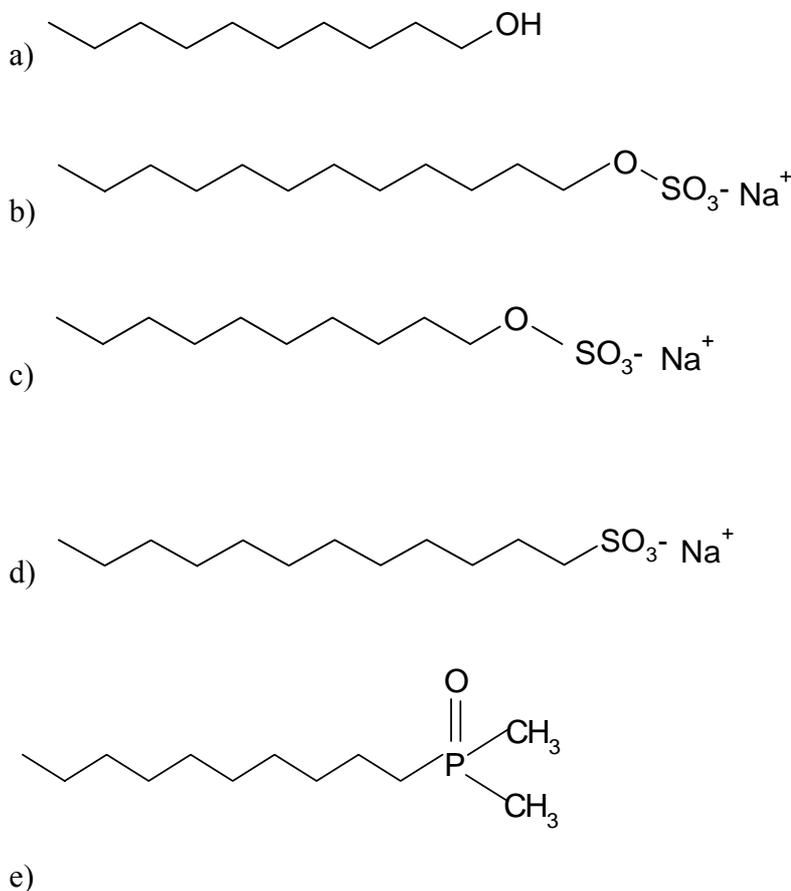


### 3. Experimenteller Teil

#### 3.1 Verwendete Chemikalien

Für die Experimente wurden folgende Tenside verwendet: 1-Decanol (Fluka, purissimum), Natriumdodecylsulfat (Fluka, Biochemika, MicroSelect, >99,0%), Natriumdecylsulfat (Fluka, puriss.p.a., >99,0%), Natrium-1-dodecansulfonat (Fluka, Chemika, puriss.p.a., >99,0%), Dimethyldecylphosphinoxid (Fluka, Biochemika, purum, >98,0%). Die Strukturformel der angegebenen Substanzen sind in der Abb.17 dargestellt.



**Abb. 17** Strukturformel von a) 1-Decanol, b) Natriumdodecylsulfat, c) Natriumdecylsulfat, d) Natrium-1-dodecansulfonat, e) Dimethyldecylphosphinoxid

Für die Elektrolytlösungen standen folgende Salze zur Verfügung: KCl, LiBr, NaCl und K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (alle von Merck, suprapure).

Für die Herstellung der Lösungen wurde Subboiling-Wasser verwendet. Subboiling-Wasser wurde aus deionisiertem Wasser durch Oberflächenverdampfung unterhalb der Siedetemperatur erhalten. Dabei werden Verunreinigungen nicht durch Dampfblasen aus dem Wasser in die Dampfphase transportiert. Es resultiert höhere Reinheit als bei destilliertem Wasser.

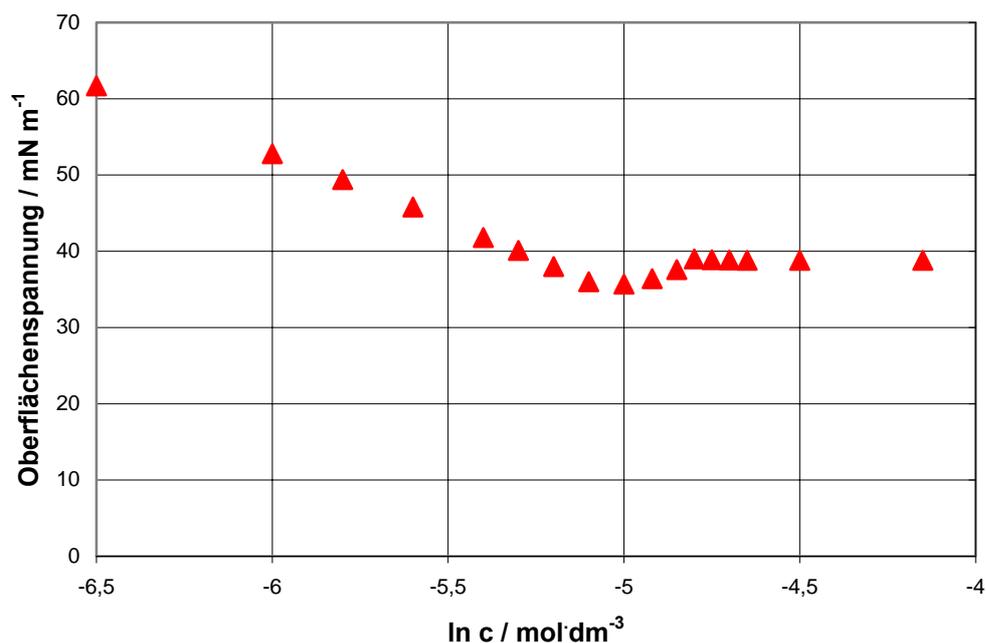
Zur Reinigung von den Glasgefäßen wurde Caro'sche Säure aus 98% Schwefelsäure (Roth, 96%) und Kaliummonopersulfat (Riedel de Haën, Tripelsalz technisch) hergestellt.

## 3.2 Reinigung der Tenside

### 3.2.1 Reinigung nach der Lunkenheimer- Methode

Bei der Herstellung des Amphiphiles kann man nicht vermeiden, dass in der Substanz einige Reste der Ausgangsprodukte als Verunreinigung verbleiben. Für Konzentrationen unterhalb der CMC können die Verunreinigungen zu einer zusätzlichen Verringerung der Oberflächenspannung führen. Mit der Bildung von Mizellen steigt jedoch die Oberflächenspannung, da die Mizellen die Verunreinigungen absorbieren. Es tritt also ein Minimum im Konzentrationsverlauf auf, welches charakteristisch ist für Verunreinigungen, die höher grenzflächenaktiv sind als das Tensid (s. **Abb. 18**)[33].

Die Grenzflächenaktivität der Verunreinigung ist häufig viel größer als die der amphiphilen Substanz. Daraus folgt, dass sich die Verunreinigung an der Grenzfläche stärker anreichert als das Tensid, obwohl sich in der Volumenphase nur geringe Mengen der Verunreinigung befinden.



**Abb. 18** Oberflächenspannungs-Konzentrations-Isotherme für ungereinigte Natriumdodecylsulfat [33]

Die Oberflächenspannung hängt dann nicht nur vom Tensid ab, sondern auch von der Verunreinigung. Im Fall von Natriumdodecylsulfat tritt Dodecanol und im Fall von Natriumdecylsulfat Decanol als Verunreinigung auf. Anhand der folgenden Beispiele (**Abb.**

19,20) wird gezeigt, welche Wirkung die Zahl der Reinigungszyklen (s.unten) auf den Oberflächenspannungswert und die Gleichgewichtseinstellung hat.

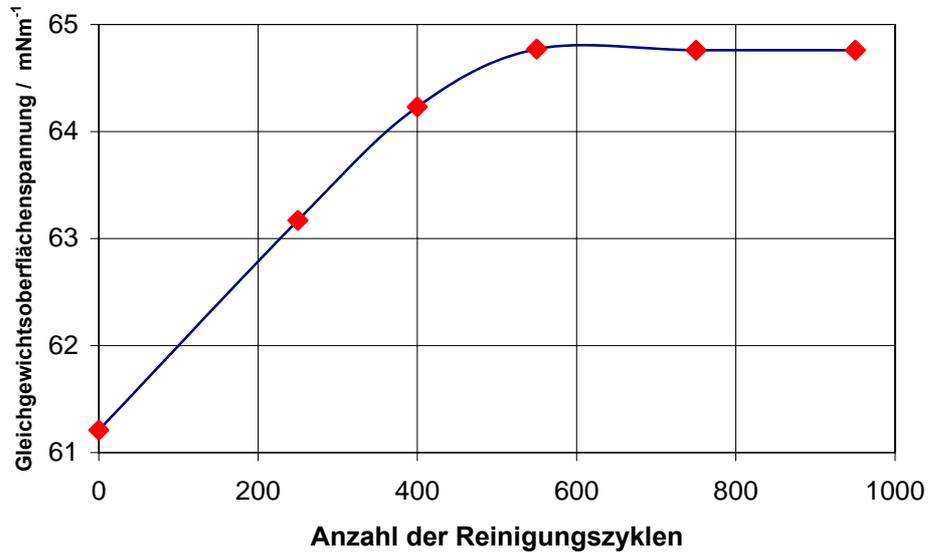


Abb.19 Gleichgewichtsoberflächenspannung in Abhängigkeit von der Anzahl der Reinigungszyklen für 1 mM Natriumdodecylsulfat [33]

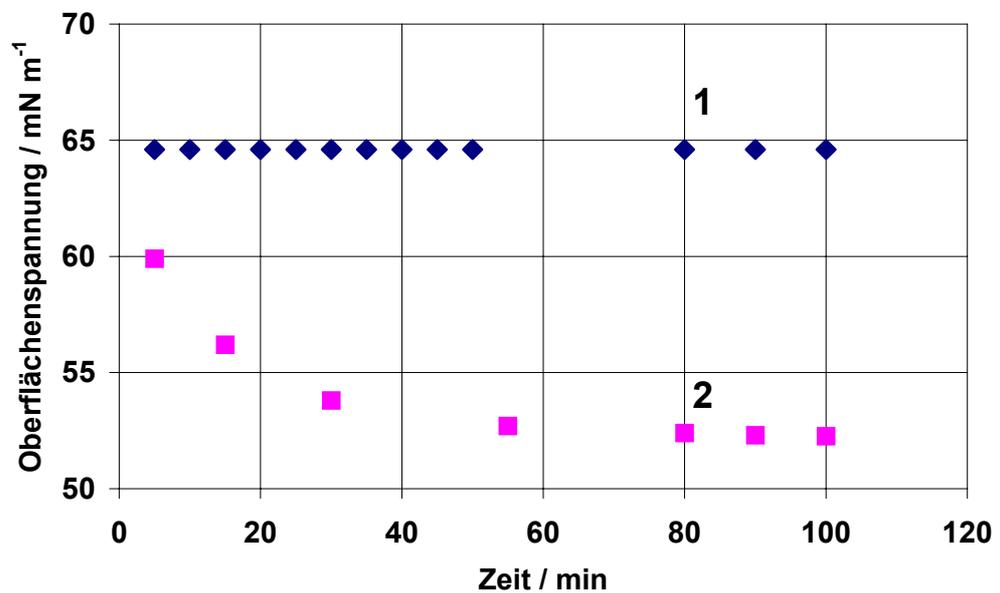


Abb. 20 Zeitlicher Verlauf der Oberflächenspannung von 1mM Natriumdodecylsulfat / Wasser: 1-gereinigt , 2-kommerzielle Substanz, nicht gereinigt [33]

Im Fall von grenzflächenchemisch reiner Substanz stellt sich das Adsorptionsgleichgewicht bei hohen Lösungskonzentrationen so schnell ein, dass dieser Vorgang meist messtechnisch überhaupt nicht verfolgt werden kann (Abb. 20). Für die ungereinigte

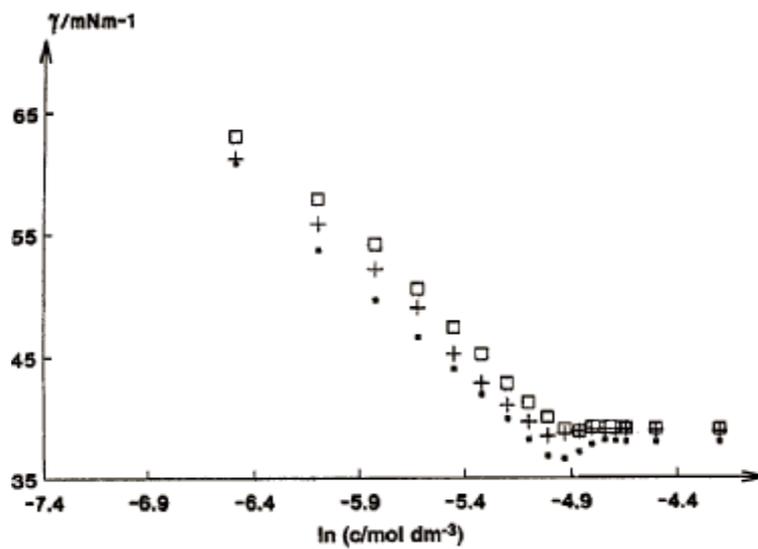
kommerzielle Substanz dagegen erfordert dies mehrere Stunden. Die Ursache dafür ist die langsame Diffusion der Verunreinigungen, die nur in Spurenkonzentration vorhanden sind. Der absolute Unterschied zwischen den Gleichgewichtswerten der Oberflächenspannung von gereinigtem und ungereinigtem Tensid kann  $10 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$  erreichen.

Wie kann man aber die Reinigung durchführen? Durch die üblichen chemischen Verfahren (Umkristallisieren, Extrahieren etc.) gelingt es kaum, die notwendige grenzflächenchemische Reinheit zu erhalten. Da sich die Verunreinigungen an der Grenzfläche verstärkt anreichern, ist es logisch, dies auszunutzen, wie es durch das Lunkenheimer-Verfahren geschieht [33]. Im folgenden wird das Prinzip dieses Verfahrens kurz beschrieben. Die Reinigung beginnt mit einer Anreicherungsphase. Hierbei reichert sich die stark grenzflächenaktive Verunreinigung stärker in der Grenzfläche an als das Tensid. Danach folgt das Absaugen der Adsorptionsschicht. Adsorptionsschichtbildung und Absaugen bilden einen Reinigungszyklus. Nach jedem Reinigungszyklus erhöht sich die Reinheitsgrad und damit die Oberflächenspannung, da im Vergleich zum Tensid mehr Verunreinigungen aus der Lösung entfernt werden. Ist die grenzflächenchemische Reinheit erreicht, so erhöht sich die Oberflächenspannung nicht mehr bei weiteren Reinigungszyklen, d.h. es bildet sich ein Plateau. Für jede Substanz ist je nach Reinheit eine bestimmte Zahl von Reinigungszyklen notwendig.

### 3.2.2 Reinigung durch Umkristallisieren und Extraktion

Das ungereinigte Tensid wird zweimal aus der Lösung 95% Ethanol + 5% Wasser umkristallisiert. Bei der Erwärmung löst sich die Substanz, nach der Abkühlung bleiben die Verunreinigungen im gelösten Zustand und die Kristalle der gereinigten Substanz fallen aus. Im Falle der Extraktion wird die Substanz 36 Stunden bei  $34 \text{ }^\circ\text{C}$  mit Diethylether (Promochem, zur Rückstandsanalyse) als Extraktionsmittel in dem Soxhletapparat am Rückfluss erhitzt. Das Extraktionsmittel wird dann mit der Wasserstahlpumpe abgesaugt. Die Kristalle werden im Exsikkator mit einem Trockenmittel Indikator gel SORBSIL-C getrocknet [34].

In der **Abb. 21** sind Konzentrationsgänge der Oberflächenspannung für das ungereinigte Natriumdodecylsulfat sowie nach der Reinigung mittels zweimal Umkristallisieren und Extraktion gezeigt [35].



**Abb. 21** Konzentrationsisotherme der Oberflächenspannung für verschiedene Reinigungsmethoden von SDS  
 • kommerzielle Substanz, + zweimal Umkristallisieren, □ zweimal Umkristallisieren und Extraktion [35]

Jeder Reinigungsstufe (Methode) erhöht den Reinheitsgrad. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Substanz nach der gesamten Reinigungsprozedur bei allen Konzentrationen den jeweils höchsten Oberflächenspannungswert hat, also die höchste Reinheit.

### 3.3 Bestimmung der Doppelschichtkapazität: Messprinzip und Messapparatur

Die Untersuchungen der Doppelschichtkapazität wurden mit der Impedanzmesseinrichtung der Firma Hewlett-Packard (Modell 4192A) durchgeführt.

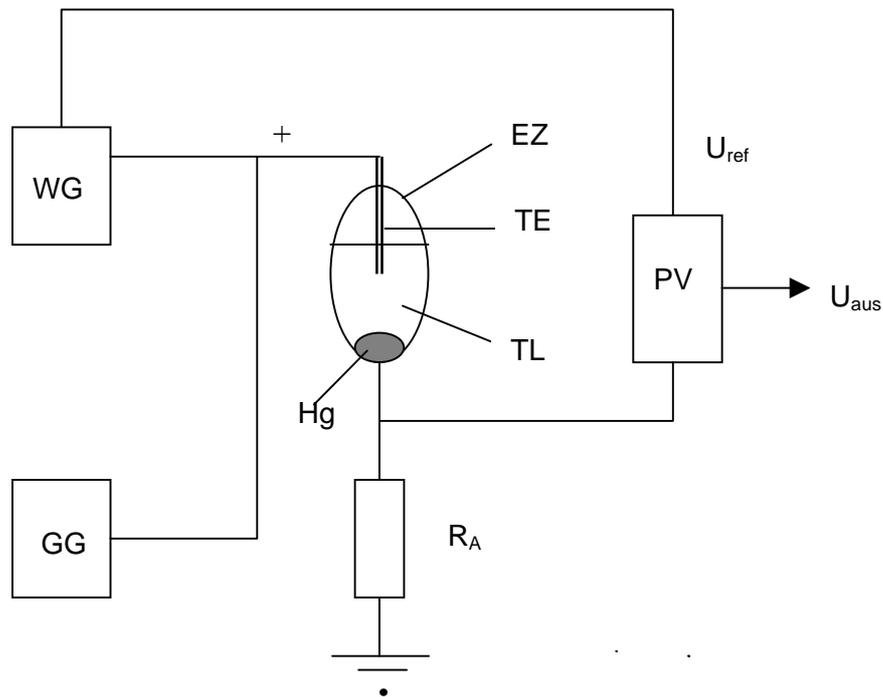
Die Messapparatur beinhaltet folgende Messmöglichkeiten: Frequenzgang der Impedanz (bei konstantem Potential), Zeitgang der Kapazität (Potential und Frequenz sind konstant), Potentialgang der Kapazität (bei konstanter Frequenz). Die Untersuchungen sind in dem Frequenzbereich 5 Hz - 13 MHz möglich.

Die Messapparatur, die aus dem Elektrodenstand und der Impedanzmesseinrichtung besteht, wird in der **Abb. 22** und die schematische Darstellung der Messapparatur in der **Abb. 23** präsentiert.



**Abb. 22** Impedanzmesseinrichtung der Firma Hewlett-Packard (Modell 4192A LF) und BAS Elektrodenstand

Im folgenden wird näher auf das Messprinzip der Doppelschichtkapazitäts-Messung eingegangen und dabei werden ausschließlich Adsorptionsvorgänge betrachtet. Das Messprinzip zur Ermittlung der Doppelschichtkapazität basiert darauf, dass in einem Wechselstromkreis die Kapazität proportional zum Wechselstrom ist.



**Abb. 23** Schematische Darstellung der Messapparatur

WG - Wechselspannungsgenerator, GG - Gleichspannungsgenerator, EZ - Elektrochemische Zelle, TE - stationäre Hg-Tropfenelektrode, TL - Tensidlösung (mit Elektrolyt), PV - phasenselektiver Verstärker,  $R_A$  - Arbeitswiderstand,  $U_{\text{aus}}$  - Ausgangsspannung des PV,  $U_{\text{ref}}$  - Referenzspannung, Hg-Bodenquecksilber

Die Wechselspannung eines Wechselspannungsgenerators (WG) wird an die Arbeitselektrode gelegt und bewirkt einen Wechselstrom. Im Wechselstromkreis befindet sich die Messzelle (EZ) mit der Tensidlösung, eine Quecksilbertropfenelektrode (TE) als Arbeitselektrode und Bodenquecksilber als Gegenelektrode (Hg).

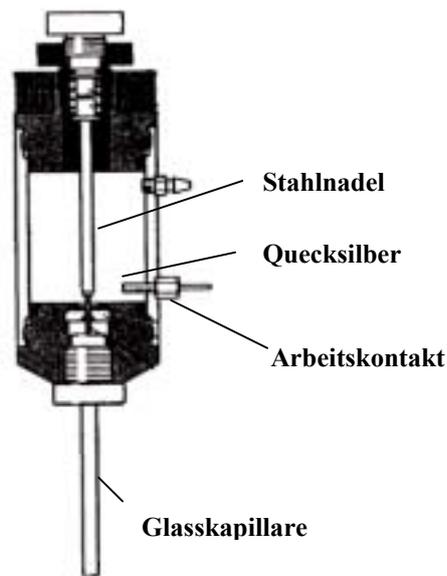
Als Arbeitselektrode dient eine Quecksilbertropfenelektrode (BAS Controlled Growth Mercury Electrode, MF-9058). Das obere Ende der Glaskapillare und eine vertikal bewegliche Stahlnadel bilden dabei ein Nadelventil (**Abb. 24**). Das Nadelventil reguliert den Zufluss des Quecksilbers aus einem Vorratsgefäß in die Kapillare. Die Größe des Quecksilbertropfens wird durch Öffnungszeit des Nadelventils bestimmt. Nach dem Tropfenbeginn wird der Tropfen zu einer bestimmten Zeit mittels eines mechanischen Stiftes abgeschlagen.

Als Referenzelektrode wurde eine Kalomelektrode eingesetzt. Die ist erforderlich, damit das Elektrodenpotential definiert angegeben werden kann. Die Kalomelektrode gehört zu den Elektroden zweiter Art. Die Elektrode besteht aus einem Metall, das in einen Elektro-

lyten taucht und Ionen, die mit den Ionen dieses Metalls eine schwerlösliche Verbindung bilden, die das Metall als Oberflächenschicht bedeckt. Diese Ionen sind gleichzeitig Bestandteil des Elektrolyten. Die Kalomelektrode besteht aus Quecksilber, das mit einer Aufschwemmung von Kalomel  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  in  $\text{KCl}$ -Lösung bedeckt ist (**Abb. 25**). Symbolisch kann man die Kalomelektrode als  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl}$  darstellen. Als anodische Elektrodenreaktion läuft die folgende Reaktion ab:



Wird eine gesättigte  $\text{KCl}$ -Lösung verwendet, spricht man von gesättigter Kalomelektrode (SCE).



**Abb. 24** Quecksilbertropfenelektrode

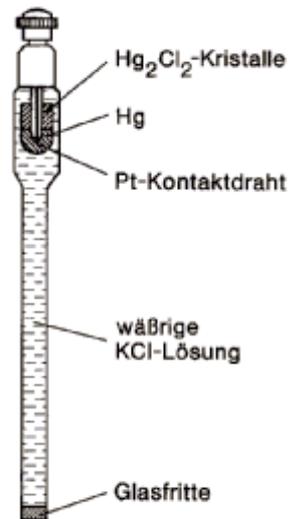


Abb. 25 Kalomelelektrode

Beim Kontakt des Quecksilbertropfen und dem Elektrolyten bildet sich eine elektrische Doppelschicht aus. Die Doppelschicht besitzt eine bestimmte Kapazität, die von der angelegten Gleichspannung abhängt und sich bei Adsorption erniedrigt. Zur Ermittlung der Doppelschichtkapazität legt man eine Wechselspannung an die Elektrode und daraufhin fließt ein Wechselstrom durch die Messzelle. Der Arbeitswiderstand  $R_A$  dient dazu, den Wechselstrom in eine Wechselspannung zu transformieren. Ein phasenselektiver Verstärker (PV) vergleicht das Signal mit der sinusförmigen Referenz-Wechselspannung  $U_{ref}$  und ermittelt dadurch die kapazitive Komponente des Wechselstroms und daraus die Kapazität. Mit der Gleichspannungsgenerator (GG) steuert man das Potential der Arbeitselektrode und damit die Grenzflächenkonzentration des Tensids.

Wenn der kapazitive Widerstand  $1/\omega C_D$  sehr viel größer als der Elektrolytwiderstand  $R_e$  ist, dann entspricht die gemessene Kapazität tatsächlich der Doppelschichtkapazität. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, dann wird ein anderes Verfahren zur Ermittlung der Doppelschichtkapazität benutzt, welches im folgenden beschrieben wird und bei allen Kapazitätsmessungen zur Anwendung gelangte.

Die Wechselspannung  $U(t) = U_m \sin(\omega t)$  wird an die Elektrode gelegt, es resultiert ein Wechselstrom  $i(t) = i_m \sin(\omega t + \vartheta)$  durch die elektrochemische Zelle (EZ), wobei  $\vartheta$  die Phasendifferenz zwischen Spannung und Strom ist,  $i_m$  und  $U_m$  sind die Amplituden des sinusförmigen Stroms bzw. Spannung [36, 37]. Dann folgt für die Impedanz

$$Z = U(t) / I(t) = |Z| e^{j\theta} = Z' + j Z'' \quad (64)$$

$$j = (-1)^{1/2}$$

Hier sind  $Z' = R_s$  und  $Z'' = -1/\omega C_s$  Real- bzw. Imaginärteil von  $Z$ .  $R_s$  und  $C_s$  sind Reihenwiderstand bzw. Reihenkapazität der Messzelle. Zwischen Impedanz  $Z$  und Admittanz  $Y$  besteht folgende Beziehung:

$$Y = I / Z = Y' + j Y'' \quad (65)$$

Die Messapparatur ermittelt ohmsche und kapazitive Komponente des Wechselstroms, der durch die Messzelle fließt. Die entsprechenden Komponenten der Elektrodenadmittanz sind  $Y_m'$  und  $Y_m''$ . Folgende Relationen sind bekannt:

$$Y_m' = 1/R_p \text{ und } Y_m'' = \omega C_p \quad (66)$$

$\omega$ : Kreisfrequenz,  $\omega = 2\pi f$ ,  $f$ : Frequenz,  $R_p$ : Parallelwiderstand der Messzelle,  $C_p$ : Parallelkapazität der Messzelle

Das heißt, dass die Messzelle als Parallelschaltung von Widerstand und Kapazität dargestellt wird (s. **Abb. 26a**). Es ist aber bekannt, dass für Adsorptionsvorgänge beim Potential maximaler Adsorption die Messzelle einer Reihenschaltung von Elektrolytwiderstand  $R_e$  und Doppelschichtkapazität  $C_D$  entspricht (s. **Abb. 26b**).

Die Berechnung von  $R_e$  und  $C_D$  aus  $R_p$  und  $C_p$  ist durch folgenden Transformationsgleichungen [36] möglich und erfolgt in der Messapparatur mittels eines Mikrorechners.

$$R_s = \frac{R_p}{(1 + 1/\tan^2 \delta)} \quad (67)$$

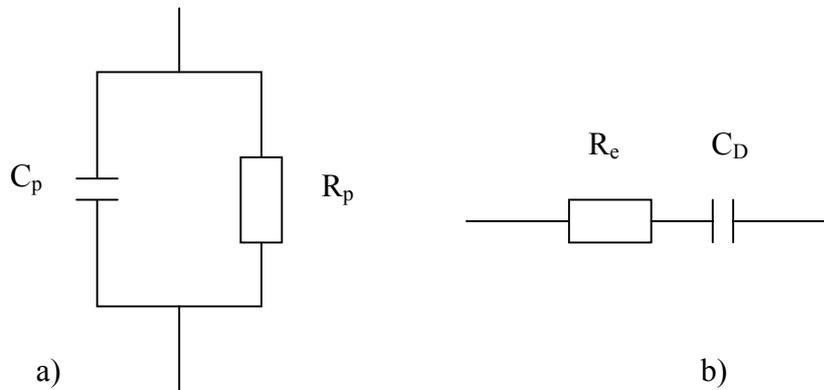
$$C_s = C_p \cdot (1 + \tan^2 \delta) \quad (68)$$

$$\tan \delta = Z'/Z'' = Y'/Y'' \quad (69)$$

$$Y' = 1/R_p \quad Y'' = \omega C_p \quad (70)$$

$$R_s = \frac{R_p}{1 + R_p^2 \omega^2 C_p^2} = R_e \quad (71)$$

$$C_s = C_p \left(1 + \frac{1}{R_p^2 \omega^2 C_p^2}\right) = C_D \quad (72)$$



**Abb. 26** a) Parallelschaltung von Widerstand und Kapazität der Messzelle;  
b) Reihenschaltung von Elektrolytwiderstand  $R_e$  und Doppelschichtkapazität  $C_D$

Die Impedanz-Messtechnik ist bekannt als am besten geeignet für die Untersuchung der Elektrodenkinetik von komplexen elektrochemischen Systemen [37]. Die Störung des elektrochemischen Systems führt zu Veränderungen seines Gleichgewichts. Die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung ist von charakteristischen Parametern abhängig (Geschwindigkeitskonstante der Reaktion, Diffusionskoeffizient, Durchtrittswiderstand, Doppelschichtkapazität).

Die Impedanzspektroskopie ist eine sehr aussagekräftige Methode für die Untersuchung von elektrischen Eigenschaften von Materialien und der Grenzfläche Metall / Elektrolyt. Relevante Anwendungsgebiete für diese Methode sind Kinetik im Volumen und Grenzflächenkinetik, Ladungsübergänge in ionischen Leitern, Halbleiterelektroden, Korrosionsinhibition der Elektrodenprozessen, Untersuchung von Metallbeschichtung, Charakterisierung von Materialien and Festkörperelektroden bzw. Festkörperschaltelementen.

### 3.4 Oberflächenspannungsmessung: Messprinzip und Messapparatur

Die Oberflächenspannung an der Grenzfläche Wasser/ Luft wurde mittels des Krüss-Tensiometers K12 (Platten-Methode) in Abhängigkeit von der Konzentration untersucht.



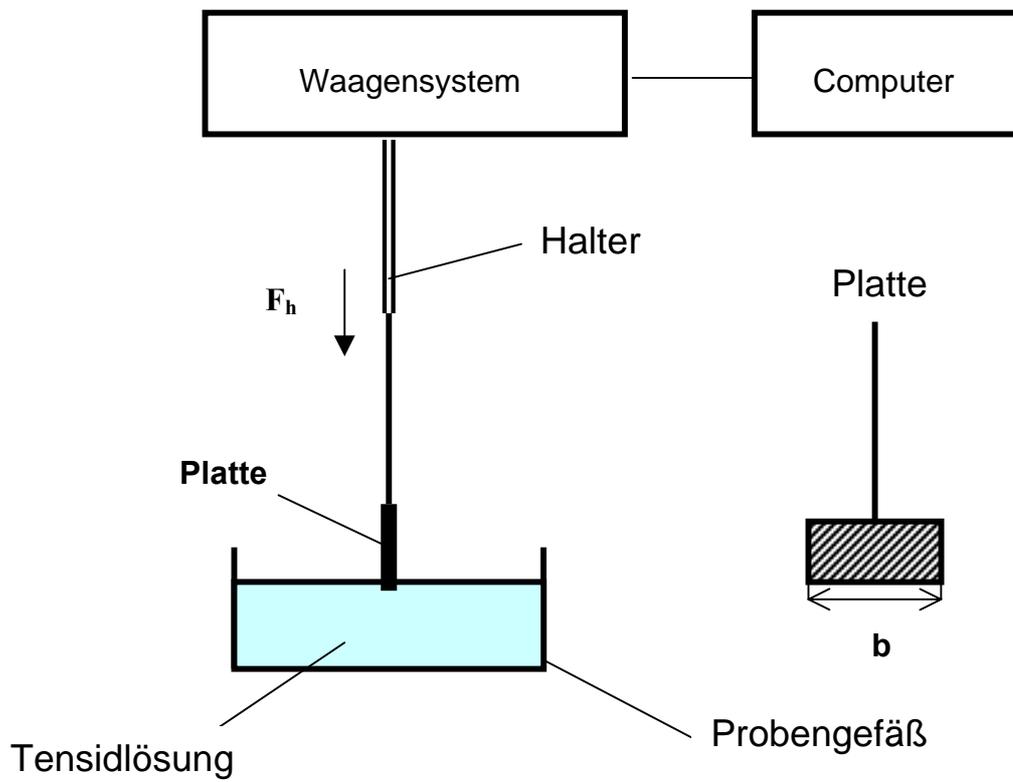
**Abb. 27** Prozessor Tensiometer Krüss K-12

Das Messprinzip besteht darin, dass man eine Platte in eine Tensidlösung eintaucht und dann auf das Niveau der Oberfläche zurückzieht, damit der Auftrieb der Platte in Wasser nicht berücksichtigt werden muss (**Abb. 28**). Aus der Kraft  $F_h$ , mit der die Platte in das Flüssigkeitsinnere gezogen wird und der Kontaktlinie  $L$  der Platte mit der Oberfläche wird die Oberflächenspannung  $\sigma$  automatisch berechnet (**Gl. 46**)[38].

Für die Isotherme werden die Gleichgewichtswerte genommen. Das Gerät bestimmt der Gleichgewichtszustand mittels Berechnung des gleitenden Mittelwertes während einer Messung. Dabei wird der Mittelwert z.B. der 10 letzten Werte mit demjenigen der 10 vorletzten Werte verglichen. Wird dabei eine vorgegebene Toleranz von z.B. 1% unterschritten, beendet das Gerät die Messung und nimmt den letzten Mittelwert als Gleichgewichtswert.

Um mögliche Verunreinigungen der Platte und der Glasgefäße nicht in die Messlösung zu bringen, werden die Glasgefäße mit der Caro'schen Säure gereinigt und die Platte vor der

Messung ausgeführt.



**Abb. 28** Messprinzip der Oberflächenspannungsmessung.  $F_h$  - Kraft,  $b$  - Plattenbreite