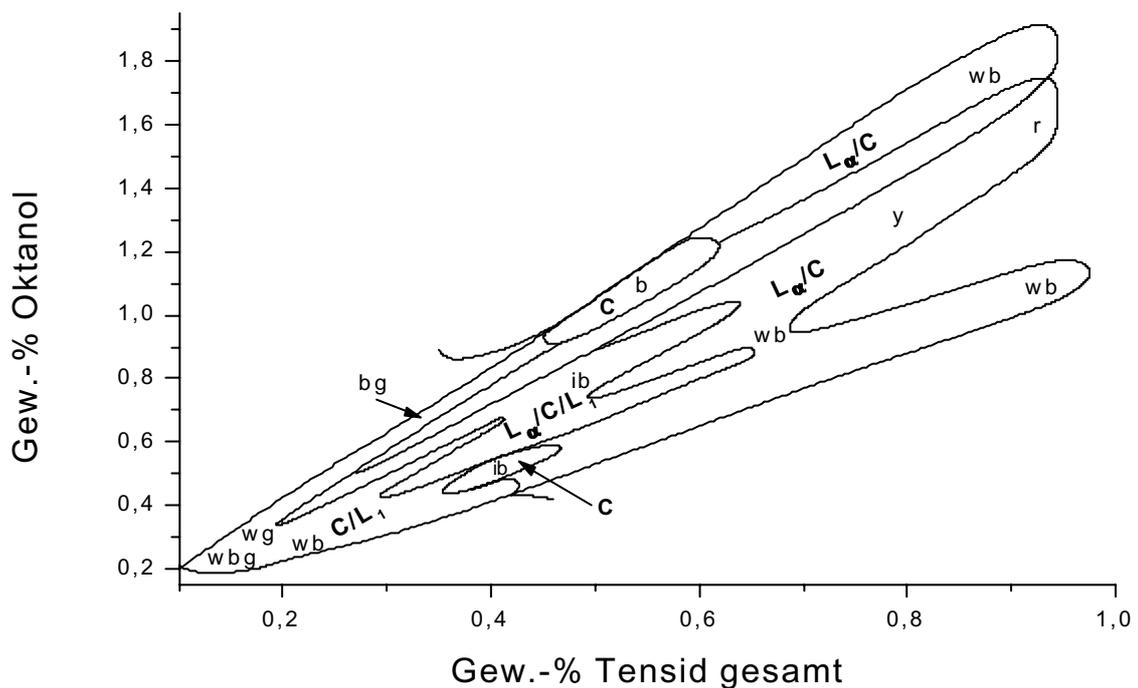


Abb. 4.23: Färbungen der mit CDS/SDS=1,7/0,3 erhaltenen Schillerphasen.

Hier ist als Ergebnis zu nennen, daß sich im hochverdünnten Bereich bei hohen Oktanol/CDS-Verhältnissen rein grüne Schillerphasen ausbilden, die aber nur neben der L_1 -Phase existieren. Bei niedrigen Oktanol/CDS-Verhältnissen entstehen blaue Phasen neben der L_1 -Phase. Die bei niedrigen Tensidkonzentrationen schwache Färbung intensiviert sich bei geringerer Verdünnung bis zu einem stark schillernden Blauton im Einphasengebiet der Schillerphase. Bei noch höher konzentrierten

Lösungen verblaßt dieser blaue Farbton allmählich und die Lösung geht über das Zweiphasengebiet in die ungefärbte L_{α} -Phase über (Abb. 4.22 a und d).

Besonders interessant ist, daß beim Oktanol/CDS-Verhältnis von 1,7 erstmals im CDS-System eine gelbe und rote Schillerphase gefunden wurden, allerdings nicht im Einphasengebiet (Abb. 4.22 b). Die Konzentrationsverhältnisse für das Vorliegen einer roten Schillerphase müssen noch mittels Elementaranalyse aufgeklärt werden. Das Ergebnis zeigt, daß es notwendig ist, bei den Verdünnungsschnitten noch weitere Bereiche zu untersuchen und engere CDS-Oktanol-Intervalle zu wählen. Außerdem ist der Einfluß kinetischer Effekte zu untersuchen.

Es ist interessant, daß die Schillerphase bei höheren Einwaagekonzentrationen zunehmend quillt, da die Existenz von gelben und roten Schillerphasen hohe Lamellenabstände impliziert. Das überschüssige Tensid muß demzufolge in der nichtschillernden L_{α} -Phase aufgefangen werden. Die koexistierende L_{α} -Phase ist ziemlich viskos und besitzt eine Fließgrenze. Diese Beobachtung weist auf ihren geringeren Quellungsgrad hin.

4.4.1.4 Mischungsverhältnisse CDS/SDS = 1,65/0,35 bzw. 1,6/0,4:

Bei dem CDS/SDS-Verhältnis von 1,65/0,35 ist zunächst zu beobachten, daß die Schillerphase nicht mehr einphasig existiert (Abb. 4.24 a). Bei CDS/SDS=1,6/0,4 treten überhaupt keine Schillerphasen mehr auf (Abb. 4.24 b).

Aus Abb. 4.24 a geht hervor, daß sich bei CDS/SDS=1,65/0,35 das Zweiphasengebiet L_{α}/L_1 im Vergleich zu CDS/SDS=1,7/0,3 stark verbreitert. Der Schenkel des Schillerphasen-, „V“ bei hohen Oktanolkonzentrationen existiert überhaupt nicht mehr, es schließt sich stattdessen an das Zweiphasengebiet L_{α}/L_1 direkt der Bereich lamellarer Dispersionen an. Unterhalb dieses Zweiphasengebietes koexistiert eine äußerst schwach blaugrün schillernde Phase (wwbg) mit L_1 . Darunter schließen sich strömungsdoppelbrechende Vesikeldispersionen an, wie bereits diskutiert.

Ein Phänomen ist allerdings herauszustellen: Bei einem Oktanol/Tensid-Verhältnis von 1,75 wird gefunden, daß bei einer Tensidkonzentration von 0,2% eine obere und eine untere lamellare Phase mit einer L_1 -Phase koexistieren (vgl. Phasenvolumenschnitt Abb. 4.25). Diese Beobachtung regt eine eingehendere Untersuchung an.

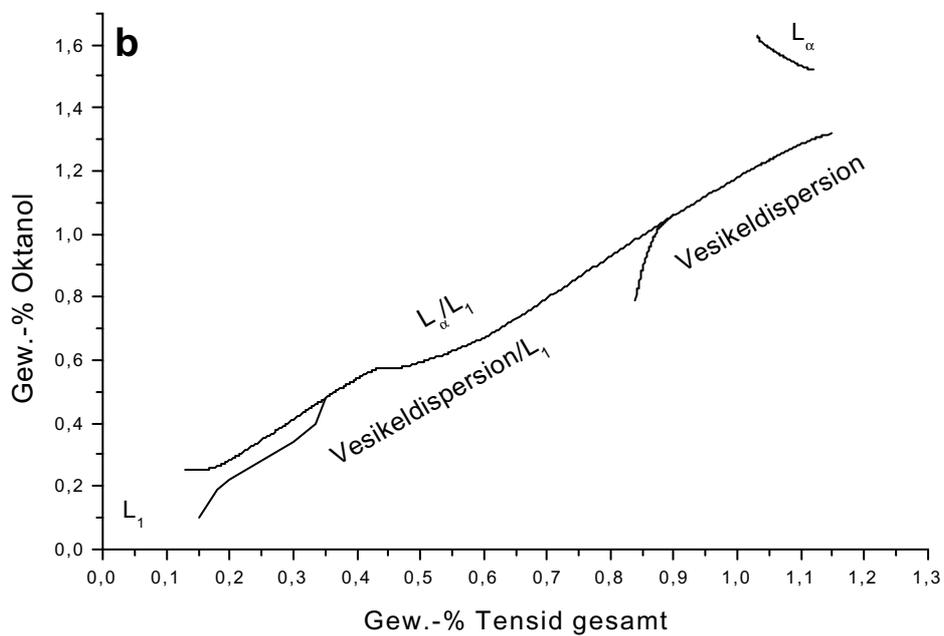
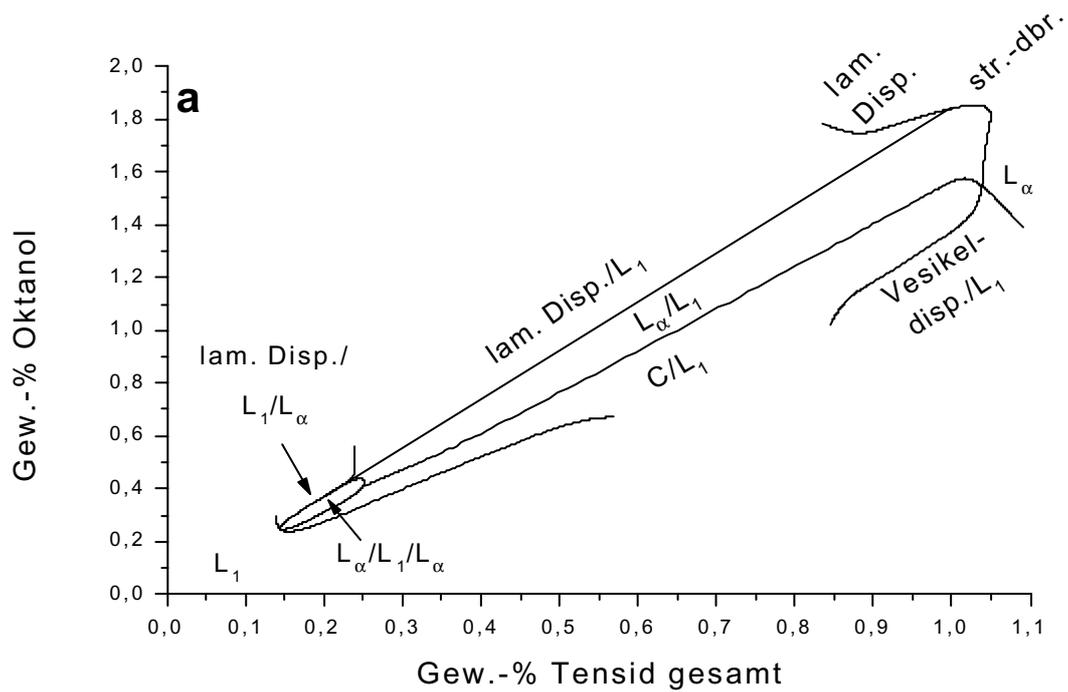


Abb. 4.24: Phasendiagramme eines Mischensids aus a) CDS/SDS = 1,65/0,35 und b) CDS/SDS = 1,6/0,4 mit Octanol im hochverdünnten Bereich. Abkürzung str.-dbr. = strömungsdoppelbrechend.

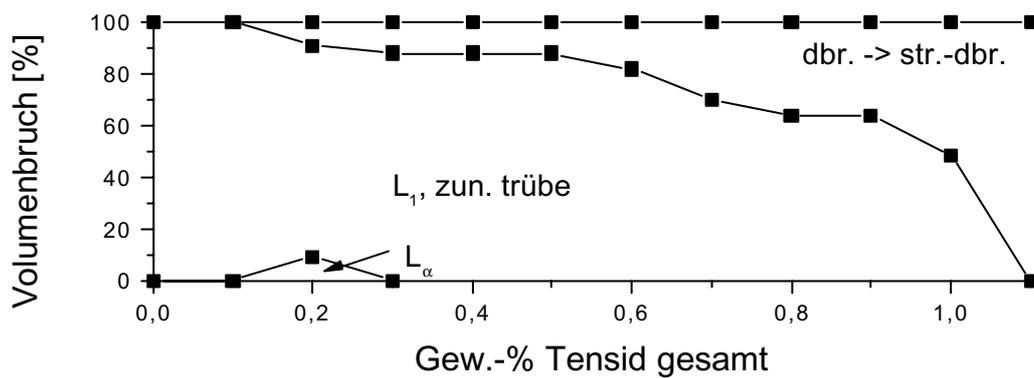


Abb. 4.25: Phasenvolumenschnitt einer Verdünnungsreihe einer Lösung mit 1,65% CDS, 0,35% SDS und 3,5% Oktanol: Man beachte die zwei koexistierenden La-Phasen bei 0,2% Gesamt-Tensid.

Noch weiter geht der Prozeß des Zurückziehens der lamellaren Phase bei CDS/SDS=1,6/0,4. Hier schließt sich an das Zweiphasengebiet L_{α}/L_1 unten direkt der Bereich der Vesikelphasen an, ohne daß zuvor Schillerphasen beobachtet werden. Zu höherem Oktanolgehalt hin wurden deshalb keine weiteren Untersuchungen mehr angestellt.

4.4.2 Diskussion:

Zur Übersicht ist die Lage der Schiller-Einphasengebiete für alle untersuchten CDS/SDS-Verhältnisse in Abb. 4.28 zusammengestellt.

Ein wesentliches neues Ergebnis bei der Untersuchung von Schillerphasen ist die Tatsache, daß sich die Schillerphasen im System mit CDS aus konzentrierteren lamellaren Phasen nur durch eine Phasentrennung bilden. Die Koexistenz von unterer Schillerphase neben einer oberen lamellaren Phase mit geringeren Lamellenabständen wurde stets experimentell nachgewiesen. Die Auftrennung in zwei lamellare Phasen zeigt, daß die Abstoßungsenergie zwischen den Lamellen als Funktion des Abstandes mindestens zwei Wendepunkte enthalten muß. Dieses Phänomen soll durch weitere Messungen näher erforscht werden.

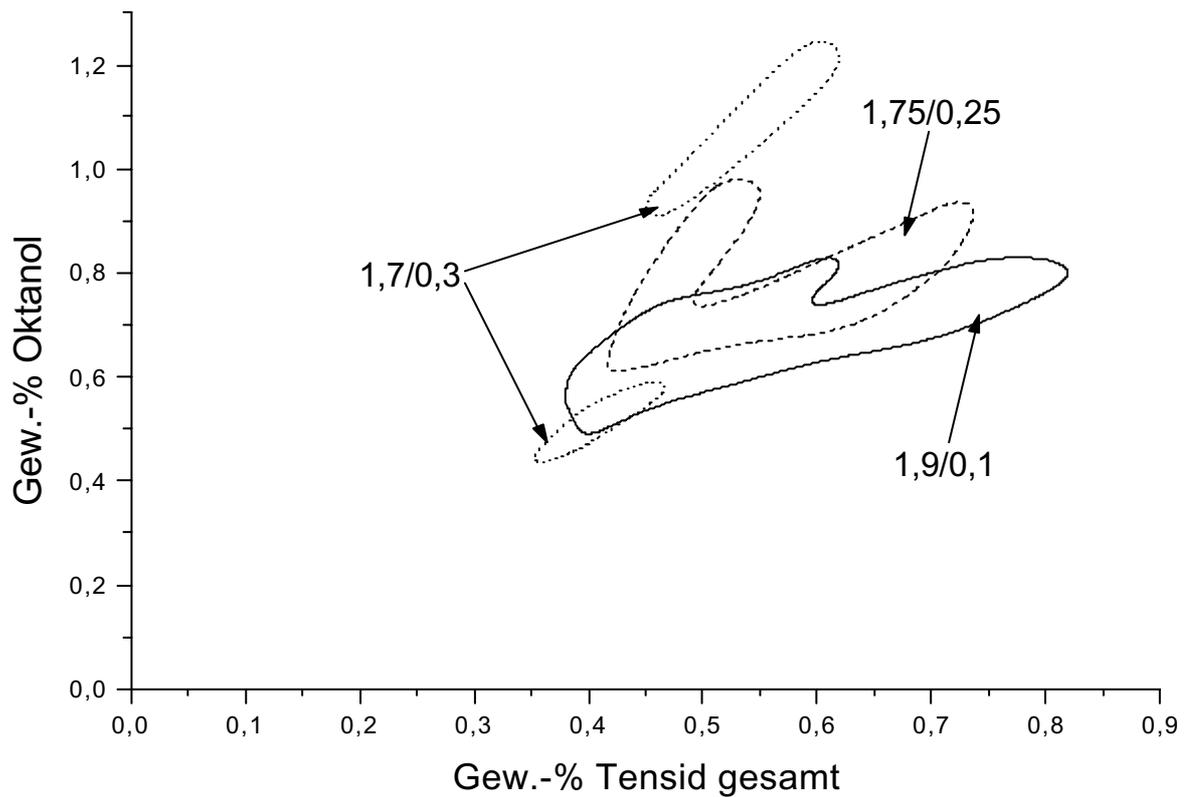


Abb. 4.26: Ausdehnung der Schiller-Einphasengebiete in Abhängigkeit des CDS/SDS-Verhältnisses.

4.5 Rheologische Messungen:

4.5.1 Ergebnisse:

Es wurden an den lamellaren Phasen mit Gesamt-Tensidgehalten von 2 und 5 Gewichtsprozent rheologische Messungen durchgeführt. Dabei wurden die Oktanolkonzentrationen so gewählt, daß eine möglichst wassertransparente lamellare Phase erhalten wurde. Die Konzentrationsverhältnisse in den vermessenen Proben zeigt Abb. 4.27 in graphischer Form. Bei 5% Gesamt-Tensid konnte nicht bis zur CDS-Seite des Diagramms gemessen werden, weil dort keine lamellare Phase mehr existiert.

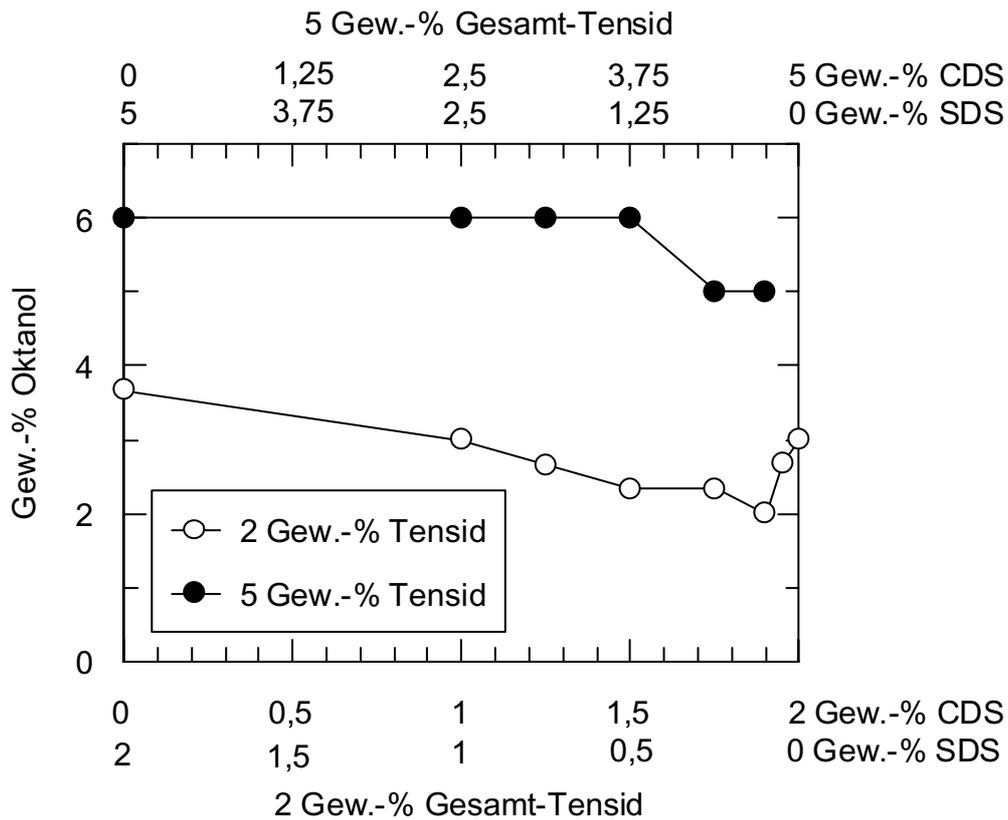


Abb. 4.27: Zusammensetzung der für die rheologischen Messungen eingesetzten Proben. Hohle Kreise bezeichnen 2 Gew.-% Gesamt-Tensid, gefüllte Kreise 5 Gew.-% Gesamt-Tensid.

Die lamellaren Phasen zeigen Fließgrenzen. Dispergierte Luftblasen bleiben in den Lösungen stehen, solange die von ihnen ausgehende Schubspannung kleiner als die Fließgrenze ist. Exemplarisch sind in Abb. 4.28 die Meßwerte einer Fließgrenzenbestimmung aufgetragen. Es ist herauszustellen, daß man bei Fließgrenzenbestimmungen nicht wie in der einfachen Theorie erwartet, ein scharfen Knick, sondern einen Übergangsbereich zwischen kaum nachweisbarem Kriechen und viskosem Fließen erhält. Die gezeichnete lineare Regression in Abb. 4.28 ergibt deshalb einen Wert an der oberen Intervallgrenze. Die Bestimmung einer unteren Intervallgrenze kann durch Gleiten des Materials am Rotor verfälscht werden.

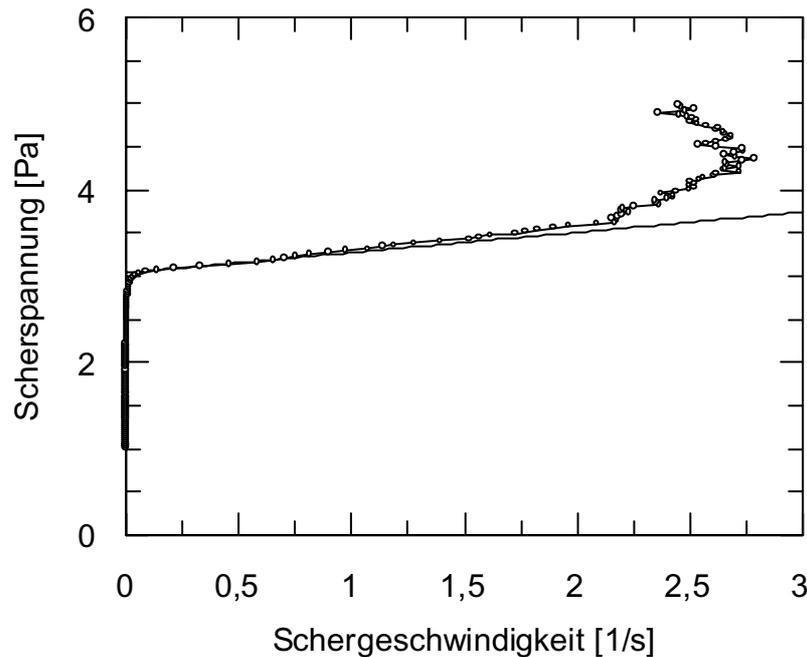


Abb. 4.28: Fließgrenzenbestimmung am Beispiel der lamellaren Phase mit 4,75% CDS, 0,25% SDS und 5% Oktanol. Die hohlen Kreise zeigen die Meßpunkte, die durchgezogene Linie ist die Regressionsgerade über den linearen Bereich, deren y-Abschnitt die Fließgrenze darstellt. Sie beträgt 3,0 Pa. Die Uneindeutigkeit des Graphen bei hohen Schergeschwindigkeiten ist apparaturbedingt: Das Gerät gibt die Scherspannung vor und mißt die Schergeschwindigkeit.

Die Ergebnisse aller Fließgrenzenbestimmungen sind in Abb. 4.29 zusammengefaßt. Bei 5% Gesamt-Tensid zeigt das SDS-System eine ausgeprägte Fließgrenze von ca. 35 Pa. Beim Gang zu höheren CDS-Anteilen wird festgestellt, daß die Fließgrenzen nahezu linear absinken und in guter Anpassung proportional zum SDS-Gehalt sind.

Bei 2% Gesamt-Tensid wird deutlich, daß weder das reine CDS- noch das reine SDS-System eine meßbare Fließgrenze besitzen. Man erkennt allerdings deutlich, wie bereits geringe Anteile von SDS beim CDS-System eine Fließgrenze erzeugen. Die höchste Fließgrenze wurde bei einem CDS-Anteil von 62,5% gefunden, nämlich 4,3 Pa. Bei weiterer SDS-Zugabe fallen die Fließgrenzen wieder monoton auf 0 ab. Zudem ist hervorzuheben, daß die gemessenen Fließgrenzen bei 5% Gesamt-Tensid um ca. eine Größenordnung höher liegen als die bei 2%.

Um das Skalierungsverhalten der Fließgrenzen zu ermitteln, sind Messungen bei weiteren Konzentrationen erforderlich.

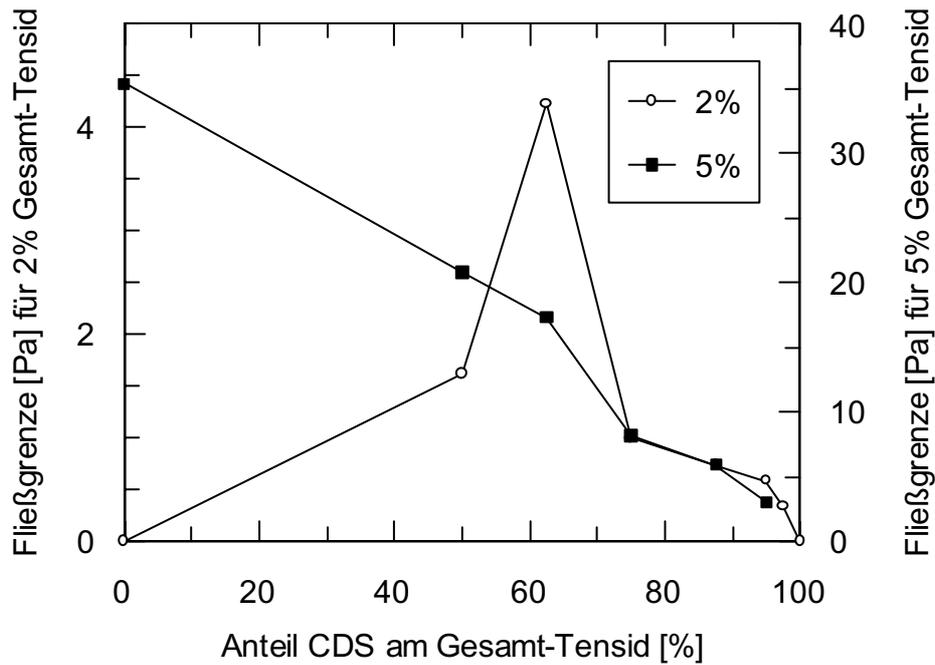


Abb. 4.29: Ergebnisse der Fließgrenzenabschätzung für lamellare Phasen mit 2 bzw. 5% Gesamt-Tensid. Die Fließgrenzen in Pa sind gegen den CDS-Anteil am Gesamt-Tensid aufgetragen. Hohle Kreise symbolisieren 2%, gefüllte Quadrate 5% Gesamt-Tensid.

Oszillierende rheologische Messungen wurden zwischen 0,01 und 10 Hertz durchgeführt. Erhalten wurden Werte für den Speichermodul G' , den Verlustmodul G'' sowie für den Betrag der komplexen Viskosität η^* . Diese geht durch Koeffizientenvergleich aus Gleichung 3.12 und dem Ausdruck $p_{21} = \eta^* \cdot \dot{\gamma}$ hervor. Es folgt:

$$|\eta^*| = \frac{|G^*|}{\omega} = \sqrt{\frac{G'^2 + G''^2}{\omega^2}} = \frac{|p_{21}|}{|\dot{\gamma}|} \quad \text{Gl. 4.4}$$

Die Symbole sind in Kap. 3.2.3 definiert.

Bei 2% Gesamt-Tensid wurde festgestellt, daß bei den Systemen mit Fließgrenze G' und G'' weitgehend unabhängig von der Frequenz sind (vgl. Abb. 4.30 b). Nur bei hohem CDS-Gehalt kann man noch ein sehr schwaches Ansteigen mit der Frequenz erkennen (vgl. Abb. 4.30 c). Bei den Systemen ohne Fließgrenze nehmen G' und G'' bei niedrigerer Frequenz stetig ab. Es wird jedoch kein MAXWELL-Verhalten beobachtet. Nur in Abb. 4.30 d ist ein solches Verhalten schwach angedeutet.

Die Kreisfrequenz ω , bei der sich die Graphen von G' und G'' schneiden, kann als reziproke „mittlere Strukturrelaxationszeit“ definiert werden, da das Verhalten der lamellaren Systeme nicht mit einem Modell mit nur einer Strukturrelaxationszeit erklärt werden kann. Das heißt, es liegt weder ein reines MAXWELL- noch ein reines BINGHAM-Verhalten vor. Bei den Systemen ohne Fließgrenze kann τ nachgewiesen werden. Beim CDS-System ist τ am kürzesten. Das reine SDS-System erlaubt nur noch eine Abschätzung. $1/\tau$ liegt hier bei Frequenzen unterhalb des gemessenen Bereiches. In den Systemen mit Fließgrenze kann keine Strukturrelaxationszeit beobachtet werden, weil dort stets $G' > G''$ gilt und deshalb kein Schnittpunkt erhalten wird.

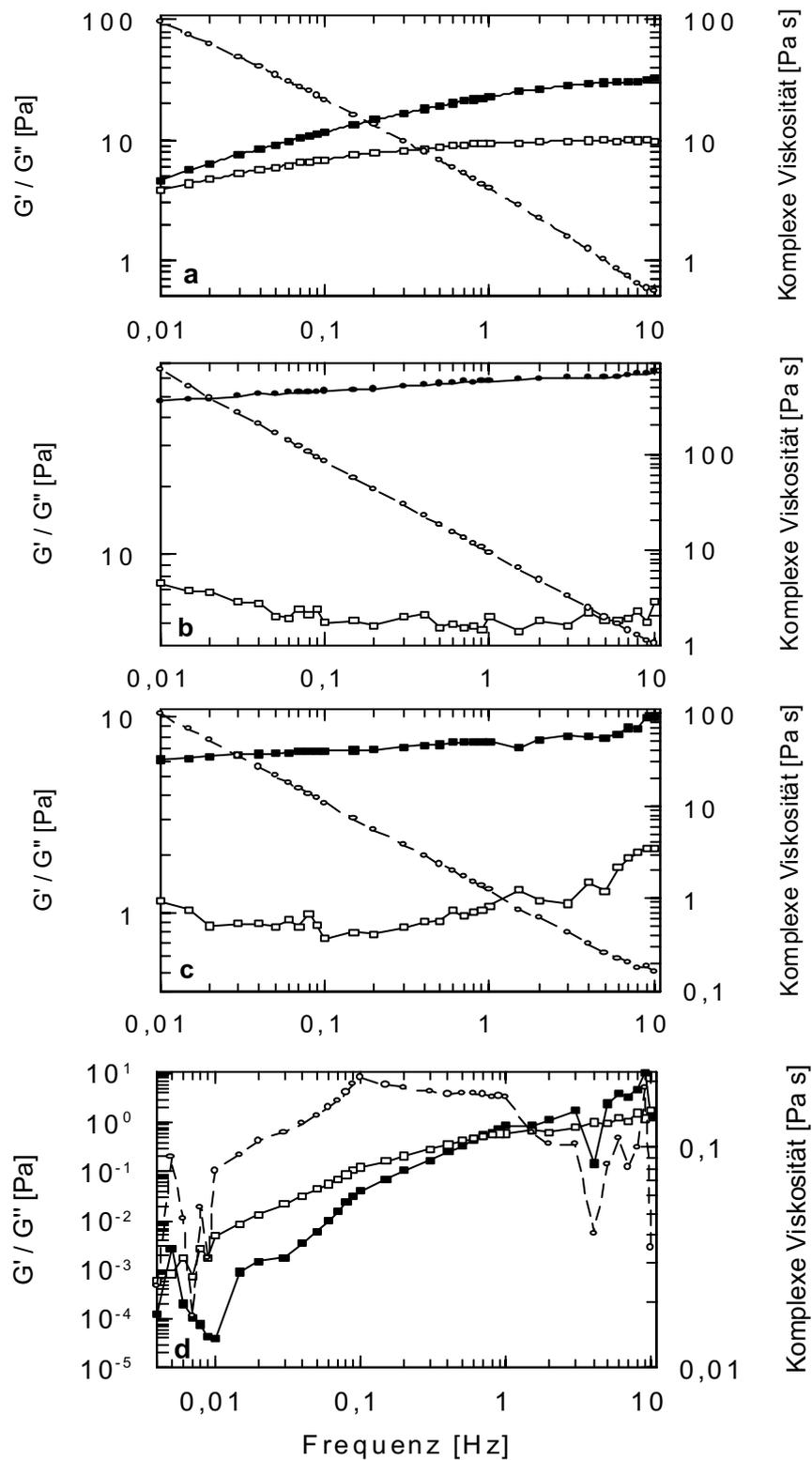


Abb. 4.30: Oszillations-Rheogramme für 2% Gesamt-Tensid. Hohle Kreise bezeichnen die komplexe Viskosität, gefüllte Quadrate den Speichermodul G' , hohle Quadrate den Verlustmodul G'' . a) bei 0,00% CDS, 2,00% SDS, 3,67% Oktanol, b) bei 1,25% CDS, 0,75% SDS, 2,67% Oktanol c) bei 1,90% CDS, 0,10% SDS, 2,00% Oktanol, d) bei 2,00% CDS, 0,00% SDS, 3,00% Oktanol.

Die bei den einzelnen Proben erhaltenen Meßwerte für G' , G'' und η^* sind in Abb. 4.31 für 0,1 Hz (a) und 1 Hz (b) zusammengestellt.

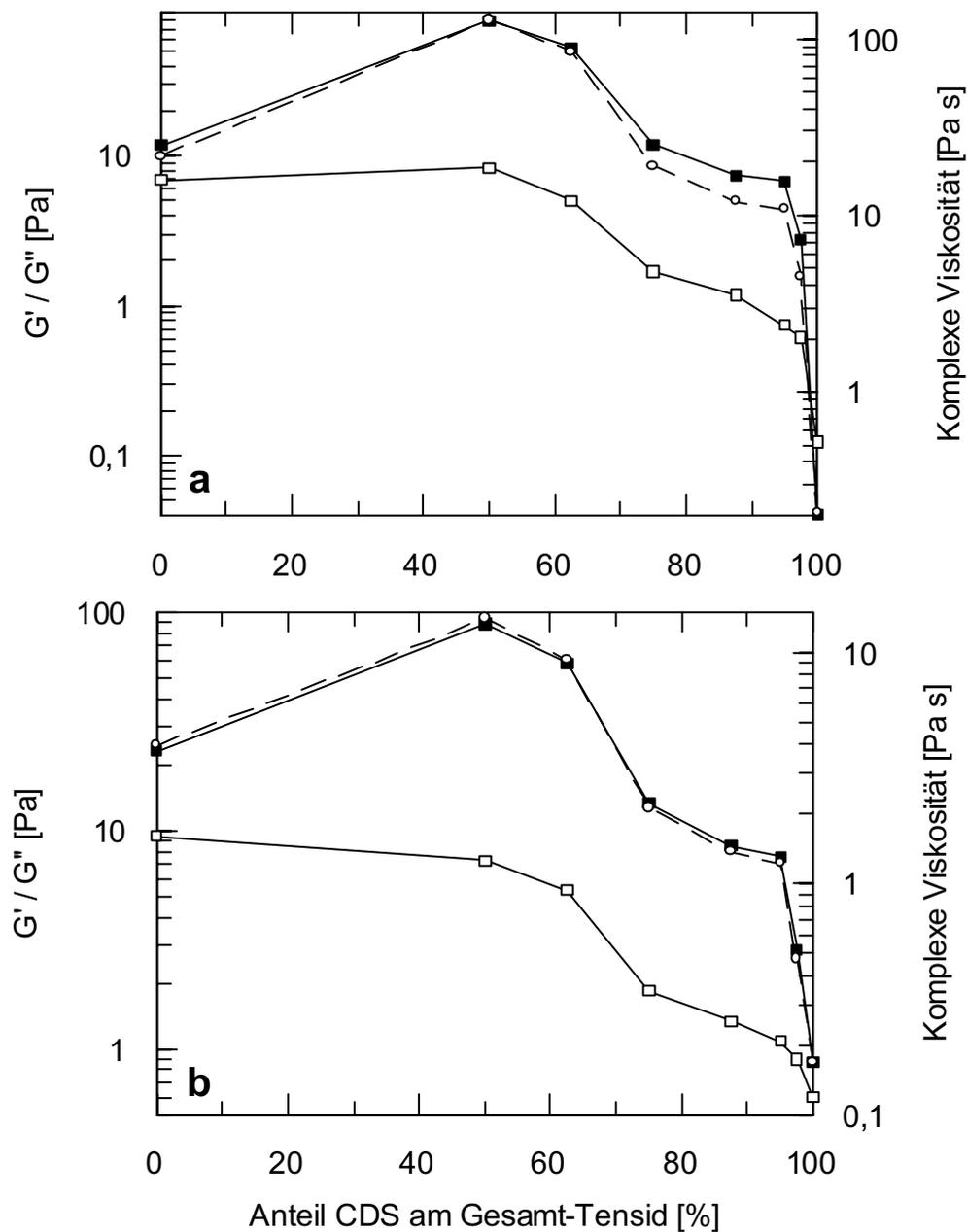


Abb. 4.31: Auftragung der komplexen Viskosität (hohle Kreise), des Speichermoduls (gefüllte Quadrate) und des Verlustmoduls (hohle Quadrate) gegen den Anteil von CDS am Gesamt-Tensid bei 2% Tensidgehalt a) bei 0,1 Hz, b) bei 1 Hz.

Es ist zu beobachten daß der Speichermodul durchgehend höher ist als der Verlustmodul, d.h. es überwiegt das elastische gegenüber dem viskosen Verhalten bei den untersuchten Frequenzen. Jedoch ist sowohl bei 0,1 als auch bei 1 Hz festzustellen, daß G' in der Mitte des Diagramms um ca.

eine Größenordnung höher liegt als G'' , hingegen an den Rändern, also bei der lediglich SDS- bzw. CDS-haltigen Lösung, bei einem ähnlichen Wert wie G' . Es ist ferner besonders herauszustellen, daß G' , G'' und η bei alleinigem Vorliegen von CDS als Cotensid eine Größenordnung tiefer liegen als bei alleinigem Vorhandensein von SDS. Im Vergleich mit den Meßwerten für SDS/CDS=50/50 liegen die Werte für G' und η^* gar um zwei Größenordnungen tiefer. Es ist somit festzuhalten, daß CDS-Lamellen eine weit weniger rigide Struktur besitzen als SDS-Lamellen. Außerdem gibt es ein optimales Verhältnis von CDS zu SDS von etwa 1:1, bei dem maximale Werte für G' erhalten werden. Dort liegen besonders steife Lamellen vor. Für G'' ist dieses Maximum nur noch schwach bei 0,1 Hz ausgeprägt und bei 1 Hz bereits verschwunden. Hervorzuheben ist noch die Tatsache, daß bereits geringe Mengen von SDS ausreichen, um das CDS-System zu versteifen. Dies ist bereits bei CDS/SDS=0,95/0,05 der Fall. G' steigt in diesem Bereich exponentiell mit dem SDS-Gehalt.

Bei 5% Gesamt-Tensid konnte bei allen Proben festgestellt werden, daß G' und G'' frequenzunabhängig sind. Charakteristische Rheogramme für 5% Gesamt-Tensid sind in Abb. 4.32 gezeigt.

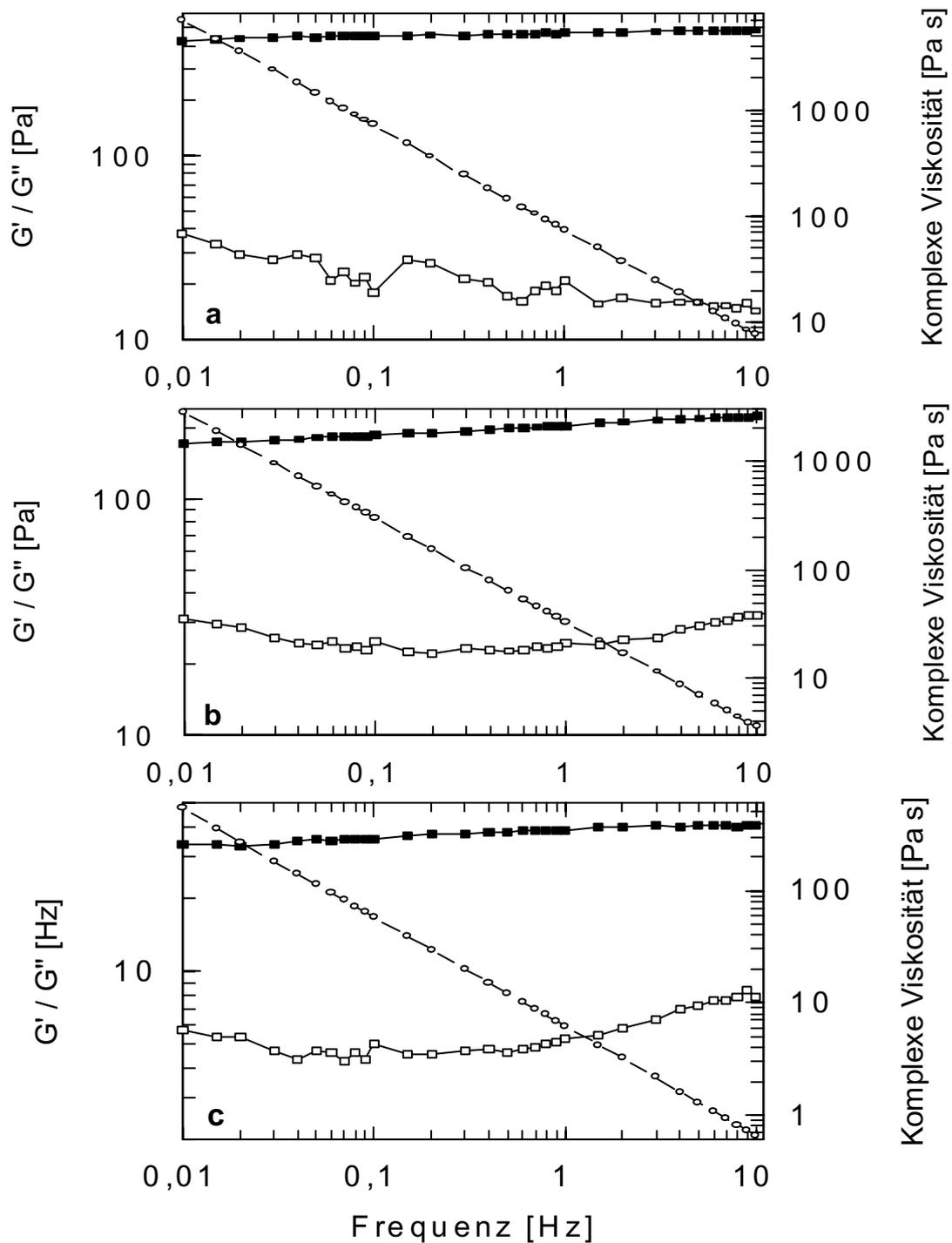


Abb. 4.32: Oszillations-Rheogramme für 5% Gesamt-Tensid. Hohle Kreise bezeichnen die komplexe Viskosität, gefüllte Quadrate den Speichermodul G' , hohle Quadrate den Verlustmodul G'' . a) bei 0,00% CDS, 5,00% SDS, 6,00% Oktanol, b) bei 3,125% CDS, 1,875% SDS, 6,00% Oktanol c) bei 4,75% CDS, 0,25% SDS, 5,00% Oktanol.

Eine Zusammenschau der bei 0,1 und 1 Hz erhaltenen Werte für G' , G'' und η^* findet sich in Abb. 4.33.

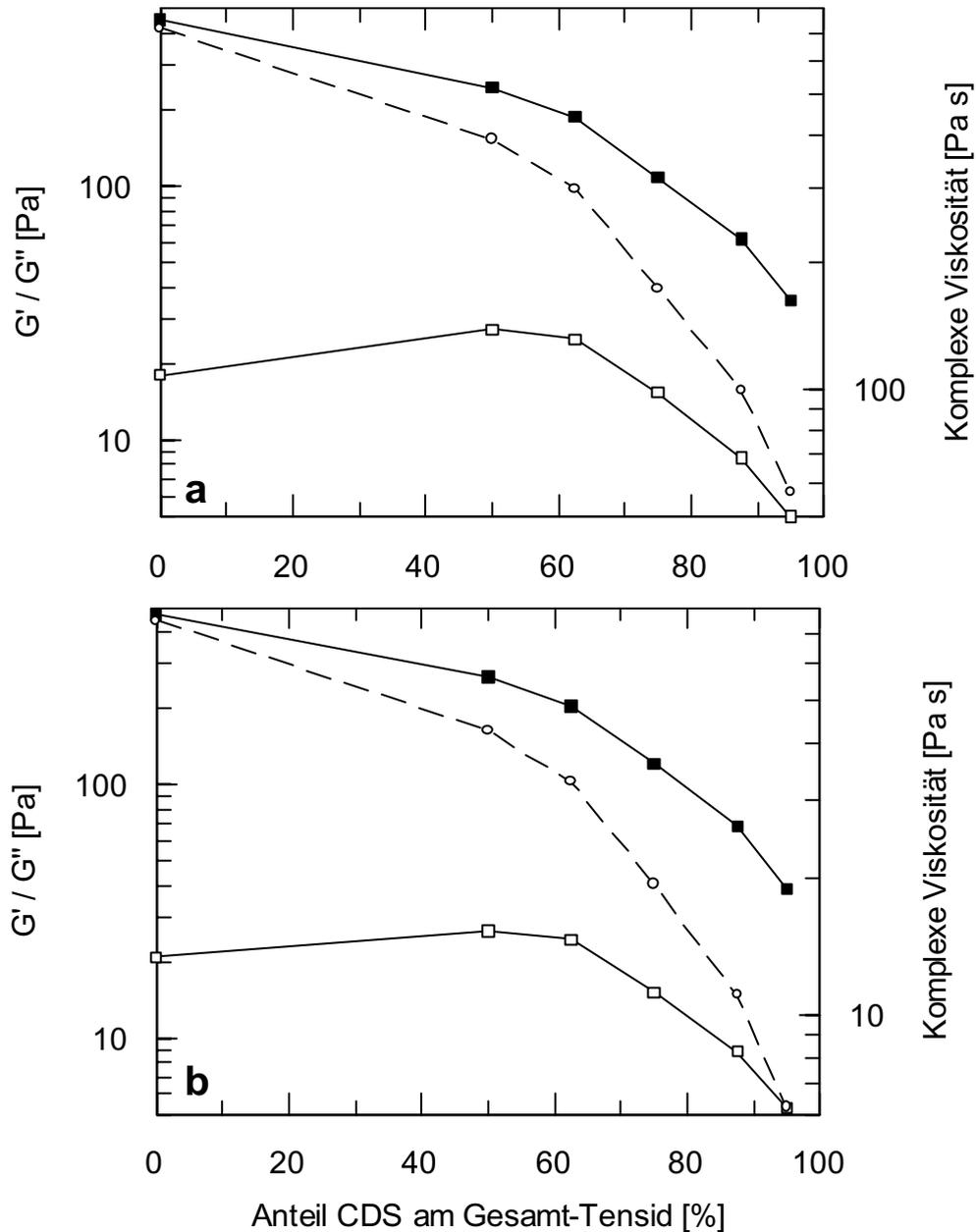


Abb. 4.33: Einfach logarithmische Auftragung der komplexen Viskosität (hohle Kreise), des Speichermoduls (gefüllte Quadrate) und des Verlustmoduls (hohle Quadrate) gegen den Anteil von CDS am Gesamt-Tensid bei 5% Tensidgehalt a) bei 0,1 Hz, b) bei 1 Hz.

Auch bei 5% Tensidgehalt ist wieder ein starkes Abfallen von η^* , G' und G'' zur CDS-Seite des Diagramms um ca. eine Größenordnung zu beobachten. Allerdings unterscheidet sich das Verhalten des 5%-Systems deutlich von dem des 2%-Systems.

Der elastische Modul G' ist beim 5%-System etwa eine Zehnerpotenz größer als beim 2%-System. Beim viskosen Modul G'' ist der Unterschied nicht so stark ausgeprägt. G' zeigt kein Maximum als

Funktion des CDS/SDS-Verhältnisses, sondern fällt linear mit steigendem CDS-Anteil (s. Abb. 4.34 a und b). In guter Näherung ist G' sogar proportional zum SDS-Anteil. Bei G'' findet man bei CDS/SDS=1/1 ein schwach ausgeprägtes Maximum.

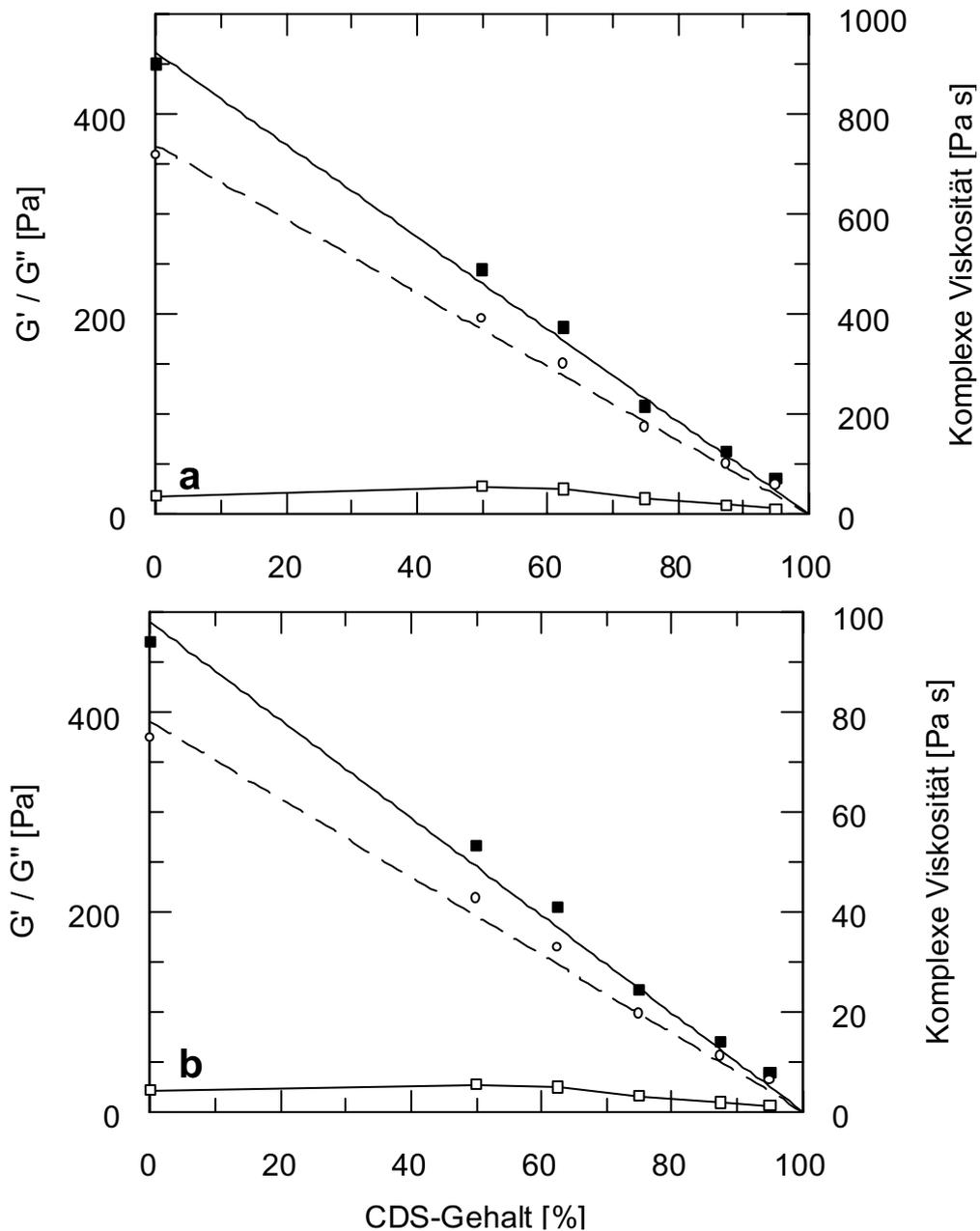


Abb. 4.34: Lineare Auftragung der komplexen Viskosität (hohle Kreise), des Speichermoduls (gefüllte Quadrate) und des Verlustmoduls (hohle Quadrate) gegen den Anteil von CDS am Gesamt-Tensid bei 5% Tensidgehalt a) bei 0,1 Hz, b) bei 1 Hz. Über die komplexe Viskosität (gestrichelte Gerade) und den Speichermodul (durchgezogene Linie) wurden lineare Regressionen durchgeführt.

Es findet auf der CDS-Seite keine Annäherung von G' an G'' statt. Die elastische Komponente des rheologischen Verhaltens ist somit im 5%-Tensid-System weitaus stärker ausgeprägt.

4.5.2 Diskussion:

Bei Systemen mit einer Fließgrenze ist zwar die Konstanz von G' zu erwarten. Das viskose Modul des BINGHAM-Modells sollte jedoch in der doppelt logarithmischen Auftragung linear mit der Frequenz steigen. Tatsächlich werden aber nahezu frequenzunabhängige Werte von G'' gefunden. Dies gilt auch für zahlreiche andere Systeme mit Fließgrenzen⁹. Die charakteristische Abweichung vom Verhalten eines idealen BINGHAM-Elementes weist auf die bekannte Tatsache hin, daß die viskosen Module ein komplexeres und theoretisch schwieriger zu erfassendes Verhalten zeigen als die elastischen.

Hinweise auf Fließgrenzen erhält man auch aus der Frequenzabhängigkeit von η^* . Bei Systemen mit Fließgrenze sinkt $\log \eta^*$ linear mit $\log \omega$ mit der Steigung -1 . Dies gilt für alle Werte von ω , d.h., bis zu den kleinsten gemessenen Frequenzen hin. Der Zusammenhang folgt aus Gl. 4.4 und der Tatsache, daß bei Systemen mit Fließgrenzen G' nahezu frequenzunabhängig bleibt und G'' signifikant kleiner als G' ist. Im 2%-Tensid-System betrug der Mittelwert der Steigungen dieser Geraden $-0,94 \pm 0,02$, im 5%-Tensid-System beträgt dieser Wert $-0,970 \pm 0,007$.

Ein Kernresultat der rheologischen Messungen war, daß die komplexe Viskosität und der Speichermodul G' bei CDS-reichen Lösungen um eine Größenordnung gegenüber dem Wert für SDS-reiche Proben abfällt. Als Ursache wird angenommen, daß durch die starke Membranassoziation der Calciumionen die elektrostatische interlamellare Repulsion zum großen Teil abgeschwächt wird, so daß eine verformbarere Lamellenstruktur erhalten wird.

Außerdem ist hervorzuheben, daß das Verhalten des Übergangs vom SDS- zum CDS-System bei 2% und 5% Tensid charakteristisch unterschiedlich ist. Beim 5%-System gibt es einen linearen Zusammenhang zwischen dem elastischen Modul G' und dem SDS-Anteil. Dies weist auf einen kontinuierlichen Übergang zwischen beiden Systemen hin. Der Lamellenaufbau und der Kopfgruppenplatzbedarf sollten sich linear mit der Tensidzusammensetzung ändern.

⁹ H. Hoffmann, C. Thunig, P. Schmiedel, U. Munkert, *Langmuir* 10(11): 3972-81, 1994;

H. Hoffmann, C. Thunig, P. Schmiedel, U. Munkert, *Nuovo Cimento Soc. Ital. Fis. D* 16D(9): 1373-1390, 1994

Bei 2 Gewichtsprozent Gesamt-Tensid genügt bereits ein Zusatz von 5% SDS, um die Dominanz der Natriumionen hervortreten zu lassen. Weiterhin ist hervorzuheben, daß beim 2%-System Fließgrenzen nur in den CDS-SDS-Mischungen, nicht aber in den reinen Systemen gefunden werden. Dies weist darauf hin, daß die Tensidmischung die Ausbildung von hochgequollenen Vesikelstrukturen begünstigen sollte, während die reinen Systeme planare gequollene Phasen enthalten sollten. Tatsächlich zeigen die reinen 2%-Systeme im Gegensatz zu den Mischungen die für planare Lamellen charakteristische deutliche Wandorientierung, die eine optische Achse in Richtung des Probenglases erzeugt.

4.6 Leitfähigkeitsbestimmungen:

Zur Leitfähigkeitsbestimmung wurden folgende Proben eingesetzt:

- Lamellare Phase mit 2% Gesamt-Tensid,
- Lamellare Phase mit 5% Gesamt-Tensid,
- Übergang von der L_{α} - zur L_3 -Phase bei 5% Gesamt-Tensid
 - unter Variation des Oktanolanteils,
 - unter Variation des CDS-SDS-Verhältnisses,
- Lamellare Phasen von SDS mit und ohne Kochsalzzugabe.

Die Scherabhängigkeit der Leitfähigkeit wurde qualitativ bestimmt, indem die Lösungen einmal mit und einmal ohne Magnetührung vermessen wurden.

Den Gang der Leitfähigkeiten in der lamellaren Phase bei 2% Gesamt-Tensid zeigt die Abb. 4.35.

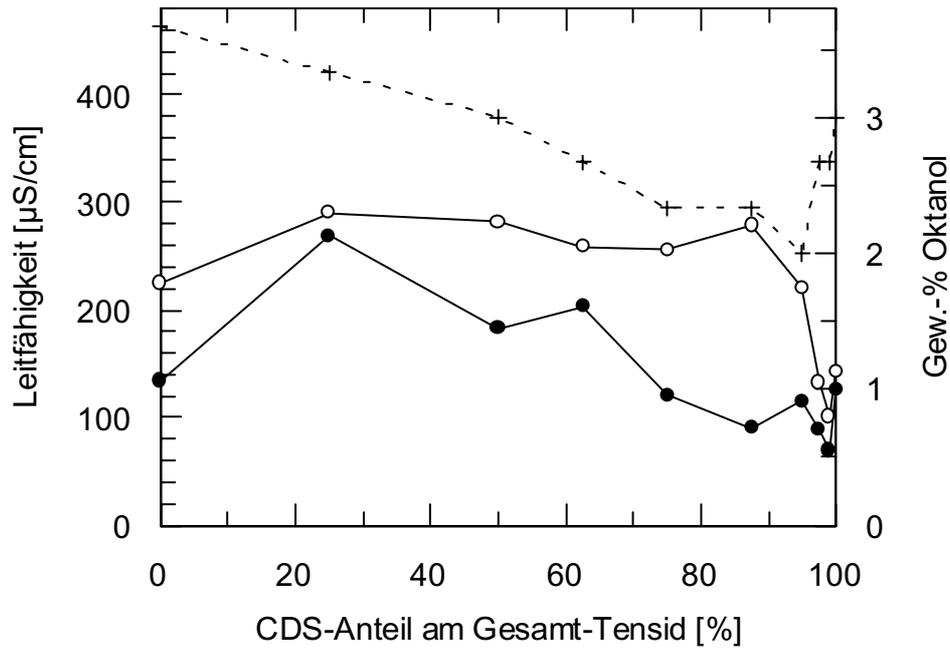


Abb. 4.35: Leitfähigkeitsmessungen an der lamellaren Phase bei 2% Gesamt-Tensid. Gefüllte Kreise bezeichnen die Leitfähigkeit in Ruhe, hohle Kreise die Leitfähigkeit bei Rühren. Die gestrichelte Linie gibt die Oktanolkonzentrationen der jeweils vermessenen Lösungen an. Diese sind anhand der rechten Ordinatenbeschriftung abzulesen.

Es ist zu beobachten, daß die Leitfähigkeit von 0 bis 25% CDS-Anteil zunächst ansteigt und danach zur CDS-Seite hin langsam abfällt. Der Anstieg könnte seine Ursache darin haben, daß die Lamellen der Probe bei 0% CDS eine hochgradige Orientierung parallel zu den Elektroden besitzen, wodurch die Leitfähigkeit gesenkt wird. Die Abnahme der Leitfähigkeit zur CDS-Seite hin ist einfach dadurch zu erklären, daß das Calciumion, bedingt durch seine größere Membranassoziation, in geringerem Maße als das Natrium als freier Ladungsträger zur Verfügung steht. Insofern muß mit steigendem Calciumgehalt die Leitfähigkeit abnehmen.

Bei Rühren ist immer ein Anstieg der Leitfähigkeit zu beobachten, der dadurch hervorgerufen wird, daß die Orientierung der Lamellen durch das Rühren zerstört wird. Durch die so entstehende Dispersion von stochastisch orientierten Scherfragmenten können Gegenionen leichter wandern als durch eine hochgeordnete lamellare Struktur, die in Bereichen perfekter Anordnung in der Vorzugsrichtung gar keine Leitfähigkeit aufweist.

Die Entwicklung der Leitfähigkeiten in Lamellen mit 5% Gesamt-Tensid ist in Abb. 4.36 veranschaulicht.

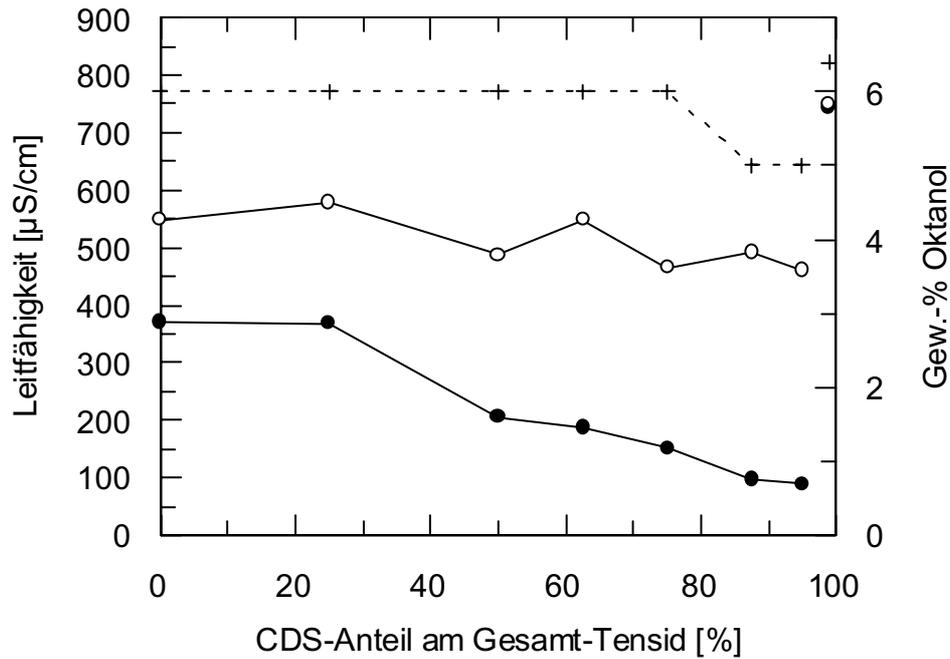


Abb. 4.36: Leitfähigkeitsmessungen an der lamellaren Phase bei 5% Gesamt-Tensid. Gefüllte Kreise bezeichnen die Leitfähigkeit in Ruhe, hohle Kreise die Leitfähigkeit bei Rühren. Die gestrichelte Linie gibt die Oktanolkonzentrationen der jeweils vermessenen Lösungen an. Diese sind anhand der rechten Ordinatenbeschriftung abzulesen.

Hier ist ein monotones Abfallen der Leitfähigkeiten in Ruhe zur CDS-Seite hin zu beobachten, was analog zum Abfall in Abb. 4.35 durch Verarmung der Lösung an den mobileren Natriumionen verursacht wird. Auch hier nimmt die Leitfähigkeit beim Rühren zu. Der Effekt ist auf der CDS-Seite wesentlich stärker ausgeprägt als auf der SDS-Seite, wodurch die Leitfähigkeit unter Rühren weitgehend unabhängig vom CDS-Anteil wird. Insgesamt ist die Leitfähigkeit der Proben höher als in der Meßreihe bei 2% Gesamt-Tensid, wie es durch die höhere Ionenstärke der Lösung auch zu erwarten ist.

Eine abnorm hohe Leitfähigkeit zeigt der Meßpunkt bei 99% CDS. Dieser Meßpunkt gehört aber nicht mehr zu der vom SDS-System her hereinreichenden Phase, sondern ist in dem zweiten, kleinen lamellaren Einphasengebiet des Phasendiagramms Abb. 4.4 lokalisiert. Seine Leitfähigkeit in Ruhe liegt mit $445 \mu\text{S}/\text{cm}$ doppelt so hoch wie der höchste erhaltene Wert im ausgedehnten L_{α} -Einphasengebiet (5% SDS, 0% CDS, 6% Oktanol: $220 \mu\text{S}/\text{cm}$). Des weiteren verändert sich dieser Wert auch unter starkem Rühren kaum, was darauf schließen läßt, daß in dieser Probe nur sehr

kleine Domänen mit anisotroper Ordnung vorliegen können, so daß die Wanderung der Ionen im elektrischen Feld weniger beeinträchtigt wird. Die Ergebnisse regen weitere Untersuchungen an.

Der Übergang von der L_3 - zur L_α -Phase wurde bei einer konstanten Konzentration von 7% Oktanol im Übergang zum ausgedehnten lamellaren Einphasengebiet der Abb. 4.4 und auch bei konstantem CDS-SDS-Verhältnis von 4,94/0,06 im Übergang zum kleinen L_α -Einphasengebiet vermessen. Die Ergebnisse veranschaulichen Abb. 4.37 a und b.

In beiden Auftragungen ist zu erkennen, daß die L_3 -Phase eine signifikant, nämlich um den Faktor 4 bis 5 höhere Leitfähigkeit besitzt als die lamellare Phase. Die Scherabhängigkeit ihrer Leitfähigkeit ist umgekehrt wie bei der L_α -Phase: sie sinkt rapide ab. Dies weist darauf hin, daß die verdünnte L_3 -Phase unter Scherung in Richtung einer lamellaren Phase orientiert wird. Dies ist ebenso die Ursache für die Strömungsdoppelbrechung der L_3 -Phase. Insgesamt kann diese Tatsache als Hinweis dafür gewertet werden, daß tatsächlich eine L_3 -Phase vorliegt.

Die lamellare Phase in Abb. 4.37 a zeigt am Rande des Zweiphasengebietes ebenfalls ein Absinken ihrer Leitfähigkeit unter Scherspannung. Dies weist auf eine Orientierung von zunächst ungeordneten Lamellen parallel zu den Elektrodenflächen hin. Bei den in Abb. 4.38 untersuchten lamellaren Phasen war keine Scherabhängigkeit festzustellen. Dies ist konsistent mit dem Ergebnis aus Abb. 4.36: Die lamellare Phase bei 4,94% CDS und 0,06% SDS zeigt dort ebenfalls keine Scherabhängigkeit der Leitfähigkeit. Das Ergebnis ist unerwartet. Die Dynamik des Systems scheint so hoch zu sein, daß die Scherung keine Orientierung erzeugen kann. Die Ursachen sind noch zu erforschen. Es ist möglich, daß hier eine stabile Dispersion von sehr kleinen lamellaren Scheibchen vorliegt, die durch Scherung nicht mehr orientiert wird.

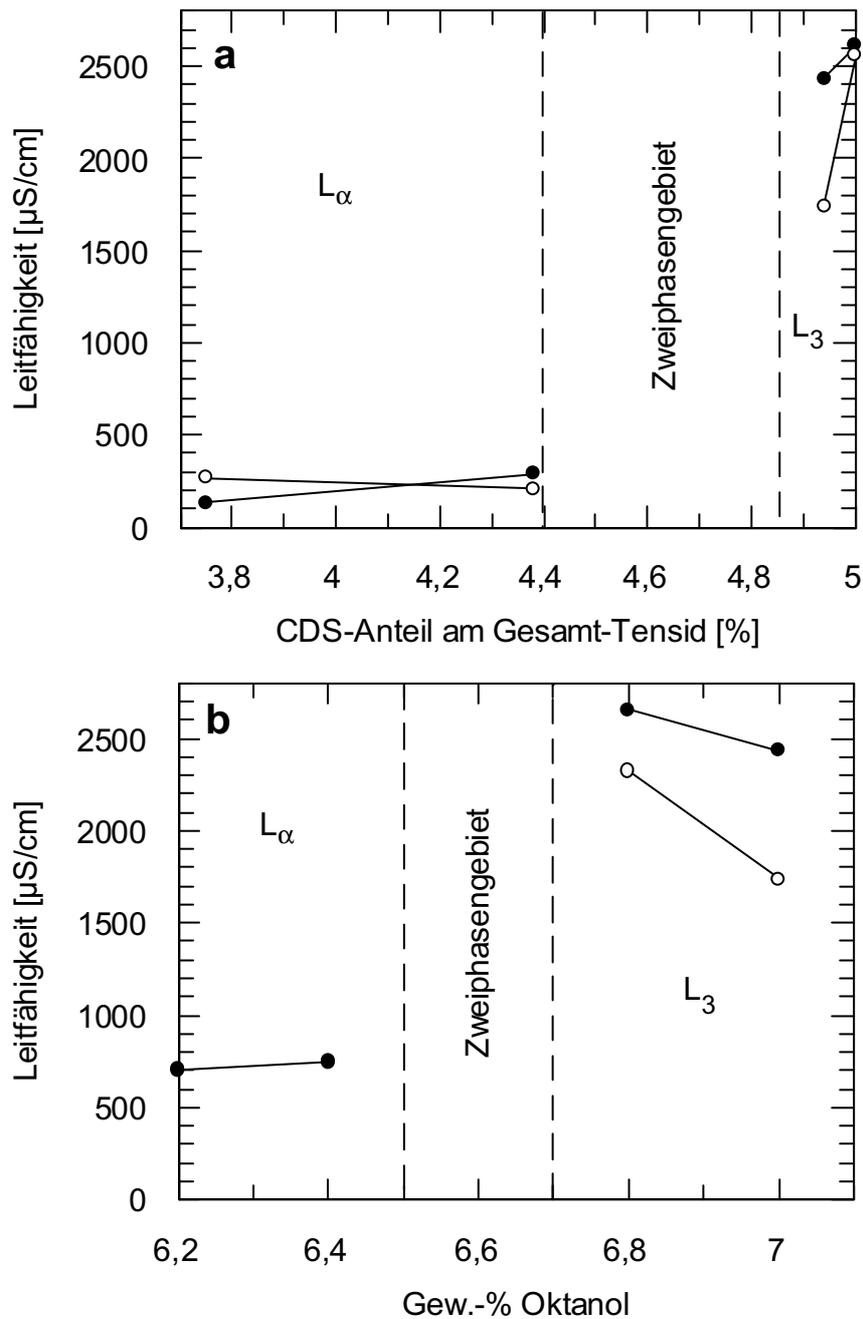


Abb. 4.37: Übergang von der L_α - zur L_3 -Phase a) unter Variation des CDS-SDS-Verhältnisses. Konstante Konzentration: 7% Oktanol, b) unter Variation des Oktanolgehaltes. Konstante Konzentrationen: 4,94% CDS, 0,06% SDS.

Schließlich wurden die beiden L_α -Einphasengebiete, die in Abb. 4.11 unter Zugabe von Kochsalz gefunden wurden, der Leitfähigkeitsmessung unterworfen. Das Ergebnis zeigt die Abb. 4.38.

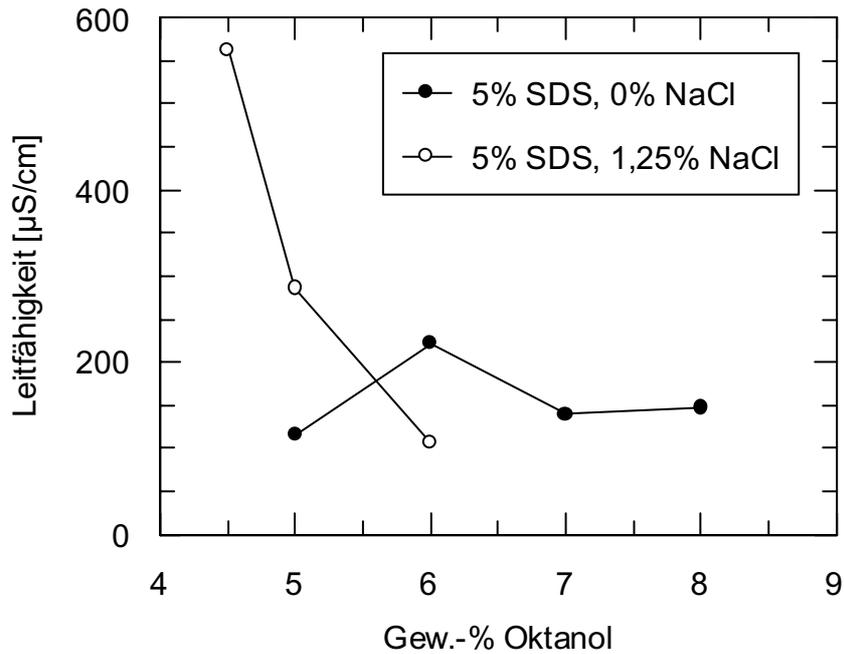


Abb. 4.38: Leitfähigkeitsmessung an der lamellaren Phase von 5% SDS ohne (gefüllte Kreise) und mit 1,25% Kochsalz (hohle Kreise).

Beim System mit 1,25% NaCl ist anhand der Leitfähigkeitsabnahme zu erkennen, wie die lamellare Ordnung bei steigender Oktanolmenge zunimmt. Beim reinen SDS-System ist kein solcher Effekt zu erkennen, die Leitfähigkeit bleibt dort eher konstant.

4.7 UV-Vis-Spektroskopie an hochgequollenen lamellaren Phasen:

4.7.1 Ergebnisse:

Mit Hilfe von UV-Vis-Absorptionsmessung konnten für die stark schillernden Phasen Peaks im Spektrum erhalten werden. Dies zeigt Abb. 4.39. Bereits bei Phasen mit etwas geringerer Intensität des Schillereffektes wird der Peak flacher und verbreitert sich stark. Schwach schillernde Phasen liefern mit dieser Meßmethode kein Maximum mehr.

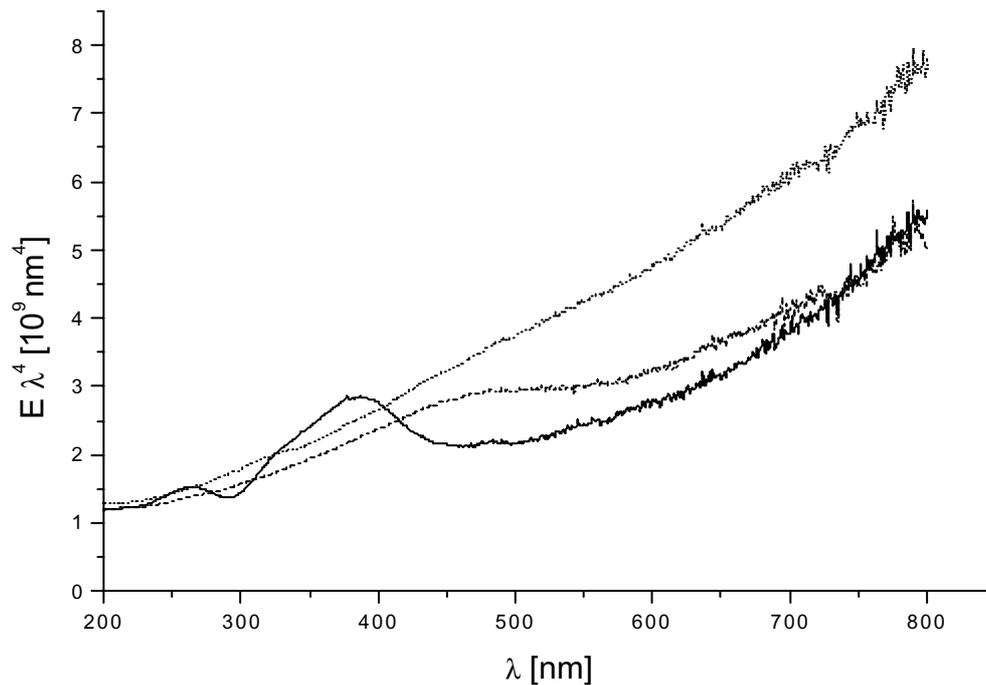


Abb. 4.39: UV-Vis-Spektren einer a) ib (stark blau, durchgezogene Linie), b) bg (blaugrün, gestrichelte Linie), c) wg (schwach grün, gepunktete Linie) schillernden lamellaren Phase.

4.7.2 Diskussion:

Um das Versuchsergebnis zu erklären, soll die Gestalt des Absorptionsspektrums diskutiert werden.

Bei den hier untersuchten Proben kann die Absorption des Lichtes durch elektronische Anregung von Molekülen vernachlässigt werden. Es treten im untersuchten Wellenlängenbereich ($\lambda > 200$ nm) nur Streueffekte auf. Die Effekte beim Gang des Lichtes durch Küvettenwände und Probe werden durch Referenzmessung eliminiert.

Bei Systemen mit kleinen ($< \lambda/20$), statistisch voneinander unabhängigen Zentren ist deshalb zu erwarten, daß der Ausdruck $E\lambda^4$ wellenlängenunabhängig ist. Bei Schillerphasen addiert sich zu dieser Streuung noch der durch konstruktive Interferenz an den Lamellen (BRAGG-Peak) entstehende Anteil (Gl. 4.5).

$$E_{ges} = E_{Rayleigh} + E_{konstr.} \quad \text{Gl. 4.5}$$

Für die konstruktive Lichtstreuung an Lamellen gilt das BRAGGsche Gesetz:

$$2d \cdot n_D \cdot \cos \theta = m \lambda \quad \text{Gl. 4.6}$$

Hier ist d der Schichtabstand, n_D der Brechungsindex, θ der Winkel zwischen Flächennormale des Lamellenbündels und einfallendem Licht, m die Ordnung des Maximums und λ die Wellenlänge. θ und der Streuwinkel ϑ hängen folgendermaßen voneinander ab: $\vartheta = 180^\circ - 2\theta$.

Bei statistisch orientierten Lamellenbündeln mit vollständiger interlamellarer Ordnung und Verwendung einer einzigen Wellenlänge entsteht deshalb jeweils für $m=1, 2, \dots$ genau ein BRAGG-Maximum bei einem Streuwinkel ϑ , der aus Gl. 4.6 folgt.

$$2d \cdot n_D \cdot \sin \frac{\vartheta}{2} = m \lambda \quad \text{Gl. 4.7}$$

Hierzu müssen aber die Lamellen genau als Spiegelebenen zwischen dem einfallenden und dem ausfallenden Lichtstrahl geordnet sein. Bei statistischer Orientierung wird jeweils ein Anteil von Lamellen diese Bedingung erfüllen. Der Anteil des bei einer bestimmten Wellenlänge durch konstruktive Interferenz gestreuten Lichtes ist deshalb proportional zum Öffnungswinkel des vom Streuwinkel $\vartheta(\lambda)$ definierten Kegels. Außerdem muß die Dipolabstrahlungscharakteristik berücksichtigt werden, die für unpolarisiertes Licht durch Gl. 4.8 gegeben ist:

$$I_{Sc} = I_{Sc,0} \cdot \frac{1 + \cos^2 \vartheta}{2} \quad \text{Gl. 4.8}$$

Hieraus folgt für die gesamte beim Streuwinkel ϑ abgestrahlte Energie $P(\vartheta)$:

$$P(\vartheta) = I_{Sc,0} \cdot \pi \sin \vartheta \cdot (1 + \cos^2 \vartheta) \quad \text{Gl. 4.9}$$

Mit Gl. 4.7 folgt für die bei einer bestimmten Wellenlänge abgestrahlte Energie $P(\lambda)$:

$$P(z) = I_{Sc,0} \cdot 2\pi \sqrt{1-z^2} (2 - 4z^2(1-z^2)), \text{ wobei } z = \frac{\lambda}{\lambda_{\max}} \quad \text{Gl. 4.10}$$

λ_{\max} ist bestimmt durch die Wellenlänge, die ihren Streubeitrag beim Winkel $\vartheta=180^\circ$ liefert: Es gilt nach Gl. 4.7:

$$2d \cdot n_D = \lambda_{\max} \quad \text{Gl. 4.11}$$

Dabei wurde $m=1$ angenommen, da die höheren Ordnungen erst bei wesentlich kürzeren Wellenlängen erscheinen und bei Schillerphasen wegen der Fluktuationen im allgemeinen nicht oder nur schwach sichtbar sind.

Eine graphische Auftragung von Gl. 4.10 zeigt Abb. 4.40:

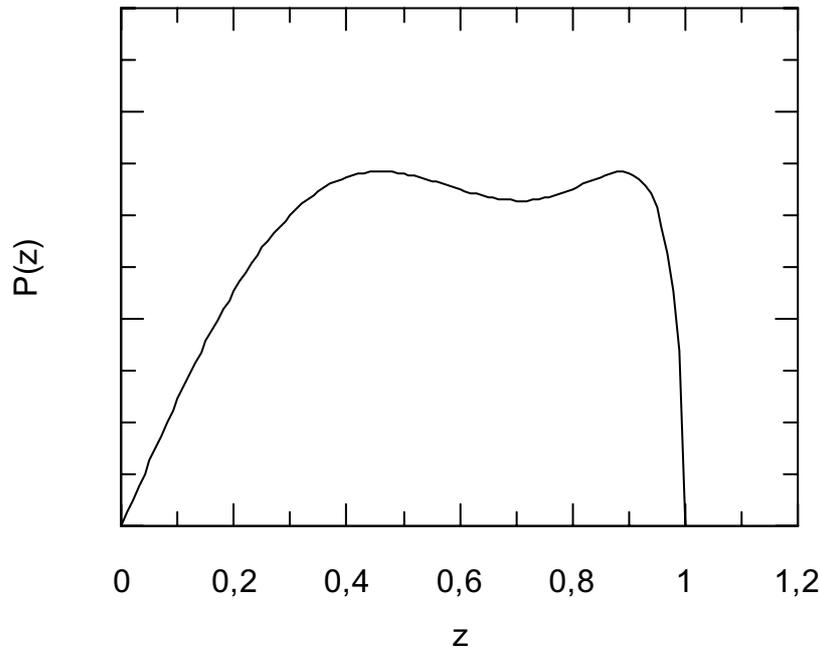


Abb. 4.40: Auftragung der Strahlungsleistung gegen $z = \lambda / \lambda_{\max}$.

Hieraus folgt, daß bei einer isotropen Verteilung von Lamellenfragmenten kein BRAGG-Peak, sondern eine Ausbuchtung in der Auftragung $E\lambda^4$ gegen λ unterhalb von λ_{\max} auftritt. Ein BRAGG-Peak entsteht aber, wenn die Lamellen bevorzugt parallel zur Wand des Probenglases orientiert sind. Dann erfolgt im Extremfall nur noch Streuung bei $\vartheta=180^\circ$ und es gilt für die Wellenlänge des BRAGG-Peaks:

$$\lambda_{\max} = \frac{d}{2n_D} \quad \text{Gl. 4.12}$$

Die bevorzugte Wandorientierung erzeugt eine optische Achse, die mit der Längsachse des Probengefäßes zusammenfällt. Diese ist mit Polarisationsfiltern leicht nachweisbar. Nur in diesen Fällen ist ein BRAGG-Peak zu erwarten. Dies ist in Abb. 4.39 a der Fall, nicht aber in c. Aus diesen Experimenten folgt, daß Streumessungen bei $\vartheta=180^\circ$ erforderlich sind, um für alle Proben mit

optimaler Genauigkeit die Lamellenabstände bestimmen zu können. Streuexperimente bei 180° an Schillerphasen wurden von VON BERLEPSCH und STREY¹⁰ durchgeführt.

Der breite BRAGG-Peak in Abb. 4.39 a kann auf statistische Fluktuationen der interlamellaren Abstände zurückzuführen sein. Zum genauen Nachweis sind Streuexperimente notwendig.

4.8 Mikroskopie:

Die Strukturen von Dispersionen und Niederschlägen wurden lichtmikroskopisch untersucht. Exemplarisch hierfür werden die folgenden Beispiele aufgeführt. Die Probe in Abb. 4.41 zeigt im Reagenzglas eine sehr schwache Doppelbrechung und ist milchig trüb.

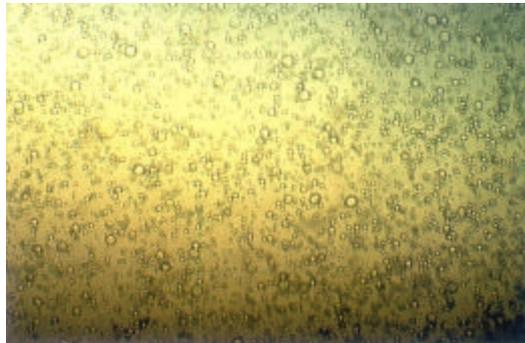


Abb. 4.41: Lichtmikroskopie einer L_2 -Dispersion in L_α . 7,33% Oktanol, 0,5% CDS, 1,5% SDS. \longleftrightarrow 20 μm .

Mit Polfiltern erscheint die Probe im Mikroskop schwarz. Die abgebildeten Tröpfchen sind somit eindeutig isotrop. Die schwache Doppelbrechung im Reagenzglas ist unter dem Polmikroskop wegen der extrem geringeren Schichtdicke zwischen Objektträger und Deckglas nicht mehr festzustellen. Daraus und aus dem hohen Oktanolgehalt der Probe wird geschlossen, daß die Volumenphase eine hochgequollene L_α -Phase und die Tröpfchen L_2 sind.

In Abb. 4.42 ist die Lichtmikroskopie von L_1 in L_α gezeigt.

¹⁰ H. von Berlepsch, R. Strey: *Colloid Polym. Sci.* 272(5): 577-583, 1994
H. von Berlepsch, R. Strey: *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 97(10): 1403-1406, 1993



Abb. 4.42: Lichtmikroskopie einer L_1 -Dispersion in L_α . 1,67% Oktanol, 1,95% CDS, 0,05% SDS. \longleftrightarrow 20 μm .

Auch diese Probe zeigt mikroskopisch keine Doppelbrechung. Somit ergeben sich aus analoger Überlegung die Volumenphase zu L_α und die hier oft zu größeren Aggregaten zusammengelagerten Tröpfchen zu L_1 . Die Zusammenlagerung der Tröpfchen ist bemerkenswert. Bei einer dispergierten L_1 -Phase wären einzelne Tröpfchen zu erwarten. Es ist anzunehmen, daß die Zusammenballung durch Grenzflächeneffekte mit der hochverdünnten lamellaren Volumenphase zu erklären ist.

Abb. 4.43 a und b stellen einen ungequollenen (a) und einen gequollenen (b) CDS-Niederschlag gegenüber.

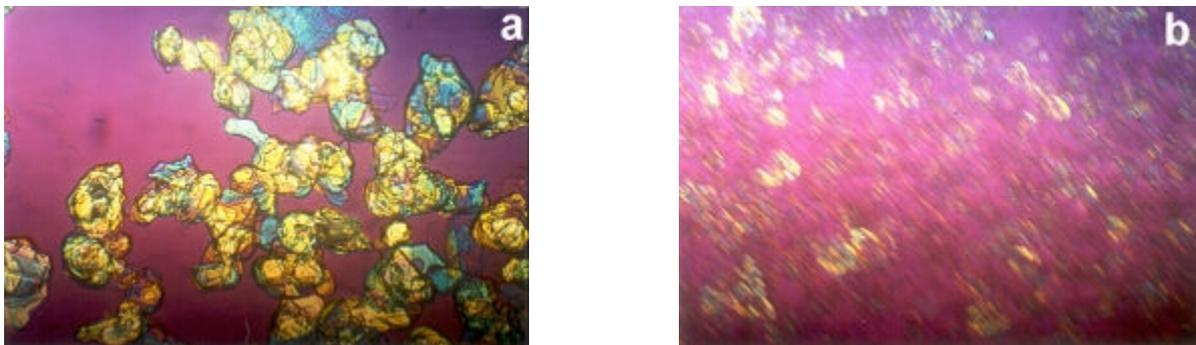


Abb. 4.43: Polmikroskopie eines CDS-Niederschlags mit zwischengeschaltetem λ -Blatt bei 1,95% CDS, 0,05% SDS a) ohne Oktanol: kristallin, b) mit 1,33% Oktanol: gequollen, kondensierte lamellare Phase (unscharf, da Probe zu frisch). \longleftrightarrow 20 μm .

Es wird deutlich, daß nur in Abb. 4.43 a Kristalle definierter Form zu sehen sind. Trotz der Unschärfe der Abb. 4.43 b ist erkennbar, daß solche Strukturen dort nicht vorliegen. Es wurde deshalb das Vorliegen einer kondensierten, vesikulären, lamellaren Struktur angenommen. Dies wurde durch Elektronenmikroskopie bestätigt. Die erhaltenen Bilder zeigt Abb. 4.44 a-c.

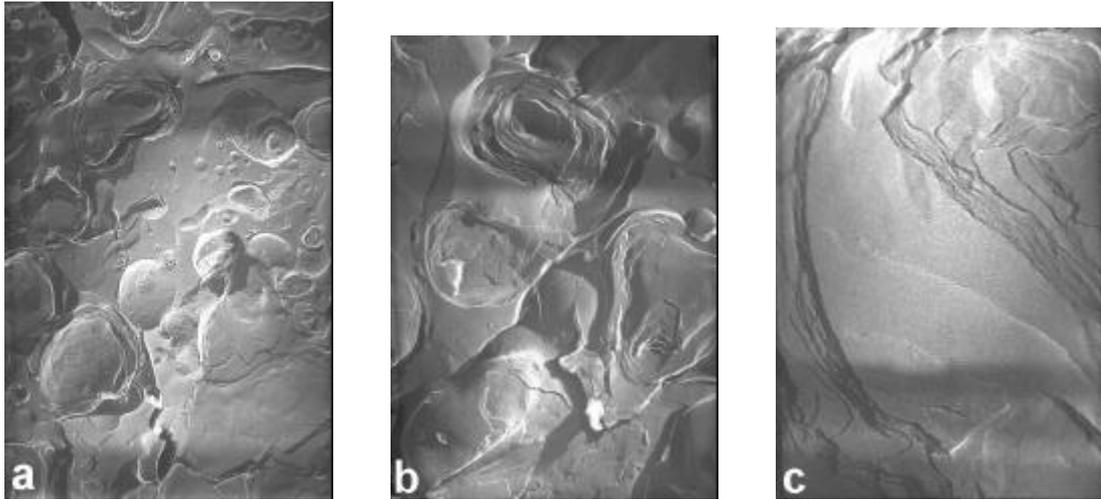


Abb. 4.44: Elektronenmikroskopien von 1,95% CDS, 0,05% SDS, 1,33% Oktanol: a) \longleftrightarrow 0,833 μm , b) \longleftrightarrow 0,333 μm , c) \longleftrightarrow 0,117 μm .

Die multilamellaren Vesikelstrukturen treten in Abb. 4.44 a und b deutlich hervor. Auffällig ist die Heterogenität der Vesikelgrößen. Die Struktur der Lamellen ist bei hoher Vergrößerung in Abb. 4.44 c zu erkennen, wo sie fast planar erscheinen. Der Schichtabstand konnte jedoch aus diesen Bildern aufgrund der unbekanntenen Perspektive nicht entnommen werden, er ist jedoch sehr gering, was auf kondensierte Lamellen hinweist.

Ebenfalls mit Polfilter und λ -Blatt wurde der mit Salz gefällte SDS-Bodensatz lichtmikroskopisch untersucht (Abb. 4.45).



Abb. 4.45: Polmikroskopie eines SDS-Niederschlags mit zwischengeschaltetem λ -Blatt bei 5% SDS und 10% NaCl. \longleftrightarrow 20 μm .

Es ist zu erkennen, daß der Niederschlag hier weit feiner verteilt ist als der CDS-Niederschlag der Abb. 4.43 a. Auf die kristalline Struktur weisen die intensive Doppelbrechung der Probe sowie die kantigen Begrenzungslinien der einzelnen Körnchen hin.

Kapitel 5: Zusammenfassung:

Calcium- und Natriumdodecylsulfat sind Tenside mit signifikant unterschiedlichen Eigenschaften: Der KRAFFTpunkt von SDS liegt bei 9°C, der von CDS bei 50°C. Die cmc von SDS beträgt bei 40°C 8,53 mM, die von CDS bei 50°C 1,1 mM. Da diese unterschiedlichen Eigenschaften nur durch das unterschiedliche Gegenion bedingt sind, wurde in der vorliegenden Arbeit das Verhalten von Mischungen aus beiden Tensiden untersucht. Als Cotensid diente Oktanol.

2% Tensidlösungen mit Oktanol zeigen bis zu einem CDS-Anteil am Tensid von ca. 96% ein ähnliches Phasenverhalten wie reines SDS, die Phasenfolge ist $L_1 - L_\alpha/L_1 - L_\alpha - L_2/L_\alpha$. Ab einer CDS-Konzentration von 0,06% kommt bei geringen Oktanolkonzentrationen noch ein kristalliner Niederschlag hinzu, der sich mit dem Übergang zur L_α -Phase auflöst. Bemerkenswert ist hierbei die Koexistenz zweier lamellarer Phasen mit der L_1 - und kristallinen Phase bei SDS/CDS=1/1.

Überschreitet der CDS-Anteil 96%, so können bei Oktanolkonzentrationen oberhalb der lamellaren Phase Schwammphasen gebildet werden, allerdings nur in Zwei- oder Dreiphasigkeit mit L_α bzw. L_2 . Das L_α -Einphasengebiet läuft von der SDS- zur CDS-Seite durch. Die lamellare Phase hat auf der SDS-Seite eine höhere Toleranz gegenüber verschiedenen Oktanolgehalten als auf der CDS-Seite. Mischungen von 90% CDS und 10% SDS bilden die lamellare Phase bei minimalem Oktanolgehalt.

Rheologisch zeigen weder die L_α -Phase mit reinem SDS noch die mit reinem CDS eine Fließgrenze, wohl aber die Proben mit gemischtem Tensid. Diese sind typische BINGHAMSche Körper. Die lamellare Phase mit reinem CDS zeigt näherungsweise MAXWELL-Verhalten.

Die Leitfähigkeit der L_α -Phase nimmt zur CDS-Seite hin ab, was durch die hochgradige Assoziation des Ladungsträgers Ca^{2+} an die Membran bedingt ist. Bei reinem SDS ist sie ebenfalls erniedrigt, vermutlich durch höhere Ordnung der Lamellen. Die Leitfähigkeit nimmt beim Rühren durch Störung der lamellaren Anordnung ausnahmslos zu.

Lösungen mit 5% Tensid zeigen bis zu einem CDS-Anteil von 90% ein Verhalten ähnlich dem des SDS-Systems. Die Phasenfolge ist wieder $L_1 - L_\alpha/L_1 - L_\alpha - L_2/L_\alpha$, bei niedrigem Oktanolgehalt treten ebenfalls kristalline Niederschläge von CDS auf. Auf der CDS-Seite ist im Unterschied zum System mit 2% Tensid hier die L_3 -Phase voll ausgeprägt, verschwindet jedoch schon bei geringen

SDS-Anteilen. Die Leitfähigkeit der L_3 -Phase liegt um einen Faktor von ca. 5 höher als die der L_α -Phase und sinkt bei Scherung durch Bildung planarer Lamellen aufgrund der Strömung.

Die lamellare Phase läuft nicht durch, bei einem SDS-Anteil am Tensid von unter 4% verschwindet sie. Sie tritt nochmals bei 1% SDS-Anteil auf, liegt im reinen CDS-System jedoch nicht vor. Im ausgedehnten, von der SDS-Seite her hereinreichenden Einphasengebiet L_α sinkt die Leitfähigkeit erwartungsgemäß mit steigendem CDS-Gehalt und steigt bei Scherung. Die Probe aus dem kleinen L_α -Einphasengebiet zeigt abnorm erhöhte, scherunabhängige Leitfähigkeit, was auf sehr kleine Flüssigkristalldomänen deutet. Bei rheologischen Messungen an L_α wurde festgestellt, daß sowohl der Speichermodul G' und die komplexe Viskosität η^* als auch die Fließgrenze in guter Näherung proportional zum SDS-Anteil am Tensid sind.

Die Bildung von L_3 -Phasen ist eng mit der Assoziation der Calcumionen an die Lamelle gekoppelt, wodurch elektrostatische Effekte reduziert werden. Versetzt man 5% SDS-Lösungen zur elektrischen Entschirmung mit Kochsalz, so werden ebenfalls L_3 -Phasen erhalten, wenngleich nur in Koexistenz mit L_1 bzw. L_2 . Die L_α -Phase zieht sich zurück. Ein weiterer Effekt, der unter Umständen auch auf die erhöhte Biegsamkeit der entschirmten Lamellen zurückzuführen sein könnte, ist die Entstehung von Vesikeldispersionen im Grenzbereich L_1/L_α .

Das System SDS-NaCl-Oktan-ol-Wasser ist reich an Vierphasengebieten. Eines von ihnen, $L_2/L_3/L_\alpha/L_1$, konnte bei 1,25% Kochsalz und 7,5% Oktan-ol explizit nachgewiesen werden. Die Existenz dreier weiterer Vierphasengebiete ist wegen der Phasenlage von jeweils drei aufeinander zulaufenden Dreiphasengebieten anzunehmen.

Weiterhin wurden lamellare Phasen des Systems SDS/CDS/Oktan-ol/Wasser verdünnt und auf die Existenz von Schillerphasen untersucht. Diese wurden bei CDS/SDS-Mischungsverhältnissen bis 82/18 (w/w) gefunden. Im Mittel betrug das Oktan-ol/Tensid-Verhältnis, das für ihre Bildung notwendig ist, 1,4. Im zentralen Bereich des Schiller-Einphasengebiets ist eine höhere Verdünnung möglich als an den Rändern, wodurch das Gebiet V-förmig erscheint. Es wurde gefunden, daß sich bei der Verdünnung die schwerere Schillerphase aus einer konzentrierteren lamellaren Phase über ein Zweiphasengebiet L_α/L_α abtrennt. Bei weiterer Verdünnung vollzieht sich der Übergang zur L_1 -Phase ebenfalls über ein Zweiphasengebiet.

Die Färbung der Schillerphasen wechselt bei Verdünnung von schwachen über intensive Blautöne über Grün nach schwach grün. Bei UV-Vis-spektroskopischen Messungen wurde festgestellt, daß die schwach schillernden Phasen eine geringere Wandorientierung der Lamellenfragmente zeigen als die Phasen mit stärkerem Schillereffekt. Bei CDS/SDS=1,7/0,3 wurde gefunden, daß beim Oktanol/Tensid-Verhältnis 1,7 im Zweiphasengebiet L_{α}/L_{α} extrem stark verdünnte Schillerphasen mit einer konzentrierteren L_{α} -Phase koexistieren. Es wurden gelbe und rote Färbungen beobachtet.

Zur genaueren Klärung des unterschiedlichen Effektes von ein- und zweiwertigen Kationen auf das Verhalten der lamellaren Phase wurde begonnen, mit Computersimulationen zu arbeiten. Obwohl noch keine quantitativen Ergebnisse erhalten werden konnten, zeigten Vorversuche, daß dieses Vorgehen ein Ansatz zur Aufklärung der komplizierten elektrostatischen Vorgänge an geladenen Doppelschichten sein könnte. Es wird beabsichtigt, weitere, tiefgehendere Experimente in diesem Bereich vorzunehmen.

Abkürzungsverzeichnis

A_{Tensid}	Kopfgruppenplatzbedarf	h	PLANCK-Konstante
α	Dissoziationsgrad	I	Intensität
C	Schillerphase	k	BOLTZMANN-Konstante
C_{rep}	Repulsionskonstante [J]	κ	Leitfähigkeit [S cm^{-1}]
c	Konzentration	L_1	mizellare Lösung in Wasser
CDS	Calciumdodecylsulfat	L_2	invers-mizellare Lösung in Alkohol
cmc	Kritische Mizellbildungskonzentration	L_3	Schwammphase
D	Diffusionskoeffizient	L_α	lamellare Phase
d	Lamellenabstand	λ	Wellenlänge
δ	Phasenverschiebung	m	Masse
ϑ	Streuwinkel	M	molare Masse
$\Delta\alpha^0$	optische Anisotropie	N_L	LOSCHMIDT'sche Zahl
Δg	Anisotropiefaktor	n_D	Brechungsindex
E	Extinktion bzw. Energie	Ω	Orientierungsfunktion
e	Elementarladung	ω	Kreisfrequenz
\vec{e}	Einheitsvektor	P	Wahrscheinlichkeit bzw. Leistung
ϵ	relative Dielektrizitätskonstante	p	Druck bzw. Impuls
ϵ_0	Dielektrizitätskonstante des Vakuums	p_{21}	Schubspannung
η	Dynamische Viskosität	r	Radius
F	Kraft	\vec{r}	Ortsvektor
Φ	Volumenbruch	SDS	Natriumdodecylsulfat
G	Schubelastizitätsmodul	t	Zeit
G'	Speichermodul	T	Temperatur [K]
G''	Verlustmodul	U	elektrische Spannung
γ_{21}	Deformation	v	Geschwindigkeit
$\dot{\gamma}$	Schergeschwindigkeit	V	Volumen
		x	Molenbruch
		%	Gewichtsprozent

Besondere Bezeichnungen

3212-Punkt Punkt, an dem sich ein Drei-, ein Ein- und zwei Zweiphasengebiete berühren

4323-Punkt Punkt, an dem sich ein Vier-, ein Zwei- und zwei Dreiphasengebiete berühren

Nomenklatur von Schillerphasen:

w, ww	schwach, sehr schwach
i, ii	stark, sehr stark
b, g, y, r	blau, grün, gelb, rot
t	trüb

Literaturverzeichnis

- Henkel, *Henkel Referate, Veröffl. aus der Henkel-Forschung*, 33: 22-36, 1997
- K. Fontell, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 63: 59, 1981
- U. Hornfeck, *Dissertation*, Universität Bayreuth, 1998
- R.S. Lee, I.D. Robb, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 2116: 75, 1979
- N. Kallay, M. Pastuavic, E. Matijevic, *J. Colloid and Interface Sci.*, 106(2): 452, 1985
- I. Krznaric, J. Bozic, N. Kallay, *Croat. Chem. Acta*, 52(3): 183, 1979
- R.G. Laughlin, „*The Aqueous Phase Behavior of Surfactants*“, Academic Press, London 1994
- Y. Moroi, T. Oyama, R. Matuura, *J. Colloid and Interface Sci.*, 60(1): 103, 1977
- Y. Moroi, K. Motomura, R. Matuura, *J. Colloid and Interface Sci.*, 46(1): 111, 1974
- M. U. Oko, R.L. Venable, *J. Colloid and Interface Sci.*, 35(1): 53, 1971
- K. Shinoda, M. Maekawa, Y. Shibata, *J. Phys. Chem.*, 90: 1228, 1986
- P.W. Atkins, „*Physikalische Chemie*“, VCH, Weinheim 1990
- W. Helfrich, *Z. Naturforsch.* 33a: 305-315, 1978
- Y. Bouligand, *J. Phys.* 33: 525, 1972
- P.G. de Gennes, „*The Physics of Liquid Crystals*“, Clarendon Press, Oxford 1974
- R.S. Lee, I.D. Robb, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 75: 2126, 1979
- H. Hoffmann, „*Structure and flow in surfactant solutions*“, *Craig E. Herb, Am. Chem. Soc. Washington D.C.*, Chap. 1: 1, 1994
- E.U. Sheu, M.B. Shields, D.A. Storm, „*Structures and flow in surfactant solutions*“, *Craig E. Herb, Am. Chem. Soc. Washington D.C.*, Chap. 1: 167, 1994
- GDCh-Skript „*Viskoelastische Tensidlösungen*“, Universität Bayreuth, 1992
- H. Hoffmann, C. Thunig, P. Schmiedel, U. Munkert, *Langmuir* 10(11): 3972-81, 1994

- H. Hoffmann, C. Thunig, P. Schmiedel, U. Munkert, *Nuovo Cimento Soc. Ital. Fis. D* 16D(9): 1373-1390, 1994
- G. Pössnecker, *Dissertation*, Universität Bayreuth, 1991
- T.G.F. Schoon, *Kolloid.-Z.* 1441: 82, 1955
- K.G. Lickfeld, „*Elektronenmikroskopie*“, Eugen Ulmer Verlag, Stuttgart 1979
- N. Ise, *Angew. Chem.* 98(4): 323-34, 1986
- N. Ise, *Colloids Surf. A* 146(1-3): 347-357, 1999
- N. Ise, T. Konishi, B.V.R. Tata, *Langmuir* 15(12): 4176-4184, 1999
- B.V.R. Tata, N. Ise, *Stat. Phys., Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top.* 58(2-B): 2237-2246, 1998
- R. Goetz, G. Gompper, R. Lipowsky, *Phys. Rev. Lett.* 82(1): 221-224, 1999
- V. Lobaskin, P. Linse, *J. Chem. Phys.* 109(9): 3530-3541, 1998
- T. Wallin, P. Linse, *J. Chem. Phys.* 109(12): 5089-5100, 1998
- P. Linse, *J. Chem. Phys.* 110(7): 3493-3501, 1998
- A.R. Leach, „*Molecular Modelling*“, Longman, Harlow 1996
- F. Jordan, *J. Theor. Biol.* 30: 621-630, 1973
- R. Folger, *Zulassungsarbeit*, Universität Erlangen-Nürnberg, 1974
- K. Shinoda, T. Hirai, *J. Phys. Chem.* 81: 19, 1973
- K. Kosswig, H. Stache (Hg.): „*Die Tenside*“, Carl Hanser, München 1993
- P.C. Hiemenz, „*Principles of Colloid and Surface Chemistry*“, Dekker, New York 1986
- I. Alibert, C. Coulon, A.M. Bellocq, T. Gulik-Krzywicki, *Europhys. Lett.*, 39(5): 563-568, 1997
- U. Hornfeck, R. Hammel, G. Platz, *Langmuir* 15, 5232-5236, 1999
- H. von Berlepsch, R. Strey, *Colloid Polym. Sci.* 272(5): 577-583, 1994
- H. von Berlepsch, R. Strey, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 97(10): 1403-1406, 1993

Erklärung

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

Bayreuth, den 01.12.99

Amelie Zapf