

6. Zusammenfassung

Die Problematik der vorliegenden Arbeit ist mit der Entwicklung von Tensid-Referenzmaterialien verknüpft. Die verwendeten Methoden haben ermöglicht, das Adsorptionsverhalten von Tensiden an den Grenzflächen Metall / Elektrolyt und Wasser / Luft zu untersuchen. Die erhaltenen Ergebnisse erweitern die Kenntnisse über die Adsorptionskinetik und die Adsorptionsparameter der untersuchten Tenside.

Die Ursache für die Zunahme der Doppelschichtkapazität während der Messung bei der Adsorption von Tensiden an der Grenzfläche Quecksilber / Elektrolyt konnte weitgehend geklärt werden.

Für das untersuchte nichtionische Tenside (Decanol) und die anionischen Tenside (Natriumdodecylsulfat, Natriumdecylsulfat, Natrium-1-dodecansulfonat) wurde eine Zunahme der Kapazität der Doppelschicht an der Grenzfläche Quecksilber/Elektrolyt im Langzeitverlauf gefunden. In dem betrachteten Temperaturbereich bleibt dabei der Quotient Endwert der Doppelschichtkapazität zu Anfangswert C_{eq}/C_{min} konstant und liegt um 1,2, 1,6-1,7 oder 2,0.

Im Fall des Systems Decanol / Elektrolyt wurden die Werte 1,6 und 2,0 für C_{eq}/C_{min} in dem Temperaturbereich von 20 bis 50 °C (47,5 °C) und für wässrige NaCl-, KCl-, LiBr-, K_2SO_4 - Elektrolytlösungen erhalten. Bei 35 °C erfolgt mit zunehmender Konzentration von NaCl ein Übergang von 1,6 zu 2,0 für C_{eq}/C_{min} bei konstanter Temperatur. Die Zunahme der Doppelschichtkapazität kann mit einer Abnahme der Schichtdicke bei der Bildung von Grenzflächenmizellen aus einer Adsorptionsschicht senkrecht orientierter Moleküle erklärt werden. Dabei entspricht der Wert 1,6 halbkugelförmigen Grenzflächenmizellen und der Wert 2,0 Bischen von parallel orientierten Molekülen.

Für Natriumdecylsulfat, Natriumdodecylsulfat liegt als Anfangszustand eine sogenannte "interdigitated" Adsorptionsschicht vor, deren Schichtdicke größer als bei einer Monoschicht senkrecht orientierter Moleküle ist. Erhaltene Werte C_{eq}/C_{min} konnten mit der Bildung von halbkugelförmigen Mizellen erklärt werden.

Für Natrium-1-dodecansulfonat wurde der Wert 1,2 für C_{eq}/C_{min} mit der Bildung von halbzyklindrischen Mizellen aus der Schicht senkrecht orientierter Moleküle erklärt.

Nach der Theorie von Israelachvili wird die Form von Grenzflächenmizellen von dem Packungsparameter bestimmt, d.h. dem Quotienten aus Querschnitt der Alkylkette zu Querschnitt der Kopfgruppe des Moleküls. Für alle untersuchten Substanzen ist der Packungsparameter viel zu groß für die Bildung von halbzyklindrischen und

halbkugelförmigen Grenzflächenmizellen. Durch Annahme einer Penetration der Kopfgruppenschicht durch Ionen vergrößert sich der effektive Querschnitt der Kopfgruppen. Dafür wurde erstmals ein generalisierter Packungsparameter eingeführt. Damit kann dann tatsächlich die Bildung von halbzyklindrischen und halbkugelförmigen Grenzflächenmizellen erklärt werden. Darüber hinaus berücksichtigt der generalisierte Packungsparameter nicht nur ein Eindringen von Ionen oder anderen Tensidmolekülen in die Kopfgruppenschicht, sondern auch in die Alkylketten-Schicht. Das neue Konzept des generalisierten Packungsparameters zeigt erstmals auf, wie die Form von Tensidmizellen gezielt durch Penetration von geeigneten Ionen oder Tensidmolekülen beeinflusst werden kann.

Durch Berechnungen wurde festgestellt, um wieviel der effektive Kopfgruppenradius für die Bildung von halbkugelförmigen Mizellen vergrößert werden muss. Diese Vergrößerung entspricht dem Radius der Anionen, obwohl bei negativ geladener Elektrodenoberfläche eher die positiv geladenen Kationen penetrieren sollten. Die Erklärung für dieses Phänomen liegt darin, dass die Hydratation der betrachteten Kationen stärker als die der Anionen ist. 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. Der Radius des penetrierenden Ions ist offenbar entscheidend für die Penetration. Deshalb hat das Elektrodenpotential nur einen geringen Einfluss auf die Penetration, wie experimentell beobachtet wurde.

Aus Kapazitäts-Potential-Kurven für die anionischen Tenside Natriumdecylsulfat und Natriumdodecylsulfat wurde eine Verschiebung des Nullladungspotentials zu positiven Werten hin ermittelt. Diese Verschiebung steht im Widerspruch dazu, dass Anionen das Nullladungspotential zu negativen Werten hin verschieben. Dieser Widerspruch lässt sich wie folgt erklären. Eine "interdigitated" Adsorptionsschicht stellt eine Mischadsorption von anionischen Kopfgruppen und kationischen Gegenionen dar. Unter Annahme einer Elektroneutralität an der Grenzfläche ist die Gesamtladung der Gegenionen gleich der Gesamtladung der anionischen Kopfgruppen. Es wurde nachgewiesen, dass die Verschiebung des Nullladungspotentials unter diesen Umständen von Ionen mit dem kleineren Radius bestimmt wird. Da der Radius von Natrium geringer als der Radius der Sulfat-Gruppe ist, verschiebt sich das Nullladungspotential zu positiven Potentialen, wie experimentell beobachtet. Es wurde erstmals ein theoretischer Zusammenhang zwischen der Verschiebung des Nullladungspotentials durch ionische Tenside und der Ladung und Größe des Tensidions und das Gegenions aufgezeigt. Der Wert der

Verschiebung konnte in beiden Fällen aus den Ionenradien quantitativ bestätigt werden.

Es wurden die Konzentrationsgänge der Oberflächenspannung (Isotherme) an der Grenzfläche Wasser-Luft für die folgenden grenzflächenchemisch reinen Tenside, nämlich das nichtionische Tensid Dimethyldecylphosphinoxid und die anionischen Tenside Natriumdecylsulfat, Natriumdodecylsulfat und Natrium-1-dodecansulfonat bei 20 °C, gemessen. Die Modellierung der erhaltenen Isothermen erfolgte mit der Frumkin-Isotherme unter Benutzung der nichtlinearen Regression. Die folgenden Adsorptionsparameter wurden erstmals für grenzflächenchemisch reine Tenside ermittelt: Adsorptions-, Wechselwirkungsenergie und Flächenbedarf. Diese Parameter finden Eingang in eine Reinstensid-Datenbank.