

Inhalt

TEIL 1	
EINFÜHRUNG UND PRAKTISCHE VORARBEITEN	1
1 Einführung und Problemstellung	2
2 Wasseraufbereitung	5
3 Herstellung und Reinigung der Tenside	8
3.1 Synthese	8
3.2 Umkristallisation und Ionentausch	8
3.3 Vorreinigung durch Umkristallisation	9
3.4 Hochreinigung der Tenside	9
3.4.1 HPLC	9
3.4.2 Lunkenheimer-Methode	11
4 Tensidanalytik	15
4.1 Synthetisierte und umkristallisierte Tenside	16
4.1.1 Wassergehalt	16
4.1.2 Kettenlängenreinheit	16
4.1.3 Grenzflächenaktive Verunreinigungen	17
4.2 Hochgereinigte Tenside	17
TEIL 2	
LASDA-TENSIOMETER – TECHNISCHE DOKUMENTATION	19
5 Grundlagen der Tropfenprofilanalyse	20
5.1 Gleichungen	20
5.2 Meßdaten und Filterung	21
6 LASDA-Hardware	22
6.1 Peripheriekomponenten	23
6.1.1 PC	23
6.1.2 Oszilloskop	24
6.1.3 Thermostaten und Temperaturregelung	24
6.2 Tensiometer mit Meßkammer und Dosiersystem	25

6.2.1	Tensiometer	26
6.2.2	Optischer Aufbau des Laserscanners und Meßprinzip	26
6.2.3	Detektion der Tropfenkante und Genauigkeit der Tropfenkoordinaten	29
6.2.4	Mechanisches System des Laserscanners	30
6.2.5	Dosiersystem und Meßkammer	32
6.2.6	Technische Daten, Rechneranforderungen und Wartung	38
7	LASDA-Software	39
7.1	Meßsoftware	40
7.1.1	Meßprozeßkontrolle – Magisches Auge	41
7.1.2	Autokalibriersysteme	42
7.2	Benutzersoftware	43
7.2.1	Hauptmenü	44
7.2.2	Meßbildschirm	50
7.2.3	Datenbank	53
7.2.4	Datenauswertung	55
7.3	Softwareinstallation und Datenbackup	58
8	Messen mit dem LASDA-Tensiometer	61

TEIL 3

THEORETISCHE GRUNDLAGEN DER ADSORPTION IONISCHER TENSIDE 63

9	Thermodynamik der Adsorption	64
9.1	System und Grenzflächenphase	64
9.2	Grundlegende Bezeichnungen	66
9.3	Adsorptionswärme	68
10	Einkomponentenadsorption und Adsorptionsisothermen	69
10.1	Allgemeine Beziehungen	69
10.2	Langmuir-Isotherme	70
10.3	Frumkin-Isotherme	72
10.3.1	Phasenübergang	73
10.3.2	Grenzflächenspannungsisotherme	74
10.3.3	Verallgemeinerung der Isotherme	77
10.4	Van der Waals-Adsorption	78
10.5	Weitere Adsorptionsisothermen	79
10.5.1	Volmer-Isotherme	80
10.5.2	Power Law Cooperativity Model	81
10.5.3	Phasenübergangsmodell	82
10.5.4	Kombinierte Isothermen	84
10.6	Mizellare Lösungen	84

11 Adsorption aus Elektrolytlösungen	86
11.1 Allgemeine Beziehungen	86
11.2 Poisson-Boltzmann-Elektrostatik und Sternmodell	87
11.2.1 Diffuse Doppelschicht und Sternmodell	87
11.2.2 Poisson-Boltzmann-Elektrostatik	89
11.2.3 Allgemeine Lösung der Poisson-Boltzmann-Gleichung (Gouy-Chapman-Theorie)	91
11.2.4 Symmetrische Elektrolyte	93
11.2.5 Schwächen des Gouy-Chapman-Modells	96

TEIL 4

MATHEMATISCHE MODELLIERUNG 99

12 Konzept der Modellbildung 100

13 Einfaches Modell 103

13.1 Konzentration vor der Grenzfläche und Belegungsgrad	103
13.2 Grenzflächenspannung	104
13.3 Dissoziationskonstante und Wechselwirkungsterm	105
13.4 Simulationsrechnungen	106

14 Statistisch-thermodynamisches Modell 112

14.1 Freiheitsgrade und Platzgeometrie	112
14.1.1 Alkylpyridiniumionen	112
14.1.2 Freiheitsgrade in Lösung	114
14.1.3 Freiheitsgrade in der Grenzfläche	115
14.1.4 Platzgeometrie	116
14.2 Berechnung der Zustandssummen	118
14.2.1 Energiebeiträge zur Gesamtwechselwirkung	120
Born-Energie (Image Forces)	121
Dispersionswechselwirkung	122
Hydrophober Effekt und Hydrophobe Wechselwirkung	125
14.2.2 Isoliertes Molekül	126
Translationsfreiheitsgrade q_{10}^T und q_{20}^T	126
Rotationsfreiheitsgrad q_{30}^R	127
Rotationsschwingungsfreiheitsgrad q_{40}^S	127
Rotationsschwingungsfreiheitsgrad q_{50}^S	129
Rotationsschwingungsfreiheitsgrad q_{60}^S	130
14.2.3 Dispersionswechselwirkung zwischen Tensidketten	131
14.2.4 Liegendes wechselwirkendes Molekül	136
Translationsfreiheitsgrad q_1^T	136
Translationsfreiheitsgrad q_2^T	138
Rotationsfreiheitsgrad q_3^R	139
Rotationsschwingungsfreiheitsgrad q_4^S	140
Rotationsschwingungsfreiheitsgrad q_5^S	141
Rotationsschwingungsfreiheitsgrad q_6^S	142
14.2.5 Aufgerichtetes wechselwirkendes Molekül	143
Translationsfreiheitsgrad q_1^T	143

Translationsfreiheitsgrad q_2^g	145
Rotationsfreiheitsgrad q_3^g	146
Rotationsschwingungsfreiheitsgrad q_4^g	148
Rotationsschwingungsfreiheitsgrad q_5^g	150
Rotationsschwingungsfreiheitsgrad q_6^g	152
 TEIL 5	
ERGEBNISSE UND DISKUSSION	153
 15 Experimentelle Ergebnisse	154
15.1 Chemikalien und Meßbedingungen	154
Chemikalien und Reinigung	154
Meßparameter	154
15.2 Grenzflächenspannungsmessungen	155
Grenzflächenexzeßkonzentrationen und Kopfgruppen-	
flächen	155
Phasenübergänge	160
CMC-Werte	161
Abbildungen	162
 16 Vergleich Messungen und einfaches Modell	174
 17 Modellrechnungen	176
 18 Ausblick	187
 19 Zusammenfassung	188
 ANHANG	191
 A Numerik der Tropfenprofilanalyse	191
A.1 Numerische Integration	191
A.2 Fitten der Parameter	193
 B Meßanleitung LASDA-Tensiometer	195
B.1 Vorbereitende Arbeiten	195
B.1.1 Reinigungsarbeiten	195
B.1.2 Herstellung der Tensidlösungen	197
B.2 Messen mit dem LASDA-Tensiometer	198
B.2.1 Dosiersystem	198
Zusammenbau der Spritzenthermostatisierzelle	198
Einsetzen der Thermostatisierzelle in Führungsstangen	200
Anbau des Mikroventils und des Ansaugschlauchs	201
Arbeiten ohne Thermostatisierzelle	202
Verbindung Spritzenkolben mit Dosierschlitten	202
Anschluß an Thermostaten	203
B.2.2 Starten des Systems	204
B.2.3 Kanüle und Tropfengröße	205

B.2.4	Parameter und Meßprogramm	209
B.2.5	Messen von Adsorptionsisothermen	211
B.2.6	Wartungsarbeiten	212
B.2.7	Fehler- und Problembehandlung	214
	LASDA-Fehlermeldungen	214
	Fehlerbeschreibung- und Behebung	215
B.3	Auswertung der Meßdaten	218
B.3.1	LASDA-Software	218
B.3.2	Datenvisualisierungsprogramme	219

BIBLIOGRAPHIE	221
----------------------	------------

KOLOPHON	229
-----------------	------------