

## **2. Theoretischer Teil**

### **2.1 Mizellbildung in Tensidlösungen. Die kritische Mizellkonzentration**

Tenside sind amphiphile Substanzen, deren hydrophile Kopfgruppe und hydrophobe Alkylketten im allgemeinen getrennt angeordnet sind. Dadurch werden die Eigenschaften von Tensiden bestimmt, nämlich Aggregatbildung und Oberflächenaktivität.

Im Fall von ionischen Tensiden bilden die Kopfgruppen die Stern-Schicht, die auch einen Teil der Gegenionen enthält und eine Schichtdicke von ca. 0,3 bis 0,6 nm aufweist. Der äußere Bereich der Mizelle bildet die Gouy-Chapman-Schicht, die sich aus den hydratisierten Gegenionen zusammensetzt und eine Dicke von 10-100 nm hat.

In der Mizelle werden mindestens drei Regionen unterschieden: der unpolare Innenraum, der mit den Verhältnissen in flüssigen Kohlenwasserstoffen verglichen werden kann und die aus der Stern-Schicht und der Gouy-Chapman-Schicht bestehende polare Grenzzone[1].

Die kritische Mizellkonzentration (CMC) eines Tensids ist für ein bestimmtes Lösungsmittel unter gleichen experimentellen Bedingungen als eine charakteristische Größe zu betrachten, die auf Änderung der Zusammensetzung des Systems sensitiv anspricht. Die Wechselwirkung zwischen den Tensidmolekülen beeinflusst stark die CMC.

Die Oberflächenspannung verringert sich mit der zunehmenden Konzentration des Tensids und bleibt von einer bestimmten Konzentration ab konstant. Dieser Punkt wurde als CMC-Wert (Critical Micelle Concentration) definiert. Bei dieser Konzentration fangen die Tensidmoleküle an Mizellen zu bilden. Bei höheren Konzentrationen ist die Oberflächenspannung nur von der Konzentration der Monomeren abhängig und da diese oberhalb der CMC konstant ist, bleibt auch sie konstant.

## 2.2 Thermodynamik der Mizellbildung

Aus der Literatur sind zwei Theorien bekannt, welche die Thermodynamik der Mizellbildung beschreiben [2]. Einmal wird angenommen, dass die Mizellbildung gemäß dem Massenwirkungsgesetz (mass-action model) abläuft, im anderen Fall, dass eine Mizellbildung mit Phasentrennung (phase-separation model) auftritt.

Im Fall von nichtionischem Tensid betrachtet man für das Massenwirkungs-Modell die Bildung der Mizelle (M) aus n Monomeren(D):



Die Gleichgewichtskonstante der Mizellbildung ist dann:

$$K_m = a_m / (a_L)^n \approx c_m / (c_L)^n \quad (2)$$

$a_L$  -Aktivität der Monomere,  $a_m$  -Aktivität der Mizellen,  $c_L$  -Konzentration der Monomere,  $c_m$  -Konzentration der Mizellen,  $n$  - Zahl der Monomere

Im Falle des Phasentrennungs-Modells wird für nichtionische Tenside angenommen, dass oberhalb der CMC zwei Phasen vorhanden sind, nämlich Mizellen und Monomere, die im Assoziation-Dissoziations-Gleichgewicht sind. Im thermodynamischen Gleichgewicht ist für nichtionische Tenside das chemische Potential des Tensids in der Mizelle gleich dem chemischen Potential in der Lösung.

$$\mu_m = \mu_L \quad (3)$$

$$\mu_L = \mu_L^0 + RT \ln a_L \quad (4)$$

Für kleine Monomerkonzentrationen kann die Aktivität  $a_L$  durch die Konzentration  $c_L$  ersetzt werden:

$$\mu_L = \mu_L^0 + RT \ln c_L \quad (5)$$

Für die Mizelle gilt :

$$\mu_m = \mu_m^0 \quad (6)$$

$$\Delta G_m^0 = \mu_m^0 - \mu_L^0 = \mu_m - \mu_L + RT \ln c_L = RT \ln c_L \quad (7)$$

Die Konzentration  $c_{\text{tot}}$ , bei der Mizellen entstehen, sei  $c_{\text{CMC}}$ :

$$\Delta G_m^0 = RT \ln c_{\text{CMC}} \quad (8)$$

Im folgenden wird das Massenwirkungs-Modell und das Phasentrennungs-Modell für ionische Tenside diskutiert. Im Unterschied zu den nichtionischen Tensiden sind ionische Tenside dissoziiert. Die Aggregation in der Mizelle kann am Beispiel eines kationischen Tensids wie folgt dargestellt werden:



$p$  - an die Mizelle gebundene Gegenionen,  $X^-$  - Gegenion,  $D^+$  - Tensidkation,  $n$  - Aggregationszahl

Die Gleichgewichtskonstante  $K_m$  für diesen Verlauf ist:

$$K_m = \frac{c_m}{(c_L)^n (c_x)^{n-p}} \quad (10)$$

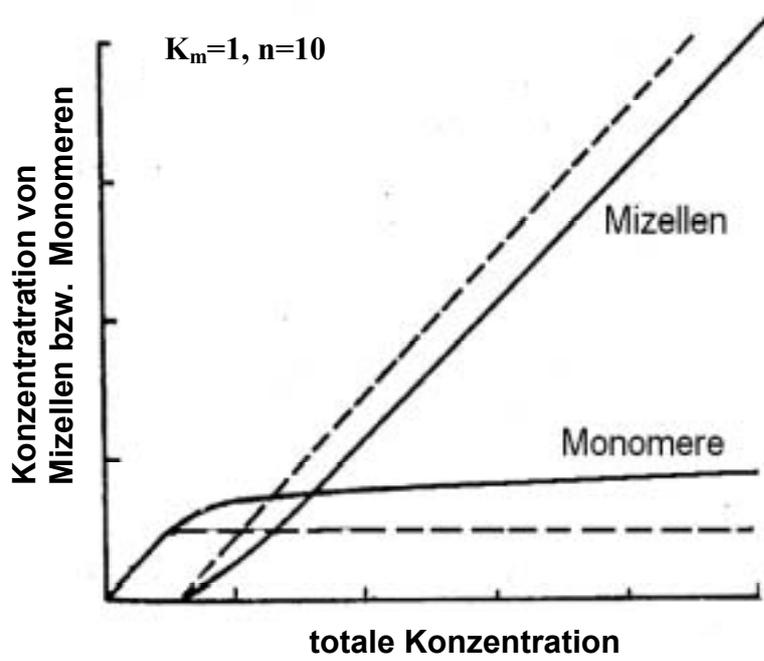
$c_x$  - Konzentration des Gegenions

Für die Mizellbildung nach dem Phasentrennungs-Modell in Lösungen von ionischen Tensiden betrachtet man nicht nur den Übergang von Tensidmolekülen aus wässriger Lösung in die mizellare Phase, sondern auch den Übergang von  $(1-\alpha)$  Mol von Gegenionen aus ihren Standardzustand in die mizellare Phase.

$$\Delta G_m^0 = RT \ln c_L + (1-\alpha) RT \ln c_x \quad (11)$$

Die Anwesenheit von genügend Gegenionen in der Elektrolytlösung führt zur Bildung von neutralen Mizellen. Dann können die Modelle für nichtionischen Tenside angewendet werden.

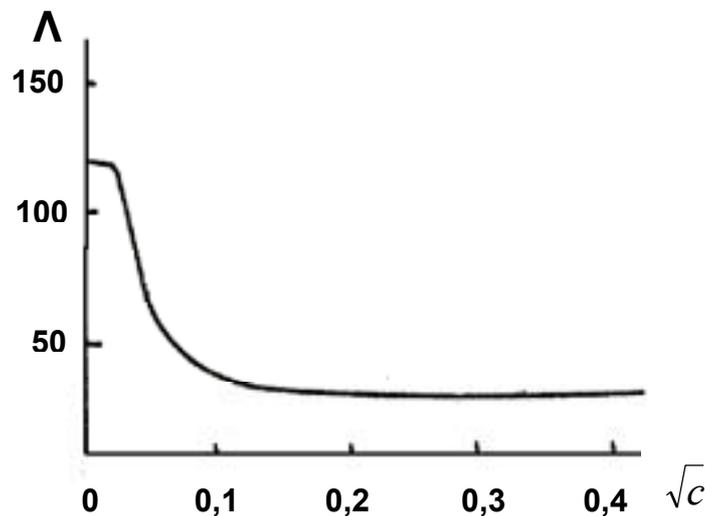
Das Massenwirkungs-Modell ist realistischer in der Beschreibung der Änderung der Monomerkonzentration mit der totalen Konzentration oberhalb der CMC bei kleinen Aggregationszahlen (**Abb. 1**). Bei großen Aggregationszahlen (um 100) sind beide Modelle praktisch äquivalent.



**Abb. 1** Konzentration der Mizellen bzw. Monomere als Funktion der totalen Konzentration berechnet nach dem Massenwirkungs-Modell (durchgezogene Linie) und nach dem Phasentrennungs-Modell (unterbrochene Linie) [2]

## 2.3 Änderung der physikalisch-chemischen Eigenschaften der Tensidlösungen in der Nähe der kritischen Mizellkonzentration

Die Äquivalenzleitfähigkeit einer Cetyltrimethylammoniumbromid-Lösung (CTAB-Lösung) bei 35 °C nimmt von geringen Konzentrationen bis zur CMC stark ab und bleibt praktisch konstant (**Abb. 2**). Dieser Effekt ist auf zwei Phänomene zurückzuführen. Einerseits verringert sich die Beweglichkeit der  $\text{CTA}^+$ -Mizellen durch die sie umgebenden Bromidionen (Bremsseffekt). Andererseits verringert sich die effektive Ladung der  $\text{CTA}^+$ -Mizellen durch die Bindung an die Bromid-Gegenionen.

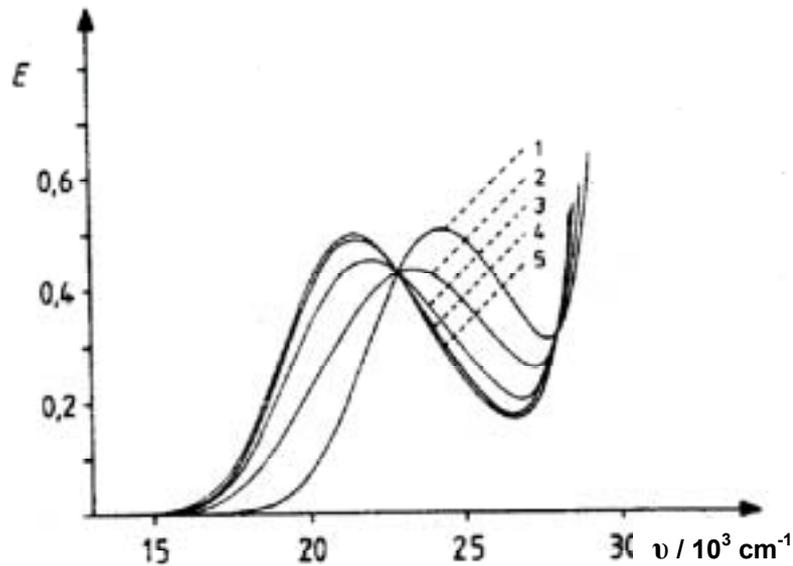


**Abb. 2** Äquivalenzleitfähigkeit ( $\Lambda$ ,  $\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ) für Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB)-Lösung bei 35°C als Funktion der Quadratwurzel der Konzentration in  $\text{M}^{1/2}$  [3]

Die Bildung von Mizellen beeinflusst die lokale Wechselwirkung zwischen Tensidmolekülen. Das wurde durch die Änderung vieler spektroskopischer Parameter nachgewiesen.

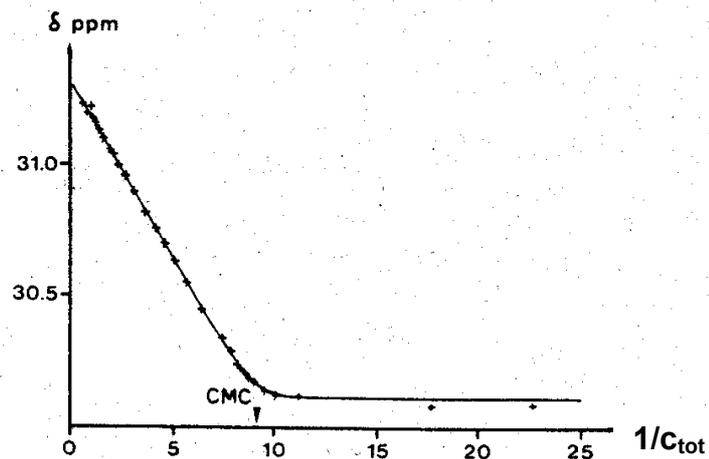
In der Arbeit [4] wurde das Adsorptionsspektrum einer wässrigen Lösung von 4-(2,4,6-Trimethylpyridinium)-phenoxidbetain) (Betain 1) bei der Zugabe von Hexadecyltrimethylammoniumbromid untersucht. Dabei wurde eine Verschiebung des

Absorptionsmaximums von Gelb nach Rot beobachtet, wobei Rot dem Einbau des Farbstoffes in die Tensidmizellen entspricht (**Abb. 3**).



**Abb. 3** Absorptionsspektrum von Betain 1 ( $2,05 \cdot 10^{-4}$  M) bei verschiedenen Konzentrationen  $c$  von CTAB: 1: 0, 2 M, 2:  $4,6 \cdot 10^{-3}$  M, 3:  $1,4 \cdot 10^{-2}$  M, 4:  $4,4 \cdot 10^{-2}$  M, 5:  $8,3 \cdot 10^{-2}$  M [4]

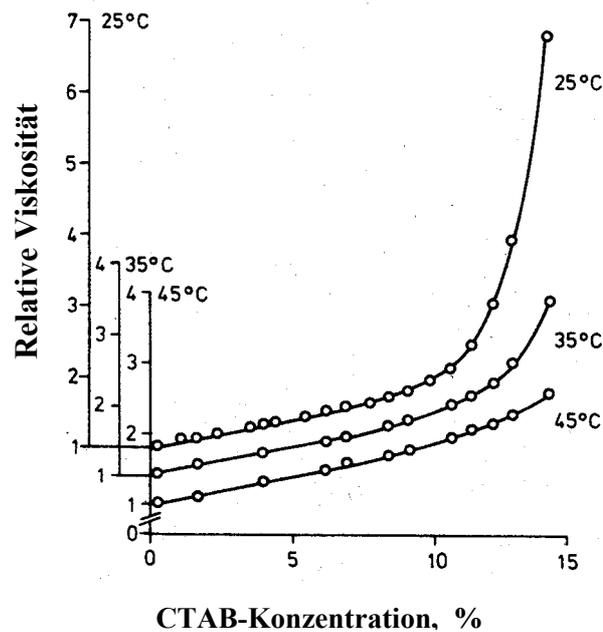
Die  $^{13}\text{C}$  chemische Verschiebung ist unabhängig von der Tensidkonzentration  $c_{\text{tot}}$  unterhalb der CMC, ändert sich aber in dem Bereich der CMC stark.



**Abb. 4** Die  $^{13}\text{C}$  chemische Verschiebung des 4. Kohlenstoffatoms (Nummerierung von der Kopfgruppe her in Nonylamoniumbromid) als Funktion von  $1/c_{\text{tot}}$ . Die durchgezogene Linie ist mit der Aggregationszahl 33 berechnet [5]

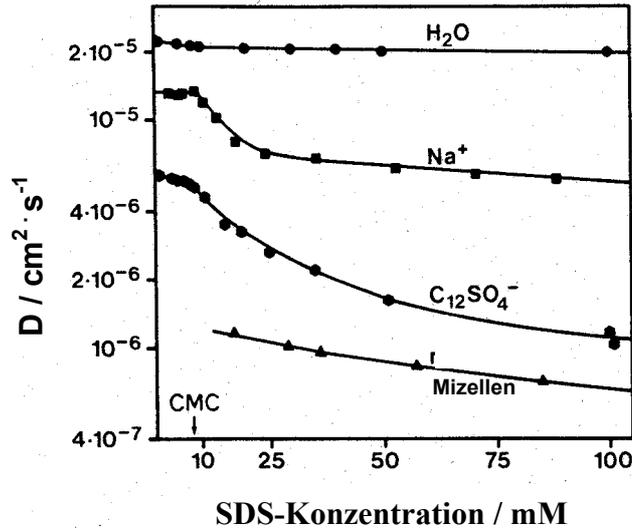
Die Reduzierung des Wasserdampfdruckes von Natriumoctanoatlösung ist oberhalb der CMC geringer als unterhalb. Der osmotische Druck von Tensidlösungen ist proportional der Konzentration unterhalb der CMC, aber ändert sich kaum oberhalb der CMC [6].

Die Grenzviskosität, bestimmt mittels Extrapolation, hängt vom Formfaktor der Mizelle ab. **Abb. 5** zeigt einen starken Anstieg der Viskosität mit der Konzentration oberhalb der CMC für Hexadecyltrimethylammoniumbromid bei verschiedenen Temperaturen.



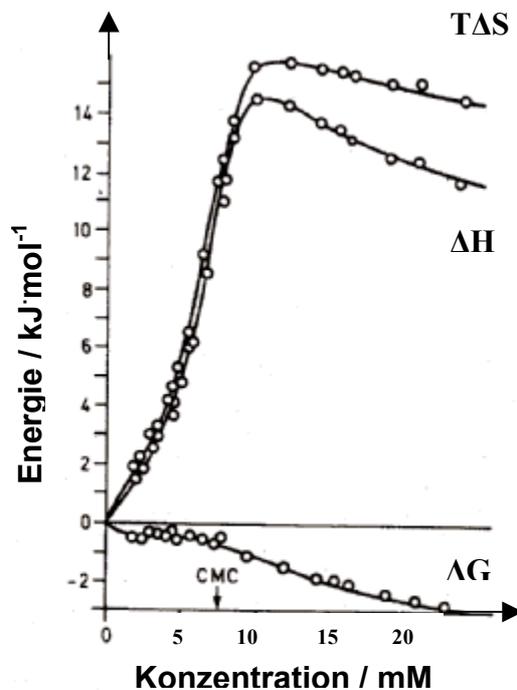
**Abb. 5** Relative Viskosität als Funktion der CTAB-Konzentration (Massenprozent) bei 25°C, 35°C und 45°C [7]

Die Selbstdiffusion von individuellen Komponenten (Tensid-, Gegenion-, Wasser- und gelöste Moleküle) ist stark beeinflusst von der Mizellbildung. Die Diffusion des Tensids und des Gegenions ist für Natriumdodecylsulfat nur schwach abhängig von der Konzentration unterhalb der CMC und nimmt oberhalb der CMC ab (**Abb.6**).



**Abb. 6** Selbstdiffusionskoeffizient von Wasser, Natrium-Ionen, Dodecylsulfat-Ionen und Mizellen in Natriumdodecylsulfat (SDS)-Lösung [8]

In der **Abb.7** sind die Konzentrationsabhängigkeiten von  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  und  $T\Delta S$  für Natriumoctanoat präsentiert. Enthalpie  $\Delta H$  und Energie  $T\Delta S$  nehmen mit der Konzentration von Natriumoctanoat bis zur CMC zu und fallen dann langsam ab, während die freie Enthalpie  $\Delta G$  bis zur CMC praktisch vernachlässigbar ist und dann auch abnimmt [6].



**Abb. 7** Konzentrationsabhängigkeit von freier Energie, Enthalpie und Produkt von Entropie und Temperatur für Natriumoctanoat in wässriger Lösung bei 25 °C [6]

Die Mizellbildung führt zu einer Zunahme der Lichtstreuung. Bei der CMC erscheint ein Anstieg der Lichtstreuung mit zunehmender Konzentration [8, 9].

Bisher wurde die Änderung der physikalisch-chemischen Eigenschaften in der Nähe der CMC in der Lösung betrachtet. Die charakteristische Eigenschaft von Tensiden ist jedoch die Adsorption an Grenzflächen, die mit dem Lösungsverhalten eng verbunden ist. Es wird gezeigt, dass sich unter bestimmten Bedingungen auch an Grenzflächen Tensidaggregate bilden. Im folgenden wird deshalb auf die theoretischen Grundlagen der Adsorption näher eingegangen.

## 2.4 Untersuchung der Adsorption an der Grenzfläche Quecksilber / Elektrolyt

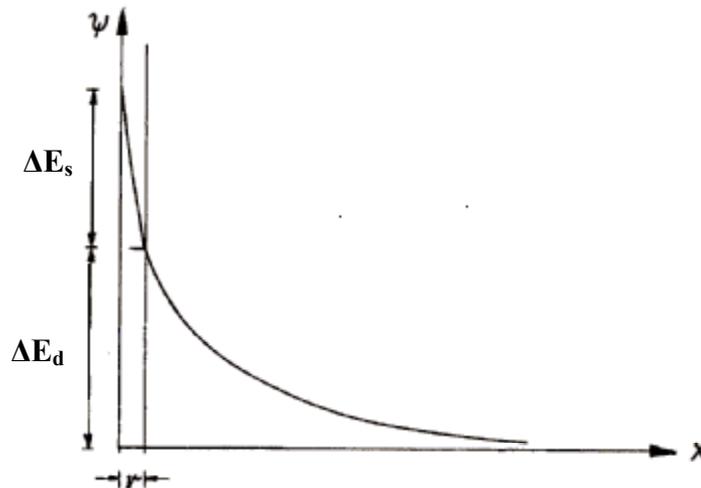
### 2.4.1 Spezifische Adsorption an der Grenzfläche Quecksilber / Elektrolyt

An der Grenzfläche Metall / Elektrolyt [10,11] bildet sich eine Doppelschicht aus einer Ladungsschicht auf der Elektrodenoberfläche und aus einer Ladungsschicht in der Elektrolytschicht, die unmittelbar an die Elektrode grenzt. Die Ladungen der Elektrodenoberfläche entstehen durch Mangel oder Überschuss an Elektronen im Metall. Die Ladungen auf der Lösungsseite der Doppelschicht sind abhängig von den Ladungen auf der Elektrodenoberfläche und den Ladungsträgern in der Lösung.

Die Doppelschicht nach Helmholtz ist vergleichbar mit einem Plattenkondensator. Gouy hat die Vorstellung von Helmholtz über die Struktur der Doppelschicht insofern erweitert, dass er die Schichten nicht als starr, sondern, bedingt durch Wärmebewegung und osmotischen Druck, als diffus annahm. Treibende Kraft für die Diffusion ist der Konzentrationsunterschied der Elektrolytionen in der Doppelschicht und im Lösungsinnen. Diese Diffusion und die elektrostatische Kraftwirkung führen nach Chapman zu einem Gleichgewicht. Aus dieser Gleichgewichtbedingung ergibt sich die Raumladungsdichte, welche exponentiell mit der Potentialdifferenz gegenüber dem Elektrolyteninneren für den einzelnen Elektrolytionen abfällt. Den Zusammenhang zwischen Raumladungsdichte und dieser Potentialdifferenz wird durch die Poissonsche Gleichung gegeben. Daraus ergibt sich der Potentialverlauf in der diffusen Schicht als Funktion des Abstandes von der Elektrodenoberfläche. Das Potential nimmt exponentiell mit dem zunehmenden Abstand ab.

Die elektrische Doppelschicht nach Stern stellt eine Kombination der starren Helmholtz- und der diffusen Gouy-Chapman-Schicht dar und kommt damit den wirklichen Verhältnissen wesentlich näher (**Abb. 8**) [12]. Die unmittelbar an der Elektrode befindlichen Ladungsträger der Lösung bilden die starre Schicht. An diese schließt sich zur Lösungsseite hin die diffuse an. Die Ladungen können sich der Elektrode nur bis auf einen Mindestabstand (dem Ionenradius) nähern. Die Gouy-Chapman-Theorie nahm Punktladungen an und lieferte damit rechnerisch viel zu hohe Kapazitätswerte. Der gesamte Potentialabfall  $\Delta E$  an der Grenzfläche Elektrode / Elektrolyt setzt sich somit aus dem linearen Potentialabfall  $\Delta E_s$  in der starren Doppelschicht und dem exponentiellen Potentialabfall  $\Delta E_d$  in der diffusen Schicht zusammen:

$$\Delta E = \Delta E_s + \Delta E_d \quad (12)$$



**Abb. 8** Doppelschichtmodell nach Stern ( $\Delta E_s$ ,  $\Delta E_d$ - Potentialabfall in der starren bzw. diffusen Doppelschicht;  $r$ - Ionenradius) [12]

Eine Erweiterung der Sternschen Theorie erfolgte durch Grahame [12]. Das Bestehen eines Überschusses von Ionen oder Dipolen an der Elektrode wurde bisher nur auf elektrostatische Kräfte zurückgeführt. Dieser Überschuss kann auch durch Grenzflächenkräfte oder chemische Kräfte, d.h. durch Adsorption erfolgen, ohne Einfluss durch oder sogar gegen das anliegende äußere elektrische Feld. Adsorptionskräfte können stärker als die elektrostatische Abstoßung sein und auf der negativ geladenen Metalloberfläche können negative Ionen adsorbiert werden. Dieses erfolgt durch die sogenannte spezifische Adsorption.

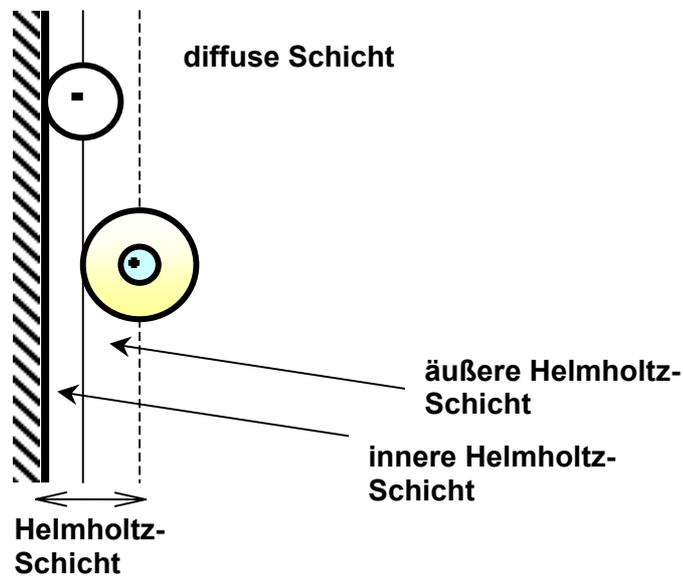
Grahame nahm an, dass edelgasähnliche Kationen nicht spezifisch an der Elektrode adsorbiert werden und ihre Hydrathülle erhalten bleibt. Der Ladungsabstand (in der äußeren Helmholtz-Schicht) ist dabei gleich dem Radius der hydratisierten Ionen (**Abb. 9**) [12].

Anionen werden dagegen bevorzugt spezifisch adsorbiert und gehen Bindungen mit der Metalloberfläche ein. Dabei ist ihre Hydrathülle ganz oder teilweise entfernt. Der Ladungsabstand entspricht dem Radius dieser teilweise oder völlig dehydratisierten Ionen. Grahame spricht von einer inneren Helmholtz-Schicht. Die Kapazität der gesamten Schicht wird als Reihenschaltung der Kapazität  $C_s$  der gesamten Helmholtz-Schicht und  $C_d$  der Kapazität der diffusen Schicht angesehen. Dann folgt:

$$C = 1 / ((1 / C_s) + (1 / C_d)) \quad (13)$$

$C_s$ : die Kapazität der gesamten Helmholtz-Schicht

$C_d$ : die Kapazität der diffusen Schicht



**Abb.9** Doppelschichtmodell nach Stern-Grahame [12]

Warum werden Anionen stärker spezifisch adsorbiert als Kationen? Die Bornsche Gleichung (14) setzt die freie Standard-Enthalpie der Solvation eines Ions (also die Änderung der freien Enthalpie bei dem Prozess  $M^+(g) \rightarrow M^+(aq)$  mit Wasser als Lösungsmittel) der elektrischen Arbeit gleich, die mit dem Transport eines Ions aus dem Vakuum in ein Lösungsmittel verbunden ist; dieses wird als kontinuierliches Dielektrikum mit der relativen Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r$  angesehen:

$$\Delta G_{m,solv}^\ominus = -1/2 (z_i^2 e^2 N_A / 4\pi \epsilon_0 r_i) \{1 - (1/\epsilon_r)\} \quad (14)$$

$z_i$ : die Ladung des Ions,  $r_i$ : Ionenradius,  $N_A$ : Avogadro-Konstante

Die Solvation ist negativ und umgekehrt proportional dem Radius des Ions, deshalb ist für kleine, hochgeladene Ionen in Medien mit großer relativer Dielektrizitätskonstante dieser Wert besonders stark negativ (z.B. -1457 kJ/mol für  $Cl^-$ ) [13]. Für die Elektrolyte  $CaCl_2$ ,  $NaCl$ ,  $KCl$ ,  $KBr$ ,  $LiBr$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $K_2SO_4$  haben die Kationen einen kleineren Ionenradius als die entsprechenden Anionen [11].

**Tabelle 1.** Radien von dehydratisierten und hydratisierten Ionen, Hydratationszahlen [14]

<b>Ion</b>	<b>Ionenradien (nm)</b>	<b>Radien von hydratisierten Ionen (nm)</b>	<b>Hydratationszahl</b>
<b>Li<sup>+</sup></b>	0.068	0.38	5-6
<b>Na<sup>+</sup></b>	0.095	0.36	4-5
<b>K<sup>+</sup></b>	0.133	0.33	3-4
<b>Ca<sup>+</sup></b>	0.099	0.41	6
<b>Cl<sup>-</sup></b>	0.181	0.33	1
<b>Br<sup>-</sup></b>	0.195	0.33	1

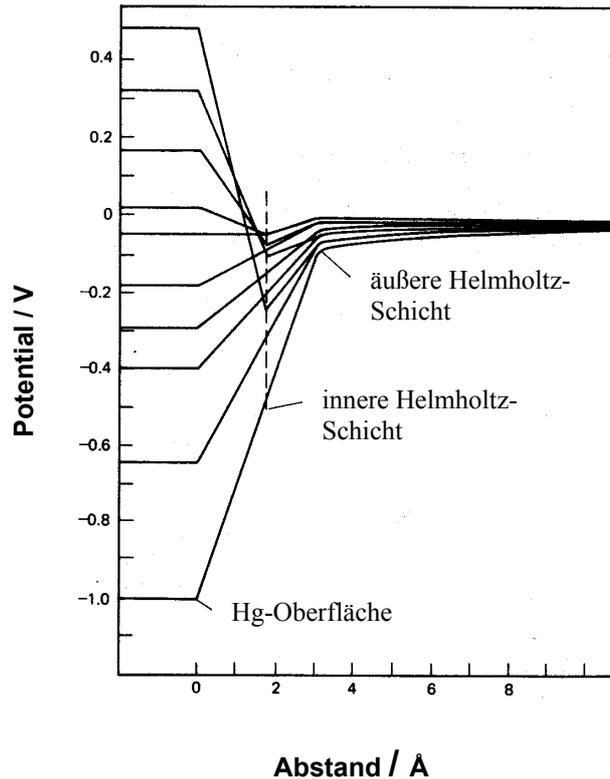
Ionen mit der größeren primären Hydratationszahl zeigen eine geringere Neigung zu spezifischer Adsorption. Dagegen sind Ionen mit kleinerer Hydratationszahl stark spezifisch adsorbiert, wenn die elektrostatische Abstoßung nicht zu stark ist [15].

Betrachten wir ein System, in dem das Anion spezifisch adsorbiert ist und das Elektrodenpotential gleich dem Nullladungspotential  $E_Z$  (Potential, bei dem die Ladung auf der Elektrodenoberfläche verschwindet) ist. Bei Erhöhung der Elektrolytkonzentration werden mehr Anionen adsorbiert und führen zu induzierten positiven Ladungen in der Elektrodenoberfläche. Für das Erreichen einer Nullladung müssen diese positiven Ladungen kompensiert werden. Das ist möglich durch Verschiebung des Elektrodenpotentials zu negativeren Werten. Die spezifische Adsorption von Anionen ruft also eine Verschiebung des Nullladungspotentials zu negativen Potentialen hervor, die spezifische Adsorption von Kationen dagegen eine Verschiebung des Nullladungspotentials zu positiven Potentialen. Aus den Daten der **Tab. 2** sehen wir, dass das Nullladungspotential für Chlorid mit zunehmender Konzentration zu negativen Potentialen verschoben wird, d.h. die Anionen spezifisch adsorbiert werden. Fluorid dagegen zeigt sogar bei Zunahme der Konzentration nur eine geringfügige Verschiebung des Nullladungspotentials zu positiveren Potentialen, d.h. es liegt keine spezifische Adsorption vor. Das erklärt, warum das System Hg / KF- bzw. NaF-Lösung als Standardsystem für die Gouy-Chapmann-Stern-Theorie der nichtspezifischen Adsorption gewählt wurde.

**Tabelle 2** Nullladungspotential für NaF und NaCl gemessen gegen Normal-Kalomelektrode [10]

Elektrolyt	Konzentration, M	$E_z$ , V gegen NCE
NaF	1	-0,472
	0,1	-0,472
	0,01	-0,480
	0,0001	-0,482
NaCl	1	-0,556
	0,3	-0,524
	0,1	-0,505

Die spezifische Adsorption von Ionen kann das Potentialprofil in der Grenzfläche auf extreme Weise ändern. In **Abb. 10** sind solche Potentialprofile abgebildet, die Grahame für die Grenzfläche Hg / 0,3 M NaCl berechnete. Das Potential an der Elektrodenoberfläche bleibt konstant und entspricht dem angelegten Potential. Für sehr negative Elektrodenpotentiale verringert sich der Betrag des Potentials in der inneren Helmholtz-Schicht und erreicht Null in der äußeren Helmholtz-Schicht. Das ist der Fall für nicht-spezifische Adsorption. Bei extrem positiven Potentialen jedoch verringert sich auch zunächst das Potential bis zu negativen Werten an der Grenze zwischen innerer und äußerer Helmholtz-Schicht und erreicht dann den Wert Null. Das hängt mit der spezifischen Adsorption der Cl-Ionen zusammen.



**Abb.10** Potentialverlauf in der Doppelschicht an der Grenzfläche Hg / 0.3 M NaCl bei 25°C Potentials sind hier gegen Nullladungspotential für NaF angegeben [10]

#### 2.4.2 Adsorption von organischen Verbindungen an der Grenzfläche Quecksilber / Elektrolyt

Viele organische Verbindungen werden an der Oberfläche der Quecksilberelektrode adsorbiert. Ihre Adsorption senkt entsprechend der Grundgleichung der Elektrokapillarität die Grenzflächenspannung  $\sigma$  [16]. In der Nähe des Nullladungspotentials ist dabei eine maximale Herabsetzung von  $\sigma$  in der Lösung eines anorganischen Elektrolyten zu verzeichnen, sie geht mit wachsender negativer oder positiver Oberflächenladung zurück.

Die differentielle Kapazität der elektrischen Doppelschicht ergibt sich wie folgt. Geht man von der Form der Elektrokapillarkurve aus und kombiniert diese mit der Lippmann-Gleichung:

$$q = -\frac{d\sigma}{dE} \quad (15)$$

$$C = \frac{dq}{dE} \quad (16)$$

dann ergibt sich für die Kapazität folgende Gleichung:

$$C = -\frac{d^2\sigma}{dE^2} \quad (17)$$

Die erforderliche Arbeit  $w_1$  für den Austausch von Wasser gegen einen organischen Stoff bei  $E = \text{const}$  beträgt:

$$w_1 = 1/2 (C_0 - C_1) E^2 \quad (18)$$

Da die Dielektrizitätskonstante von Wasser größer als die des organischen Stoffes ist, gilt  $(C_0 - C_1) > 0$  und  $w_1 > 0$ . Adsorbierte organische Moleküle, die ein Dipolmoment senkrecht zur Elektrodenoberfläche besitzen, bewirken eine Verschiebung des Nullladungspotentials  $E_Z$ . Für den Austausch von Wassermolekülen durch organische Moleküle mit einem Dipolmoment ist dann eine zusätzliche Energie  $w_2$  notwendig.

$$w_2 = C_1 E_Z E \quad (19)$$

Diese Energie kann entweder positiv (erforderliche Arbeit) oder negativ (Energiegewinn) sein, je nach Vorzeichen von  $E_Z$  und  $E$  [16].

Wenn man die Summe ( $w_1 + w_2$ ) in die Gleichung für den Adsorptionskoeffizienten  $B$  einsetzt, kommt man zu der folgenden Abhängigkeit:

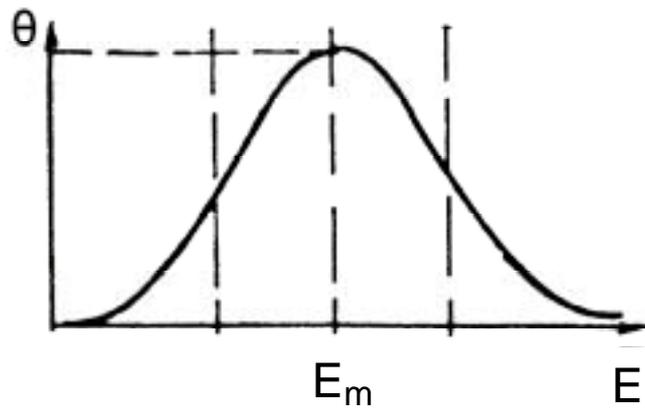
$$B = B_m \exp[-\alpha(E - E_m)^2] \quad (20)$$

$$E_m = -\frac{C_1 E_Z}{C_0 - C_1} \quad (21)$$

$$\alpha = \frac{C_0 - C_1}{2RT \cdot \Gamma_1} \quad (22)$$

$\Gamma_1$ -Sättigungsoberflächenkonzentration ( $\theta=1$ )

Der Potentialgang des Adsorptionskoeffizienten  $B$  führt dazu, dass der Potentialgang des Bedeckungsgrades  $\theta$  ein Maximum bei  $E = E_m$  aufweist (s. **Abb. 11**).



**Abb. 11** Bedeckungsgrad als Funktion des Potentials

Nimmt man zunächst vereinfachend an, dass die Kapazitätsänderung  $\Delta C = C_0 - C_1$  gegenüber derjenigen der leeren Grundlösung proportional der Oberflächenkonzentration  $\Gamma$  des organischen Stoffes sei, dann lässt sich die Gesamtelektrodenkapazität im elektrischen Ersatzschaltbild als eine Parallelschaltung zweier Kondensatoren verschiedener Kapazität darstellen. Die Gesamtelektrodenkapazität pro Flächeneinheit  $C[\mu\text{F cm}^{-2}]$  ergibt sich aus [16]:

$$q(E) = q_0(E) (1-\theta) + q_1(E) \theta \quad (23)$$

und

$$C = \frac{\partial q(E)}{\partial E} + \frac{\partial q(E)}{\partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial E} \quad (24)$$

zu

$$C = C_0 (1-\theta) + C_1 \theta + (q_1(E) - q_0(E)) (d\theta/dE) \quad (25)$$

$\theta$  stellt den Bedeckungsgrad dar, d.h. das Verhältnis der Oberflächenkonzentration  $\Gamma$  zu der Sättigungsoberflächenkonzentration  $\Gamma_1$  ( $\theta=1$ ) (Gl. 26).

$$\theta = \Gamma / \Gamma_1 \quad (26)$$

Der Flächenbedarf eines Tensidmoleküls  $A$  ist definiert als:

$$A = l / \Gamma_l N_A \quad (27)$$

$N_A$ : Avogadro-Konstanten

Die  $C_0$  und  $C_1$  stellen die auf die Flächeneinheit bezogenen Kapazitätswerte der völlig adsorbatfreien bzw. völlig mit Adsorbat bedeckten Elektrodenoberfläche dar. Der mit organischem Stoff als Dielektrikum gefüllte Doppelschichtkondensator besitzt eine niedrigere Kapazität, als der mit Elektrolyt gefüllte. Durch die organischen Moleküle wird die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  verringert und der Ladungsabstand  $d$  vergrößert. Dies führt nach folgender Gleichung zu einer Kapazitätsverringering:

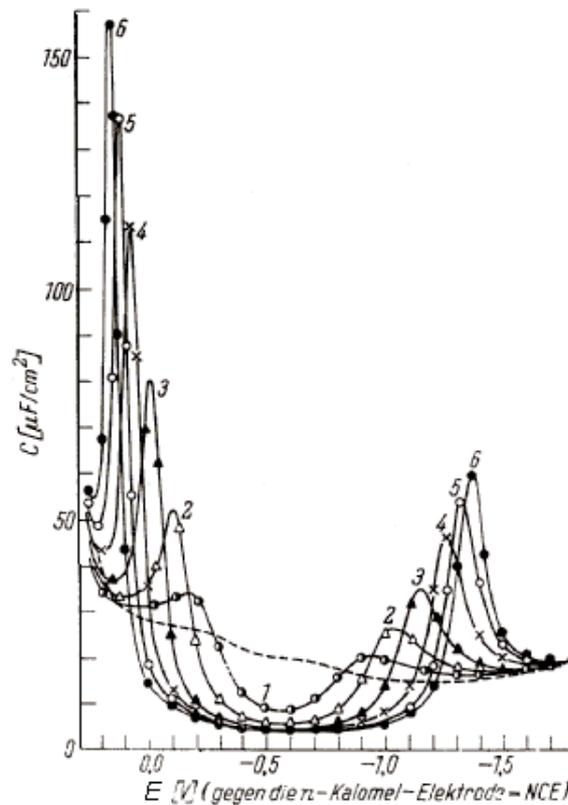
$$C = \frac{\epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot F}{d} \quad (28)$$

$\epsilon_r$ : relative Dielektrizitätskonstante,  $\epsilon_0$ : Dielektrizitätskonstante im Vakuum

Die wahre Kapazität ist definiert als  $C_0(1-\theta) + C_1\theta$  und zeigt eine von der Elektrosorption abhängige Verringerung. Sie ist am größten beim Potential maximaler Adsorption  $E_m$ . Die Kapazitätsverringering geht in positiver und negativer Potentialrichtung (bezogen auf  $E_m$ ) zurück. An der kathodischen bzw. anodischen Grenze des Adsorptionsgebiet tritt jeweils ein Ad/Desorptionsmaximum auf. Beide Maxima haben ihren Ursprung in einer Zusatzkapazität  $(q_1 - q_0)\left(\frac{\partial\theta}{\partial E}\right)$ , die sich nach **(Gl. 25)** der wahren Kapazität überlagert. Die Zusatzkapazität tritt in der C-E-Kurve überall dort auf, wo sich der Bedeckungsgrad  $\theta$  und damit die Kapazität  $C$  mit dem Potential  $E$  ändert. Sie ist in ihrer Größe proportional zu  $\frac{\partial\theta}{\partial E}$ .

Da der Bedeckungsgrad-Potential-Verlauf eine Glockenkurve darstellt ist  $\frac{\partial\theta}{\partial E}$  maximal bei einem Bedeckungsgrad von etwa 0,5. Das Vorzeichen von  $q_1(E) - q_0(E)$  stimmt mit dem von  $\frac{\partial\theta}{\partial E}$  überein, so dass das Vorzeichen der Zusatzkapazität immer positiv ist.

Mit zunehmender Konzentration  $c$  des organischen Stoffes in der Lösung vergrößert sich die Kapazitätserniedrigung bis zum Erreichen eines konstanten Sättigungskapazitätswertes. Die Größe der Kapazitätsmaxima und ihr Abstand zum Potential maximaler Adsorption nehmen zu. Die **Abb. 12** stellt die experimentelle Kurven der differentialen Kapazität für das System n-Butanol in 0,1 n NaF-Lösung /Quecksilber dar.



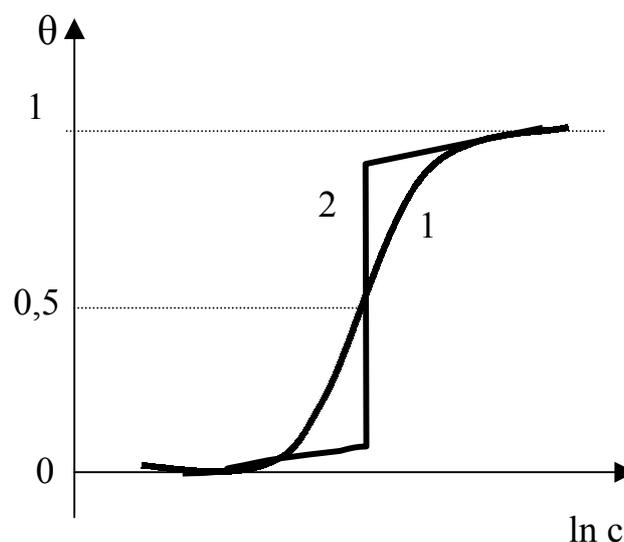
**Abb. 12** Differentielle Kapazitätskurven der Quecksilberelektrode (Messfrequenz 400 Hz) in reiner 0,1 n NaF-Lösung (punktierte Linie) und mit n-Butanol-Zusätzen in folgenden Konzentrationen 1-0,005 M; 2-0,01 M; 3-0,02 M; 4-0,04 M; 5-0,06 M; 6-0,08 M [16]

### 2.4.3 Typen von Adsorptionsschichten

Man unterscheidet drei verschiedene Typen von Adsorbat-Monoschichten: nicht-kondensierte Adsorptionsschicht, kondensierte Adsorptionsschicht und Grenzflächenmizellen. Der größte Teil der Tenside (Natriumdodecylsulfat, Polyethylenglykol, Octanol, Decanol etc.) bildet nichtkondensierte Adsorptionsschichten. Moleküle in dieser Schicht sind statistisch verteilt auf der Oberfläche und haben flache, parallele oder senkrechte Orientierung [12]. Der Frumkin-Wechselwirkungskoeffizient ist in dem betrachteten Fall merklich kleiner als 2. In einigen Fällen sind auch zwei verschiedene Orientierungen gleichzeitig vorhanden. Hier liegt dann eine sogenannte Mischadsorption vor. Es besteht keine sprunghafte Änderung des Bedeckungsgrades weder mit der Lösungskonzentration des Tensids, noch mit dem Elektrodenpotential. Nichtkondensierte Filme haben relativ hohe Doppelschichtkapazitätswerte bei vollständiger Bedeckung. Die Adsorptionsisothermen (Bedeckungsgrad als Funktion der Konzentration oder des Potentials) haben einen kontinuierlichen Verlauf.

Viele Basen der DNS und entsprechende Nukleoside, wie z.B. Adenin, Cytosin, Uracil, Adenosin bilden kondensierte Adsorptionsschichten. Typisch für diese Art der Adsorptionsschicht ist eine sprungartige Änderung der Doppelschichtkapazität und des Bedeckungsgrades mit der Lösungskonzentration oder dem Potential (Phasenübergang erster Ordnung). Kondensierte Filme haben eine niedrige Kapazität bei vollständiger Bedeckung und können außergewöhnliche hohe Inhibitionswirkung auf Ladungsdurchtrittsvorgänge haben. Bei unvollständiger Bedeckung sind die adsorbierten Moleküle nicht statistisch verteilt, sondern bilden Monoschicht-Inseln, welche durch Keimbildung und -wachstum entstehen. Das Wachstum ist irreversibel und führt zu der vollständigen Bedeckung der Elektrode mit dem kondensierten Film. Die laterale Wechselwirkung ist sehr stark. In der Arbeit [17] wurde gezeigt, dass das Adsorptionsverhalten von kondensierten Filmen nicht mit der Frumkin-Isotherme, sondern mit dem Gitter-Gas-Modell beschrieben werden muss.

Unter Grenzflächenmizellen versteht man durch Assoziation an Grenzflächen gebildete Aggregate von Tensidmolekülen. In wässrigen Lösungen sind hydrophobe Gruppen in das Innere des Assoziates und die hydrophilen Kopfgruppen zur wässrigen Phase gerichtet. Bei vollständiger Bedeckung der Grenzfläche bilden die halbzyklindrischen Mizellen Streifenstrukturen und die halbkugelförmigen eine hexagonale Struktur (dichteste Kugelpackung). Die Maße der Grenzflächenmizellen sind weitgehend durch die Moleküllänge festgelegt. Bei halbkugelförmigen ist der Durchmesser gleich der doppelten Moleküllänge. Die Breite halbzyklindrischer Mizellen ist durch die doppelte Moleküllänge gegeben. Im Gegensatz zu kondensierten und nichtkondensierten Schichten variiert die Schichtdicke periodisch.



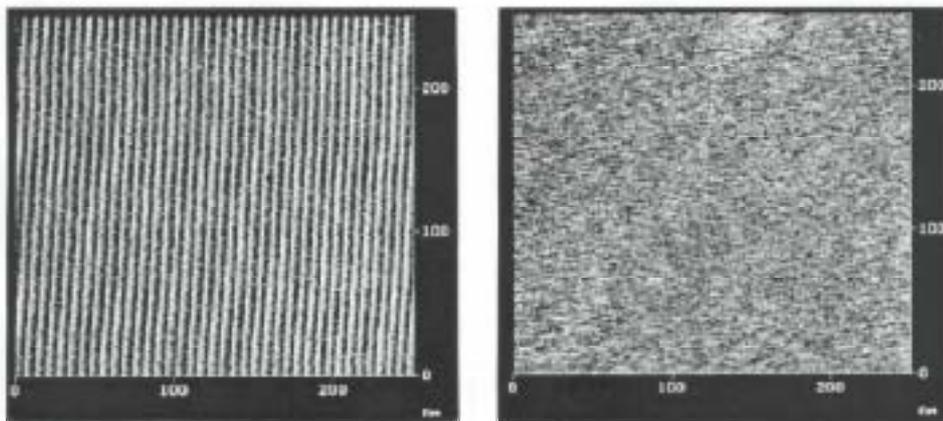
**Abb. 13** Bedeckungsgrad als Funktion der Konzentration 1: nichtkondensierter Film, 2:kondensierter Film

#### 2.4.4 Das Phänomen Grenzflächenmizellen

In den letzten zehn Jahren wurden in mehreren Laboratorien rasterkraftmikroskopische, rastertunnelmikroskopische- und Neutronenreflektions-Untersuchungen durchgeführt, die gezeigt haben, dass sich Grenzflächenmizellen bilden [18-24]. Dabei ist die Orientierung der Moleküle in der Grenzflächenmizelle ähnlich derjenigen in den Mizellen in Lösung. Die Form der Mizellen kann aber durch die adsorptiven Kräfte verändert werden.

In der Arbeit von Ström u.a. [18] wurde mittels zeitaufgelöster Fluorimetrie die Adsorption der kationischen Tenside Dodecyl-, Tetradecyl- und Hexadecyltrimethylammoniumbromid an der Silizium-Oberfläche untersucht. Als fluoreszierende Substanz wurde Pyren und als fluoreszenzlöschende Substanz Alkylpyridiniumchlorid benutzt. Es konnte nachgewiesen werden, dass halbkugelförmige Grenzflächenmizellen entstehen. Die Aggregationszahl nimmt mit zunehmender Elektrolytkonzentration zu. Die Aggregationszahl für Mizellen in der Lösung war bei der CMC kleiner als für Grenzflächenmizellen.

Die Untersuchung der Mizellbildung in Natriumdodecylsulfat und 1-Dodecanol an der Grenzfläche Graphit / Wasser erfolgte mittels der rasterkraftmikroskopischen Methode (AFM) [19]. Diese Aggregate erschienen als parallele Streifen (**Abb. 14a**). Es wurde angenommen, dass die Aggregate halbzyklindrische Mizellen sind. Dies ergab sich aus der Periodizität und Schichtdicke der Adsorptionsschicht. Diese Struktur bleibt bei wesentlicher Konzentrationsänderung des Tensids bzw. Elektrolyts erhalten. Obwohl eine Erhöhung der Elektrolytkonzentration zum Übergang von kugelförmigen zu zylindrischen Mizellen in der Lösung führt, gibt es keinen Nachweis, dass ein solcher Übergang an der Oberfläche stattfindet. Die Zugabe von Dodecanol zu einer SDS-Lösung führt zur Auflösung der SDS-Aggregate an der Graphit-Oberfläche bei Konzentrationen kleiner als CMC, nämlich zur Zerstörung der Streifenstruktur (**Abb. 14b**).



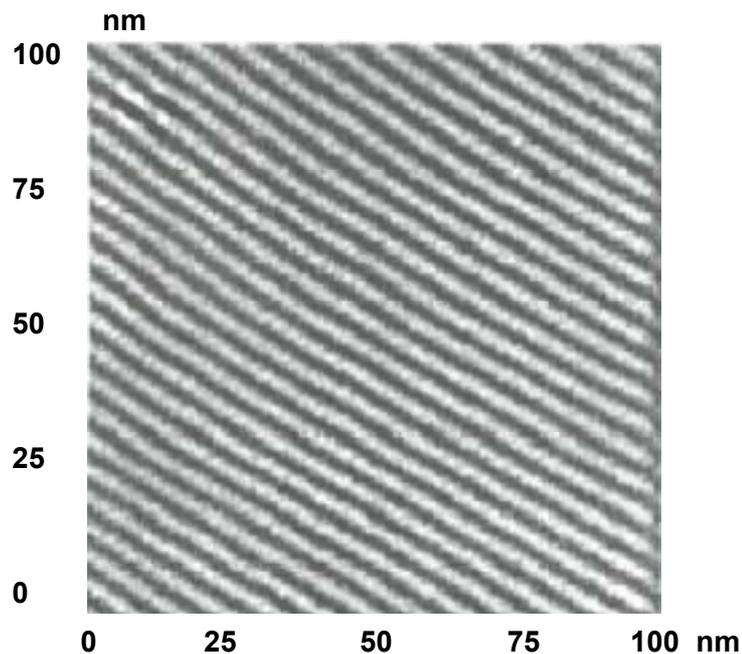
a)

b)

**Abb. 14** a) AFM von 4mM SDS adsorbiert an der Grenzfläche Graphit/Wasser  $CMC_{SDS} = 8 \text{ mM}$ ; b) AFM von 4 mM SDS + 4 mM Dodecanol, adsorbiert an der Grenzfläche Graphit/Wasser [19]

Mit dieser Methode wurde auch die Aggregation der kationischen Tenside Tetradecyltrimethylammoniumbromide ( $C_{14}TAB$ ) und Hexadecyltrimethylammoniumhydroxid ( $C_{16}TOH$ ) an der (111)-Goldelektrodenoberfläche untersucht [20]. Es wurde festgestellt, dass die  $Br^-$ -Ionen des Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) an der Grenzfläche adsorbiert werden und dabei zylindrische Mizellen entstehen. Im Gegensatz dazu bildet  $C_{16}TOH$  halbzyklindrische Mizellen, weil die Alkylgruppen horizontal entlang der Symmetrieachse des (111)-Goldeinkristalls adsorbiert werden. Dabei ist der Abstand zwischen Zylinder bzw. Halbzylinder etwas größer als die doppelte Länge des Tensidmoleküls.

In der Arbeit von Burgess u.a. [21] wurden mehrere Methoden wie die elektrochemische, die rasterkraftmikroskopische Methode und die Rastertunnelmikroskopie für die Untersuchung der Mizellbildung von Natriumdodecylsulfat an der (111)-Goldelektrodenoberfläche kombiniert. Die elektrochemischen Methoden bieten eine Möglichkeit, verschiedene Stadien kontinuierlich zu untersuchen, die bei der Wechselwirkung zwischen den Tensidmolekülen und der Elektrodenoberfläche auftreten (Adsorption von Mizellen, Bildung von Mizellen, Verteilung der Mizellen in der Adsorptionsschicht). In der **Abb. 15** sind die Ergebnisse der AFM-Untersuchung der Natriumdodecylsulfat an der Elektrodenoberfläche dargestellt. Der SDS-Film besteht aus drei Regionen der parallel orientierten Streifen, die zu einander  $60^\circ$  bzw.  $120^\circ$  orientiert sind und von Regionen ohne strenge Orientierung getrennt sind.



**Abb. 15** AFM-Aufnahme (100x100 nm) der Streifenstruktur der Natriumdodecylsulfat-Film an der (111)-Einkristall-Goldelektrode beim Potential 100 mV (SCE) [21].

Mittels des Zeitganges der Doppelschichtkapazität wurde die Adsorptionskinetik von Octansäure und die von Octanol an der Grenzfläche Quecksilber/Elektrolyt untersucht [22]. Die Modellierung des Zeitganges im Kurzzeit-Bereich erfolgte mit dem Modell diffusionskontrollierter Adsorption. Der Langzeit-Verlauf zeigt eine Zunahme der Kapazität, die wie folgt erklärt werden kann. Der Minimalwert der Doppelschichtkapazität am Anfang des Kapazitäts-Zeit-Verlaufes entspricht einer senkrechten Orientierung der adsorbierten Moleküle. Die Bildung von Grenzflächenmizellen führt notwendigerweise zu einer Verringerung der effektiven Dicke der Adsorptionsschicht und damit zu einer Zunahme der Doppelschichtkapazität.

In weiteren Arbeiten [23,24] wurde gezeigt, dass diese Zeitabhängigkeit mit einer eindimensionalen momentanen Keimbildung der Grenzflächenmizellen und einer Oberflächenreaktion erster Ordnung erklärt werden kann. Es wurde theoretisch nachgewiesen, dass die Bildung von halbzyklrischen Grenzflächenmizellen aus der Schicht senkrecht adsorbierter Moleküle zu einer Verringerung der effektiven Schichtdicke um den Faktor 1,27 und die Bildung von halbkugelförmigen Mizellen um den Faktor 1,65 führt. Dieser Faktor wurde auch als Ergebnis des Quotienten von Endkapazität zu Anfangskapazität erhalten [24]. Erstmals wurde dieser Effekt auf die Tatsache zurückgeführt, dass eine

Vergrößerung des effektiven Querschnitts der Kopfgruppe durch ein Eindringen von Anionen in die Kopfgruppenschicht erfolgt [23]. Dadurch verringert sich der Packungsparameter P (Verhältnis Querschnitt der Alkylkette zu Querschnitt der Kopfgruppe) bis zum Wert 1/2 oder 1/3; Werte die typisch sind für halbzyllindrische bzw. halbkugelförmige Mizelle.

#### 2.4.5 Kinetik der Bildung von Grenzflächenmizellen

Im folgenden wird die Frage behandelt, wie halbzyllindrische bzw. halbkugelförmige Mizellen durch Eindringen von Elektrolytionen in eine Adsorptionsschicht senkrecht orientierter Moleküle entstehen können [17, 23-27].

Am häufigsten werden in der Literatur halbzyllindrische Mizellen diskutiert. Die Kristallisationskinetik der Polyetheretherketone (PEEK) an der Graphitoberfläche wurde mittels TEM untersucht [27]. Es zeigte sich, dass ein eindimensionales Wachstum aus der metastabilen Schmelze vorliegt und die Avrami-Auftragung des Kristallisationsgrades ein Avrami-Koeffizient zwischen 1 und 1,4 ergab. Im folgenden wird erklärt, wie der Avrami-Koeffizient definiert ist. Das Avrami-Theorem beschreibt die Überlappung von wachsenden Inseln [28]. Der Zusammenhang zwischen tatsächlichen Bedeckungsgrad  $\theta_w$  und scheinbaren Bedeckungsgrad  $\theta_s$  für unabhängiges Wachstum der Inseln ist gegeben durch folgende Gleichung:

$$\theta_w = 1 - \exp(-\theta_s) \quad (29)$$

Der Bedeckungsgrad ist für das Potenzgesetz der Keimbildung in folgender Weise von der Zeit abhängig:

$$\theta_w = 1 - \exp(-bt^m) \quad (30)$$

wobei  $m$  als Avrami-Koeffizient definiert ist und  $b$  eine globale Geschwindigkeitskonstante darstellt.

Wie kann man sich das Wachstum eines Halbzyllinders vorstellen? Es wird ein Streifen mit bestimmter Breite und Länge betrachtet. Der Halbzyllinder wächst in diesem Streifen an seinen beiden Stirnflächen. Es werden folgende Annahmen gemacht:

- die Wachstumsrate an den Stirnflächen ist konstant
- alle Keime für die Bildung von Halbzyllindern sind schon zu Beginn der Umwandlung der Adsorptionsschicht vorhanden (sofortige Keimbildung)

- die Überlappung der wachsenden Halbzylinder wird durch das Avrami-Theorem beschrieben.

Dann erhält man

$$\theta_{hz} = 1 - \exp(-k_{hz} t) \quad (31)$$

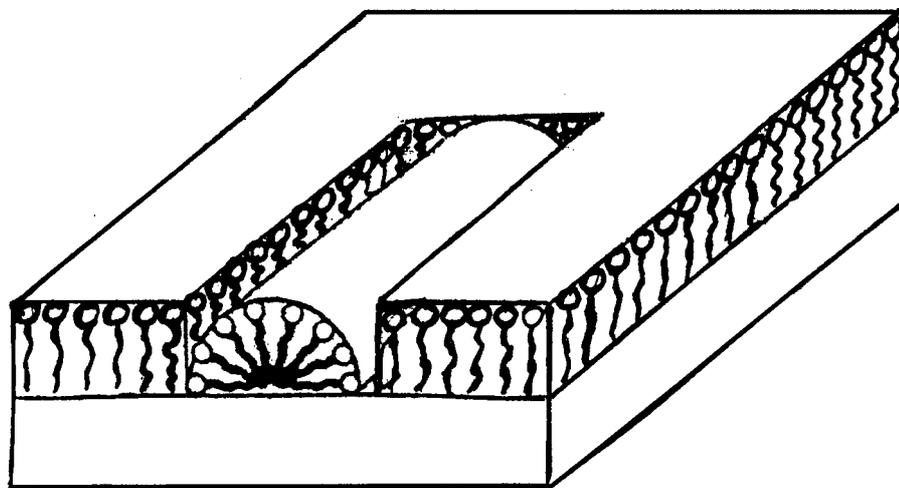
wobei

$$\theta_{hz} = \Gamma_{hz} / \Gamma_{hz}^{max} \quad (32)$$

wo  $\Gamma_{hz}$  – momentane Oberflächenkonzentration,  $\Gamma_{hz}^{max}$  – maximal mögliche Oberflächenkonzentration

indem  $k_{hz}$  die Geschwindigkeitskonstante der Bildung der halbzylindrischen Grenzflächenmizellen ist [23].

Die Voraussetzung für das Wachstum an der Stirnfläche der Halbzylinder ist die Möglichkeit, eine fächerförmige Anordnung der adsorbierten Moleküle zu bilden. Diese Bildung kann durch das Eindringen der Ionen hervorgerufen werden und ist energetisch am günstigsten an den Stirnflächen der Halbzylinder (**Abb. 16**).



**Abb. 16** Schematische Darstellung der Bildung einer halbzylindrischen Grenzflächenmizelle aus einer Monoschicht senkrecht adsorbierter Moleküle

Bei stabilen Gleichgewichts-Adsorptionszuständen dringen zwar auch Anionen in die Kopfgruppenschicht ein, werden aber auch wieder desorbiert.

Es wird nun angenommen, dass sich halbkugelförmige Mizellen bilden und die gebildeten Halbkugeln statistisch auf der Oberfläche verteilt sind und einen Bedeckungsgrad

$\theta_{hk}$  haben [23]. Für diese Bildung wird eine Grenzflächenreaktion erster Ordnung angenommen. Bei einer Grenzflächenreaktion erster Ordnung wird davon ausgegangen, dass die zeitliche Änderung des Bedeckungsgrades eines Reaktionsproduktes proportional zum momentanen Bedeckungsgrad des Ausgangsprodukts ist. Das Ausgangsprodukt wird durch die senkrecht adsorbierten Moleküle gebildet und das Reaktionsprodukt durch die halbkugelförmigen Mizellen. Der Bedeckungsgrad des Ausgangsproduktes  $\theta_a$  ist gleich  $(1 - \theta_{hk})$ , da bei der hohen Lösungskonzentration des Tensids halbkugelförmige Mizellen und die senkrecht adsorbierten Moleküle zusammen die Grenzfläche immer vollständig bedecken ( $\theta_{hk} + \theta_a = 1$ ). Die Geschwindigkeitskonstante der Halbkugelbildung wird mit  $k_h$  bezeichnet.

$$d\theta_{hk} / dt = k_{hk}(1 - \theta_{hk}) \quad (33)$$

Nach dem Integrieren erhält man [23]:

$$\theta_{hk} = 1 - \exp(-k_h t) \quad (34)$$

wobei  $\theta_{hk} = \Gamma_{hk} / \Gamma_{hk}^{\max}$

Die Bildungsgesetze für sofortige eindimensionale Keimbildung und Bildung der halbkugelförmigen Mizellen gemäß einer Grenzflächenreaktion erster Ordnung stimmen formal überein, haben aber physikalisch eine völlig unterschiedliche Basis. Ein ähnliche Fall liegt vor bei der zweidimensionalen Keimbildung. Die Bildungsgesetze für diffusionsgehemmte progressive Keimbildung und sofortige Keimbildung mit konstantem Wachstum sind identisch.

Die Bildung von Grenzflächenmizellen ist mit der Änderung der Schichtdicke verbunden. Andererseits ist es bekannt, dass die Doppelschichtkapazität umgekehrt proportional der Schichtdicke ist, d.h. die Bildung der Grenzflächenmizellen kann durch Zeitgang der Kapazität charakterisiert werden.

Der Zusammenhang zwischen der momentanen Doppelschichtkapazität und dem Bedeckungsgrad ist dabei gegeben durch:

$$C(t) = C_{\min}(1 - \theta) + C_{eq}\theta \quad (35)$$

$C_{eq}$ : Gleichgewichtskapazität,  $C_{\min}$ : Anfangskapazität,  $\theta$ : Bedeckungsgrad

Im folgenden wird gezeigt, warum sich unter bestimmten Bedingungen halbkugelförmige bzw. halbzylindrische Grenzflächenmizellen bilden und insbesondere auf die Rolle des sogenannten Packungsparameters eingegangen.

#### 2.4.6 Der generalisierte Packungsparameter

Nach der Theorie von Israelachvili [14] spielen die geometrischen Eigenschaften der Tensidmoleküle die Hauptrolle bei der Bildung von Grenzflächenmizellen. Danach kann man die Mizellform bestimmen, wenn für eine Tensidmolekül kritische Kettenlänge, optimaler Flächenbedarf pro Kopfgruppe und Volumen der Kohlenwasserstoffketten vorgegeben sind. Dazu wurde eine Größe eingeführt – der Packungsparameter

$$P = V / l_c a_h \quad (36)$$

V: Volumen der Alkylkette,  $l_c$  : Länge der Alkylkette,  $a_h$ : Querschnitt der Kopfgruppe

Der Flächenbedarf pro Kopfgruppe  $a_h$  ist die Fläche, die ein Molekül auf der Oberfläche der Grenzflächenmizelle besetzt. Der Packungsparameter für Grenzflächenmizellen setzt voraus, dass die Kohlenwasserstoffketten das flüssigähnliche Innere der Mizelle bilden. In folgender Tabelle sind Grenzflächenmizellformen und entsprechende Packungsparameter zusammengestellt.

**Tabelle 3.** Packungsparameter für verschiedene Grenzflächenmizellformen [14]

Grenzflächenmizellform	Packungsparameter
halbkugelförmige Mizellen	1/3
halbzylindrische Mizellen	1/2

Aus geometrischen Gründen gilt für halbkugelförmige Mizellen mit Radius  $R_M$  und der Aggregationszahl  $n$  folgende Gleichung [24]:

$$n = \left( \frac{4\pi R_M^3}{3 \cdot 2} \right) / V = 4\pi R_M^3 / 6V \quad (37)$$

$$a_h = \frac{4\pi R_M^2}{2 \cdot n} = 4\pi R_M^2 / 2 \cdot n \quad (38)$$

Löst man **Gl. 38** nach  $n$  auf und setzt dieses  $n$  dem von **Gl. 37** gleich, (die Zahl der Kopfgruppen muss der Zahl der Alkylketten in einem Aggregat gleich sein) so erhält man

$$V / (a_h R_M) = 1/3 = P \quad (39)$$

Der Packungsparameter für halbkugelförmige Mizellen beträgt also  $1/3$ . Die mittlere Größe der halbkugelförmigen Mizellen ist relativ unempfindlich gegenüber einer Änderung der Tensidkonzentration oberhalb der CMC.

Der Packungsparameter für halbkugelförmige Grenzflächenmizellen ergibt sich aus folgender Betrachtung [24]:

$$n = \pi R_M^2 L_z / 2V \quad (40)$$

$$a_h = (2\pi R_M L_z) / 2n \quad (41)$$

$$V / (a_h R) = 1/2 \quad (42)$$

Der Packungsparameter für halbzylindrischen Mizellen beträgt also  $1/2$ .

Im Unterschied zu den Mizellen in Lösung hängt die Form von Grenzflächenmizellen von adsorptiven Kräften ab. Die Grenzflächenmizellen können sich bereits unterhalb der CMC bilden, d.h. es besteht nicht unbedingt ein direkter Zusammenhang zwischen der Bildung von Mizellen in Lösung und an der Grenzfläche.

Minimale Oberflächenenergie ist ein wichtiger Faktor für die Grenzflächenmizellbildung. Daraus resultiert die Halbkugel- oder Halbzylinderform. Welche von den beiden realisiert wird, hängt vom Packungsparameter ab. Außer diesen Formen bilden die Tensidmoleküle auch Bischichten.

Vor kurzem wurde in zwei Arbeiten [25,26] gezeigt, dass der Grenzflächen-Packungsparameter auch durch Moleküle bestimmt wird, die die Kopfgruppenschicht einer Adsorptionsschicht penetrieren. Ist  $a_{hp}$  der durch Penetration vergrößerte Querschnitt der Kopfgruppe (effektive Querschnitt), dann ergibt sich der sogenannte generalisierte Packungsparameter  $P_{gen}$  aus folgender Gleichung:

$$P_{gen} = b_{AK} / (a_{hp}) \quad (43)$$

$a_{hp} = \pi (r_p + r_h)^2$ ,  $r_p$ : Radius der penetrierenden Molekülgruppe,  $r_h$ : Radius der Kopfgruppe

Der generalisierte Packungsparameter kann durch Radien ausgedrückt werden:

$$P_{gen} = (r_{AK} / (r_h + r_p))^2 \quad (44)$$

$r_{AK}$ : Radius der Alkylkette

$$r_p = [r_{AK} / (P_{gen})^{1/2}] - r_h \quad (45)$$

## 2.5 Adsorption an der Grenzfläche Wasser / Luft. Die Bestimmung von Adsorptionsparametern aus dem Oberflächenspannungs-Konzentrations-Verlauf

Ein Molekül im Inneren einer Flüssigkeit wird von seinen Nachbarn allseitig angezogen, die Gesamtkraft ist Null. Solche Kräfte haben eine Reichweite von knapp  $10^{-9}$  m. Sitzt das Molekül sehr nahe der Oberfläche, dann wirken die Kräfte einseitig, es bleibt eine Resultierende zur Flüssigkeit hin [29]. Die Oberflächenspannung kann man aus der zum Flüssigkeitsinneren gerichteten Kraft  $F_h$  bestimmen.

$$\sigma = F_h / L \quad (46)$$

L : Kontaktlinie eines Probekörpers mit Oberfläche

Nach der Gibbschen Gleichung [30, **Gl.II-85**] kann die Oberflächenkonzentration  $\Gamma$  aus dem  $\sigma$ -c-Verlauf bestimmt werden.

$$\Gamma = - (d\sigma / d \ln c) / R T \quad (47)$$

$\sigma$  : Oberflächenspannung [ $\text{mNm}^{-1}$ ]       $\Gamma$  : Grenzflächenkonzentration [ $\text{mol/cm}^2$ ]  
R : Gaskonstante =  $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$       c : Lösungskonzentration des Tensids [ $\text{mol/l}$ ]  
T : Temperatur [K]

Unter der Berücksichtigung der Dimensionen der einzelnen Größen und Konstanten erhält man:

$$\Gamma = - 1.203 \cdot 10^{-8} (d\sigma / d \ln c) / T \quad (48)$$

Die Ableitung  $d\sigma / d \ln c$  muss kleiner als Null sein, sonst würde der  $\Gamma$ -Wert negativ sein. Das ist aber physikalisch sinnlos.

Wenn der natürliche Logarithmus durch den dekadischen Logarithmus ersetzt wird, erhält man aus **Gl. 48**:

$$\Gamma = - 1.203 \cdot 10^{-8} (d\sigma / d \lg c) / (2.3026 T) \quad (49)$$

$$\Gamma = - 5.2245 \cdot 10^{-9} (d\sigma / d \lg c) / T \quad (50)$$

Folgende Gleichungen gelten für Bestimmung des Oberflächenbedarfs A eines Adsorbatmoleküls:

$$A = 1 / \Gamma_1 N_A = 10^{16} / \Gamma_1 \cdot 6.023 \cdot 10^{23} = 1.6603 \cdot 10^{-8} / \Gamma_1 \quad [\text{\AA}^2 / \text{Molekül}] \quad (51)$$

$\Gamma_1$  [mol/\AA<sup>2</sup>]: maximale Oberflächenkonzentration des Tensids

$N_A$  [mol<sup>-1</sup>]: Avogadro-Konstante

Durch Normierung der Gamma-Werten auf  $\Gamma_1$  bekommen wir die Bedeckungsgradwerte des Tensids.

$$\theta = \Gamma / \Gamma_1 \quad (52)$$

Als nächste Schritt berechnet man die freie Standardenthalpie der Adsorption  $\Delta G_A$  und die laterale Wechselwirkungsenergie  $a'$  aus den  $\theta - \ln c$  Isothermen.

Eine Adsorptionsisotherme stellt die Gleichgewichts-Oberflächenkonzentration des Tensids als Funktion der Lösungskonzentration des Tensids bei konstanter Temperatur dar [30]. Der Zusammenhang zwischen der Adsorptionsenergie  $\Delta G_A$ , dem Adsorptionskoeffizienten B ist gegeben durch folgende Gleichung:

$$B = (1 / 55,5) \exp(-\Delta G_A / RT) \quad (53)$$

Durch die Adsorption des Tensidmoleküls wird jeweils ein Wassermolekül desorbiert. Es handelt sich also um eine sogenannte Verdrängungsadsorption. Dann muss die Tensidkonzentration auf die Konzentration der Wassermoleküle (Zahl der Mole von Wasser in einem Liter) bezogen werden, d.h. 55,5 mol/l [16, 31].

Die laterale Wechselwirkung zwischen adsorbierten Molekülen wird durch die Frumkin-Isotherme mittels des Frumkin-Wechselwirkungskoeffizienten  $a$  berücksichtigt. Die Frumkinsche Isotherme stimmt am besten mit den experimentellen Bedeckungsgrad-Konzentrations-Verläufen verschiedener organischer Stoffe überein [16].

$$Bc = \frac{\theta}{1-\theta} \exp(-2a\theta) \quad (54)$$

Die Langmuir-Isotherme vernachlässigt laterale Wechselwirkung zwischen adsorbierten Molekülen und ergibt sich aus der Frumkin-Isotherme für  $a = 0$ . Ist auch der Bedeckungsgrad gering ( $\theta \ll 1$ ), so folgt die Henry-Isotherme  $Bc = \theta$ .

Den Bedeckungsgrad-Konzentrations-Verlauf modellieren wir nun mit der Frumkin-Isotherme. Die Koeffizienten  $a$  und  $B$  werden so lange variiert, bis die maximale Anpassung

erreicht wird. Die Auswertung konnte von kleineren Konzentrationen her nicht unmittelbar bis zur CMC erfolgen, weil die  $\sigma$ -Werte durch die Bildung von Tensidaggregaten verfälscht werden.

Der nächste Schritt besteht darin, die Adsorptionsenergie  $\Delta G_A$  und laterale Wechselwirkungsenergie  $a'$  nach folgenden Gleichungen zu berechnen :

$$a' = - a R T \quad (55)$$

B: Adsorptionskoeffizient, a: Frumkinscher Wechselwirkungskoeffizient

Umformung von **Gl. 54** ergibt

$$\ln [\theta / ((1 - \theta) c)] = \ln B + 2 a \theta \quad (56)$$

Die Linearität von  $\ln [\theta / ((1 - \theta) c)]$  als Funktion von  $\theta$  bedeutet, daß die Frumkin-Isotherme gültig ist. Die laterale Wechselwirkungsenergie  $a'$  und die freie Standardenthalpie der Adsorption  $\Delta G_A$  lässt sich wie folgt bestimmen [32]:

$$\ln [\theta / ((1 - \theta) c)] = - \ln 55.5 + |\Delta G_A| / RT - 2 a' \theta / RT \quad (57)$$

$$\ln [\theta / ((1 - \theta) c)] = K_1 + K_2 \theta = F_1(\theta) \quad (58)$$

$$K_1 = - \ln 55.5 + |\Delta G_A| / RT \quad (59)$$

$$K_2 = - 2 a' / RT \quad (60)$$

$$|\Delta G_A| = (K_1 + \ln 55.5) R T \quad (61)$$

$$a' = - K_2 R T / 2 \quad (62)$$

Bei  $a' < 0$  liegt anziehende laterale Wechselwirkung vor, bei  $a' > 0$  abstoßende laterale Wechselwirkung.