

Strukturierung in Mikroemulsionen

Version RB.08/09

Zusammenfassung

Sie lernen mit diesem Versuch eine Methode zur schnellen Bestimmung der Struktur von Mikroemulsionen kennen. Charakteristische Eigenschaften derartiger Systeme werden vorgestellt. Der generell für heterogene Systeme wichtige Begriff der Perkolation wird erläutert und es werden Perkolationsschwellen und kritische Exponenten bestimmt.

Der Versuch baut auf keinem anderen Praktikumsversuch auf, aber es bestehen Beziehungen zum Versuch *Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen* des Praktikums *PC I*, sowie zu den Versuchen *Grenzflächenspannung*, *Dynamische Lichtstreuung an kolloidalen und Makromolekularen Systemen* und *Erzeugung und Untersuchung monomolekularer Schichten mit Hilfe einer Filmwaage* des Praktikums *PC II*. Bei den verwendeten Symbolen folgt die Anleitung den Empfehlungen der IUPAC [1]. Es werden durchgängig SI-Einheiten verwendet.

1 Einführung

Eine (Makro-)Emulsion ist die tröpfchenförmige Verteilung einer Flüssigkeit in einer anderen, wobei die beiden Flüssigkeiten nicht molekulardispers miteinander mischbar sind. Eine Komponente ist dabei häufig Wasser oder eine wässrige Lösung, während die meist kurz als “Öl” bezeichnete hydrophobe Komponente recht variabel sein kann. Die Tröpfchenradien bewegen sich üblicherweise im Bereich von 500 nm bis 100 μm , so dass derartige Dispersionen wegen der starken Lichtstreuung trüb erscheinen. Typische Beispiele für Emulsionen sind Butter, Bratensoße, viele Kosmetikartikel oder Rohöl. Derartige, bei genügend feinen Tröpfchen kolloidalen Systeme sind nur unter Energieeintrag herzustellen und thermodynamisch instabil. Emulsionen können nur kinetisch stabilisiert werden, wofür eine Reihe von Möglichkeiten zur Verfügung steht. Eine häufig genutzte Variante ist die Zugabe eines Tensides (Amphiphil, Emulgator). Dieses lagert sich in die Grenzschicht zwischen die Öl- und Wasserphase ein, wobei der hydrophobe Rest des Tensidmoleküls durch das Öl mäßig solvatisiert wird, während die hydrophile Kopfgruppe starke anziehende Wechselwirkungen mit dem Wasser eingeht. Dadurch kommt es zur Ausbildung einer Barriere, die der Koagulation der Tröpfchen in dieser geschützten Emulsion entgegensteht. Allerdings beträgt diese abstoßende Wechselwirkung bei Raumtemperatur meist nur wenige $k_{\text{B}}T$, so dass es wegen der Wärmebewegung doch irgendwann zur Koaleszenz der Tröpfchen und schließlich zur makroskopischen Phasentrennung kommt [2, 3].

Es gibt nun eine Reihe von derartigen geschützten Emulsionen, bei denen man nach Zugabe einer vierten Komponente, dem so genannten Cotensid, spontan eine einzige transparente und homogene Phase erhält, welche als Mikroemulsion bezeichnet wird [2–4]. Häufige Cotenside sind höhere Alkohole von 1-Butanol aufwärts. Von Makroemulsionen unterscheiden sich diese Mikroemulsionen in folgenden Kriterien:

- Spontane Bildung und damit thermodynamische Stabilität;
- Transparenz, Isotropie und Fluidität (relativ geringe Viskosität);
- Reversibilität des Temperaturverhaltens;
- *Newton*’sches Fließverhalten;
- extrem niedrige positive Grenzflächenspannungswerte im Bereich von etwa 10^{-2} bis 10^{-6} mN m^{-1} ;
- ausgeprägtes Solubilisierungs- und Lösungsvermögen für weitere Agentien

Die Transparenz der Mikroemulsionen ist unmittelbare Folge der geringen Tröpfchenradien (besser: der charakteristischen Längenskala) von etwa 5 bis 100 nm. Damit hat sichtbares Licht eine zu große Wellenlänge um noch nennenswert gestreut zu werden. Das heißt aber auch, dass genauere strukturelle Informationen über Mikroemulsionen nur mit den aufwendigen Methoden der Röntgen- (SAXS, *Small Angle X-ray Scattering*) und Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS, *Small Angle Neutron Scattering*), oder der Gefrierbrüchelektronenmikroskopie (cryo-TEM) erhalten werden können. Da die Kenntnis der Mikroemulsionsstruktur als Funktion der Zusammensetzung für praktische Anwendungen sehr wichtig ist, gleichzeitig aber die oben genannten Methoden sehr aufwendig sind und nicht überall zur Verfügung stehen, wurde nach einfacheren Methoden gesucht, die zumindest indirekte Aussagen zur Struktur

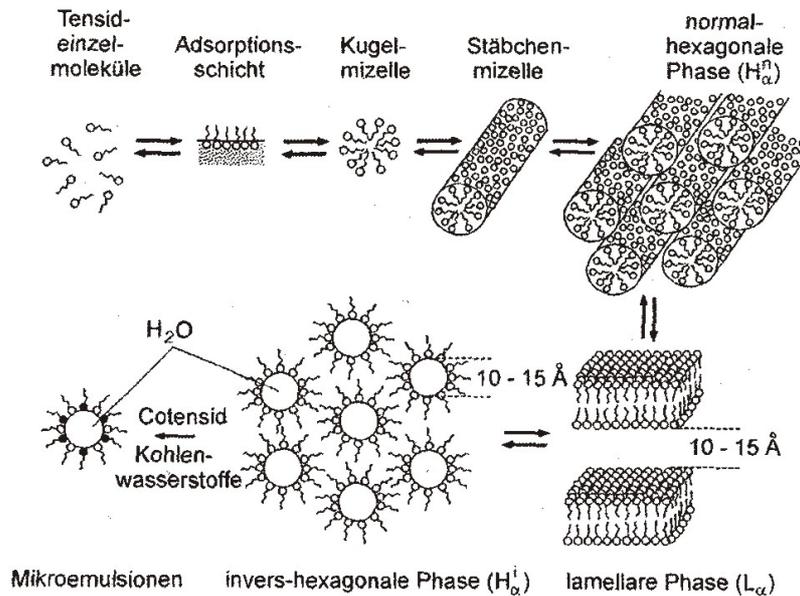


Abbildung 1: Vereinfachtes Schema des Ablaufs der Strukturbildung in Tensidlösungen und der dabei meist gebildeten Aggregationsformen in Abhängigkeit von der Tensidkonzentration und/oder Temperatur (aus Ref. [2]).

der Mikroemulsionen und allgemein zum Phasenverhalten der zu Grunde liegenden Mehrkomponentensysteme liefern können. Sind ionische Tenside beteiligt oder kann der wässrigen Phase ohne Störung des Gesamtsystems Salz (in geringer Menge!) zugesetzt werden, dann sind Leitfähigkeitsmessungen eine Methode der Wahl.

1.1 Phasenverhalten von Tensidsystemen

Wie bereits erwähnt, sind Tensidmoleküle oder -ionen aus einer polaren Kopfgruppe und einem hydrophoben Rest, meist einer oder mehrerer Alkylketten mit mindestens 8 C-Atomen, aufgebaut. Die Kopfgruppe kann dabei geladen sein. Man spricht dann von ionischen Tensiden. Zu nennen sind hier z.B. Trimethylalkylammonium-Salze als typische Vertreter der kationischen Tenside oder die Salze der Fettsäuren (die Seifen) die, wie auch Natriumdodecylsulfat (SDS), zur Klasse der anionischen Tenside gehören. Ionische Tenside benötigen zur Bildung von Mikroemulsionen praktisch immer ein Cotensid. Durch die Einlagerung der Cotensidmoleküle wird die starke gegenseitige *Coulomb*-Abstoßung der Kopfgruppen reduziert, so dass ein ausreichend flexibler Grenzflächenfilm gebildet werden kann, der die Solubilisierung des Öls erst ermöglicht. Nichtionische Tenside, wie Oligoethylenglycolalkylether, können dagegen meist ohne Cotensid-Zusatz Mikroemulsionen bilden.

In jedem Fall führt der amphiphile Charakter der Tenside dazu, dass sie in binärer wässriger Lösung beim Überschreiten einer Tensid-spezifischen Schwellenkonzentration, der kritischen Mizellkonzentration *cmc*, spontan zu größeren Einheiten, den Mizellen, auf der Skala von Nanometern aggregieren. Man spricht daher von Assoziationskolloiden. Die Form der an der *cmc* gebildeten Mizellen hängt dabei im wesentlichen von der Form der Tensid-

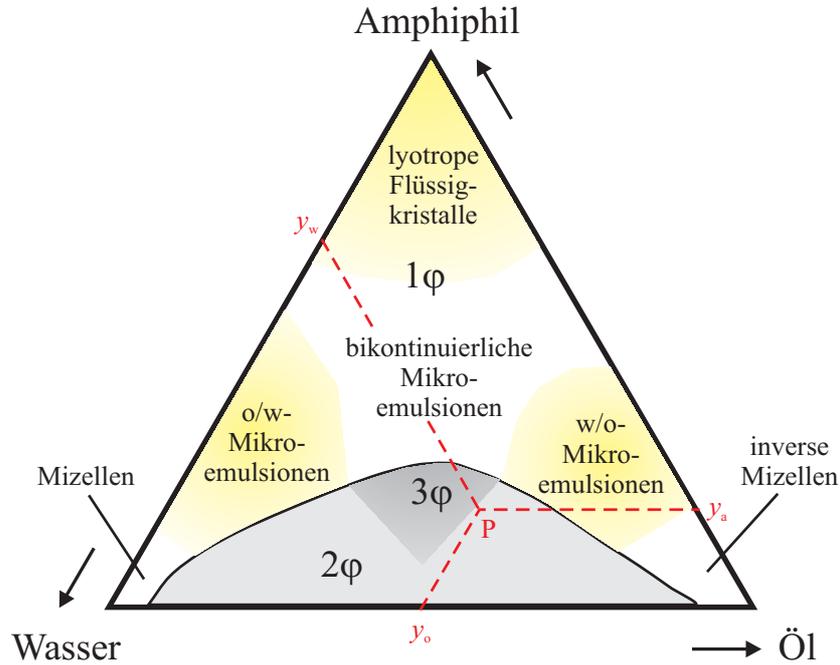


Abbildung 2: Schematisches Phasendiagramm eines ternären Systemes aus Wasser, Tensid und Öl bei gegebener Temperatur. Die Symbole 1ϕ , 2ϕ und 3ϕ bezeichnen Ein-, Zwei- und Dreiphasengebiete. Im Einphasengebiet sind die Bereiche markiert, wo üblicherweise Mizellen, die verschiedenen Mikroemulsionstypen und lyotrope Flüssigkristalle zu erwarten sind. Ebenfalls eingezeichnet sind die Koordinaten (y_w, y_o, y_a) eines Punktes \mathbf{P} im Phasendiagramm. Dabei sind die y_i die relativen Konzentrationen an Wasser (w), Öl (o) und Tensid (a) im verwendeten Konzentrationsmaß (Massen- (w), Volumen- (ϕ) oder Molenbruch (x)). Die mit dem Namen versehene Ecke des Phasendiagramms bezeichnet jeweils die reine Komponente i .

moleküle und der Kopfgruppenwechselwirkungen ab und kann über den so genannten Packungsparameter vorhergesagt werden [3]. Mit steigender Tensidkonzentration wird dann die Notwendigkeit der ausreichenden Hydratisierung der Kopfgruppen (und der Gegenionen bei ionischen Tensiden) dominierend, so dass man allgemein eine Sequenz von Strukturen findet, die von der mizellären Lösung (Kürzel L_1) über verschiedene Phasen lyotroper Flüssigkristalle zu Lösungen inverser Mizellen (L_2) führt, vgl. Abb. 1.

Wird nun als weitere Komponente ein Öl zugegeben, so wird sich dieses im hydrophoben Bereich der Aggregate anreichern und so wegen seines Volumenbedarfs Auswirkungen auf das Phasenverhalten des Systems und die Struktur der gebildeten Phasen haben. Für ein ternäres System aus Wasser, Tensid und Öl lässt sich bei einer gegebenen Temperatur das Phasendiagramm in einem triangulären Koordinatensystem darstellen, Abb. 2, bei dem die Ecken jeweils für eine der reinen Komponenten stehen. Die Koordinaten (y_w, y_o, y_a) eines Punktes \mathbf{P} ergeben sich, wie in Abb. 2 angedeutet, aus den Schnittpunkten von Parallelen zu den Dreiecksseiten durch \mathbf{P} mit den entsprechenden Achsen. Aus praktischen Gründen ist der Massenbruch $w_i = m_i / \sum_{i=1}^3 m_i$ das am häufigsten verwendete Konzentrationsmaß. Für die Interpretation physikalisch-chemischer Eigenschaften sind aber der Molenbruch, $x_i = n_i / \sum_{i=1}^3 n_i$, und

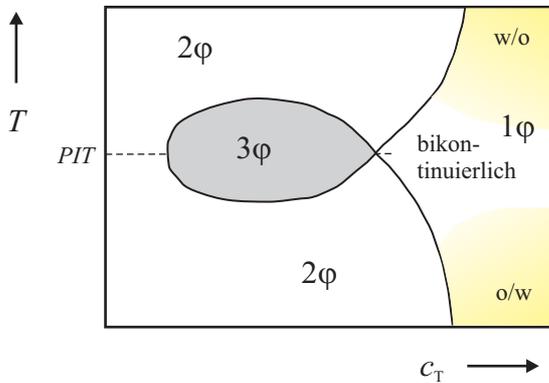


Abbildung 3: Schnitt (sog. *fish cut*) durch ein schematisches Phasendiagramm eines ternären Systemes aus Wasser, Tensid und Öl bei gegebenem Verhältnis an Wasser zu Öl, α , aber variabler Tensidkonzentration, c_T , und Temperatur, T . Die Symbole 1φ , 2φ und 3φ bezeichnen Ein-, Zwei- und Dreiphasengebiete. Im Einphasengebiet sind die Bereiche der verschiedenen Mikroemulsionstypen markiert. PIT bezeichnet die Phaseninversionstemperatur.

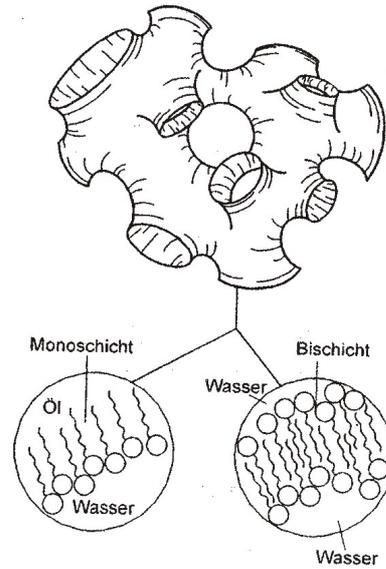


Abbildung 4: Schematische Darstellung der Struktur einer bikontinuierlichen Schwammphase (aus [2]). An den Sattelpunkten kann der Grenzflächenfilm, welcher die Öl- und die Wasserphase abtrennt, sowohl aus einer Monoschicht, als auch aus verzahnten, lamellenartigen Doppelschichten bestehen. Die Struktur ist nicht starr, sondern fluktuiert auf einer Zeitskala von Nano- bis Mikrosekunden.

der Volumenbruch, $\phi_i = V_i / \sum_{i=1}^3 V_i$, relevanter (m_i ist die Masse, n_i die Stoffmenge, V_i das Volumen der Komponente i). Ist, wie bei Mikroemulsionen ionischer Tenside, zusätzlich eine vierte Komponente vorhanden, so lässt sich dieses nicht mehr einfach graphisch darstellen. Man kartiert deshalb *pseudo-ternäre* Phasendiagramme, bei denen das Verhältnis von Tensid zu Cotensid vorgegeben ist — häufig als Massenverhältnis $k_m = m_{\text{Tensid}} : m_{\text{Cotensid}}$ — und das Phasenverhalten als Funktion der Gesamtmenge an Tensid + Cotensid aufgenommen wird. Phasendiagramme von Mikroemulsionssystemen sind meist stark temperaturabhängig, so dass zur vollständigen Darstellung ein dreidimensionales Phasenprisma mit der Temperaturachse senkrecht zum triangulären Koordinatensystem der Konzentrationsvariablen notwendig wäre. Da die Aufnahme kompletter Phasendiagramme bei mehreren Temperaturen aber recht arbeitsintensiv ist, beschränkt man sich meist auf einige c_T - T -Schnitte bei vorgegebenem Verhältnis α an Wasser zu Öl; c_T ist dabei die Gesamtkonzentration an Tensid + Cotensid. Ein typisches Beispiel zeigt Abb. 3. Wegen ihrer charakteristischen Form werden derartige Schnitte im Phasenprisma als *fish cut* bezeichnet.

Das Aussehen von Wasser/Tensid+Cotensid/Öl-Phasendiagrammen ist natürlich spezifisch für die untersuchte Kombination an Komponenten. Es gibt aber allgemeine Tendenzen, die in Abb. 2 zusammengefasst sind: Bei geringen Tensidkonzentrationen tritt praktisch im-

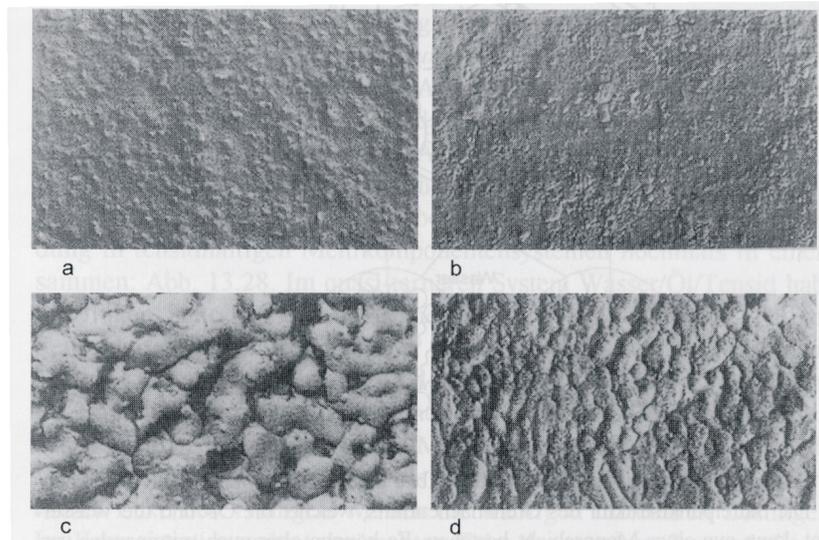


Abbildung 5: Elektronenmikroskopische Gefrierbruchaufnahmen einer Mikroemulsion als Funktion der Temperatur [4]. Mit steigender Temperatur (a → d) erfolgt der Übergang von einer globulären zu einer bikontinuierlichen Mikroemulsion.

mer Phasentrennung und die Bildung einer Emulsion ein. Bei ausreichendem Tensidgehalt — gemeint ist hier immer die Gesamtmenge aus Tensid + Cotensid — bleibt das System aber einphasig oder es liegt ein Gleichgewicht zwischen der Mikroemulsion und eventuellen Flüssigkristallphasen vor. Dabei erstrecken sich meist Ausläufer des Einphasengebietes in die Ecken des Wassers und des Öls, wo die geringe Menge der anderen Komponente in gequollenen normalen bzw. inversen Mizellen solubilisiert ist. Mit zunehmendem Gehalt an Öl (Wasser) wachsen die meist kugelförmigen (inversen) Mizellen zuerst einfach. Wird aber ein spezifischer Schwellenwert für die Menge an zu solubilisierender Substanz überschritten, so ändert sich — analog zum binären System, Abb. 1 — die Form der (inversen) Mizellen von Kugeln zu Zylindern bis fadenförmigen Gebilden, die aber voneinander isoliert sind. In Abb. 2 entspricht das in etwa den Bereichen der o/w- bzw. w/o-Mikroemulsionen. Da diese Bereiche isolierter — wenn auch permanent kollidierender und damit Moleküle austauschender — normaler und inverser Mizellen über ein einphasiges Gebiet verbunden sind, muss dort ein kontinuierlicher Übergang zwischen den beiden isolierten Strukturen stattfinden.

Man konnte zeigen, dass die Struktur der Mikroemulsion in diesem Bereich bikontinuierlich ist. Sowohl die Wasserphase, als auch die Ölphase liegen nicht mehr in isolierten Tröpfchen vor, sondern bilden ein schwammartiges Gebilde miteinander verbundener Kanäle, die die gesamte Mischung durchziehen, Abb. 4. Diese Struktur, die charakterisiert werden kann durch die Form der Grenzfläche, in der sich die Tensid und Cotensidmoleküle befinden, ist nicht starr, sondern fluktuiert auf der Zeitskala von Nano- bis Mikrosekunden. Sie besitzt auch, wie für Flüssigkeiten typisch, keine Fernordnung und der Übergang findet allmählich über einen gewissen Konzentrations- oder Temperaturbereich statt. Es handelt sich also nicht um einen klassischen Phasenübergang mit charakteristischen scharfen Änderungen der thermodynamischen Eigenschaften. Es gibt aber für Mikroemulsionen auch mehrere bikontinuierliche Flüssigkristallphasen unterschiedlicher Struktur mit entsprechender Fernordnung die als

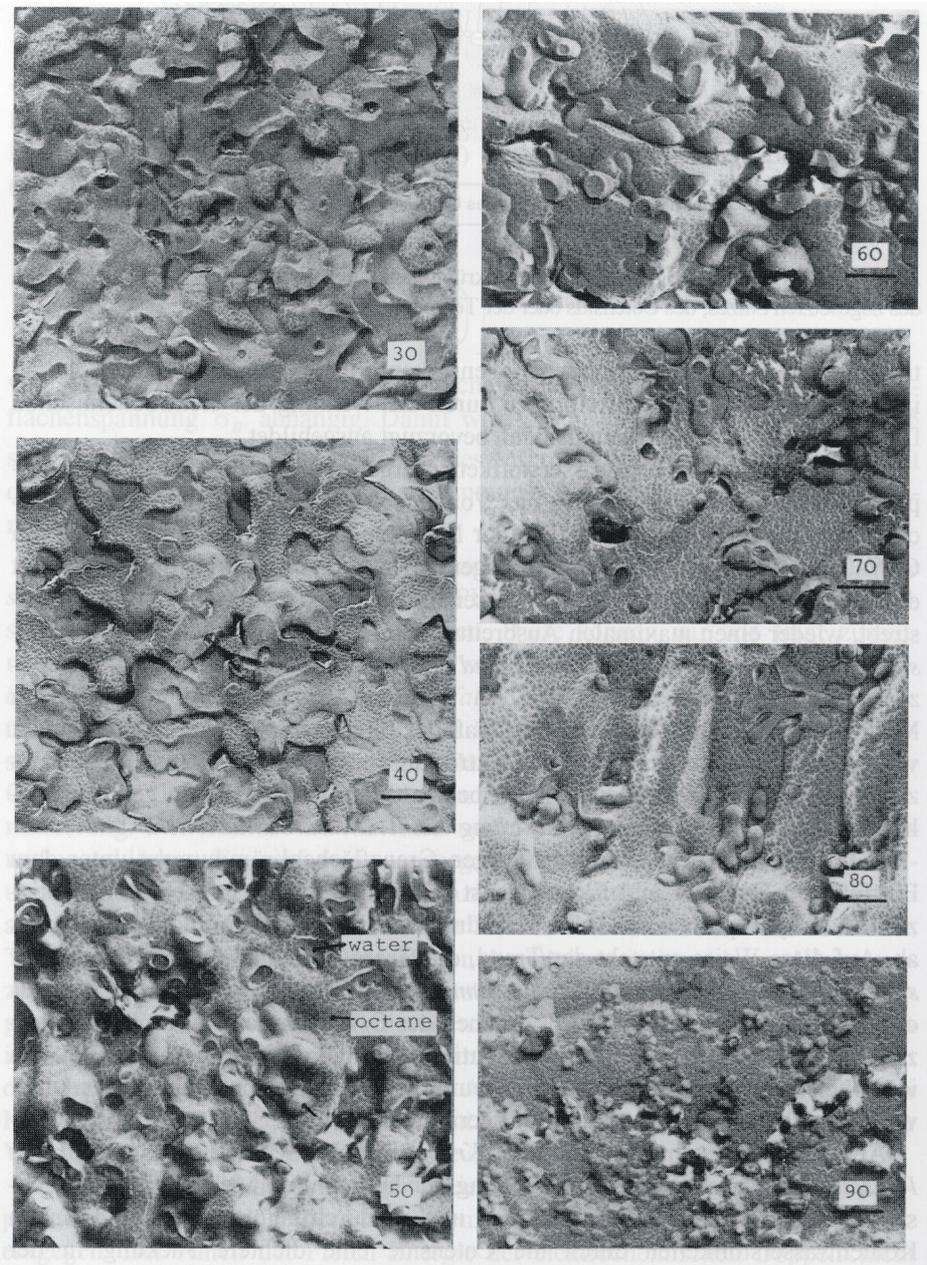


Abbildung 6: Elektronenmikroskopische Gefrierbruchaufnahmen bikontinuierlicher Mikroemulsionen des Systems $\text{H}_2\text{O}/n\text{-Oktan}/\text{C}_{12}\text{E}_5$ als Funktion des Verhältnisses an Wasser zu Öl (40-90 % Öl) [5]. Die Länge des Maßstabes beträgt 200 nm; die Ölphase erscheint fleckig.

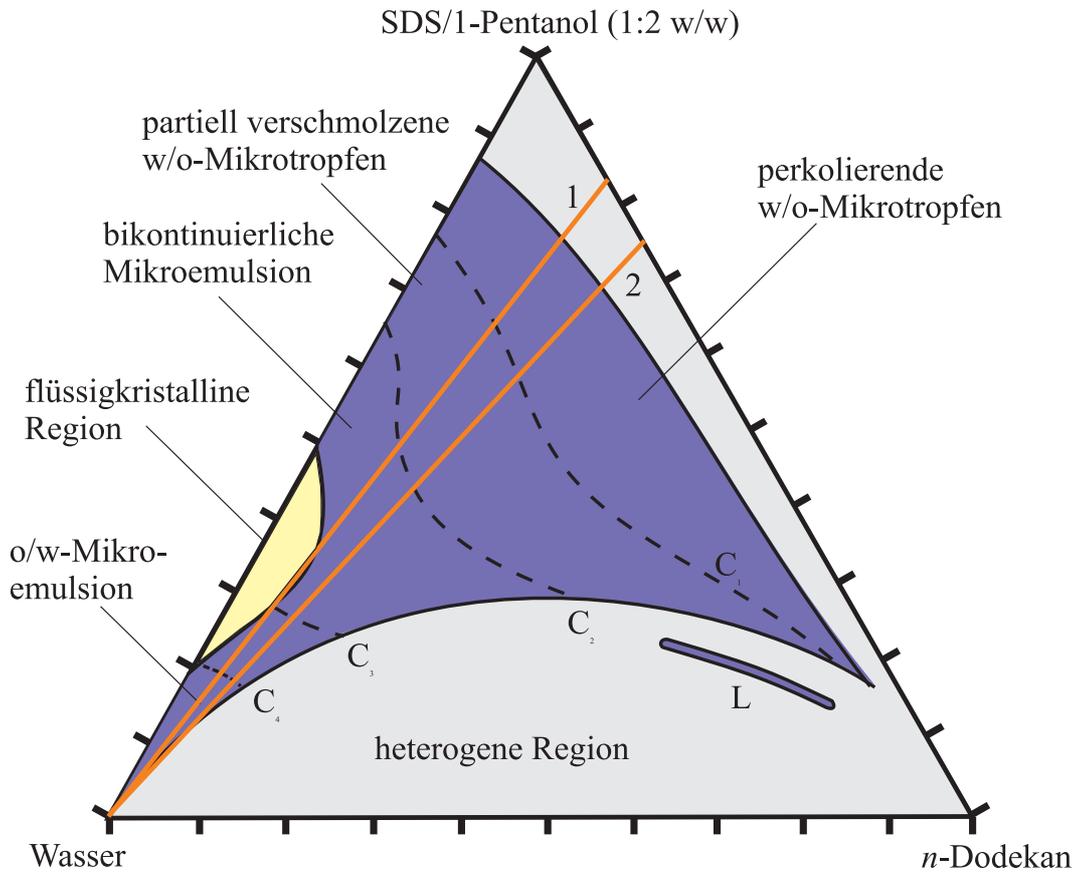


Abbildung 7: Pseudo-ternäres Phasendiagramm des Systems Wasser/Gesamtensid/*n*-Dodekan bei 25 °C [6]. Das Gesamtensid ist eine Mischung aus Natriumdodecylsulfat (SDS) und 1-Pentanol im Massenverhältnis 1:2. Die Geraden 1 und 2 kennzeichnen Verdünnungslinien für Öl/Gesamtensid-Verhältnisse von $R_{O/T} = 18 : 82$ (1) und $25:75$ (2). Die eingezeichneten Grenzen C_1 - C_4 der Subphasen der Mikroemulsion ergeben sich aus charakteristischen Punkten der Leitfähigkeitskurven $\kappa = f(\phi_w)$ und $\Lambda = f(\sqrt{c})$.

Phasen im thermodynamischen Sinn anzusprechen sind [2–4]. Abbildung 5 zeigt cryo-TEM-Aufnahmen vom temperaturinduzierten Übergang einer Mikroemulsion von der globulären Subphase zur bikontinuierlichen Struktur. Wie aus Abb. 6 ersichtlich, variiert die Struktur der bikontinuierlichen Mikroemulsion wegen des unterschiedlichen Volumenbedarfs der Komponenten deutlich mit dem Verhältnis von Wasser zu Öl.

2 Struktur von Mikroemulsionen und elektrische Leitfähigkeit

Bei o/w-Mikroemulsionen befinden sich die Wassermoleküle in der kontinuierlichen Subphase, während die Tensidmoleküle bzw. -ionen auf die Mizelloberfläche und die Ölmoleküle auf das Innere der Mizellen beschränkt sind. Werden ionische Tenside verwendet, so halten sich die Gegenionen praktisch vollständig in der Wasserphase auf. Das heißt aber, dass sich sowohl die Tensidmoleküle/-ionen, als auch die Ölmoleküle nur in einem beschränkten Raum bewegen können, während sich H₂O-Moleküle und Gegenionen praktisch über die gesamte Ausdehnung der Flüssigkeit bewegen können. Da nun wegen ihrer Größe die Beweglichkeit der Mizellen deutlich geringer ist als die der Einzelmoleküle hat das zur Folge, dass die Diffusionskoeffizienten der Moleküle in der kontinuierlichen Phase der o/w-Mikroemulsion vergleichbar sind mit den Werten der mizelfreien Lösung, während die Diffusionskoeffizienten der Tensidmoleküle/-ionen und der Ölmoleküle viel kleiner sind und praktisch auf den Wert des Diffusionskoeffizienten der Mizelle abfallen. Für w/o-Mikroemulsionen sind die Rollen von Wasser und Öl vertauscht und damit die Diffusionskoeffizienten von H₂O und den Gegenionen klein. Zwischen den beiden Extremen findet ein gradueller Übergang der Diffusionskoeffizienten statt, bei dem im und knapp vor dem bikontinuierlichen Bereich der Volumenbruch der jeweiligen Subphase einen dominierenden Einfluss ausübt. In diesem Übergangsbereich zeigt der Diffusionskoeffizient der in der Grenzfläche akkumulierten Tensidmoleküle/-ionen (und der Cotensidmoleküle) ein Maximum, da sich hier die Grenzfläche über den gesamten Raum erstreckt. Die Diffusionskoeffizienten der einzelnen Mikroemulsionskomponenten können — zumindest prinzipiell — mit NMR-Relaxationsexperimenten bestimmt werden.

Da die Leitfähigkeit einer Elektrolytlösung direkt mit den Diffusionskoeffizienten der beteiligten Ionen verknüpft ist (s. Versuch *Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen*) kann diese einfache und schnelle Technik ebenfalls herangezogen werden, um Aussagen über die Strukturierung von Mikroemulsionen zu erhalten. Zu beachten ist hier, dass bei ionischen Tensiden üblicherweise der Beitrag der wesentlich kleineren Gegenionen zur Leitfähigkeit dominiert. Diese befinden sich fast ausschließlich in der wässrigen Phase (wenn auch partiell in der Grenzschicht gebunden), so dass die Ausdehnung dieser Subphase detektiert wird. Die Methode kann auch für Mikroemulsionen nichtionischer Tenside angewendet werden, in dem man der Wasserphase anderweitig nicht störende, geringe Mengen an Leitsalz zugibt.

In diesem Praktikumsversuch sollen Sie die Strukturierung von Mikroemulsionen des Systems Wasser/SDS+1-Pentanol/*n*-Dodecan untersuchen [6,7]. Das verwendete anionische Tensid ist Natriumdodecylsulfat (SDS), 1-Pentanol ist das Cotensid. Für das Massenverhältnis von Tensid zu Cotensid wurde $k_m = 0.5$ gewählt. Abbildung 7 zeigt das zugehörige Phasendiagramm, bei dem die homogene flüssige Region mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen in fünf durch die Grenzregionen C₁-C₄ (*keine scharfen Grenzen!*) separierten Unterbereiche zerlegt werden kann.

Abbildung 8 zeigt die spezifische Leitfähigkeit κ einer Wasser/SDS+1-Pentanol/Dodecan-Mikroemulsion mit dem konstanten Volumenverhältnis von Öl zu SDS+1-Pentanol von $R_{O/T} = 20.1 : 79.9$ als Funktion des Volumenbruchs ϕ_w an Wasser. Dieses Experiment kann einfach durch sukzessive Zugabe von Wasser zur Ausgangslösung — hier $\phi_w^o = 0.097$ — durchgeführt werden. Man beobachtet zuerst einen allmählichen nichtlinearen Anstieg von κ , der am Punkt **M**₁ in einen linearen Zusammenhang übergeht. Ab **M**₂ nimmt die Steigung der Kurve allmählich ab und bei **M**₃ wird das Maximum von κ erreicht. Danach fällt die Leitfähigkeit kontinuierlich auf nichtlineare Weise ab. Bei $\phi_w \approx 0.9$ wurde die Messung abgebrochen, da die heterogene Region angefahren wurde und Phasentrennung auftrat. Für $\phi_w > \phi_w(\mathbf{M}_3)$ sind in

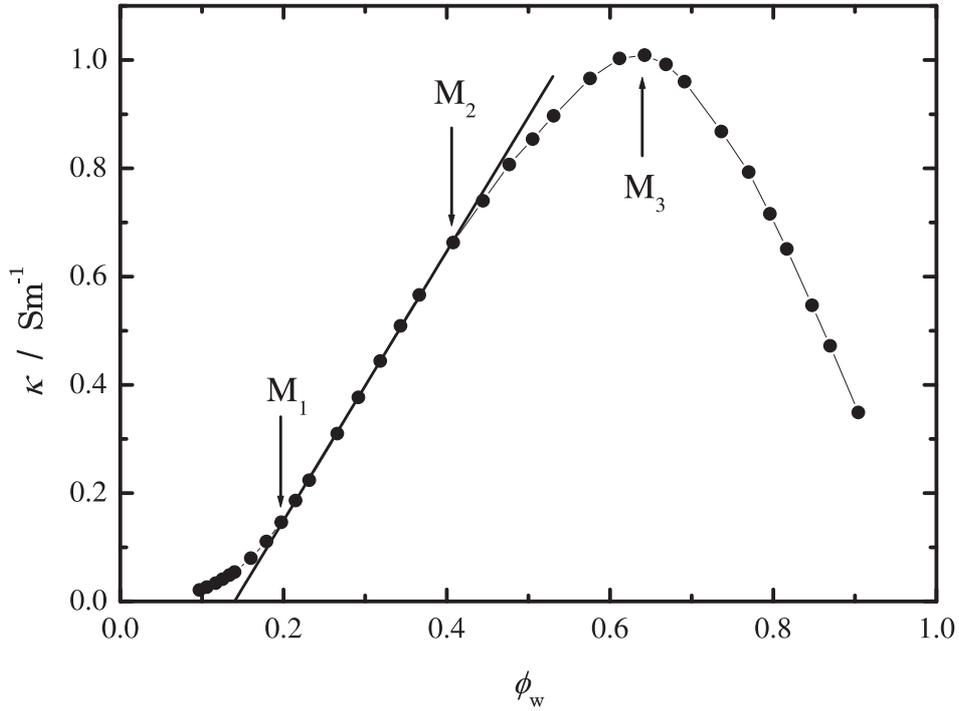


Abbildung 8: Spezifische Leitfähigkeit, κ , einer Wasser/SDS+1-Pentanol/Dodecan-Mikroemulsion als Funktion des Volumenbruchs ϕ_w an Wasser bei 25°C. Das Volumenverhältnis von Dodecan zu Gesamttensid ist $R_{O/T} = 20.1 : 79.9$, das Massenverhältnis von Tensid (SDS) zu Cotensid (1-Pentanol) beträgt $k_m = 0.499$. Mit steigendem Wassergehalt definiert zuerst M_1 den Perkolationsübergang an der Grenze C_1 von Abb. 7, M_2 den Übergang zur ölreichen bikontinuierlichen Mikroemulsion (C_2) und M_3 den Übergang zur wasserreichen Mikroemulsion (C_3). Der Übergang zu isolierten Fadenmizellen (C_4) bei $\phi_w \approx 0.8$ ist hier nicht erkennbar.

der Darstellung $\kappa = f(\phi_w)$ keine weiteren charakteristischen Punkte mehr erkennbar. Trägt man allerdings die Äquivalentleitfähigkeit $\Lambda = \kappa/c_{\text{SDS}}$ als Funktion von $\sqrt{c_{\text{SDS}}}$ auf (Abb. 9; die molare SDS-Konzentration, c_{SDS} , ist auf das Volumen des Wassers bezogen), so definiert die Abweichung von Λ von einer Gerade einen weiteren Punkt M_4 .

Die Leitfähigkeitskurve, Abb. 8 lässt sich folgendermaßen interpretieren: Am Ausgangspunkt der Messung bei $\phi_w^o = 0.097$ liegt eine w/o-Mikroemulsion vor, die aus kugelförmigen inversen Mizellen besteht, bei denen der Wasserkern durch Tensid- und Cotensidmoleküle bedeckt ist. Die Na^+ -Ionen des SDS befinden sich im Inneren der inversen Mizellen. Sind die Mizellen voneinander isoliert, weil der Verdünnungsgrad hoch genug ist oder das System fest, so kann kein Ladungstransport stattfinden. Das System ist ein Isolator. In der flüssigen Mikroemulsion bewegen sich jedoch die inversen Mizellen auf Grund der Wärmebewegung und kollidieren gelegentlich. Dabei können Ladungsträger (SDS-Anionen oder Na^+) ausgetauscht werden, so dass es zu einem Ladungstransport auf niedrigem Niveau kommt. κ ist hier proportional zum Volumenbruch und zum Stoßquerschnitt der inversen Mizellen.

Bei der Messung von Abb. 8 (Abb. 10 zeigt eine Vergrößerung des Bereichs kleiner ϕ_w) konnte dieser Bereich nicht mehr erfasst werden. Man beobachtet bereits einen nicht-linearen

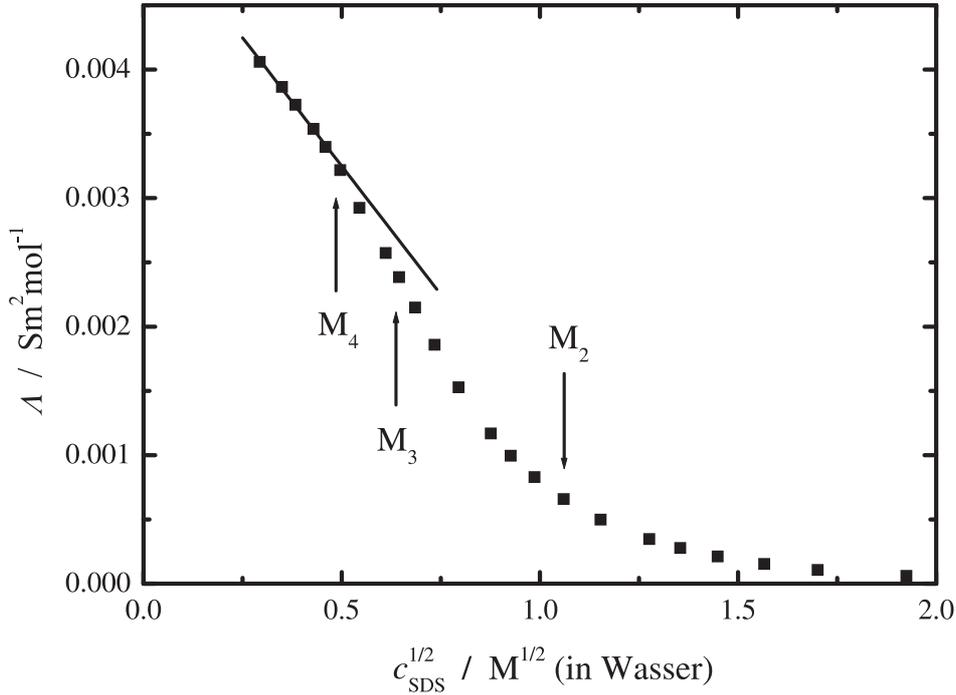


Abbildung 9: Äquivalentleitfähigkeit Λ des Systems von Abb. 8 als Funktion von $\sqrt{c_{\text{SDS}}}$ im Bereich mit $\phi_w > 0.22$. c_{SDS} ist die molare Konzentration an SDS bezogen auf das Volumen der wässrigen Phase. Der Übergang C_4 von isolierten (Faden-)Mizellen zur wasserreich-bikontinuierlichen Mikroemulsion zeigt sich in der Abweichung von der linearen $\Lambda = f(\sqrt{c_{\text{SDS}}})$ -Beziehung für isolierte Mizellen beim Punkt M_4 . Der für die Grenze C_3 charakteristische Punkt M_3 ist der Wendepunkt der $\Lambda = f(\sqrt{c_{\text{SDS}}})$ -Kurve. Die Übergänge C_2 (M_2 bei $c_{\text{SDS}} \approx 1.1 \text{ M}$) und C_1 (M_1 bei $c_{\text{SDS}} \approx 5 \text{ M}$) sind in dieser Darstellung nicht zu erkennen.

Anstieg von κ . Ursache hierfür ist — wegen der hohen Konzentration der inversen Mizellen — die hohe Kollisionsrate, so dass sich transiente Cluster aus sich berührenden Mizellen bilden. Diese auf der Zeitskala von Mikrosekunden ständig zerfallenden und sich neu bildenden Aggregate werden mit steigendem Volumenbruch ϕ der inversen Mizellen immer größer und damit der Ladungstransport immer effizienter, bis schließlich bei der sogenannten Perkolationschwelle ϕ^p zum ersten mal ein “unendlich” großer Cluster gebildet werden kann, der das gesamte System durchspannt und so als effizienter “Leitungskanal” fungiert, vgl. Abb. 11.

Für ein dreidimensionales System aus gleich großen Kugeln in einem Kontinuum — ein gutes Modell für die hier betrachtete Mikroemulsion — liegt die theoretische Perkolationschwelle bei $\phi^p = 0.31$ [8]. Man kann zeigen, dass im Bereich $\phi < \phi^p$ für “unendlich” leitfähige Kugeln dispergiert in einem Isolator gelten sollte:

$$\kappa \propto (\phi^p - \phi)^{-s} \quad (1)$$

während für nicht zu große $\phi > \phi^p$

$$\kappa \propto (\phi - \phi^p)^t \quad (2)$$

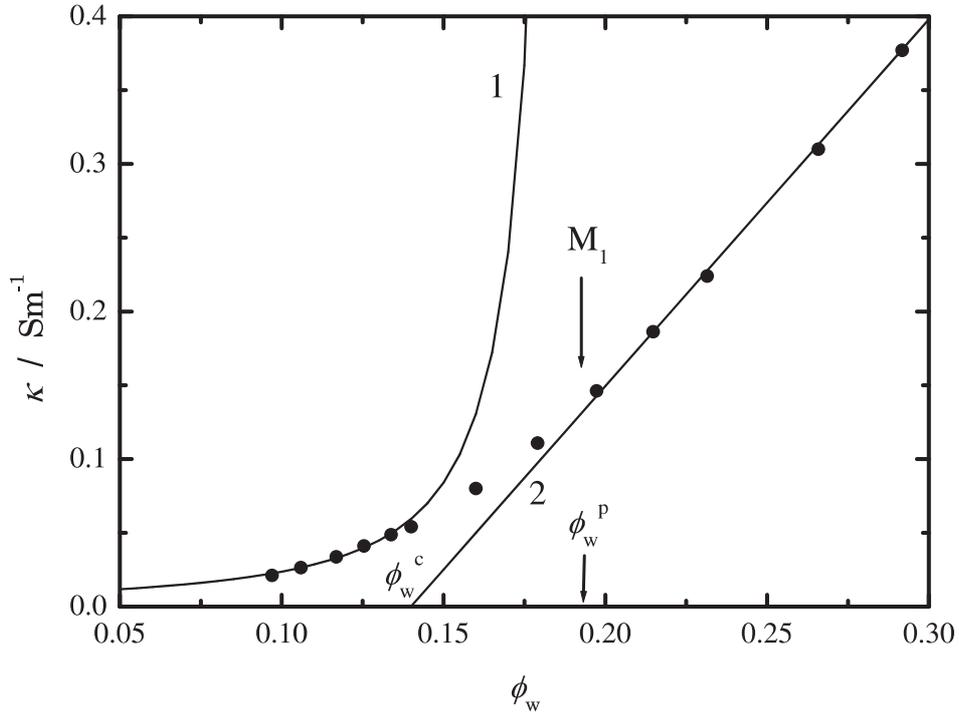


Abbildung 10: Vergrößerung von Abb. 8 im Bereich der Perkolationschwelle. Kurve 1 zeigt das charakteristische Potenzgesetz, Gl. (1), für die Aggregation der Teilchen eines idealen Leiters in einem nicht leitenden Medium bei der Annäherung an die Perkolationschwelle ϕ_w^c . Die Gerade 2 mit dem kritischen Schwellenwert ϕ_w^c ergibt sich aus der Theorie des *effektiven Mediums*, Gl. (3). Eingezeichnet ist auch die Zusammensetzung M_1 der Subphasengrenze C_1 , definiert als Abweichung der Messdaten von Kurve 2.

erhalten wird. Dabei sollten im Falle der statischen Perkolations, die allein durch den Volumenbruch und die Form der dispergierten Teilchen determiniert wird (z.B. Ruß- oder Metallteilchen verteilt in einem Polymer), die kritischen Exponenten die Werte $s = 0.73$ und $t = 1.9$ annehmen. Diese kritischen Exponenten sind universell, das heißt unabhängig von der speziellen Zusammensetzung des Systems, aber charakteristisch für die Art und die Dimensionalität des Perkolationsüberganges [8]. Mikroemulsionen zeigen wegen der merklichen Wärmebewegung der inversen Mizellen und anziehenden Mizell-Mizell-Wechselwirkungen allerdings keine statische, sondern dynamische Perkolations. Hier sollten nach der Theorie die kritischen Exponenten die Werte $s = 1.2$ und $t = 1.9$ haben. Experimentell gefunden werden üblicherweise Werte im Bereich von $1.1 \leq s \leq 1.6$ und $1.6 \leq t \leq 2.2$ [9].

Für das Beispiel der Abb. 8 lässt sich der verdünnte Bereich akzeptabel mit Gl. (1) beschreiben, vgl. Abb. 10. Dabei werden der kritische Exponent $s = 1.6$ und die Perkolationschwelle $\phi_w^p = 0.192$ gefunden. Der Gültigkeitsbereich des vorhergesagten Skalierungsgesetzes für $\phi > \phi^p$, Gl. (2), kann wegen der endlichen Leitfähigkeit der wässrigen Subphase nicht aufgelöst werden. Aus der Tatsache, dass die bei der Auftragung von κ gegen den Volumenbruch des Wassers gefundene Perkolationschwelle von $\phi_w^p = 0.192$ deutlich kleiner ist als der theoretische Wert von $\phi^p = 0.31$ ergibt sich unmittelbar, dass der effektive Radius r der per-

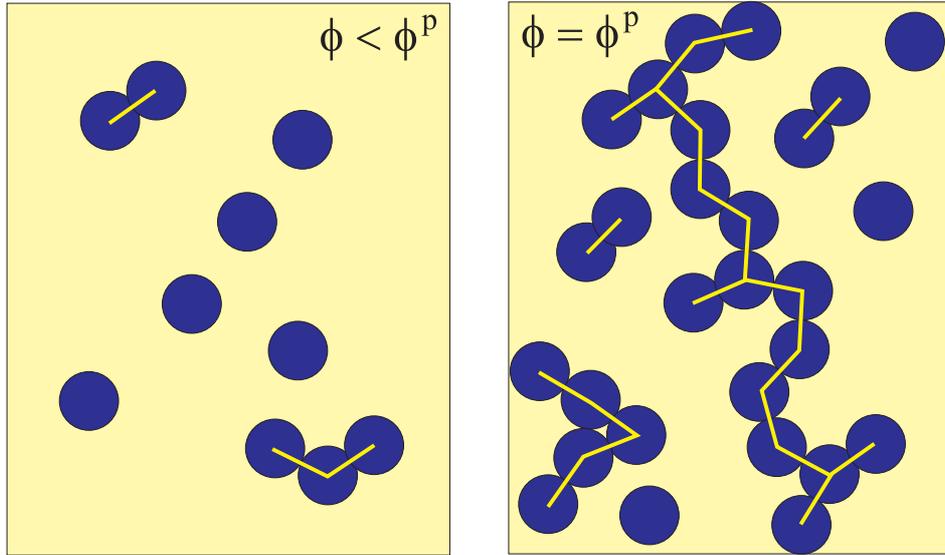


Abbildung 11: Schematische Darstellung eines Perkulationsvorgangs von Kreisen in der Ebene. Für (hier) Flächenbruchteile $\phi < \phi^P$ liegen nur isolierte Teilchen und kleine Cluster vor. Bei der Perkulationsschwelle ϕ^P ($\phi^P = 0.6$ für zweidimensionale, $\phi^P = 0.31$ für dreidimensionale Systeme) kann zum ersten mal ein “unendlich” großer Cluster gebildet werden, der das gesamte System durchspannt.

kolierenden Teilchen deutlich größer sein muss als der Radius r_w des Wasserkerns der inversen Mizellen. Aus den obigen Daten erhält man unmittelbar $r/r_w = 1.17$. Dieses Verhältnis stimmt sehr gut mit dem aus SANS-Messungen erhaltenen Wert von 1.18 überein, bei dem der effektive Mizellradius r sich aus den Anteilen des Wasserkerns und der bedeckenden Tensidmoleküle zusammensetzt. Das heißt aber auch, dass bis zur Perkulationsschwelle die transienten Cluster aus intakten inversen Mizellen aufgebaut sind, die nicht miteinander zu größeren Einheiten verschmelzen. In guter Näherung kann für ϕ_w^P meist der Wasser-Volumenbruch am Punkt \mathbf{M}_1 genommen werden. Aus den Gleichungen (1) und (2) folgt, dass eine Auftragung von $\lg \kappa$ als Funktion von $\lg(|\phi_w^P - \phi_w|/\phi_w^P)$ im Gültigkeitsbereich der *Perkulationstheorie* linear sein sollte mit den Steigungen $-s$ bzw. t .

Nach Überschreitung der Perkulationsschwelle werden immer mehr “Leitungskanäle” gebildet, die sich zunehmend verzweigen und bei denen mehr und mehr inverse Mizellen zu größeren Einheiten verschmelzen. In diesem Bereich ist für die Leitfähigkeit im wesentlichen der Volumenbruch der durchgehenden Kanäle relevant. Nach der *Theorie des effektiven Mediums* gilt hier

$$\kappa \propto (\phi - \phi^c) \quad (3)$$

Der kritische Volumenbruch ab der diese Theorie gelten sollte ist $\phi^c = 1/3$. Da die aggregierten inversen Mizellen zum großen Teil intakt sind, erklärt sich der Unterschied zwischen ϕ^c und $\phi_w^c = 0.14$ analog zum Unterschied zwischen ϕ^P und ϕ_w^P . Die Beobachtung $\phi_w^c < \phi_w^P$ zeigt, dass ein beträchtlicher Teil der inversen Mizellen aber bereits zu größeren Einheiten verschmolzen ist.

Ab \mathbf{M}_2 (Abb. 8) ist die Mikroemulsion bikontinuierlich, wobei die Ölphase zuerst do-

miniert. Die Fusion der isolierten inversen Mizellen ist weitgehend abgeschlossen und mit steigendem Wassergehalt kommt es zu einer zunehmenden — immer fluktuierenden und nicht starren — Quervernetzung der Kanäle, so dass der effektive “Leiterquerschnitt” nicht mehr so stark ansteigt wie im Bereich des *effektiven Mediums*. Gleichzeitig macht sich die zunehmende Verdünnung der Na^+ -Ionen bemerkbar, so dass der Anstieg von κ immer weniger steil wird. Das Leitfähigkeitsmaximum bei \mathbf{M}_3 wird allgemein als der Übergang von der ölreichen zur wasserreichen Mikroemulsion interpretiert. Ab hier dominiert der Verdünnungseffekt und κ sinkt zunehmend. Das Wachstum der Wasserdomeänen und damit des effektiven Leiterquerschnitts zeigt sich aber noch deutlich in der Äquivalentleitfähigkeit $\Lambda = \kappa/c$, Abb. 9, die mit fallender SDS-Konzentration c_{SDS} (bezogen auf das Wasservolumen), also steigendem ϕ_w weiterhin nicht-linear ansteigt [6].

In Abbildung 9 erkennt man auch, dass ab dem Punkt \mathbf{M}_4 , entsprechend $\phi_w \geq 0.77$ mit weiterer Verdünnung Λ linear ansteigt. Hier ist nun der Bereich normaler Mizellen erreicht. Für Dispersionen von Kugelmizellen würde man aber einen konstanten Wert für Λ erwarten und findet diesen auch in ausreichend verdünnten Wasser/SDS+1-Pentanol/Dodecan-Mikroemulsionen. Der lineare Abfall von $\Lambda = f(\sqrt{c_{\text{SDS}}})$ wird daher als Hinweis auf die Existenz fadenförmiger normaler Mizellen interpretiert [6].

3 Versuchsdurchführung

3.1 Herstellung der Mikroemulsion

Für die Durchführung der Leitfähigkeitsmessung werden 20.00 ml Mikroemulsion benötigt. Die Einwaagen sollten also so gewählt werden, dass Sie 20-25 g Mikroemulsion mit einem Volumenbruch ϕ_w^o an Wasser von 0.095 bis 0.100 erhalten. Das Massenverhältnis von SDS zu 1-Pentanol soll im Bereich $k_m = 0.50 \pm 0.01$ sein. Das herzustellende Volumenverhältnis von Dodecan zu Gesamttensid, $R_{\text{O/T}}$, wird Ihnen vom Assistenten genannt.

Gehen Sie bei der Herstellung der Mikroemulsion so vor, dass Sie zuerst in einer 50 ml Schottflasche die notwendigen Mengen an SDS und 1-Pentanol einwiegen, um für den benötigten Wert von $R_{\text{O/T}}$ auf etwa 20-22 g Einwaage an SDS + 1-Pentanol + Dodecan zu kommen. Geben Sie dann soviel Wasser zu, dass dessen Volumenbruch ϕ_w^o im Bereich von 0.095 bis 0.100 liegt. Alternativ können Sie bei der Berechnung der Einwaagen von ~ 25 ml H_2O + SDS + 1-Pentanol + Dodecan ausgehen. Verschließen Sie die Schottflasche und schütteln Sie so lange, bis Sie eine homogene und klare Lösung erhalten haben.

Benötigte Daten für die Umrechnung von Massen- in Volumenbruch bzw. c_{SDS} bezogen auf das Wasservolumen:

- Wasser: Dichte $\rho = 0.9971 \text{ kg L}^{-1}$ bei 25°C , Molmasse $M = 0.01801 \text{ kg mol}^{-1}$;
- Dodecan: $\rho = 0.750 \text{ kg L}^{-1}$, $M = 0.17034 \text{ kg mol}^{-1}$;
- 1-Pentanol: $\rho = 0.8111 \text{ kg L}^{-1}$, $M = 0.08815 \text{ kg mol}^{-1}$;
- SDS: Molvolumen in der Mikroemulsion $V_m = 0.2402 \text{ L mol}^{-1}$; $M = 0.28838 \text{ kg mol}^{-1}$.

Achtung: Wenn Sie den Versuch tatsächlich am angesetzten Praktikumstag durchführen wollen, sollten Sie sich **vorher** überlegt haben, wie die zur Herstellung der Mikroemulsion notwendigen Umrechnungen durchzuführen sind!

3.2 Durchführung der Messung

Pipettieren Sie 20.00 ml der Stammlösung in die innere Kammer der Leitfähigkeitszelle und führen Sie die Messelektroden vorsichtig ein. Vorher Rührfisch nicht vergessen! Thermostatisieren Sie die Stammlösung unter rühren auf 25.0°C in der Messzelle. Die Temperatur der Lösung wird simultan vom Konduktometer gemessen.

Sobald die Solltemperatur erreicht ist, geben Sie deionisiertes Wasser nach folgendem Schema zu und messen nach jeder Zugabe bei der Solltemperatur die spezifische Leitfähigkeit κ :

- 6 mal je 0.20 ml Zugabe mit Hilfe der 10 ml-Bürette;
- 5 mal je 0.50 ml *dto.*;
- 5 mal je 1.00 ml *dto.*;
- 5 mal je 2.00 ml Zugabe mit Hilfe der 25 ml-Bürette;
- 5 mal je 4.00 ml *dto.*;
- 5 mal je 10.00 ml Zugabe mit der 10 ml Pipette
- 5 mal je 20.0 ml *dto.*;
- 1-2 mal je 50.0 ml

Zur Reinigung der Zelle ist diese zuerst mit Hilfe der Saugflasche zu entleeren und mit wenig Wasser nach zu spülen. Diesen Abfall entsorgen Sie in den bereitstehenden B₂-Abfallkanister. Anschließend spülen Sie die Zelle mit *viel* deionisiertem Wasser und hinterher mit *wenig* Aceton.

4 Versuchsauswertung

Alle Gruppen, die den Versuch gemeinsam durchführen, erstellen ein gemeinsames Protokoll mit allen am Praktikumstag erzielten Daten.

- Erstellen Sie eine Excel-Tabelle der Leitfähigkeit, κ , als Funktion des Volumenbruchs an Wasser, ϕ_w . Berechnen Sie in der gleichen Tabelle die zugehörige SDS-Konzentration, c_{SDS} , bezogen auf das Wasservolumen und die Äquivalentleitfähigkeit Λ . Verwenden Sie diese Daten für die Anfertigung von Graphen entsprechend Abb. 8-10.
- Bestimmen Sie aus den Auftragungen die charakteristischen Punkte **M**₁-**M**₄ und tragen Sie diese in ein trigonales Koordinatensystem (ϕ_w , ϕ_o , ϕ_a) ein. Sollten Sie bei Ihrer Messreihe Phasengrenzen anfahren, so tragen Sie diese Daten ebenfalls ein.
- Bestimmen Sie die mit Hilfe von Gl. (1) die Perkolationschwelle ϕ_w^p und den kritischen Exponenten s . Berechnen Sie das Verhältnis r/r_w .
- Bestimmen Sie ϕ_w^c und die Steigung von $\kappa = f(\phi_w)$ im Gültigkeitsbereich der *Theorie des effektiven Mediums*.

Literatur

- [1] I. Mills, T. Cvitaš, K. Homann, N. Kallay und K. Kuchitsu, *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry*, 2nd ed., Blackwell, Oxford 1993. [86/VE 5030 M657(2)]
- [2] H.D. Dörfler, *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme*, Springer, Berlin 2002. [86/VE 7000 D652]
- [3] D. F. Evans und H. Wennerström, *The Colloidal Domain*, Wiley, New York 1999. [86/VE 8000 E92]
- [4] P. Kumar und K. L. Mittal, *Handbook of Microemulsion Science and Technology*, Marcel Dekker, New York 1999. [86/VE 7080 K96]
- [5] W. Jahn und R. Strey, *J. Phys. Chem.* **92** (1988) 2294.
- [6] M. Clause, A. Zradba und L. Nicolas-Morgantini, *Water/Sodium Dodecylsulfate/1-Pentanol/N-Dodecane Microemulsions. Realm-of-Existence and Transport Properties*. In: H. L. Rosano und M. Clause, *Microemulsion Systems*, Surfactant Science Ser. Vol. 24, Marcel Dekker, New York 1987. [86/VE 7080 R788]
- [7] B. Lagourette, J. Peyrelasse, C. Boned und M. Clause, *Nature* **281** (1979) 60.
- [8] M. Sahimi, *Applications of Percolation Theory*, Taylor & Francis, London 1994. [86/VE 5900 S131]
- [9] Y. Feldman, N. Kozlovich, I. Nir und N. Garti, *Phys. Rev. E* **51** (1995) 478.