

# **Schalten der elektrischen Leitfähigkeit in Mikroemulsionen durch Photoisomerisierung von Solubilisaten**

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften  
der Technischen Universität Dresden

von

Diplomchemiker Markus Bufe

geboren am 14. September 1981 in Leipzig

eingereicht am 4. Mai 2011

Die Dissertation wurde in der Zeit von September 2005 bis Mai 2011  
an der Professur für Grenzflächen- und Kolloidchemie angefertigt.

## Vorwort

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom 1. September 2005 bis zum 4. Mai 2011 an der Professur für Grenzflächen- und Kolloidchemie der Technischen Universität Dresden unter Betreuung von Herrn Professor Dr. T. Wolff angefertigt.

Herrn Professor Dr. T. Wolff danke ich für die Möglichkeit, in seiner Arbeitsgruppe das hier dargestellte Thema mit dem Ziel der Promotion zu bearbeiten, für die zahlreichen fachlichen Diskussionen, die mir viele Anregungen für die weitere Richtung dieser Arbeit gaben, und für den Freiraum, den er mir dabei in den letzten Jahren ließ. Für die Bereitschaft, das zweite Gutachten zu dieser Arbeit zu schreiben, danke ich Herrn Professor Dr. K.-F. Arndt.

Mein Dank gebührt ebenso Frau Dr. X. Yu für ihre Hinweise zur Aktinometrie und für die Daten, die sie mir zu Vergleichszwecken überlassen hat. Für die Unterstützung beim Lösen technischer Probleme, v. a. in der Anfangsphase der Arbeit, und für seine Anregungen zu weiteren experimentellen Tätigkeiten danke ich Herrn Dipl.-Chem. J. Frömmel, für den Rat in einigen mathematischen Fragen Herrn J.-T. Wils. Frau A. Göpfert danke ich für die vielen praktischen Hinweise, mit denen die eine oder andere Hürde im Labor bewältigt werden konnte, und Frau K. Schneider für die Synthese des Stoffes Azobenzol-15-Krone-5. Ihnen allen und den weiteren, nicht genannten Mitarbeitern des Arbeitskreises spreche ich meinen Dank für das angenehme Arbeitsklima aus.

Weiterhin danke ich den Studentinnen und Studenten, die im Rahmen von Praktika oder wissenschaftlichen Arbeiten zu den Ergebnissen dieser Arbeit beigetragen haben. Namentlich und in der zeitlichen Reihenfolge ihres Mitwirkens sind das Frau Dipl.-Chem. U. Georgi, Herr Dipl.-Chem. A. Heber, Frau B. Sc. F. Fischer und Frau B. Sc. T. Scholz, Herr B. Sc. M. Ansorge und Herr B. Sc. M. Binner, Frau B. Sc. T. Friedrich und Herr M. Keilhauer sowie Frau B. Sc. U. Schwenke und Frau B. Sc. F. Drache.

Herr M. Gestrich von der mechanischen Werkstatt fertigte mehrere Bestandteile der von mir verwendeten Apparaturen an. Herr W. Otte und Herr M. Henkel von der Elektrowerkstatt halfen bei Problemen mit elektrischen Geräten weiter. Herr G. Kehse und Herr K. Gampig von der Glasbläserei fertigten einige Glasgeräte für mich an, darunter das Bestrahlungsgefäß, ohne das die Versuche zum Schalten der elektrischen Leitfähigkeit nicht hätten durchgeführt werden können. Ihnen allen bin ich für ihre Arbeit zu Dank verpflichtet.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) danke ich für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Projekts „Isotherme kontaktlose Schaltung der Leitfähigkeit in Mikroemulsionen durch Photoreaktionen“.

Für das Korrekturlesen des Textes oder einzelner Abschnitte daraus danke ich Herrn M. Keilhauer sowie Herrn B. Sc. W. Schmidt und seinem mir unbekanntem Helfer.

Mein sehr persönlicher Dank gilt meiner Freundin, die mich während der vergangenen Jahre begleitete und mir besonders in der letzten Phase des Schreibens die nötigen Anstöße zum Vollenden der Arbeit gegeben hat.

Dresden, im Mai 2011

Markus Bufe

## Inhalt

<b>Vorwort .....</b>	<b>1</b>
<b>Inhalt.....</b>	<b>3</b>
<b>1 Einleitung .....</b>	<b>6</b>
<b>2 Grundlagen und Problemstellung.....</b>	<b>8</b>
2.1 Mikroemulsionen .....	8
2.1.1 Zusammensetzung und Struktur von Mikroemulsionen .....	8
2.1.2 Elektrische Leitfähigkeit in Mikroemulsionen .....	9
2.1.3 Perkolation von Mikroemulsionen.....	10
2.2 Solubilisate in Mikroemulsionen .....	12
2.2.1 Einfluss von Solubilisaten auf die Perkolationstemperatur .....	12
2.2.2 Umwandlung von Solubilisaten ineinander .....	13
2.3 Problemstellung und Untersuchungsgegenstand dieser Arbeit .....	15
2.3.1 Mehrmaliges Schalten der elektrischen Leitfähigkeit.....	15
2.3.2 Die untersuchten Solubilisate: Azobenzen und Azobenzen-15-Krone-5 .....	15
2.3.3 Die untersuchte Mikroemulsion: AOT – Isooctan – Wasser .....	18
<b>3 Ergebnisse .....</b>	<b>20</b>
3.1 Perkolation der reinen Mikroemulsion .....	20
3.2 Mikroemulsion mit solubilisiertem Azobenzen-15-Krone-5.....	22
3.2.1 Einfluss von solubilisiertem Azobenzen-15-Krone-5 auf die Perkolationstemperatur der Mikroemulsion.....	22
3.2.2 Einfluss der Photoisomerisierung von solubilisiertem Azobenzen-15-Krone-5 auf die Perkolationstemperatur der Mikroemulsion.....	25
3.3 Mikroemulsion mit solubilisiertem Azobenzen.....	27
3.3.1 Einfluss von solubilisiertem Azobenzen auf die Perkolationstemperatur der Mikroemulsion .....	27
3.3.2 Einfluss der Photoisomerisierung von solubilisiertem Azobenzen auf die Perkolationstemperatur der Mikroemulsion.....	29
3.4 Mehrmaliges Ein- und Ausschalten der elektrischen Leitfähigkeit.....	33
3.4.1 Leitfähigkeitsverlauf bei mehrmaliger Bestrahlung .....	33
3.4.2 Anzahl der zum Einschalten der elektrischen Leitfähigkeit benötigten Lichtquanten.....	35
3.5 Verteilung der Solubilisate auf die Lösungsmittel Isooctan und Wasser .....	36
3.5.1 Verteilung von Azobenzen-15-Krone-5 auf die Lösungsmittel Isooctan und Wasser.....	36
3.5.2 Verteilung von Azobenzen auf die Lösungsmittel Isooctan und Wasser .....	36

---

<b>4</b>	<b>Diskussion.....</b>	<b>37</b>
4.1	Perkolation der reinen Mikroemulsion .....	37
4.1.1	Verlauf der Leitfähigkeits-Temperatur-Kurven.....	37
4.1.2	Einfluss der Parameter der Leitfähigkeits-Temperatur-Messung auf die ermittelte Perkolationstemperatur .....	38
4.1.3	Aufnehmen der Leitfähigkeits-Temperatur-Kurven .....	40
4.2	Mikroemulsion mit solubilisiertem Azobenzen-15-Krone-5.....	41
4.2.1	Einfluss von solubilisiertem Azobenzen-15-Krone-5 auf die Perkolationstemperatur der Mikroemulsion.....	41
4.2.2	Einfluss der Photoisomerisierung von solubilisiertem Azobenzen-15-Krone-5 auf die Perkolationstemperatur der Mikroemulsion.....	43
4.3	Mikroemulsion mit solubilisiertem Azobenzen.....	44
4.3.1	Einfluss von solubilisiertem Azobenzen auf die Perkolationstemperatur der Mikroemulsion .....	44
4.3.2	Einfluss der Photoisomerisierung von solubilisiertem Azobenzen auf die Perkolationstemperatur der Mikroemulsion.....	45
4.4	Mehrmaliges Ein- und Ausschalten der elektrischen Leitfähigkeit.....	49
4.4.1	Leitfähigkeitsverlauf bei mehrmaliger Bestrahlung .....	49
4.4.2	Temperaturverlauf bei mehrmaliger Bestrahlung .....	50
4.4.3	Quantitative Aspekte des Schaltens der elektrischen Leitfähigkeit .....	52
4.5	Vergleich der Einflüsse der untersuchten Solubilisate auf die Perkolationstemperatur der Mikroemulsion.....	58
<b>5</b>	<b>Material und Methoden .....</b>	<b>61</b>
5.1	Stoffe.....	61
5.1.1	Chemikalien .....	61
5.1.2	Synthese von Azobenzen-15-Krone-5 .....	62
5.1.3	Herstellen der Mikroemulsion .....	62
5.1.4	Lösen der Solubilisate in der Mikroemulsion.....	63
5.1.5	Untersuchte Mikroemulsionssysteme .....	64
5.2	Untersuchungsverfahren und Geräte .....	68
5.2.1	UV-Vis-Absorptionsspektroskopie.....	68
5.2.2	Bestrahlung .....	69
5.2.3	Messen der elektrischen Leitfähigkeit .....	70
5.3	Auswerten der Leitfähigkeitsmessdaten .....	75
5.3.1	Bestimmen der Perkolationstemperaturen .....	75
5.3.2	Unsicherheiten der ermittelten Perkolationstemperaturen.....	76
5.3.3	Zeit zum Ein- und Ausschalten der elektrischen Leitfähigkeit.....	79
5.4	Verteilung der Solubilisate auf die Lösungsmittel Isooctan und Wasser .....	79
5.4.1	Lösungsverhalten der Solubilisate und Verteilungsexperimente.....	79

---

5.4.2 Auswerten der Verteilungsexperimente.....	81
5.5 Aktinometrie .....	84
5.5.1 Experimenteller Teil der aktinometrischen Bestimmung .....	84
5.5.2 Auswerten der aktinometrischen Bestimmung .....	86
5.5.3 Diskussion der aktinometrischen Bestimmung.....	93
<b>6 Zusammenfassung .....</b>	<b>95</b>
<b>7 Ausblick .....</b>	<b>97</b>
<b>Abkürzungen und Symbole .....</b>	<b>100</b>
<b>Literatur .....</b>	<b>103</b>
<b>Anhang.....</b>	<b>107</b>
A.1 Gehaltsgrößen .....	107
A.2 Geometrische Betrachtungen.....	108
<b>Versicherung .....</b>	<b>111</b>

# 1 Einleitung

Obwohl Nervenkampfstoffe offiziell geächtet sind, existieren weltweit noch mehrere tausend Tonnen dieser Substanzen; allein die USA und Russland besitzen Vorräte von zusammen etwa 70.000 t. Gemäß dem Chemiewaffenübereinkommen von 1992 sollen Nervenkampfstoffe vernichtet werden, wofür im Falle persistenter, d. h. langlebiger Giftstoffe geeignete Dekontaminationsverfahren angewendet werden müssen.

Neben herkömmlichen nasschemischen und physikalischen Verfahren der Dekontamination von Nervenkampfstoffen werden vielversprechende enzymatische Verfahren erforscht. In neuerer Zeit ist dabei ein Enzym untersucht worden, das bestimmte Organophosphate aus der G-Reihe der Nervenkampfstoffe abbaut: DFPase<sup>1)</sup>, das ursprünglich aus Tintenfischen isoliert wurde und heute biotechnologisch hergestellt werden kann, hydrolysiert z. B. die Kampfstoffe Tabun, Sarin und Soman.

Zum Anwenden des Enzyms in der Dekontamination ist ein Trägermittel erforderlich, das den chemischen Kampfstoff schnell und vollständig von der kontaminierten Oberfläche löst und in Kontakt mit dem Enzym bringt. Diese Anforderungen hinsichtlich des Haftens an der Oberfläche, des Lösens des Kampfstoffes und der Aktivität des Enzyms werden von *Mikroemulsionen* gut erfüllt. Sind deren Bestandteile biologisch abbaubar, gefährden sie die Umwelt nicht.<sup>[1]</sup>

Für die Dekontamination von Nervenkampfstoffen werden als Trägermittel für die aktive Substanz, das Enzym, Mikroemulsionen untersucht. Weiterhin eignen sich Mikroemulsionen als Reaktionsmedium für organisch-chemische Synthesen und als Templat für die Synthese metallischer Nanopartikel; außerdem werden sie in kosmetischen und pharmazeutischen Produkten angewandt, beim Entfetten von Leder und in der tertiären Erdölförderung.<sup>[2]</sup> – Was sind Mikroemulsionen? Welche Eigenschaften haben sie und in welcher Hinsicht wurden sie in dieser Arbeit untersucht?

Mikroemulsionen bilden sich spontan aus einer unpolaren und einer polaren Flüssigkeit in Gegenwart eines Tensids. Mitunter ist dafür auch ein Cotensid erforderlich. Mikroemulsionen

---

<sup>1</sup> Das Enzym DFPase ist eine DFP-spaltende Hydrolase. DFP steht für Diisopropylfluorophosphat, einen Acetylcholinesterase-Inhibitor, der die Nervenreizleitung irreversibel blockiert. DFP ist ein Organophosphat und damit den Nervenkampfstoffen strukturell ähnlich.<sup>[1]</sup>

sind thermodynamisch stabil, makroskopisch einphasig und können in verschiedenen Strukturen vorliegen:

- als Öl-in-Wasser-Mikroemulsionen (O/W-Mikroemulsionen),
- als Wasser-in-Öl-Mikroemulsionen (W/O-Mikroemulsionen) und
- als bikontinuierliche Mikroemulsionen mit schwammartiger Struktur.<sup>[3]</sup>

Die drei Typen von Mikroemulsionen unterscheiden sich in mehreren physikalischen Eigenschaften, z. B. in der Lichtstreuung, der Viskosität oder der elektrischen Leitfähigkeit,<sup>[4]</sup> was ermöglicht, Übergänge zwischen den Strukturen zu beobachten. So steigt die elektrische Leitfähigkeit beim Übergang einer W/O-Mikroemulsion in die bikontinuierliche Struktur stark an, weil Wasser eine kontinuierliche Domäne bildet. Diese Strukturumwandlung wird als Perkolation bezeichnet und findet statt, wenn z. B. Zusammensetzung oder Temperatur der Mikroemulsion verändert werden. Die Umwandlungstemperatur im Falle einer Perkolation durch Temperaturerhöhung wird als Perkolationstemperatur bezeichnet.<sup>[3], [5]</sup>

Elektrische Leitfähigkeiten können mit vergleichsweise geringem experimentellen Aufwand gemessen werden, so dass sich einerseits Leitfähigkeitsmessungen gut eignen, die Perkolation von Mikroemulsionen zu verfolgen. Andererseits lässt sich durch die Perkolation die elektrische Leitfähigkeit einer Mikroemulsion gezielt verändern, wenn der strukturelle Übergang herbeigeführt wird. Bei gleichbleibender Zusammensetzung der Mikroemulsion und konstanter Temperatur gelingt das, indem andere Stoffe zugegeben werden, die in der Mikroemulsion solubilisiert, d. h. an oder in der Tensidschicht an der Öl-Wasser-Grenzfläche angereichert werden und dabei die Perkolationstemperatur beeinflussen. Einige dieser sog. Solubilisate können photochemische Reaktionen eingehen. Wirken sich Photoedukte und Photoprodukte unterschiedlich auf die Perkolationstemperatur aus, kann die Mikroemulsion durch Bestrahlen mit Licht geeigneter Wellenlänge bei gleichbleibender Temperatur und ohne weitere Stoffzugabe perkolieren und auf diese Weise ihre elektrische Leitfähigkeit geschaltet werden.<sup>[5], [6]</sup>

Demnach sollte sich mit Solubilisaten, die umkehrbare Photoreaktionen eingehen, die elektrische Leitfähigkeit einer Mikroemulsion mehrmals in beide Richtungen, d. h. ein- und aus- oder aus- und ein-, schalten lassen. Damit wäre ein kontaktloser, auf Licht ansprechender Schalter geschaffen.



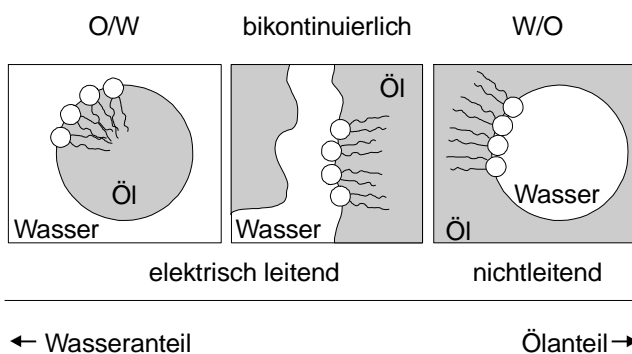
## 2 Grundlagen und Problemstellung

### 2.1 Mikroemulsionen

#### 2.1.1 Zusammensetzung und Struktur von Mikroemulsionen

Mikroemulsionen sind thermodynamisch stabile kolloid-disperse Systeme, die aus einer unpolaren und einer polaren Flüssigkeit sowie einem Tensid bestehen. Die unpolare Flüssigkeit wird im Folgenden als Öl bezeichnet, die polare ist oftmals Wasser. Tenside sind amphiphile Substanzen, deren Moleküle aus einer hydrophilen Kopfgruppe und einer (oder mehreren) hydrophoben Kette(n) bestehen. In Mikroemulsionen stabilisiert das Tensid den dispersen Zustand, indem es sich an der Grenzfläche Öl/Wasser anreichert. In vielen Fällen ist zusätzlich ein Cotensid, meist ein mittelkettiger Alkohol, anwesend. Mikroemulsionen bilden sich spontan, sind makroskopisch einphasig und optisch transparent.<sup>[3], [5]</sup>

Wasserreiche Mikroemulsionen bestehen aus Öltröpfchen, die in Wasser dispergiert sind (Öl-in-Wasser-Mikroemulsionen, O/W-Mikroemulsionen), ölreiche Systeme aus in Öl verteilten Wassertröpfchen (Wasser-in-Öl-Mikroemulsionen, W/O-Mikroemulsionen). Die Tröpfchen haben Durchmesser von 10 bis 200 nm. Mikroemulsionen, die ungefähr gleiche Teile an Öl und Wasser enthalten, bilden bikontinuierliche, schwammartige Strukturen aus, in denen sowohl Öl als auch Wasser als kontinuierliche Domänen vorliegen. Die drei beschriebenen Strukturen veranschaulicht Abb. 1.<sup>[3], [5]</sup>



**Abb. 1.** Schematische Darstellung der drei Mikroemulsionstypen. – Abbildung nach [5].

Die thermodynamische Stabilität von Mikroemulsionen lässt sich mit folgender vereinfachten Vorstellung verstehen: Die Änderung der freien Enthalpie  $G$  bei der Bildung einer Mikroemulsion kann bei konstanter Temperatur  $T$  und konstantem Druck als

$$\Delta G = \sigma \Delta A - T \Delta S \quad (1)$$

geschrieben werden, wobei  $\sigma$  die Grenzflächenspannung der Öl-Wasser-Grenzfläche,  $\Delta A$  die Änderung der Grenzfläche zwischen Öl und Wasser bei der Mikroemulsionsbildung und  $\Delta S$  die Änderung der Entropie des Systems ist. Für ein thermodynamisch stabiles System gilt  $\Delta G < 0$ , was nur erfüllt ist, wenn in Gl. (1) der Grenzflächenterm  $\sigma \cdot \Delta A$  dem Betrage nach kleiner als der Entropieterm  $T \cdot \Delta S$  ist.

Erreicht wird dies durch die Anwesenheit des Tensids in der Mischung: Das Tensid – und falls vorhanden auch das Cotensid – reichert sich an der Öl-Wasser-Grenzfläche an und senkt auf diese Weise die Grenzflächenspannung, so dass  $\sigma$  sehr kleine Werte annimmt. Infolgedessen bleibt der Grenzflächenterm  $\sigma \cdot \Delta A$  trotz der großen Zunahme der Grenzfläche  $\Delta A$  – aufgrund der großen Anzahl sehr kleiner Tröpfchen in der Mikroemulsion – klein und wird vom Entropieterm  $T \cdot \Delta S$  überkompensiert. Die Zunahme der Entropie bei der Mikroemulsionsbildung ist eine Folge der feinen Verteilung der einen Flüssigkeit in der anderen.

Das Zusammenwirken von Entropiezunahme und kleiner Grenzflächenspannung führt somit zu einer Abnahme der freien Enthalpie bei der Bildung einer Mikroemulsion, d. h.  $\Delta G < 0$ . Die Mikroemulsion ist demnach thermodynamisch stabil.<sup>[7], [8]</sup>

### 2.1.2 Elektrische Leitfähigkeit in Mikroemulsionen

Die elektrische Leitfähigkeit von Mikroemulsionen, besonders wenn sie ein ionisches Tensid enthalten, hängt von der Struktur des Systems ab. Durch Messen jener Größe kann der Emulsionstyp festgestellt werden.<sup>[3]</sup>

Wasser-in-Öl-Mikroemulsionen sind fast nichtleitend, weil das Dispersionsmittel eine unpolare Flüssigkeit ist. Die spezifische elektrische Leitfähigkeit  $\kappa$  ist jedoch größer als in reinen unpolaren Flüssigkeiten. Der Grund dafür liegt im Ladungszustand der Tröpfchen: Sie sind nicht elektrisch neutral, sondern einige von ihnen tragen aufgrund von Ladungsfluktuationen positive oder negative Überschussladungen. Demnach sind die Tröpfchen Ladungsträger, die im elektrischen Feld wandern.<sup>[9]</sup>

Öl-in-Wasser- und bikontinuierliche Mikroemulsionen sind elektrisch leitfähig, da Wasser in beiden Fällen als kontinuierliche Domäne vorliegt, in der sich die Ladungsträger, die Gegenionen des Tensids, frei bewegen können.<sup>[5]</sup>

Die beschriebenen Leitfähigkeitsunterschiede ermöglichen es, den Übergang zwischen einer W/O- und einer bikontinuierlichen Mikroemulsion zu untersuchen.

### 2.1.3 Perkolation von Mikroemulsionen

Eine Mikroemulsion kann von einer Struktur in eine andere übergehen, wenn das Öl-Wasser-Verhältnis verändert wird (vgl. Abb. 1 auf S. 8). Die Umwandlung wird Phasenumkehr genannt.<sup>[2], [3]</sup>

Der Übergang einer W/O-Mikroemulsion in die bikontinuierliche Struktur lässt sich durch einen starken Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit beobachten, da Wasser dabei eine kontinuierliche Domäne bildet.<sup>[5]</sup> Dieses Phänomen wird als Perkolation<sup>2)</sup> bezeichnet, der entgegengesetzte Prozess entsprechend als Antiperkolation<sup>[10]</sup>.

Mikroemulsionen, deren Zusammensetzung sich nahe am Perkulationspunkt befindet, perkolieren beim Ändern der Temperatur, z. B. bei Temperaturerhöhung<sup>3)</sup>. Sobald dabei die entsprechende Umwandlungstemperatur, die als Perkolationstemperatur  $T_P$  bezeichnet wird, erreicht und überschritten ist, steigt die elektrische Leitfähigkeit der Mikroemulsion stark an. Die Perkolationstemperatur wird von verschiedenen Autoren auf unterschiedliche Art bestimmt, z. B. als Wendepunkt der Kurve im Leitfähigkeits-Temperatur-Diagramm<sup>[13]</sup> oder als Maximum einer graphischen Darstellung von  $1/\kappa \cdot (\Delta\kappa/\Delta T)$  gegen  $T$ <sup>[14], [15], [16]</sup>. In dieser Arbeit wird der Beginn des Leitfähigkeitsanstiegs im  $\kappa$ - $T$ -Diagramm als Perkolationstemperatur angesehen (vgl. Abschn. 5.3.1).<sup>[5]</sup>

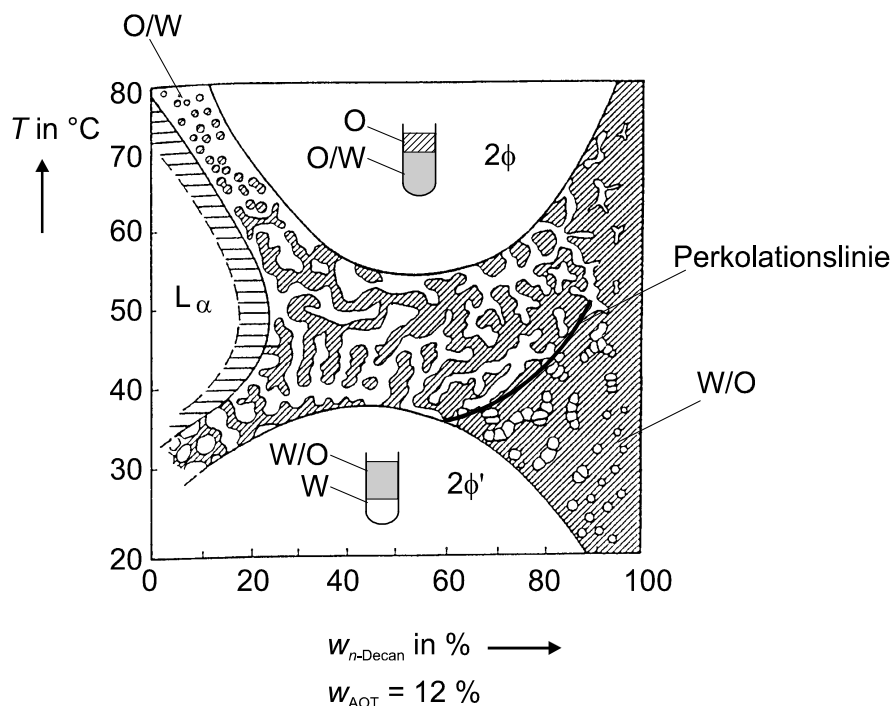
Für den Mechanismus der Perkolation sind folgende Vorstellungen entwickelt worden: Die Wassertröpfchen, die in einer W/O-Mikroemulsion die Ladungen transportieren, stoßen bei Erreichen der Perkolationstemperatur häufiger zusammen als unterhalb von  $T_P$  und bilden Cluster. Zwischen den Tröpfchen – sowohl innerhalb eines Clusters als auch zwischen den Clustern – werden Stoffe, z. B. die Gegenionen des Tensids, über sich öffnende Kanäle ausgetauscht. Die Tröpfchenstruktur der Mikroemulsion bleibt zunächst erhalten, und erst oberhalb des Perkulationspunktes liegen Öl und Wasser bikontinuierlich vor.<sup>[4], [9], [13], [14]</sup>

---

<sup>2</sup> Ist auf einem zweidimensionalen Gitter jeder Gitterplatz zufällig entweder besetzt oder nicht besetzt, und werden aneinander grenzende besetzte Gitterplätze als Cluster bezeichnet, so perkoliert ein Cluster, wenn er sich „von oben nach unten und von rechts nach links“<sup>[11]</sup> über das gesamte Gitter erstreckt. Die Bildung eines solchen Clusters wird als Perkolation bezeichnet. In einer perkolierenden Mikroemulsion existieren – hier allerdings dreidimensionale – Cluster von Wassertröpfchen oder Wasserkanäle, die sich über die gesamte Dimension der Flüssigkeit erstrecken.

<sup>3</sup> Auch bei Temperaturabsenkung können Mikroemulsionen perkolieren, wie z. B. in [12] beschrieben. In diesem Fall findet bei Temperaturerhöhung Antiperkolation statt.

Die Strukturen einer Mikroemulsion und die Perkolation durch Temperaturänderung veranschaulicht das Phasendiagramm des Systems AOT<sup>4)</sup> – *n*-Decan – Deuteriumoxid (Abb. 2, nach [17]).



**Abb. 2.** Phasendiagramm einer Mikroemulsion (ME) aus AOT, *n*-Decan und Deuteriumoxid bei konstantem AOT-Massenanteil von 12 %. – L<sub>α</sub> lamellare Phase, 2φ oberes Zweiphasengebiet, 2φ' unteres Zweiphasengebiet. Für die Massenanteile gilt:  $w_{n\text{-Decan}} = m_{n\text{-Decan}} / (m_{n\text{-Decan}} + m_{\text{Deuteriumoxid}})$ ,  $w_{\text{AOT}} = m_{\text{AOT}} / m_{\text{ME}} = m_{\text{AOT}} / (m_{\text{AOT}} + m_{n\text{-Decan}} + m_{\text{Deuteriumoxid}})$  (nach [2]). Die Illustration im Einphasengebiet gibt schematisch die Mikroemulsionstypen wieder: O/W, bikontinuierlich, W/O; die schraffierten Bereiche stehen für Öl, die weißen für Wasser. Die Perkolationslinie deutet den Übergang von der W/O- in die bikontinuierliche Struktur an. Diagramm nach [17].

Beim Überschreiten der Perkolationslinie durch Erhöhen der Temperatur perkoliert die Mikroemulsion bei konstanter Zusammensetzung. Dies kann für Mikroemulsionen, die ein ionisches Tensid stabilisiert, mit folgender Modellvorstellung erklärt werden: In einer W/O-Mikroemulsion ist die Öl-Wasser-Grenzfläche zum Wasser hin gekrümmt, wie aus Abb. 1 hervorgeht; die mittlere Grenzflächenkrümmung ist negativ.<sup>[2]</sup> Dagegen beträgt in einer bikontinuierlichen Mikroemulsion die mittlere Grenzflächenkrümmung null.<sup>[5]</sup> Demnach muss sich bei der Perkolation einer Mikroemulsion die Krümmung der Öl-Wasser-Grenzfläche

<sup>4)</sup> „Aerosol-OT oder kurz AOT ist der von der American Cyanamid Company eingeführte Handelsname des anionischen Tensids“<sup>[18]</sup> Natrium-bis-2-ethylhexylsulfosuccinat (Strukturformel, s. Abb. 6 auf S. 18).

ändern – von negativen Werten zu einem mittleren Wert von null –, indem sich die polaren Kopfgruppen des Tensids entlang der Grenzfläche voneinander entfernen. Bei Temperaturerhöhung steigt der Dissoziationsgrad der Kopfgruppen, d. h., die Gegenionen des Tensids wandern von der Grenzfläche weg ins Innere der Wassertröpfchen. Infolgedessen sinkt die elektrostatische Abschirmung zwischen den gleich geladenen Kopfgruppen, so dass diese sich gegenseitig abstoßen und voneinander entfernen. Somit ändert sich die Grenzflächenkrümmung und die Mikroemulsion perkoliert.<sup>[2]</sup>

Außerdem kann eine Mikroemulsion bei konstanter Temperatur perkolieren, indem sie elektrischen Feldern ausgesetzt wird<sup>[12]</sup> oder bestimmte Stoffe zugegeben werden<sup>[14], [15], [16], [19]</sup>.

## 2.2 Solubilisate in Mikroemulsionen

### 2.2.1 Einfluss von Solubilisaten auf die Perkolationstemperatur

Solubilisation ist das Lösen von Stoffen, die im Dispersionsmittel unlöslich sind, in tensidhaltigen Lösungen. Der gelöste Stoff wird als Solubilisat bezeichnet und befindet sich in der Umgebung des Tensids.<sup>[3]</sup>

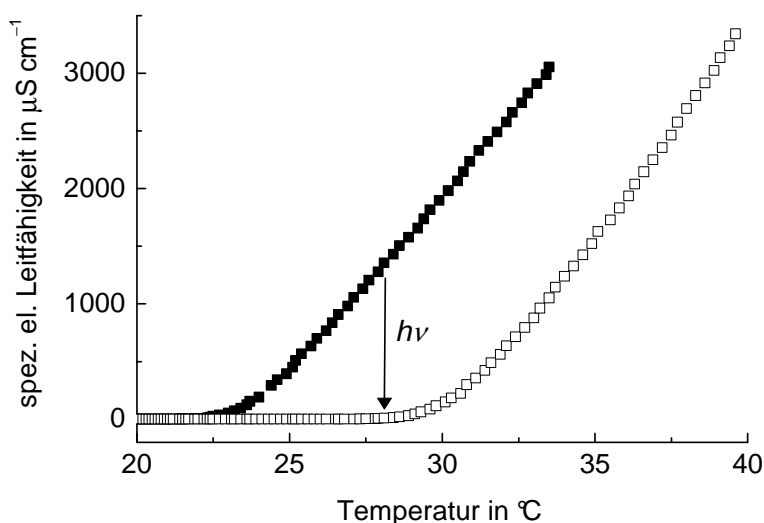
Aufgrund ihrer räumlichen Nähe zueinander wechselwirken die Solubilisate mit der Tensidschicht. Das kann die Starrheit dieser Schicht, d. h. der Öl-Wasser-Grenzfläche im Fall von Mikroemulsionen, und somit die Leichtigkeit, mit der sich die Krümmung der Grenzfläche ändert, beeinflussen. Da die Perkolation einer Mikroemulsion das Ändern der Grenzflächenkrümmung erfordert, kann sich die Anwesenheit von Solubilisaten auf die Perkolationstemperatur auswirken.

Hinsichtlich des Einflusses auf  $T_P$  werden zwei Gruppen von Solubilisaten unterschieden: Stoffe, die die Starrheit der Tensidschicht erhöhen, erschweren das Ändern der Grenzflächenkrümmung und setzen die Perkolationstemperatur herauf; umgekehrt erleichtern Stoffe, die die Starrheit der Grenzfläche mindern, das Ändern der Grenzflächenkrümmung und setzen  $T_P$  herab.<sup>[14]</sup>

Berichtet worden ist über den Einfluss von anorganischen Salzen, Formamiden, Harnstoffen und Thioharnstoffen,<sup>[14]</sup> von Ethylenglykolen (monomer, oligomer und polymer),<sup>[19]</sup> von Alkylaminen<sup>[16]</sup> sowie von Kronenethern<sup>[15]</sup> auf die Perkolationstemperaturen von AOT-Isooctan-Wasser-Mikroemulsionen.

### 2.2.2 Umwandlung von Solubilisaten ineinander

Werden Solubilisate, die verschiedene Perkolationstemperaturen hervorrufen, *in situ* ineinander umgewandelt, so verschiebt sich  $T_P$  während der chemischen Reaktion. Damit kann die Mikroemulsion bei gleichbleibender Temperatur und ohne weitere Stoffzugabe perkolieren oder deperkolieren<sup>5)</sup> und auf diese Weise ihre elektrische Leitfähigkeit kontaktlos geschaltet werden. In Abb. 3 ist dieser Schaltvorgang mit dem senkrechten Pfeil angedeutet; die *In-situ*-Umwandlung ist hier eine photochemische Dimerisierungsreaktion.



**Abb. 3.** Leitfähigkeits-Temperatur-Diagramm einer Mikroemulsion der Zusammensetzung AOT : Iso-octan : Wasser = 1 : 2,5 : 2 (Massenverhältnisse) mit solubilisiertem *N*-Methyl-2-chinolon (NMQ;  $m_{\text{NMQ}}/m_{\text{ME}} = 0,004$ ) vor (■) und nach 120-minütiger Bestrahlung (□, photochemischer Umsatz  $U = 81\%$ ) mit langwelligem UV-Licht ( $\lambda > 300\text{ nm}$ ). – Der senkrechte Pfeil deutet die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit während der Bestrahlung an, wenn dabei die Temperatur konstant gehalten wird. Diagramm nach [6], [20].

Zum Zwecke des Schaltens der elektrischen Leitfähigkeit einer Mikroemulsion sind folgende Photoreaktionen untersucht worden, deren Photoedukte und Photoprodukte die Perkolations-temperatur jeweils in verschiedener Weise beeinflussen:

- Photodimerisierung von Acridizinumbromid,<sup>[21]</sup>

<sup>5</sup> Der Begriff „deperkolieren“<sup>[23]</sup> meint die Umwandlung einer bikontinuierlichen in eine W/O-Mikroemulsion, d. h. das Zerfallen der schwammartigen, elektrisch leitfähigen Struktur in eine nichtleitende Tröpfchenstruktur, ist also das zum Substantiv „Antiperkolation“ gehörende Verb. Die unterschiedlichen Präfixe in Verb und Substantiv sind vermutlich auf die unterschiedlichen Autoren zurückzuführen.

- Photoisomerisierung (*cis-trans*) von Hydroxystilbazoliumbromiden,<sup>[22]</sup>
- Photodimerisierung von 9-Hydroxymethylantracen,<sup>[5]</sup>
- Photocyclisierung von *N*-Methyldiphenylamin zu *N*-Methylcarbazol,<sup>[5]</sup>
- Photodimerisierung von *N*-Methyl-2-chinolon.<sup>[6], [20] 6)</sup>

Von den genannten Photoreaktionen sollen zwei näher betrachtet werden: die Photoisomerisierung von Hydroxystilbazoliumbromiden und die Photodimerisierung von *N*-Methyl-2-chinolon. Beiden gemeinsam ist der in [22] bzw. [6] beschriebene Versuch, nach Ablauf der Photoreaktion den von ihr ausgelösten Schaltvorgang umzukehren, indem die jeweilige Rückreaktion abläuft. Dafür gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten: Die Rückreaktion läuft thermisch, bei Raum- oder erhöhter Temperatur, oder photochemisch, durch Bestrahlen mit Licht einer anderen Wellenlänge, ab.<sup>[23]</sup>

Die thermische *cis-trans*-Isomerisierung von *N*-Methylhydroxystilbazoliumbromid (HSB) kehrt den Effekt der *trans-cis*-Photoisomerisierung auf die Leitfähigkeit um, wenn die Mikroemulsion nach der Bestrahlung 40 h lang bei 60 °C aufbewahrt wird. Trotz nahezu vollständiger Rückisomerisierung hat das HSB-haltige System jedoch den Nachteil, dass die thermische Rückreaktion zeitaufwendig ist und eine von  $T_P$  der Mikroemulsion weit entfernte Temperatur erfordert.<sup>[22]</sup>

Die photochemisch gebildeten Dimere von *N*-Methyl-2-chinolon (NMQ) können durch Bestrahlung mit kurzwelligem UV-Licht gespalten werden, was die  $T_P$ -Verschiebung während der vorangegangenen Photodimerisierung teilweise aufhebt.<sup>[6]</sup> Allerdings wird die Perkolationstemperatur vor der Photodimerisierung nicht wieder erreicht, weil sowohl die Dimere als auch das Monomer kurzwelliges UV-Licht absorbieren und sich deshalb ein photochemisches Gleichgewicht einstellt. Infolgedessen bleibt der Gehalt an monomerem NMQ in der Mikroemulsion auch nach längerer Bestrahlung konstant, d. h., er steigt nicht weiter an. Dennoch verändert sich die Perkolationstemperatur weiterhin, vermutlich aufgrund von Nebenreaktionen von AOT, das ebenfalls kurzwelliges UV-Licht absorbiert, oder der anderen angeregten Spezies.<sup>[6], [23]</sup>

---

<sup>6</sup> Die Photoisomerisierung von solubilisiertem Cumarin, das *N*-Methyl-2-chinolon strukturell ähnlich ist, und einiger seiner 6-Alkylderivate führt zu keiner  $T_P$ -Verschiebung, die für das Schalten der elektrischen Leitfähigkeit der Mikroemulsion ausreicht.<sup>[6]</sup>

Die beiden beschriebenen Systeme eignen sich demnach nicht, die elektrische Leitfähigkeit einer Mikroemulsion mehrmals, vollständig und in angemessener Zeit zu schalten. Für diesen Zweck müssen andere photoreaktive Solubilisate gefunden werden.

## 2.3 Problemstellung und Untersuchungsgegenstand dieser Arbeit

### 2.3.1 Mehrmaliges Schalten der elektrischen Leitfähigkeit

Ziel dieser Arbeit ist es, die elektrische Leitfähigkeit einer Mikroemulsion durch die Photoreaktion eines Solubilisates mehrmals, vollständig und in angemessener Zeit in beiden Richtungen zu schalten.<sup>7)</sup> Dafür sollten folgende Voraussetzungen erfüllt sein:

- aus photochemischer Sicht:

Das Solubilisat muss eine Photoreaktion eingehen, die schnell abläuft und umkehrbar ist. Die Rückreaktion sollte thermisch bei Raumtemperatur – oder bei einer Temperatur nahe der Perkulations- oder Schalttemperatur – und in angemessener Zeit, d. h. innerhalb weniger Minuten oder schneller, ablaufen.

- aus kolloidchemischer Sicht:

Photoedukt und Photoprodukt der Reaktion müssen die Perkulationstemperatur der Mikroemulsion in verschiedener Weise beeinflussen.

Ein Stoff, dessen photochemisches Verhalten die unter dem ersten Punkt genannten Anforderungen erfüllt, ist Azobenzen.

### 2.3.2 Die untersuchten Solubilisate: Azobenzen und Azobenzen-15-Krone-5

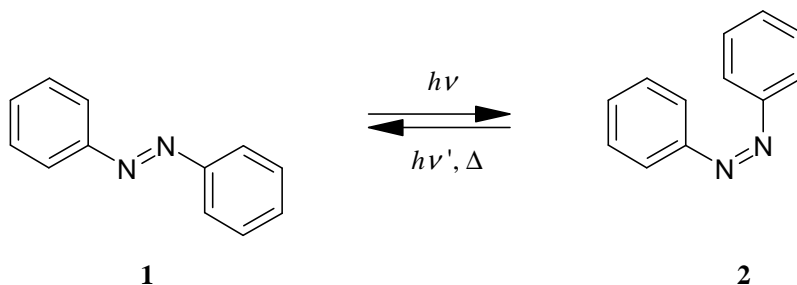
Azobenzen, auch unter dem Namen Azobenzol bekannt und systematisch als Diphenyldiazen bezeichnet (nach IUPAC), kann in zwei verschiedenen Konfigurationen vorliegen: als (*E*)-Isomer (auch *trans*-Azobenzen, **1** in Abb. 4) und als (*Z*)-Isomer (auch *cis*-Azobenzen, **2**),

---

<sup>7)</sup> In dieser Arbeit wird das angestrebte Schalten der elektrischen Leitfähigkeit nicht als reversibel bezeichnet, weil aus thermodynamischer Sicht ein Prozess irreversibel ist, wenn er nicht umgekehrt werden kann oder wenn bei seiner Umkehrung eine nicht rückgängig zu machende Veränderung, z. B. in der Umgebung, zurückbleibt.<sup>[24]</sup> Das Erzeugen der für die Photoreaktion benötigten Lichtquanten hinterlässt in der Umgebung eine nicht rückgängig zu machende Veränderung (z. B. Abnutzungserscheinungen an der zum Bestrahlen verwendeten Lampe). Deshalb wird hier das Schalten mit Merkmalen wie „umkehrbar“, „wiederholt ein und aus“ und „mehrmals in beide Richtungen“ beschrieben.



wobei *trans*-Azobenzen thermodynamisch stabiler als *cis*-Azobenzen ist. Beide Strukturen können entsprechend Abb. 4 ineinander umgewandelt werden: Die *trans-cis*-Isomerisierung gelingt nur photochemisch, die *cis-trans*-Isomerisierung ist sowohl photochemisch als auch thermisch<sup>8)</sup> möglich.<sup>[25]</sup>



**Abb. 4.** Photoisomerisierung von Azobenzen.

Somit kommt eine Reaktionsfolge aus photochemischer *trans-cis*-Isomerisierung und thermischer *cis-trans*-Isomerisierung von Azobenzen infrage, um die Leitfähigkeit einer Mikroemulsion umkehrbar zu schalten. Demnach ist *trans*-Azobenzen das Photoedukt und *cis*-Azobenzen das Photoprodukt, für die Umwandlung muss *trans*-Azobenzen durch Bestrahlung mit Licht elektronisch angeregt werden. Die dafür geeignete Wellenlänge des Lichts geht aus den Absorptionsspektren der Verbindung hervor.

Die UV-Vis-Absorptionsspektren der beiden Azobenzenisomere in Ethanol überlagern sich, jedoch liegen die Absorptionsmaxima überwiegend bei verschiedenen Wellenlängen:<sup>[25]</sup>

- *trans*-Azobenzen hat ein Absorptionsmaximum unterhalb von 300 nm ( $\lambda_{\max} \approx 227 \text{ nm}$ )<sup>9)</sup> und eines oberhalb von 300 nm ( $\lambda_{\max} \approx 313 \text{ nm}$ );
- *cis*-Azobenzen hat zwei Absorptionsmaxima unterhalb von 300 nm ( $\lambda_{\max} \approx 244 \text{ nm}$  und  $\lambda_{\max} \approx 286 \text{ nm}$ );

<sup>8)</sup> Moleküle mit N-N-Doppelbindung, wie z. B. Azobenzen, und auch Moleküle mit C-N-Doppelbindung, d. h. Imine, können – im Unterschied zu Molekülen mit C-C-Doppelbindung, z. B. Stilben – bei Raumtemperatur thermisch *cis-trans*-isomerisieren, weil für den Ablauf der Isomerisierungsreaktion neben einer Rotation um die Doppelbindung auch eine Inversion am Stickstoffatom infrage kommt, die im Grundzustand möglich ist. Dagegen erfordert die Rotation um eine C-C-Doppelbindung eine hohe Aktivierungsenergie, so dass die Isomerisierung meist photochemisch, d. h. aus einem elektronisch angeregten Zustand, abläuft.<sup>[26], [27]</sup>

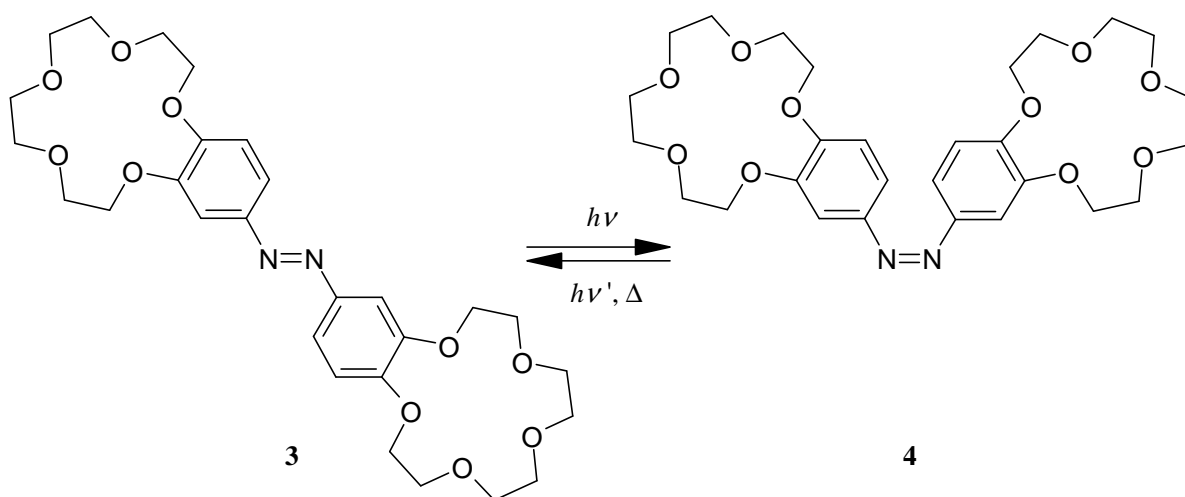
<sup>9)</sup> Die hier angegebenen Wellenlängen sind ungefähre Werte. Sie ergaben sich aus [25], indem in den dort abgebildeten Absorptionsspektren die Wellenzahlen  $\tilde{\nu}_{\max}$  abgelesen und in die entsprechenden Wellenlängen  $\lambda_{\max} = 1/\tilde{\nu}_{\max}$  umgerechnet wurden.

- beide Isomere absorbieren Licht bei  $\lambda_{\max} \approx 444$  nm, wobei das *cis*-Isomer einen größeren Absorptionskoeffizienten als das *trans*-Isomer hat.

Um *trans*-Azobenzene, das Photoedukt, in *cis*-Azobenzene, das Photoprodukt, umzuwandeln, muss zuerst genanntes möglichst selektiv angeregt werden.

Azobenzene-15-Krone-5 (AB15K5) ist ein Derivat von Azobenzene, dessen Moleküle zwei Kronenetherreste enthalten. Wie Azobenzene kann es als *trans*- (**3** in Abb. 5) und als *cis*-Isomer (**4**) vorliegen, die Umwandlung beider Isomere ineinander zeigt Abb. 5. Auch hier ist die *trans-cis*-Isomerisierung nur photochemisch möglich, während die *cis-trans*-Isomerisierung sowohl photochemisch als auch thermisch ablaufen kann.<sup>[28]</sup>

Kleine Mengen von AB15K5 im System Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) – Wasser senken die Phasenumwandlungstemperatur  $T_U$  zwischen nematischer und isotroper Phase. Infolge der *trans-cis*-Photoisomerisierung von AB15K5 steigt die Phasenumwandlungstemperatur, so dass sich die Struktur des Tensidsystems unter Bestrahlung von isotrop zu nematisch ändert. Die thermische *cis-trans*-Isomerisierung lässt  $T_U$  wieder sinken, die nematische Phase wandelt sich zurück in die isotrope Phase um. Somit kann die Phasenumwandlung im CTAB-Wasser-System bei gleichbleibender Temperatur durch Licht ausgelöst und die Phasenstruktur umkehrbar geschaltet werden.<sup>[28]</sup>



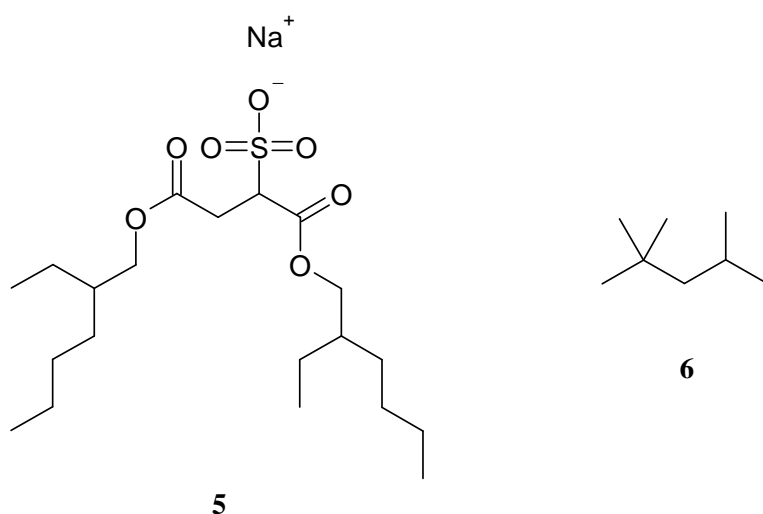
**Abb. 5.** Photoisomerisierung von Azobenzene-15-Krone-5.

Welchen Einfluss Azobenzene und sein Kronenethersubstituiertes Derivat, jeweils in beiden isomeren Formen, auf die Perkolationstemperatur einer Mikroemulsion haben und ob mit ihren *trans-cis*- und *cis-trans*-Umwandlungen die elektrische Leitfähigkeit mehrmals in beide

Richtungen geschaltet werden kann, soll in dieser Arbeit anhand einer Mikroemulsion aus AOT, Isooctan und Wasser untersucht werden.

### 2.3.3 Die untersuchte Mikroemulsion: AOT – Isooctan – Wasser

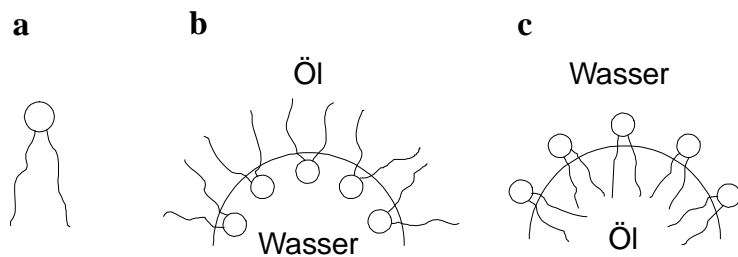
Die in dieser Arbeit verwendete Mikroemulsion besteht aus Natrium-bis-2-ethylhexylsulfosuccinat (Aerosol-OT, AOT, **5** in Abb. 6), 2,2,4-Trimethylpentan (Isooctan, **6**) und Wasser im Massenverhältnis 1 : 2,5 : 2. Diese Zusammensetzung wurde aus [5] übernommen, weil sie sich nahe am Perkulationspunkt befindet und die Mikroemulsion durch Temperaturerhöhung perkoliert.



**Abb. 6.** Strukturformeln von AOT (**5**) und Isooctan (**6**).

Das anionische Tensid AOT benötigt – wie auch andere ionische Tenside mit zwei hydrophoben Ketten – zum Stabilisieren von Mikroemulsionen kein Cotensid.<sup>[4], [7]</sup>

Das ternäre Phasendiagramm des Systems AOT – Isooctan – Wasser<sup>[18], [29]</sup> zeigt ein ausge dehntes Gebiet einer W/O-Mikroemulsion, wohingegen die O/W-Mikroemulsion nur einen kleinen Existenzbereich in wasserreichen Mischungen hat. Ursache dafür ist die Form des Tensids: Ein AOT-Molekül hat näherungsweise die Gestalt eines Kegelstumpfes (s. Abb. 7 a). Der Flächenbedarf der hydrophilen Kopfgruppe ist demnach kleiner als der der zwei hydrophoben 2-Ethylhexyl-Ketten. Um dem Flächen- und damit dem Raumbedarf der hydrophoben Ketten zu entsprechen, bevorzugt diese geometrische Form der Tensidmoleküle – wie Abb. 7 verdeutlicht – die Krümmung der Öl-Wasser-Grenzfläche zum Wasser hin, was der Situation in einer W/O-Mikroemulsion entspricht.<sup>[18]</sup>



**Abb. 7.** Anordnung der AOT-Moleküle in der Öl-Wasser-Grenzschicht.

- a) schematische Form eines AOT-Moleküls
- b) W/O-Mikroemulsion
- c) O/W-Mikroemulsion

Die Perkolations temperatur einer Mikroemulsion der o. g. Zusammensetzung kann bestimmt werden, indem die elektrische Leitfähigkeit des Systems bei steigender Temperatur gemessen wird.

## 3 Ergebnisse

### 3.1 Perkolation der reinen Mikroemulsion

Mikroemulsionen der Zusammensetzung AOT : Isooctan : Wasser = 1 : 2,5 : 2 (Massenverhältnisse) perkolieren bei einer Temperatur von etwa 30 °C. Dieser Wert wurde in zahlreichen Messungen der elektrischen Leitfähigkeit des Systems bei steigender Temperatur ermittelt. Dabei ergab sich jedoch nicht – wie zu erwarten wäre – stets die gleiche Perkolationstemperatur, sondern verschiedene Werte in der Nähe der o. g. Temperatur wurden erhalten. Wie ein Vergleich der einzelnen Messungen offenbart, werden diese und damit ihre Ergebnisse von mehreren Faktoren beeinflusst:

- vom in der Mikroemulsion enthaltenen AOT, d. h., von der Charge oder Flasche, aus der es entnommen wurde,
- von der verwendeten Messanordnung, wobei v. a. die Leitfähigkeitsmesszelle, das Probengefäß und die Art und Weise der Temperierung zu nennen sind, sowie
- von der Geschwindigkeit, mit der die Mikroemulsion während des Messvorgangs erwärmt wurde.

So weichen die ermittelten (mittleren) Perkolationstemperaturen um bis zu 3,3 K voneinander ab, wenn die Mikroemulsionen mit AOT aus unterschiedlichen Chargen hergestellt und beim Messen verschiedene Apparaturen verwendet werden. Die genannten Einflussfaktoren auf die Bestimmung von  $T_P$  und die unter diesen Bedingungen ermittelten Perkolationstemperaturen sind in Tab. 1 zusammengestellt.

**Tab. 1.** Perkolations Temperaturen der reinen Mikroemulsion in Abhängigkeit von den Bedingungen, unter denen sie ermittelt wurden.

AOT <sup>a)</sup>	Angaben zur Messanordnung <sup>b)</sup>  Messzelle(n); <sup>b)</sup> Probengefäß, Temperierung	Anzahl der Ansätze und Messungen <sup>c)</sup>		Perkolations-temperatur $T_P$ <sup>d)</sup>		
		$N_{Ans}$	$N_{Mess}$	$\bar{x}$ in °C	$s_x$ in K	$s_{\bar{x}}$ in K
AOT 1	TetraCon <sup>®</sup> 325/Pt, LTA 01; temperierbares Doppelwandgefäß	4	24	31,1	0,19	0,04
AOT 2	LTA 01; temperierbares Doppelwandgefäß	1	4	30,7	0,17	0,09
AOT 2	inLab <sup>®</sup> 710; schmales braunes Glas in einem Wasserbad, das von einer Heizplatte erwärmt wird	3	19	30,2	0,7	0,15
AOT 2	inLab <sup>®</sup> 710; Bestrahlungsgefäß in einem Wasserbad, das von einer Heizplatte erwärmt wird	1	8	30,9	0,18	0,06
AOT 3	inLab <sup>®</sup> 710; großes Reagenzglas in einem Wasserbad, das von einem Thermostaten erwärmt wird	1	3	29,5	0,20	0,12
AOT 3	inLab <sup>®</sup> 710; Bestrahlungsgefäß in einem Wasserbad, das von einem Thermostaten temperiert wird (mit Hilfe eines wasser-durchströmten Kupferrohres)	2	7	30,4	0,3	0,10
AOT 3	inLab <sup>®</sup> 710; schmales braunes Glas in einem Wasserbad, das von einem Thermostaten temperiert wird	2	9	28,5	0,3	0,08
AOT 3	TetraCon <sup>®</sup> 325/Pt; hohes Rollrandschnappdeckelglas in einem Wasserbad, das von einem Thermostaten temperiert wird	2	10	29,2	0,16	0,05
AOT 3	inLab <sup>®</sup> 710; hohes Rollrandschnappdeckelglas in einem Wasserbad, das von einem Thermostaten temperiert wird	2	8	29,0	0,21	0,07
AOT 3	inLab <sup>®</sup> 710; 60-ml-Chemikalienflasche aus braunem Glas in einem Wasserbad, das von einem Thermostaten temperiert wird	3	20	27,8	0,7	0,16

<sup>a)</sup> Mit AOT ist die verwendete Charge oder Flasche an AOT gemeint, wobei die Flaschen intern durchnummeriert wurden.

<sup>b)</sup> Details zu den verwendeten Messanordnungen und Leitfähigkeitsmesszellen befinden sich im Abschn. 5.2.3.

<sup>c)</sup> Die Anzahl der Ansätze  $N_{Ans}$  gibt an, wie viele Mikroemulsionen jeweils hergestellt wurden, um ihre Perkolations Temperatur zu ermitteln; die Anzahl der Messungen  $N_{Mess}$  gibt an, wie viele Messungen insgesamt mit allen zugehörigen Ansätzen durchgeführt wurden.

<sup>d)</sup> Zur Perkolations Temperatur  $T_P$  sind der Mittelwert  $\bar{x}$  sowie die Standardabweichung des Einzelwertes  $s_x$  und des Mittelwertes  $s_{\bar{x}}$  angegeben.

Schnelles Erwärmen der Mikroemulsion während der Messung führt in den verwendeten Apparaturen zu (mittleren) Perkolationstemperaturen, die von denen abweichen, die bei langsamem Erwärmen erhalten werden. Diese Abweichungen betragen etwa 2 K, treten allerdings nicht systematisch in einer Richtung auf, sondern es können sich bei schnellem Erwärmen sowohl höhere als auch niedrigere Perkolationstemperaturen ergeben, als wenn die Mikroemulsion langsam erwärmt wird.<sup>10)</sup>

Liegt zwischen den Bestimmungen von  $T_P$  viel Zeit, z. B. ein Jahr oder mehr, so können die Perkolationstemperaturen der untersuchten Mikroemulsionen voneinander abweichen, selbst wenn AOT aus derselben Flasche verwendet wurde und sich die Bedingungen beim Messen nicht unterschieden. Dabei lag der Mittelwert der später ermittelten Perkolationstemperatur meist geringfügig unter dem der zuerst ermittelten.

Wie die Betrachtung der Perkolation der reinen Mikroemulsion zeigt, dürfen

- das eingesetzte AOT,
- die Messzelle,
- das Probengefäß,
- die Temperierung und
- die Geschwindigkeit des Aufwärmens

bei den Leitfähigkeits-Temperatur-Messungen nicht verändert werden und zwischen den Bestimmungen darf nicht zu viel Zeit liegen, um die erhaltenen Perkolationstemperaturen aussagekräftig miteinander vergleichen zu können. Dies ist insbesondere bedeutsam, wenn der Einfluss von Solubilisaten auf  $T_P$  der Mikroemulsion untersucht werden soll.

## 3.2 Mikroemulsion mit solubilisiertem Azobenzen-15-Krone-5

### 3.2.1 Einfluss von solubilisiertem Azobenzen-15-Krone-5 auf die Perkolationstemperatur der Mikroemulsion

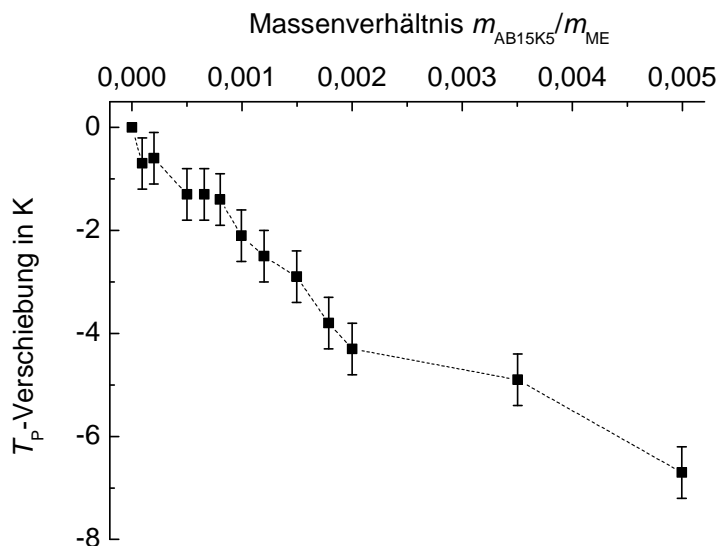
In der Mikroemulsion solubilisiertes Azobenzen-15-Krone-5 (AB15K5) liegt ohne vorangegangene Bestrahlung als *trans*-Isomer vor und senkt in dieser Form die Perkolations-

---

<sup>10)</sup> Langsames Erwärmen bedeutet hier, dass zu Beginn der Messung am Thermostaten eine Temperatur als Endtemperatur des Erwärmens eingestellt wurde, die nicht mehr als etwa 10 K über der erwarteten Perkolationstemperatur liegt. Wurde eine höhere Temperatur am Thermostaten eingestellt, erwärmte sich die Mikroemulsion infolgedessen schneller.

temperatur. Der Effekt ist umso größer, je mehr AB15K5 in der Mikroemulsion (ME) solubiliert wird.

Bei einem Massenverhältnis von  $m_{AB15K5}/m_{ME} = 0,0018$  ist das Solubilisat noch vollständig löslich, die Verschiebung der Perkolationstemperatur  $\Delta T_P = T_P(\text{ME mit AB15K5}) - T_P(\text{reine ME})$  beträgt  $(-3,8 \pm 0,6)$  K. Obwohl die Mikroemulsion bei höheren AB15K5-Gehalten trübe erscheint, sich also nicht mehr das gesamte enthaltene Solubilisat löst, sinkt die Perkolations-temperatur weiter und erreicht bei  $m_{AB15K5}/m_{ME} = 0,005$  einen Wert von  $(6,7 \pm 0,6)$  K unter dem der reinen Mikroemulsion. Die ermittelten Perkolations-temperaturen sind in Tab. 2 zusammengestellt, Abb. 8 zeigt den Verlauf der  $T_P$ -Verschiebung in Abhängigkeit vom Massenverhältnis  $m_{AB15K5}/m_{ME}$ .



**Abb. 8.** Verschiebung der Perkolations-temperatur der Mikroemulsion in Abhängigkeit vom Massenverhältnis  $m_{AB15K5}/m_{ME}$ . – Die Unsicherheit von  $\Delta T_P$  beträgt  $|\delta T_P| \leq 0,6$  K; die Fehlerbalken haben eine Länge von  $2 \cdot |\delta T_P|$  (Näheres zu den Unsicherheiten im Abschn. 5.3.2). Die Linie zwischen den Punkten soll nur den Blick führen.



**Tab. 2.** Mikroemulsion mit solubilisiertem Azobenzon-15-Krone-5: Perkolations Temperaturen und  $T_P$ -Verschiebungen bei verschiedenen Massenverhältnissen  $m_{AB15K5}/m_{ME}$ . – Für die  $T_P$ -Verschiebung gilt  $\Delta T_P = T_P(\text{ME mit AB15K5}) - T_P(\text{reine ME})$ . Die Unsicherheit der Perkolations Temperaturen beträgt 0,4 K (größte beim Untersuchen von AB15K5 ermittelte Standardabweichung des Mittelwertes, aus neun Messungen), für die Unsicherheit der  $T_P$ -Verschiebung ergibt sich 0,6 K (nach quadratischer Addition der Unsicherheiten); Näheres dazu im Abschn. 5.3.2.

Massen- verhältnis <sup>a)</sup>	Perkolations- temperatur	$T_P$ -Ver- schiebung
$m_{AB15K5}/m_{ME}$	$T_P$ in °C	$\Delta T_P$ in K
0	29,0	–
0,00009	28,3	–0,7
0,00020	28,4	–0,6
0,00050	27,7	–1,3
0,00066	27,7	–1,3
0,00080	27,6	–1,4
0,0010	26,9	–2,1
0,0012	26,5	–2,5
0,0015	26,1	–2,9
0,0018 <sup>b)</sup>	25,2	–3,8
0,0020	24,7	–4,3
0,0035	24,1	–4,9
0,0050	22,3	–6,7
0,0010 <sup>c)</sup>	–	–1,6
0,0010 <sup>c)</sup>	–	–1,8

<sup>a)</sup> Im Anhang A.1 ist angegeben, welche Molalitäten  $b_{AB15K5}$  und Stoffmengenkonzentrationen  $c_{AB15K5}$  den Massenverhältnissen entsprechen.

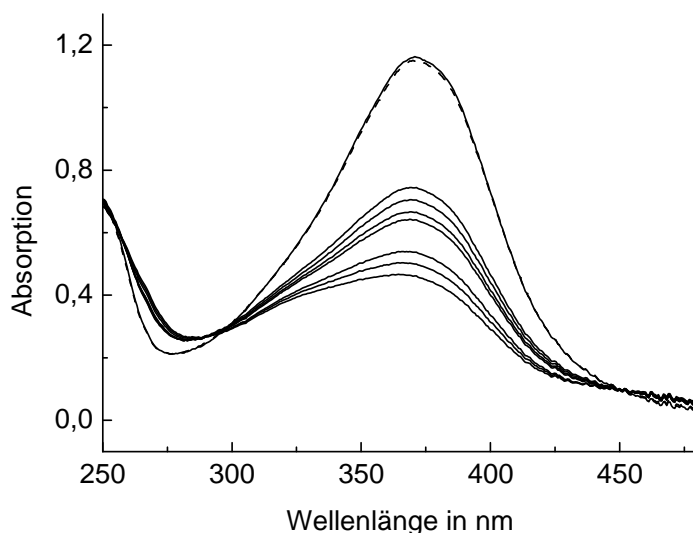
<sup>b)</sup> Bis zu diesem Massenverhältnis löste sich AB15K5 vollständig in der Mikroemulsion, bei den höheren Massenverhältnissen blieb ein Teil des Solubilisates – bei Raumtemperatur oder im gesamten untersuchten Temperaturbereich – ungelöst.

<sup>c)</sup> Für diese beiden Ansätze sind die Perkolations Temperaturen nicht angegeben, weil sich die stofflichen und apparativen Parameter der zugehörigen Messungen untereinander und von denen der anderen Messungen unterscheiden. Ein Vergleich dieser  $T_P$  mit den entsprechenden Werten darüber, d. h. bei gleichem AB15K5-Gehalt, wäre demnach wenig aussagekräftig (vgl. Abschn. 3.1).

Neben dem Einfluss von Azobenzon-15-Krone-5 in der *trans*-Form auf die Perkolations Temperatur wurde untersucht, ob  $T_P$  sich ändert, wenn die Mikroemulsion bei konstantem Solubilisatgehalt bestrahlt, d. h. AB15K5 in die *cis*-Form umgewandelt wird.

### 3.2.2 Einfluss der Photoisomerisierung von solubilisiertem Azobenzon-15-Krone-5 auf die Perkolationstemperatur der Mikroemulsion

Bevor der Einfluss der Photoisomerisierung von solubilisiertem Azobenzon-15-Krone-5 auf die Perkolationstemperatur der Mikroemulsion untersucht wurde, musste festgestellt werden, ob die thermische Rückreaktion der Photoisomerisierung in einer AOT-Isooctan-Wasser-Mikroemulsion vollständig abläuft, d. h., ob die Photoreaktion auch in der Mikroemulsion umkehrbar ist. Dafür wurden UV-Vis-Absorptionsspektren von AB15K5 in einer Mikroemulsion vor und nach 10-minütiger Bestrahlung sowie während der thermischen Rückreaktion aufgenommen. Wie Abb. 9 zeigt, erreicht das Absorptionsmaximum am Tag nach der Bestrahlung, nach ca. 18,5 h, den Wert vor der Bestrahlung. Bereits innerhalb weniger Minuten wandelt sich ein erkennbarer Teil des gebildeten *cis*-AB15K5 zurück in die *trans*-Form um.



**Abb. 9.** UV-Vis-Absorptionsspektren von Azobenzon-15-Krone-5 ( $m_{\text{AB15K5}}/m_{\text{ME}} = 0,00020$  entspricht  $c_{\text{AB15K5}} = 0,31 \text{ mmol l}^{-1}$ ) in einer Mikroemulsion der Zusammensetzung AOT : Isooctan : Wasser = 1 : 2,5 : 2 (Massenverhältnisse) vor (---) und zu verschiedenen Zeiten nach der Bestrahlung (—, von unten nach oben am Maximum: nach 40 s, 3, 4, 7, 18, 33, 64 min, ca. 18,5 h) mit monochromatischem Licht ( $\lambda = 371 \text{ nm}$ ). – Die Absorption am Maximum bei 371 nm nimmt nach der Bestrahlung mit fortschreitender Zeit zu und erreicht am Tag nach der Bestrahlung den Wert vor der Bestrahlung. Die Probe wurde bei Raumtemperatur in einer Küvette mit  $d = 0,2 \text{ cm}$  bestrahlt und stand danach zwischen den Messungen im Dunkeln.

Aufgrund der schnellen thermischen Rückreaktion von *cis*-Azobenzon-15-Krone-5 kann der Einfluss der Photoisomerisierung des Solubisates auf  $T_P$  nur unter Bestrahlung – und nicht erst danach – untersucht werden. Zu diesem Zweck wurde die Leitfähigkeits-Temperaturkurve der Mikroemulsion unter Bestrahlung aufgenommen. Bei einem Massenverhältnis von

$m_{\text{AB15K5}}/m_{\text{ME}} = 0,001$  sinkt die Perkolationstemperatur, ausgehend von dem Wert, der im Dunkeln erhalten wurde, um  $(1,7 \pm 0,6)$  K. Nach der Bestrahlung, im Dunkeln, perkoliert die Mikroemulsion wieder bei etwa derselben Temperatur wie vor der Bestrahlung. Die ermittelten Perkolationstemperaturen enthält Tab. 3, die zugehörigen Leitfähigkeits-Temperatur-Kurven sind in Abb. 10 dargestellt.<sup>11)</sup>

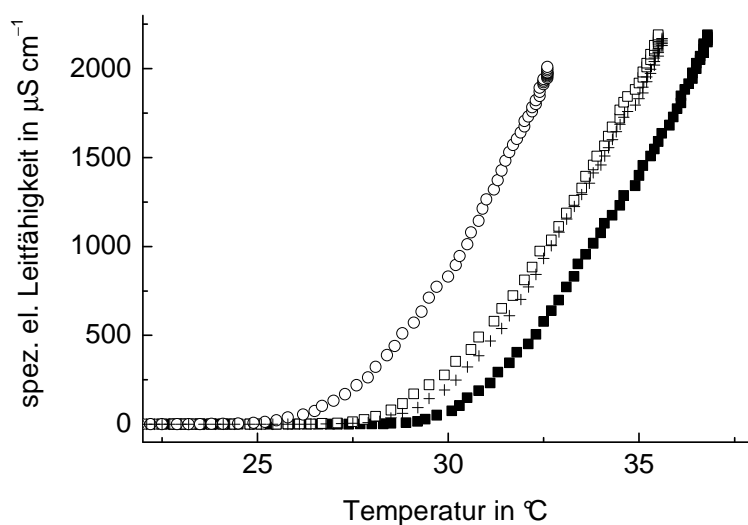
**Tab. 3.** Mikroemulsion mit solubilisiertem Azobenzen-15-Krone-5: Perkolationstemperaturen im Dunkeln und unter Bestrahlung bei einem Massenverhältnis von  $m_{\text{AB15K5}}/m_{\text{ME}} = 0,001$ . – Die Unsicherheit der Perkolationstemperaturen beträgt 0,4 K (größte beim Untersuchen von AB15K5 ermittelte Standardabweichung des Mittelwertes, aus neun Messungen).

Ergebnisse der Leitfähigkeits-Temperatur-Messungen	Perkolationstemperatur $T_p$ in °C
vor der Bestrahlung, d. h. im Dunkeln	28,8
unter Bestrahlung	26,9 <sup>a)</sup>
nach der Bestrahlung, d. h. im Dunkeln	28,5
alle Messungen im Dunkeln <sup>b)</sup>	28,6 <sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> Aus diesen Perkolationstemperaturen wurde die im Text genannte  $T_p$ -Verschiebung unter Bestrahlung berechnet:  $\Delta T_p = T_p(\text{unter Bestrahlung}) - T_p(\text{im Dunkeln}) = -1,7$  K. Ihre Unsicherheit von 0,6 K ergibt sich nach quadratischer Addition der Unsicherheiten von  $T_p$  (Näheres dazu im Abschn. 5.3.2).

<sup>b)</sup> Die Perkolationstemperaturen, die sich beim Messen im Dunkeln ergaben, können hier zu einem Mittelwert zusammengefasst werden, weil sie sich im Rahmen der angegebenen Unsicherheit nicht voneinander unterscheiden.

<sup>11)</sup> Hinsichtlich der Perkolationstemperaturen, die vor (vB) und nach der Bestrahlung (nB), d. h. im Dunkeln, aufgenommen wurden, unterscheiden sich die Aussagen in Tabelle und Diagramm scheinbar: Laut Tab. 3 gilt  $T_{p,vB} > T_{p,nB}$  ( $28,8$  °C  $>$   $28,5$  °C), jedoch weist der Beginn des Leitfähigkeitsanstiegs im  $\kappa$ - $T$ -Diagramm (Abb. 10) die umgekehrte Reihenfolge auf, d. h., auf der Temperaturachse beginnt Kurve  $\square$  (vB) vor Kurve  $+$  (nB) zu steigen. Dies ist eine Folge der unterschiedlichen jeweils dargestellten Daten: Tab. 3 enthält  $T_p$ -Mittelwerte, wohingegen Abb. 10 die  $\kappa$ - $T$ -Kurven aus einzelnen Messungen zeigt. Außerdem liegt der Unterschied der beiden angegebenen Perkolationstemperaturen im Rahmen der zugehörigen  $T_p$ -Unsicherheit von 0,4 K.



**Abb. 10.** Leitfähigkeits-Temperatur-Diagramm einer Mikroemulsion der Zusammensetzung AOT : Isooctan : Wasser = 1 : 2,5 : 2 (Massenverhältnisse) in Ab- (■) und Anwesenheit von Azobenzol-15-Krone-5 ( $m_{\text{AB15K5}}/m_{\text{ME}} = 0,001$ ): vor (□), unter (○) und nach Bestrahlung (+) mit langwelligem UV-Licht ( $\lambda > 300 \text{ nm}$ ). – Zum Beginn der Leitfähigkeitsmessung unter Bestrahlung war die Mikroemulsion mit AB15K5 bereits knapp 80 min lang bestrahlt worden.

Die  $T_{\text{P}}$ -Verschiebung von  $(-1,7 \pm 0,6) \text{ K}$  beim Bestrahlen einer Mikroemulsion mit solubilisiertem Azobenzol-15-Krone-5 lässt nicht viel Raum zum Schalten der elektrischen Leitfähigkeit: Entsprechend Abb. 10 könnten beim Einschalten nur Leitfähigkeiten von weniger als  $500 \mu\text{S cm}^{-1}$  erreicht werden, wenn vorher  $\kappa \approx 0$  ist (Kurve □ in Abb. 10). Größere  $T_{\text{P}}$ -Verschiebungen als die genannte ergeben sich mit Azobenzol als Solubilisat.

### 3.3 Mikroemulsion mit solubilisiertem Azobenzol

#### 3.3.1 Einfluss von solubilisiertem Azobenzol auf die Perkolationstemperatur der Mikroemulsion

Azobenzol (AB) liegt ohne vorherige Bestrahlung als *trans*-Isomer vor und hebt in dieser Form die Perkolationstemperatur an, wenn es in der AOT-Isooctan-Wasser-Mikroemulsion solubilisiert wird. Je mehr Azobenzol die Mikroemulsion enthält, desto größer ist dieser Effekt.

Bei dem größten untersuchten Massenverhältnis,  $m_{\text{AB}}/m_{\text{ME}} = 0,052$ , ist die Perkolationstemperatur um  $(19,7 \pm 0,6) \text{ K}$  höher als in der reinen Mikroemulsion. Die ermittelten Perkulations-

temperaturen enthält Tab. 4, den Verlauf der  $T_P$ -Verschiebung in Abhängigkeit vom Massenverhältnis  $m_{AB}/m_{ME}$  zeigt Abb. 11.

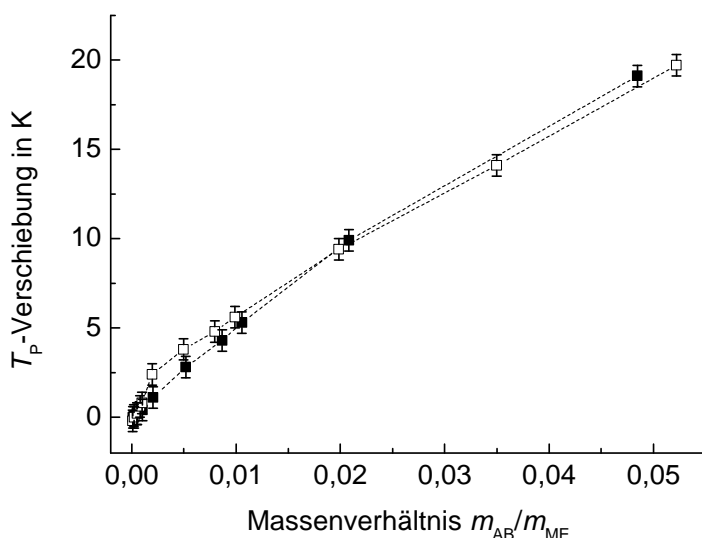
**Tab. 4.** Mikroemulsion mit solubilisiertem Azobenzol: Perkolationstemperaturen und  $T_P$ -Verschiebungen bei verschiedenen Massenverhältnissen  $m_{AB}/m_{ME}$ . – Für die  $T_P$ -Verschiebung gilt  $\Delta T_P = T_P(\text{ME mit AB}) - T_P(\text{reine ME})$ . Die Unsicherheit der Perkolationstemperaturen beträgt 0,4 K (größte beim Untersuchen von Azobenzol ermittelte Standardabweichung des Mittelwertes, aus sechs Messungen), für die Unsicherheit der  $T_P$ -Verschiebung ergibt sich 0,6 K (nach quadratischer Addition der Unsicherheiten); Näheres dazu im Abschn. 5.3.2. Mit der zweiten Untersuchung von Azobenzol sollten die Ergebnisse der ersten Untersuchung überprüft werden.

erste Untersuchung von Azobenzol			zweite Untersuchung von Azobenzol		
Massenverhältnis <sup>a)</sup>	Perkolations- temperatur	$T_P$ -Ver- schiebung	Massenverhältnis <sup>a)</sup>	Perkolations- temperatur	$T_P$ -Ver- schiebung
$m_{AB}/m_{ME}$	$T_P$ in °C	$\Delta T_P$ in K	$m_{AB}/m_{ME}$	$T_P$ in °C	$\Delta T_P$ in K
0	29,5	–	0	27,8	–
0,00011	29,5	0,0	0,00010	27,6	–0,2
0,00022	29,6	0,1	0,00023	27,8	0,0
0,00052	29,7	0,2	0,00051	28,0	0,2
–	–	–	0,00080	28,4	0,6
0,0010	29,9	0,4	0,0010	28,6	0,8
0,0021	30,6	1,1	0,0020	30,2	2,4
0,0052	32,3	2,8	0,0050	31,6	3,8
0,0087	33,8	4,3	0,0080	32,6	4,8
0,011	34,8	5,3	0,010	33,4	5,6
0,021	39,4	9,9	0,020	37,2	9,4
–	–	–	0,035	41,9	14,1
0,048	48,6	19,1	0,052	47,5	19,7
–	–	–	0 <sup>c)</sup>	28,0	–
0,0020 <sup>b)</sup>	–	0,9	0,0020 <sup>c)</sup>	28,8	0,8
0,020 <sup>b)</sup>	–	9,8	0,0078 <sup>c)</sup>	30,2	2,2
–	–	–	0,010 <sup>c)</sup>	30,8	2,8

<sup>a)</sup> Im Anhang A.1 ist angegeben, welche Molalitäten  $b_{AB}$  und Stoffmengenkonzentrationen  $c_{AB}$  den Massenverhältnissen entsprechen.

<sup>b)</sup> Für diese beiden Ansätze sind die Perkolationstemperaturen nicht angegeben, weil sich die stofflichen und apparativen Parameter der zugehörigen Messungen untereinander und von denen der anderen Messungen unterscheiden. Ein Vergleich dieser  $T_P$  mit den entsprechenden Werten darüber, d. h. bei gleichem Azobenzengehalt, wäre demnach wenig aussagekräftig (vgl. Abschn. 3.1).

<sup>c)</sup> Mit diesen Ansätzen wurde untersucht, wie sich die elektrische Leitfähigkeit der Mikroemulsion bei Temperaturen weit oberhalb der Perkolationstemperatur verhält (bis zu etwa 20 K oberhalb von  $T_P$ ).

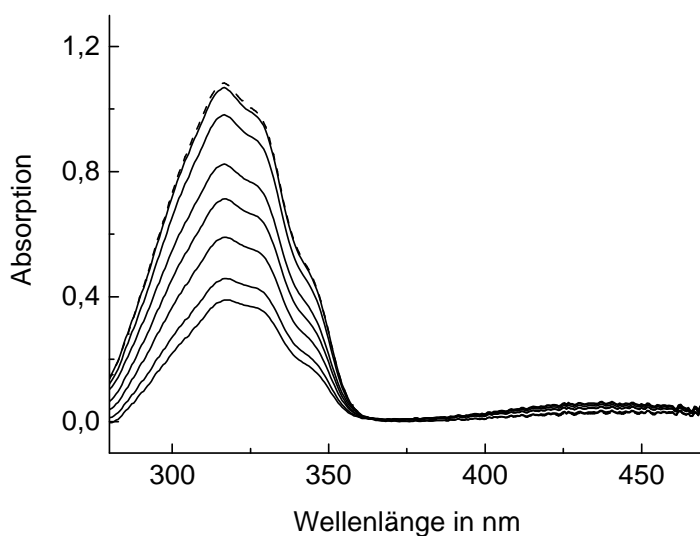


**Abb. 11.** Verschiebung der Perkolationstemperatur der Mikroemulsion in Abhängigkeit vom Massenverhältnis  $m_{AB}/m_{ME}$ . – Die zwei Punktreihen gehören zu Mikroemulsionen, die unabhängig voneinander untersucht wurden, wobei die Punkte ■ die Ergebnisse aus der ersten und die Punkte □ die aus der zweiten Untersuchung von Azobenzene wiedergeben (vgl. Tab. 4, jeweils die Werte oberhalb der waagerechten Linie). Mit der zweiten Untersuchung von Azobenzene sollten die Ergebnisse der ersten Untersuchung überprüft werden. Die Unsicherheit von  $\Delta T_P$  beträgt  $|\delta T_P| \leq 0,6$  K; die Fehlerbalken haben eine Länge von  $2 \cdot |\delta T_P|$  (Näheres zu den Unsicherheiten im Abschn. 5.3.2). Die Linien zwischen den Punkten sollen nur den Blick führen.

Außer dem Einfluss des Azobenzengehaltes auf die Perkolationstemperatur wurde untersucht, ob sich  $T_P$  beim Bestrahlen einer Mikroemulsion mit konstantem Azobenzengehalt ändert.

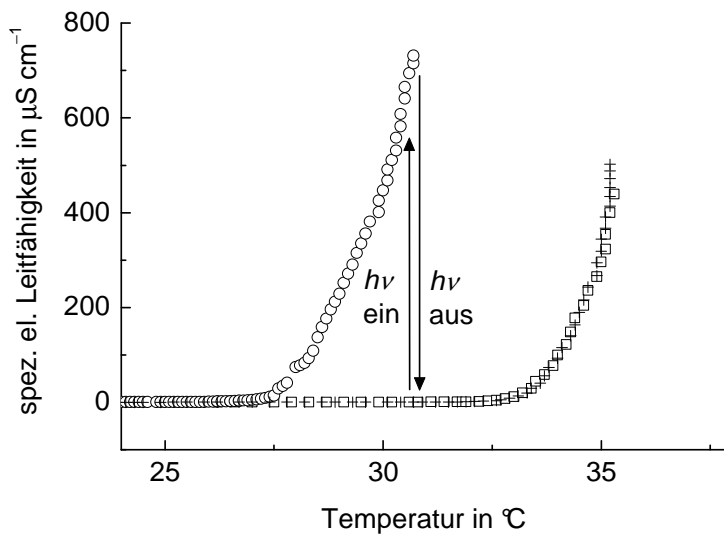
### 3.3.2 Einfluss der Photoisomerisierung von solubilisiertem Azobenzene auf die Perkolationstemperatur der Mikroemulsion

Der Einfluss der Photoisomerisierung von solubilisiertem Azobenzene auf die Perkolationstemperatur der Mikroemulsion wurde untersucht, nachdem überprüft wurde, ob die thermische Rückreaktion der Photoisomerisierung in einer AOT-Isooctan-Wasser-Mikroemulsion vollständig abläuft, d. h., ob die Photoreaktion auch in der Mikroemulsion umkehrbar ist. Für diesen Test wurden vor und nach 10-minütiger Bestrahlung sowie während der thermischen Rückreaktion UV-Vis-Absorptionsspektren von Azobenzene in einer Mikroemulsion aufgenommen. Wie Abb. 12 zeigt, erreicht das Absorptionsmaximum sieben Tage nach der Bestrahlung den Wert vor der Bestrahlung. Bereits innerhalb weniger Minuten wandelt sich ein erkennbarer Teil des gebildeten *cis*-Azobenzene zurück in die *trans*-Form um.



**Abb. 12.** UV-Vis-Absorptionsspektren von Azobenzen ( $m_{AB}/m_{ME} = 0,000065$  entspricht  $c_{AB} = 0,30 \text{ mmol l}^{-1}$ ) in einer Mikroemulsion der Zusammensetzung AOT : Isooctan : Wasser = 1 : 2,5 : 2 (Massenverhältnisse) vor (---) und zu verschiedenen Zeiten nach der Bestrahlung (—, von unten nach oben am Maximum: nach 25, 90 s, 5, 22 min, 1, 2, 7 d) mit monochromatischem Licht ( $\lambda = 316 \text{ nm}$ ). – Die Absorption am Maximum bei 316 nm nimmt nach der Bestrahlung mit fortschreitender Zeit zu und erreicht eine Woche nach der Bestrahlung den Wert vor der Bestrahlung. Die Probe wurde bei Raumtemperatur in einer Küvette mit  $d = 0,2 \text{ cm}$  bestrahlt und stand danach zwischen den Messungen im Dunkeln.

Weil sich *cis*-Azobenzen schnell thermisch zurück in die *trans*-Form umwandelt, kann der Einfluss der Photoisomerisierung des Solubilisates auf  $T_P$  nur unter Bestrahlung – und nicht erst danach – untersucht werden. Dafür wurden die Leitfähigkeits-Temperatur-Kurven von Mikroemulsionen mit  $m_{AB}/m_{ME} = 0,0005$ ,  $0,002$  und  $0,02$  unter Bestrahlung aufgenommen. Den größten Effekt hat dabei die Bestrahlung bei der mittleren der drei genannten Azobenzenkonzentrationen: Bei einem Massenverhältnis von  $m_{AB}/m_{ME} = 0,002$  sinkt die Perkolationstemperatur, ausgehend von dem Wert, der im Dunkeln erhalten wurde, um bis zu  $(5,7 \pm 1,1) \text{ K}$ . Nach der Bestrahlung, im Dunkeln, perkoliert die Mikroemulsion wieder bei etwa derselben Temperatur wie vor der Bestrahlung. Eine Wiederholung des Experiments mit derselben Probe führte zu einer  $T_P$ -Verschiebung von  $(-4,4 \pm 0,6) \text{ K}$ ; nach der Bestrahlung ergab sich die gleiche Perkolationstemperatur wie davor. Die zu der größeren beobachteten  $T_P$ -Verschiebung gehörenden Leitfähigkeits-Temperatur-Kurven zeigt Abb. 13.



**Abb. 13.** Leitfähigkeits-Temperatur-Diagramm einer Mikroemulsion der Zusammensetzung AOT : Isooctan : Wasser = 1 : 2,5 : 2 (Massenverhältnisse) mit solubilisiertem Azobenzol ( $m_{\text{AB}}/m_{\text{ME}} = 0,002$ ): vor ( $\square$ ), unter ( $\circ$ ) und nach Bestrahlung ( $+$ ) mit langwelligem UV-Licht ( $\lambda > 300$  nm). – Zum Beginn der Leitfähigkeitsmessung unter Bestrahlung war die Mikroemulsion mit Azobenzol bereits mehr als 80 min lang bestrahlt worden. Die senkrechten Pfeile deuten an, wie sich die elektrische Leitfähigkeit während ( $h\nu$  ein) und nach der Bestrahlung ( $h\nu$  aus) ändern sollte, wenn dabei die Temperatur konstant gehalten wird.

In den Mikroemulsionen mit den beiden anderen Massenverhältnissen,  $m_{\text{AB}}/m_{\text{ME}} = 0,0005$  und  $0,02$ , fiel der Effekt geringer aus, wie Tab. 5 zu entnehmen ist.



**Tab. 5.** Mikroemulsion mit solubilisiertem Azobenzol: Perkolations Temperaturen im Dunkeln und unter Bestrahlung bei verschiedenen Massenverhältnissen  $m_{AB}/m_{ME}$ . – Für die  $T_P$ -Verschiebung gilt  $\Delta T_P = T_P(\text{unter Bestrahlung}) - T_P(\text{im Dunkeln})$ . Die Unsicherheit der Perkolations Temperaturen beträgt 0,4 K (größte beim Untersuchen von Azobenzol ermittelte Standardabweichung des Mittelwertes, aus sechs Messungen), für die Unsicherheit der  $T_P$ -Verschiebung ergibt sich 0,6 K (nach quadratischer Addition der Unsicherheiten); Näheres dazu im Abschn. 5.3.2.

ermittelte Größen	Konzentration von Azobenzol ( $m_{AB}/m_{ME}$ )			
	0,0005	0,002	0,002	0,02
Perkolations Temperatur <sup>a)</sup> $T_P$ in °C				
vor der Bestrahlung, d. h. im Dunkeln	31,2	34,1 <sup>b)</sup>	30,2 <sup>b)</sup>	39,4
unter Bestrahlung (1. Bestrahlung)	28,5	28,4 <sup>c)</sup>	26,1	37,1
zwischen den Bestrahlungen, d. h. im Dunkeln	–	34,2 (6)	–	–
unter Bestrahlung (2. Bestrahlung)	–	29,7	–	–
nach der Bestrahlung, d. h. im Dunkeln	30,1 <sup>c)</sup> (0)	34,0 (2)	28,9 (1)	39,3 (2)
alle Messungen im Dunkeln <sup>d)</sup>	–	34,1	–	39,4
$T_P$ -Verschiebung <sup>e)</sup> $\Delta T_P$ in K				
für die 1. Bestrahlung	–2,7	–5,7 <sup>f)</sup>	–4,1	–2,3
für die 2. Bestrahlung	–	–4,4	–	–
gewichteter Mittelwert <sup>g)</sup>	–	–4,7	–4,5	–

<sup>a)</sup> Die Zahlen in Klammern hinter den  $T_P$ -Werten geben an, nach wie vielen Tagen nach der Bestrahlung die Perkolations Temperaturen ermittelt wurden. Null bedeutet hierbei, dass  $T_P$  noch am selben Tag, meist unmittelbar nach der Bestrahlung, bestimmt wurde.

<sup>b)</sup> Der Unterschied zwischen den Perkolations Temperaturen vor der Bestrahlung bei gleichem Azobenzolgehalt in der Mikroemulsion hat stoffliche und apparative Ursachen: Die Proben enthielten AOT aus verschiedenen Flaschen und die Temperierung der Proben beim Messen unterschied sich in beiden Fällen voneinander.

<sup>c)</sup> Diese Perkolations Temperaturen wurden nur einmal ermittelt, ihre Unsicherheit beträgt deshalb 1,0 K (Näheres dazu im Abschn. 5.3.2).

<sup>d)</sup> Die Perkolations Temperaturen, die sich beim Messen im Dunkeln ergaben, wurden nur dann zu einem Mittelwert zusammengefasst, wenn  $T_P$  nach der Bestrahlung im Rahmen der angegebenen Unsicherheiten nicht von  $T_P$  vor der Bestrahlung abweicht.

<sup>e)</sup> Die Perkolations Temperaturen im Dunkeln, auf die sich  $\Delta T_P$  bezieht, sind der jeweilige Wert vor der Bestrahlung oder – wo vorhanden und angegeben – der zusammengefasste Mittelwert aus allen Messungen im Dunkeln (für zuletzt genannten Fall, vgl. auch Anmerkung d).

<sup>f)</sup> Für diese  $T_P$ -Verschiebung muss eine höhere Unsicherheit als für die anderen  $\Delta T_P$ -Werte angegeben werden, weil hier  $T_P$  unter Bestrahlung nur einmal ermittelt wurde;  $\delta T_P$  beträgt 1,1 K (Näheres dazu im Abschn. 5.3.2).

<sup>g)</sup> Die gewichteten Mittelwerte wurden aus den  $\Delta T_P$ -Werten unter Bestrahlung der Ansätze mit  $m_{AB}/m_{ME} = 0,002$  berechnet: der erste aus den beiden  $\Delta T_P$ -Werten darüber, der zweite aus allen drei  $\Delta T_P$ -Werten bei dieser Azobenzolkonzentration. Die zugehörigen Unsicherheiten betragen 0,5 K bzw. 0,4 K.

Die Perkolationstemperatur einer AOT-Isooctan-Wasser-Mikroemulsion mit solubilisiertem Azobenzen sinkt beim Bestrahlen mit langwelligem UV-Licht. Diese Änderung von  $T_P$  ist umkehrbar, wenn die Probe nach der Bestrahlung im Dunkeln aufbewahrt wird, und kann durch weitere Bestrahlung erneut herbeigeführt werden. Demnach sollte die elektrische Leitfähigkeit einer solchen Mikroemulsion bei gleichbleibender Temperatur mehrmals ein- und ausgeschaltet werden können, so wie dies die senkrechten Pfeile in Abb. 13 andeuten.

## 3.4 Mehrmaliges Ein- und Ausschalten der elektrischen Leitfähigkeit

### 3.4.1 Leitfähigkeitsverlauf bei mehrmaliger Bestrahlung

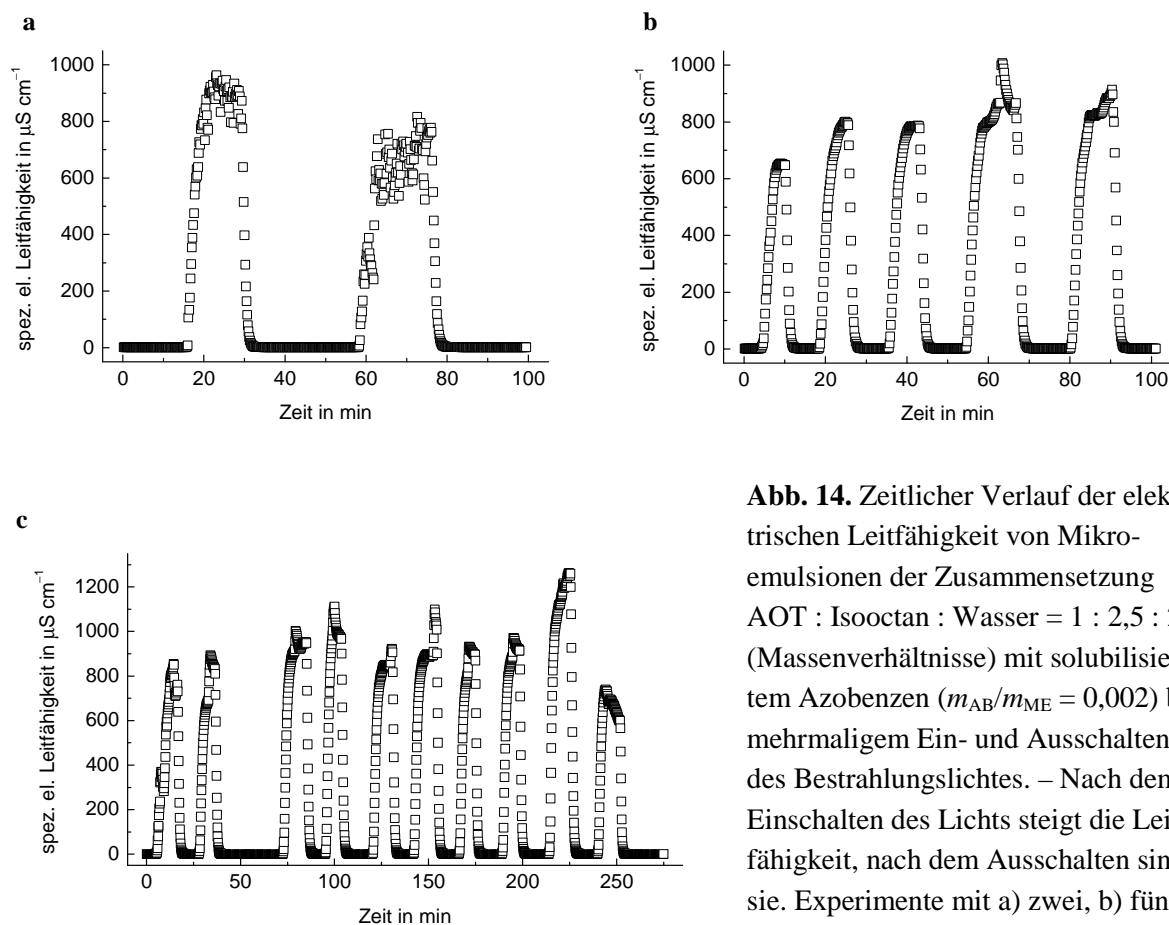
Ob die elektrische Leitfähigkeit einer AOT-Isooctan-Wasser-Mikroemulsion mehrmalig ein- und ausgeschaltet werden kann,<sup>12)</sup> wurde untersucht, indem Mikroemulsionen mit solubilisiertem Azobenzen abwechselnd bestrahlt und vor Licht geschützt wurden und währenddessen  $\kappa$  gemessen wurde (bei  $m_{AB}/m_{ME} = 0,002$ ). Drei Experimente dieser Art, mit zwei, fünf und zehn Bestrahlungszyklen, wurden durchgeführt. Dabei wurden elektrische Leitfähigkeiten von fast  $1000 \mu\text{S cm}^{-1}$ , teilweise auch höhere Werte erreicht, wie der zeitliche Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit bei wiederholtem Ein- und Ausschalten des Lichts<sup>13)</sup> zeigt (s. Abb. 14). Das Leitfähigkeitsmaximum unter Bestrahlung klingt nicht ab, d. h., die Schaltfähigkeit der Mikroemulsion lässt nicht nach, wenn die Probe mehrmals nacheinander bestrahlt wird (vgl. Abb. 14 b, c).

Das Schalten der elektrischen Leitfähigkeit misslingt, wenn die Füllhöhe der Mikroemulsion im verwendeten Bestrahlungsgefäß zu groß ist. Die Leitfähigkeit steigt dann nach Bestrahlungsbeginn kaum oder nur geringfügig an und erreicht nicht die Größenordnung, die entsprechend den senkrechten Pfeilen in Abb. 13 zu erwarten ist.

---

<sup>12)</sup> Die elektrische Leitfähigkeit als physikalische Größe, die hier die Mikroemulsion charakterisiert, kann genaugenommen nicht ein- oder ausgeschaltet – im Sinne von „vorhanden“ und „nicht vorhanden“ – werden, weil eine Flüssigkeit stets eine elektrische Leitfähigkeit hat, selbst wenn diese sehr klein oder null ist. Gemeint ist in dieser Arbeit vielmehr, dass der leitfähige Zustand der Mikroemulsion ein- und ausgeschaltet wird, was der sprachlichen Einfachheit halber als „Ein- und Ausschalten der elektrischen Leitfähigkeit“ bezeichnet wurde.

<sup>13)</sup> Mit „Ein- und Ausschalten des Lichts“ ist in dieser Arbeit nicht gemeint, dass die zum Bestrahlen verwendete Lampe ein- bzw. ausgeschaltet, sondern dass die Bestrahlung der Mikroemulsion begonnen oder fortgesetzt bzw. unterbrochen oder beendet wurde.



**Abb. 14.** Zeitlicher Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit von Mikroemulsionen der Zusammensetzung AOT : Isooctan : Wasser = 1 : 2,5 : 2 (Massenverhältnisse) mit solubilisiertem Azobenzen ( $m_{\text{AB}}/m_{\text{ME}} = 0,002$ ) bei mehrmaligem Ein- und Ausschalten des Bestrahlungslichtes. – Nach dem Einschalten des Lichtes steigt die Leitfähigkeit, nach dem Ausschalten sinkt sie. Experimente mit a) zwei, b) fünf und c) zehn Schaltzyklen.

Während der Bestrahlung erwärmt sich die Mikroemulsion, jedoch wird dabei in zwei der drei Experimente die Perkolations temperatur im Dunkeln nicht überschritten. Dieser Sachverhalt und die unter Bestrahlung gemessenen Temperaturen werden im Abschn. 4.4.2 diskutiert (s. dazu auch Tab. 8 auf S. 51).

Die Zeit zum Ein- und Ausschalten der Leitfähigkeit beträgt für beide Prozesse im Mittel jeweils ca. 6,5 min, wie Tab. 6 zu entnehmen ist. Aus der mittleren Einschaltzeit lässt sich berechnen, wie viele Lichtquanten benötigt werden, um die Leitfähigkeit der Mikroemulsion mit Hilfe der Photoisomerisierung von solubilisiertem Azobenzen zu schalten. Erforderlich dafür ist die Anzahl der in das Bestrahlungsgefäß eingestrahnten Lichtquanten.

**Tab. 6.** Zeiten zum Ein- und Ausschalten der elektrischen Leitfähigkeit einer Mikroemulsion der Zusammensetzung AOT : Isooctan : Wasser = 1 : 2,5 : 2 (Massenverhältnisse) mit solubilisiertem Azobenzol ( $m_{AB}/m_{ME} = 0,002$ ).

Experimente entsprechend Abb. 14	a	b	c	a, b, c
Anzahl der Schaltzyklen	2	5	10	17
Zeit zum Einschalten der Leitfähigkeit in min				
Mittelwert	4,8	6,7	7,0	6,7
Standardabweichung des Einzelwertes	0,12	1,5	1,6	1,6
Standardabweichung des Mittelwertes	0,08	0,7	0,5	0,4
Zeit zum Ausschalten der Leitfähigkeit in min				
Mittelwert	6,2	9,8	4,9	6,5
Standardabweichung des Einzelwertes	1,5	4,7	0,7	3,3
Standardabweichung des Mittelwertes	1,1	2,1	0,22	0,8
maximale elektrische Leitfähigkeit in $\mu\text{S cm}^{-1}$				
Mittelwert	890	830	980	930
Standardabweichung des Einzelwertes	100	130	150	150
Standardabweichung des Mittelwertes	70	60	50	40

### 3.4.2 Anzahl der zum Einschalten der elektrischen Leitfähigkeit benötigten Lichtquanten

Die Anzahl der Lichtquanten, die zum Einschalten der elektrischen Leitfähigkeit der Mikroemulsion – also zum Erzeugen einer ausreichend großen Menge an *cis*-Azobenzol – benötigt wird, wurde aktinometrisch bestimmt. Dafür wurde das Kaliumeisen(III)-oxalat-Aktinometer nach PARKER und HATCHARD eingesetzt. Für die Anzahl der pro Zeiteinheit in das verwendete Bestrahlungsgefäß eingestrahlt und von Azobenzol absorbierten Quanten ergab sich

$$N_{Q,e}/t = (2,2 \pm 0,22) \cdot 10^{18} \text{ s}^{-1};$$

die Multiplikation dieses Wertes mit der mittleren Schaltzeit führt zu folgender Anzahl an Lichtquanten, die zum Schalten der elektrischen Leitfähigkeit benötigt werden:

$$N_{Q,s} = (9,0 \pm 0,9) \cdot 10^{20}.$$

Die Berechnung der beiden angegebenen Größen ist in Abschn. 5.5.2 beschrieben, ebenso die dafür erforderlichen Annahmen und Näherungen.

### 3.5 Verteilung der Solubilisate auf die Lösungsmittel Isooctan und Wasser

#### 3.5.1 Verteilung von Azobenz-15-Krone-5 auf die Lösungsmittel Isooctan und Wasser

Die Verteilung von unbestrahltem Azobenz-15-Krone-5, d. h. von *trans*-AB15K5, auf die Lösungsmittel Isooctan und Wasser wurde untersucht, um einschätzen zu können, in welcher Domäne in der Mikroemulsion – in der Öl- oder in der Wasserdomäne – der größte Teil des Solubilisates vorliegt,<sup>14)</sup> von welcher Seite der Öl-Wasser-Grenzfläche es also wahrscheinlich mit der Tensidschicht wechselwirkt, und um somit einen Erklärungsansatz zu finden, wie es die Perkolations-temperatur der Mikroemulsion beeinflusst.

Nach dem Ausschütteln einer wässrigen Lösung von Azobenz-15-Krone-5 mit Isooctan, wobei  $m_{\text{AB15K5}}/m_{\text{Wasser}} = 0,000008$  und  $m_{\text{Isooctan}}/m_{\text{Wasser}} = 2,5 : 2$  betragen, also bei gleichem Lösungsmittelverhältnis wie in der Mikroemulsion, blieben 97 % des gelösten Stoffes im bidestillierten Wasser zurück. Azobenz-15-Krone-5 löst sich in seiner *trans*-Form somit besser in Wasser als im Öl Isooctan. Bei Raumtemperatur beträgt der Isooctan-Wasser-Verteilungskoeffizient von *trans*-AB15K5  $0,017 \pm 0,008$ .

#### 3.5.2 Verteilung von Azobenz auf die Lösungsmittel Isooctan und Wasser

Nach dem Ausschütteln einer Lösung von Azobenz in Isooctan mit bidestilliertem Wasser, bei Massenverhältnissen von  $m_{\text{AB}}/m_{\text{Isooctan}} = 0,00009$  und  $m_{\text{Isooctan}}/m_{\text{Wasser}} = 2,5 : 2$ , verblieben 99 % des gelösten Stoffes in der Isooctanphase. Im verwendeten Öl löst sich *trans*-Azobenz demnach besser als in Wasser. Der Isooctan-Wasser-Verteilungskoeffizient von *trans*-Azobenz beträgt bei Raumtemperatur  $55 \pm 14$ .

---

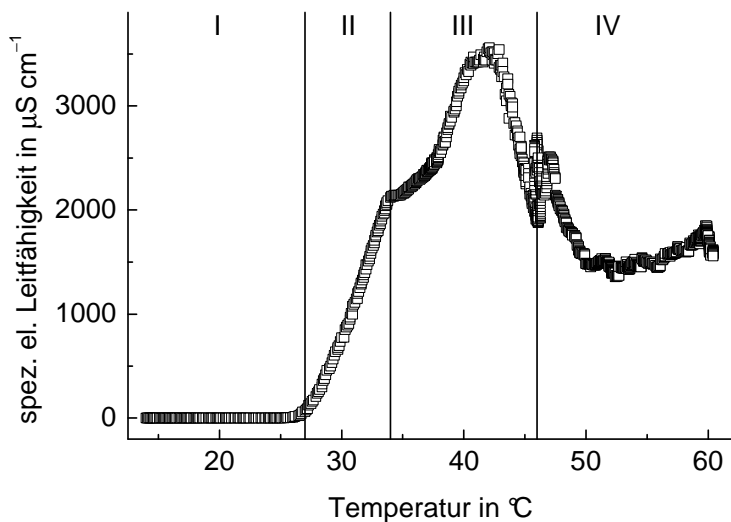
<sup>14)</sup> Die Verteilung der Solubilisate auf die Lösungsmittel Isooctan und Wasser gibt lediglich an, in welchem der beiden Lösungsmittel sich die Solubilisate jeweils bevorzugt aufhalten. In einer AOT-Isooctan-Wasser-Mikroemulsion treten sie wahrscheinlich von der Seite des entsprechenden Lösungsmittels mit der Tensidschicht an der Öl-Wasser-Grenzfläche in Wechselwirkung. Wie groß der Anteil der Solubilisate ist, der sich an der Grenzfläche anreichert, und wie tief sie in die Tensidschicht eindringen, bleibt jedoch offen. Auch ob sich die Solubilisate möglicherweise mittig, d. h. weder eindeutig auf der Öl- noch auf der Wasserseite, innerhalb der Tensidschicht befinden, kann aus den Verteilungsexperimenten nicht abgeleitet werden.

## 4 Diskussion

### 4.1 Perkolation der reinen Mikroemulsion

#### 4.1.1 Verlauf der Leitfähigkeits-Temperatur-Kurven

Die Perkolationstemperatur der reinen Mikroemulsion wurde aus den aufgenommenen Leitfähigkeits-Temperatur-Kurven ermittelt. Diese Kurven haben alle den in Abb. 15 dargestellten prinzipiellen Verlauf.



**Abb. 15.** Leitfähigkeits-Temperatur-Diagramm einer Mikroemulsion der Zusammensetzung AOT : Isooctan : Wasser = 1 : 2,5 : 2 (Massenverhältnisse). – Die vier durch senkrechte Linien voneinander getrennten Bereiche sind durch unterschiedliches Leitfähigkeitsverhalten und unterschiedliche Phasenverhältnisse gekennzeichnet. Zuordnung nach [22].

- Bereich I: nicht elektrisch leitfähig, einphasig, W/O-Mikroemulsion
- Bereich II: elektrisch leitfähig, einphasig, bikontinuierliche Mikroemulsion
- Bereich III: elektrisch leitfähig, zweiphasig
- Bereich IV: elektrisch leitfähig, einphasig

Die elektrische Leitfähigkeit verläuft mit steigender Temperatur in den Bereichen I und II bei allen untersuchten Systemen gleichartig, insbesondere ist der Anstieg im Bereich II stets etwa gleich groß. Der Beginn des Anstiegs, der der Perkolation entspricht, und die Abszissen- und Ordinatenwerte des Übergangs von II nach III unterscheiden sich. Beim Eintritt in III durch Temperaturerhöhung wird das obere Zweiphasengebiet des Systems AOT – Isooctan – Wasser erreicht. Die Leitfähigkeiten können von diesem Punkt an, d. h. in den Bereichen III und IV, nur qualitativ oder nicht mehr reproduzierbar gemessen werden.<sup>[22]</sup>

Aus diesem Grund und weil zum Bestimmen der Perkolationstemperaturen nur der Übergang von I nach II interessierte, wurden die Leitfähigkeits-Temperatur-Kurven des überwiegenden Teils der Proben nur in den Bereichen I und II aufgenommen.<sup>15)</sup> Dies war im Rahmen der in Abschn. 5.3.2 angegebenen Unsicherheiten für  $T_P$  reproduzierbar möglich.

Nicht reproduzierbar hingegen konnten die Perkolationstemperaturen der reinen Mikroemulsion bestimmt werden, wenn die Parameter der Leitfähigkeits-Temperatur-Messung verändert wurden, wie in Abschn. 3.1 beschrieben.

#### 4.1.2 Einfluss der Parameter der Leitfähigkeits-Temperatur-Messung auf die ermittelte Perkolationstemperatur

Die Parameter der Leitfähigkeits-Temperatur-Messung, die die ermittelten Perkolationstemperaturen der reinen Mikroemulsion beeinflussen – vgl. Abschn. 3.1 –, können in

- stoffliche (eingesetztes AOT),
- apparative (Messzelle, Probengefäß und Temperierung) und
- operationelle (Geschwindigkeit des Aufwärmens)

Parameter eingeteilt werden.<sup>16)</sup> Beim Verändern dieser Parameter können sich Abweichungen der ermittelten (mittleren) Perkolationstemperaturen von mehr als 3 K ergeben. Die Einflüsse der einzelnen Parameter auf  $T_P$  wurden nicht systematisch untersucht, weil dies einerseits nicht der Zielstellung dieser Arbeit entspricht und weil die Parameter andererseits nicht verändert werden dürfen, wenn die genannten Abweichungen von  $T_P$  vermieden werden sollen.

Für die weiteren Untersuchungen, insbesondere für die mit Solubilisat in der Mikroemulsion, ist nur bedeutsam, *dass* die genannten Parameter einen Einfluss auf die ermittelten Perkolationstemperaturen haben. Ein Vergleich von Perkolationstemperaturen ist demnach nur dann

---

<sup>15</sup> Von einigen Mikroemulsionen mit Azobenzen wurden die Leitfähigkeits-Temperatur-Kurven auch bis zu Temperaturen weit oberhalb von  $T_P$  aufgenommen (bis etwa 50...55 °C). Die erhaltenen Kurven verlaufen prinzipiell genauso wie in Abb. 15, sind allerdings infolge des Einflusses von Azobenzen auf  $T_P$  zu höheren Temperaturen verschoben, sowohl hinsichtlich des Übergangs von I nach II (Perkolation), als auch hinsichtlich des Übergangs von II nach III (Phasenübergang). Das obere Zweiphasengebiet wurde bei den untersuchten Massenverhältnissen  $m_{AB}/m_{ME} = 0,0020, 0,0078$  und  $0,010$  immer erreicht, d. h., ein Ausbleiben von Phasenübergängen, wie in [22] für Mikroemulsionen mit solubiliertem HSB im Temperaturbereich unterhalb von 60 °C beschrieben, wurde nicht beobachtet.

<sup>16</sup> Die Überlegung, ein Verfahren – hier ein Messverfahren – von der stofflichen, apparativen und operationellen Seite zu betrachten, wurde aus [30] entnommen.

aussagekräftig, wenn die Parameter aller dabei betrachteten Leitfähigkeits-Temperatur-Messungen gleich sind.

Folgende Erklärungsansätze lassen die Einflüsse der Parameter auf  $T_P$  plausibel werden. Für den Einfluss des in der Mikroemulsion enthaltenen AOT kommen zwei Erklärungen infrage:

- AOT-Moleküle haben zwei Estergruppen, die in wässriger Umgebung hydrolysiert werden können.<sup>[29], [31]</sup> Die Produkte der Spaltung beider Estereinheiten, 2-Ethylhexanol und Natriumbutanedisäuresulfonat, haben andere Tenseigenschaften als AOT. Infolgedessen ist ein verändertes Phasen- und Perkulationsverhalten der Mikroemulsion denkbar.<sup>[20]</sup> Ein unterschiedlicher Wassergehalt der verschiedenen Chargen des festen AOT führt zu unterschiedlichen Hydrolysegraden und damit zu unterschiedlichen AOT-Gehalten im Feststoff.
- Außerdem haben AOT-Moleküle drei asymmetrische Kohlenstoffatome, so dass vier Diastereomere existieren, die unterschiedliche physikalische Eigenschaften haben. AOT aus Chargen mit unterschiedlicher (mittlerer) Diastereomerenzusammensetzung kann in der Mikroemulsion eine unterschiedliche Krümmung der Öl-Wasser-Grenzfläche hervorrufen, die zu Abweichungen der Perkulationstemperatur führt.<sup>[23]</sup>

Mit dem chemischen Verhalten von AOT lassen sich auch die  $T_P$ -Unterschiede erklären, die bei großem zeitlichen Abstand zwischen den Bestimmungen, z. B. von einem Jahr oder länger, auftreten: AOT ist laut Angabe auf dem Etikett der Flaschen hygroskopisch, d. h. feuchtigkeitsanziehend. Das aufgenommene Wasser kann einerseits einen Teil des festen AOT hydrolysieren (s. oben), andererseits wird es beim Einwiegen nicht berücksichtigt, weil seine Masse unbekannt ist, so dass die Mikroemulsion etwas mehr Wasser enthält, als dem vorgegebenen Massenverhältnis entspricht. Das zusätzlich enthaltene Wasser befindet sich in den Wassertropfen, so dass ihr Volumen und damit ihr Radius ein wenig größer und ihre Krümmung dem Betrage nach ein wenig kleiner, d. h. weniger stark zum Wasser hin ausgeprägt, ist. Dies begünstigt die Perkulation, die somit bei einer niedrigeren Temperatur stattfindet als vor der Aufnahme des Wassers (vgl. Modellvorstellung zur Perkulation im Abschn. 2.1.3 auf S. 11 f.).

Der Einfluss der Messzelle auf  $T_P$  ist eine Folge des gleichzeitigen Messens von elektrischer Leitfähigkeit und Temperatur, wobei meistens Leitfähigkeitsmesszellen mit integriertem Temperatursensor verwendet wurden. Die räumliche Lage des Temperatursensors relativ zu den Elektroden für die Leitfähigkeitsmessung ist allerdings nicht in allen Messzellen gleich,



so dass die Messzellen, insbesondere die Temperatursensoren, auf die Temperaturerhöhung in der Probe beim Erwärmen unterschiedlich schnell ansprechen. Daraus ergeben sich Unterschiede in den aufgenommenen Leitfähigkeits-Temperatur-Kurven und in den daraus ermittelten Perkolationsstemperaturen.

Mit dem Einfluss der Messzelle sind auch die Auswirkungen des Probengefäßes und der Temperierung auf die  $T_P$ -Bestimmung verbunden. Je nach Volumen und Form des Probengefäßes, insbesondere dessen Innendurchmesser im Verhältnis zum Außendurchmesser der Messzelle, kann die sich erwärmende Mikroemulsion durch Rühren unterschiedlich gut an die Oberfläche der Messzelle herantransportiert werden. Dies beeinflusst den Wärmeübergang von der Mikroemulsion auf den Temperatursensor und damit die Temperaturmessung. Beim Erwärmen des Wasserbades, in das das Probengefäß eintaucht, mit einer Heizplatte wird die Mikroemulsion eher von unten erwärmt statt gleichmäßig von allen Seiten. Bei einem in die Messzelle integrierten Temperatursensor, der sich über den Elektroden für die Leitfähigkeitsmessung befindet, wirkt sich das auf die gemessenen Temperaturen anders aus, als wenn ein Thermostat das Wasserbad temperiert und die Wärme von allen Seiten gleichmäßig auf das Probengefäß übertragen wird.

Die Geschwindigkeit, mit der die Probe erwärmt wird, konnte bei den verwendeten Thermostaten nicht direkt eingestellt werden. Dennoch war sie nicht bei allen Messungen gleich, sondern hing von der Temperatur ab, die zu Beginn der Messung am Thermostaten als Endtemperatur des Erwärmens eingestellt wurde. Je höher diese Temperatur war und je weiter sie von der Anfangstemperatur – i. d. R. waren dies ca. 20 °C – entfernt lag, desto schneller wurde die Probe erwärmt. Bei unterschiedlichen eingestellten Endtemperaturen und damit unterschiedlichen Aufwärmgeschwindigkeiten ergaben sich die Abweichungen, die auf S. 22 erwähnt werden (vgl. dort auch die zugehörige Fußnote 10). Begründet liegt der Einfluss der Geschwindigkeit des Erwärmens auf die ermittelten Perkolationsstemperaturen in der Verfahrensweise zum Aufnehmen der Leitfähigkeits-Temperatur-Kurven.

### **4.1.3 Aufnahmen der Leitfähigkeits-Temperatur-Kurven**

Die Leitfähigkeits-Temperatur-Kurven wurden aufgenommen, indem bei kontinuierlichem Temperaturanstieg die elektrische Leitfähigkeit und die Temperatur der Mikroemulsion gemessen wurden. Dieses Vorgehen kann als „dynamische“ Variante bezeichnet werden, im Unterschied zu einer „statischen“, bei der die  $\kappa$ - $T$ -Kurven nach dem Schema „Temperatur kon-

stant halten, Leitfähigkeit messen, dann Temperatur erhöhen usw.“ aufgezeichnet werden. Bei dem zuletzt beschriebenen Vorgehen wäre jedoch der zeitliche Aufwand für jede Leitfähigkeits-Temperatur-Messung zum Bestimmen von  $T_P$  sehr groß gewesen, v. a. wenn die Leitfähigkeits-Temperatur-Wertepaare in kleinen Schritten aufgezeichnet werden sollen. Aus diesem Grund wurde das zuerst beschriebene Vorgehen gewählt, um die Perkolationstemperaturen der Mikroemulsionen zu ermitteln.

Die dabei entstehenden Unsicherheiten von  $T_P$  wurden durch Mehrfachmessungen erfasst. Die größte daraus ermittelte Standardabweichung des Mittelwertes beträgt 0,4 K (aus fünf Messungen, für  $T_P$  der reinen Mikroemulsion); die Perkolationstemperaturen der reinen Mikroemulsion können also reproduzierbar bestimmt werden, wenn die Parameter der Leitfähigkeits-Temperatur-Messung gleich bleiben.

Demnach müssen nach Zugabe eines Solubilisates – zum Untersuchen seines Einflusses auf die Perkolationstemperatur – die gleichen Parameter der Leitfähigkeits-Temperatur-Messung wie beim Ermitteln von  $T_P$  der reinen Mikroemulsion gewählt werden.

## 4.2 Mikroemulsion mit solubilisiertem Azobenzon-15-Krone-5

### 4.2.1 Einfluss von solubilisiertem Azobenzon-15-Krone-5 auf die Perkolationstemperatur der Mikroemulsion

Die Perkolationstemperatur der Mikroemulsion sinkt, wenn *trans*-Azobenzon-15-Krone-5 solubilisiert wird. Dieser Effekt, der mit zunehmender Konzentration an AB15K5 größer wird, lässt sich unter Berücksichtigung des Aufenthaltsortes des Solubilisates erklären. Um einen Hinweis auf diesen zu erhalten, wurde das Lösungsverhalten von AB15K5 in der Mikroemulsion und in ihren zwei flüssigen Komponenten, Isooctan und Wasser, qualitativ und quantitativ untersucht (vgl. Abschn. 5.4).

Wie aus der qualitativen Untersuchung hervorging, löst sich *trans*-Azobenzon-15-Krone-5 besser in der Mikroemulsion als in den reinen Lösungsmitteln. Die Anwesenheit des Tensids AOT in der Mikroemulsion begünstigt also das Lösen von AB15K5, was für eine Wechselwirkung des Solubilisates mit der Tensidschicht an der Öl-Wasser-Grenzfläche spricht.

Entsprechend der quantitativen Löslichkeitsuntersuchung löst sich AB15K5 besser in Wasser als in Isooctan (vgl. Abschn. 3.5.1).<sup>17)</sup> Deshalb kann angenommen werden, dass sich dieses Solubilisat in der Mikroemulsion bevorzugt in der Wasserdomäne, in einer W/O-Mikroemulsion also in den Wassertröpfchen aufhält. Somit tritt es von dieser Seite mit der Öl-Wasser-Grenzfläche in Wechselwirkung und beeinflusst so die Perkolations-temperatur.

Die Richtung dieses Einflusses – sinkende Perkolations-temperatur mit steigendem AB15K5-Gehalt in der Mikroemulsion – kann anhand des Effektes von Benzokronenethern auf  $T_p$ <sup>[15]</sup> erklärt werden:

Die AB15K5-Moleküle lagern sich von der Wasserseite her an die Tensidschicht an und schieben sich zwischen die AOT-Kopfgruppen. Infolgedessen wird die konische Form der Tensidmoleküle (vgl. Abschn. 2.3.3) teilweise kompensiert und die Krümmung der Tensidschicht zum Wasser hin verkleinert sich. Das Anlagern von AB15K5 an die Tensidschicht erzeugt zudem Unordnung an der Öl-Wasser-Grenzfläche und mindert damit deren Starrheit. Infolge dieser zwei Effekte kann die Krümmung der Grenzfläche leichter hin zu null, dem mittleren Wert in bikontinuierlichen Strukturen, verändert werden, so dass die Perkolations-temperatur sinkt (vgl. Abschn. 2.2.1).

Außerdem können Kronenether zusammenstoßende Wassertröpfchen miteinander verbrücken. Dies begünstigt das Öffnen von Kanälen zwischen den Tröpfchen und damit den Austausch von Ionen, ebenso das Entstehen von Clustern aus mehreren Tröpfchen, und erleichtert auf diese Weise die Perkolations-temperatur bei niedrigeren Temperaturen als in Abwesenheit des Kronenethers.<sup>[15]</sup>

Oberhalb von  $m_{AB15K5}/m_{ME} = 0,002$  sinkt die Perkolations-temperatur nicht mehr so stark wie bis zu dieser Konzentration, d. h., der Anstieg der Kurve in Abb. 8 auf S. 23 ist oberhalb von  $m_{AB15K5}/m_{ME} = 0,002$  dem Betrage nach im Mittel kleiner als unterhalb dieser Konzentration.

---

<sup>17)</sup> Die in [32] beschriebene Unlöslichkeit von *trans*-Azobenzol-15-Krone-5 in Wasser konnte hier nicht beobachtet werden. Diese scheinbar widersprüchlichen Ergebnisse beruhen möglicherweise auf den unterschiedlichen Lösungsmitteln, auf die die Verteilung von *trans*-AB15K5 untersucht wurde: Entsprechend [32] wurde eine Lösung von *trans*-AB15K5 in *o*-Dichlorbenzol mit reinem Wasser oder wässriger NaOH-Lösung geschüttelt, wohingegen hier eine wässrige Lösung von *trans*-AB15K5 mit Isooctan geschüttelt wurde. Das UV-Vis-Absorptionsspektrum der Isooctanphase nach dem Ausschütteln zeigt keine Absorption oberhalb von 300 nm. Bei den erwähnten Verteilungsexperimenten kam der gelöste Stoff mit unterschiedlichen organischen Lösungsmitteln in Kontakt: mit einem dichlorierten Aromaten im zuerst genannten Fall und mit einem mehrfach verzweigten Alkan im zuletzt  
(Fortsetzung auf der nächsten Seite)

Als Grund dafür liegt nahe, dass bei den höheren untersuchten Massenverhältnissen ein Teil des Solubilisates ungelöst blieb. Infolgedessen kann nicht das gesamte zugegebene Azobenz-15-Krone-5 mit der Tensidschicht an der Öl-Wasser-Grenzfläche wechselwirken und  $T_P$  sinkt weniger als im Bereich der kleineren Konzentrationen.

Neben den o. g.  $T_P$ -senkenden Effekten haben Kronenether auch einen  $T_P$ -erhöhenden: 15-Krone-5 ist ein Komplexbildner für Natriumionen,<sup>[32]</sup> d. h. für die Gegenionen des Tensids. Die vom Solubilisat AB15K5 komplexierten Natriumionen können in die Tensidschicht an der Öl-Wasser-Grenzfläche eindringen und so die negativ geladenen Kopfgruppen besser voneinander abschirmen. Infolgedessen sinkt die Abstoßung zwischen den Kopfgruppen und sie können sich einander stärker annähern als in Abwesenheit des Kronenethers, so dass die Krümmung der Grenzfläche zum Wasser hin größer wird.<sup>[15]</sup> Jedoch überwiegen, entsprechend den Ergebnissen dieser Arbeit, die  $T_P$ -senkenden Effekte den  $T_P$ -erhöhenden.

Die Ausführungen über die zuerst genannten können auch verwendet werden, um den Einfluss der Photoisomerisierung von AB15K5 auf die Perkolationstemperatur zu erklären.

#### 4.2.2 Einfluss der Photoisomerisierung von solubilisiertem Azobenz-15-Krone-5 auf die Perkolationstemperatur der Mikroemulsion

Beim Bestrahlen der Mikroemulsion mit solubilisiertem Azobenz-15-Krone-5 isomerisiert *trans*-AB15K5 in die *cis*-Form. Die Perkolationstemperatur ist unter Bestrahlung kleiner als im Dunkeln, d. h., das entstandene *cis*-AB15K5 senkt  $T_P$  zusätzlich zum Effekt des *trans*-Isomers. Um dies zu erklären, konnte aufgrund der schnellen thermischen Rückreaktion jedoch nicht – wie beim *trans*-Isomer – das Löslichkeitsverhalten von *cis*-Azobenz-15-Krone-5 untersucht werden.

Dennoch lässt sich dessen Einfluss auf die Perkolationstemperatur verstehen, indem zwei mögliche Aufenthaltsorte betrachtet werden – ausgehend von der Polarität von *cis*-AB15K5. Das *cis*-Isomer ist gegenüber *trans*-AB15K5 das polarere Molekül von beiden, was aus der Molekülstruktur (vgl. Abb. 5 auf S. 17) folgt: Während die *trans*-Form ein Dipolmoment von etwa null haben sollte, muss dieses bei der *cis*-Form größer sein, weil hier die Azobenz-Einheit des Moleküls nicht inversionssymmetrisch ist und sich die Teildipolmomente der Azogruppe nicht kompensieren.<sup>[32]</sup> Demnach kann sich *cis*-AB15K5 auf der Wasserseite der

---

genannten. Bei Verteilungsexperimenten sind Angaben zur Löslichkeit von *trans*-AB15K5 in Wasser deshalb im Zusammenhang mit dem jeweils betrachteten organischen Lösungsmittel zu sehen.

Öl-Wasser-Grenzfläche, d. h. im Kopfgruppenbereich der Tensidschicht, oder im Innern der Wassertröpfchen aufhalten.

Im zuerst genannten Fall können die Ausführungen in Abschn. 4.2.1 hinzugezogen werden: Das Anlagern von *cis*-AB15K5 an die Tensidschicht von der Wasserseite her verkleinert die Krümmung der Tensidschicht zum Wasser hin und mindert die Starrheit der Öl-Wasser-Grenzfläche; beides erleichtert die Perkolation und  $T_P$  sinkt. Beide Effekte sollten hier wirksamer sein als bei *trans*-AB15K5, weil die Moleküle des *cis*-Isomers nicht langgestreckt sind wie die des *trans*-Isomers, sondern gewinkelt (vgl. Abb. 5 auf S. 17). Diese eher runde Molekülform von *cis*-AB15K5 sollte aus sterischen Gründen die Struktur der Tensidschicht stärker beeinflussen, als die schmale Form der *trans*-AB15K5-Moleküle dies tut.

Die zwei Effekte kommen nicht infrage, wenn sich *cis*-AB15K5 im Innern der Wassertröpfchen aufhält, d. h. nicht in der Nähe der Tensidschicht an der Öl-Wasser-Grenzfläche, wie es für das CTAB-Wasser-System diskutiert wird.<sup>[28]</sup> Das weitere Absenken der Perkolationstemperatur unter Bestrahlung kann dann wie folgt erklärt werden: Die Moleküle von *cis*-AB15K5 komplexieren einen Teil der Natriumionen und entfernen diese von der Tensidschicht ins Innere der Wassertröpfchen. Infolgedessen sinkt die elektrostatische Abschirmung zwischen den Kopfgruppen, sie stoßen sich gegenseitig ab und entfernen sich voneinander. Die Krümmung der Grenzfläche zum Wasser hin wird kleiner und die Perkolationstemperatur sinkt (vgl. Abschn. 2.1.3).

Inwieweit *cis*-Azobenzen-15-Krone-5 zusammenstoßende Wassertröpfchen miteinander verbrücken kann, ist schwierig einzuschätzen. Sollte diese Fähigkeit gegenüber *trans*-AB15K5 schlechter ausgeprägt sein, dann muss die Abnahme dieses Effektes kleiner sein als die Zunahme der anderen Effekte, die ein Absenken von  $T_P$  begünstigen.

### 4.3 Mikroemulsion mit solubilisiertem Azobenzen

#### 4.3.1 Einfluss von solubilisiertem Azobenzen auf die Perkolationstemperatur der Mikroemulsion

In der Mikroemulsion solubilisiertes *trans*-Azobenzen erhöht die Perkolationstemperatur, wobei der Effekt umso größer ist, je mehr Azobenzen in der Mikroemulsion solubilisiert wird. Erklären lässt sich dies mit dem wahrscheinlichen Aufenthaltsort des Solubilisates, der aus dessen Lösungsverhalten abgeleitet werden kann.

Azobenzen löst sich gut in der Mikroemulsion und in Isooctan, dagegen schlecht in Wasser.<sup>18)</sup> In der Mikroemulsion dürfte sich dieses Solubilisat demnach bevorzugt in der Öldomäne aufhalten und von dieser Seite mit der Öl-Wasser-Grenzfläche wechselwirken.

Der sich daraus ergebende Einfluss von Azobenzen auf die Perkolationstemperatur kann ähnlich dem Effekt von Alkylaminen auf  $T_P$ <sup>[16]</sup> erklärt werden:

Die Azobenzenmoleküle lagern sich von der Ölseite her an die Tensidschicht an und schieben sich zwischen die hydrophoben Kohlenwasserstoffketten der AOT-Moleküle. Dies verstärkt die konische Form der Tensidmoleküle (vgl. Abschn. 2.3.3) und die Krümmung der Tensidschicht zum Wasser hin wird größer, ebenso die Starrheit der Tensidschicht. Infolgedessen ist das Ändern der Grenzflächenkrümmung hin zu null, dem mittleren Wert in bikontinuierlichen Strukturen, erschwert, so dass die Perkolationstemperatur steigt (vgl. Abschn. 2.2.1).

Unter Bestrahlung dagegen sinkt die Perkolationstemperatur, was auf eine andersartige Wechselwirkung der Solubilisatmoleküle mit der Tensidschicht schließen lässt.

### 4.3.2 Einfluss der Photoisomerisierung von solubilisiertem Azobenzen auf die Perkolationstemperatur der Mikroemulsion

Beim Bestrahlen der Mikroemulsion isomerisiert das solubilierte *trans*-Azobenzen in die *cis*-Form. Die Perkolationstemperatur ist unter Bestrahlung kleiner als im Dunkeln, d. h., im Gegensatz zum *trans*-Isomer senkt das entstandene *cis*-Azobenzen  $T_P$ . Um diesen Effekt zu verstehen, konnte jedoch nicht das Löslichkeitsverhalten des *cis*-Isomers untersucht werden, weil dessen thermische Rückreaktion schnell abläuft.

Da aber Azobenzen unter Bestrahlung den gleichen Effekt wie sein kronenethersubstituiertes Derivat hat – kleinere Perkolationstemperatur der Mikroemulsion als im Dunkeln –, kann ein ähnlicher Erklärungsansatz herangezogen werden:

Im Gegensatz zu den unpolaren Molekülen von *trans*-Azobenzen, das sich fast ausschließlich in Isooctan löst, sind die Moleküle des *cis*-Isomers polarer, so dass sich dieses besser in Wasser lösen sollte. Dafür spricht auch das Dipolmoment des Moleküls, das im zuerst genannten Fall 0,5 D, im zuletzt genannten Fall dagegen 3,1 D beträgt.<sup>[33] 19)</sup> Das beim Bestrahlen entstandene *cis*-Azobenzen sollte sich deshalb überwiegend in den Wassertröpfchen aufhalten

---

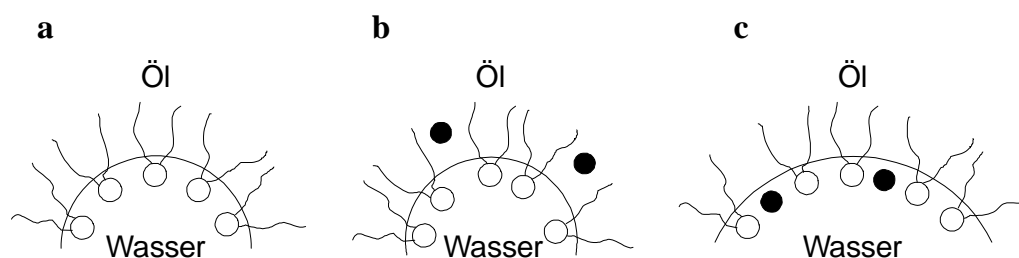
<sup>18)</sup> Das UV-Vis-Absorptionsspektrum der wässrigen Phase nach dem Ausschütteln einer Lösung von Azobenzen in Isooctan mit bidestilliertem Wasser zeigt keine Absorption oberhalb von 250 nm.

<sup>19)</sup> Zum Vergleich: Das Dipolmoment von Wassermolekülen in flüssiger Phase beträgt knapp 3,0 D.<sup>[34]</sup>

und von dieser Seite her mit der Tensidschicht an der Öl-Wasser-Grenzfläche in Wechselwirkung treten. Der Einfluss von *cis*-Azobenzelen auf  $T_P$  kann dann durch Betrachten anderer organischer Moleküle, die die Perkolationstemperatur senken,<sup>[14]</sup> erklärt werden:

Die Moleküle von *cis*-Azobenzelen schieben sich zwischen die AOT-Kopfgruppen und kompensieren damit die konische Form der Tensidmoleküle (vgl. Abschn. 2.3.3) teilweise, so dass die Krümmung der Tensidschicht zum Wasser hin kleiner wird. Zudem erzeugen sie Unordnung an der Öl-Wasser-Grenzfläche und mindern damit deren Starrheit. Aufgrund dieser zwei Effekte kann die Krümmung der Grenzfläche leichter hin zu null, dem mittleren Wert in bikontinuierlichen Strukturen, verändert werden, so dass die Perkolationstemperatur sinkt (vgl. Abschn. 2.2.1).

Die Wechselwirkung der Solubilisate mit der Öl-Wasser-Grenzfläche und ihren Einfluss auf deren Krümmung veranschaulicht Abb. 16, indem neben den Tensidmolekülen die Moleküle eines  $T_P$ -hebenden (Abb. 16 b), z. B. *trans*-Azobenzelen, und eines  $T_P$ -senkenden Solubilisates (Abb. 16 c), z. B. *cis*-Azobenzelen, eingezeichnet sind.



**Abb. 16.** Vermuteter Aufenthaltsort von Solubilisatmolekülen (●) in der Öl-Wasser-Grenzfläche einer W/O-Mikroemulsion mit dem Tensid AOT. – Abgebildet ist die Öl-Wasser-Grenzfläche in einer Mikroemulsion a) ohne Solubilisat, b) mit solubilisiertem *trans*-Azobenzelen und c) mit solubilisiertem *cis*-Azobenzelen. Das Teilchenzahlverhältnis zwischen Solubilisat- und AOT-Molekülen (○ steht für die polaren Kopfgruppen) ist größer dargestellt, als dies tatsächlich, d. h. bei den gewählten Einwaagen, der Fall war.

Ausgeschlossen werden kann, dass *cis*-Azobenzelen keinen Einfluss auf die Perkolationstemperatur hat und das Sinken von  $T_P$  unter Bestrahlung allein darauf zurückzuführen ist, dass infolge des beim Bestrahlen geringer werdenden Gehalts von *trans*-Azobenzelen in der Mikroemulsion dessen Effekt auf  $T_P$  schwächer wird. Ein solches Verhalten der Perkolationstemperatur ist für *N*-Methyl-2-chinolon (NMQ) als Solubilisat in der Mikroemulsion beobachtet worden, dabei jedoch mit entgegengesetzter Änderung von  $T_P$ : Mit steigendem NMQ-Gehalt sinkt die Perkolationstemperatur, nach dem Bestrahlen steigt sie, allerdings ohne  $T_P$  der reinen Mikroemulsion zu überschreiten.<sup>[6], [20]</sup> Im Falle von Azobenzelen erhöht sich die Perkolationstempe-

ratur mit steigendem Solubilisatgehalt und sinkt unter Bestrahlung, wobei sie jedoch den Wert der reinen Mikroemulsion bei zwei der drei untersuchten Konzentrationen unterschreitet, wie die  $T_p$ -Verschiebungen in Tab. 7 zeigen. Die *cis*-Form des Solubilisates hat demnach einen Einfluss auf die Perkolationstemperatur, der den von *trans*-Azobenzen überkompensieren kann.

**Tab. 7.** Mikroemulsion mit solubiliertem Azobenzen:  $T_p$ -Verschiebungen im Dunkeln und unter Bestrahlung bei verschiedenen Massenverhältnissen  $m_{AB}/m_{ME}$ . – Für die  $T_p$ -Verschiebungen gilt:  $\Delta T_p(S) = T_p(\text{ME mit S}) - T_p(\text{reine ME})$  und  $\Delta T_p(h\nu) = T_p(\text{unter Bestrahlung}) - T_p(\text{im Dunkeln})$ , so dass mit  $T_p(\text{im Dunkeln}) = T_p(\text{ME mit S})$  folgt:  $\Delta T_p(S) + \Delta T_p(h\nu) = T_p(\text{unter Bestrahlung}) - T_p(\text{reine ME})$ . Die Unsicherheit der  $\Delta T_p$ -Werte beträgt 0,6 K.

ermittelte $T_p$ - Verschiebungen	Konzentration von Azobenzen ( $m_{AB}/m_{ME}$ )		
	0,0005	0,002	0,02
$\Delta T_p(S)$ in K	0,2 <sup>a)</sup>	0,9	9,8
$\Delta T_p(h\nu)$ in K	-2,7	-4,5 <sup>b)</sup>	-2,3
$\Delta T_p(S) + \Delta T_p(h\nu)$ in K	-2,5 <sup>a)</sup>	-3,6	7,5

<sup>a)</sup> Der Wert für diese  $T_p$ -Verschiebung im Dunkeln wurde nicht von der Probe ermittelt, die bestrahlt wurde, sondern aus Tab. 4 übernommen (bei dem entsprechenden Massenverhältnis  $m_{AB}/m_{ME}$ ). Die Summe  $\Delta T_p(S) + \Delta T_p(h\nu)$  wurde damit wie in den anderen beiden Tabellenspalten berechnet.

<sup>b)</sup> Dieser Wert ist ein gewichteter Mittelwert aus mehreren  $T_p$ -Verschiebungen unter Bestrahlung; die zugehörige Unsicherheit beträgt 0,4 K.

Wie beim Vergleichen der  $T_p$ -Verschiebungen unter Bestrahlung auffällt, wird der größte Effekt mit der mittleren der drei untersuchten Azobenzenkonzentrationen erreicht. Diese Beobachtung kann einerseits aus stofflicher, andererseits aus apparativer und operationeller Sicht erklärt werden.

Bei  $m_{AB}/m_{ME} = 0,0005$  ist der Effekt von *trans*-Azobenzen auf die Perkolationstemperatur kleiner als bei  $m_{AB}/m_{ME} = 0,002$  und 0,02 (vgl. Abb. 11), weil weniger Azobenzenmoleküle vorhanden sind, die mit der Öl-Wasser-Grenzfläche wechselwirken können. Somit kann unter Bestrahlung weniger *cis*-Azobenzen, das  $T_p$  senkt, als bei  $m_{AB}/m_{ME} = 0,002$  entstehen. Bei  $m_{AB}/m_{ME} = 0,02$  dagegen ist möglicherweise die Kapazität der Öl-Wasser-Grenzfläche, *cis*-Azobenzenmoleküle auf der Seite der AOT-Kopfgruppen aufzunehmen, überschritten, so dass sich die überschüssigen Solubilisatmoleküle im Innern der Wassertröpfchen aufhalten, wo sie nicht mit der Tensidschicht wechselwirken können.<sup>[23]</sup>

Zudem kommt bei  $m_{AB}/m_{ME} = 0,02$  ein ungünstiger Ablauf der *trans-cis*-Photoisomerisierung infrage:



- Aufgrund der mit  $m_{AB}/m_{ME} = 0,02$  vergleichsweise großen Ausgangskonzentration ist bei gleicher Anzahl der eingestrahnten Lichtquanten<sup>20)</sup> der (prozentuale) photochemische Umsatz kleiner als bei  $m_{AB}/m_{ME} = 0,002$ , so dass das entstandene *cis*-Azobenzol den Effekt des *trans*-Isomers auf  $T_P$  nicht so gut kompensieren kann.
- Da sowohl das *trans*- als auch das *cis*-Isomer das eingestrahlte Licht absorbieren – bei  $m_{AB}/m_{ME} = 0,02$  sogar in verstärktem Maße –, findet auch eine photochemische *cis-trans*-Isomerisierung statt, die den Gehalt von *cis*-Azobenzol in der Mikroemulsion senkt.
- Bei  $m_{AB}/m_{ME} = 0,02$  wird ein großer Teil des Lichts in den ersten Millimetern unter der Flüssigkeitsoberfläche absorbiert, so dass nur wenig Licht in die unteren Flüssigkeitsschichten im verwendeten Bestrahlungsgefäß gelangt, wo die Elektroden der Leitfähigkeitsmesszelle angeordnet sind (vgl. Abb. 19 auf S. 72). Infolgedessen wird – trotz Rührens im Gefäß – die elektrische Leitfähigkeit von Mikroemulsionsschichten gemessen, die viel *trans*- und wenig *cis*-Azobenzol enthalten. – Diese Erklärung wird von der Beobachtung gestützt, dass bei zu hoher Füllhöhe der Mikroemulsion im Bestrahlungsgefäß das Schalten der elektrischen Leitfähigkeit misslingt (vgl. Abschn. 3.4.1). In diesem Fall wird in der Nähe der Elektroden der Leitfähigkeitsmesszelle nicht genügend *cis*-Azobenzol erzeugt, weil ein großer Teil des dafür benötigten Lichts in den oberen Flüssigkeitsschichten absorbiert wird.

Vermutlich eignen sich alle drei Seiten des Systems, sowohl die stoffliche als auch die apparative und die operationelle, um zu erklären, dass die größte  $T_P$ -Verschiebung unter Bestrahlung bei der mittleren Azobenzolkonzentration auftritt. Aufgrund dieser Beobachtung wurden Mikroemulsionen mit  $m_{AB}/m_{ME} = 0,002$  zum Schalten der elektrischen Leitfähigkeit ausgewählt.

---

<sup>20)</sup> Wenn bei jeder Bestrahlung die Bestandteile der Bestrahlungsapparatur (vgl. Abb. 19 auf S. 72) räumlich gleich angeordnet sind und die Abnahme der Strahlungsleistung der Lampe aufgrund von Abnutzungserscheinungen vernachlässigt wird, dann sollte stets die gleiche Anzahl an Lichtquanten pro Zeiteinheit in das Probengefäß eingestrahlt werden. In der experimentellen Praxis können sich jedoch geringfügige Abweichungen ergeben, weil nicht alle Bestandteile der Bestrahlungsapparatur fest angeordnet waren und ggf. vor jeder Bestrahlung neu ausgerichtet werden mussten.

## 4.4 Mehrmaliges Ein- und Ausschalten der elektrischen Leitfähigkeit

### 4.4.1 Leitfähigkeitsverlauf bei mehrmaliger Bestrahlung

Bei mehrmaliger Bestrahlung von Mikroemulsionen mit  $m_{AB}/m_{ME} = 0,002$  kann die elektrische Leitfähigkeit wiederholt ein- und ausgeschaltet werden, wie Abb. 14 auf S. 34 zeigt. Dagegen ändert sich die Leitfähigkeit nicht, wenn eine Mikroemulsion ohne Solubilisat bestrahlt wird.<sup>[6], [20]</sup> Für die durchgeführten Schaltexperimente wurde eine Temperatur knapp unterhalb der Perkolationstemperatur des Systems im Dunkeln gewählt; die Mikroemulsion liegt in der W/O-Struktur vor und ist nicht elektrisch leitfähig. Nach Bestrahlungsbeginn isomerisiert das solubilisierte *trans*-Azobenzene photochemisch in die *cis*-Form, so dass die Perkolationstemperatur sinkt und die eingestellte Temperatur unterschreitet. Die Mikroemulsion liegt dann in der bikontinuierlichen Struktur vor und ist elektrisch leitfähig. Beim Unterbrechen der Bestrahlung läuft der beschriebene Vorgang in die umgekehrte Richtung ab: Das zuvor gebildete *cis*-Azobenzene isomerisiert thermisch zurück in die *trans*-Form, die Perkolationstemperatur steigt und überschreitet die eingestellte Temperatur des Systems. Die Mikroemulsion liegt wieder in der nichtleitenden W/O-Struktur vor.

Der beschriebene Zyklus kann mehrmals wiederholt werden; nach zehnmaligem Schalten lässt die Schaltfähigkeit des Systems nicht nach. Wie an den zugehörigen Leitfähigkeits-Zeitkurven jedoch auffällt, streuen die gemessenen Leitfähigkeiten im Bereich der Maxima stark und es werden nicht in jedem Zyklus dieselben (maximalen) Leitfähigkeiten erreicht. Die Ursache dafür kann stofflicher oder apparativer Natur sein:

Die Domänen der bikontinuierlichen Mikroemulsionsstruktur können in ihren räumlichen Ausmaßen schwanken, so dass sich die elektrische Leitfähigkeit der Wasserkanäle ändert. Außerdem ist die Wirksamkeit des Magnetrührstäbchens in dem verwendeten Bestrahlungsgefäß nicht an jedem Ort gleich und dürfte insbesondere um die Leitfähigkeitsmesszelle herum begrenzt sein, weil dort der Außendurchmesser der Messzelle nur wenig kleiner als der Innendurchmesser des Gefäßes ist, was das Durchmischen und den Stoffaustausch mit dem bestrahlten Teil der Mikroemulsion erschwert (vgl. Abb. 19 auf S. 72).<sup>[23]</sup>

Ein Vergleich des Leitfähigkeitsverlaufs (s. Abb. 14 auf S. 34) und der ermittelten Ausschaltzeiten (s. Tab. 6 auf S. 35) mit dem Fortgang der thermischen *cis-trans*-Isomerisierung von Azobenzene (s. Abb. 12 auf S. 30) offenbart einen scheinbaren Widerspruch: Die elektrische Leitfähigkeit sinkt innerhalb von ca. 6,5 min nach dem Abschalten des Bestrahlungslichtes

auf unter  $1 \mu\text{S cm}^{-1}$ , obwohl die vollständige thermische Rückreaktion von *cis*-Azobenzen mehrere Tage dauert. Dieser Sachverhalt kann wie folgt erklärt werden:

Damit die Perkolationstemperatur wieder über die eingestellte Temperatur des Systems steigt, muss nicht das gesamte entstandene *cis*-Isomer zurückreagieren.<sup>[23]</sup> Das nach 5 min wieder gebildete *trans*-Azobenzen – vgl. das entsprechende Absorptionsspektrum in Abb. 12 – genügt demnach, um die Perkolationstemperatur ausreichend ansteigen zu lassen. Zudem läuft möglicherweise die thermische *cis-trans*-Isomerisierung unter den Bedingungen beim Schalten der Leitfähigkeit – ca. 24...32 °C im Bestrahlungsgefäß – schneller ab als unter den Bedingungen, bei denen die thermische Rückreaktion absorptionsphotometrisch untersucht wurde – Raumtemperatur im März, also max. 22 °C, in einer Küvette. Gemäß dieser Überlegung wurde nach 6,5 min im Bestrahlungsgefäß bereits mehr *trans*-Isomer gebildet als nach der gleichen Zeit in der Küvette. Das Ausschalten der elektrischen Leitfähigkeit dauert somit nur wenige Minuten statt sieben Tage, wenn das Experiment etwas oberhalb der Raumtemperatur durchgeführt wird.

#### 4.4.2 Temperaturverlauf bei mehrmaliger Bestrahlung

Die gegenüber Raumtemperatur höheren Temperaturen bei den Schaltexperimenten waren einerseits erforderlich, damit sich die nicht leitfähige W/O-Mikroemulsion vor dem Schalten möglichst nahe an der Perkolationsschwelle befindet. Andererseits war der Temperaturanstieg eine Folge der Bestrahlung: Die Temperatur der Mikroemulsionen mit  $m_{\text{AB}}/m_{\text{ME}} = 0,002$  stieg, ebenso wie die elektrische Leitfähigkeit, beim Bestrahlen an und sank beim Unterbrechen der Bestrahlung wieder ab. Die (unbeabsichtigte) Temperaturerhöhung betrug dabei etwa 2...4 K und wird hier diskutiert, weil es das Ziel dieser Arbeit war, ein Mikroemulsionssystem zu finden, das durch Licht – und nicht temperaturbedingt – perkoliert.

In der verwendeten Apparatur zum Messen der elektrischen Leitfähigkeit, s. Abb. 19 auf S. 72, kann ein Temperaturanstieg unter Bestrahlung kaum verhindert werden, weil die 200-W-Quecksilberdampf-Xenon-Hochdrucklampe außer dem ultravioletten und sichtbaren Licht viel Wärme emittiert und diese mit einem Wasserfilter im Lichtweg nur begrenzt abgeführt werden kann. Außerdem erwärmt sich die Mikroemulsion während der Bestrahlung, weil in den Solubilisatmolekülen strahlungslose Übergänge, z. B. Schwingungsrelaxation, stattfinden, um die bei der Lichtabsorption aufgenommene Energie wieder abzugeben.

In zwei der drei Experimente zum Schalten der elektrischen Leitfähigkeit blieb die Temperatur unterhalb der Perkolationstemperatur im Dunkeln. Der Anstieg der Leitfähigkeit nach Bestrahlungsbeginn ist somit nicht auf die (unvermeidliche) Temperaturerhöhung – als Folge einer temperaturbedingten Perkolation –, sondern – wie zu zeigen war – auf die Photoisomerisierung von Azobenzen zurückzuführen.

Doch auch wenn unter Bestrahlung die Perkolationstemperatur im Dunkeln überschritten wird, bedeutet das nicht, dass die Mikroemulsion temperaturbedingt perkoliert. Wie Tab. 8 zu entnehmen, wurden in jedem Bestrahlungszyklus des Experimentes mit zehn Schaltzyklen Temperaturen erreicht, die oberhalb von  $T_P$  im Dunkeln liegen. Jedoch ist die elektrische Leitfähigkeit bei diesen Temperaturen – in Tab. 8 beispielhaft für eine Temperatur angegeben, die 1,1 K oberhalb von  $T_P$  im Dunkeln liegt – bedeutend größer als der Schwellenwert von  $100 \mu\text{S cm}^{-1}$ , der zum Ermitteln von  $T_P$  aus den Leitfähigkeits-Temperatur-Messdaten festgelegt wurde. Da zudem bei einer temperaturbedingten Perkolation innerhalb von 1,1 K die Leitfähigkeit nicht um  $1000 \mu\text{S cm}^{-1}$  oder mehr ansteigt, wie aus den Leitfähigkeits-Temperatur-Kurven in dieser Arbeit abgelesen werden kann (z. B. aus Abb. 10 oder Abb. 13 auf S. 27 bzw. 31), perkoliert die Mikroemulsion bei den Schaltexperimenten aufgrund der Photoreaktion des Solubilisates Azobenzen, nicht aufgrund des Temperaturanstiegs.

**Tab. 8.** Vergleich der höchsten in den Schaltexperimenten gemessenen Temperaturen mit den Perkolationstemperaturen im Dunkeln der zugehörigen Mikroemulsionen mit solubilisiertem Azobenzen.

Experimente entsprechend Abb. 14	a	b	c
Anzahl der Schaltzyklen	2	5	10
Perkolationstemperatur im Dunkeln			
Anzahl der Messungen zum Bestimmen von $T_P$	5	3	4
Mittelwert in °C	30,2	28,0	31,0
Standardabweichung des Einzelwertes in K	0,3	0,10	0,5
Standardabweichung des Mittelwertes in K	0,13	0,06	0,3
Temperaturen in den Schaltexperimenten			
höchste gemessene Temperatur in °C	29,0	26,9	32,1
im Schaltzyklus Nr. ...	1	4	9 <sup>a)</sup>
zugehörige spez. el. Leitfähigkeit <sup>b)</sup> in $\mu\text{S cm}^{-1}$	924	946	1260

<sup>a</sup> Auch in den anderen neun Schaltzyklen wurde die Perkolationstemperatur im Dunkeln überschritten.

<sup>b</sup> Bei der Perkolationstemperatur beträgt die el. Leitfähigkeit der Mikroemulsion ca.  $100 \mu\text{S cm}^{-1}$ , wie in Abschn. 5.3.1 beschrieben, ist also viel kleiner als hier bei den höchsten gemessenen Temperaturen.

Die Anzahl der zum Schalten benötigten Lichtquanten kann Hinweise darauf geben, welche anderen Lichtquellen, die die Probe weniger stark erwärmen, zum Bestrahlen verwendet werden können.

### 4.4.3 Quantitative Aspekte des Schaltens der elektrischen Leitfähigkeit

#### Einflussgrößen auf den Schaltvorgang

Die Anzahl der zum Einschalten der elektrischen Leitfähigkeit benötigten Lichtquanten  $N_{Q,s}$  wurde als Produkt zweier Größen berechnet:

- der Anzahl der pro Zeiteinheit in das verwendete Bestrahlungsgefäß eingestrahlt und von Azobenzen absorbierten Quanten  $N_{Q,e}/t$  und
- der Einschaltzeit  $t_s$ .

Die drei genannten Größen wurden für die verwendete Anordnung von Lichtquelle und Bestrahlungsgefäß ermittelt, d. h., sie können nicht ohne Weiteres auf andere Apparaturen übertragen werden. So hängt  $N_{Q,e}/t$  von der verwendeten Lichtquelle, vom Weg des Lichtes von der Lichtquelle in die bestrahlte Flüssigkeit und von Form und Größe des Bestrahlungsgefäßes ab. Das Volumen der bestrahlten Flüssigkeit und die darin enthaltene Menge des Solubilisates Azobenzen beeinflussen die Einschaltzeit.

Diese Zeit entspricht der Zeit, die das photochemische Gleichgewicht<sup>21)</sup> zwischen *trans*- und *cis*-Azobenzen, s. Abb. 4 auf S. 16, benötigt, um sich von der Seite des *trans*-Isomers her einzustellen. Im Gleichgewicht liegt neben dem gebildeten *cis*-Isomer auch *trans*-Azobenzen vor, da eine vollständige Isomerisierung von *trans*- zu *cis*-Azobenzen unter den vorliegenden Bestrahlungsbedingungen ausgeschlossen werden kann. Dafür gibt es folgende Gründe:

- Bestrahlt wurde mit Licht im Wellenlängenbereich  $\lambda > 300$  nm, so dass neben *trans*-Azobenzen auch das *cis*-Isomer elektronisch angeregt wird und infolgedessen außer der *trans-cis*-Photoisomerisierung auch die photochemische Rückreaktion abläuft (vgl. Abschn. 4.3.2).
- Unter Bestrahlung wurde ein Maximum der Verschiebung der Perkolationstemperatur bei  $m_{AB}/m_{ME} = 0,002$  beobachtet (vgl. Tab. 5 auf S. 32 sowie Tab. 7 auf S. 47), das mit einer vollständigen *trans-cis*-Photoisomerisierung schwer zu erklären wäre.

---

<sup>21</sup> In der Literatur wird dafür auch der Begriff des photostationären Zustands verwendet.<sup>[35]</sup>

Demnach sind zwei Parameter zu berücksichtigen, wenn der Einschaltvorgang der elektrischen Leitfähigkeit optimiert, d. h. die Einschaltzeit verkleinert und die maximale Leitfähigkeit erhöht werden soll:

- die Wellenlänge des Bestrahlungslichtes und
- die bestrahlte Solubilisatmenge.

Diese beiden Größen sollen im Folgenden betrachtet werden.

### Die bestrahlte Solubilisatmenge

Die bestrahlte Stoffmenge des Solubilisates  $n_S$  hängt entsprechend Gl. (2) von seiner Konzentration in der Mikroemulsion und vom Volumen der Mikroemulsion  $V_{ME}$  ab:

$$n_S = c_S \cdot V_{ME} \quad (2)$$

Die Stoffmengenkonzentration  $c_S$  kann – für einen optimalen Einschaltvorgang – nicht beliebig gewählt werden, weil für die Verschiebung der Perkolationstemperatur unter Bestrahlung ein Maximum bei  $m_{AB}/m_{ME} = 0,002$ , was etwa  $c_{AB} = 9,2 \text{ mmol l}^{-1}$  entspricht, beobachtet wurde. Bei den anderen untersuchten Azobenzenkonzentrationen war die  $T_P$ -Verschiebung unter Bestrahlung kleiner als bei der genannten Konzentration, was zu einem kleineren Leitfähigkeitsmaximum als bei den durchgeführten Schaltexperimenten führen sollte.

Somit kann nur das Volumen der Mikroemulsion verringert werden, wenn die zu bestrahlende Stoffmenge verkleinert werden soll. Bei gleicher Anzahl an eingestrahlt Lichtquanten sollte sich dann das photochemische Gleichgewicht zwischen *trans*- und *cis*-Azobenzen schneller einstellen, d. h., die Einschaltzeit der elektrischen Leitfähigkeit wäre dann kürzer, als wenn ca. 15...20 ml Mikroemulsion bestrahlt werden.

Allerdings können hierbei nicht beliebig kleine Mikroemulsionsvolumina gewählt werden, weil die Leitfähigkeitsmesszelle ausreichend in die Probe eintauchen muss. In dem verwendeten Probengefäß ist der Flüssigkeitsfüllstand nach unten auf die Füllhöhe begrenzt, wie sie in Abb. 19 auf S. 72 eingezeichnet ist; dies entspricht einem Volumen von ca. 15 ml. Mit kleineren Mikroemulsionsvolumina können in der verwendeten Apparatur keine Schaltexperimente durchgeführt werden, weil die elektrische Leitfähigkeit dann nicht mehr zuverlässig gemessen werden kann.

Außerdem erwärmen sich kleine Probenvolumina unter Bestrahlung stärker als große Probenvolumina, wenn die gleiche Anzahl an Lichtquanten eingestrahlt und damit die gleiche Wärmemenge zugeführt wird, wie aus Gl. (3) hervorgeht:

$$Q = \Delta T \cdot \sum n_i \cdot C_{m,i} \quad [24] \quad (3)$$

Dabei sind  $Q$  die zugeführte Wärme,  $n_i$  die Stoffmengen der Stoffe in der Mikroemulsion,  $C_{m,i}$  die molaren Wärmekapazitäten dieser Bestandteile und  $\Delta T$  die Temperaturerhöhung.

Die zugeführte Wärme kann bei vergrößertem Oberfläche/Volumen-Verhältnis, wie es ein kleines Probenvolumen gegenüber einem großen Probenvolumen mit sich bringt, besser an die Umgebung abgeführt werden. Jedoch dürfte dies den stärkeren Temperaturanstieg nicht kompensieren, weil das genannte Verhältnis nicht in gleichem Maße steigt, wie das Probenvolumen sinkt.<sup>22)</sup>

Die Wärme, die mit dem Bestrahlungslicht in die Probe gelangt – direkt oder nach Absorption des Lichts von den Bestandteilen der Mikroemulsion und Umwandeln der Energie der Strahlung in Wärme –, sollte also nicht erst in die Probe gelangen, sondern muss bereits auf dem Weg des Lichtes von der Lampe in die Probe abgeführt werden. Besser als mit einem Wasserfilter im Lichtweg könnte dies gelingen, indem der Spektralbereich des Bestrahlungslichts begrenzt wird, so dass nur Licht mit Wellenlängen eingestrahlt wird, die das Solubilisat absorbiert.

### Wellenlängenauswahl

Die Mikroemulsion mit solubilisiertem Azobenzol wurde mit Licht im Wellenlängenbereich  $\lambda > 300$  nm bestrahlt, um ihre elektrische Leitfähigkeit zu schalten. Das Absorptionsmaximum von *trans*-Azobenzol mit der größten Absorption befindet sich etwa bei 316 nm, die Absorptionsbande erstreckt sich ungefähr von 280 nm bis 350 nm (vgl. Abb. 12 auf S. 30). Demnach absorbiert *trans*-Azobenzol kaum Licht mit Wellenlängen  $\lambda > 350$  nm, so dass nur ein Teil des eingestrahnten Lichts für die photochemische *trans-cis*-Isomerisierung wirksam werden kann. Der andere Teil mit  $\lambda > 350$  nm trägt dagegen vorwiegend zum Erwärmen der Mikroemulsion oder zur photochemischen *cis-trans*-Isomerisierung bei und sollte deshalb nicht in die Probe eingestrahlt werden.

Günstig wäre es demnach, nur Licht mit Wellenlängen auszuwählen, bei denen *trans*-Azobenzol in starkem Maße, d. h. mit hohen Absorptionskoeffizienten, absorbiert. Dafür kann in der Apparatur zum Messen der elektrischen Leitfähigkeit unter Bestrahlung, vgl. Abb. 19 auf S. 72, der Weg des Lichtes von der Quelle in die Lösung oder die Lichtquelle selbst verändert

---

<sup>22</sup> Dies folgt aus geometrischen Betrachtungen zu Oberfläche und Volumen einer zylinderförmigen Probe. Die entsprechenden Überlegungen sind im Anhang A.2 dargestellt.

werden. Im Sinne der zuerst genannten Möglichkeit müssen die nicht benötigten Anteile des Lichtes herausgefiltert werden, z. B. mit einem Kurzpassfilter, der nur Licht mit Wellenlängen  $\lambda < 350$  nm durchlässt, oder mit einem Monochromator, der die Auswahl von Licht einer bestimmten Wellenlänge erlaubt. Als Lichtquelle kann dann weiterhin eine Quecksilberdampf-Xenon- oder eine Quecksilberdampf-Hochdrucklampe, die Licht in einem „Kontinuum mit überlagerter Linienstruktur“<sup>[35]</sup> aussenden, verwendet werden. Im Sinne der zweiten Möglichkeit eignet sich eine monochromatische Lichtquelle, z. B. ein Laser, zur Wellenlängenauswahl.

Mit zwei der erwähnten Veränderungen an der Bestrahlungsapparatur kann praktisch monochromatisches Licht in die Probe gelangen, das gezielt das Photoedukt *trans*-Azobenzene anregt: mit einem Monochromator, der das Licht der Quecksilberdampf-Xenon-Hochdrucklampe spektral zerlegt und nur Licht einer Wellenlänge durchlässt, sowie mit einem Laser als monochromatische Lichtquelle. Ob es mit einer dieser beiden apparativen Möglichkeiten prinzipiell gelingen kann, die elektrische Leitfähigkeit einer Mikroemulsion zu schalten, hängt von der Anzahl der dabei jeweils eingestrahnten Quanten ab. Diese sollte ausreichend hoch sein, d. h. bei gleichem Probenvolumen wie in den Schaltexperimenten in der Größenordnung des aktinometrisch ermittelten Wertes  $N_{Q,e}/t$  liegen. Vergleichswerte für die Anzahl der eingestrahnten Quanten enthält Tab. 9.



**Tab. 9.** Verschiedene Ausführungen der Bestrahlungsapparatur im Vergleich, v. a. im Hinblick auf die Anzahl der pro Zeiteinheit eingestrahnten und – im Falle der Apparatur entsprechend Abb. 19 – von Azobenzen absorbierten Lichtquanten  $N_{Q,e}/t$ .

Lichtquelle	Quecksilberdampf-Xenon-Hochdrucklampe entsprechend Abb. 19	Quecksilberdampf-Xenon-Hochdrucklampe mit Gittermonochromator der Fa. AMKO <sup>a)</sup>	Exciplexlaser („Excimerlaser“) der Fa. Radiant Dyes Laser & Accessories <sup>a)</sup>
Probengefäß	Probengefäß entsprechend Abb. 19	Küvette mit $d = 1$ cm	–
Volumen der Mikroemulsion $V_{ME}$ in ml	15...20 <sup>b)</sup>	3,4	–
Wellenlänge des Bestrahlungslichtes $\lambda$ in nm	> 300	313	308
Anzahl der eingestrahnten Lichtquanten $N_{Q,e}/t$ in $s^{-1}$	$(2,2 \pm 0,22) \cdot 10^{18}$	$1,2 \cdot 10^{15}$	$(0,5...8,5) \cdot 10^{18}$
Verhältnis $N_{Q,e}/N_{AB}$ <sup>c)</sup>	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$	–
Quelle von $N_{Q,e}/t$	aktinometrische Bestimmung <sup>d)</sup>	aktinometrische Bestimmung <sup>e)</sup>	Berechnung <sup>f)</sup>

<sup>a)</sup> Diese zwei Ausführungen der Bestrahlungsapparatur wurden nur entworfen und bislang nicht verwirklicht.

<sup>b)</sup> Im Probengefäß entsprechend Abb. 19 befanden sich bei den Schaltexperimenten ca. 15 ml Mikroemulsion mit Azobenzen, bei der aktinometrischen Bestimmung 20 ml Aktinometerlösung.

<sup>c)</sup> Die Anzahl der eingestrahnten Lichtquanten wurde hier auf 1 s bezogen und ins Verhältnis zur Anzahl der im Probengefäß enthaltenen Azobenzenmoleküle gesetzt (für  $m_{AB}/m_{ME} = 0,002$  und  $V_{ME} = 15$  ml).

<sup>d)</sup> Die Messdaten der aktinometrischen Bestimmung wurden ausgewertet, als wäre die Wellenlänge des Bestrahlungslichtes  $\lambda = 313$  nm gewesen; Näheres dazu im Abschn. 5.5.2.

<sup>e)</sup> Diese aktinometrische Bestimmung hat Frau Dr. X. Yu, eine ehemalige Mitarbeiterin im Arbeitskreis, im Rahmen ihrer Forschungen durchgeführt.

<sup>f)</sup> Grundlage der Berechnung waren technische Angaben der Fa. Radiant Dyes Laser & Accessories GmbH zu den von ihr angebotenen „Excimerlasern“. Gerechnet wurde mit den Parametern von vier unterschiedlich leistungsfähigen Modellen, angegeben ist der kleinste und der größte berechnete Wert für  $N_{Q,e}/t$ , der hier genau genommen die Anzahl der vom Laser emittierten Quanten, nicht die Anzahl der in ein Probengefäß eingestrahnten Quanten ist.

Wie aus den Werten für  $N_{Q,e}/t$  in Tab. 9 hervorgeht, führt der Einbau eines Monochromators in den Weg des Lichtes von der Quecksilberdampf-Xenon-Hochdrucklampe zur Probe zu einer Verkleinerung der Anzahl der eingestrahnten Quanten um drei Größenordnungen. Infolgedessen sinkt dabei auch das Verhältnis der Anzahl der in 1 s eingestrahnten Lichtquanten zur Anzahl der im Probengefäß enthaltenen Azobenzenmoleküle, ebenfalls um drei Größen-

ordnungen. Somit trifft auf jedes Azobenzolmolekül in der Mikroemulsion nur ein Tausendstel des Lichts, wenn sich in dessen Weg von der Quecksilberdampf-Xenon-Hochdrucklampe zur Probe ein Gittermonochromator befindet, verglichen mit einer Bestrahlung ohne Monochromator.

Wie sich dieses ungünstige Verhältnis der Anzahl der in 1 s eingestrahlenen Lichtquanten zur Anzahl der Solubilisatmoleküle auf die elektrische Leitfähigkeit der Mikroemulsion auswirkt, zeigte eine Bestrahlung mit Monochromator: Unter Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 370$  nm verschob sich die Perkolationstemperatur einer Mikroemulsion mit solubilisiertem Azobenzol-15-Krone-5 ( $m_{AB15K5}/m_{ME} = 0,001$ ), die sich im Bestrahlungsgefäß entsprechend Abb. 19 befand, nicht. Ähnliches sollte beim Bestrahlen von solubilisiertem Azobenzol mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 313$  nm zu beobachten sein.<sup>23)</sup>

Demnach dürfte das Schalten der elektrischen Leitfähigkeit kaum gelingen, wenn nicht auch das Probenvolumen um drei Größenordnungen verkleinert wird, also von 15...20 ml auf 15...20  $\mu$ l. Bei einer bestrahlten Querschnittsfläche von  $3 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ , wie sie der Größe eines Fensters der verwendeten Küvetten entspricht, wäre eine Schichtdicke der Mikroemulsion von ca. 0,05...0,07 mm erforderlich. Mit einer etwas kleineren bestrahlten Fläche – der Austrittsspalte des verwendeten Monochromators hat Maße von etwa  $2 \text{ cm} \times 0,7 \text{ cm}$  – könnte die Schichtdicke der Mikroemulsion auf mindestens 0,1 mm angehoben werden. Flüssigkeitsvolumina von 15...20  $\mu$ l können gehandhabt und bestrahlt werden; ein dafür geeignetes Probengefäß könnte z. B. aus Teflon<sup>®</sup> angefertigt werden. Allerdings wäre die Messung der Temperatur und der elektrischen Leitfähigkeit aufwendig, weil im Handel erhältliche Leitfähigkeitsmesszellen Flüssigkeitsvolumina von einigen Millilitern erfordern, sich also nicht für Messungen in 15...20  $\mu$ l Probe eignen. Somit müsste eine Messzelle selbst angefertigt werden, z. B. indem in das erwähnte Probengefäß aus Teflon<sup>®</sup> Platindrähte integriert würden, die Kontakt zur Probe haben.

Auf das Anfertigen einer neuen Leitfähigkeitsmesszelle könnte verzichtet werden, wenn ein Exciplexlaser als Lichtquelle verwendet würde. Die berechneten Werte für die Anzahl der

eingestrahlenen Quanten – s. Tab. 9 – liegen in derselben Größenordnung wie der aktinometrisch ermittelte Wert. Das Probengefäß müsste gegenüber dem Gefäß in Abb. 19 nicht verändert werden, lediglich ein Austausch der Lichtquelle wäre erforderlich. Nachteilig sind dabei allerdings die hohen Anschaffungskosten beim Kauf eines Exciplexlasers und die festgelegte Wellenlänge des emittierten Lichts, die für das laseraktive Medium charakteristisch ist – beispielsweise ist für  $\lambda = 308 \text{ nm}$   $\text{XeCl}^*$ , das nur im angeregten Zustand als Exciplex existiert, das laseraktive Medium.<sup>[35]</sup>

Den Nachteil, nur mit Licht einer einzigen Wellenlänge bestrahlen zu können, hat die Anordnung mit Monochromator nicht, weil hier verschiedene Wellenlängen – theoretisch alle Wellenlängen im emittierten Spektralbereich der Quecksilberdampf-Xenon-Hochdrucklampe, praktisch nur die Wellenlängen, die den Linien der überlagerten Linienstruktur entsprechen – eingestellt werden können. Damit ließen sich auch Solubilisate anregen, deren Absorptionsmaximum nicht bei  $\lambda = 316 \text{ nm}$  liegt. Zudem könnten vorhandene Geräte weiter genutzt werden und Neuanschaffungen oder -anfertigungen beschränkten sich auf das Probengefäß und die Leitfähigkeitsmesszelle.

Unabhängig davon, auf welche Art das monochromatische Licht erzeugt wird, ob mit einem Monochromator oder mit einem Laser, so bietet es den Vorteil, in vielen Fällen gezielt eine Form des Solubilisates – vorzugsweise das Photoedukt – elektronisch anzuregen und auf diese Weise die jeweilige photochemische Rückreaktion zu vermeiden.

#### 4.5 Vergleich der Einflüsse der untersuchten Solubilisate auf die Perkolationstemperatur der Mikroemulsion

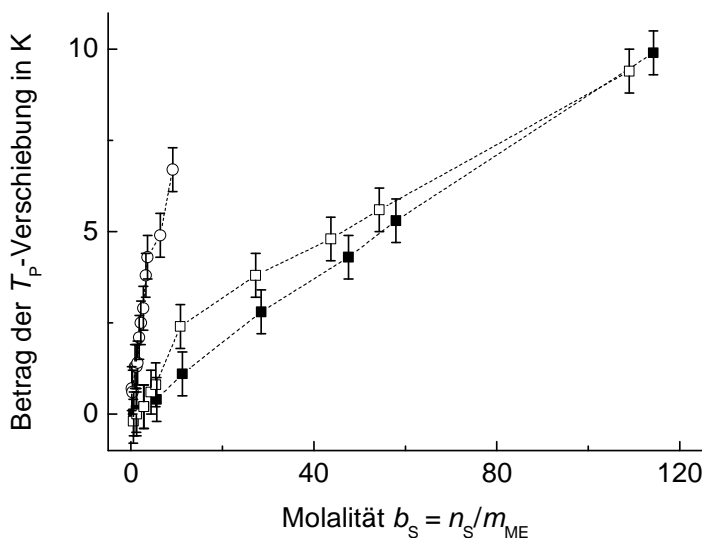
Für den Vergleich der Einflüsse der untersuchten Solubilisate in der *trans*-Form auf die Perkolationstemperatur der Mikroemulsion wurden die Solubilisatgehalte umgerechnet, vom Massenverhältnis  $m_S/m_{ME}$  in die Molalität  $b_S = n_S/m_{ME}$ , vgl. Anhang A.1, und der Betrag der

---

<sup>23</sup> Scheinbar problematisch an diesem Vergleich sind die unterschiedlichen Solubilisate: einerseits Azobenzen-15-Krone-5 mit  $m_{AB15K5}/m_{ME} = 0,001$  (entspricht  $b_{AB15K5} = 1,9$ ), andererseits Azobenzen mit  $m_{AB}/m_{ME} = 0,002$ , was  $b_{AB} = 11$  entspricht. Die Molalitäten beider Stoffe liegen jedoch fast in derselben Größenordnung, so dass das Ausbleiben der  $T_P$ -Verschiebung beim Bestrahlen der AB15K5-haltigen Mikroemulsion auch auf Azobenzen als Solubilisat übertragen werden kann – zumal  $b_{AB} > b_{AB15K5}$  –, wenn sich die Probe im Bestrahlungsgefäß befindet und mit monochromatischem Licht bestrahlt wird.

$T_P$ -Verschiebung in Abhängigkeit von  $b_S$  graphisch aufgetragen. Wie Abb. 17 verdeutlicht, hat Azobenzen-15-Krone-5, bezogen auf die Stoffmenge oder die Teilchenzahl, dem Betrage nach einen größeren Einfluss auf die Perkolationstemperatur als Azobenzen, auch wenn mit dem zuerst genannten Solubilisat im untersuchten Konzentrationsbereich nicht so hohe  $T_P$ -Verschiebungen erreicht werden wie mit zuletzt genanntem.

Eine Ursache für den stärkeren Einfluss von AB15K5 könnte die Größe der Moleküle sein: Azobenzen-15-Krone-5 ist räumlich anspruchsvoller als Azobenzen, so dass sich bei gleicher solubilisierter Stoffmenge die sterischen Effekte von AB15K5 stärker auf die Grenzfläche und damit auf  $T_P$  auswirken als die von Azobenzen. Einen zusammenfassenden Überblick über die Wechselwirkungen der Solubilisate mit der Tensidschicht an der Öl-Wasser-Grenzfläche, die in Abschn. 4.2 und 4.3 diskutiert werden, gibt Tab. 10. Wie daraus ersichtlich, lässt sich der Einfluss von Azobenzen auf die Perkolationstemperatur allein mit sterischen Effekten erklären, wohingegen bei AB15K5 darüber hinaus auch andere Effekte in Betracht kommen. Diese sind auf die Kronenethereinheiten des Moleküls zurückzuführen und eignen sich einerseits, den gegenüber *trans*-Azobenzen stoffmengen- oder teilchenbezogen größeren Einfluss von *trans*-AB15K5 auf  $T_P$  zu erklären, und andererseits, um das weitere Absenken von  $T_P$  unter Bestrahlung zu verstehen.



**Abb. 17.** Betrag der Verschiebung der Perkolationstemperatur der Mikroemulsion in Abhängigkeit von der Molalität  $b_S$  der Solubilisate. – Die drei Punktreihen gehören zu Mikroemulsionen, die Azobenzen ( $\blacksquare$  und  $\square$ ) oder Azobenzen-15-Krone-5 ( $\circ$ ) enthielten und die unabhängig voneinander untersucht wurden. Die Unsicherheit von  $\Delta T_P$  beträgt  $|\delta T_P| \leq 0,6$  K; die Fehlerbalken haben eine Länge von  $2 \cdot |\delta T_P|$  (Näheres zu den Unsicherheiten im Abschn. 5.3.2). Die Linien zwischen den Punkten sollen nur den Blick führen.

**Tab. 10.** Effekte, mit denen der Einfluss der Solubilisate auf die Perkolationstemperatur erklärt werden kann. – Angegeben sind jeweils der Einfluss des Solubilisates auf  $T_p$  und die in Abschn. 4.2 und 4.3 diskutierten Effekte sowie die Literatur, der die Erklärungen entnommen oder aus der sie abgeleitet wurden.

Solubilisat	<i>trans</i> -Isomer	<i>cis</i> -Isomer
Azobenzene-15-Krone-5	senkt $T_p$ <sup>a)</sup>	senkt $T_p$
	Anlagern an die Tensidschicht von der Wasserseite her <sup>[15]</sup>	Anlagern an die Tensidschicht von der Wasserseite her <sup>[15]</sup>
	Verbrücken von zusammenstoßenden Wassertröpfchen <sup>[15]</sup>	evtl. Verbrücken von zusammenstoßenden Wassertröpfchen
	(Komplexieren von Natriumionen in der Tensidschicht) <sup>b) [15]</sup>	Komplexieren von Natriumionen im Innern der Wassertröpfchen <sup>c)</sup>
Azobenzene	erhöht $T_p$ <sup>a)</sup>	senkt $T_p$
	Anlagern an die Tensidschicht von der Ölseite her <sup>[16]</sup>	Anlagern an die Tensidschicht von der Wasserseite her <sup>[14]</sup>

<sup>a)</sup> Die Richtung des Einflusses der Solubilisate in der *trans*-Form auf die Perkolationstemperatur der untersuchten AOT-Isooctan-Wasser-Mikroemulsion ist die gleiche wie auf die Phasenumwandlungstemperatur zwischen nematischer und isotroper Phase im CTAB-Wasser-System: Zugegebenes *trans*-AB15K5 senkt, *trans*-Azobenzene erhöht  $T_U$ .<sup>[28]</sup> Die Effekte der Solubilisate in der *cis*-Form auf  $T_p$  und  $T_U$  entsprechen dagegen einander nicht.

<sup>b)</sup> Werden die Natriumionen des Tensids in der Tensidschicht komplexiert, steigt die Perkolationstemperatur einer Mikroemulsion;<sup>[15]</sup> jedoch überwiegen die anderen zwei Effekte von *trans*-AB15K5, wie aus den Ergebnissen dieser Arbeit folgt.

<sup>c)</sup> Diese Erklärung kommt nur infrage, wenn sich *cis*-AB15K5 im Innern der Wassertröpfchen – und nicht in der Nähe der Tensidschicht an der Öl-Wasser-Grenzfläche – aufhält.

## 5 Material und Methoden

### 5.1 Stoffe

#### 5.1.1 Chemikalien

Zum Herstellen der Mikroemulsionen wurden folgende Chemikalien verwendet:

- Natrium-bis-2-ethylhexylsulfosuccinat (Aerosol-OT, AOT; von Fluka, angegebene Reinheit:  $\geq 99,0$  %, ohne weitere Reinigung),
- 2,2,4-Trimethylpentan (Isooctan; verschiedene Lieferanten,  $\geq 99,5$  %, ohne weitere Reinigung),
- bidestilliertes Wasser.

Obwohl stets AOT des gleichen Herstellers verwendet wurde, unterscheiden sich die Perkolationstemperaturen der Mikroemulsionen gleicher Zusammensetzung, wenn das Tensid aus verschiedenen Chargen (Flaschen) entnommen wurde. Die Unterschiede in  $T_P$  sind im Abschn. 3.1 dargestellt.

In der Mikroemulsion wurden zwei organische Verbindungen solubilisiert:

- Azobenzene (*trans*-Azobenzol; Merck-Schuchardt,  $> 98$  %, Schmelzbereich:  $66...69$  °C, ohne weitere Reinigung) und
- Azobenzene-15-Krone-5 (AB15K5; selbst und im Arbeitskreis synthetisiert, vgl. Abschn. 5.1.2).

Für die aktinometrische Lichtstrombestimmung wurden folgende Substanzen benötigt:

- Kaliumtrioxalatoferrat(III)-Trihydrat (Kaliumeisen(III)-oxalat-Trihydrat,  $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3 H_2O$ ; synthetisiert im Arbeitskreis),
- 0,1 N Schwefelsäure ( $H_2SO_4$ ),
- 1,10-Phenanthrolin,
- 1 N Natriumacetatlösung ( $NaCH_3COO$ ),
- 1 N Schwefelsäure,
- Natriumdodecylsulfat (SDS; Lancaster, 99 %; zweimal im Arbeitskreis aus Ethanol umkristallisiert).

### 5.1.2 Synthese von Azobenzen-15-Krone-5

Azobenzen-15-Krone-5 wurde entsprechend folgender Vorschrift<sup>[28]</sup> aus 4'-Nitrobenzo-15-Krone-5 synthetisiert:

Eine Suspension von 0,38 g (0,010 mol) Lithiumaluminiumhydrid in ca. 80 ml trockenem Tetrahydrofuran (THF) wurde 2 h lang bei Raumtemperatur unter Argon gerührt. Danach wurden innerhalb von 3 h 1,52 g (0,005 mol) 4'-Nitrobenzo-15-Krone-5 in 45 ml trockenem Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur zugetropft. Nach 18-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde überschüssiges Lithiumaluminiumhydrid zunächst durch vorsichtige Zugabe von ca. 0,8 g bidestilliertem Wasser in ca. 8 g THF, dann durch Zugabe von bidestilliertem Wasser hydrolysiert (bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war).

Die entstandene Mischung wurde durch eine G3-Glasfritte filtriert, die mit einer 1 cm dicken Schicht Kieselgel bedeckt war. Anschließend wurde der Filterkuchen mit THF gewaschen, bis das Filtrat (fast) farblos war. Die vereinigten Filtrate wurden mit Magnesiumsulfat ca. 30 min lang unter Rühren getrocknet. Das Magnesiumsulfat wurde mit einer G4-Glasfritte abfiltriert und mit THF gewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden eingengt und im Gefrierschrank auf  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Das bis zum darauffolgenden Tag entstandene Kristallisat wurde getrocknet, indem das THF zunächst im Rotationsverdampfer und der Rest dann im Vakuum entfernt wurde, und aus Ethanol umkristallisiert.

Nach dreimaligem Umkristallisieren schmolz der Feststoff bei  $174\text{...}181\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; erhalten wurden 0,24 g (0,0004 mol) Azobenzen-15-Krone-5, was einer Ausbeute von fast 18 % entspricht. Im Arbeitskreis nicht selbst synthetisiertes AB15K5 schmolz nach zweimaligem Umkristallisieren bei  $172\text{ }^{\circ}\text{C}$ .<sup>24)</sup>

### 5.1.3 Herstellen der Mikroemulsion

AOT, Isooctan und bidestilliertes Wasser wurden in dieser Reihenfolge im Massenverhältnis 1 : 2,5 : 2 eingewogen und gemischt. Die Masse an AOT betrug, je nach benötigter Menge an Mikroemulsion, also je nach Größe des beim Messen verwendeten Probengefäßes, zwischen 2,7 und 15 g. Mit ca. 3 g AOT konnten etwa 20 ml Mikroemulsion hergestellt werden. Nach

---

<sup>24)</sup> In der Literatur finden sich für den Schmelzpunkt von AB15K5 Angaben von  $168\text{...}188\text{ }^{\circ}\text{C}$ <sup>[28]</sup> und  $187\text{...}188\text{ }^{\circ}\text{C}$ <sup>[32]</sup>. Der große Schmelzbereich des selbst synthetisierten Feststoffs wird von einem hohen Gehalt an *cis*-AB15K5 verursacht, das sich beim Schmelzen in *trans*-AB15K5 umwandelt.<sup>[28]</sup>

Behandeln im Ultraschallbad (1...10 min, je nach der Gesamtmasse des Ansatzes) wurde eine klare Flüssigkeit erhalten.

#### 5.1.4 Lösen der Solubilisate in der Mikroemulsion

Die Einwaage der Solubilisate wurde so gewählt, dass sie in der zuvor hergestellten Mikroemulsion im gewünschten Massenverhältnis  $m_S/m_{ME}$  enthalten waren. Dabei ist  $m_S$  die Masse an Solubilisat (mit  $S = AB$  für Azobenzen und  $S = AB15K5$  für Azobenzen-15-Krone-5),  $m_{ME}$  die Masse an Mikroemulsion.

Azobenzen löste sich gut in der Mikroemulsion; nach ca. 5 min im Ultraschallbad wurde eine je nach Konzentration gelbe bis orangefarbene Lösung erhalten. Lediglich bei den höchsten untersuchten Massenverhältnissen,  $m_{AB}/m_{ME} = 0,048$  und  $0,052$ , blieb die Mikroemulsion nach dem Behandeln im Ultraschallbad zunächst trüb und wurde erst nach Erwärmen der Probe klar.

Im Gegensatz zu Azobenzen löste sich Azobenzen-15-Krone-5 schlechter und langsamer in der Mikroemulsion. Bis zu einem Massenverhältnis von  $m_{AB15K5}/m_{ME} = 0,0018$  löste sich das Solubilisat vollständig, allerdings mitunter erst nach 30 min im Ultraschallbad. Ab  $m_{AB15K5}/m_{ME} = 0,0020$  blieb die Mikroemulsion selbst nach 30-minütigem Behandeln im Ultraschallbad trübe. Die Farbe der Mikroemulsion reichte je nach Konzentration des Solubilisates von schwach bis intensiv gelb.

Das Massenverhältnis  $m_S/m_{ME}$  kann mit Hilfe von Gl. (4) in die Stoffmengenkonzentration  $c_S$  umgerechnet werden. Dafür wurde aufgrund der kleinen Solubilisatmengen ( $m_S < 0,05 \cdot m_{ME}$ ) näherungsweise angenommen, dass die Dichten von Lösung (Mikroemulsion mit Solubilisat) und Lösungsmittel (reine Mikroemulsion) etwa gleich sind:  $\rho_{Lsg.} \approx \rho_{Lsm.}$ , woraus mit  $m_{Lsg.} \approx m_{Lsm.}$  folgt:  $V_{Lsg.} \approx V_{Lsm.}$ .

$$c_S = \frac{n_S}{V_{Lsg.}} = \frac{m_S}{M_S \cdot V_{Lsg.}} \approx \frac{m_S}{M_S \cdot V_{Lsm.}} = \frac{m_S \cdot \rho_{Lsm.}}{M_S \cdot m_{Lsm.}} = \frac{m_S}{m_{ME}} \cdot \frac{\rho_{ME}}{M_S} \quad (4)$$

Die Dichte der Mikroemulsion  $\rho_{ME}$  ist gemäß Gl. (5) aus ihrer Masse  $m_{ME}$  und ihrem Volumen  $V_{ME}$  zugänglich.

$$\rho_{ME} = \frac{m_{ME}}{V_{ME}} \quad (5)$$



Beide Größen wurden grob durch Wägen ( $m_{\text{ME}} = (66,81 \pm 0,03) \text{ g}$ ) bzw. Volumenmessung (Messzylinder,  $V_{\text{ME}} = (80 \pm 1) \text{ ml}$ ) ermittelt; daraus folgt  $\rho_{\text{ME}} = (0,835 \pm 0,010) \text{ g ml}^{-1}$ .<sup>25)</sup>

Die Molalität des Solubilisates in der Mikroemulsion  $b_{\text{S}}$  ergibt sich nach Gl. (6):

$$b_{\text{S}} = \frac{n_{\text{S}}}{m_{\text{Lsm.}}} = \frac{m_{\text{S}}}{M_{\text{S}} \cdot m_{\text{Lsm.}}} = \frac{m_{\text{S}}}{m_{\text{ME}}} \cdot \frac{1}{M_{\text{S}}}. \quad (6)$$

### 5.1.5 Untersuchte Mikroemulsionssysteme

Untersucht wurden Mikroemulsionen, die AOT, Isooctan und Wasser im Massenverhältnis 1 : 2,5 : 2 enthielten, sowohl ohne Solubilisat also auch mit solubiliertem Azobenzol oder Azobenzol-15-Krone-5. Beide Stoffe wurden in verschiedenen Konzentrationen, die von den Zielen der einzelnen Untersuchungen abhingen, in der Mikroemulsion solubiliert. Ziel- oder Fragestellungen waren:

- den Einfluss des Solubilisates (in der *trans*-Form, d. h. im Dunkeln) auf die Perkolationstemperatur untersuchen,
- den Einfluss der Photoisomerisierung des Solubilisates auf die Perkolationstemperatur untersuchen,
- das Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit bei Temperaturen weit oberhalb der Perkolationstemperatur untersuchen (bis in Bereich III entsprechend Abb. 15 auf S. 37, d. h. bis zu etwa 20 K oberhalb von  $T_{\text{p}}$ ) und
- die elektrische Leitfähigkeit der Mikroemulsion durch mehrmaliges Bestrahlen wiederholt ein- und ausschalten.

Diese Ziele und die zugehörigen Konzentrationen (Massenverhältnisse) sind in Tab. 11 zusammengestellt.

---

<sup>25)</sup> Die angegebene Unsicherheit der Masse ist eine Herstellerangabe zur verwendeten Waage (Modell BL 1500 S, Fa. Sartorius), die Unsicherheit des Volumens wurde für den verwendeten 100-ml-Messzylinder geschätzt. Quadratische Addition der relativen Unsicherheiten ergab die relative Unsicherheit der Dichte.

**Tab. 11.** Ziele der einzelnen Untersuchungen und zugehörige Konzentrationen der Solubilisate in der Mikroemulsion. – Die Abkürzungen stehen für folgende Ziel- oder Fragestellungen:

- $\Delta T_P(S)$ : Einfluss des Solubilisates (in der *trans*-Form, d. h. im Dunkeln) auf  $T_P$ ,  
 $\Delta T_P(h\nu)$ : Einfluss der Photoisomerisierung auf  $T_P$ ,  
 $hT$ : Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit bei Temperaturen weit oberhalb von  $T_P$ ,  
 Schalten: mehrmaliges Ein- und Ausschalten der Leitfähigkeit durch mehrmaliges Bestrahlen.

Ziele der Untersuchungen		zugehörige Massenverhältnisse $m_S/m_{ME}$				
Mikroemulsion mit Solubilisat Azobenzen-15-Krone-5						
$\Delta T_P(S)$		0,00009	0,00020	0,00050	0,00066	0,00080
		0,0010 <sup>a)</sup>	0,0012	0,0015	0,0018	
		0,0020	0,0035	0,0050		
$\Delta T_P(h\nu)$	$\Delta T_P(S)$ <sup>b)</sup>	0,0010				
Mikroemulsion mit Solubilisat Azobenzen						
$\Delta T_P(S)$	(erste Untersuchung)	0,00011	0,00022	0,00052		
		0,0010	0,0021	0,0052	0,0087	
		0,011	0,021	0,048		
$\Delta T_P(S)$	(zweite Untersuchung) <sup>c)</sup>	0,00010	0,00023	0,00051	0,00080	
		0,0010	0,0020	0,0050	0,0080	
		0,010	0,020	0,035	0,052	
$hT$		0,0020	0,0078	0,010		
$\Delta T_P(h\nu)$	$\Delta T_P(S)$ <sup>b)</sup>	0,00051	0,0020 <sup>a)</sup>	0,020		
Schalten		–	0,0020 <sup>a)</sup>	–		

<sup>a)</sup> Für die einzelnen Untersuchungen wurden mehrere Ansätze von Mikroemulsionen mit den entsprechenden Solubilisatgehalten hergestellt.

<sup>b)</sup> Teilweise wurden die Untersuchungen zum Einfluss der Photoisomerisierung auf  $T_P$  genutzt, um die Ergebnisse der Untersuchungen zum Einfluss des Solubilisates (in der *trans*-Form, d. h. im Dunkeln) auf  $T_P$  zu bestätigen.

<sup>c)</sup> Mit der zweiten Untersuchung von Azobenzen sollten die Ergebnisse der ersten Untersuchung überprüft werden.

Bei den Untersuchungen zum Einfluss des Solubilisates (in der *trans*-Form, d. h. im Dunkeln) auf die Perkolationstemperatur wurde die erste Probe, d. h. die mit dem kleinsten Massenverhältnis  $m_S/m_{ME}$ , wie im Abschn. 5.1.4 beschrieben hergestellt und dann schrittweise weiteres Solubilisat zugegeben, so dass das nächste gewünschte Massenverhältnis ungefähr erhalten wurde. Die tatsächlichen Massenverhältnisse wurden jeweils aus dem nächstniederen berechnet, das kleinste ergab sich aus den Einwaagen  $m_{S,E0}$  und  $m_{ME,E0}$  im ersten Schritt:

$$\left( \frac{m_S}{m_{ME}} \right)_0 = \frac{m_{S,E0}}{m_{ME,E0}}. \quad (7)$$

Mit der im nächsten Schritt zugegebenen Masse an Solubilisat wurde das nächsthöhere Massenverhältnis berechnet:

$$\left( \frac{m_S}{m_{ME}} \right)_1 = \frac{m_{S,0} + m_{S,1}}{m_{ME}}, \quad (8)$$

wobei sich aufgrund der stofflichen Verluste bei den vorangegangenen Leitfähigkeits-Temperatur-Messungen die Masse der Mikroemulsion  $m_{ME}$  und die des enthaltenen Solubilisates  $m_{S,0}$  nicht unmittelbar aus  $m_{ME,E0}$  bzw.  $m_{S,E0}$  ergaben, sondern aus der Rückwaage (Auswaage) der Mikroemulsion mit Solubilisat  $m_{ME/S,A0}$  berechnet werden mussten:

$$m_{ME} = m_{ME,A0} = m_{ME/S,A0} - m_{S/ME,A0}, \quad (9)$$

$$m_{S,0} = m_{S/ME,A0} = m_{ME/S,A0} - m_{ME,A0}. \quad (10)$$

Die beim Auswägen noch enthaltene Masse an Solubilisat  $m_{S/ME,A0}$  und die Masse der Mikroemulsion  $m_{ME,A0}$  in den Gln. (9) bzw. (10) waren nicht bekannt, jedoch aus dem Massenverhältnis  $m_S/m_{ME}$  zugänglich, von dem angenommen wurde, dass es sich während der Leitfähigkeits-Temperatur-Messungen nicht verändert hatte, d. h., die stofflichen Verluste wurden massenanteilig allen Komponenten der Mikroemulsion und dem Solubilisat zugeschrieben.

Für das Massenverhältnis galt somit

$$\left( \frac{m_S}{m_{ME}} \right)_0 = \frac{m_{S,E0}}{m_{ME,E0}} = \frac{m_{S/ME,A0}}{m_{ME,A0}}, \quad (11)$$

was einerseits mit Gl. (9) zu

$$\left( \frac{m_S}{m_{ME}} \right)_0 = \frac{m_{S/ME,A0}}{m_{ME/S,A0} - m_{S/ME,A0}}, \quad (12)$$

andererseits mit Gl. (10) zu

$$\left( \frac{m_S}{m_{ME}} \right)_0 = \frac{m_{ME/S,A0} - m_{ME,A0}}{m_{ME,A0}} \quad (13)$$

führte, woraus die Masse des enthaltenen Solubilisates

$$m_{S/ME,A0} = m_{ME/S,A0} \cdot \frac{\left( \frac{m_S}{m_{ME}} \right)_0}{1 + \left( \frac{m_S}{m_{ME}} \right)_0} \quad (14)$$

bzw. die Masse der enthaltenen Mikroemulsion

$$m_{\text{ME},A0} = m_{\text{ME}/S,A0} \cdot \frac{1}{1 + \left(\frac{m_S}{m_{\text{ME}}}\right)_0} \quad (15)$$

berechnet werden konnte. Die beiden Größen wurden in Gl. (8) eingesetzt und diese nach  $m_{S,E1}$  umgestellt, um die einzuwägende Masse an Solubilisat  $m_{S,E1,\text{soll}}$  zu berechnen:

$$m_{S,1} = m_{S,E1,\text{soll}} = m_{\text{ME},A0} \cdot \left(\frac{m_S}{m_{\text{ME}}}\right)_{1,\text{soll}} - m_{S/\text{ME},A0} \cdot \quad (16)$$

Mit der tatsächlich eingewogenen Masse an Solubilisat  $m_{S,E1}$  wurde das neue Massenverhältnis berechnet:

$$\left(\frac{m_S}{m_{\text{ME}}}\right)_1 = \frac{m_{S/\text{ME},A0} + m_{S,E1}}{m_{\text{ME},A0}} \quad (17)$$

Für das Massenverhältnis nach dem  $i$ -ten Einwaageschritt galt also

$$\left(\frac{m_S}{m_{\text{ME}}}\right)_i = \frac{m_{S/\text{ME},Ai-1} + m_{S,Ei}}{m_{\text{ME},Ai-1}} \quad (18)$$

Um die stofflichen Verluste während der Leitfähigkeits-Temperatur-Messungen im Hinblick auf das zum Messen erforderliche Probenvolumen auszugleichen, wurde nach einigen Einwaageschritten ggf. reine Mikroemulsion zur Probe gegeben. Anschließend wurde entweder die Probe mit dem infolge der Zugabe verkleinerten Massenverhältnis  $m_S/m_{\text{ME}}$  untersucht oder die nächste Portion Solubilisat eingewogen. In beiden Fällen musste die zum Auffüllen eingewogene Masse an Mikroemulsion zu der nach Gl. (15) berechneten Masse der Mikroemulsion addiert werden:

$$m_{\text{ME},Ai} = m_{\text{ME}/S,Ai-1} \cdot \frac{1}{1 + \left(\frac{m_S}{m_{\text{ME}}}\right)_{i-1}} + m_{\text{ME},Ei}^{26)} \quad (19)$$

Mit dem beschriebenen Verfahren wurden die Massenverhältnisse  $m_S/m_{\text{ME}}$  in Tab. 11 berechnet, die dort den Zielstellungen  $\Delta T_P(S)$  und  $hT$  in der ersten Tabellenspalte zugeordnet sind.

---

<sup>26)</sup> Die Einwaage der Mikroemulsion ist hier formal ein eigenständiger Einwaageschritt  $i$ , so dass sich die allgemeine Indizierung in Gl. (19) und die spezielle in Gl. (15) nicht ohne Weiteres ineinander überführen lassen.

Für die Untersuchungen zur Perkolationstemperatur unter Bestrahlung wurden die Proben wie im Abschn. 5.1.4 beschrieben hergestellt, d. h. durch Einwägen von Mikroemulsion und Solubilisat im gewünschten Massenverhältnis  $m_S/m_{ME}$ .

Um die elektrische Leitfähigkeit wiederholt ein- und auszuschalten, wurde Azobenzol in der Mikroemulsion solubilisiert (zwei Ansätze mit jeweils  $m_{AB}/m_{ME} = 0,0020$ , drei Schaltexperimente) und mehrmals in einem vom Glasbläser angefertigten, temperierbaren Gefäß (vgl. Abb. 19 auf S. 72) bestrahlt. Die zeitgesteuerte Messung (Zeitintervall: 10 s) von Temperatur und spezifischer elektrischer Leitfähigkeit begann vor der ersten und endete nach der letzten Bestrahlung einer Probe (Dauer der einzelnen Bestrahlungen innerhalb der Schaltexperimente: 7...18 min). Die Temperatur wurde am Thermostaten auf 24,5...28,0 °C eingestellt, so dass zu Beginn, also vor der ersten Bestrahlung,  $\kappa < 1 \mu\text{S cm}^{-1}$  gemessen wurde, d. h., die Temperatur der Mikroemulsion lag unterhalb der zuvor jeweils ermittelten Perkolationstemperatur des Systems im Dunkeln. Drei Experimente dieser Art wurden durchgeführt: mit zwei, fünf und zehn Bestrahlungs-/Schaltzyklen.

## 5.2 Untersuchungsverfahren und Geräte

### 5.2.1 UV-Vis-Absorptionsspektroskopie

Die UV-Vis-Absorptionsspektren der Solubilisate wurden in Quarzglasküvetten der Dicken 0,100, 0,200 oder 1,000 cm mit dem Gerät X-dap der Firma IKS Optoelektronik / Polytec aufgenommen. Referenz war das jeweils verwendete Lösungsmittel, d. h. bidestilliertes Wasser, Isooctan oder die reine Mikroemulsion. Je nach Konzentration des Solubilisates im Lösungsmittel wurden die Proben entweder unverdünnt eingesetzt oder vor dem Messen mit dem jeweiligen Lösungsmittel verdünnt. Die Verdünnung wurde so gewählt, dass die Peakmaxima der Spektren Absorptionen kleiner als 1,5 haben (als Beispiele vgl. die Absorptionsspektren von Azobenzol-15-Krone-5 und von Azobenzol in Abb. 9 auf S. 25 bzw. in Abb. 12 auf S. 30).

Die UV-Vis-Absorptionsspektren der Solubilisate in der Mikroemulsion wurden vor und nach der Bestrahlung aufgenommen, im zuletzt genannten Fall mehrmals nach unterschiedlich langen Zeiten – wobei die Küvette zwischen einigen der Messungen geschüttelt wurde –, wenn die thermische Rückreaktion des Solubilisates verfolgt werden sollte. UV-Vis-Absorptionsspektren der Solubilisate in den Lösungsmitteln Isooctan und Wasser wurden aufgenommen,

um das Lösungsverhalten von AB15K5 und von Azobenzen zu untersuchen (vgl. Abschn. 5.4).

### 5.2.2 Bestrahlung

Die Mikroemulsionen mit solubilisiertem Azobenzen oder Azobenzen-15-Krone-5 wurden auf zwei verschiedene Weisen bestrahlt:

Um die vollständige Umkehrbarkeit der photochemischen Isomerisierungen in der Mikroemulsion zu untersuchen (vgl. Abb. 9 und Abb. 12 auf S. 25 bzw. 30), wurden 600  $\mu$ l Mikroemulsion mit Solubilisat in einer Küvette der Dicke 0,200 cm durch das Küvettenfenster 10 min lang bestrahlt. Die Küvette lag wenige Zentimeter unter dem Austrittsspalt des Gittermonochromators MuLTImode4 der Firma AMKO, mit dem für die Bestrahlung jeweils diejenige Wellenlänge aus dem Licht einer 200-W-Quecksilberdampf-Xenon-Hochdrucklampe ausgewählt wurde, die dem langwelligen Absorptionsmaximum des jeweiligen Solubilisates entspricht: 371 nm beim Bestrahlen von AB15K5 und 316 nm beim Bestrahlen von Azobenzen. Vor Bestrahlungsbeginn durchströmte ca. 10 min lang Argon die Mikroemulsion, um evtl. gelösten Sauerstoff zu entfernen. Temperiert wurden die Proben nicht, d. h., photochemische Hin- und thermische Rückreaktion liefen bei Raumtemperatur ab.

Wenn unter Bestrahlung die elektrische Leitfähigkeit gemessen werden sollte, so wurden ca. 15 ml Mikroemulsion mit Solubilisat unter Rühren in einem vom Glasbläser angefertigten, temperierbaren Gefäß (vgl. Abb. 19 auf S. 72) mit glasgefiltertem Licht ( $\lambda > 300$  nm) einer 200-W-Quecksilberdampf-Xenon-Hochdrucklampe durch die Flüssig-Gas-Grenzfläche bestrahlt. Vor der Bestrahlung wurde etwa eine Viertelstunde lang Argon durch die Mikroemulsion geleitet, um evtl. gelösten Sauerstoff zu entfernen. Der Zweck der Messung bestimmte dabei, wie die Proben temperiert wurden: Sollte unter Bestrahlung die Perkolationstemperatur ermittelt werden, dann wurde die Mikroemulsion – meist ausgehend von 20 °C – erwärmt und währenddessen zeitgesteuert die Temperatur und die spezifische elektrische Leitfähigkeit aufgezeichnet (vgl. Abschn. 5.2.3). Wenn dagegen die elektrische Leitfähigkeit der Mikroemulsion geschaltet werden sollte, so wurde am Thermostaten eine feste Temperatur eingestellt, die etwas unterhalb der Perkolationstemperatur der Mikroemulsion mit Solubilisat im Dun-

keln lag.<sup>27)</sup> Die Bestrahlungsdauer richtete sich nach der Dauer der zeitgleichen Leitfähigkeitsmessung(en).

### 5.2.3 Messen der elektrischen Leitfähigkeit

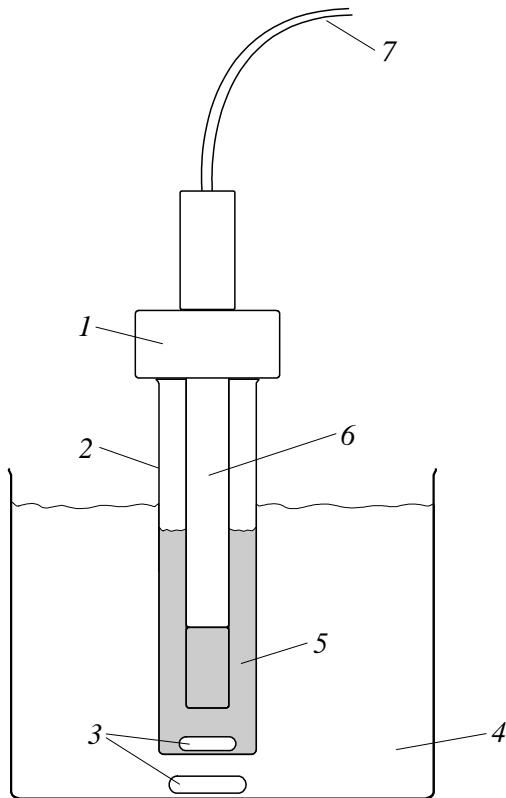
#### Verwendete Messanordnungen

Die elektrische Leitfähigkeit der Mikroemulsionen wurde unter Rühren in einem temperierbaren Gefäß mit den Geräten MultiLab 540 der Firma WTW oder SevenMulti der Firma Mettler Toledo gemessen. Um die Perkolationstemperaturen zu bestimmen, wurden die Proben erwärmt (Temperaturbereich: meist 20...45 °C) und währenddessen zeitgesteuert (Zeitintervall bei den meisten Messungen: 3 s) die Temperatur und die spezifische elektrische Leitfähigkeit aufgezeichnet. Die Leitfähigkeits-Temperatur-Kurven wurden von der reinen Mikroemulsion sowie von den Mikroemulsionen mit Solubilisat vor, während und nach der Bestrahlung aufgenommen. Zum Schalten der elektrischen Leitfähigkeit wurde am Thermostaten eine feste Temperatur eingestellt und während wechselnder Bestrahlungs- und Dunkelperioden zeitgesteuert (Zeitintervall: 10 s) die Temperatur und die Leitfähigkeit der Mikroemulsion mit Solubilisat aufgenommen.

Zur Verfügung standen mehrere Messanordnungen, die sich in der Leitfähigkeitsmesszelle, im Probengefäß und in der Art und Weise der Temperierung unterschieden. Welche Messanordnung für eine bestimmte (Reihe von) Messung(en) verwendet wurde, hing u. a. davon ab, ob die Perkolationstemperatur der betreffenden Probe nur im Dunkeln oder auch unter Bestrahlung ermittelt werden sollte. Für den zuerst genannten Fall zeigt Abb. 18 den prinzipiellen Aufbau der Messanordnung, für den zuletzt genannten Fall, vgl. Abb. 19. Die zweite der beiden Apparaturen wurde auch zum Schalten der elektrischen Leitfähigkeit verwendet. Um das Solubilisat vor Tageslicht zu schützen, wurde entweder das Probengefäß oder das Wasserbad seitlich und teilweise auch oben mit Aluminiumfolie bedeckt.

---

<sup>27)</sup> Die am Thermostaten eingestellte Temperatur muss ein wenig unterhalb der Perkolationstemperatur im Dunkeln liegen, weil  $T_p$  unter Bestrahlung sinkt und dabei die eingestellte Temperatur unterschreitet. In dem (in dieser Arbeit nicht beobachteten) Fall, dass  $T_p$  unter Bestrahlung steigt, muss die eingestellte Temperatur etwas unterhalb der Perkolationstemperatur unter Bestrahlung liegen, so dass beim Bestrahlen der Probe  $T_p$  die eingestellte Temperatur überschreitet.

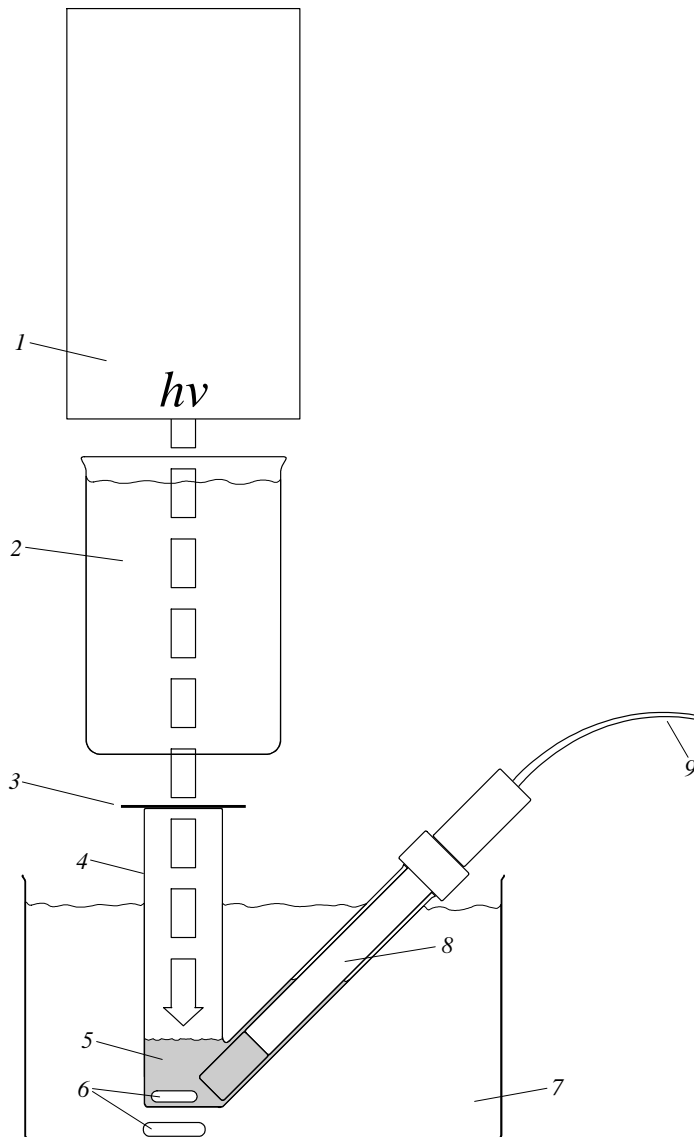


**Abb. 18.** Schematische Darstellung der Apparatur zum Messen der elektrischen Leitfähigkeit der Mikroemulsionen. – Die Abbildung gibt nicht für jede eingesetzte Kombination von Probengefäß und Leitfähigkeitsmesszelle die Größenverhältnisse der Bestandteile der Messanordnung wieder, sondern lediglich den prinzipiellen Aufbau der Apparatur. Nicht jede denkbare Kombination von Probengefäß und Leitfähigkeitsmesszelle wurde zum Messen benutzt.

- 1 Teflon<sup>®</sup>-Deckel mit senkrechter Bohrung, der meist lose auf dem Probengefäß aufsaß, zu große Verdunstungsverluste verhindern sollte und die Messzelle auf Abstand – ggf. mit Hilfe weiterer Kunststoff- oder Papierteile – zum Magnetührstäbchen hielt.
- 2 Probengefäß: schmales braunes Glas (mit ebenem Boden, Innendurchmesser nur wenige Millimeter größer als der Außendurchmesser der Messzelle), großes Reagenzglas (Außendurchmesser  $d \approx 2$  cm, Höhe  $h \approx 18$  cm) oder ausreichend hohes Rollrandschnappdeckelglas ( $d \approx 3$  cm,  $h \approx 10$  cm)
- 3 Magnetührstäbchen
- 4 Wasserbad, das entweder von einer Heizplatte oder einem Einhängethermostaten erwärmt oder von einem Thermostaten temperiert wurde (in zuletzt genanntem Fall lag im Wasserbad ein spiralförmig gewundenes Kupferrohr, das an den Thermostaten angeschlossen war und von Wasser durchströmt wurde; Fließrichtung des Wassers: von unten nach oben)
- 5 Probe (Mikroemulsion mit oder ohne Solubilisat)
- 6 Leitfähigkeitsmesszelle: TetraCon<sup>®</sup> 325/Pt (mit integriertem Temperatursensor; Fa. WTW), LTA 01 (mit selbst angefertigtem Temperatursensor, der zusätzlich in die Probe eintauchte; Fa. WTW) oder inLab<sup>®</sup> 710 (mit integriertem Temperatursensor; Fa. Mettler Toledo)
- 7 Anschluss zum Messgerät MultiLab 540 (Fa. WTW) oder SevenMulti (Fa. Mettler Toledo)

Falls das Probengefäß ein temperierbares Doppelwandgefäß war, dann entfiel das Wasserbad und das darin enthaltene Magnetührstäbchen. Die Temperierflüssigkeit strömte stattdessen zwischen den Wänden des Gefäßes (Fließrichtung: von unten nach oben). Messanordnungen mit Doppelwandgefäßen sind in [20] abgebildet.





**Abb. 19.** Schematische Darstellung der Apparatur zum Messen der elektrischen Leitfähigkeit der Mikroemulsionen unter Bestrahlung.

- 1 Lampengehäuse mit 200-W-Quecksilberdampf-Xenon-Hochdrucklampe
  - 2 mit Wasser gefülltes, bei einigen Messungen von Wasser durchströmtes Becherglas als Wärmefilter
  - 3 Glasscheibe als Kantenfilter (durchlässig für Licht mit  $\lambda > 300$  nm)
  - 4 Probengefäß mit zwei Öffnungen: eine für den Lichtstrahl ( $d \approx 3$  cm,  $h \approx 10,5$  cm), die andere für die Messzelle (Innendurchmesser nur wenige Millimeter größer als der Außendurchmesser der Messzelle); im Text als Bestrahlungsgefäß bezeichnet
  - 5 Probe (Mikroemulsion mit oder ohne Solubilisat)
  - 6 Magnetrührstäbchen
  - 7 Wasserbad, das von einem Thermostaten temperiert wurde (im Wasserbad lag ein spiralförmig gewundenes Kupferrohr, das an den Thermostaten angeschlossen war und von Wasser durchströmt wurde; Fließrichtung des Wassers: von unten nach oben)
  - 8 Leitfähigkeitsmesszelle: inLab<sup>®</sup> 710 (mit integriertem Temperatursensor; Fa. Mettler Toledo)
  - 9 Anschluss zum Messgerät SevenMulti (Fa. Mettler Toledo)
- hv* Lichtstrahl von der Lampe zur Probe

Um die Perkolationstemperaturen der Mikroemulsionen mit Solubilisat zu ermitteln, wurden nur Apparaturen mit der Messzelle inLab<sup>®</sup> 710 verwendet; das Probengefäß war in diesen Fällen kein Doppelwandgefäß. Für jedes Messgerät wurden sowohl die Leitfähigkeitsmesszellen als auch die Temperatursensoren kalibriert. Dies geschah mehrmals, falls sie länger als ein Jahr im Einsatz waren – dabei ergaben sich z. T. leicht voneinander abweichende Werte für die Kalibrierdaten. Einzelheiten zum Kalibrieren befinden sich in den folgenden beiden Unterabschnitten.

### Kalibrieren der Leitfähigkeitsmesszellen

Für Leitfähigkeitsmessungen gilt das Widerstandsgesetz:

$$R = \rho \cdot \frac{l}{A} = \frac{1}{\kappa} \cdot \frac{l}{A} = \frac{1}{\kappa} \cdot Z, \quad [36] \quad (20)$$

in dem  $R$  den elektrischen Widerstand,  $\rho$  den spezifischen elektrischen Widerstand,  $l$  den Abstand der Elektroden und  $A$  die Fläche der Elektroden bezeichnen. Mit Hilfe der Zellkonstante  $Z$ , die die Umgebung der Messzelle berücksichtigt, rechnet das Messgerät die ermittelten Widerstände in spezifische elektrische Leitfähigkeiten  $\kappa$  um und zeigt diese an.

Zum Kalibrieren tauchten die Leitfähigkeitsmesszellen in eine auf 25 °C temperierte 0,02 N Kaliumchloridlösung ( $\kappa = 2,77 \text{ mS cm}^{-1}$  bei 25 °C) ein. Die Zellkonstante wurde am Konduktometer so eingestellt, dass dieses den gegebenen Wert  $\kappa = 2,77 \text{ mS cm}^{-1}$  anzeigte.<sup>28)</sup>

Falls sich die Zellkonstante nicht in der beschriebenen Weise einstellen ließ, weil für das betreffende Konduktometer der tatsächliche Wert für  $Z$  nicht vorgesehen war, so mussten die gemessenen Leitfähigkeiten entsprechend Gl. (21) umgerechnet werden.

$$\kappa_0 = \kappa_i \cdot \frac{Z_0}{Z_i} \quad (21)$$

Der Index 0 steht für den tatsächlichen Wert ( $\kappa$  und  $Z$ ), der Index  $i$  für den gemessenen ( $\kappa$ ) oder eingestellten ( $Z$ ). Für  $Z_i$  wurde diejenige einstellbare Zellkonstante gewählt, die  $Z_0$  am nächsten lag. Die verwendeten Leitfähigkeitsmesszellen wurden mehrmals kalibriert; die im Mittel erhaltenen Werte für  $Z$  oder  $Z_0$  zeigt Tab. 12.

---

<sup>28)</sup> Die angezeigte Leitfähigkeit wurde mit der vorgegebenen durch Verändern der Zellkonstante entweder manuell oder automatisch abgeglichen, je nach Funktionsumfang des jeweiligen Konduktometers.

**Tab. 12.** Kalibrieren der Leitfähigkeitsmesszellen: im Mittel erhaltene Zellkonstanten. – Berücksichtigt sind hier nur die Kalibrierungen, die zum Auswerten von Leitfähigkeits-Temperatur-Messungen verwendet wurden.

Leitfähigkeitsmesszelle (Hersteller)	TetraCon <sup>®</sup> 325/Pt (WTW)	LTA 01 (WTW)	inLab <sup>®</sup> 710 (Mettler Toledo)
Anzahl der Kalibrierungen	3	2	3
Zellkonstante in cm <sup>-1</sup>			
Mittelwert	0,584	0,131	0,720
Standardabweichung des Einzelwertes	0,060	0,006	0,023
Standardabweichung des Mittelwertes	0,035	0,004	0,013

### Kalibrieren der Temperatursensoren

Der elektrische Widerstand  $R$  von Heißeiterwiderständen hängt gemäß Gl. (22) von der Temperatur  $T$  (in Kelvin) ab:

$$R = R_0 \cdot e^{B \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)}, \quad [37] \quad (22)$$

wobei  $R_0$  der Widerstand bei  $T_0$  und  $B$  eine Materialkonstante ist. Für die verwendeten Temperatursensoren – die in den Leitfähigkeitsmesszellen integrierten und den selbst angefertigten<sup>29)</sup> – beträgt  $R_0 = 30 \text{ k}\Omega$  und  $T_0 = 298,15 \text{ K}$  ( $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Mit steigender Temperatur sinkt der Widerstand  $R$ .

Zum Kalibrieren tauchten die Leitfähigkeitsmesszellen mit integriertem Temperatursensor oder der selbst angefertigte Temperatursensor in ein temperiertes Wasserbad, das stufenweise erwärmt wurde. Auf jeder Temperaturstufe wurde mit den Temperatursensoren sowie einem Quecksilberthermometer die Temperatur im Gleichgewicht gemessen. Verwendet wurden zwei Quecksilberthermometer (Hg-Thermometer mit einem Messbereich von  $0$  bis  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  und einer Skaleneinteilung von  $0,1 \text{ K}$  sowie Hg-Thermometer mit einem Messbereich von  $0$  bis  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  und einer Skaleneinteilung von  $0,2 \text{ K}$ ), von denen angenommen wurde, dass sie die Temperatur richtig anzeigen. Die erfassten Temperaturbereiche begannen jeweils zwischen  $0$

<sup>29)</sup> In der Leitfähigkeitsmesszelle LTA 01 (Fa. WTW) war kein Temperatursensor integriert. Deshalb wurde einer selbst angefertigt: Ein Heißeiterwiderstand (NTC-Widerstand; NTC steht für „negative temperature coefficient“, negativer Temperaturkoeffizient;<sup>[37]</sup> hier: NTC  $30 \text{ k}\Omega$  mit  $R = 30 \text{ k}\Omega$  bei  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) wurde mit Drähten verlötet und in eine am unteren Ende zugeschmolzene, mit Silikonöl (als wärmeübertragendem Medium) gefüllte Pasteurpipette gefädelt. Nach oben hin wurde die Pipette mit einem Epoxidharz verschlossen. Mit der Messzelle LTA 01 und dem beschriebenen Temperatursensor wurden die Leitfähigkeits-Temperatur-Kurven einiger reiner Mikroemulsionen aufgenommen.

und 5 °C und endeten etwa zwischen 70 und 75 °C, der Abstand der Temperaturstufen betrug ca. 1...8 K. Die zugehörigen Kalibriergeraden haben die Gleichung

$$\frac{T_{\text{NTC}}}{^{\circ}\text{C}} = a_1 \cdot \frac{T_{\text{Hg}}}{^{\circ}\text{C}} + a_0. \quad (23)$$

Die Temperatur  $T_{\text{NTC}}$  wurde vom Leitfähigkeitsmessgerät angezeigt,  $T_{\text{Hg}}$  am Quecksilberthermometer abgelesen. Die Regressionsparameter  $a_1$  und  $a_0$  sowie der Korrelationskoeffizient  $r_{xy}$  wurden mit der Methode der kleinsten Quadrate berechnet (vgl. z. B. [38]); die gemittelten Werte von  $a_1$  und  $a_0$  sind in Tab. 13 zusammengestellt. Die Temperatur  $T_{\text{Hg}}$  wurde als tatsächliche Temperatur angesehen und nach allen weiteren Messungen über Gl. (23) aus den Messwerten  $T_{\text{NTC}}$  berechnet.

**Tab. 13.** Kalibrieren der Temperatursensoren: gemittelte Ergebnisse der Regressionsrechnung. – Berücksichtigt sind hier nur die Kalibrierungen, die zum Auswerten von Leitfähigkeits-Temperatur-Messungen verwendet wurden. Beim Berechnen von  $T_{\text{Hg}}$  aus  $T_{\text{NTC}}$  über Gl. (23) wurden allerdings nicht die gemittelten Werte eingesetzt, sondern stets die aus der jeweils vorangegangenen Kalibrierung.

Temperatursensor (Hersteller)	integriert in TetraCon <sup>®</sup> 325/Pt (WTW)	selbst an- gefertigt	integriert in inLab <sup>®</sup> 710 (Mettler Toledo)
Anzahl der Kalibrierungen	3	3	3
Anstieg $a_1$ der Kalibriergeraden			
gewichteter Mittelwert	1,0050	1,0707	0,9728
zugehörige Unsicherheit	0,0005	0,0004	0,0006
Ordinatenachsenabschnitt $a_0$ der Kalibriergeraden			
gewichteter Mittelwert	-0,112	-1,813	0,896
zugehörige Unsicherheit	0,016	0,017	0,025
Korrelationskoeffizient $r_{xy}$			
kleinster erhaltener Wert	0,999946	0,999992	0,999952

## 5.3 Auswerten der Leitfähigkeitsmessdaten

### 5.3.1 Bestimmen der Perkolationstemperaturen

Zum Bestimmen der Perkolationstemperaturen wurden die gemessenen elektrischen Leitfähigkeiten graphisch gegen die Temperatur aufgetragen. Als Perkolationstemperatur wurde die Temperatur angesehen, bei der die Leitfähigkeit zu steigen beginnt.

Um  $T_P$  reproduzierbar zu bestimmen und subjektive Einflüsse bei einer graphischen Auswertung zu minimieren, wurde ein Schwellenwert für die spezifische elektrische Leitfähigkeit festgelegt, dessen Überschreiten die Perkolation anzeigt. Als Schwellenwert wurde  $100 \mu\text{S cm}^{-1}$  gewählt; er liegt im  $\kappa$ - $T$ -Diagramm (vgl. z. B. Abb. 3 auf S. 13 oder Abb. 15 auf S. 37) deutlich oberhalb der Grundlinie, d. h. oberhalb der Leitfähigkeit der W/O-Mikroemulsion, und ist mindestens zwei Größenordnungen größer als die Werte vor der Perkolation ( $\kappa < 1 \mu\text{S cm}^{-1}$ ).

Die Temperatur ließ sich bis auf ein Zehntelgrad genau messen, mitunter wurde jedoch aufgrund des zeitgesteuerten Ablaufs der Messung nicht bei jeder messbaren Temperatur die Leitfähigkeit registriert. Im Bereich des Schwellenwertes für  $\kappa$  wurden deshalb eventuell nicht gemessene Werte durch lineare Interpolation berechnet. Ein Beispiel für diese Vorgehensweise zeigt Tab. 14.

**Tab. 14.** Bestimmen der Perkolationstemperatur  $T_P$ . – Die Werte gehören zu einer Mikroemulsion mit  $m_{AB}/m_{ME} = 0,02$  und wurden unter Bestrahlung aufgenommen.

gemessene Werte		korrigierte Werte <sup>a)</sup>		
$T$ in °C	$\kappa$ in $\mu\text{S cm}^{-1}$	$T$ in °C	$\kappa$ in $\mu\text{S cm}^{-1}$	
36,9	90,6	37,0	90,6	
–	–	37,1 = $T_P$	102,7	← interpolierte Werte
37,1	114,8	37,2	114,8	

<sup>a)</sup> Die gemessenen Temperaturen mussten immer umgerechnet (korrigiert) werden, weil die verwendeten Temperatursensoren nicht die tatsächliche Temperatur erfassten. Eine Korrektur der elektrischen Leitfähigkeiten war nur nach Messungen mit der Messzelle LTA 01 notwendig, weil deren Zellkonstante am Messgerät nicht eingestellt werden konnte. Näheres zur Korrektur der gemessenen Werte im Abschn. 5.2.3 auf S. 73 ff.

### 5.3.2 Unsicherheiten der ermittelten Perkolationstemperaturen

Um die Unsicherheit der ermittelten Perkolationstemperaturen abzuschätzen, wurden die Leitfähigkeits-Temperatur-Kurven der meisten Proben mehrmals aufgenommen. Aus den einzelnen Werten für  $T_P$  wurden gemäß den Gln. (24) bis (26) der Mittelwert  $\bar{x}$ , die Standardabweichung des Einzelwertes<sup>30)</sup>  $s_x$  und die Standardabweichung des Mittelwertes  $s_{\bar{x}}$  berechnet.<sup>[38]</sup>

<sup>30)</sup> In der Literatur, z. B. in [38], wird  $s_x$  meist Standardabweichung der Einzelmessung genannt. Da die meisten Größen in dieser Arbeit, für die  $s_x$ -Werte angegeben sind, nicht direkt gemessen wurden, wird  $s_x$  hier als Standardabweichung des Einzelwertes bezeichnet.

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (24)$$

$$s_x = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (25)$$

$$s_{\bar{x}} = \frac{s_x}{\sqrt{n}} \quad (26)$$

Hierbei sind die Größen  $x_i$  die Perkolationstemperaturen der einzelnen Bestimmungen,  $n$  ist die Anzahl der Bestimmungen, d. h. die Anzahl der Leitfähigkeits-Temperatur-Messungen. Berechnet wurden die drei Größen in den Gln. (24) bis (26) jeweils nur für diejenigen  $T_P$ -Bestimmungen mit gleichen Parametern (eingesetztes AOT, Messzelle, Probengefäß und Temperierung, ähnliche Aufwärmgeschwindigkeit, Art und Konzentration des Solubilisates, Messung im Dunkeln oder unter Bestrahlung).

Als Unsicherheit der Perkolationstemperaturen wurde die größte berechnete Standardabweichung angesehen. Im Falle mehrfach ermittelter Perkolationstemperaturen, also für die meisten  $T_P$ -Werte, war dies die größte Standardabweichung des Mittelwertes, bei nur einmal ermittelten Perkolationstemperaturen die größte Standardabweichung des Einzelwertes. Die Standardabweichungen wurden entsprechend den Gln. (27) und (28) quadratisch addiert,<sup>[38]</sup> um die Unsicherheiten  $\delta T_P$ <sup>31)</sup> der Perkolationstemperaturdifferenzen  $\Delta T_P$  zu erhalten:

$$\delta T_{P,S} = \sqrt{s_{\bar{x}}^2(\text{ME mit S}) + s_{\bar{x}}^2(\text{reine ME})} \quad (27)$$

für  $\Delta T_P = T_P(\text{ME mit S}) - T_P(\text{reine ME})$  und

$$\delta T_{P,B} = \sqrt{s_{\bar{x}}^2(\text{unter Bestrahlung}) + s_{\bar{x}}^2(\text{im Dunkeln})} \quad (28)$$

für  $\Delta T_P = T_P(\text{unter Bestrahlung}) - T_P(\text{im Dunkeln})$ . Die Indizes S und B stehen für den untersuchten Einfluss auf  $T_P$ : „Mikroemulsion mit Solubilisat“ bzw. „Mikroemulsion mit Solubilisat unter Bestrahlung“. Einen Überblick über die Unsicherheiten von  $T_P$  gibt Tab. 15.

<sup>31)</sup> Die Unsicherheit einer Größe  $x$  wird üblicherweise als  $\Delta x$  bezeichnet. Im Falle von  $x = T_P$  steht  $\Delta T_P$  jedoch in dieser Arbeit für die Differenz zweier Perkolationstemperaturen. Deshalb wird hier, um mit dem Symbol  $\Delta$  nicht Differenzen *und* Unsicherheiten zu bezeichnen, für die Unsicherheit von Perkolationstemperaturen und von Perkolationstemperaturdifferenzen das Symbol  $\delta T_P$  verwendet (angelehnt an die Schreibweise  $\delta x$  für Unsicherheiten in [38]).

**Tab. 15.** Größte Standardabweichungen der Perkolations Temperaturen und daraus berechnete Unsicherheiten der Perkolations Temperaturdifferenzen. – Die Unsicherheit  $\delta T_{P,S}$  gehört zu  $\Delta T_P = T_P(\text{ME mit S}) - T_P(\text{reine ME})$ ,  $\delta T_{P,B}$  zu  $\Delta T_P = T_P(\text{unter Bestrahlung}) - T_P(\text{im Dunkeln})$ .

berechnete Größen		reine Mikroemulsion	Mikroemulsion mit Solubilisat	
			Azobenzen	AB15K5
Standardabweichung				
des Einzelwertes	$s_x$ in K	1,0	1,0	1,3
des Mittelwertes	$s_{\bar{x}}$ in K	0,4	0,4	0,4
Anzahl der Messungen	$n$	5	6	9
Unsicherheit von $\Delta T_P$	$\delta T_{P,S}$ in K	–	0,6	0,6
	$\delta T_{P,B}$ in K	–	0,6 oder 1,1 <sup>a)</sup>	0,6

<sup>a)</sup> Der zweite Wert,  $\delta T_{P,B} = 1,1$  K, wurde als Unsicherheit angenommen, wenn die Perkolations Temperatur unter Bestrahlung nur einmal – statt mehrmals – ermittelt wurde. In diesem Fall wurde in Gl. (28) für die Standardabweichung von  $T_P$  unter Bestrahlung  $s_x$  statt  $s_{\bar{x}}$  eingesetzt.

Gewichtete Mittelwerte  $\bar{x}_g$  wurden nach Gl. (29) berechnet:

$$\bar{x}_g = \frac{\sum_{i=1}^n w_i \cdot \bar{x}_i}{\sum_{i=1}^n w_i}, \quad [38] \quad (29)$$

wobei  $\bar{x}_i$  die einzelnen Mittelwerte und  $n$  deren Anzahl sind und die Gewichte  $w_i$  aus den Unsicherheiten  $s_i$  dieser Mittelwerte berechnet wurden:

$$w_i = \frac{1}{s_i^2}. \quad (30)$$

Für  $s_i$  wurden je nach Art der gemittelten Größen  $\bar{x}_i$  Standardabweichungen des Mittelwertes oder des Einzelwertes oder (quadratisch) addierte Standardabweichungen (z. B. gemäß Gl. (28)) eingesetzt.

Die zu den gewichteten Mittelwerten gehörenden Unsicherheiten  $s_g$  wurden nach

$$s_g = \frac{1}{\sqrt{\sum_{i=1}^n w_i}} = \frac{1}{\sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{1}{s_i^2}}} \quad (31)$$

aus den einzelnen Unsicherheiten  $s_i$  berechnet.<sup>[38]</sup>

### 5.3.3 Zeit zum Ein- und Ausschalten der elektrischen Leitfähigkeit

Die Zeit, die benötigt wird, um die elektrische Leitfähigkeit der Mikroemulsion durch Ein- und Ausschalten des Bestrahlungslichtes ein- bzw. auszuschalten, wurde aus den Bestrahlungsexperimenten bei fest eingestellter Temperatur wie folgt ermittelt:

Der Beginn des Einschaltvorgangs der Leitfähigkeit wurde auf die Zeit festgelegt, bei der die erste Ableitung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit nach der Zeit,  $(\partial\kappa/\partial t)$ , berechnet als zentraler Differenzenquotient, d. h.

$$\left(\frac{\partial\kappa}{\partial t}\right) \approx \frac{\Delta\kappa}{\Delta t} = \frac{\kappa_{i+1} - \kappa_{i-1}}{t_{i+1} - t_{i-1}}, \quad (32)$$

das erste Mal nach Bestrahlungsbeginn einen Wert größer als  $1 \mu\text{S cm}^{-1} \text{ min}^{-1}$  annimmt. Vor Bestrahlungsbeginn lagen diese Werte zwischen 0 und  $1 \mu\text{S cm}^{-1} \text{ min}^{-1}$ . Als das Ende des Einschaltvorgangs wurde derjenige Zeitpunkt angesehen, zu dem die Leitfähigkeit in der Nähe des jeweiligen Leitfähigkeitsmaximums liegt (vgl. Abb. 14 auf S. 34) und bei dem ihre erste Ableitung nach der Zeit erstmalig negative Werte annimmt.

Der Beginn des Ausschaltvorgangs wurde auf diejenige Zeit gesetzt, bei der sich für die Ableitung  $(\partial\kappa/\partial t)$  erstmals nach Bestrahlungsende ein negativer Wert kleiner als  $-100 \mu\text{S cm}^{-1} \text{ min}^{-1}$  ergibt. Als das Ende des Ausschaltvorgangs wurde diejenige Zeit festgelegt, bei der die Leitfähigkeit  $\kappa$  wieder einen Wert kleiner als  $1 \mu\text{S cm}^{-1}$  erreicht.

Die beschriebenen Kennwerte für Beginn und Ende der Ein- und Ausschaltvorgänge wurden aus den Messdaten heraus – nicht aus einer allgemeingültigen mathematisch-analytischen Betrachtung der aufgenommenen Leitfähigkeits-Zeit-Kurven – festgelegt, um subjektive Einflüsse bei einer graphischen Auswertung zu minimieren und um die Ein- und Ausschaltzeit für jeden Bestrahlungs-/Schaltzyklus auf die gleiche Weise bestimmen zu können.

## 5.4 Verteilung der Solubilisate auf die Lösungsmittel Isooctan und Wasser

### 5.4.1 Lösungsverhalten der Solubilisate und Verteilungsexperimente

Das Lösungsverhalten der Solubilisate Azobenzen und Azobenzen-15-Krone-5 wurde untersucht, um einen Erklärungsansatz für ihren Einfluss auf die Perkolationstemperatur der AOT-Isooctan-Wasser-Mikroemulsion zu finden. Dafür wurden jeweils qualitative und quantitative Untersuchungen durchgeführt.



Im qualitativen Teil der Untersuchungen sollte herausgefunden werden, ob sich die Solubilisate in den zwei reinen Lösungsmitteln – Isooctan und Wasser – und in der Mikroemulsion lösen. Dazu wurde eine kleine Spatelspitze des Feststoffes in wenige Milliliter des Lösungsmittels gegeben und die Mischung geschüttelt sowie ggf. wenige Minuten im Ultraschallbad behandelt. Anschließend wurde visuell beobachtet, ob und wie gut sich der Feststoff im Lösungsmittel löst. Falls sich das Solubilisat löste, wurden – ggf. nach Verdünnen mit dem jeweiligen Lösungsmittel – die UV-Vis-Absorptionsspektren der Lösungen aufgenommen.

Im quantitativen Teil wurde die Verteilung der Solubilisate auf die Lösungsmittel Isooctan und Wasser untersucht (Verteilungsexperimente).<sup>32)</sup> Dazu wurde das jeweilige Solubilisat in dem Lösungsmittel gelöst, in dem es besser löslich ist: Im Falle von Azobenzolen war das Isooctan, bei AB15K5 bidestilliertes Wasser. Das Massenverhältnis  $m_S/m_{Lsm.}$  wurde so klein gewählt, dass das UV-Vis-Absorptionsspektrum später ohne vorheriges Verdünnen aufgenommen werden konnte ( $m_{AB}/m_{Isooctan} = 0,00009$ ;  $m_{AB15K5}/m_{Wasser} = 0,000008$ ). Zu der Lösung wurde anschließend das jeweils andere Lösungsmittel gegeben, so dass  $m_{Isooctan}/m_{Wasser} = 2,5 : 2$ , also wie in der Mikroemulsion, betrug. Nach 10...15-minütigem intensiven Schütteln der Mischung wurde absorptionsphotometrisch ermittelt, wie viel Solubilisat in demjenigen Lösungsmittel zurückblieb, in dem es vor dem Schütteln gelöst worden war.

Für die absorptionsphotometrische Bestimmung musste das verwendete Spektrometer zuvor kalibriert werden, um aus der gemessenen Absorption der nach dem Schütteln entnommenen Probe deren Gehalt an Solubilisat zu berechnen. Dafür wurden die Absorptionsspektren von jeweils fünf Lösungen bekannten Solubilisatgehaltes aufgenommen, wobei die oben angegebenen Massenverhältnisse vor der Zugabe des anderen Lösungsmittels jeweils etwa dem zweitgrößten Massenverhältnis  $m_S/m_{Lsm.}$  beim Kalibrieren entsprachen.

---

<sup>32)</sup> Ideengeber für die Verteilungsexperimente war Herr Professor Dr. R. Strey, z. Zt. Lehrstuhlinhaber im Bereich Physikalische Chemie der Universität zu Köln, der sich im April 2006 als eingeladener Referent eines Fachvortrags an der TU Dresden aufhielt. Zum Untersuchen der quantitativen Verteilung der Solubilisate auf die Lösungsmittel der Mikroemulsion, auch im Hinblick auf einen Erklärungsansatz für ihren Einfluss auf die Perkolationstemperatur, regte er mich während einer fachlichen Diskussion an.

## 5.4.2 Auswerten der Verteilungsexperimente

### Verteilung der Solubilisate auf die Lösungsmittel

Wie sich die Solubilisate auf die Lösungsmittel Isooctan und Wasser verteilen, wurde aus den Absorptionsspektren, die nach dem Schütteln einer solubilisathaltigen Isooctan-Wasser-, „Mischung“ von der solubilisatreichen Phase aufgenommen wurden, mit Hilfe der Kalibrierdaten ermittelt.

Aus den Kalibrierdaten, die als Wertepaare  $(m_S/m_{Lsm.}, A_{max}) = (x_i, y_i)$  vorlagen, wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate (vgl. z. B. [38]) eine Kalibriergerade berechnet, die den Zusammenhang zwischen der Absorption am Absorptionsmaximum und dem Gehalt an Solubilisat in der Lösung beschreibt:

$$A_{max} = f(m_S/m_{Lsm.}) = b_1 \cdot x + b_0. \quad (33)$$

Umgestellt nach dem Massenverhältnis  $m_S/m_{Lsm.} = x$ ,

$$\frac{m_S}{m_{Lsm.}} = x = \frac{A_{max} - b_0}{b_1}, \quad (34)$$

ist der Gehalt an Solubilisat zugänglich, der beim Schütteln in der Phase verblieb, in der es vor dem Schütteln gelöst worden war (d. h. in der Raffinatphase). Der Quotient aus dem nach Gl. (34) berechneten Massenverhältnis und dem Massenverhältnis vor dem Schütteln (s. Abschn. 5.4.1),

$$\frac{m_S}{m_{Lsm.}} \bigg/ \frac{m_{S,0}}{m_{Lsm.}} = \frac{m_{S/Lsm.}}{m_{Lsm.}} \bigg/ \frac{m_{S,0}}{m_{Lsm.}} = w_{S/Lsm.} = \frac{m_S}{m_{S,0}} = \frac{m_{S/Lsm.}}{m_{S/Lsm.,0}}, \quad (35)$$

gibt an, welcher Massenanteil  $w_{S/Lsm.}$  des Solubilisates in der Raffinatphase verblieben ist: 99 % des vor dem Schütteln in Isooctan gelösten Azobenzen blieben in der Isooctanphase, d. h. in der Ölphase, zurück, 97 % des in Wasser gelösten Azobenzen-15-Krone-5 verblieben in der Wasserphase.

---

<sup>33</sup> Der funktionelle Zusammenhang für die Kalibriergerade beruht auf dem LAMBERT-BEERSchen Gesetz (vgl. Gl. (48) auf S. 87), wobei hier jedoch mit  $m_S/m_{Lsm.}$  eine andere Gehaltsgröße als die Stoffmengenkonzentration  $c$  verwendet und die Gleichung um einen konzentrationsunabhängigen Term erweitert wurde.

### Berechnen der Verteilungskoeffizienten

Aus den nach Gl. (34) berechneten Massenverhältnissen von Azobenzen und AB15K5 wurde jeweils der Isooctan-Wasser-Verteilungskoeffizient  $K_S$  beider Solubilisate bei Raumtemperatur berechnet. Dafür wurden im NERNSTschen Verteilungssatz<sup>[24]</sup>

$$K_S = \frac{c_{S/O}}{c_{S/W}} \quad (36)$$

die Stoffmengenkonzentrationen  $c$  des Solubilisates (Index S) in den Lösungsmitteln Isooctan (Index O für Öl) und Wasser (Index W) entsprechend Gl. (37) durch die Massenverhältnisse  $m_S/m_{Lsm.}$  ausgedrückt (vgl. auch Gl. (4) auf S. 63):

$$c_{S/Lsm.} = \frac{n_S}{V_{Lsg.}} = \frac{m_S}{M_S \cdot V_{Lsg.}} \approx \frac{m_S}{M_S \cdot V_{Lsm.}} = \frac{m_{S/Lsm.} \cdot \rho_{Lsm.}}{M_S \cdot m_{Lsm.}} = \frac{m_{S/Lsm.}}{m_{Lsm.}} \cdot \frac{\rho_{Lsm.}}{M_S} \quad (37)$$

Damit folgt für den Verteilungskoeffizienten

$$K_S = \frac{\frac{m_{S/O}}{m_O} \cdot \rho_O}{\frac{m_{S/W}}{m_W} \cdot \rho_W} \quad (38)$$

Da die beiden Solubilisate vor dem Ausschütteln in unterschiedlichen Lösungsmitteln gelöst worden waren – Azobenzen in Isooctan, AB15K5 in Wasser –, werden im Folgenden beide Verteilungsexperimente getrennt betrachtet:

$$K_{AB} = \frac{\frac{m_{AB/O}}{m_O} \cdot \rho_O}{\frac{m_{AB/W}}{m_W} \cdot \rho_W} = \frac{\frac{m_{AB/O}}{m_O}}{\frac{m_{AB/O,0} - m_{AB/O}}{m_W}} \cdot \frac{\rho_O}{\rho_W} = \frac{\frac{m_{AB/O}}{m_O}}{\left( \frac{m_{AB/O,0}}{m_O} - \frac{m_{AB/O}}{m_O} \right) \cdot \frac{m_O}{m_W}} \cdot \frac{\rho_O}{\rho_W}, \quad (39)$$

$$K_{AB15K5} = \frac{\frac{m_{AB15K5/W,0} - m_{AB15K5/W}}{m_O}}{\frac{m_{AB15K5/W}}{m_W}} \cdot \frac{\rho_O}{\rho_W} = \frac{\left( \frac{m_{AB15K5/W,0}}{m_W} - \frac{m_{AB15K5/W}}{m_W} \right) \cdot \frac{m_W}{m_O}}{\frac{m_{AB15K5/W}}{m_W}} \cdot \frac{\rho_O}{\rho_W} \quad (40)$$

Mit Gl. (35) vereinfachen sich die Gln. (39) und (40) zu

$$K_{AB} = \frac{w_{AB/O}}{(1 - w_{AB/O})} \cdot \frac{m_W}{m_O} \cdot \frac{\rho_O}{\rho_W} \quad \text{und} \quad (41)$$

$$K_{AB15K5} = \frac{(1 - w_{AB15K5/W})}{w_{AB15K5/W}} \cdot \frac{m_W}{m_O} \cdot \frac{\rho_O}{\rho_W} \quad (42)$$

Für den Isooctan-Wasser-Verteilungskoeffizienten von Azobenzol ergab sich damit 55, für den von Azobenzol-15-Krone-5 0,017. Um diese beiden Werte zu berechnen, wurden entsprechend den Gln. (39) und (40) oder (41) und (42) mehrere Größen benötigt. Diese wurden jedoch meist nicht direkt gemessen, sondern z. T. aus den Einwaagen und Verdünnungsschritten oder aus den Absorptionen der Raffinatphasen berechnet. Die vier Gleichungen enthalten also indirekt weitere Größen, so dass es aufwendig ist, die Fortpflanzung der einzelnen Unsicherheiten auf die Verteilungskoeffizienten unter Berücksichtigung aller gemessener Größen abzuschätzen. Aus diesem Grund wurden die Unsicherheiten von  $K_{AB}$  und  $K_{AB15K5}$  auf vereinfachte Weise geschätzt.

### Unsicherheiten der Verteilungskoeffizienten

Die Verteilungsexperimente wurden mehrmals durchgeführt, wobei sich leicht voneinander abweichende Werte für  $w_{S/Lsm.}$  ergaben. Diese Abweichungen betragen etwa  $\Delta w_{AB/O} = 0,005$  und  $\Delta w_{AB15K5/W} = 0,02$  und wurden als Unsicherheiten der ermittelten  $w_{S/Lsm.}$  betrachtet. Mit ihrer Hilfe und ausgehend von den Gl. (41) und (42) wurden die relativen Unsicherheiten der Verteilungskoeffizienten geschätzt, indem die relativen Unsicherheiten der Größen, von denen  $K_{AB}$  und  $K_{AB15K5}$  abhängen, gewöhnlich oder quadratisch addiert wurden:

$$\frac{\Delta K_{AB}}{K_{AB}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta w_{AB/O}}{w_{AB/O}} + \frac{\Delta w_{AB/O}}{(1-w_{AB/O})}\right)^2 + \left(\frac{\Delta m_W}{m_W} + \frac{\Delta m_O}{m_O}\right)^2} \quad \text{und} \quad (43)$$

$$\frac{\Delta K_{AB15K5}}{K_{AB15K5}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta w_{AB15K5/W}}{(1-w_{AB15K5/W})} + \frac{\Delta w_{AB15K5/W}}{w_{AB15K5/W}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta m_W}{m_W} + \frac{\Delta m_O}{m_O}\right)^2}. \quad (44)$$

Die relativen Unsicherheiten der Größen wurden quadratisch addiert, wenn die betreffenden Größen unabhängig voneinander ermittelt wurden und nur zufälligen Abweichungen unterliegen, oder gewöhnlich addiert, wenn die Unsicherheiten voneinander abhängen,<sup>[38]</sup> z. B. weil im Falle der Massen dieselbe Waage verwendet wurde. Die Dichten der Lösungsmittel wurden als fehlerfrei angesehen. Die Unsicherheiten, die in die Gln. (43) und (44) eingesetzt wurden, enthält Tab. 16.

**Tab. 16.** Unsicherheiten der Einzelgrößen, mit denen die Verteilungskoeffizienten  $K_{AB}$  und  $K_{AB15K5}$  berechnet wurden, und ihre Herkunft. – Angegeben sind nur die Unsicherheiten der Größen, die benötigt wurden, um die Unsicherheiten von  $K_{AB}$  und  $K_{AB15K5}$  auf vereinfachte Weise zu schätzen.

Größe	Wert der Größe	Wert der Unsicherheit	Quelle der Fehlerangabe
$w_{AB/O}$	0,99	$ \Delta w_{AB/O}  \leq 0,005$	größte Abweichung der ermittelten Werte $w_{AB/O}$ vom Mittelwert
$w_{AB15K5/W}$	0,97	$ \Delta w_{AB15K5/W}  \leq 0,02$	größte Abweichung der ermittelten Werte $w_{AB15K5/W}$ vom Mittelwert
$m_O$	2,5 g	$ \Delta m  \leq 0,03$ g	Herstellerangabe zur verwendeten Waage (Modell BL 1500 S, Fa. Sartorius)
$m_W$	2,0 g		

## 5.5 Aktinometrie

### 5.5.1 Experimenteller Teil der aktinometrischen Bestimmung

#### Arbeitsvorschrift für die aktinometrische Lichtstrombestimmung

Die aktinometrische Lichtstrombestimmung wurde nach der in [39] angegebenen Arbeitsvorschrift durchgeführt. Dafür mussten zunächst die benötigten Lösungen hergestellt werden, bevor die Aktinometerlösung bestrahlt und die photolytisch gebildeten Eisen(II)-ionen nachgewiesen werden konnten. Da die Aktinometersubstanz, Kaliumeisen(III)-oxalat-Trihydrat, bis weit in den sichtbaren Wellenlängenbereich Licht absorbiert und sich dann umwandelt, mussten alle Operationen im Dunkeln, d. h. unter (weitgehendem) Lichtausschluss, durchgeführt werden. Deshalb wurden die Gefäße, die die Aktinometerlösung enthielten, mit Aluminiumfolie umhüllt.

#### Herstellen der benötigten Lösungen

Die Aktinometerlösung, eine wässrige Lösung von Kaliumeisen(III)-oxalat-Trihydrat  $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3 H_2O$ , wurde hergestellt, indem 0,2985 g (0,60 mmol) Kaliumeisen(III)-oxalat-Trihydrat in einen 100-ml-Maßkolben eingewogen wurden. Anschließend wurden ca. 50 ml bidestilliertes Wasser zugegeben, um den Feststoff zu lösen, 10 ml einer 0,1 N Schwefelsäure zugesetzt und mit bidestilliertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt.

Für den Nachweis der gebildeten Eisen(II)-ionen wurden eine 0,1%ige wässrige Lösung von 1,10-Phenanthrolin und eine Essigsäure-Natriumacetat-Pufferlösung benötigt. Zuerst genannte wurde hergestellt, indem 0,1028 g (0,57 mmol) 1,10-Phenanthrolin in destilliertem Wasser gelöst wurden und die Lösung mit destilliertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt wurde, für zu-

letzt genannte wurden 60 ml einer 1 N Natriumacetatlösung und 36 ml 1 N Schwefelsäure gemischt und auf 100 ml mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Einige der genannten Lösungen wurden von der aktinometrischen Bestimmung, die Frau Dr. X. Yu durchgeführt hatte, übernommen.

Die wässrige Filterlösung enthielt Azobenzen, das aufgrund seiner geringen Löslichkeit in Wasser in SDS-Mizellen solubilisiert wurde. Die mizellare SDS-Lösung wurde durch Einwiegen von 0,51 g Natriumdodecylsulfat (SDS) und 153,76 g bidestilliertem Wasser hergestellt, darin wurden 0,10 g (0,55 mmol) *trans*-Azobenzen solubilisiert (nach beiden Einwaageschritten wurde die Lösung jeweils 3 min im Ultraschallbad behandelt).

### Bestrahlen der Aktinometerlösung

Zum Bestrahlen der Aktinometerlösung wurde die Apparatur in Abb. 19 (s. S. 72 im Abschn. 5.2.3, jedoch ohne Leitfähigkeitsmesszelle) verwendet. Dabei wurden zwei voneinander unabhängige Experimente mit unterschiedlicher Filterlösung im Lichtweg durchgeführt: Die Filterlösung war in einem Fall Leitungswasser (vgl. 2 in Abb. 19), im anderen Fall die azobenzenhaltige mizellare SDS-Lösung.<sup>34)</sup>

In beiden Experimenten wurden 20 ml Aktinometerlösung in das Bestrahlungsgefäß gegeben und dreimal 5 s lang bestrahlt. Nach jeder Bestrahlung wurden 40 µl Aktinometerlösung entnommen und in Küvetten der Schichtdicke 0,200 cm gegeben, in denen je 100 µl Phenanthrolinlösung und 20 µl Pufferlösung vorgelegt worden waren. Mit je 440 µl bidestilliertem Wasser wurden die Lösungen in den Küvetten auf 600 µl aufgefüllt. Nachdem die verdünnten Lösungen 1 h im Dunkeln standen, konnten darin die entstandenen Eisen(II)-ionen nachgewiesen werden.

### Nachweis der gebildeten Eisen(II)-ionen

Die infolge der Bestrahlung entstandenen Eisen(II)-ionen wurden photometrisch als Eisen(II)-Phenanthrolin-Komplex (Ferroin) nachgewiesen. Dazu wurden nach einstündigem Stehen im Dunkeln die UV-Vis-Absorptionsspektren der drei Lösungen in den Küvetten aufgenommen (zur Absorptionsspektroskopie, s. Abschn. 5.2.1). Referenz war eine unbelichtete Vergleichslösung, die genauso wie die nach den Bestrahlungen entnommenen Proben behandelt worden

---

<sup>34</sup> Der Zweck der zweimaligen aktinometrischen Bestimmung mit verschiedenen Filterlösungen im Lichtweg wird im Abschn. 5.5.2 auf S. 88 genannt und erklärt.

war (40 µl unbelichtete Aktinometerlösung in 100 µl Phenanthrolinlösung und 20 µl Pufferlösung, aufgefüllt mit 440 µl bidestilliertem Wasser). Zum Auswerten wurde die Absorption bei 510 nm verwendet.

## 5.5.2 Auswerten der aktinometrischen Bestimmung

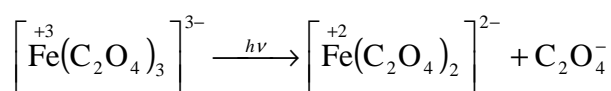
### Ziel der aktinometrischen Lichtstrombestimmung

Mit der aktinometrischen Lichtstrombestimmung sollte die Anzahl der Quanten ermittelt werden, die zum Einschalten der elektrischen Leitfähigkeit der Mikroemulsion – also zum Erzeugen einer ausreichend großen Menge an *cis*-Azobenzen – benötigt wird. Dafür musste zunächst aus den gemessenen Absorptionen (vgl. Abschn. 5.5.1) die Stoffmenge der entstandenen Eisen(II)-ionen und daraus die Anzahl der pro Zeiteinheit in das verwendete Bestrahlungsgefäß eingestrahlt und von Azobenzen absorbierten Lichtquanten berechnet und anschließend mit der mittleren Schaltzeit multipliziert werden.

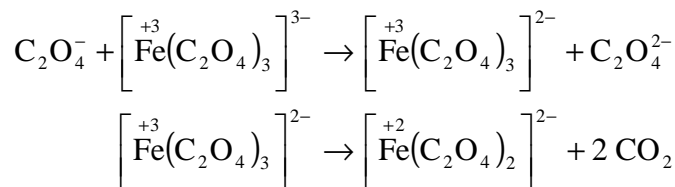
### Stoffmenge der entstandenen Eisen(II)-ionen

Um die Stoffmenge der entstandenen Eisen(II)-ionen zu erhalten, wurden zunächst die ablaufenden Reaktionen betrachtet: Beim Bestrahlen des Kaliumeisen(III)-oxalat-Aktinometers nach PARKER und HATCHARD wird das Trioxalatoferrat(III)-ion in einer Photoreaktion reduziert und setzt sich in zwei Folgereaktionen zum Dioxalatoferrat(II)-ion um:<sup>[39]</sup>

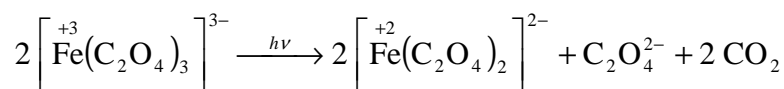
- Photoreaktion:



- Folgereaktionen:



- Gesamtreaktion:



Pro absorbiertem und wirksamem Lichtquant entstehen zwei Dioxalatoferrat(II)-ionen, so dass die Quantenausbeute der Gesamtreaktion theoretisch zwei betragen kann. Die tatsächli-

che Quantenausbeute ist jedoch kleiner als zwei und hängt von der Wellenlänge des Bestrahlungslichtes ab (s. Übersicht in Tab. 7.11 in [39] auf S. 433). Die Quantenausbeute der Bildung von komplexierten Eisen(II)-ionen,  $Q_{\text{Fe-II}}$ , ist definiert als

$$Q_{\text{Fe-II}} = \frac{N_{\text{Fe-II}}}{N_{\text{Q,a}}}, \quad [35] \quad (45)$$

wobei  $N_{\text{Fe-II}}$  die Anzahl der entstandenen komplexierten Eisen(II)-ionen (Teilchenzahl) und  $N_{\text{Q,a}}$  die Anzahl der absorbierten Lichtquanten ist. Die zuerst genannte Größe kann durch

$$N_{\text{Fe-II}} = n_{\text{Fe-II}} \cdot N_{\text{A}} \quad (46)$$

ausgedrückt werden, wofür die Stoffmenge  $n_{\text{Fe-II}}$  und die AVOGADRO-Konstante  $N_{\text{A}}$  benötigt werden.

Die Stoffmenge der entstandenen Eisen(II)-ionen kann aus

$$n_{\text{Fe-II}} = c_{\text{Fe-II}} \cdot V_1, \quad (47)$$

wobei  $V_1$  das Volumen der Aktinometerlösung im Bestrahlungsgefäß ist ( $V_1 = 20 \text{ ml}$ ), und dem LAMBERT-BEERSchen-Gesetz

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (48)$$

berechnet werden. Dabei ist  $A$  die gemessene Absorption,  $\varepsilon$  der wellenlängenabhängige molare Absorptionskoeffizient und  $d$  die Schichtdicke der Lösung, also der Küvette.<sup>[40]</sup> Die Stoffmengenkonzentration  $c$  in der Küvette ist allerdings nicht identisch mit der Konzentration im Bestrahlungsgefäß,  $c_{\text{Fe-II}}$ , weil die für die UV-Vis-Absorptionsspektroskopie entnommene Aktinometerlösung verdünnt wurde. Der Umrechnungsfaktor berücksichtigt das entnommene Volumen ( $V_2 = 40 \mu\text{l}$ ) und das Gesamtvolumen in der Küvette ( $V_3 = 600 \mu\text{l}$ ), so dass sich für die Stoffmenge der entstandenen Eisen(II)-ionen

$$n_{\text{Fe-II}} = c \cdot \frac{V_3}{V_2} \cdot V_1 = \frac{A}{\varepsilon \cdot d} \cdot \frac{V_1 \cdot V_3}{V_2} \quad (49)$$

ergibt.

Die gemessenen Absorptionen  $A$  und damit die Stoffmenge der entstandenen Eisen(II)-ionen sollten der Bestrahlungszeit proportional sein<sup>[39]</sup> – für beide durchgeführten aktinometrischen Bestimmungen: für die mit Leitungswasser (Absorptionen  $A_1$ , Stoffmengen  $n_{\text{Fe-II},1}$ ) und für die mit der azobenzehaltigen mizellaren SDS-Lösung ( $A_2$ ,  $n_{\text{Fe-II},2}$ ) als Filterlösung im Lichtweg (vgl. Abschn. 5.5.1 und 2 in Abb. 19 auf S. 72). Dies traf für die ersten beiden Bestrahlungszeiten, 5 s und 10 s, zu, nach 15 s Bestrahlung jedoch nicht mehr. Nach allen drei Bestrah-



lungszeiten waren die Werte für  $A_1$  und  $n_{\text{Fe-II},1}$  jeweils größer als die entsprechenden für  $A_2$  bzw.  $n_{\text{Fe-II},2}$ .

Dass nach der Bestrahlung durch einen Azobenzfilter weniger Eisen(II)-ionen entstanden als nach der Bestrahlung durch einen Leitungswasserfilter, war zu erwarten und zugleich beabsichtigt: Im Hinblick auf das Schalten der elektrischen Leitfähigkeit einer Mikroemulsion durch Photoisomerisierung von Azobenz interessiert nicht, wie viele Lichtquanten die Aktinometerlösung absorbiert, sondern wie viele Lichtquanten *trans*-Azobenz absorbiert. Da die zuletzt genannte Größe nicht direkt bestimmt werden konnte, musste dies indirekt geschehen: Die Stoffmenge an Eisen(II)-ionen, die nicht entstanden ist,

$$n_{\text{Fe-II},1} - n_{\text{Fe-II},2} = n_{\text{Fe-II},3}, \quad (50)$$

weil der Azobenzfilter die dafür benötigten Lichtquanten absorbiert hatte und diese deshalb nicht in die Aktinometerlösung eingestrahlt wurden, steht entsprechend Gl. (45) und (46) mit der Anzahl der absorbierten Quanten in Beziehung:

$$N_{\text{Q,a}} = \frac{N_{\text{Fe-II}}}{Q_{\text{Fe-II}}} = \frac{n_{\text{Fe-II}} \cdot N_{\text{A}}}{Q_{\text{Fe-II}}} \quad \text{mit } n_{\text{Fe-II}} = n_{\text{Fe-II},3}. \quad (51)$$

Absorbiert wurden diese Quanten jedoch nicht von der Aktinometerlösung, wie in Gl. (45) beim Einführen der Größe  $N_{\text{Q,a}}$  angenommen und im Falle der Stoffmengen  $n_{\text{Fe-II},1}$  und  $n_{\text{Fe-II},2}$  tatsächlich zutreffend, sondern von Azobenz in der Filterlösung. Wie viele Quanten von *trans*-Azobenz (in der Filterlösung) absorbiert wurden, also nicht in das Bestrahlungsgefäß gelangten und dort zu den Reaktionen des Aktinometers beitragen konnten, wurde entsprechend Gl. (51) aus der nicht entstandenen Stoffmenge (s. Gl. (50)) berechnet.

Die Überlegung zur nicht entstandenen Stoffmenge kann nur dann gelten, wenn Azobenz in der Filterlösung bei der aktinometrischen Bestimmung und Azobenz in der Mikroemulsion im Bestrahlungsgefäß beim Schalten der elektrischen Leitfähigkeit möglichst den gleichen Anteil des Lichts aus der Quecksilberdampf-Xenon-Hochdrucklampe absorbieren. Erfüllt ist dies, wenn beide Lösungen das einfallende Licht im interessierenden Wellenlängenbereich, d. h. im Bereich des langwelligen Absorptionsmaximums von *trans*-Azobenz, vollständig absorbieren. Von der Filterlösung kann Totalabsorption angenommen werden, weil sie in einer Küvette mit  $d = 0,2$  cm weniger als 20 % des Lichts durchlässt und das hochgerechnet auf 2 cm Schichtdicke der Filterlösung im Becherglas einer Transmission von praktisch  $T = 0$  entspricht. Die Mikroemulsion im Bestrahlungsgefäß sollte das einfallende Licht ebenfalls vollständig absorbieren, weil auch hier die Transmission im Bestrahlungsgefäß praktisch null beträgt, wie ein Hochrechnen der Absorption am Maximum von  $m_{\text{AB}}/m_{\text{ME}} = 0,000065$  auf

$m_{AB}/m_{ME} = 0,002$  und von  $d = 0,2$  cm (Küvettdicke) auf min. 2 cm Füllhöhe im Bestrahlungsgefäß zeigt (vgl. Absorptionsspektrum in Abb. 12 auf S. 30).

Gemäß obiger Überlegung wurde somit in Gl. (49) für die Absorption  $A$  die Differenz

$$A_1 - A_2 = A_3 \quad (52)$$

eingesetzt, so dass sich aus Gl. (51) für die Anzahl der absorbierten Quanten

$$N_{Q,a} = \frac{n_{Fe-II} \cdot N_A}{Q_{Fe-II}} = \frac{A_1 - A_2}{\varepsilon \cdot d} \cdot \frac{V_1 \cdot V_3}{V_2} \cdot \frac{N_A}{Q_{Fe-II}} = \frac{A_3}{\varepsilon \cdot d} \cdot \frac{V_1 \cdot V_3}{V_2} \cdot \frac{N_A}{Q_{Fe-II}} \quad (53)$$

ergibt. Diese Größe wurde zur Anzahl der eingestrahlenen Quanten ins Verhältnis gesetzt.

### Anzahl der eingestrahlenen Lichtquanten

Das Verhältnis der Anzahl der absorbierten zur Anzahl der eingestrahlenen Lichtquanten,  $N_{Q,a}/N_{Q,e}$ , war ein Ansatzpunkt zum Berechnen der zuletzt genannten Größe.

$$\frac{N_{Q,a}}{N_{Q,e}} = \frac{I_a}{I_0} = \frac{I_0 - I}{I_0} = 1 - \frac{I}{I_0} = 1 - T \quad (54)$$

Das erste Gleichheitszeichen resultiert aus der Überlegung, dass die Anzahl der Quanten proportional zur Lichtintensität ist ( $I_a$  ist die absorbierte,  $I_0$  die eingestrahlte und  $I$  die nicht absorbierte, d. h. die transmittierte Lichtintensität). Die Transmission  $T$  der Aktinometerlösung hängt ebenso wie  $Q_{Fe-II}$  von der Wellenlänge ab und ist in [39] für die Emissionswellenlängen einer Quecksilberdampf-Hochdrucklampe tabelliert.

Die Kombination der Gln. (53) und (54) liefert für die Anzahl der eingestrahlenen Quanten

$$N_{Q,e} = \frac{N_{Q,a}}{1 - T} = \frac{1}{(1 - T)} \cdot \frac{A_3}{\varepsilon \cdot d} \cdot \frac{V_1 \cdot V_3}{V_2} \cdot \frac{N_A}{Q_{Fe-II}} \quad (55)$$

Der entsprechende zeitbezogene Wert ergab sich nach Division durch die Bestrahlungszeit

$t = t_B$ :

$$\frac{N_{Q,e}}{t} = \frac{N_A}{\varepsilon \cdot d} \cdot \frac{1}{Q_{Fe-II} \cdot (1 - T)} \cdot \frac{V_1 \cdot V_3}{V_2} \cdot \frac{A_3}{t_B} \quad (56)$$

<sup>35</sup> Sinngemäß ist Gl. (56) in [39] angegeben, mit z. T. anderen Größensymbolen für dieselben Größen, und somit im Prinzip nicht das Ergebnis eigener Überlegungen. Dass eine Absorptionsdifferenz,  $A_1 - A_2 = A_3$ , statt einer einzelnen Absorption eingesetzt wurde – und auch die zwei zugrundeliegenden experimentellen Bestimmungen mit unterschiedlichen Filterlösungen im Lichtweg –, ist dagegen eine eigene Idee.

### Anzahl der zum Schalten benötigten Lichtquanten

Die Anzahl der Quanten, die zum Einschalten der elektrischen Leitfähigkeit der Mikroemulsion – also zum Erzeugen einer ausreichend großen Menge an *cis*-Azobenzen – benötigt wird,  $N_{Q,s}$ , wurde durch Multiplikation der Anzahl der pro Zeiteinheit eingestrahlenen Lichtquanten mit der mittleren Einschaltzeit  $t_s$  erhalten:

$$N_{Q,s} = \frac{N_{Q,e}}{t} \cdot t_s. \quad (57)$$

### Zum Berechnen verwendete Werte

In Gl. (56) enthalten die Faktoren vor den Messgrößen  $A_3 = A_1 - A_2$  und  $t_B$  konstante Werte, tabellierte Werte und die gemessenen Volumina:

- AVOGADRO-Konstante:  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ,<sup>[24]</sup>
- molarer Absorptionskoeffizient des Eisen(II)-Phenanthrolin-Komplexes bei 510 nm:  $\varepsilon = 1,11 \cdot 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} = 1,11 \cdot 10^7 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ,<sup>[39]</sup>
- Küvettendicke:  $d = 0,2 \text{ cm}$ ,
- Quantenausbeute der Aktinometerreaktion für 313 nm:  $Q_{\text{Fe-II}} = 1,24$ ,<sup>[39]</sup>
- Transmission der Aktinometerlösung bei 313 nm:  $T = 0$ ,<sup>[39]</sup>
- Volumen der Aktinometerlösung im Bestrahlungsgefäß:  $V_1 = 20 \text{ ml}$ ,
- entnommenes Volumen:  $V_2 = 40 \text{ } \mu\text{l}$ ,
- Gesamtvolumen in der Küvette:  $V_3 = 600 \text{ } \mu\text{l}$ .

Dass für die Quantenausbeute und die Transmission Werte eingesetzt wurden, die für Bestrahlungslicht der Wellenlänge 313 nm gelten, erforderte folgende Annahmen und Näherungen:

- Strenggenommen kann mit dem  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ -Aktinometer nicht die Anzahl der Quanten von polychromatischem Licht bestimmt werden, dennoch wird diese Möglichkeit für viele im Wellenlängenbereich von 240 bis 370 nm ablaufende photochemische Reaktionen eingeräumt.<sup>[39]</sup> Die Verbindung *trans*-Azobenzen absorbiert fast ausschließlich im genannten Wellenlängenbereich, so dass die Anzahl der für ihre *trans-cis*-Photoisomerisierung benötigten Quanten näherungsweise mit dem  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ -Aktinometer ermittelt werden kann. Zudem wurde die elektrische Leitfähigkeit der Mikroemulsion nicht mit monochromatischem, sondern mit polychromatischem Licht einer Quecksilberdampf-Xenon-Hochdrucklampe geschaltet. Eine monochromatische Bestrahlung der Aktinometerlösung wäre demnach kaum geeignet, die

Anzahl der beim Schalten der Leitfähigkeit in die Mikroemulsion eingestrahlteten Quanten zu ermitteln.

- Beim Auswerten der Bestrahlung der Aktinometerlösung mussten jedoch für die Quantenausbeute und die Transmission Werte eingesetzt werden, die für monochromatisches Bestrahlungslicht gelten. Zum Berechnen wurde die Wellenlänge 313 nm gewählt, weil sie einem der Emissionsmaxima einer Quecksilberdampf-Xenon-Hochdrucklampe entspricht, dem langwelligen Absorptionsmaximum von *trans*-Azobenzen am nächsten liegt und weil die Aktinometerlösung bei dieser Wellenlänge gut absorbiert und reagiert (mit  $T = 0$  minimale Transmission, d. h. maximale Absorption, und mit  $Q_{\text{Fe-II}} = 1,24$  fast maximale Quantenausbeute).
- Demnach wurde die Anzahl der eingestrahlteten Quanten so berechnet, als wären es nur Lichtquanten gewesen, die einer Wellenlänge von 313 nm entsprechen.

Die Größen  $N_{Q,e}/t$  und  $N_{Q,s}$  wurden für 5 s und für 10 s Bestrahlungszeit berechnet, jeweils mit den entsprechenden Werten für  $A_1$ ,  $A_2$  und  $t_B$ . Aus den erhaltenen Werten wurden die gewichteten Mittelwerte und die zugehörigen Unsicherheiten gemäß den Gln. (29) bis (31) berechnet (s. S. 78).

### Unsicherheit der aktinometrischen Lichtstrombestimmung

Die relative Unsicherheit der ermittelten Werte  $N_{Q,e}/t$  und  $N_{Q,s}$  ergab sich als Summe der relativen Unsicherheiten der Größen, von denen  $N_{Q,e}/t$  und  $N_{Q,s}$  abhängen, wobei die konstanten und tabellierten Werte –  $N_A$ ,  $\varepsilon$ ,  $d$ ,  $Q_{\text{Fe-II}}$  und  $T$  – als fehlerfrei angesehen wurden. Ausgehend von den Gln. (56) und (57) wurden die relativen Unsicherheiten zu

$$\frac{\Delta(N_{Q,e}/t)}{N_{Q,e}/t} = \sqrt{\left(\frac{\Delta V_1}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_2}{V_2} + \frac{\Delta V_3}{V_3}\right)^2 + \left(\frac{\Delta A_3}{A_3}\right)^2 + \left(\frac{\Delta t_B}{t_B}\right)^2} \quad \text{und} \quad (58)$$

$$\begin{aligned} \frac{\Delta N_{Q,s}}{N_{Q,s}} &= \sqrt{\left(\frac{\Delta(N_{Q,e}/t)}{N_{Q,e}/t}\right)^2 + \left(\frac{\Delta t_s}{t_s}\right)^2} \\ &= \sqrt{\left(\frac{\Delta V_1}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_2}{V_2} + \frac{\Delta V_3}{V_3}\right)^2 + \left(\frac{\Delta A_3}{A_3}\right)^2 + \left(\frac{\Delta t_B}{t_B}\right)^2 + \left(\frac{\Delta t_s}{t_s}\right)^2} \end{aligned} \quad (59)$$

berechnet.

Die relativen Unsicherheiten der meisten Messgrößen wurden quadratisch addiert, weil die betreffenden Größen unabhängig voneinander gemessen wurden und nur zufälligen Abwei-

chungen unterlagen.<sup>[38]</sup> Im Unterschied dazu wurden die relativen Unsicherheiten von  $V_2$  und  $V_3$  gewöhnlich addiert, weil  $V_2 = 40 \mu\text{l}$  ein Teilvolumen von  $V_3 = 600 \mu\text{l}$  war und die Unsicherheiten somit voneinander abhängen. Da sich  $V_3$  zudem aus vier Teilvolumina zusammensetzte – Phenanthrolin- ( $V_{\text{Ph}} = 100 \mu\text{l}$ ), Puffer- ( $V_{\text{Pu}} = 20 \mu\text{l}$ ), entnommene Probe der Aktinometerlösung ( $V_2 = 40 \mu\text{l}$ ) und bidestilliertes Wasser ( $V_{\text{W}} = 440 \mu\text{l}$ ) (vgl. Abschn. 5.5.1 auf S. 85) –, mussten die zugehörigen Unsicherheiten je nach den verwendeten Kolbenhubpipetten ebenfalls gewöhnlich oder quadratisch addiert werden:

$$\Delta V_3 = \sqrt{(\Delta V_{\text{Ph}} + \Delta V_{\text{W}})^2 + (\Delta V_{\text{Pu}} + \Delta V_2)^2} . \quad (60)$$

Die Unsicherheit der Absorption  $A_3$  wurde durch quadratisches Addieren erhalten,

$$\Delta A_3 = \sqrt{(\Delta A_1)^2 + (\Delta A_2)^2} , \quad (61)$$

wobei für  $\Delta A_1$  und  $\Delta A_2$  jeweils die größte Unsicherheit der Absorptionsmessung eingesetzt (die größte Standardabweichung des Mittelwertes bei mehrmaligem Messen der Absorption einer Probe) und  $\Delta A_1 = \Delta A_2$  angenommen wurde.

Die einzelnen Unsicherheiten, die in die Gln. (58) bis (61) eingesetzt wurden, können Tab. 17 entnommen werden.

**Tab. 17.** Unsicherheiten der Einzelgrößen, mit denen  $N_{Q,e}/t$  und  $N_{Q,s}$  berechnet wurden, und ihre Herkunft. – Angegeben sind nur die Unsicherheiten der direkt gemessenen Größen.

Größe	Wert der Größe <sup>a)</sup>	Wert der Unsicherheit	Quelle der Fehlerangabe
$V_1$	20 ml	$ \Delta V_1  \leq 0,03$ ml	Literaturangabe zu 20-ml-Vollpipetten <sup>[41]</sup>
$V_2$	40 $\mu$ l	$ \Delta V_2  \leq 0,65$ $\mu$ l	Herstellerangabe für die Messabweichung der verwendeten Kolbenhubpipette (Fa. Eppendorf, Volumen: 10,0...100,0 $\mu$ l) <sup>b)</sup>
$V_{Ph}$	100 $\mu$ l	$ \Delta V_{Ph}  \leq 8$ $\mu$ l	Herstellerangabe für die Messabweichung der verwendeten Kolbenhubpipette (Transferpipette <sup>®</sup> , Fa. BRAND, Volumen: 100...1000 $\mu$ l) <sup>b)</sup>
$V_{Pu}$	20 $\mu$ l	$ \Delta V_{Pu}  \leq 0,37$ $\mu$ l	Herstellerangabe für die Messabweichung der verwendeten Kolbenhubpipette (Fa. Eppendorf, Volumen: 10,0...100,0 $\mu$ l) <sup>b)</sup>
$V_W$	440 $\mu$ l	$ \Delta V_W  \leq 8$ $\mu$ l	Herstellerangabe für die Messabweichung der verwendeten Kolbenhubpipette (Transferpipette <sup>®</sup> , Fa. BRAND, Volumen: 100...1000 $\mu$ l) <sup>b)</sup>
$A_1, A_2$	–	$ \Delta A  \leq 0,008$	Standardabweichung des Mittelwertes aus drei Messungen
$t_B$	–	$ \Delta t_B  \leq 0,6$ s	doppelter Mittelwert <sup>c)</sup> aus zehnmalem Ermitteln der eigenen Reaktionszeit <sup>[42]</sup>
$t_s$	–	$ \Delta t_s  \leq 0,4$ min	Standardabweichung des Mittelwertes aus 17-maligem Einschalten der el. Leitfähigkeit (vgl. Tab. 6)

<sup>a)</sup> Der Wert der Größe ist nur angegeben, wenn es lediglich einen Wert gab, den diese Größe annehmen konnte. Falls mehrere Werte eingesetzt wurden, z. B. aus mehreren Bestimmungen, so ist hier kein Wert angegeben.

<sup>b)</sup> Die angegebene Unsicherheit ist die Summe aus systematischer und zufälliger Messabweichung.

<sup>c)</sup> Der Mittelwert der Reaktionszeit wurde verdoppelt, um die Unsicherheit von  $t_B$  zu erhalten, weil die Zeit zweimal gemessen wurde, zum Beginn und zum Ende jeder Bestrahlung, und weil die Bestrahlungszeit  $t_B$  von Beginn und Ende der Bestrahlung abhängt (und somit die Unsicherheiten des Beginn- und Endzeitpunktes der Bestrahlung voneinander abhängen; deshalb gewöhnliche Addition der Unsicherheiten statt quadratischer Addition).

### 5.5.3 Diskussion der aktinometrischen Bestimmung

Die aus der aktinometrischen Lichtstrombestimmung erhaltene Anzahl der pro Zeiteinheit in das verwendete Bestrahlungsgefäß eingestrahlt und von Azobenzen absorbierten Quanten  $N_{Q,e}/t$  wird im Abschn. 4.4.3 in Tab. 9 auf S. 56 mit der Anzahl der Lichtquanten verglichen, die von anderen Lichtquellen als der in dieser Arbeit verwendeten emittiert werden. Die Anzahl der Quanten, die von diesen Lichtquellen abgegeben wird, wurde im Falle der Quecksilberdampf-Xenon-Hochdrucklampe mit Gittermonochromator entsprechend Gl. (56) auf

S. 89 berechnet. Die darin einzusetzenden Werte wurden den Aufzeichnungen zur aktinometrischen Bestimmung, die Frau Dr. X. Yu durchgeführt hatte, entnommen.

Die Anzahl der Quanten, die ein Exciplexlaser pro Zeiteinheit abgibt, wurde aus technischen Angaben eines Herstellers berechnet. Da ein Laser Strahlung in Pulsen emittiert, muss die maximale Pulsrate  $f_P$  berücksichtigt werden:

$$\frac{N_{Q,e}}{t} = N_{Q,P} \cdot f_P, \quad (62)$$

wobei  $N_{Q,P}$  die Anzahl der Quanten ist, die der Laser pro Puls abgibt. Diese Anzahl ergibt sich aus der vom Hersteller gegebenen Energie eines Pulses  $E_P$  und der Energie  $E_Q$  eines Quants der Wellenlänge des emittierten Lichts:

$$E_P = E_Q \cdot N_{Q,P}, \text{ so dass} \quad (63)$$

$$N_{Q,P} = \frac{E_P}{E_Q}. \quad (64)$$

Die Energie eines Lichtquants kann aus dem PLANCKSchen Wirkungsquantum  $h$  und der Frequenz  $\nu$  des Lichtes, die mit der Wellenlänge  $\lambda$  und der Lichtgeschwindigkeit  $c$  verknüpft ist, berechnet werden: Aus

$$E = h \cdot \nu \text{ und } c = \lambda \cdot \nu \text{ folgt} \quad (65)$$

$$E_Q = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (66)$$

und damit für die Anzahl der Quanten pro Puls

$$N_{Q,P} = E_P \cdot \frac{\lambda}{h \cdot c}. \quad (67)$$

Die Anzahl der Quanten, die ein Exciplexlaser pro Zeiteinheit emittiert, kann demnach wie folgt berechnet werden:

$$\frac{N_{Q,e}}{t} = E_P \cdot \frac{\lambda}{h \cdot c} \cdot f_P. \quad (68)$$

Von den verschiedenen Werten, die mit Gl. (68) berechnet wurden – für die verschiedenen Modelle der Exciplexlaser –, enthält Tab. 9 auf S. 56 den kleinsten und den größten.

Die Anzahl  $N_{AB}$  der im Probengefäß enthaltenen Azobenzene-Moleküle wurde mit Hilfe von Basisbeziehungen für Teilchenzahl, Stoffmenge und Masse berechnet:

$$N_{AB} = n_{AB} \cdot N_A = \frac{m_{AB}}{M_{AB}} \cdot N_A = \frac{m_{AB}}{m_{ME}} \cdot \frac{m_{ME}}{M_{AB}} \cdot N_A = \frac{m_{AB}}{m_{ME}} \cdot \frac{\rho_{ME} \cdot V_{ME}}{M_{AB}} \cdot N_A. \quad (69)$$

## 6 Zusammenfassung

Mikroemulsionen sind thermodynamisch stabile, makroskopisch einphasige Mischungen aus Wasser, Öl und einem Tensid – sowie ggf. einem Cotensid –, die in drei verschiedenen Strukturen existieren: als Wasser-in-Öl- (W/O), Öl-in-Wasser- (O/W) und bikontinuierliche Mikroemulsionen mit schwammartiger Struktur. Die zwei zuletzt genannten Mikroemulsionstypen sind elektrisch leitfähig, wenn sie Ionen enthalten, wohingegen W/O-Mikroemulsionen fast nicht leitfähig sind.

Demnach steigt die elektrische Leitfähigkeit stark an, wenn die Mikroemulsion von der W/O- in die bikontinuierliche Struktur übergeht. Diese Umwandlung wird als Perkolation bezeichnet und kann ausgelöst werden, indem die Zusammensetzung oder, in Systemen nahe der Perkolationsschwelle, die Temperatur verändert wird. Die entsprechende Umwandlungstemperatur im zweiten Fall wird als Perkolationstemperatur  $T_P$  bezeichnet.

Mikroemulsionen aus AOT, Isooctan und Wasser im Massenverhältnis 1 : 2,5 : 2 perkolieren bei Temperaturerhöhung. Kleine Mengen bestimmter Substanzen, die in der Mikroemulsion solubilisiert werden, beeinflussen die Perkolationstemperatur. Untersucht wurden die Solubilisate Azobenzen und Azobenzen-15-Krone-5, die photochemisch *trans-cis*-isomerisieren.

Je höher der Gehalt an solubiliertem Azobenzen in der Mikroemulsion ist, desto weiter steigt  $T_P$ , im untersuchten Konzentrationsbereich um fast 20 K. Azobenzen-15-Krone-5 dagegen senkt die Perkolationstemperatur mit zunehmendem Gehalt, erreicht wurden  $T_P$ -Verschiebungen von nahezu  $-7$  K. Unter Bestrahlung, d. h., nachdem ein Teil des Solubilisates photochemisch von der *trans*- in die *cis*-Form isomerisiert ist, perkoliert die Mikroemulsion bei niedrigeren Temperaturen als im Dunkeln. Dies gilt für beide Solubilisate, der Effekt von Azobenzen ist dabei jedoch größer als der von Azobenzen-15-Krone-5. Die größte beobachtete  $T_P$ -Verschiebung unter Bestrahlung beträgt etwa  $-5$  K.

Wird eine Mikroemulsion mit solubiliertem Azobenzen unterhalb ihrer Perkolationstemperatur mit langwelligem UV-Licht bestrahlt, isomerisiert das enthaltene Azobenzen. Die Perkolationstemperatur sinkt und unterschreitet die Reaktionstemperatur. Die Struktur der Mikroemulsion ändert sich von Wasser-in-Öl zu bikontinuierlich, ihre elektrische Leitfähigkeit steigt während der Bestrahlung von fast null auf etwa  $1000 \mu\text{S cm}^{-1}$ . Nach dem Ausschalten des Bestrahlungslichtes läuft der beschriebene Vorgang in die umgekehrte Richtung ab und die Mikroemulsion wird wieder nichtleitend. Auf diese Weise kann der Zustand der Mikro-



emulsion geschaltet werden: unter Bestrahlung von fast nichtleitend auf elektrisch leitend und anschließend im Dunkeln von elektrisch leitfähig auf nahezu nicht leitfähig. Der Schaltvorgang kann bis zu zehnmal hintereinander durchgeführt werden, ohne dass die Schaltfähigkeit der Mikroemulsion nachlässt.

Der Einfluss der unbestrahlten Solubilisate auf die Perkolationstemperatur wird in dieser Arbeit mit ihren wahrscheinlichen Aufenthaltsorten erklärt, die aus ihrem Lösungsverhalten abgeleitet werden können:

Azobenzen löst sich gut in der Mikroemulsion und in Isooctan, jedoch schlecht in Wasser. Nach dem Ausschütteln einer Lösung von Azobenzen in Isooctan mit bidestilliertem Wasser, bei demselben Massenverhältnis der Lösungsmittel wie in der Mikroemulsion, bleibt fast der gesamte gelöste Stoff in der Isooctanphase zurück.

Azobenzen-15-Krone-5 löst sich zum einen besser in der Mikroemulsion als in den reinen Lösungsmitteln, zum anderen besser in Wasser als in Isooctan. Fast das gesamte AB15K5 verbleibt nach dem Ausschütteln einer wässrigen Lösung mit Isooctan, bei gleichem Lösungsmittelverhältnis wie in der Mikroemulsion, in der wässrigen Phase.

Das bevorzugte Lösungsmittel des Solubilisates im Verteilungsexperiment sollte das gleiche sein wie in der Mikroemulsion, so dass der gelöste Stoff von der Seite des entsprechenden Lösungsmittels mit der Tensidschicht an der Öl-Wasser-Grenzfläche wechselwirkt und so die Perkolationstemperatur beeinflusst. Wie groß der Anteil der Solubilisatmoleküle ist, der sich jeweils an der Grenzfläche anreichert, und wie tief sie in die Tensidschicht eindringen, geht aus den durchgeführten Verteilungsexperimenten jedoch nicht hervor.

Das Einschalten der elektrischen Leitfähigkeit der Mikroemulsion durch die Photoisomerisierung von solubilisiertem Azobenzen erfordert  $(9,0 \pm 0,9) \cdot 10^{20}$  Lichtquanten, wie eine aktinometrische Lichtstrombestimmung ergab. Dieser Wert kann als Orientierung für weitere Untersuchungen des Schaltvorgangs dienen.

## 7 Ausblick

Eine Mikroemulsion aus AOT, Isooctan und Wasser kann durch die photochemische *trans-cis*-Isomerisierung von solubilisiertem Azobenzen von praktisch nichtleitend auf elektrisch leitend geschaltet werden. Dieser Schaltvorgang kann umgekehrt werden, wenn anschließend im Dunkeln die thermische *cis-trans*-Isomerisierung abläuft. Das Ein- und Ausschalten der elektrischen Leitfähigkeit korrespondiert also mit dem Ein- und Ausschalten des Lichtes.

Interessant wäre es, diese Entsprechung der Ein- und Ausschaltvorgänge umzukehren,<sup>36)</sup> so dass die Leitfähigkeit unter Bestrahlung sinkt und im Dunkeln steigt. Dafür müsste ein anderes Solubilisat gefunden werden, das eine umkehrbare Photoreaktion mit ausreichend schnell ablaufender Rückreaktion eingeht; das Photoprodukt muss dabei gegenüber dem Photoedukt eine höhere Perkolationstemperatur der Mikroemulsion hervorrufen.

Die zuerst genannten Anforderungen an das Solubilisat betreffen seine Reaktivität und sollten von vielen photochromen Substanzen erfüllt werden.<sup>37)</sup> Die zuletzt genannte Anforderung setzt eine unterschiedliche Wechselwirkung von Photoedukt und Photoprodukt mit der Tensidschicht an der Öl-Wasser-Grenzfläche voraus: Das Photoedukt muss die Starrheit der Grenzfläche mindern und damit das Ändern der Grenzflächenkrümmung erleichtern, das Photoprodukt muss die Starrheit erhöhen und so das Ändern der Grenzflächenkrümmung erschweren (vgl. Abschn. 2.2.1). Ein ungeladenes Solubilisat, das diese Voraussetzungen erfüllt, muss also in entgegengesetzter Weise wie *trans*- und *cis*-Azobenzen mit der Tensidschicht wechselwirken: Das Photoedukt muss sich von der Wasserseite her an die Tensidschicht anlagern, das Photoprodukt von der Ölseite her (vgl. Abschn. 4.3). Im Falle geladener Solubilisatmoleküle kommen neben diesen sterischen Wechselwirkungen mit der Tensidschicht elektrostatische hinzu, die die Perkolationstemperatur der Mikroemulsion ebenfalls beeinflussen.<sup>[21], [43]</sup>

Beim Untersuchen weiterer photoreaktiver Stoffe in Mikroemulsionen wäre es vorteilhaft, die Solubilisate selektiv mit Licht bestrahlen zu können, das lediglich das Photoedukt, nicht jedoch das Photoprodukt elektronisch anregt. Dafür muss die Wellenlänge des Bestrahlungslichtes ausgewählt werden – Möglichkeiten dazu werden im Abschn. 4.4.3 auf S. 54 ff. disku-

---

<sup>36)</sup> Für eine Anwendung der Mikroemulsion als kontaktloser Schalter ist die Richtung des Schaltvorgangs nicht entscheidend, weil nur ein Signal benötigt wird, mit dem zwischen leitend und nichtleitend unterschieden werden kann. Falls erforderlich, muss dieses Signal elektronisch umgekehrt werden.

<sup>37)</sup> Einen Überblick über photochrome Substanzen gibt das mit [25] benannte Buch.

tiert. Von den dort vorgestellten Bestrahlungsapparaturen könnte für erste Versuche diejenige mit Quecksilberdampf-Xenon-Hochdrucklampe und Gittermonochromator als Lichtquelle genutzt werden. Dann müsste zunächst ein neues Probengefäß mit integrierter Leitfähigkeitsmesszelle angefertigt werden, mit dem sehr kleine Mikroemulsionsvolumina untersucht werden können.

Kleine Probenvolumina, wie die Verwendung eines Monochromators sie erfordert, ermöglichen außerdem, den Schaltvorgang zu optimieren. Dazu gehören folgende Aspekte des Schaltvorgangs, jeweils formuliert als Zielvorgabe einer Optimierung:

- die Schaltzeit verkürzen, weil weniger Solubilisatmoleküle photochemisch umgesetzt werden müssen,
- die maximale elektrische Leitfähigkeit unter Bestrahlung erhöhen, indem selektiv das Photoedukt angeregt wird und somit photochemisch nur die Hin-, nicht jedoch die Rückreaktion abläuft, und
- die starke Streuung der gemessenen Leitfähigkeit im Bereich der Maxima verringern.

Die zwei zuletzt genannten Optimierungsziele betreffen lediglich solche Solubilisate, die ein Schaltverhalten wie Azobenzen ermöglichen, d. h., wenn die elektrische Leitfähigkeit unter Bestrahlung steigt und im Dunkeln sinkt. Ob diese beiden Optimierungsziele ebenfalls im Falle noch zu findender Solubilisate mit umgekehrtem Schaltverhalten gesetzt werden können, hängt vom Leitfähigkeitsverlauf ab, der für eine Mikroemulsion mit diesen Solubilisaten unter Bestrahlung beobachtet würde.

Für die unmittelbaren Folgearbeiten sollte zunächst untersucht werden, welche der o. g. Ziele erreicht werden können und ob dies unter bestimmten Bedingungen auch für mehrere von ihnen gelingt. Feststellen ließe sich das, indem weiterhin Azobenzen – als Modellsubstanz für das Ein- und Ausschalten der elektrischen Leitfähigkeit – in der Mikroemulsion solubilisiert, in einem sehr kleinen, noch anzufertigenden Probengefäß mit monochromatischem Licht bestrahlt und währenddessen die Leitfähigkeit gemessen wird.

Weitere Untersuchungen und ihre Ziele können aus den verschiedenen Seiten des Leitfähigkeitsschaltvorgangs abgeleitet werden, wobei zusätzlich zwischen einer grundlagen- und einer anwendungsbezogenen Sicht unterschieden werden kann. Einen Überblick über mögliche Ziele gibt Tab. 18.

**Tab. 18.** Mögliche Ziele für weitere Untersuchungen zum Schalten der elektrischen Leitfähigkeit einer Mikroemulsion.

betrachtete Seite des Leitfähigkeitsschaltvorgangs	grundlagenbezogene Sicht	anwendungsbezogene Sicht
stofflich	anderes Tensid oder Tensidsystem finden, mit dem eine Mikroemulsion hergestellt werden kann, die bei Temperaturänderung perkoliert	anderes Tensid oder Tensidsystem finden, das die links genannte Voraussetzung erfüllt und das chemisch länger stabil ist und weniger kostet als AOT
apparativ	Apparatur anfertigen, die das Schalten der elektrischen Leitfähigkeit kleiner Mengen an Mikroemulsion erlaubt, so dass zum Schalten weniger Lichtquanten benötigt werden	kompaktes Probengefäß anfertigen, das in einen elektrischen Schaltkreis integriert werden kann, so dass die Mikroemulsion als kontaktloser Schalter dient
operationell	Perkulationskinetik untersuchen, indem die Mikroemulsion mit einem kurzen Laserpuls bestrahlt wird, der eine ausreichend große Menge an Photoprodukt erzeugt, so dass die Mikroemulsion perkoliert, was am zeitlichen Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit verfolgt werden kann	kontaktlosen Schalter anfertigen, der auf Helligkeitsunterschiede anspricht, wie sie z. B. im Tag-Nacht-Zyklus auftreten, so dass sich ein helligkeits-, d. h. tageszeitabhängiges Leitfähigkeitssignal ergibt, mit dem tageslichtabhängige elektrische Anwendungen gesteuert werden können

Einige der in Tab. 18 kurz umrissenen Ziele hängen voneinander ab, andere nicht. Beispielsweise müssen, um die elektrische Leitfähigkeit schalten zu können, mit Tensiden oder Tensidsystemen, die chemisch länger stabil und weniger teuer als AOT sind, Mikroemulsionen hergestellt werden können, die bei Temperaturänderung perkolieren. Oder ein auf Tag-Nacht-Helligkeitsunterschiede ansprechender kontaktloser Mikroemulsionsschalter muss apparativ so beschaffen sein, dass er in einen Schaltkreis integriert werden kann, und er muss eine für seine Anwendung ausreichende chemische Stabilität aufweisen.

Außerdem bedeutet die Einteilung der Ziele nach den Parametern des Leitfähigkeitsschaltvorgangs nicht, dass in jedem Fall ausschließlich der betreffende Parameter berücksichtigt wird. So ist das Untersuchen der Perkulationskinetik – d. h. ein Ziel in erster Linie auf der operationellen Seite – ebenfalls an gewisse apparative Bedingungen gebunden: Benötigt wird eine Apparatur, in der die Mikroemulsion mit einem kurzen Laserpuls bestrahlt und mit der die elektrische Leitfähigkeit in sehr kurzen zeitlichen Abständen gemessen werden kann, um auf diese Weise aufzuklären, welchem Zeitgesetz die Perkolation folgt.

## Abkürzungen und Symbole

### Chemische und physikalische Abkürzungen

AB	Azobenzen
AB15K5	Azobenzen-15-Krone-5
AOT	Natrium-bis-2-ethylhexylsulfosuccinat (Aerosol-OT)
CTAB	Cetyltrimethylammoniumbromid (Hexadecyltrimethylammoniumbromid)
DFP	Diisopropylfluorophosphat (Diisopropylfluorophosphat)
HSB	<i>N</i> -Methylhydroxystilbazoliumbromid
Lsg.	Lösung
Lsm.	Lösungsmittel
ME	Mikroemulsion
NMQ	<i>N</i> -Methyl-2-chinolon
O/W	Öl-in-Wasser
S	Solubilisat
SDS	Natriumdodecylsulfat
UV-	Ultraviolett-
Vis-	sichtbar (von engl. „visible“)
W/O	Wasser-in-Öl

### Physikalische Größen und ihre Einheiten

<i>A</i>	Absorption, dimensionslos Fläche der Elektroden, cm <sup>2</sup> Grenzfläche zwischen zwei Phasen oder Domänen, cm <sup>2</sup>
<i>A<sub>G</sub></i>	Grundfläche eines Körpers, cm <sup>2</sup>
<i>A<sub>M</sub></i>	Mantelfläche eines Körpers, cm <sup>2</sup>
<i>A<sub>O</sub></i>	Oberfläche eines Körpers, cm <sup>2</sup>
<i>B</i>	Materialkonstante eines Halbleiterwiderstandes, K
<i>b</i>	Molalität, mol kg <sup>-1</sup>
<i>C<sub>m</sub></i>	molare Wärmekapazität, J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>
<i>c</i>	Lichtgeschwindigkeit, m s <sup>-1</sup> Stoffmengenkonzentration, mol l <sup>-1</sup> (auch M oder N)
<i>d</i>	(Außen- oder Innen-)Durchmesser, cm Schichtdicke, cm
<i>E</i>	Energie, J
<i>f</i>	Frequenz, s <sup>-1</sup> = Hz
<i>G</i>	freie Enthalpie, J mol <sup>-1</sup>
<i>h</i>	Höhe, cm PLANCKsches Wirkungsquantum, J s

$I$	Intensität, dimensionslos oder z. B. $\text{J m}^{-3}$ [35] 38)
$K$	Isooctan-Wasser-Verteilungskoeffizient, dimensionslos
$l$	Abstand der Elektroden, cm
$M$	Molmasse, $\text{g mol}^{-1}$
$m$	Masse, g
$N$	Teilchenzahl oder Anzahl der Lichtquanten, dimensionslos
$N_A$	AVOGADRO-Konstante, $\text{mol}^{-1}$
$n$	Stoffmenge, mol
$Q$	Quantenausbeute, dimensionslos oder % Wärme, J
$R$	elektrischer Widerstand, $\Omega$
$r$	Radius, cm
$S$	Entropie, $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
$T$	Temperatur, K oder $^{\circ}\text{C}$ (abhängig vom Kontext) Transmission, dimensionslos oder %
$T_P$	Perkolationstemperatur, $^{\circ}\text{C}$
$T_U$	(Phasen-)Umwandlungstemperatur, $^{\circ}\text{C}$
$t$	Zeit, s oder min
$U$	(photochemischer) Umsatz, dimensionslos oder %
$V$	Volumen, ml
$w$	Massenanteil, dimensionslos oder %
$Z$	Zellkonstante, $\text{cm}^{-1}$
$\varepsilon$	molarer Absorptionskoeffizient, $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1} = 1000 \text{ cm}^2 \text{mol}^{-1} = \text{cm}^2 \text{mmol}^{-1}$ [40]
$\kappa$	spezifische elektrische Leitfähigkeit, $\text{S cm}^{-1}$
$\lambda$	Wellenlänge, nm
$\mu$	elektrisches Dipolmoment, $\text{D} = 3,33564 \cdot 10^{-30} \text{ C m}$ [44]
$\nu$	Frequenz von elektromagnetischer Strahlung, z. B. von Licht, $\text{s}^{-1} = \text{Hz}$
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl, $\text{cm}^{-1}$
$\rho$	Dichte, $\text{g ml}^{-1}$ spezifischer elektrischer Widerstand, $\Omega \text{ cm}$
$\sigma$	Grenzflächenspannung, $\text{mN m}^{-1}$

### Zusammengesetzte Größen

$\Delta T_P$	Differenz von Perkolationstemperaturen, K
$\delta T_P$	Unsicherheit von Perkolationstemperaturen und Perkolationstemperaturdifferenzen, K

---

<sup>38</sup> Da die Kurzbezeichnung „Intensität“ unterschiedlich verwendet wird, kann diese Größe auch in anderen Einheiten angegeben werden.<sup>[35]</sup>

### Mathematische Größen

$a_0, b_0$	Ordinatenachsenabschnitte von Ausgleichsgeraden
$a_1, b_1$	Anstiege von Ausgleichsgeraden
$i$	Laufindex, z. B. bei Summenbildungen
$n$	Anzahl der Werte (bei Mehrfachmessungen oder -bestimmungen)
$r_{xy}$	Korrelationskoeffizient
$s_g$	zu einem gewichteten Mittelwert gehörende Unsicherheit
$s_x, s_y$	Standardabweichung des Einzelwertes oder der Einzelmessung
$s_{\bar{x}}$	Standardabweichung des Mittelwertes
$w_i$	Gewichte (Wichtungsfaktoren beim Berechnen gewichteter Mittelwerte)
$x$	unabhängige Größe
$x_i$	Einzelwert einer Größe (bei Mehrfachmessungen oder -bestimmungen)
$\bar{x}$	Mittelwert
$\bar{x}_g$	gewichteter Mittelwert
$\bar{x}_i$	einzelner Mittelwert einer Größe (beim Berechnen gewichteter Mittelwerte)
$y_i$	Einzelwert einer von Einzelwerten $x_i$ abhängigen Größe

### Indizes

0	Ausgangswert oder tatsächlicher Wert
A	Auswaage
a	absorbiert
B	Bestrahlung, Bestrahlungs-
E	Einwaage
e	eingestrahlt
ME/S	Mikroemulsion mit Solubilisat
nB	nach der Bestrahlung
P	Puls
Q	Quant, Quanten, Quanten-
S/ME	Solubilisat in der Mikroemulsion
S/O	Solubilisat in der Ölphase
S/W	Solubilisat in der wässrigen Phase
s	schalten, Schalt- oder einschalten, Einschalt-
vB	vor der Bestrahlung

## Literatur

- [1] RICHARDT, A.; BLUM, M.-M.; MITCHELL, S.: Enzymatische Dekontamination von Nervenkeimstoffen: Was wissen Calamari über Sarin? In: *Chem. Unserer Zeit* **40** (2006), Nr. 4, S. 252–259
- [2] STUBENRAUCH, Cosima (Hrsg.): *Microemulsions: background, new concepts, applications, perspectives*. Oxford: Wiley, 2009
- [3] DÖRFLER, Hans-Dieter: *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme: Physik und Chemie*. Berlin: Springer, 2002
- [4] MAYS, H.; ILGENFRITZ, G.: Intercluster exchange rates in AOT water-in-oil microemulsions: Percolation, material transport mechanism and activation energy. In: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **92** (1996), Nr. 17, S. 3145–3150
- [5] WOLFF, T.; HEGEWALD, H.: Light induced switching of conductivity in AOT-isooctane-water microemulsions via photoreactions of solubilizates. In: *Colloids Surf. A* **164** (2000), Nr. 2–3, S. 279–285
- [6] BUFE, M.; WOLFF, T.: Switching electrical conductivity in an AOT–isooctane–water microemulsion through photodimerization of solubilized *N*-methyl-2-quinolone. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8** (2006), Nr. 36, S. 4222–4227
- [7] KEGEL, Willem K.; OVERBEEK, J. Theo G.; LEKKERKERKER, Henk N. W.: Thermodynamics of Microemulsions I. In: Kumar, Promod; Mittal, K. L. (Hrsg.): *Handbook of Microemulsion Science and Technology*. New York: Marcel Dekker, 1999, S. 13–44
- [8] LAWRENCE, M. J.; REES, G. D.: Microemulsion-based media as novel drug delivery systems. In: *Adv. Drug Delivery Rev.* **45** (2000), Nr. 1, S. 89–121
- [9] EICKE, H.-F.; BORKOVEC, M.; DAS-GUPTA, B.: Conductivity in Water-in-Oil-Microemulsions: A Quantitative Charge Fluctuation Model. In: *J. Phys. Chem.* **93** (1989), Nr. 1, S. 314–317
- [10] EVANS, D. Fennell; WENNERSTRÖM, Håkan: *The Colloidal Domain: Where Physics, Chemistry, Biology, and Technology Meet*. Weinheim: VCH, 1994, S. 474 f.
- [11] STAUFFER, Dietrich; AHARONY, Amnon: *Perkolationstheorie: Eine Einführung*. Weinheim: VCH, 1995, S. 2
- [12] SCHLICHT, L.; SPILGIES, J.-H.; RUNGE, F.; LIPGENS, S.; BOYE, S.; SCHÜBEL, D.; ILGENFRITZ, G.: Temperature-, electric field- and solute-induced percolation in water-in-oil microemulsions. In: *Biophys. Chem.* **58** (1996), Nr. 1–2, S. 39–52
- [13] EICKE, H.-F.; THOMAS, H.: Charge Transport in Percolated Water-in-Oil Microemulsions. In: *Langmuir* **15** (1999), Nr. 2, S. 400–404



- [14] GARCÍA-RÍO, L.; LEIS, J. R.; MEJUTO, J. C.; PEÑA, M. E.; IGLESIAS, E.: Effects of Additives on the Internal Dynamics and Properties of Water/AOT/Isooctane Microemulsions. In: *Langmuir* **10** (1994), Nr. 6, S. 1676–1683
- [15] DASILVA-CARVALHAL, J.; GARCÍA-RÍO, L.; GÓMEZ-DÍAZ, D.; MEJUTO, J. C.; RODRÍGUEZ-DAFONTE, P.: Influence of Crown ethers on the Electric Percolation of AOT/Isooctane/Water (w/o) Microemulsions. In: *Langmuir* **19** (2003), Nr. 15, S. 5975–5983
- [16] GARCÍA-RÍO, L.; HERVÉS, P.; MEJUTO, J. C.; PÉREZ-JUSTE, J.; RODRÍGUEZ-DAFONTE, P.: Effects of Alkylamines on the Percolation Phenomena in Water/AOT/Isooctane Microemulsions. In: *J. Colloid Interface Sci.* **225** (2000), Nr. 2, S. 259–264
- [17] CHEN, S.-H.; CHANG, S.-L.; STREY, R.: Structural evolution within the one-phase region of a three-component microemulsion system: Water–*n*-decane–sodium-bis-ethylhexylsulfosuccinate (AOT). In: *J. Chem. Phys.* **93** (1990), Nr. 3, S. 1907–1918
- [18] EHRENSPIEL, Johannes: Kinetik des Stoffaustauschs zwischen Metallsalzlösungen und AOT-Mikroemulsionen. München, Technische Universität, Fakultät für Chemie, Biologie und Geowissenschaften, Dissertation, 1998, S. 6 ff.
- [19] SCHÜBEL, D.; ILGENFRITZ, G.: Influence of Polyethylene Glycols on the Percolation Behavior of Anionic and Nonionic Water-in-Oil Microemulsions. In: *Langmuir* **13** (1997), Nr. 16, 4246–4250
- [20] BUFE, Markus: Schalten der elektrischen Leitfähigkeit in einer AOT-Isooctan-Wasser-Mikroemulsion durch Photodimerisierung von solubilisiertem *N*-Methyl-2-chinolon. Dresden, Technische Universität, Fachrichtung Chemie und Lebensmittelchemie, Diplomarbeit, 2005
- [21] NEES, D.; CICHOS, U.; WOLFF, T.: Isothermal Switching of Conductivity in Microemulsions via Photoreaction of Acridinium Bromide. In: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **100** (1996), Nr. 8, S. 1372–1373
- [22] WOLFF, T.; NEES, D.: Influence of solubilized stilbazolium salts in *trans* and *cis* configuration on the percolation equilibrium in AOT-isooctane-water microemulsions: Light induced switching of conductivity. In: *Progr. Colloid Polym. Sci.* **111** (1998), S. 113–116
- [23] BUFE, M.; WOLFF, T.: Reversible Switching of Electrical Conductivity in an AOT–Isooctane–Water Microemulsion via Photoisomerization of Azobenzene. In: *Langmuir* **25** (2009), Nr. 14, S. 7927–7931
- [24] WEDLER, Gerd: Lehrbuch der physikalischen Chemie. 4. Auflage. Weinheim: Wiley-VCH, 1997
- [25] RAU, Hermann: Azo Compounds. In: DÜRR, Heinz; BOUAS-LAURENT, Henri (Hrsg.): Photochromism: Molecules and Systems. Amsterdam: Elsevier, 1990, S. 165–192
- [26] KESSLER, H.: Nachweis gehinderter Rotationen und Inversionen durch NMR-Spektroskopie. In: *Angew. Chem.* **82** (1970), Nr. 6, S. 237–253

- [27] HENZL, J.; MEHLHORN, M.; GAWRONSKI, H.; RIEDER, K.-H.; MORGENSTERN, K.: Reversible *cis-trans*-Isomerisierung eines einzelnen Azobenzol-Moleküls. In: *Angew. Chem.* **118** (2006), Nr. 4, S. 617–621
- [28] WOLFF, T.; KLAUBNER, B.; BÜNAU, G. VON: Reversible light-induced phase transition in the system cetyltrimethylammonium bromide – water containing a crown-ether-bearing azobenzene. In: *Progr. Colloid Polym. Sci.* **83** (1990), S. 176–180
- [29] DE, T. K.; MAITRA, A.: Solution behaviour of Aerosol OT in non-polar solvents. In: *Adv. Colloid Interface Sci.* **59** (1995), S. 95–193
- [30] STORZ, Peter; WIRSING, Günter (Hrsg.): Unterrichtsmethodik technische Chemie: Berufstheoretischer Unterricht. Leipzig: Dt. Verlag für Grundstoffindustrie, 1987, S. 38
- [31] DELORD, P.; LARCHÉ, F. C.: Hydrolysis of Aerosol-OT and Phase Diagram. In: *J. Colloid Interface Sci.* **98** (1984), Nr. 1, S. 277–278
- [32] SHINKAI, S.; NAKAJI, T.; OGAWA, T.; SHIGEMATSU, K.; MANABE, O.: Photoresponsive Crown Ethers. 2. Photocontrol of Ion Extraction and Ion Transport by a Bis(crown ether) with a Butterfly-like Motion. In: *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981), Nr. 1, S. 111–115
- [33] BULLOCK, D. J. W.; CUMPER, C. W. N.; VOGEL, A. I.: Physical Properties and Chemical Constitution. Part XLIII. The Electric Dipole Moments of Azobenzene, Azopyridines, and Azoquinolines. In: *J. Chem. Soc.* (1965), S. 5316–5323
- [34] GUBSKAYA, A. V.; KUSALIK, P. G.: The total molecular dipole moment for liquid water. In: *J. Chem. Phys.* **117** (2002), Nr. 11, S. 5290–5302
- [35] BÜNAU, Günther von; WOLFF, Thomas: Photochemie: Grundlagen, Methoden, Anwendungen. Weinheim: VCH, 1987
- [36] Mettler Toledo: Anleitung zur Leitfähigkeits- und Sauerstoffmessung: Theorie und Praxis der Messung der Leitfähigkeit und von gelöstem Sauerstoff. Schwerzenbach: Mettler Toledo, 1997, S. 4 ff.
- [37] SCHRÜFFER, Elmar: Elektrische Messtechnik: Messung elektrischer und nichtelektrischer Größen. 4. Auflage. München: Hanser, 1990, S. 249 f.
- [38] TAYLOR, John R.: Fehleranalyse: Eine Einführung in die Untersuchung von Unsicherheiten in physikalischen Messungen. Weinheim: VCH, 1988
- [39] KIEFER, Jürgen (Hrsg.): Ultraviolette Strahlen. Berlin: de Gruyter, 1976, S. 431 ff.
- [40] HESSE, Manfred; MEIER, Herbert; ZEEH, Bernd: Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie. 6. Auflage. Stuttgart: Thieme, 2002, S. 1 ff.
- [41] ECKHARDT, Stefan; GOTTWALD, Wolfgang; STIEGLITZ, Bianca: 1 × 1 der Laborpraxis: Prozessorientierte Labortechnik für Studium und Berufsausbildung. 2. Auflage. Weinheim: Wiley-VCH, 2007, S. 76
- [42] Online-Computerprogramm zum Ermitteln der Reaktionszeit, zugänglich unter der Internetadresse <http://www.topster.de/reaktionszeit/> (zuletzt aufgerufen am 4. Mai 2011)

- 
- [43] ÁLVAREZ, E.; GARCÍA-RÍO, L.; MEJUTO, J. C.; NAVAZA, J. M.: Effects of Temperature on the Conductivity of Sodium Bis(2-ethylhexyl) Sulfosuccinate + 2,2,4-Trimethylpentane + Water Microemulsions. Influence of Sodium Salts In: *J. Chem. Eng. Data* **43** (1998), Nr. 4, S. 519–522
- [44] Lide, David R. (Hrsg.): *CRC Handbook of Chemistry and Physics: A Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data*. 75. Auflage. Boca Raton: CRC Press, 1994

## Anhang

### A.1 Gehaltsgrößen

Um die Größenordnung der Solubilisatgehalte zu veranschaulichen, zeigen Tab. 19 und Tab. 20, welchen Molalitäten  $b_S$  und Stoffmengenkonzentrationen  $c_S$  die gewählten Massenverhältnisse  $m_S/m_{ME}$  entsprechen (vgl. Tab. 2 auf S. 24 bzw. Tab. 4 auf S. 28). Die Konzentrationen können allerdings lokal größer sein als angegeben, z. B. wenn sich das Solubilisat hauptsächlich in den Wassertröpfchen oder bevorzugt in der Nähe der Öl-Wasser-Grenzfläche aufhält.

**Tab. 19.** Konzentrationen von Azobenzen-15-Krone-5 in der Mikroemulsion, ausgedrückt durch verschiedene Gehaltsgrößen. – Die aus den Einwaagen berechneten Gehaltsgrößen sind meist auf zwei signifikante Stellen angegeben.

Massenverhältnis $m_{AB15K5}/m_{ME}$	Molalität $b_{AB15K5}$ in mmol kg <sup>-1</sup>	Stoffmengenkonzentration $c_{AB15K5}$ in mmol l <sup>-1</sup>
0,00009	0,17	0,14
0,00020	0,37	0,31
0,00050	0,91	0,76
0,00066	1,2	1,0
0,00080	1,5	1,2
0,0010	1,8	1,5
0,0012	2,2	1,8
0,0015	2,7	2,3
0,0018 <sup>a)</sup>	3,3	2,7
0,0020	3,7	3,1
0,0035	6,4	5,4
0,0050	9,1	7,6
0,0010 <sup>b)</sup>	1,9	1,5
0,0010 <sup>b)</sup>	1,8	1,5

<sup>a)</sup> Bis zu diesem Massenverhältnis löste sich AB15K5 vollständig in der Mikroemulsion, bei den höheren Massenverhältnissen blieb ein Teil des Solubilisates – bei Raumtemperatur oder im gesamten untersuchten Temperaturbereich – ungelöst.

<sup>b)</sup> Für diese beiden Ansätze unterscheiden sich die stofflichen und apparativen Parameter der zugehörigen Leitfähigkeits-Temperatur-Messungen untereinander und von denen der anderen Messungen. Der Unterschied in den Molalitäten bei gleichem Massenverhältnis ist rundungsbedingt.

**Tab. 20.** Konzentrationen von Azobenzen in der Mikroemulsion, ausgedrückt durch verschiedene Gehaltsgrößen. – Die aus den Einwaagen berechneten Gehaltsgrößen sind stets auf zwei signifikante Stellen angegeben. Mit der zweiten Untersuchung von Azobenzen sollten die Ergebnisse der ersten Untersuchung überprüft werden.

erste Untersuchung von Azobenzen			zweite Untersuchung von Azobenzen		
Massen- verhältnis	Molalität	Stoffmengen- konzentration	Massen- verhältnis	Molalität	Stoffmengen- konzentration
$m_{AB}/m_{ME}$	$b_{AB}$ in mmol kg <sup>-1</sup>	$c_{AB}$ in mmol l <sup>-1</sup>	$m_{AB}/m_{ME}$	$b_{AB}$ in mmol kg <sup>-1</sup>	$c_{AB}$ in mmol l <sup>-1</sup>
0,00011	0,61	0,51	0,00010	0,55	0,46
0,00022	1,2	1,0	0,00023	1,3	1,1
0,00052	2,9	2,4	0,00051	2,8	2,4
–	–	–	0,00080	4,4	3,7
0,0010	5,6	4,7	0,0010	5,4	4,6
0,0021	11	9,4	0,0020	11	9,0
0,0052	28	24	0,0050	27	23
0,0087	48	40	0,0080	44	36
0,011	58	48	0,010	54	45
0,021	110	95	0,020	110	91
–	–	–	0,035	190	160
0,048	270	220	0,052	290	240
0,0020 <sup>a)</sup>	11	9,1	0,0020 <sup>b)</sup>	11	9,1
0,020 <sup>a)</sup>	110	92	0,0078 <sup>b)</sup>	43	36
–	–	–	0,010 <sup>b)</sup>	55	46

<sup>a)</sup> Für diese beiden Ansätze unterscheiden sich die stofflichen und apparativen Parameter der zugehörigen Leitfähigkeits-Temperatur-Messungen untereinander und von denen der anderen Messungen.

<sup>b)</sup> Mit diesen Ansätzen wurde untersucht, wie sich die elektrische Leitfähigkeit der Mikroemulsion bei Temperaturen weit oberhalb der Perkolationstemperatur verhält (bis zu etwa 20 K oberhalb von  $T_P$ ).

## A.2 Geometrische Betrachtungen

Die folgenden geometrischen Betrachtungen sollen zeigen, wie sich das Oberfläche/Volumen-Verhältnis einer zylinderförmigen Probe im Vergleich zum Volumen der Probe ändert. Da das Oberfläche/Volumen-Verhältnis  $A_O/V$  und das Volumen  $V$  verschiedene Einheiten haben, können nur die relativen Änderungen  $\Delta(A_O/V)/(A_O/V)$  und  $\Delta V/V$  miteinander verglichen werden. Um diese anzugeben, werden die Berechnungsvorschriften für das Volumen

$$V = A_G \cdot h = \pi r^2 h \quad (\text{A.1})$$

und die Oberfläche

$$A_O = 2A_G + A_M = 2\pi r^2 + 2\pi r h = 2\pi r(r + h) \quad (\text{A.2})$$

eines Zylinders benötigt, aus denen für das Oberfläche/Volumen-Verhältnis folgt:

$$\frac{A_O}{V} = \frac{2\pi r(r + h)}{\pi r^2 h} = \frac{2}{h} + \frac{2}{r}. \quad (\text{A.3})$$

Die interessierenden endlichen Änderungen von  $V$  und  $A_O/V$  wurden – aufgrund der Gültigkeit der Beziehungen

$$\frac{dV}{V} = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta V}{V} \right) \text{ und} \quad (\text{A.4})$$

$$\frac{d\left(\frac{A_O}{V}\right)}{\left(\frac{A_O}{V}\right)} = \lim_{\Delta\left(\frac{A_O}{V}\right) \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta\left(\frac{A_O}{V}\right)}{\left(\frac{A_O}{V}\right)} \right) \quad (\text{A.5})$$

für den Übergang von der Differenz zum Differential – auf infinitesimal kleine Änderungen zurückgeführt und – da sie von mehreren Größen, dem Radius  $r$  und der Höhe  $h$ , abhängen – mit ihren totalen Differentialen ausgedrückt:

$$dV = \left( \frac{\partial V}{\partial r} \right)_h dr + \left( \frac{\partial V}{\partial h} \right)_r dh = 2\pi r h dr + \pi r^2 dh \text{ und} \quad (\text{A.6})$$

$$d\left(\frac{A_O}{V}\right) = \left( \frac{\partial\left(\frac{A_O}{V}\right)}{\partial r} \right)_h dr + \left( \frac{\partial\left(\frac{A_O}{V}\right)}{\partial h} \right)_r dh = -\frac{2}{r^2} dr - \frac{2}{h^2} dh. \quad (\text{A.7})$$

Damit ergibt sich für die relativen Änderungen

$$\frac{dV}{V} = \frac{2\pi r h dr + \pi r^2 dh}{\pi r^2 h} = \frac{2}{r} dr + \frac{1}{h} dh \text{ und} \quad (\text{A.8})$$

$$\frac{d\left(\frac{A_O}{V}\right)}{\left(\frac{A_O}{V}\right)} = \frac{-\frac{2}{r^2} dr - \frac{2}{h^2} dh}{\frac{2}{h} + \frac{2}{r}} = -\frac{\frac{dr}{r^2} + \frac{dh}{h^2}}{\frac{1}{r} + \frac{1}{h}}. \quad (\text{A.9})$$

Beide relativen Änderungen wurden miteinander verglichen, indem sie zueinander ins Verhältnis gesetzt wurden,

$$\begin{aligned}
\frac{d\left(\frac{A_o}{V}\right)}{\left(\frac{A_o}{V}\right)} &= \frac{-\frac{dr}{r^2} + \frac{dh}{h^2}}{\frac{1}{r} + \frac{1}{h}} = -\frac{\frac{dr}{r^2} + \frac{dh}{h^2}}{\frac{1}{r} + \frac{1}{h}} = -\frac{\frac{dr}{r^2} + \frac{dh}{h^2}}{\frac{h+r}{rh}} = -\frac{h\frac{dr}{r} + r\frac{dh}{h}}{h+r} \\
\frac{dV}{V} &= \frac{2}{r}dr + \frac{1}{h}dh = \frac{2dr + \frac{dh}{h}}{2\frac{dr}{r} + \frac{dh}{h}} = \frac{2\frac{dr}{r} + \frac{dh}{h}}{2\frac{dr}{r} + \frac{dh}{h}} \\
&= -\frac{h\frac{dr}{r} + r\frac{dh}{h}}{\left(2\frac{dr}{r} + \frac{dh}{h}\right)(h+r)} = -\frac{h\frac{dr}{r} + r\frac{dh}{h}}{2h\frac{dr}{r} + 2dr + dh + r\frac{dh}{h}}
\end{aligned} \tag{A.10}$$

$$\frac{d\left(\frac{A_o}{V}\right)}{\left(\frac{A_o}{V}\right)} = -\frac{h\frac{dr}{r} + r\frac{dh}{h}}{2h\frac{dr}{r} + r\frac{dh}{h} + 2dr + dh}, \tag{A.11}$$

und die Differenz der Beträge von Zähler und Nenner des sich ergebenden Bruches gebildet wurde:

$$\left(h\frac{dr}{r} + r\frac{dh}{h}\right) - \left(2h\frac{dr}{r} + r\frac{dh}{h} + 2dr + dh\right) = -\left(h\frac{dr}{r} + 2dr + dh\right). \tag{A.12}$$

Aus den Gln. (A.11) und (A.12) können für den beabsichtigten Vergleich folgende zwei Aussagen abgeleitet werden:

- Das Verhältnis der relativen Änderungen ist kleiner als null, d. h., mit sinkendem Volumen steigt das Oberfläche/Volumen-Verhältnis.
- Der Zähler ist dem Betrage nach kleiner als der Nenner, d. h., das Oberfläche/Volumen-Verhältnis steigt relativ weniger, als das Volumen relativ sinkt, wenn dieses verkleinert wird.

Mit diesen zwei Aussagen ist gezeigt, dass die Ausführungen auf S. 54 unterhalb von Gl. (3) zur unter Bestrahlung zugeführten Wärme und deren Abfuhr an die Umgebung zutreffen.

## Versicherung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom 1. September 2005 bis zum 4. Mai 2011 an der Professur für Grenzflächen- und Kolloidchemie der Technischen Universität Dresden unter wissenschaftlicher Betreuung von Herrn Professor Dr. rer. nat. habil. Thomas Wolff angefertigt.

Dresden, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_