

4. Messergebnisse und Diskussion

4.1 Untersuchung der Adsorptionskinetik an der Grenzfläche Quecksilber / Elektrolyt

4.1.1 Adsorptionskinetik von Decanol

Die Adsorption von 1-Decanol an der Grenzfläche Quecksilber/Elektrolyt wurde mittels Doppelschichtkapazität untersucht, welche aus der Messung der Elektrodenimpedanz erhalten wurde. Bei allen Kapazitäts-Potential- und Kapazitäts-Zeit-Kurven betrug die Wechsellspannungsamplitude 10 mV und die Frequenz 720 Hz [25].

Um möglichst schnelle, vollständige Bedeckung der Elektrode mit der Adsorptionsschicht zu erreichen, erfolgten alle Messungen beim Potential maximaler Adsorption und hoher Tensidkonzentration. Das Potential maximaler Adsorption wurde aus dem Kapazitäts-Potential-Verlauf bestimmt. Es entspricht dem Minimum der Kurve (s. **Abb. 28**).

Die Doppelschichtkapazität / Zeit-Kurven (C / t) wurden für das System 0,088 mM Decanol / Elektrolyt für die Elektrolyte NaCl, LiBr, KCl, K_2SO_4 , jeweils der Konzentration 0,1 M / l, in dem Temperaturbereich von 20 °C bis 40 °C in einem Abstand von 5 °C gemessen, in einem Temperaturbereich von 40 °C bis 50 °C zur Absicherung in einem Abstand von 2,5 °C.

Alle erhaltenen Kurven wurden mittels nichtlinearer Regression unter Annahme einer Grenzflächenreaktion erster Ordnung modelliert (**Gl. 34, 35**).

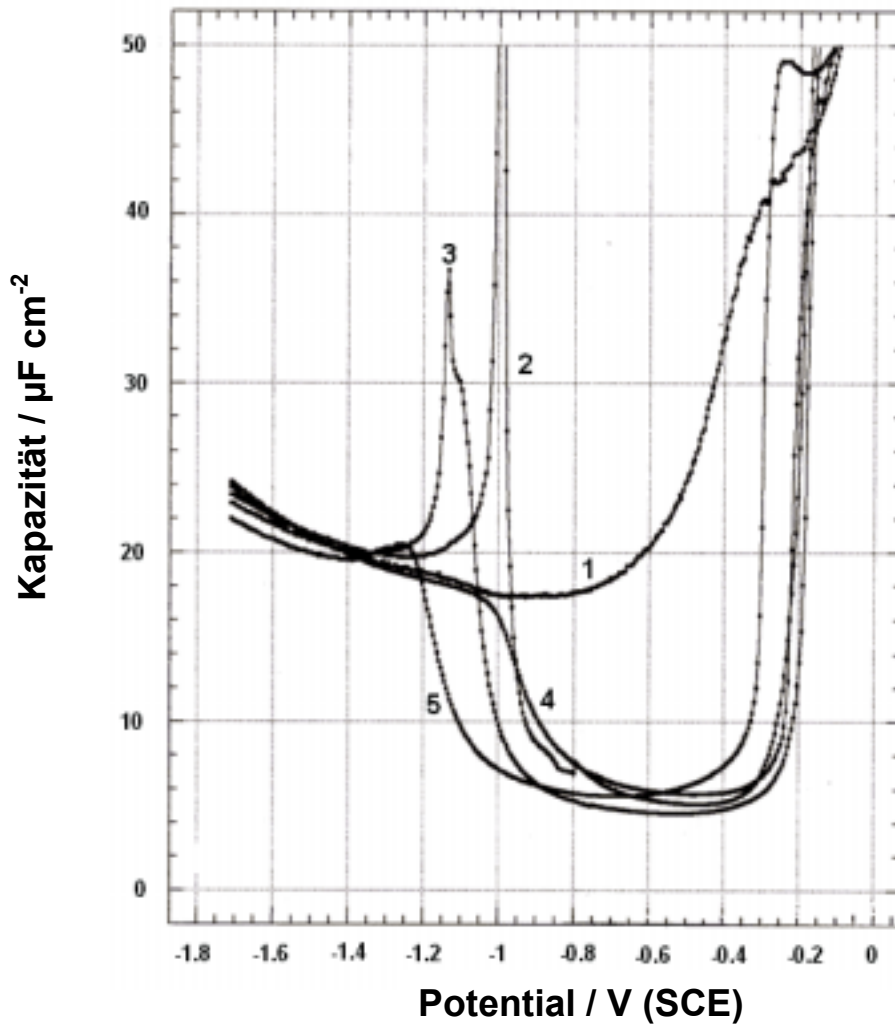


Abb. 28 Kapazitäts-Potential-Verlauf bei 35°C für **1** - reinen Elektrolyten KCl der Konzentration 0,1 M, **2** - 0,088 mM Decanol in 0,1 M KCl, **3** - in 0,1 M LiBr, **4** - in 0,1 M NaCl (Kurve 4) und **5** - in 0,1 M K₂SO₄

In den **Abb. 29-33** sind als Beispiel gemessene und theoretische Zeitgänge der Doppelschichtkapazität für alle untersuchten Systeme bei 20 °C, 35 °C und 50 °C (47,5 °C für K₂SO₄) und für das System 0,088 mM Decanol / NaCl bei Elektrolytkonzentrationen 0,1 M, 0,2 M und 0,4 M dargestellt. Alle Kapazität-Zeit-Kurven und alle Kapazitätsdaten in **Tabelle 4** sind auf Einheitsfläche bezogen. Die erhaltenen Kapazität-Zeit-Kurven zeigen eine langsame Zunahme der Kapazität mit der Zeit. Dieses Verhalten ist außerordentlich ungewöhnlich, weil sich bei den hohen verwendeten Tensidkonzentrationen das Adsorptionsgleichgewicht üblicherweise in einem Zeitbereich von wenigen Sekunden einstellt, d.h. die Doppelschichtkapazität für größere Zeiten konstant bleibt. Im vorliegenden Fall hat die Kurve einen minimalen Wert am Anfang nimmt zu und erreicht am Ende ein Plateau, das einem Gleichgewicht des Systems entspricht und das sich innerhalb einer halben Stunde einstellt. Bei der Analyse des Kurzzeitverlaufes der Kapazität von Octansäure [39]

wurde festgestellt, dass diffusionskontrollierte Adsorption vorliegt. Mittels der Koryta-Gleichung wurde nachgewiesen, dass die erhaltene Oberflächenkonzentration dem Flächenbedarf 20 \AA entspricht, welcher nur bei senkrechter Orientierung der Moleküle realisiert werden kann. Da Decanol eine ähnliche Molekularstruktur hat, kann man davon ausgehen, dass der Anfangszustand in diesem Fall auch einer Schicht senkrecht orientierter Moleküle entspricht. Erstaunlicherweise werden dabei spezifisch adsorbierte Anionen durch Physisorption der Alkylketten desorbiert. Dieser scheinbare Widerspruch kann dadurch gelöst werden, dass auch der hydrophobe Effekt bei der Adsorption berücksichtigt werden muss. Er beinhaltet eine starke Zunahme der Entropie ΔS dadurch, dass der Ordnungszustand der Wassermoleküle beim Übergang von der Hydrathülle der Alkylketten zur Lösung stark abnimmt. Über den Term $-T\Delta S$ nimmt dann die freie Adsorptionenthalpie ab, d.h. die Bildung einer Schicht hydrophober Molekülteile kann deshalb zu einer Desorption von spezifisch adsorbierten Anionen führen.

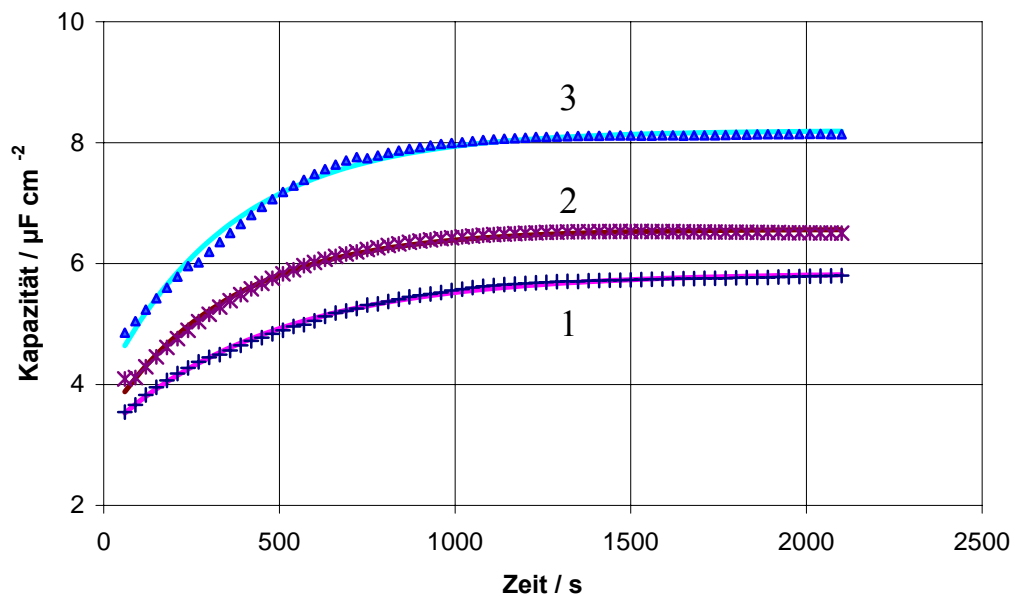


Abb. 29 Kapazitäts-Zeit-Verlauf für 0,088 mM Decanol in 0, M LiBr **1**-bei 25°C, **2**-bei 35°C und **3** -bei 50 °C

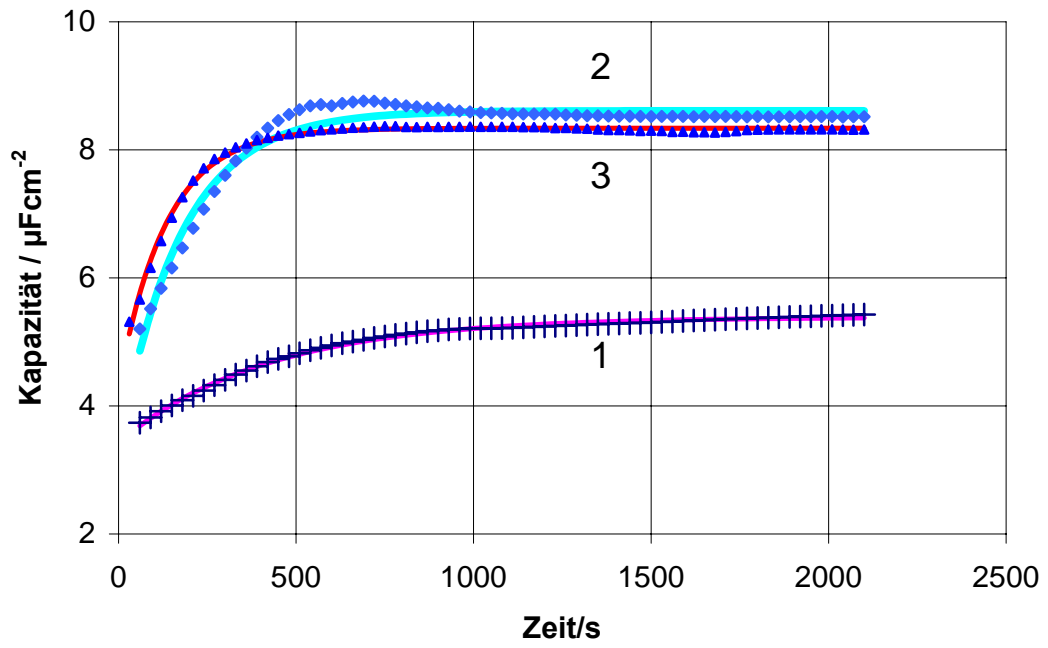


Abb. 30 Kapazitäts-Zeit-Verlauf für 0,088 mM Decanol in 0,1 M KCl **1**- bei 20 °C, **2** – bei 35 °C und **3** – bei 50 °C

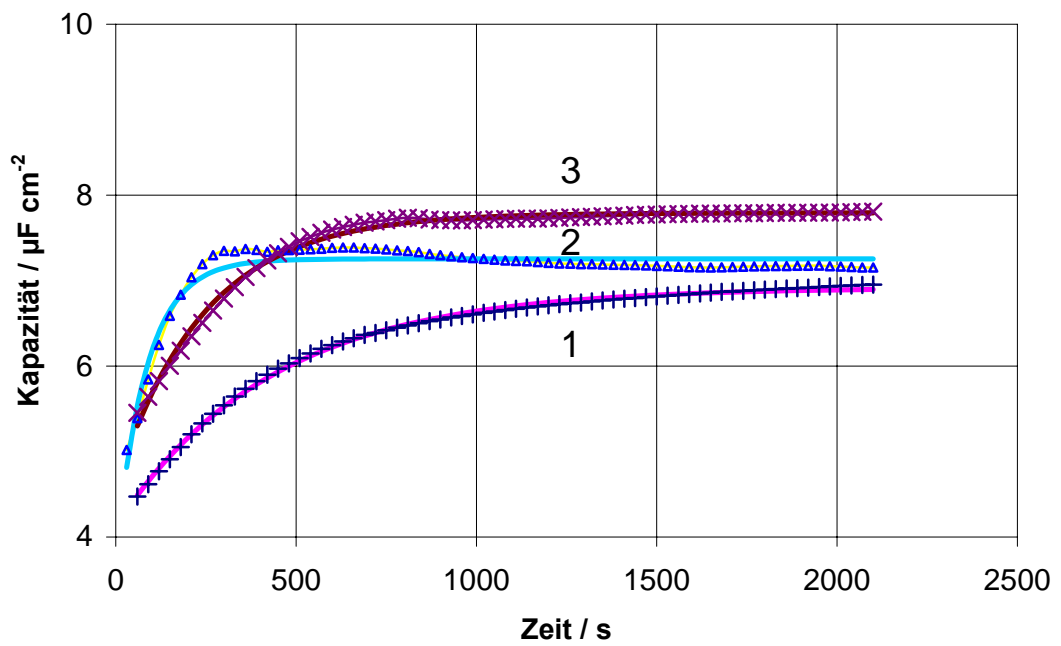


Abb. 31 Kapazitäts-Zeit-Verlauf für 0,088 mM Decanol in 0,1 M NaCl **1** -bei 20 °C, **2**- bei 35 °C und **3**-bei 50 °C

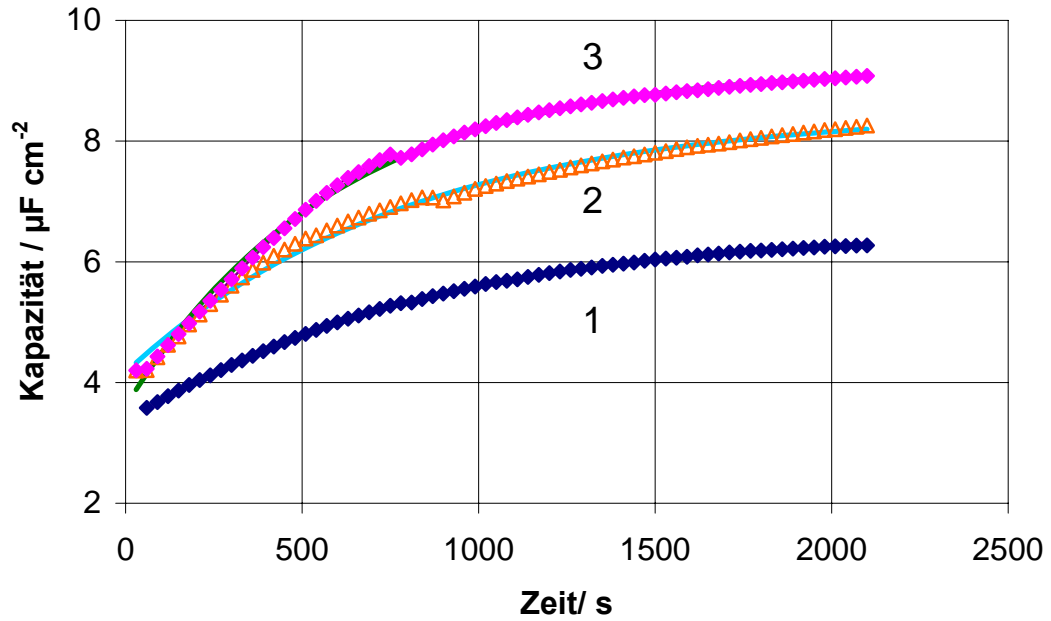


Abb. 32 Kapazitäts-Zeit-Verlauf für 0,088 mM Decanol in 0,1 M K_2SO_4 1-bei 20°C, 2-35°C und 3 - 47,5 °C

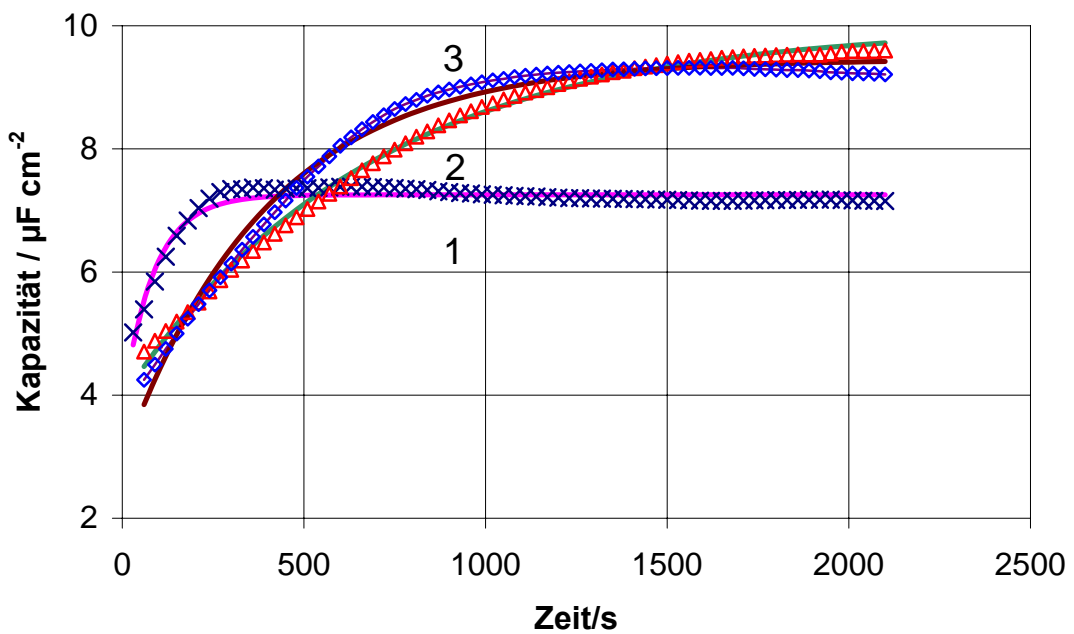


Abb. 33 Kapazitäts-Zeit-Verlauf für 0,088 mM Decanol in NaCl 1 - 0,1M, 2 - 0,2 M und 3 - 0,4 M bei 35°C

Tabelle 4 enthält die mittels nichtlinearer Regression erhaltenen theoretische Werte für Geschwindigkeitskonstante k , Anfangskapazität C_{min} , Gleichgewichtskapazität C_{eq} und für den Quotienten C_{eq} / C_{min} .

Tabelle 4 Die Geschwindigkeitskonstante k , Anfangs- und Endkapazitätswert C_{\min} bzw. C_{eq} und Quotient C_{eq} / C_{\min} für Decanol in verschiedenen Elektrolyten bei verschiedenen Temperaturen

Temperatur [°C]	Elektrolyt			
	0,1 M LiBr			
	k / s^{-1}	$C_{\min} / \mu\text{F cm}^{-2}$	$C_{\text{eq}} / \mu\text{F cm}^{-2}$	C_{eq} / C_{\min}
20	0,000726±0,000066	3,914±0,015	5,090±0,055	1,299±0,019
25	0,00209±0,00060	3,529±0,028	5,848±0,015	1,659±0,018
30	0,00799±0,00039	4,168±0,071	6,680±0,013	1,601±0,031
35	0,002880±0,000086	3,880±0,042	6,568±0,015	1,692±0,022
40	0,002565±0,000068	4,377±0,034	7,042±0,014	1,607±0,016
42,5	0,001037±0,000036	4,054±0,020	6,667±0,037	1,643±0,016
45	0,00495±0,00016	5,644±0,059	8,905±0,014	1,578±0,019
47,5	0,00318±0,00011	5,488±0,047	8,130±0,015	1,482±0,015
50	0,002770±0,000090	4,641±0,059	8,201±0,022	1,752±0,027
Temperatur [°C]	0,1 M KCl			
20	0,002388±0,000084	3,691±0,028	5,388±0,013	1,463±0,015
25	0,001857±0,000049	5,019±0,037	8,546±0,023	1,703±0,017
30	0,001215±0,000041	4,733±0,023	7,256±0,030	1,534±0,014
35	0,00570±0,00031	4,86±0,12	8,611±0,025	1,773±0,051
40	0,00495±0,00018	5,182±0,073	8,560±0,016	1,654±0,026
42,5	0,00548±0,00029	4,61±0,12	8,617±0,026	1,875±0,056
45	0,00226±0,00006	5,428±0,042	9,051±0,020	1,669±0,017
47,5	0,00377±0,00013	4,671±0,068	8,439±0,018	1,805±0,030
50	0,00738±0,00028	5,125±0,073	8,337±0,013	1,629±0,026
Temperatur [°C]	0,1 M NaCl			
20	0,002313±0,000069	4,488±0,034	6,919±0,016	1,543±0,015
25	0,001867±0,000091	4,350±0,040	6,349±0,024	1,460±0,019
30	0,00810±0,00054	4,105±0,084	6,348±0,015	1,546±0,036
35	0,01613±0,00092	4,82±0,11	7,255±0,017	1,507±0,038

40	0,00316±0,00013	4,468±0,048	6,621±0,015	1,481±0,020
42,5	0,00687±0,00041	4,707±0,092	7,385±0,018	1,568±0,034
45	0,00527±0,00033	4,99±0,13	8,582±0,028	1,720±0,050
47,5	0,00477±0,00067	4,832±0,22	7,495±0,048	1,550±0,080
50	0,00410±0,00016	5,299±0,055	7,792±0,014	1,470±0,018
Temperatur [°C]	0,1 M K ₂ SO ₄			
20	0,001218±0,000032	3,321±0,027	6,548±0,028	1,972±0,024
25	0,001784±0,000067	3,194±0,043	6,229±0,030	1,951±0,036
30	0,001905±0,000042	3,796±0,042	8,419±0,026	2,218±0,031
35	0,001265±0,000051	4,327±0,048	8,502±0,058	1,965±0,036
40	0,001280±0,000038	4,899±0,036	9,183±0,043	1,874±0,023
42,5	0,00440±0,00012	4,183±0,074	8,911±0,018	2,131±0,042
45	0,00375±0,00011	4,316±0,076	9,041±0,021	2,095±0,042
47,5	0,00169±0,00039	3,882±0,048	9,237±0,034	2,380±0,038
Konzentration [M]	NaCl bei 35°C			
0,1	0,01161±0,00092	4,815±0,011	7,257±0,017	1,507±0,038
0,15	0,002619±0,000063	4,728±0,043	8,345±0,017	1,763±0,019
0,2	0,001469±0,000044	4,466±0,053	9,999±0,051	2,240±0,038
0,3	0,002607±0,000093	3,252±0,054	6,337±0,022	1,949±0,039
0,4	0,000538±0,000092	2,959±0,047	6,086±0,032	2,06±0,14

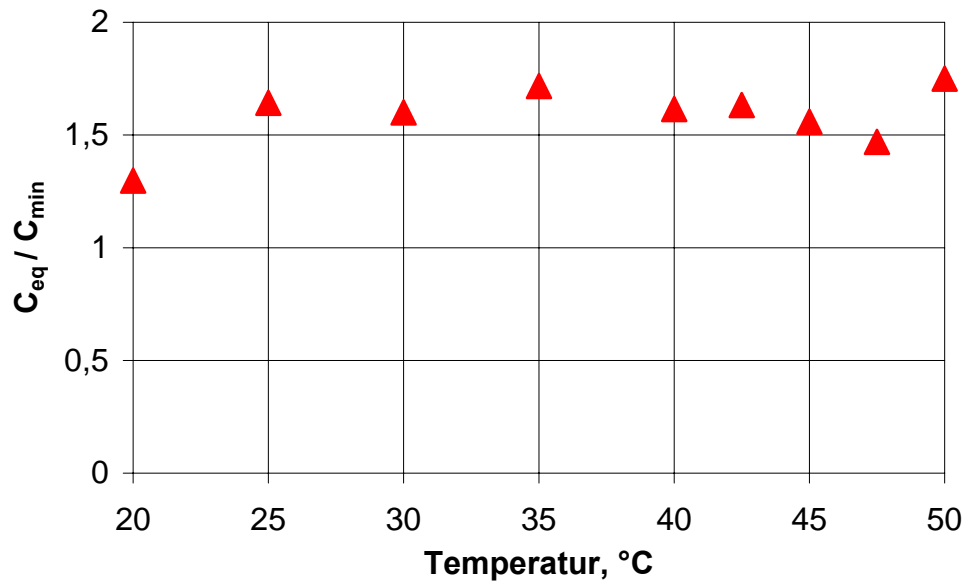


Abb. 34 Temperaturabhängigkeit des Quotienten C_{eq}/C_{min} für das System 0,088 mM Decanol / 0,1 M LiBr

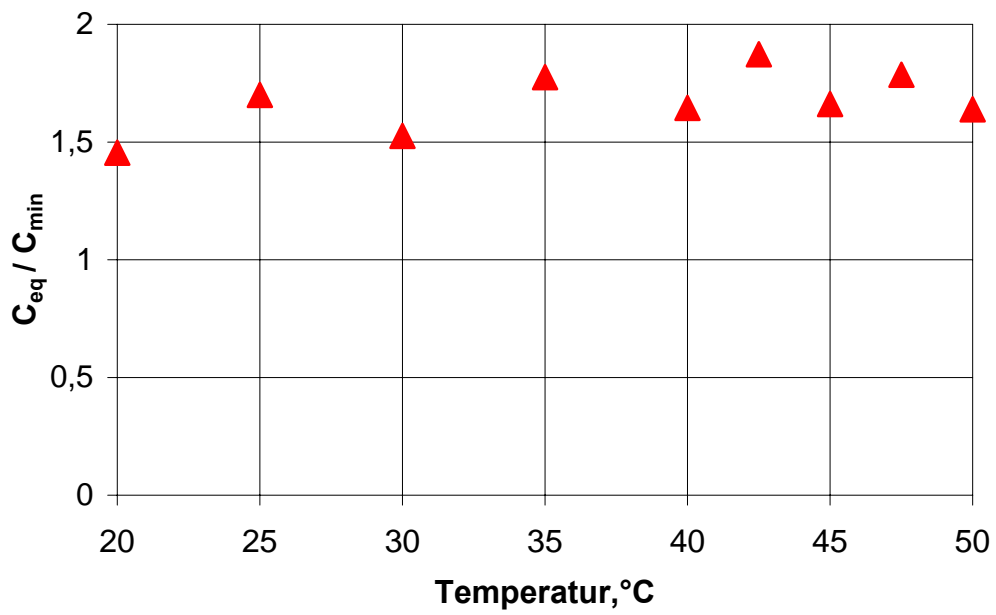


Abb. 35 Temperaturabhängigkeit des Quotienten C_{eq}/C_{min} für das System 0,088 mM Decanol / 0,1 M KCl

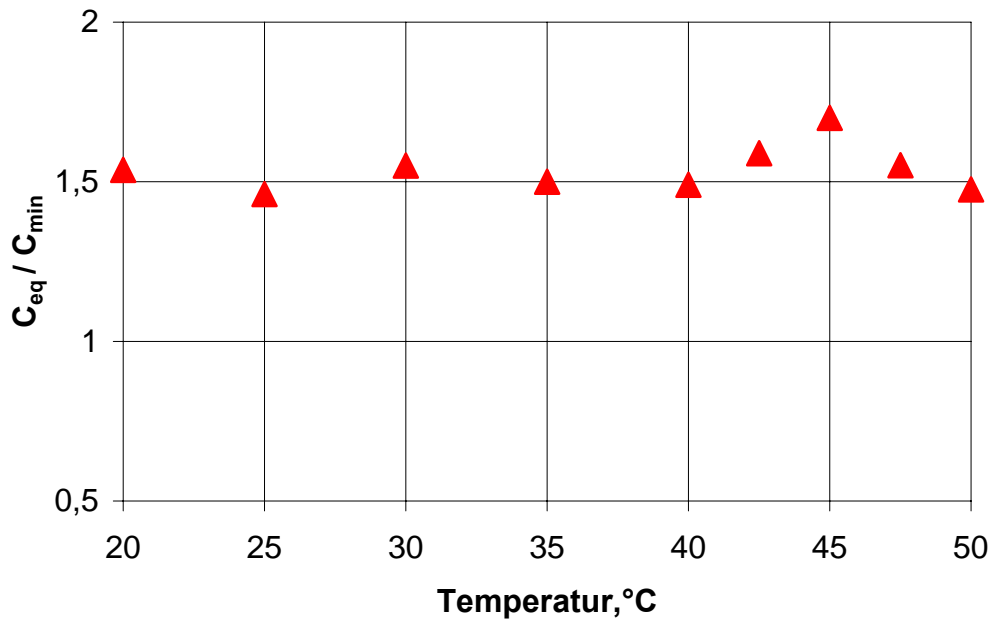


Abb. 36 Temperaturabhängigkeit des Quotienten C_{eq} / C_{min} für das System 0,088 mM Decanol / 0,1 M NaCl

Interessanterweise ist dieser Quotient C_{eq} / C_{min} für die drei bisher betrachteten Systeme praktisch konstant in dem betreffenden Temperaturbereich zwischen 20 °C und 50 °C, obwohl Anfangs- und Endkapazität temperaturabhängig sind. Es wurde über alle Temperaturen gemittelt und es ergaben sich folgende Mittelwerte mit Standardfehlern: für 0,088 M Decanol / 0,1 M LiBr: $1,627 \pm 0,020$, für 0,088 M Decanol / 0,1 M KCl: $1,678 \pm 0,028$ und 0,088 M Decanol / 0,1 M NaCl $1,538 \pm 0,035$ (**Abb. 34-36**).

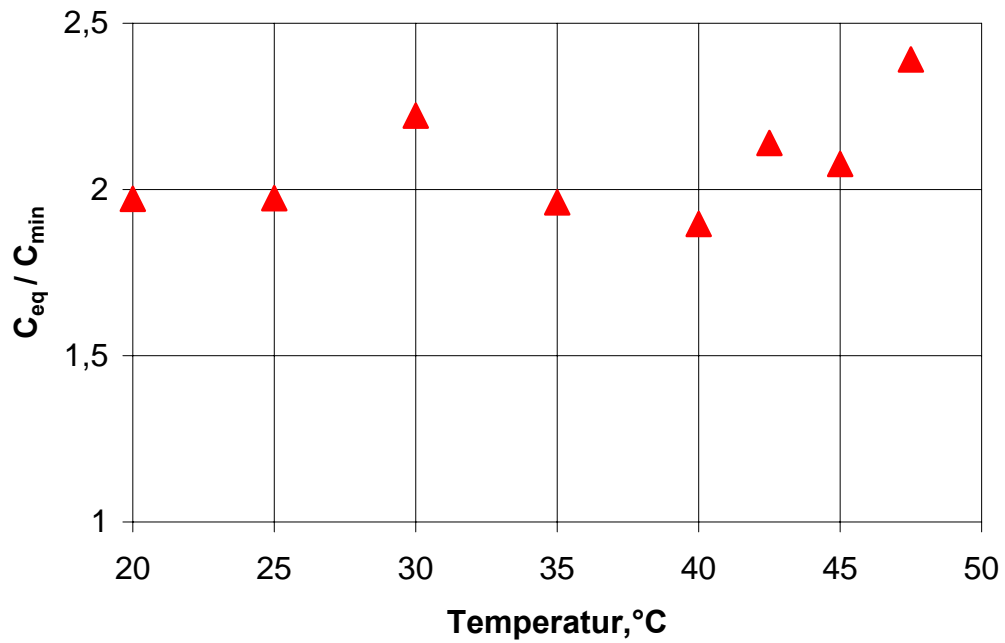


Abb. 37 Temperaturabhängigkeit des Quotienten C_{eq} / C_{min} für das System 0,088 mM Decanol / 0,1 M K_2SO_4

Für das System 0,088 mM Decanol / 0,1 M K_2SO_4 wurde ein etwas höherer Wert gefunden und zwar, $2,073 \pm 0,034$ (**Abb. 37**).

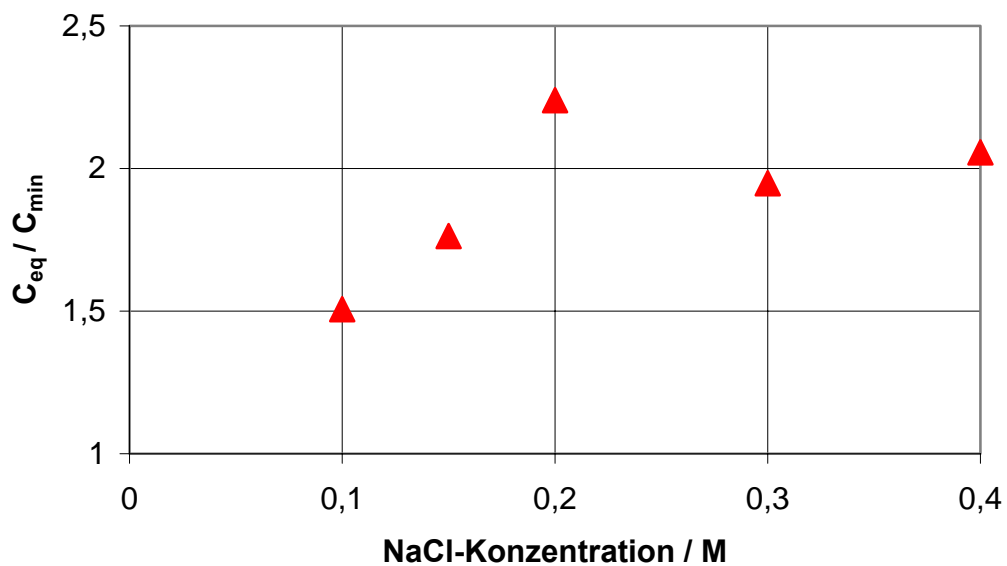


Abb. 38 Konzentrationsabhängigkeit des Quotienten C_{eq} / C_{min} für das System 0,088 mM Decanol in NaCl bei 35°C

Bei der Darstellung des Quotienten C_{eq} / C_{min} als Funktion der Konzentration von NaCl für das System 0,088 mM Decanol / NaCl ist eine sprungartige Änderung zu beobachten. Der Mittelwert in dem Konzentrationsbereich 0,1 bis 0,15 M beträgt $1,636 \pm 0,028$ und in dem Bereich 0,2 bis 0,4 M ist er $2,081 \pm 0,072$ (**Abb.38**).

Um die erhaltenen Werte zu erklären, wird jetzt berechnet, um wieviel sich die Dicke der Doppelschicht bei dem Übergang von der Schicht senkrecht orientierter Moleküle zur Schicht der Halbkugeln mit Radius R_M ändert [24]. Wir betrachten drei nebeneinander liegende Halbkugeln und verbinden die Mittelpunkte der Kugeln (**s. Abb. 39**).

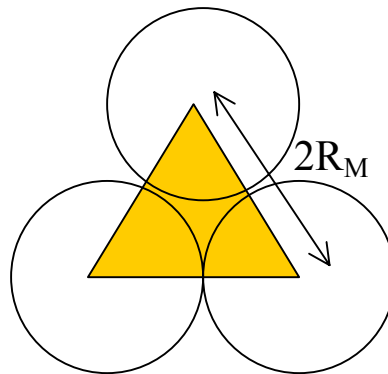


Abb. 39 Schematische Darstellung der Schicht der halbkugelförmigen Mizellen (in Richtung Grenzfläche gesehen) für die Berechnung der Schichtdickenänderung

Die Fläche dieses Dreiecks ist:

$$F_{dr} = 2R_M^2 \cos 30^\circ = 1,732 R_M^2 \quad (73)$$

Das Volumen des dreieckigen Prismas mit der Höhe gleich Schichtdicke:

$$V_{pr} = 2 R_M^2 R_M \cos 30^\circ = 1,732 R_M^3 \quad (74)$$

Das totale Volumen der drei Kugelnsegmenten, die innerhalb des dreieckigen Prismas liegen ist:

$$V_{3k} = 3 * (2/3 \pi R_M^3 / 6) = 1/3 \pi R_M^3 = 1,047 R_M^3 \quad (75)$$

Da sich die beiden Volumina auf die gleiche Fläche beziehen, ist das Verhältnis der Volumina gleich dem Verhältnis der Dicken, wobei d_{pr} die Dicke der Adsorptionsschicht ist und d_{HK} die Dicke der Schicht aus Halbkugeln. Es folgt [24]:

$$d_{pr}/d_{HK} = 1,732 R_M^3 / 1,047 R_M^3 = 1,654 \quad (76)$$

Der erhaltene Wert liegt sehr nahe an den experimentellen Werten C_{eq} / C_{min} . Das bedeutet, dass C_{eq} (Plateauwert) einer vollständigen Bedeckung der Elektrode mit halbkugelförmigen Mizellen entspricht.

Wie kann man den Wert $C_{eq}/C_{min} \approx 2,08$ erklären?

Jetzt wird die Dicke der Adsorptionsschicht d der senkrecht orientierten Molekülen aus Moleküldaten und die Dicke einer Bilschicht d_{BS} parallel orientierter Moleküle berechnet [24]. Dafür brauchen wir zwei Parameter: Volumen V und Länge l_c der Alkylkette des Decanolmoleküls, die aus einer CH_3 - und 8 CH_2 - Gruppen besteht. Folgende Gleichungen für V und l_c wurden auf der Basis von Röntgenstrukturdaten in den Arbeiten [40,41] angegeben:

$$V(\text{nm}^3) = 0,0543 m_{CH_3} + 0,02705 m_{CH_2} \quad (77)$$

$$l_c(\text{nm}) = 0,02765 m_{CH_3} + 0,1265 m_{CH_2} \quad (78)$$

aus welchen wir den Querschnitt der Alkylkette b_{AK} bestimmen:

$$b_{AK} = (V - 0,0543) / (l_c - 0,02765) = 0,02705 / 0,1265 = 0,2138 \text{ nm}^2 \quad (79)$$

Daraus folgt der Radius der Alkylkette zu [24]:

$$r_{AK} = (b_{AK} / \pi)^{1/2} = 0,261 \text{ nm} \quad (80)$$

Die Dicke der Monoschicht aus parallel adsorbierten Molekülen mit dem Radius r_{AK} ist etwas kleiner als $2r_{AK}$, weil die Moleküle eine flüssigkeitsähnliche Struktur haben und die beiden Monoschichten dann ohne Leerplätze aufeinander liegen. Die effektive Dicke der Monoschicht parallel zu der Oberfläche adsorbierter Moleküle ist dann [24]:

$$h_{eff} = \sqrt{r_{AK}^2 \pi} = 0,463 \text{ nm} \quad (81)$$

und die Dicke der Bilschicht ist die doppelte effektive Dicke der Monoschicht :

$$H_{BS} = 2h_{eff} = 0,926 \text{ nm} \quad (82)$$

Die totale Moleküllänge wird nach folgender Formel berechnet:

$$L_{tot} = L_{C-OH} + L_{CH_3} + 8 L_{CH_2} = 0,51 + 0,2765 + 1,012 = 1,798 \text{ nm} \quad (83)$$

Die Relation L_{tot}/H_{BS} gibt uns die relative Verringerung der Schichtdicke beim Übergang von der Adsorptionsschicht senkrecht orientierter Moleküle zur Bilschicht parallel adsorbierter Moleküle [24]:

$$L_{tot} / H_{BS} = 1,798 / 0,926 = 1,94 \quad (84)$$

Das Verhältnis d / d_{BS} beträgt für Decanol 1,94. Der Faktor 2,08 kann also mit Bildung der Bilschicht parallel orientierter Moleküle erklärt werden.

Im Unterschied zu dem Übergang von einer Adsorptionsschicht senkrecht orientierter Moleküle zu einer Schicht halbkugelförmiger Mizellen ist der Quotient für den Übergang zu einer Bilschicht parallel adsorbierter Moleküle von den Molekülparametern (Moleküllänge und -breite) abhängig.

Die erhaltenen Faktoren um 1,6 und 2,0 können also mit der Bildung von halbkugelförmigen Mizellen bzw. Bilschichten parallel adsorbierter Moleküle erklärt werden. Nach der Theorie von Israelachvili [14] dürften Decanol-Moleküle keine halbkugelförmigen Mizellen bilden, da ihr Packungsparameter mit 1,048 (siehe Gl. 85) viel zu groß ist.

$$P = V / a_h L = (\pi r_{AK})^2 / (\pi r_h)^2 = (0,261)^2 / (0,255)^2 = 1,048 \quad (85)$$

Der für die Bildung von halbkugelförmigen Grenzflächenmizellen notwendige Packungsparameter beträgt $0,33(1/3)$ [s. **Abschnitt 2.4.6**]. Dieser scheinbare Widerspruch kann dadurch behoben werden, dass eine Vergrößerung des effektiven Querschnittes der Kopfgruppen durch das Eindringen von Anionen in die Kopfgruppen-Schicht angenommen wird [25,26].

Für die Berechnung des Querschnittes muss dann statt des Radius der Kopfgruppe die Summe $(r_k + r_p)$ genommen werden, wobei r_p der Radius des penetrierenden Anions ist (**Abb. 40**).

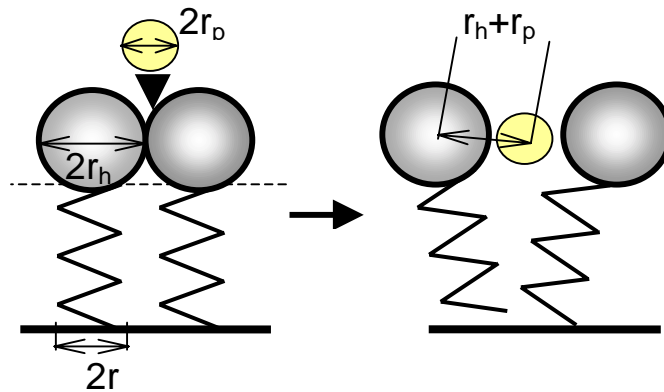


Abb. 40 Schematische Darstellung der Penetration von Anionen in die Adsorptionsschicht der senkrecht adsorbierten Moleküle

Tatsächlich kommen wir zu einem Packungsparameter $1/3$, der für halbkugelförmigen Mizellen typisch ist, wenn wir den Radius der dehydratisierten Anionen Cl^- bzw. Br^- (s. **Tab. 1**) sowie Alkylketten- und Kopfgruppenradius für Decanol in die (Gl. 44) einsetzen:

$$P_{gen} = (r_{AK} / (r_h + r_{Cl}))^2 = (0,261 / (0,255 + 0,181))^2 = 0,3584 \quad (86)$$

$$P_{gen} = (r_{AK} / (r_h + r_{Br}))^2 = (0,261 / (0,255 + 0,195))^2 = 0,3364 \quad (87)$$

Da der Radius der SO_4^{2-} Anions größer ist und $0,23 \text{ nm}$ beträgt, bilden sich für das System $0,088 \text{ mM Decanol} / 0,1 \text{ M K}_2\text{SO}_4$ keine halbkugelförmigen Mizellen. Der Packungsparameter ist wesentlich kleiner als $1/3$. Die nächste stabile Schichtstruktur ist dann eine Bilschicht parallel adsorbierter Moleküle. Die Anionen dringen dabei noch tiefer in die Adsorptionsschicht ein.

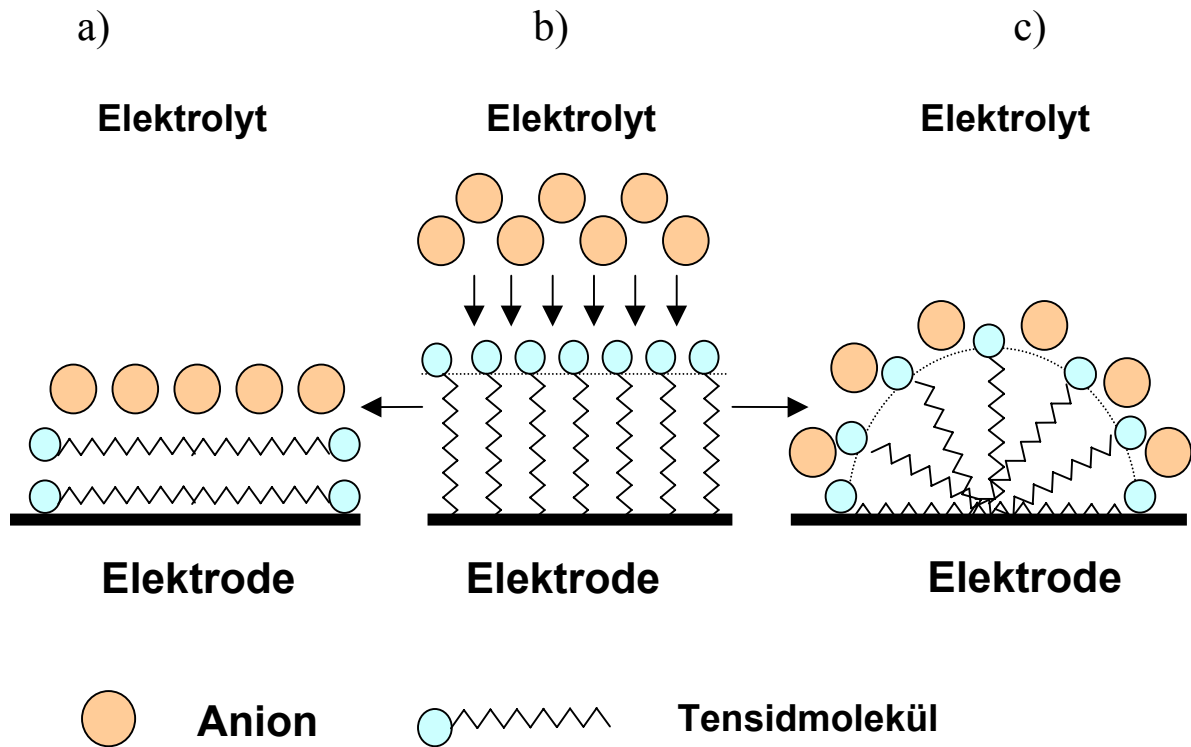


Abb. 41 Schematische Darstellung der Bildung einer halbkugelförmigen Grenzflächenmizelle und einer Bilschicht aus der Schicht senkrecht orientierter Moleküle

Der physikalische Grund für den oben betrachteten Prozess kann wie folgt erklärt werden: die Bildung der Adsorptionsschicht senkrecht orientierter Moleküle an der Elektrodenoberfläche führt dazu, dass die Konzentration des Elektrolyten in diesem Bereich sinkt. Dadurch entsteht eine Tendenz, die ursprüngliche Konzentration der Elektrolytionen durch Penetration in die Adsorptionsschicht wieder herzustellen.

Jetzt stellt sich die Frage, warum bei negativ geladener Elektrodenoberfläche nicht eher die positiv geladenen Kationen penetrieren. Die Radien von hydratisierten Kationen und Anionen sind etwa gleich groß. Von daher gesehen besteht keine Ursache dafür, dass Anionen bevorzugt penetrieren. Jedoch ist bekanntlich die Hydratation der betrachteten Kationen stärker als die der Anionen (**s. Tab. 1**). Das Anion kann deshalb viel leichter die Hydrathülle verlieren und dadurch seinen Radius merklich verringern.

Aufgrund dieses kleineren Radius penetrieren die Anionen also bevorzugt (im Vergleich zu Kationen) in die Kopfgruppenschicht des Tensids. Offen bleibt die Frage, welche Rolle dann das Elektrodenpotential bei der Penetration spielt. Das Elektrodenpotential kann nur einen geringen Einfluss auf die Penetration haben, da sie sogar bei negativen Potentialen auftritt. Offenbar ist das Abstreifen der Hydrathülle des Anions der

geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Penetration der Kopfgruppenschicht. Das Abstreifen ist aber nicht vom Elektrodenpotential abhängig.

In der **Tab. 4** werden auch die Werte für die Geschwindigkeitskonstanten k präsentiert. Wie man sieht, schwanken die k -Werte mit der Temperatur stark. Bei der Penetration der Adsorptionsschicht durch Anionen könnte ein Arrhenius-Mechanismus vermutet werden, d.h. eine thermisch aktivierte Reaktion. Dann müssten aber die k -Werte mit der Temperatur zunehmen. **Tab. 4** zeigt aber, dass in keinem Fall die k -Werte mit der Temperatur zunehmen. Die mittlere Geschwindigkeitskonstante (**s. Tab. 5**) kann nur für Elektrolyte mit gleichem Kation verglichen werden, d.h. bei KCl und K_2SO_4 . Das zeigt, dass die Geschwindigkeitskonstante für Cl-Ionen merklich größer ist als für SO_4 -Ionen.

Tabelle 5 Die Geschwindigkeitskonstanten der Penetration

Elektrolyt	Geschwindigkeitskonstante, k / s^{-1}
NaCl	$0,00333 \pm 0,00018$
KCl	$0,00389 \pm 0,00016$
LiBr	$0,00584 \pm 0,00037$
K_2SO_4	$0,00216 \pm 0,00011$

Die zur Penetration erforderliche Aktivierungsenergie nimmt also offenbar mit zunehmendem Anionradius zu, nicht jedoch mit zunehmender Temperatur. Dieser Effekt wurde bisher nicht in der Literatur beschrieben, hat jedoch weitreichende Konsequenzen für die Bildung der Grenzflächenmizellen. Im Fall der Konzentrationsabhängigkeit von NaCl bleibt die Geschwindigkeitskonstante praktisch konstant um einen Wert von $0,0038 \pm 0,0002 s^{-1}$. Hierbei wird ja der Radius der Anionen nicht geändert.

4.1.2 Adsorptionskinetik von Natriumdecyl- und Natriumdodecylsulfat

Für die untersuchten anionische Tenside Natriumdecylsulfat und Natriumdodecylsulfat wurden ebenfalls C / t -Kurven gemessen, es wurden aber dabei einige Besonderheiten gefunden [26]. Als Elektrolyt wurde Na_2SO_4 genommen, da hier das Anion des

Elektrolyten mit der anionischen Kopfgruppe übereinstimmt. Alle Messungen wurden bei dem Potential maximaler Adsorption E_m durchgeführt (**Abb.42**) Für beide Substanzen ist $E_m = -0,85$ V. Die Substanzen wurden nach der Lunkenheimer Methode [33] gereinigt.

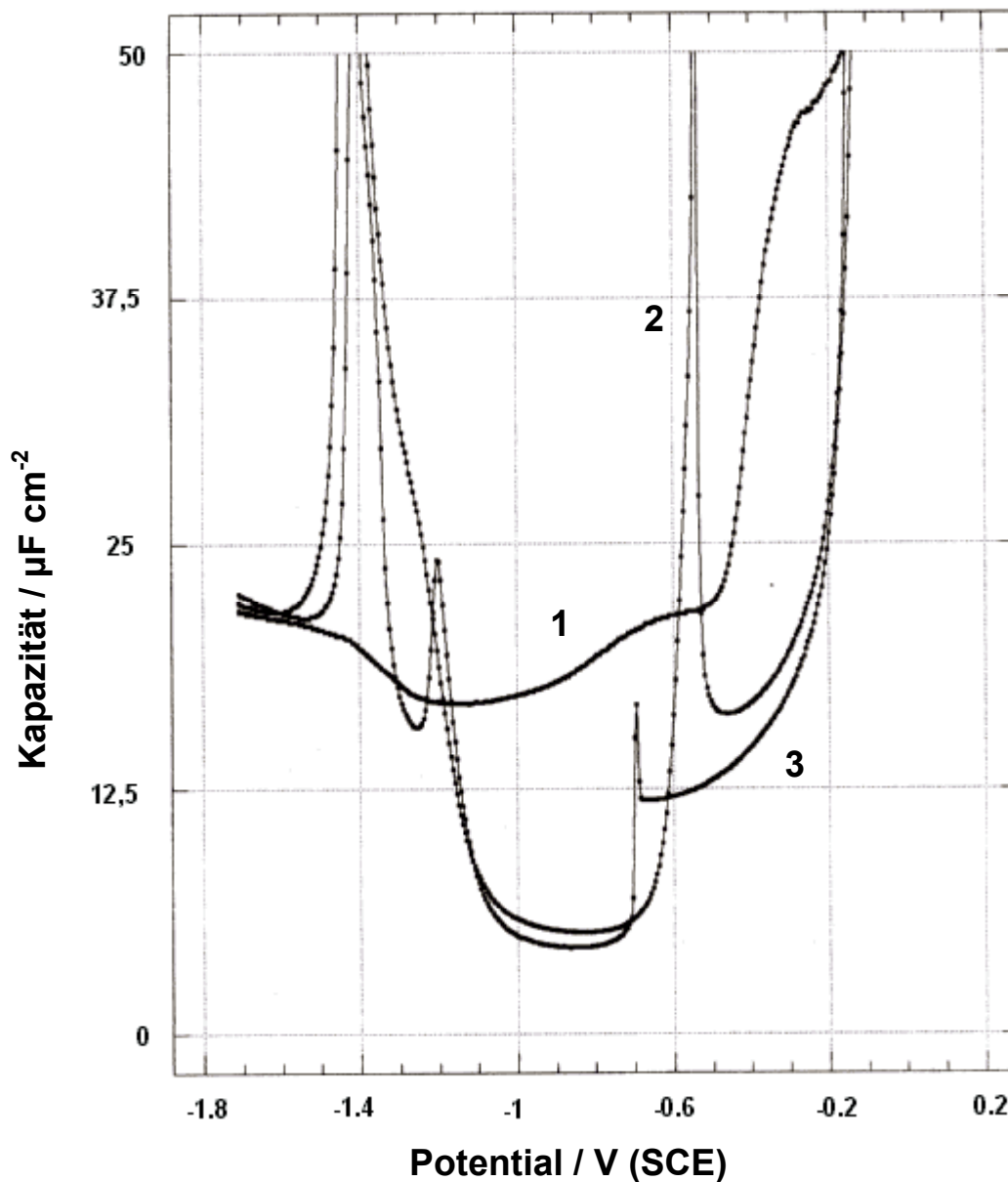


Abb. 42 Kapazitäts-Potential-Verlauf für 1 - reinen Elektrolyten 0,1 M Na_2SO_4 , 2 -5mM Natriumdecylsulfat in 0,1 M Na_2SO_4 , 3 - 20 mM Natriumdodecylsulfat in 0,1 M Na_2SO_4 bei 20°C

Das Minimum der Kapazitäts-Potential-Kurve entspricht dem Potential maximaler Adsorption E_m und bestimmt das Messpotential für die Kapazitäts-Zeit-Verläufe. Für beide Substanzen ist dieses Potential $-0,8$ V gegen SCE, das wurde auch in anderen Arbeiten festgestellt [40,42]. Die Verschiebung des Nullladungspotentials der kompletten Adsorptionsschicht E_z gegenüber dem Nullladungspotential der reinen Elektrolytlösung wird nach

folgender Gleichung bestimmt [16]:

$$E_z = -E_m (C_0 - C_1) / C_1 \quad (88)$$

C_0 : Kapazitätswert für reine Elektrolytlösung, C_1 : Kapazitätswert bei vollständiger Bedeckung der Elektrode mit Tensidmolekülen

Das Nullladungspotential für den reinen Elektrolyt beträgt $-0,19$ V gegen die Normal-Wasserstoffelektrode, d.h. $-0,431$ V gegen SCE. Nach der **Gl. 91** wurde bei dem Potential maximaler Adsorption der Wert der Verschiebung des Nullladungspotentials für Natriumdodecylsulfat bestimmt:

$$E_z = -(-0,379) (15,7 - 3,6) / 3,6 = 1,27 \text{ V} \quad (89)$$

und für Natriumdecylsulfat:

$$E_z = -(-0,379) (15,7 - 4,2) / 4,2 = 1,04 \text{ V} \quad (90)$$

Diese Verschiebung in positive Richtung ist überraschend, weil die spezifische Adsorption der Sulfat-Ionen zur Verschiebung des Nullladungspotentials in negative Richtung führen sollte aus Gründen, die im theoretischen Teil erläutert wurden (**Kapitel 2.4.1, S.15**). Obwohl diese Verschiebung auch in anderen Arbeiten gefunden wurde, diskutieren die Autoren diesen Widerspruch nicht. Die Erklärung für diesen Widerspruch wurde in unserer Arbeit [26] erstmals angegeben. Wir gehen von der folgenden Gleichung [42] aus:

$$E_z = z^{an} F \Gamma^{an} (x_2 - x_1^{an}) / \varepsilon + \Phi_2 - N_w \mu_w / \varepsilon \quad (91)$$

Γ^{an} : die Oberflächenkonzentration des anionischen Tensids

z : die Ladung der anionischen Kopfgruppe

Φ_2 : der Potentialabfall in der diffusen Schicht,

N_w : Zahl der Wassermoleküle, die durch die Anionen ersetzt wurden,

μ_w : die Komponente des mittleren Dipolmoments der Wassermoleküle normal zur Elektrodenoberfläche,

ε : die Dielektrizitätskonstante der inneren Schicht,

x_1^{an} : der Abstand zwischen dem Mittelpunkt der spezifisch adsorbierten anionischen Kopfgruppe und der Elektrode

x_2 : die Dicke der Doppelschicht bei vollständiger Bedeckung der Elektrode mit Tensid-Molekülen

Für eine "interdigitated" Adsorptionsschicht von anionischem Tensid, die als zwei verzahnte Monoschichten mit entgegengesetzter Orientierung der Tensidmoleküle aufgefasst werden kann, ist nur die Hälfte der anionischen Kopfgruppen spezifisch adsorbiert (s. **Abb.34**).

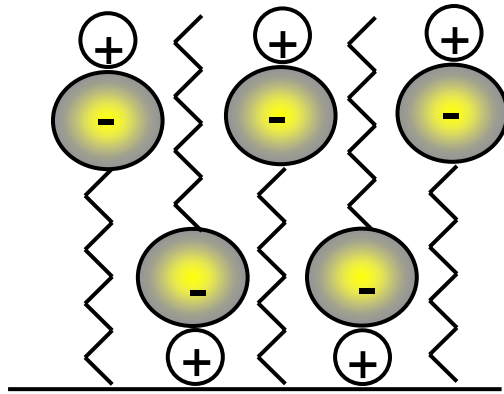


Abb. 43 Interdigitated Adsorptionsschicht von Natriumdodecylsulfat und Natriumdecylsulfat

Γ_m^{an} ist die maximale mögliche Oberflächenkonzentration des anionischen Tensids. Es folgt:

$$\Gamma^{an} = \Gamma_m^{an} / 2 \quad (92)$$

Es wird angenommen, dass der zweite und der dritte Term in der Gleichung (91) im Vergleich mit dem ersten vernachlässigt werden kann. Man erhält dann:

$$E_z = z^{an} F \Gamma_m^{an} (x_2 - x_1^{an}) / (2\varepsilon) + z^{cat} F \Gamma^{cat} (x_2 - x_1^{cat}) / \varepsilon \quad (93)$$

Hier z^{cat} and Γ^{cat} sind Ladung und Oberflächenkonzentration des spezifisch adsorbierten Kations, x_1^{cat} der Abstand zwischen den Zentrum des spezifisch adsorbierten Kations und der Elektrodenoberfläche. Für vollständige Ladungskompensierung der spezifisch adsorbierten Ionen (Elektroneutralität) ergibt sich:

$$z^{an} F \Gamma_m^{an} / 2 = -z^{cat} F \Gamma^{cat} \quad (94)$$

Setzt man **Gl. 94** in die **Gl. 93** ein, so resultiert :

$$E_z = -z^{an} F \Gamma_m^{an} (x_1^{an} - x_1^{cat}) / (2\varepsilon) \quad (95)$$

E_z ist positiv, wenn z^{an} negativ ist und die Bedingung $x_1^{an} > x_1^{cat}$ (der Radius des Natrium-Ions ist viel kleiner als der des Sulfat-Ions) erfüllt ist. Dadurch liegt das Zentrum des Natrium-Ions näher zu der Elektrodenoberfläche bei spezifischer Adsorption. Gemäß der Arbeit [42], gilt für die Doppelschichtkapazität C_{min} einer kondensierten Adsorptionsschicht:

$$\varepsilon = C_{min} \cdot x_2 \quad (96)$$

Setzt man **Gl. 96** in **Gl. 95** ein, ergibt sich

$$E_z = -z^{an} F \Gamma_m^{an} (x_1^{an} - x_1^{kat}) / (2C_{min} \cdot x_2) \quad (97)$$

wobei die Ladung der Kopfgruppe des Tensidmoleküls $z^{an} = -1$ ist, F die Faraday-Konstante $F = 9,64 \cdot 10^4 \text{ A s mol}^{-1}$, $\Gamma_m^{an} = 6,6 \cdot 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ die Oberflächenkonzentration des anionischen Tensids ist. Der Abstand zwischen dem Mittelpunkt des spezifisch adsorbierten Anions x_1^{an} und der Elektrode kann man als Summe des Durchmessers des Natrium-Ions ($1,9 \text{ \AA}$) und dem Radius des Sulfat-Ions ($2,3 \text{ \AA}$). Es ergibt sich also $4,2 \text{ \AA}$. Der Abstand zwischen dem Mittelpunkt des spezifisch adsorbierten Kations und der Elektrode ist $x_1^{kat} = 0,95 \text{ \AA}$ [14]. Die Dicke der "interdigitated" Adsorptionsschicht wird mit x_2 bezeichnet. Es ergibt sich eine Schichtdicke für die "interdigitated" Adsorptionsschicht $20,65 \text{ \AA}$ für Natriumdecylsulfat und $23,18 \text{ \AA}$ für Natriumdodecylsulfat [42]. Der Wert $C_{min} = 4 \text{ \mu F cm}^{-2}$ folgt aus den Kurven 1 von **Abb. 44,45**. Die Gleichung gilt für Elektroneutralität der adsorbierten Ionen, d.h. die Ladungen von anionischen Kopfgruppen und Natrium-Ionen kompensieren sich. Aus dieser Gleichung folgt, dass das kleinere Ion die Richtung bestimmt, in die das Nullladungspotential verschoben wird. Für $x_1^{kat} < x_1^{an}$ verschiebt es sich ins Positive. Der Ladungsschwerpunkt der Kationen liegt also näher an der Elektrodenoberfläche, als derjenige der Anionen und dadurch eine höhere induzierte Ladung hervorgerufen wird. Die Gleichung (97) könnte auch so formuliert werden, dass die Ladung z^{kat} und Oberflächenkonzentration Γ_m^{kat} erscheinen, welche die Ladung bzw. die Oberflächenkonzentration des Gegenions sind. Im Fall der Adsorption von kationischen Tensiden sind z^{kat} und Γ_m^{kat} die entsprechenden Größen für das Tensid.

Wenn man alle angegebenen Werte in die **Gl. 97** einsetzt, bekommt man für Natriumdecylsulfat $E_z = 1,38 \text{ V}$ und für Natriumdodecylsulfat $E_z = 1,22 \text{ V}$ in guter Übereinstimmung mit den experimentell erhaltenen Werten $1,04 \text{ V}$ und $1,27 \text{ V}$ für Natriumdecylsulfat bzw. Natriumdodecylsulfat.

Im Unterschied zu dem Decanol-Molekülen, die neutral sind, haben die SO_4 -Kopfgruppen eines Natriumdodecylsulfat- bzw. Natriumdecylsulfat-Moleküls eine stark negative Ladung. Die Kopfgruppen stoßen einander ab. Deshalb kann sich keine Adsorptionsschicht bilden, bei der alle Kopfgruppen in einer Richtung orientiert sind, wie bei Decanol. Andererseits können negativ geladene Kopfgruppen aus elektrostatischen Gründen

bei negativen Potentialen an der Arbeitselektrode nur gering adsorbiert werden. Natrium-Ionen allein sind zu stark hydratisiert für eine spezifische Adsorption. Wenn aber die Sulfat-Gruppen und die Natrium-Ionen alternierend spezifisch adsorbiert werden (**s. Abb. 43**), so kann eine Stabilisierung der Adsorptionsschicht durch elektrostatische Wechselwirkung erfolgen. Offenbar liegt bei der gemeinsamen spezifischen Adsorption von Natrium- und Sulfat-Ionen ein Synergismus vor, ähnlich wie er für die Mischadsorption von kationischen und anionischen Tensiden beschrieben wurde [32]. Trotzdem haben die Natrium-Ionen offenbar auf die Verschiebung des Nullladungspotentials eine stärkere Wirkung, weil ihr Durchmesser kleiner ist und die Ladungsschwerpunkt näher der Elektrodenoberfläche liegt, als derjenige der Sulfat-Ionen.

Die Kapazitäts-Zeit-Verläufe für 5 mM Natriumdodecylsulfat / 0,1 M Na₂SO₄ (**Abb. 44**) und für 20 mM Natriumdecylsulfat / 0,1 M Na₂SO₄ sind für verschiedene Temperaturen in **Abb. 44, 45** präsentiert. Wie im Fall von Decanol nimmt die Kapazität mit der Zeit zu. Alle Kurve wurden mittels nichtlineare Regression unter Annahme einer Grenzflächenreaktion erster Ordnung modelliert. **Tabelle 6** präsentiert die erhaltenen theoretischen Parameter. Alle Kapazität-Zeit-Kurven und alle Kapazitätsdaten in **Tabelle 6** sind auf Einheitsfläche bezogen.

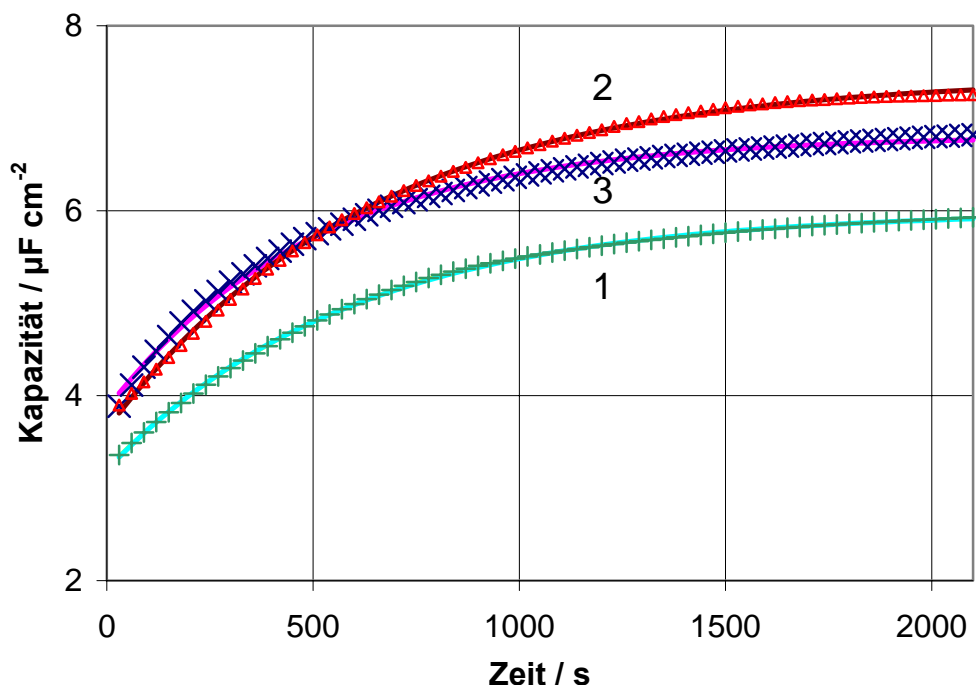


Abb. 44 Kapazitäts-Zeit-Verlauf für 5 mM Natriumdodecylsulfat in 0,1 M Na₂SO₄ 1- bei 20 °C , 2 – bei 30 °C und 3 - bei 50 °C

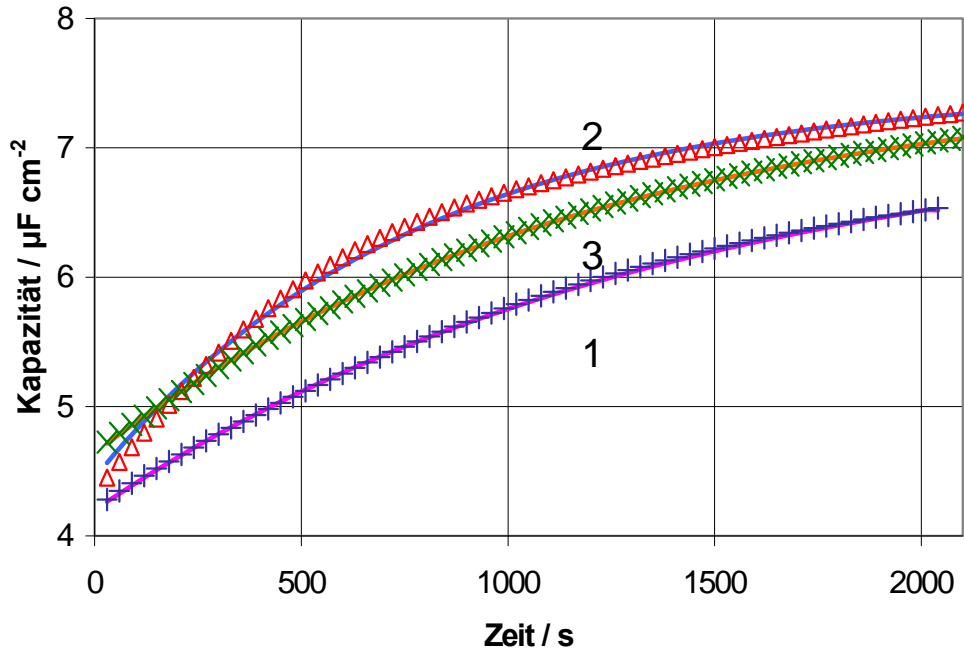


Abb. 45 Kapazitäts-Zeit-Verlauf für 20 mM Natriumdecylsulfat in 0,1 M Na₂SO₄ 1- bei 25°C, 2- bei 35 °C und 3- bei 50 °C

Tabelle 6. Die Geschwindigkeitskonstanten, die Anfangs- und Endkapazitätswerte C_{\min} bzw. C_{eq} und Quotienten C_{eq} / C_{\min} für 5 mM Natriumdodecylsulfat in 0,1 M Na₂SO₄ und 20 mM Natriumdecylsulfat in 0,1 M Na₂SO₄ bei verschiedenen Temperaturen

Temperatur [°C]	5 mM Natriumdodecylsulfat + 0,1 M Na ₂ SO ₄			
	k, s^{-1}	$C_{\min}, \mu\text{F cm}^{-2}$	$C_{\text{eq}}, \mu\text{F cm}^{-2}$	C_{eq}/C_{\min}
20	0,001975±0,000055	3,856±0,038	6,812±0,018	1,767±0,022
25	0,001185±0,000033	3,285±0,020	5,819±0,024	1,771±0,018
30	0,001702±0,000040	3,196±0,027	5,991±0,017	1,874±0,021
35	0,003053±0,000074	3,706±0,048	7,160±0,013	1,932±0,029
35	0,000701±0,000018	3,484±0,012	6,683±0,041	1,918±0,018
37,5	0,000596±0,000024	3,641±0,014	6,849±0,072	1,881±0,027
40	0,001643±0,000057	3,256±0,058	7,422±0,038	2,279±0,052
40	0,006354±0,000026	3,791±0,021	7,651±0,082	2,018±0,033
40	0,001183±0,000050	3,276±0,047	7,207±0,058	2,200±0,049
42,5	0,002257±0,000060	3,907±0,050	7,347±0,018	1,880±0,029
45	0,015805±0,000037	3,512±0,028	6,729±0,021	1,916±0,022

45	0,007290±0,000046	4,125±0,049	8,803±0,014	2,134±0,060
45	0,001285±0,000043	3,904±0,033	7,091±0,035	1,816±0,025
45	0,001284±0,000038	3,910±0,030	7,139±0,032	1,826±0,022
47,5	0,001193±0,000032	3,630±0,027	7,124±0,033	1,963±0,023
50	0,001571±0,000036	3,637±0,033	7,447±0,024	2,048±0,025
20 mM Natriumdecylsulfat + 0,1 M Na₂SO₄				
20	0,000575±0,000069	4,181±0,032	6,721±0,018	1,608±0,054
25	0,000718±0,000022	4,199±0,013	7,233±0,046	1,722±0,016
30	0,000485±0,000025	4,171±0,013	7,173±0,092	1,720±0,027
35	0,001311±0,000047	4,449±0,034	7,455±0,035	1,675±0,021
40	0,002723±0,000078	4,573±0,059	7,986±0,018	1,746±0,026
42,5	0,000896±0,000031	4,492±0,021	7,428±0,044	1,654±0,018
45	0,000985±0,000033	4,474±0,024	7,601±0,043	1,699±0,019
47,5	0,000840±0,000029	4,557±0,019	7,573±0,048	1,662±0,018
50	0,000856±0,000030	4,641±0,019	7,556±0,045	1,628±0,017

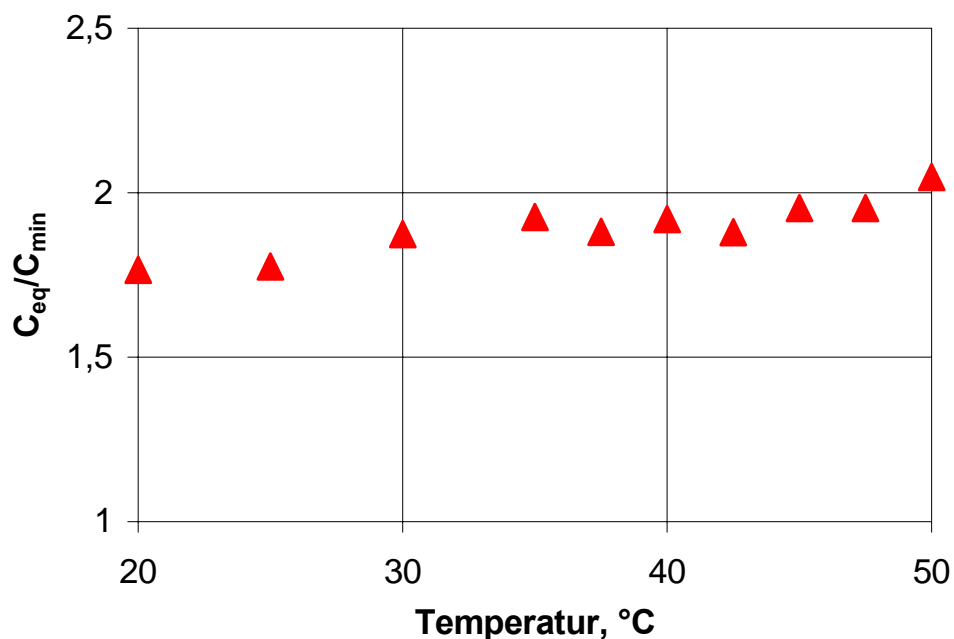


Abb. 46 Temperaturabhängigkeit des Quotient C_{eq}/C_{min} für das System 5 mM Natriumdodecylsulfat / 0,1 M Na_2SO_4

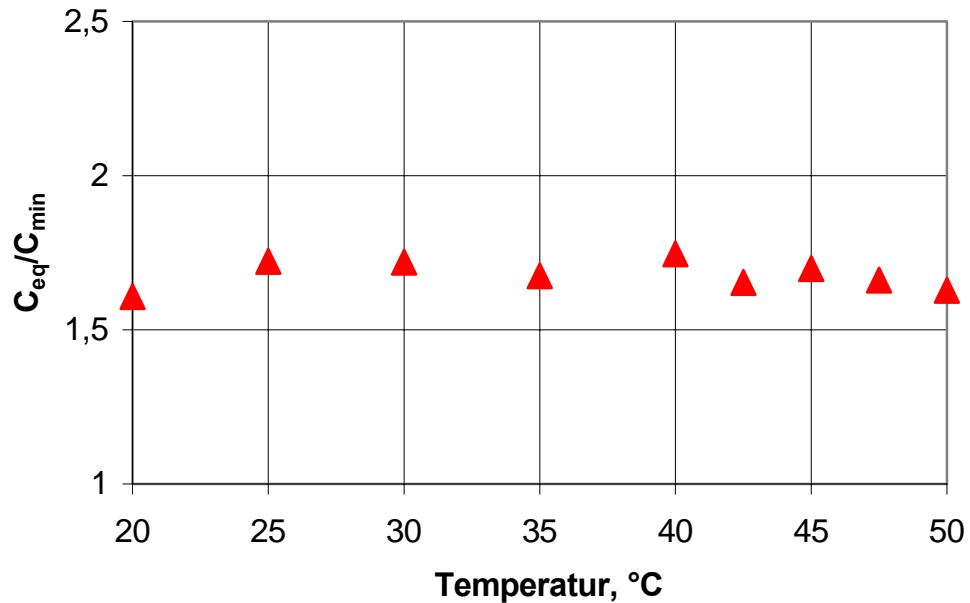


Abb. 47 Temperaturabhängigkeit des Quotient C_{eq}/C_{min} für das System 20 mM Natriumdecylsulfat / 0,1 M Na_2SO_4

Die Werte wurden über die Temperatur gemittelt und sind in **Abb. 46** und **Abb. 47** präsentiert. Auch wie im Fall von Decanol (s. oben) sind Anfangs- und Endwerte temperaturabhängig, aber der Quotient bleibt in ganzem Temperaturbereich konstant.

In diesem Fall wurde die Zunahme der Kapazität wie folgt erklärt: der Minimalwert der Doppelschichtkapazität entspricht einer senkrechten Orientierung der adsorbierten Moleküle. Hierbei sind die Tensidmoleküle so adsorbiert, dass die Kopfgruppen alternierend zur Lösung bzw. zur Elektrode zeigen [41]. Es wurde angenommen, dass die Natrium-Ionen Brücken zwischen den anionischen Kopfgruppen bilden. Dieser Effekt bewirkt eine elektrostatische Stabilisierung der Adsorptionsschicht. Für Natriumdecylsulfat bleibt der Quotient (Anfangskapazität zu Endkapazität) praktisch konstant und hat ein Wert $1,679 \pm 0,024$. Für Natriumdodecylsulfat vergrößert sich der Quotient sprunghaft von einem Wert $1,769 \pm 0,020$ auf einen Wert $1,978 \pm 0,031$.

Diese Werte können mit der Bildung von halbkugelförmigen Mizellen erklärt werden, wobei die penetrierenden Ionen wieder eine große Rolle spielen. Der Querschnitt der Sulfat-Kopfgruppe beträgt 25 \AA^2 und der der Alkylkette 20 \AA^2 . Daraus folgt ein Packungsparameter von 0,8 für Natriumdecyl- und Natriumdodecylsulfat. Er ist zu groß für die Bildung von Halbkugel- oder Halbzylinder-Grenzflächenmizellen. Es wird, wie im Fall von Decanol, eine Vergrößerung des effektiven Querschnitts der Kopfgruppen durch das

Eindringen in die Kopfgruppenschicht angenommen. Nach der Gleichung (45) sollte der Radius der penetrierenden Gruppe für halbkugelförmige Mizellen mit dem Packungsparameter $P = 1/3$ gleich $1,48 \text{ \AA}$ sein. Das ist mehr als der Radius eines dehydratisierten Sulfat-Ions $2,3 \text{ \AA}$ und weniger als die Summe der Radien zweier dehydratisierter Natrium-Ionen ($2 \times 0,95 \text{ \AA} = 1,9 \text{ \AA}$). Hydratisierte Ionen können ausgeschlossen werden, weil ihr Durchmesser größer als 3 \AA ist (**Tab. 1**).

Die Möglichkeit, dass statt Kationen SO_4 -Ionen penetrieren, weil sie leichter dehydratisiert werden, kann aus zwei Gründen ausgeschlossen werden. Erstens, weil die Elektrodenoberfläche negativ geladen ist und zweitens, weil die negativ geladenen Tensidenkopfguppen, die nach außen orientiert sind, die Anionen abstoßen. Die Schichtdicke bei senkrechter Orientierung der Moleküle in der "interdigitated" Schicht kann man dann als die Summe aus Gesamtlänge des Tensidmolekül und des Durchmessers der Natrium-Ions ansehen. (**s. Abb. 43**) Die Gesamtlänge des SDS-Moleküls beträgt $21,28 \text{ \AA}$, der Durchmesser des Natrium-Ions $1,9 \text{ \AA}$. Daraus ergibt sich eine Schichtdicke von $23,18 \text{ \AA}$. Die Dicke der Monoschicht der senkrecht orientierten Moleküle wäre für Natriumdodecylsulfat $21,28 \text{ \AA}$. Der Faktor für die Quotientenvergrößerung resultiert aus der Relation $23,18 / 21,28 = 1,089$. Wird mit diesem Faktor der theoretische Wert $C_{\text{eq}} / C_{\text{min}} = 1,65$ für die Bildung der halbkugelförmigen Mizellen aus der Schicht senkrecht orientierte Moleküle multipliziert, kommt man zu dem Wert $1,65 \times 1,083 = 1,80$, der gut mit dem experimentellen Wert für $C_{\text{eq}} / C_{\text{min}}$ von $1,77$ übereinstimmt.

Der Wert $1,978$ bei höheren Temperaturen kann mit der Bildung von halbkugelförmigen Mizellen aus einer "interdigitated" Schicht mit senkrechter Orientierung der Moleküle erklärt werden, bei der aber die beiden Teilschichten, die alternierenden Orientierungen entsprechen, weiter auseinander gezogen sind. Das bedeutet, dass die Dicke der Ausgangsadsorptions-schicht offenbar mit der Temperatur zunimmt.

Für Natriumdecylsulfat ist die Dicke der „interdigitated“ Schicht die Summe aus Gesamtlänge des Tensidmoleküls $18,75 \text{ \AA}$ und des Durchmessers von Natrium-Ions, das bedeutet, dass die Schichtdicke bei senkrechte Orientierung $20,65 \text{ \AA}$ beträgt. Die Dicke der Monoschicht der senkrecht orientierten Moleküle ist für Natriumdecylsulfat $18,75 \text{ \AA}$. Die Relation $20,65 / 18,75 = 1,1$ bestimmt den Faktor für die Quotientenvergrößerung. Multiplizieren wir mit diesem Faktor den theoretischen Wert des Quotienten $C_{\text{eq}} / C_{\text{min}} = 1,65$ für die Bildung der halbkugel-förmigen Mizellen aus der Schicht senkrecht orientierte Moleküle, kommen wir zu einem Wert $1,65 \times 1,1 = 1,82$, welcher größer als der

experimentelle Wert 1,679 ist. Offensichtlich ist der Neigungswinkel der Moleküle in der "interdigitated" Schicht geringer als 90° und dadurch bedingt auch die Quotientenvergrößerung.

Im Falle von Natriumdecylsulfat nimmt die Geschwindigkeitskonstante k in dem Temperaturbereich von 20°C bis 50°C von $6 \cdot 10^{-4}$ bis $12 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ zu. Für Natriumdodecylsulfat bleibt die Geschwindigkeitsrate praktisch konstant und hat einen Wert von $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

4.1.3 Adsorptionskinetik von Natrium-1-dodecansulfonat

Kapazitäts-Zeit-Verläufe für 1 mM Natrium-1-dodecansulfonat in 0,05 M Na_2SO_3 (**Abb. 49**) wurden ebenfalls bei verschiedenen Temperaturen beim Potential maximaler Adsorption $E_m = -0,48$ gemessen (**Abb. 48**). Die Reinigung der Substanz erfolgte nach der Lunkenheimer Methode. Es waren 500 Reinigungszyklen erforderlich. Als Elektrolyt wurde Na_2SO_3 eingesetzt, da hier das Anion des Elektrolyten mit der anionischen Kopfgruppe übereinstimmt. Auch hier tritt eine Zunahme der Kapazität mit der Zeit auf. Alle Kurven wurden mittels nichtlineare Regression unter Annahme einer Grenzflächenreaktion erster Ordnung modelliert. Alle Kapazität-Zeit-Kurven und alle Kapazitätsdaten in **Tabelle 7** sind auf Einheitsfläche bezogen. **Tabelle 7** präsentiert auch die berechneten theoretischen Parameter.

Tabelle 7. Die Geschwindigkeitskonstante k , Anfangs- und Endkapazitätswert C_{\min} bzw. C_{eq} und Quotient C_{eq}/C_{\min} für 1mM Natrium-1-dodecansulfonat in 0,05 M Na_2SO_3 bei verschiedenen Temperaturen

Temperatur, $^\circ\text{C}$	1mM Natrium-1-dodecansulfonat + 0,05 M Na_2SO_3			
	k / s^{-1}	$C_{\min} / \mu\text{F cm}^{-2}$	$C_{\text{eq}} / \mu\text{F cm}^{-2}$	C_{eq}/C_{\min}
15	0,00118±0,00010	4,365±0,026	5,428±0,032	1,244±0,015
20	0,000582±0,000031	3,8075±0,0076	5,136±0,039	1,349±0,013
22	0,00163±0,000111	4,184±0,023	5,028±0,015	1,202±0,011

25	0,00141±0,00006	4,037±0,022	5,337±0,019	1,322±0,012
27	0,00380±0,00017	3,610±0,037	4,9197±0,0079	1,363±0,016
30	0,001191±0,000057	3,829±0,013	4,769±0,016	1,2457±0,0083
35	0,001470±0,000099	4,014±0,024	5,009±0,019	1,248±0,012
40	0,002670±0,00020	4,152±0,038	5,070±0,012	1,221±0,014

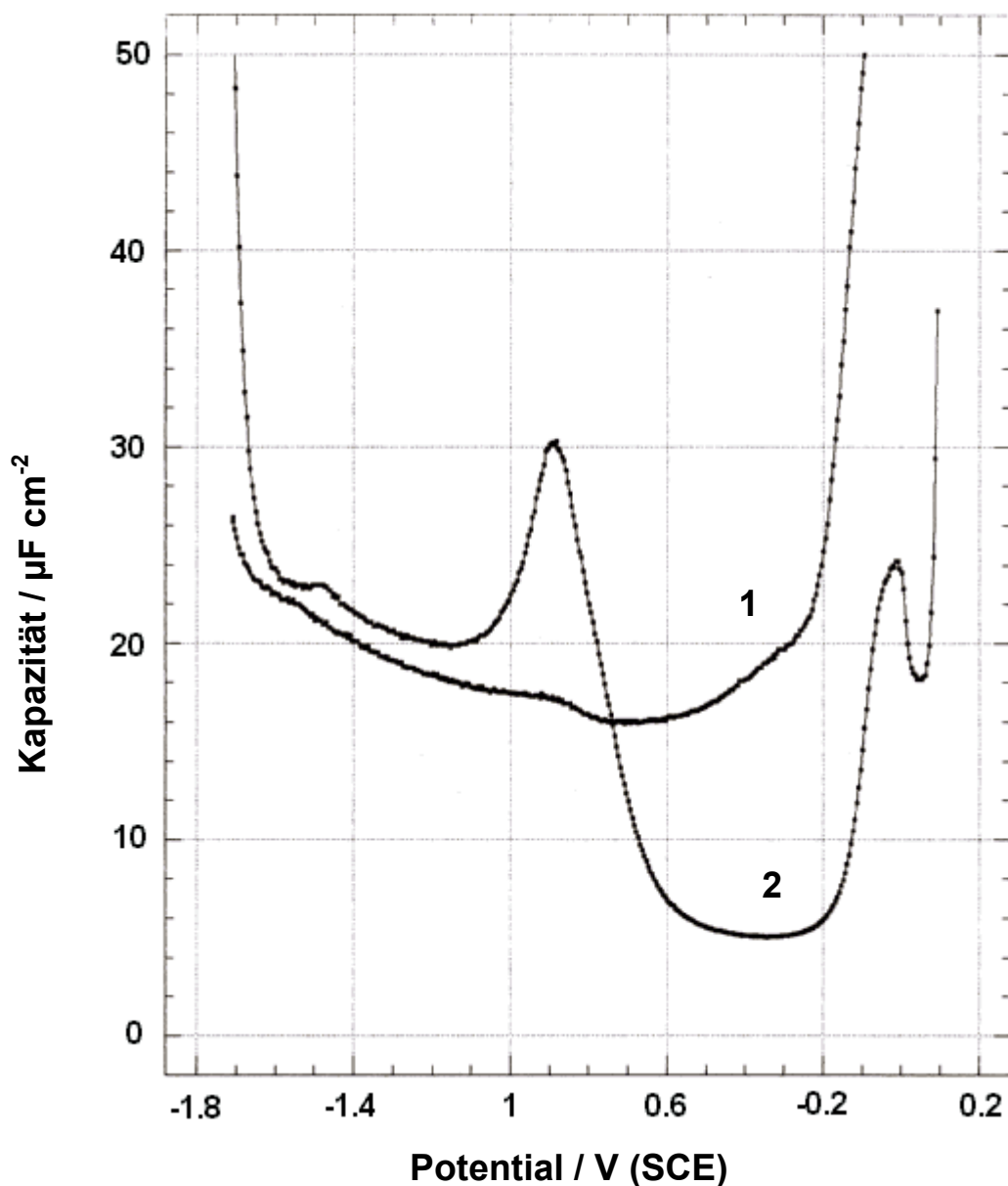


Abb. 48 Kapazitäts-Potential-Verlauf für **1** - Elektrolyt 0,05 Na_2SO_3 , **2** - 1mM Natrium-1-dodecansulfonat in 0,05 M Na_2SO_3 bei 20°C

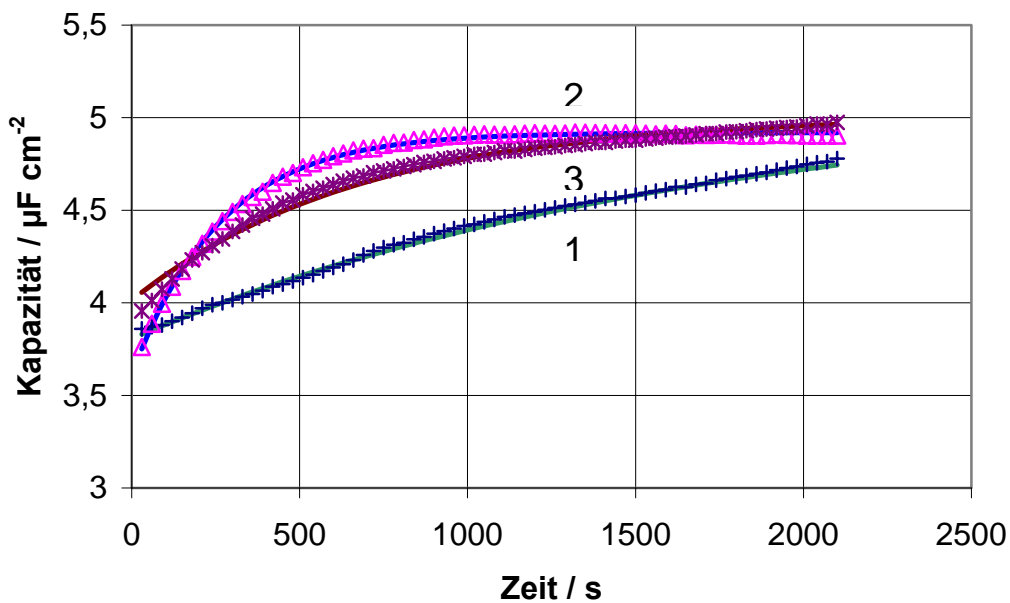


Abb. 49 Kapazitäts-Zeit-Verlauf für 1mM Natrium-1-dodecansulfonat in 0,05 M Na_2SO_3 **1**- bei 20°C , **2** – bei 27,5°C und **3** – bei 35°C

Die über der Temperatur gemittelten Werte sind in der **Abb. 50** präsentiert. Auch wie im Fall der oben betrachteten Substanzen sind Anfangs- und Endwerte temperaturabhängig, aber der Quotient bleibt in ganzem Temperaturbereich konstant.

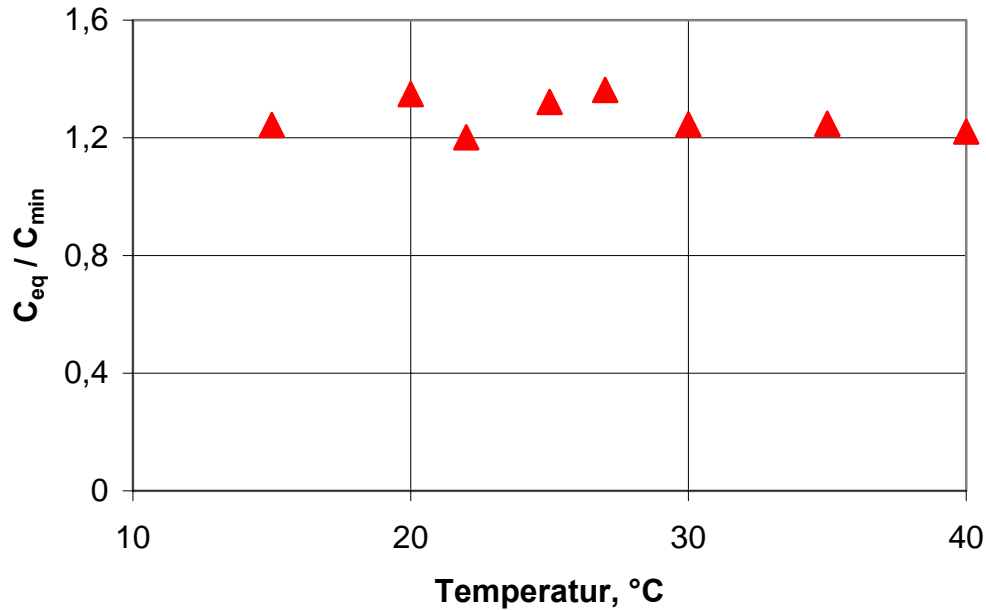


Abb. 50 Temperaturabhängigkeit des Quotienten C_{eq}/C_{min} für 1 mM Natrium-1-dodecansulfonat in 0,05 M Na_2SO_3

Wie kann man den erhaltenen Mittelwert von $1,274 \pm 0,013$ für den Quotienten C_{eq}/C_{min} erklären? Betrachtet wird ein Segment der Monoschicht der senkrecht adsorbierten Moleküle mit der Breite $2 L_{tot}$ (L_{tot} - Moleküllänge) und der Dicke L_{tot} . So besitzt dieses Segment die Fläche $2 L_{tot}^2$ (**Abb. 51**). Der Querschnittsfläche eines Halbzylinders mit dem Radius L_{tot} ist gleich $\pi L_{tot}^2/2$. Das Verhältnis der Flächen ist gleich dem Verhältnis der effektiven Schichtdicken:

$$F_s / F_{hz} = d_s / d_{hz} = 2 L_{tot}^2 / (\pi L_{tot}^2 / 2) = 1,273 \quad (98)$$

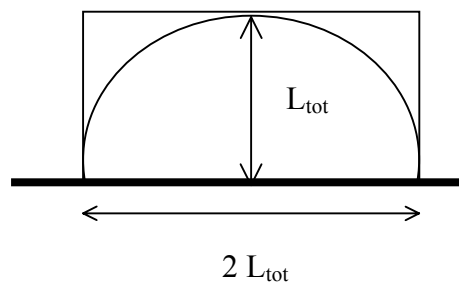


Abb.51 Schema zur Berechnung der Schichtdickenabnahme bei dem Übergang von einer Schicht parallel adsorbierter Moleküle zu einer Schicht halbzylindrischer Mizellen

Der experimentelle Wert $1,274 \pm 0,0125$ für Natrium-1-dodecansulfonat kann also mit der Bildung von halbzylindrischen Mizellen erklärt werden, wobei die penetrierenden Ionen

wieder eine große Rolle spielen. Da der Querschnitt der Sulfonat-Kopfgruppe 25 \AA^2 beträgt und der Querschnitt der Alkylkette 20 \AA^2 , ist der Packungsparameter in diesem Fall gleich 0,8 für Natrium-1-dodecansulfonat. Er ist zu groß für die Bildung von halbzyklrischen Grenzflächenmizellen, für die ein Packungsparameter von $1/2$ erforderlich ist. Es wird, wie im Fall von Decanol, eine Vergrößerung des effektiven Querschnitts der Kopfgruppen durch das Eindringen von Ionen in die Kopfgruppenschicht angenommen.

Um die Bedingung für den Packungsparameter $P = 1/2$ zu realisieren, muss der effektive Kopfgruppenradius auf $0,75 \text{ \AA}$ vergrößert werden. Der Radius des dehydratisierten Natrium-Ions ist etwas größer und beträgt $0,95 \text{ \AA}$. Vermutlich penetriert das Natrium-Ion nicht völlig. Die Wahrscheinlichkeit, dass statt Kationen SO_4 -Ionen penetrieren, wird aus den für Natriumdodecyl- und Natriumdecylsulfat genannten Gründen ausgeschlossen.

In dem Fall von Natrium-1-dodecansulfonat hat die Geschwindigkeitsrate k den Wert $0,00174 \pm 0,00010 \text{ s}^{-1}$ in dem ganzen Temperaturbereich .

4.2 Ermittlung von Adsorptionsparameter aus dem Konzentrationsgang der Oberflächenspannung

Die Konzentrationsabhängigkeit der Oberflächenspannung an der Grenzfläche Wasser-Luft wurde für wässrige Lösungen der folgenden Substanzen gemessen: neutrales Tensid Dimethyldecylphosphinoxid, anionische Tenside Natriumdecylsulfat, Natriumdodecylsulfat und Natrium-1-dodecansulfonat. Alle Messungen wurden bei 20 °C nach dem in dem theoretischen Teil erläuterten Prinzip durchgeführt. In **Abb. 52-55** sind die bereits geglätteten Isothermen präsentiert.

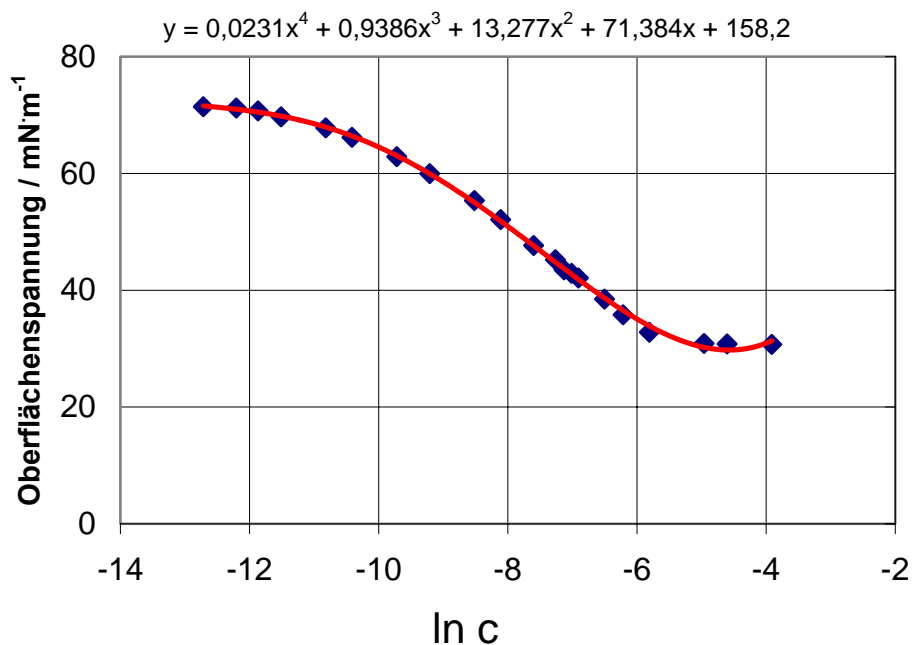


Abb. 52 Geglättete Isotherme für Dimethyldecylphosphinoxid bei 20°C, y - Oberflächenspannung, x - natürlicher Logarithmus der Lösungskonzentration

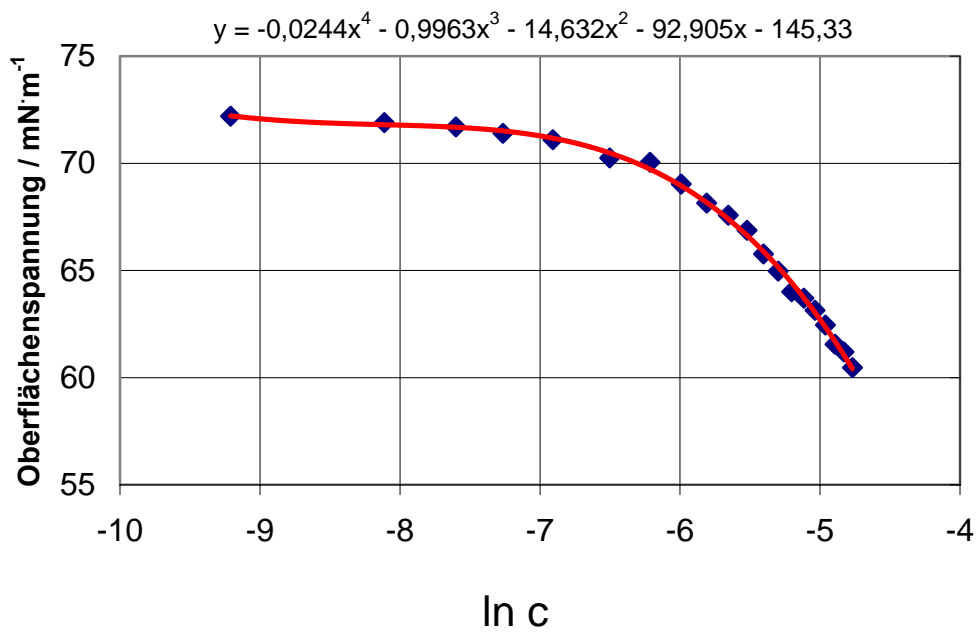


Abb. 53 Geglättete Isotherme für Natriumdecylsulfat bei 20°C , y-Oberflächenspannung, x - natürlicher Logarithmus der Lösungskonzentration

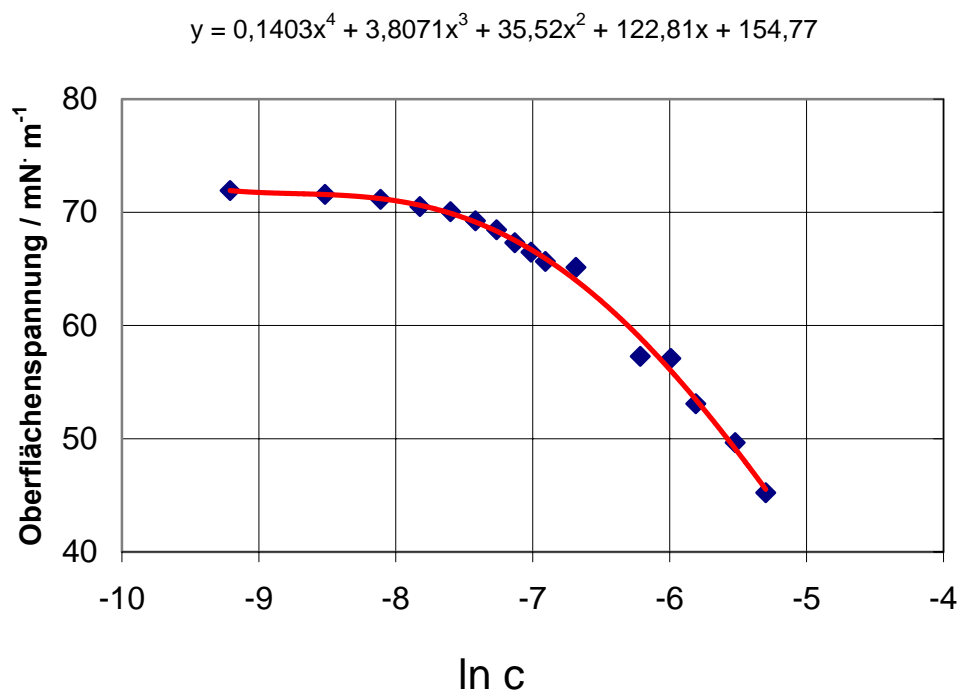


Abb. 54 Geglättete Isotherme für Natriumdodecylsulfat bei 20°C , y-Oberflächenspannung, x- natürlicher Logarithmus der Lösungskonzentration

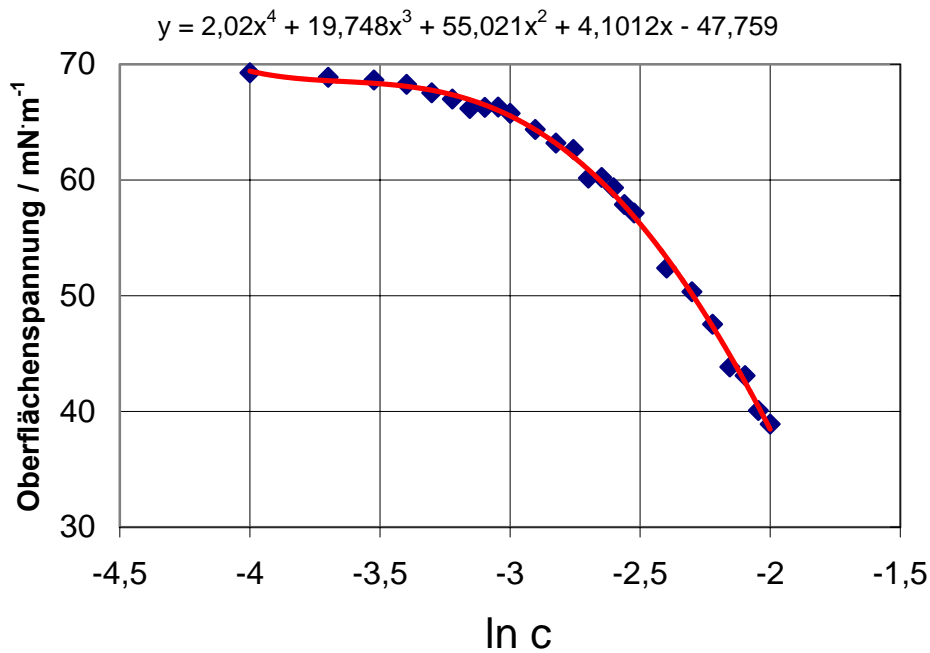


Abb. 55 Geglättete Isotherme für Natrium-1-dodecansulfonat bei 40 °C, y-Oberflächenspannung, x - natürlicher Logarithmus der Lösungskonzentration

Die Glättung ist für die weitere Rechnung notwendig, da das verwendete Computer-Programm die ersten Ableitungen $\frac{d\sigma}{d \ln c}$ berechnet und sehr empfindlich auf geringste Abweichungen der σ -ln c-Kurve reagiert. Als Glättungsfunktion wurde ein Polynom 4. Grades verwendet, das in Excel 2000 (Funktion "Trendlinie hinzufügen") vorhanden ist. Die geglätteten Oberflächenspannungs-Konzentrations-Isothermen wurden mittels des Programms bearbeitet. Als Ergebnis erhielt man eine Bedeckungsgrad-Konzentrations-Isotherme. Das Programm modelliert diesen Verlauf mit der Frumkin-Isotherme mittels nichtlinearer Regression und berechnet Wechselwirkungs- und Adsorptionsenergiewerte (**Abb. 56-59**). Die Flächenbedarfsbestimmung erfolgte durch numerisches Differenzieren der σ - ln c -Kurve.

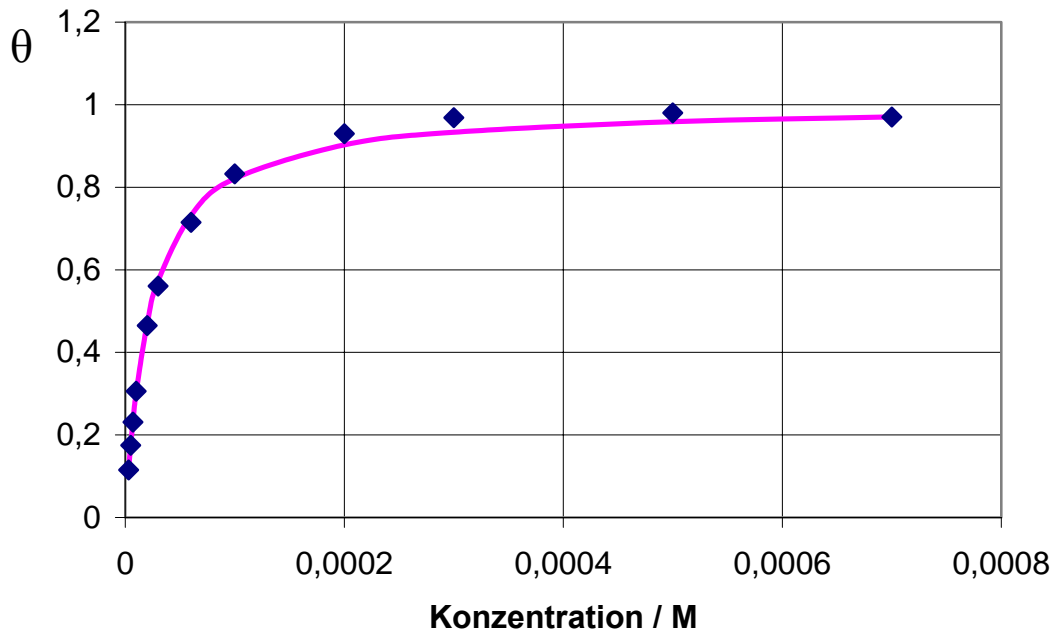


Abb. 56 Bedeckungsgrad-Konzentrations-Isotherme für Dimethyldecylphosphinoxid

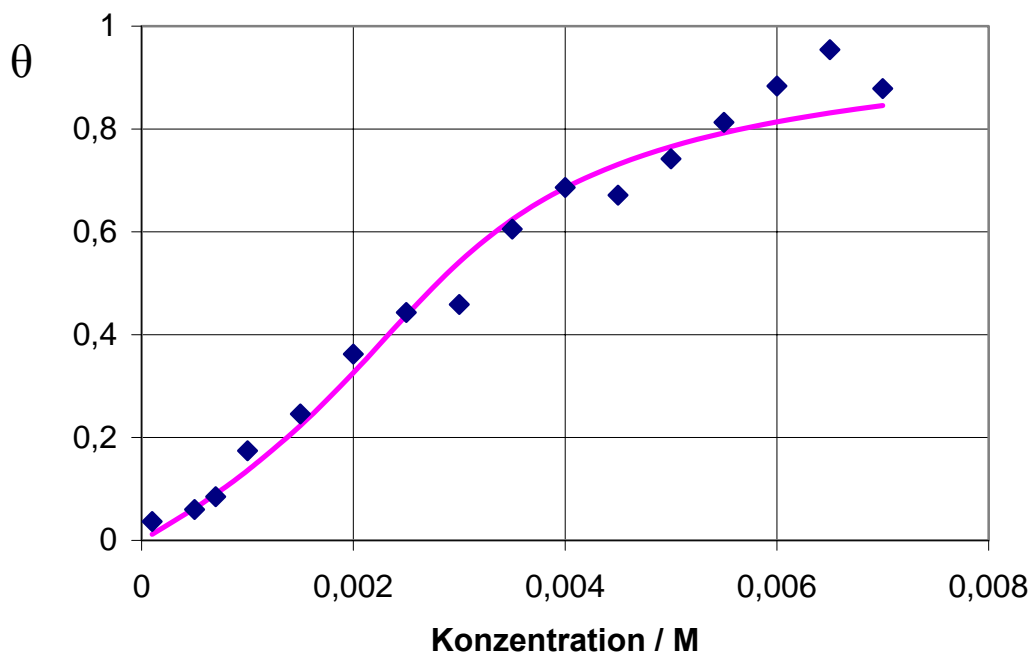


Abb. 57 Bedeckungsgrad-Konzentrations-Isotherme für Natriumdecylsulfat

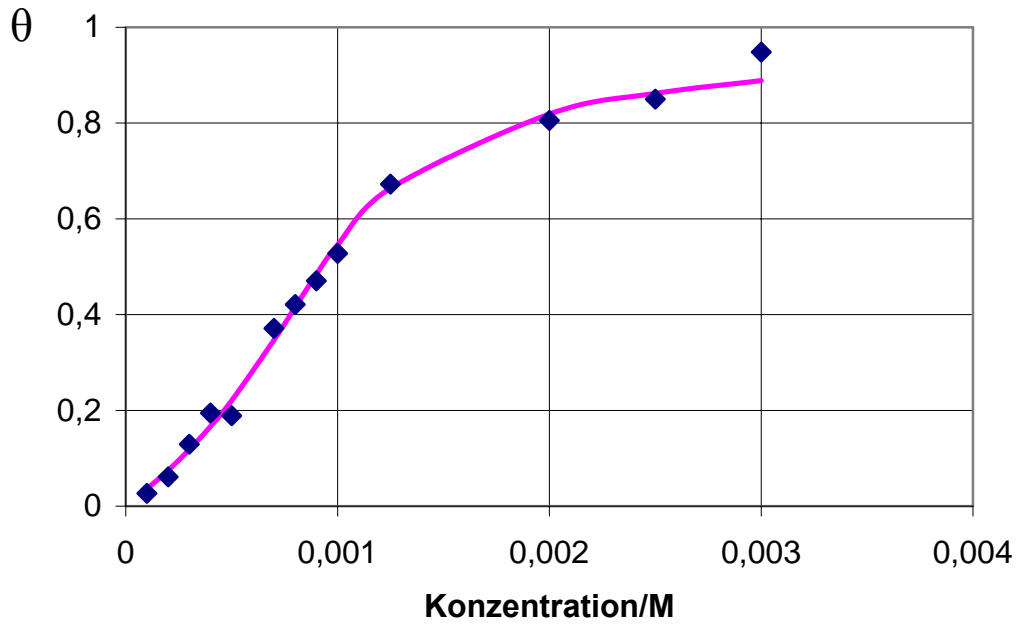


Abb. 58 Bedeckungsgrad-Konzentrations-Isotherme für Natriumdodecylsulfat

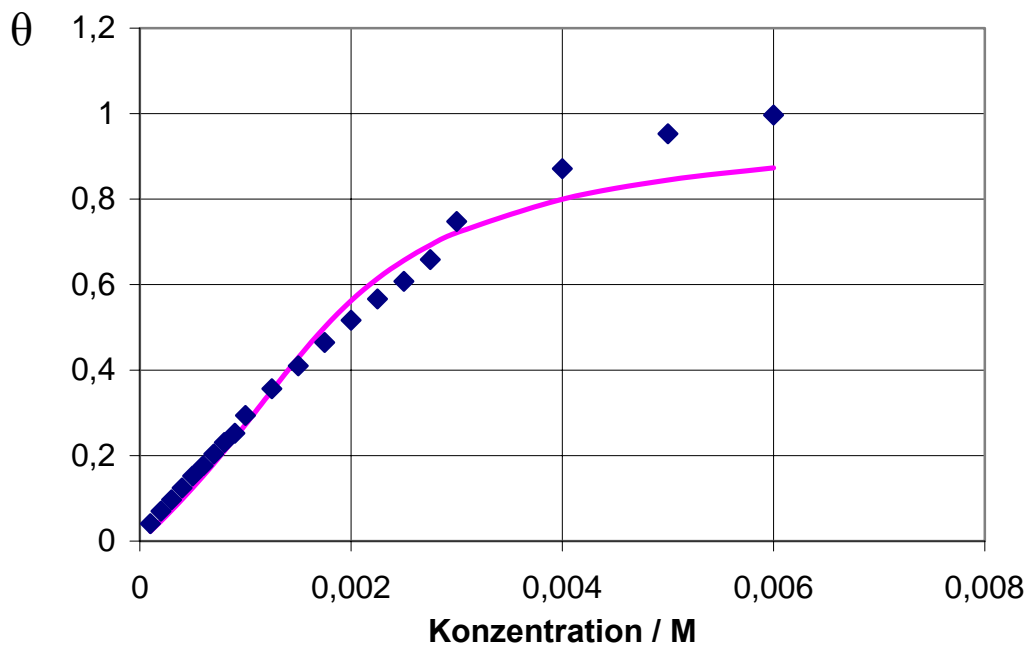


Abb. 59 Bedeckungsgrad-Konzentrations-Isotherme für Natrium-1-dodecansulfonat

In der **Tabelle 8** sind alle berechnete Parameter präsentiert.

Tabelle 8. Adsorptionsparameter für Dimethyldecylphosphinoxid, Natriumdecylsulfat, Natriumdodecylsulfat und Natrium-1-dodecansulfonat

Substanz	Flächenbedarf / \AA^2	Wechsel- wirkungsenergie / kJ mol^{-1}	Adsorptions- energie / kJ mol^{-1}
Dimethyldecylphosphinoxid	47,7	-0,13±0,16	-35,74±0,13
Natriumdecylsulfat	40,9	-2,76±0,27	-21,37±0,31
Natriumdodecylsulfat	25,1	-2,29±0,62	-24,73±0,63
Natrium-1-dodecansulfonat	23,9	-2,42±0,26	-24,56±0,28

In der Arbeit [43] wurde die Adsorptionsenergie auf der Grundlage der Langmuir-Isotherme berechnet und ist gleich $G_A = -24,18 \text{ kJ mol}^{-1}$. Diese Energie G_A stellt die reine Adsorptionsenergie ohne Energie zur Verdrängung von Wassermolekülen dar. Bei Berücksichtigung der Verdrängung muss noch der Quotient 55,5 im Adsorptionskoeffizient erscheinen.

$$G_A/RT = \ln 55,5 + \Delta G_A/RT \quad (99)$$

$$\Delta G_A = G_A - RT \ln 55,5 \quad (100)$$

$$\Delta G_A = -24,18 - (8,3 \cdot 10^{-3} \cdot 293 \cdot 4,01) = -24,18 - 9,76 = -33,94 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (101)$$

Also, der erhaltene Adsorptionsenergie-Wert für Dimethyldecylphosphinoxid stimmt gut mit dem Literaturwert von Lunkenheimer [43] überein. Der Flächenbedarf für Natriumdodecylsulfat ist in der Arbeit [44] angegeben und ist gleich $24,8 \text{ \AA}^2$, also sehr nahe dem Wert von $25,1 \text{ \AA}^2$ in **Tabelle 8**. Die Flächenbedarfswerte der untersuchten Tenside sprechen für eine senkrechte Orientierung der Moleküle in der Adsorptionsschicht, mit Ausnahme von Natriumdecylsulfat. Die Adsorptionsenergien von Natriumdecylsulfat, Natriumdodecylsulfat, Natrium-1-dodecansulfonat liegen im Bereich zwischen -20 und -25 kJ mol^{-1} und für Dimethyldecylphosphinoxid bei -35 kJ mol^{-1} . Negative Werte für die laterale Wechselwirkungsenergie bedeuten Anziehung zwischen den Tensidmolekülen. Für DDPO besteht eine sehr geringe Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Molekülen,

während die Wechselwirkungsenergie von Natriumdecylsulfat, Natriumdodecylsulfat, Natrium-1-dodecansulfonat zwischen -2 und -3 kJ mol^{-1} liegt. Nach einer Übersicht über die Anwendung von Tensidmizellen werden die insgesamt erhaltenen Ergebnisse zusammengefasst.