

**Breitbandige Ultraschallabsorptionsspektroskopie  
an  
wässrigen ionischen Tensid-Lösungen  
im Frequenzbereich von 100kHz bis 2GHz**

Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultäten  
der Georg-August-Universität zu Göttingen



vorgelegt von  
Rüdiger Polacek  
aus  
Göttingen

Göttingen 2003

D 7

Referent:

Prof. Dr. D. Ronneberger

Korreferent:

Prof. Dr. T. Heimburg

Tag der mündlichen Prüfung:

12.05.2003

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1	Schallausbreitung . . . . .	3
2.1.1	Die Wellengleichung . . . . .	3
2.1.2	Verlustbehaftete Wellengleichung . . . . .	5
2.2	Relaxations- und Absorptionsvorgänge . . . . .	6
2.2.1	Klassische Dämpfung . . . . .	6
2.2.2	Exzessdämpfung . . . . .	8
2.2.3	Debye-Spektralfunktion . . . . .	9
2.2.4	Empirische Hill-Spektralfunktion . . . . .	10
2.2.5	Integratives Fluktuationsmodell . . . . .	11
<b>3</b>	<b>Die Meßmethoden der Ultraschallspektroskopie</b>	<b>12</b>
3.1	Das Resonatorverfahren . . . . .	12
3.1.1	Die Funktionsweise des Zylinderresonators . . . . .	12
3.1.2	Theorie akustischer Resonatoren . . . . .	14
3.1.3	Die Schallwandler . . . . .	17
3.1.4	Die Nebenmoden . . . . .	18
3.1.5	Der Beugungseffekt . . . . .	18
3.1.6	Die Kononenkokorrektur . . . . .	19
3.1.7	Daten der Resonatoren . . . . .	19
3.1.8	Die Messzelle . . . . .	20
3.2	Der 8MHz-Resonator mit leicht verspannten Wandlerplatten . . . . .	21
3.2.1	Einleitung . . . . .	21
3.2.2	Das Prinzip und theoretische Überlegungen . . . . .	21
3.2.3	Das Nebenmodenspektrum . . . . .	24
3.3	Der bikonkave Resonator mit externer Schallankopplung . . . . .	25
3.3.1	Einleitung . . . . .	25
3.3.2	Resonator mit externer Schallankopplung . . . . .	25
3.3.3	Testmessungen . . . . .	27
3.3.4	Der Aufbau . . . . .	29
3.4	Das Pulstransmissionsverfahren . . . . .	30
3.4.1	Prinzip der Messung . . . . .	30
3.4.2	Schallgeschwindigkeitsmessung . . . . .	32
3.4.3	Kennlinie des Empfangssystems . . . . .	33
3.4.4	Aufbau des Messplatzes . . . . .	33
3.4.5	Daten der Pulstransmissionszellen . . . . .	34
3.4.6	Die Messzellen . . . . .	36

## Inhaltsverzeichnis

---

3.4.7	Fehler des Pulstransmissionsverfahren . . . . .	39
<b>4</b>	<b>Mizellen</b>	<b>40</b>
4.1	Eigenschaften niedermolekularer Tenside . . . . .	40
4.2	Bildung von Mizellen in wässriger Umgebung . . . . .	42
4.2.1	Der Krafft-Punkt . . . . .	42
4.2.2	Die kritische Mizellkonzentration . . . . .	42
4.2.3	Experimentelle Nachweismethoden der cmc . . . . .	44
4.3	Kinetik der Mizellbildung . . . . .	45
4.3.1	Das Anianssorsche Modell . . . . .	45
4.3.2	Die Theorie von Teubner . . . . .	47
4.3.3	Numerische Berechnung der Monomerkonzentration für nicht-ionische und ionische Systeme . . . . .	48
4.3.4	Approximation durch Modellfunktionen . . . . .	53
<b>5</b>	<b>Präparation der Messlösungen</b>	<b>55</b>
<b>6</b>	<b>Darstellung der Messergebnisse</b>	<b>57</b>
6.1	Mizellen mit ionischen Kopfgruppen . . . . .	58
6.1.1	Das Tensid-System Natriumdodecylsulfat/H <sub>2</sub> O . . . . .	58
6.1.2	Das Tensid-System Octylammoniumchlorid/H <sub>2</sub> O . . . . .	67
6.1.3	Das Tensid-System Pentylammoniumchlorid/H <sub>2</sub> O . . . . .	80
6.2	Bizyklische Purin-Basen . . . . .	89
6.2.1	6-Methylpurin . . . . .	89
6.2.2	Purin . . . . .	94
6.2.3	6-Methylpurin und Purin in saurer Umgebung . . . . .	96
6.3	Parameter aus den Ultraschallmessungen . . . . .	97
<b>7</b>	<b>Diskussion</b>	<b>101</b>
7.1	Mizellen . . . . .	101
7.1.1	Relaxation durch Kinkenbildung in der Mizelle . . . . .	101
7.1.2	Oligomerrelaxation . . . . .	103
7.1.3	Der Monomeraustauschprozess . . . . .	105
7.1.3.1	Natriumdodecylsulfat . . . . .	105
7.1.3.2	Octylammoniumchlorid . . . . .	109
7.1.3.3	Pentylammoniumchlorid . . . . .	111
7.1.4	Relaxation durch begrenzte radiale Diffusion . . . . .	115
7.2	6-Methylpurin ; Purin . . . . .	119
7.2.1	Der hochfrequente Relaxationsprozess . . . . .	119
7.2.2	Der tieffrequente Relaxationsprozess . . . . .	123
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>125</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>128</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>132</b>

# 1 Einleitung

Amphiphile Moleküle sind durch ihre Eigenschaft gekennzeichnet, in polarer sowie unpolarer Umgebung in Lösung zu gehen. Dieser Klasse sind die seifenartigen grenzflächenaktiven Tenside zugeordnet. Sie bestehen aus einer ionischen oder polaren hydrophilen Molekülgruppe sowie einer unpolaren hydrophoben Kohlenwasserstoffkette aus ca. 4 bis 18  $\text{CH}_2$ -Gruppen.

Werden geringe Mengen von Tensidmolekülen in polaren Lösungsmitteln (z.B. Wasser) gelöst, entsteht ein binäres System in dem die Monomere vollständig hydratisiert vorliegen. Im Fall ionischer Tenside sind die negativ oder positiv geladenen Gegenionen vollständig dissoziiert.

Die hydrophilen Kopfgruppen können starke Bindungen mit den Wassermolekülen eingehen, wodurch ein nahezu ungestörtes dreidimensionales Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk entsteht. Hingegen wird die Wasserstruktur durch die Existenz der hydrophoben Molekülteile erheblich gestört, so dass eine käfigartige Wasserstruktur (Clathrathülle) um die unpolaren Ketten ausgebildet wird, mit dem Ziel, möglichst viele Wasserstoffbrückenbindungen zu erhalten. Aus thermodynamischer Sicht führt diese sogenannte hydrophobe Hydratation der Kohlenwasserstoffketten zu einer Verminderung der Entropie des Lösungsmittels. Jedoch kann dies bei geringen Tensidkonzentrationen durch den Gewinn an Mischungsentropie kompensiert werden.

Wird die Tensidkonzentration über die sogenannte kritische Mizellkonzentration  $c_{mc}$  (= *critical micelle concentration*) erhöht, setzt in der Lösung eine Selbstaggregation der Moleküle zu sogenannten Mizellen ein. Dabei ordnen sich die assoziierten hydrophoben Molekülgruppen im Inneren der Mizelle an und werden durch die nach außen gerichteten hydrophilen Kopfgruppen vom Lösungsmittel abgeschirmt. Bei ionischen Tensiden lagern sich etwa 60 – 80% der dissoziierten Gegenionen zur Ladungskompensation in einer diffusen Grenzschicht an der Mizelloberfläche an, während der Rest im Lösungsmedium frei beweglich bleibt. Diese meist kugelförmigen oligomeren Aggregate können aus 20 bis 200 Monomeren bestehen und finden in vielfältigen Bereichen industrieller Produkte wie z.B. Waschmitteln, Lotionen, Trennmitteln oder Suspensionen Anwendung.

Mizellen in wässriger Lösung sind keine fest definierten Anordnungen, sondern unterliegen schnellen dynamischen Prozessen, die zu Ultraschallabsorption mit Relaxationszeiten von 1 ms bis 100 ps führen. Zu den Vorgängen, die von den Relaxationsprozessen widerspiegelt werden, gehören Änderungen der Anzahldichte der Mizellen, Austauschprozesse einzelner Monomere mit der Mizelle oder Umlagerungsprozesse der Kohlenwasserstoffketten. Zur theoretischen Beschreibung der

## 1 Einleitung

---

Bildungs-/Zerfalls-Kinetik mizellarer Systeme entwickelten Aniansson und Wall ein isodesmisches Reaktionsschema, welches die molekularen Vorgänge durch gekoppelte stöchiometrisch definierte Gleichgewichtsreaktionen beschreibt. Teubner und Kahlweit stellten den theoretischen Zusammenhang zwischen diesem Schema und den Ultraschallspektren mizellarer Lösungen her.

Mit Hilfe des genannten Modells stellt die Ultraschallabsorptionsspektroskopie ein wirkungsvolles Mittel zur Untersuchung schneller molekularer Prozesse in mizellaren Lösungen dar. Eine Schallwelle in einer Flüssigkeit ist mit lokalen Änderungen der thermodynamischen Parameter wie Temperatur und Druck verbunden und koppelt somit an das Gleichgewicht der inneren Freiheitsgrade. Die mit der verzögerten Einstellung dieser Freiheitsgrade verbundene Phasenverschiebung zwischen lokaler Dichte und lokalem Druck verbundenen Relaxationserscheinungen machen sich durch frequenzabhängige Absorptionsspektren bemerkbar.

In der vorliegenden Arbeit wurden Messungen in einem Frequenzbereich von 140 kHz bis 2 GHz an kurz- und langkettigen ionischen Tensiden und Purinbasen in wässriger Lösung durchgeführt und mit zugrundeliegenden Modellen verglichen.

# 2 Theoretische Grundlagen

## 2.1 Schallausbreitung

### 2.1.1 Die Wellengleichung

Zur Herleitung der Wellengleichung betrachtet man eine sich im Gleichgewicht befindliche Flüssigkeit. Druck  $p$ , Dichte  $\rho$ , Temperatur  $T$  und Teilchengeschwindigkeit  $\vec{v}$  können somit räumlich und zeitlich als konstant angenommen werden.

Durch Anlegen eines Schallfeldes in die Flüssigkeit, wird eine räumlich und zeitliche Schwankung dieser Größen um ihren Mittelwert hervorgerufen, d.h. dem mit Null indiziertem Gleichanteil wird ein Wechselanteil überlagert:

$$\begin{aligned} p(\vec{x}, t) &= p_0 + p_{\sim} & ; & & \rho(\vec{x}, t) &= \rho_0 + \rho_{\sim} \\ T(\vec{x}, t) &= T_0 + T_{\sim} & ; & & \vec{v}(\vec{x}, t) &= \vec{v}_0 + \vec{v}_{\sim} \end{aligned} \quad (2.1)$$

Bei Vernachlässigung des Gleichströmungsanteil  $\vec{v}_0$  und der Temperatur  $T$  kann im Rahmen der Kontinuumstheorie ohne innere Reibung folgende drei Gleichungen aufgestellt werden:

$$p = p(\rho, T) \quad ; \quad -\nabla p = \rho \left( \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \nabla) \vec{v} \right) \quad ; \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} = -\nabla(\rho \vec{v}) \quad (2.2)$$

Zustandsgleichung

Eulergleichung

Kontinuitätsgleichung

Durch Linearisierung des nichtlinearen Gleichungssystems (2.2) ergeben sich daraus folgende einfache Gleichungssysteme:

$$p_{\sim} = c_s^2 \cdot \rho_{\sim} \quad ; \quad \rho_0 \frac{\partial \vec{v}_{\sim}}{\partial t} = -\nabla p_{\sim} \quad ; \quad \frac{\partial \rho_{\sim}}{\partial t} = -\rho_0 \nabla \vec{v}_{\sim} \quad (2.3)$$

Mit etwas mathematischem Aufwand, lässt sich zeigen, dass man die Wellengleichung für die Schallschnelle in folgender Form erhält:

$$\Delta \vec{v} = \frac{1}{c_s^2} \frac{\partial^2 \vec{v}}{\partial t^2} \quad (2.4)$$

## 2 Theoretische Grundlagen

---

Durch Einführung des Geschwindigkeitspotential  $\Phi$  erhält die Wellengleichung die bekannte Form, wobei  $\Delta = \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$  den Laplaceoperator und  $c_s$  die Schallgeschwindigkeit darstellt.

$$\Delta\Phi = \frac{1}{c_s^2} \frac{\partial^2\Phi}{\partial t^2} \quad (2.5)$$

Wird die Lösung von (2.5) auf ebene harmonische Wellen beschränkt, die sich in einer beliebigen Richtung ausbreiten können, findet man als Lösung :

$$\Phi(\vec{x}, t) = \hat{\Phi} \cdot e^{i(\omega \cdot t - \vec{k} \cdot \vec{x})} \quad (2.6)$$

Breitet sich die ebene Welle sich in Richtung der x-Koordinate aus, so kann die skalare Schreibweise gewählt werden:

$$\Phi(x, t) = \hat{\Phi} \cdot e^{i(\omega \cdot t - k \cdot x)} \quad (2.7)$$

Den Wert des Exponenten aus (2.7) bezeichnet man als Phase. Die Größe  $\omega$  stellt die Kreisfrequenz dar und  $\vec{k}$  ist der Wellenzahlvektor. Werden Randbedingungen vorgegeben, so kann die Lösung durch eine entgegen laufende Welle erweitert werden.

$$\Phi(x, t) = \hat{\Phi}_H \cdot e^{i(\omega \cdot t - k \cdot x)} + \hat{\Phi}_R \cdot e^{i(\omega \cdot t + k \cdot x)} \quad (2.8)$$

Diese Gleichung beschreibt eine stehende Welle. Für den Schalldruck mit komplexer Amplitude einer fortschreitenden ebenen Welle bekommt man:

$$p(x, t) = p_0 \cdot e^{i(\omega \cdot t - k \cdot x)} \quad \text{bzw.} \quad p(x, t) = A \cdot \cos(\omega t - kx + \varphi_A) \quad (2.9)$$

Für die Schallschnelle gilt:

$$v_x = \frac{1}{\rho c_s} p_0 \cdot e^{i(\omega \cdot t - k \cdot x)} \quad \text{bzw.} \quad v_x = \frac{A}{\rho c_s} \cdot \cos(\omega t - kx + \varphi_A) \quad (2.10)$$

Aus (2.9) und (2.10) ergibt sich die Impedanz:

$$Z = \frac{p}{v_x} = \frac{p_0 \cdot e^{-ikx}}{(1/\rho c_s) p_0 \cdot e^{-ikx}} = \rho c_s \quad (2.11)$$

### 2.1.2 Verlustbehaftete Wellengleichung

Im Abschnitt (2.1.1) wurde die Wellengleichung unter der Annahme hergeleitet, dass das Medium verlustfrei ist; d.h. die sich ausbreitende Schallwelle hat im Scheitelwert ihrer Amplitude an den Stellen  $x_{max}$  modulo  $2\pi$  immer den gleichen Wert.

In realen Medien hingegen wird der Schallwelle aufgrund von innerer Reibung und Wärmeleitung Energie entzogen, welches zu einer exponentiellen Abnahme der Schal-lamplitude führt. Mit dem Ansatz, dass die Reibung proportional zur Geschwindigkeit ist, kann die Bewegungsgleichung um einen dissipativen Term erweitert werden.

$$\rho_0 \frac{\partial \vec{v}_{\sim}}{\partial t} = -\nabla p_{\sim} - R \vec{v}_{\sim} \quad (2.12)$$

Demnach ergibt sich für die Wellengleichung:

$$\Delta \Phi = \frac{1}{c_s^2} \cdot \frac{\partial^2 \Phi}{\partial t^2} + \frac{R}{\rho c_s^2} \cdot \frac{\partial \Phi}{\partial t} \quad (2.13)$$

Als Lösung findet man eine ebene Welle, die entlang ihrer Ausbreitungsrichtung exponentiell gedämpft wird. Unter Einführung einer komplexen Wellenzahl  $k$  und Ausbreitungskonstanten  $\gamma = ik$ :

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c_s^2} \left( 1 - i \frac{R}{\omega \rho} \right) \quad \text{bzw.} \quad \gamma = \alpha + i \cdot \beta \quad (2.14)$$

woraus sich ergibt:

$$\Phi(x, t) = \hat{\Phi} \cdot e^{i(\omega \cdot t - k \cdot x)} = \hat{\Phi} \cdot e^{i\omega \cdot t - \gamma \cdot x} \quad (2.15)$$

Diese Beziehung erhält den Absorptionskoeffizienten oder auch Dämpfungsexponenten  $\alpha$ . In der Ultraschallabsorptionsspektroskopie ist  $\alpha$  die wesentliche Messgröße, die es zu bestimmen gilt.

Bisher wurde  $\alpha$  als abstrakte Größe eingeführt, die lediglich nur ein exponentielles Abklingverhalten der Amplitude über eine Wegstrecke beschreibt. Die physikalische Bedeutung der Größe  $\alpha$  in Bezug auf das schalltragende Medium wird im nächsten Abschnitt behandelt.

## 2.2 Relaxations- und Absorptionsvorgänge

### 2.2.1 Klassische Dämpfung

Die physikalische Bedeutung der Absorption von Schallenergie ist, dass ein Teil des Impulsübertrags der, durch die Schallwelle, in Bewegung gesetzten Moleküle, durch auf die Nachbarmoleküle verloren geht. Die Dissipation der Schallenergie kann mehrere Ursachen haben.

Durch innere Reibung aufgrund der Bewegung der Teilchen in der Schallwelle. Diese durch Kohäsionskräfte der Moleküle verursachte Dämpfung wird als viskose Dämpfung  $\alpha_{vis}$  bezeichnet, nach [32] gilt:

$$\alpha_{vis} = \frac{2\pi^2}{3c_s^3\rho} (4\eta_s + 3\eta_v) \cdot f^2 \quad (2.16)$$

mit:

- $\eta_s$  : Scherviskosität
- $\eta_v$  : Volumenviskosität
- $f$  : Frequenz
- $\rho$  : Dichte
- $c_s$  : Schallgeschwindigkeit

Der viskose Dämpfungsanteil  $\alpha_{vis}$  ist von den Eigenschaften des Mediums aber auch von der Frequenz der Schallwelle abhängig. Die Scherviskosität ist über das Stokes-Reibungsgesetz als Messgröße direkt zugänglich. Man geht in der Regel davon aus, dass die Scherviskosität über das zu messende Frequenzband als konstant angenommen werden kann.

Die Volumenviskosität kann so verstanden werden, dass die Schallwelle in ihrer Druckphase versucht das Medium zu komprimieren. Die daraus resultierende Volumenänderung entzieht der Schallwelle somit Energie. Die Bestimmung der Volumenviskosität  $\eta_v$  aus einem stationären Vorgang ist nicht möglich, sondern muss aus einem dynamischen Vorgang, wie ihn die Schallfortpflanzung darstellt, ermittelt werden. Im nächsten Abschnitt wird der Begriff der Volumenviskosität komplexer, da die dort eingeführte Excessdämpfung, auch spezifische Zusatzdämpfung genannt, ebenfalls mit Volumenänderung verbunden ist. Die charakteristischen Relaxationszeiten der klassischen Volumenviskosität liegen weit außerhalb des Messbereichs und  $\eta_v$  wird im Messbereich als konstant angenommen, was zur folgenden Unterscheidung führt:

$$\eta_v = \eta_v^\infty + \eta_v^{ex} \quad (2.17)$$

Für die klassische Betrachtung kann somit die Gesamtvolumenviskosität  $\eta_v$  durch  $\eta_v^\infty$  ersetzt werden.

## 2 Theoretische Grundlagen

---

Ein weitere Verlustgröße ist die Wärmeleitung, die nach Kirchhoff [42] dargestellt werden kann als:

$$\alpha_{therm} = \frac{2\pi^2}{c_s^3 \rho} \left( \frac{c_p}{c_v} - 1 \right) \frac{\mathcal{X}}{c_p} f^2 \quad (2.18)$$

mit:

- $c_p$  : spez. Wärmekapazität,  $p = const.$
- $c_v$  : spez. Wärmekapazität,  $v = const.$
- $\mathcal{X}$  : Wärmeleitfähigkeitskoeffizient

$\alpha_{therm}$  spielt bei den meisten wässrigen Lösungen gegenüber  $\alpha_{vis}$  nur eine untergeordnete Rolle. Weitere Dämpfungsursachen sind z.B. Schallstreuung [38] falls das Medium nicht homogen ist (z.B. Suspensionen), oder falls sich im Medium kleine Luftbläschen [79] befinden, die durch Wechselwirkung mit der Schallwelle in Resonanz versetzt werden können. Der klassische Dämpfungskoeffizient geteilt durch das Frequenzquadrat, ergibt sich somit aus (2.16) und (2.18) zu:

$$\frac{\alpha_{klass}}{f^2} = \left[ \frac{2\pi^2}{3c_s^3 \rho} (4\eta_s + 3\eta_v^\infty) + \frac{2\pi^2}{c_s^3 \rho} \left( \frac{c_p}{c_v} - 1 \right) \frac{\mathcal{X}}{c_p} \right] \quad (2.19)$$

Den Absorptionskoeffizient entlang der Wellenlänge darzustellen ist in der Ultraschallabsorptionsspektroskopie ebenfalls gebräuchlich.

$$(\alpha\lambda)_{klass} = \frac{2\pi^2}{c_s^2 \rho} \left[ \left( \frac{4}{3}\eta_s + \eta_v^\infty \right) + \left( \frac{c_p}{c_v} - 1 \right) \frac{\mathcal{X}}{c_p} \right] \cdot f \quad (2.20)$$

Wird der konstante Vorfaktor als B-Wert bezeichnet, so ergibt sich folgende einfache Beziehung:

$$(\alpha\lambda)_{klass} = B \cdot f \quad \text{bzw.} \quad \frac{\alpha_{klass}}{f^2} = \frac{1}{c_s} \cdot B \quad (2.21)$$

Da Wasser im Frequenzbereich  $f \leq 10$  GHz keinerlei Zusatzdämpfung aufweist, kann bei 25°C angegeben werden [43]:

$$\frac{\alpha}{f^2} = 21.2 \cdot 10^{-15} \text{ [s}^2\text{/m]} \quad \text{bzw.} \quad B = 31.8 \cdot 10^{-12} \text{ [s]} \quad (2.22)$$

### 2.2.2 Exzessdämpfung

Relaxationsphänomene in Frequenzbereichen, die der Ultraschallabsorptionsspektroskopie zugänglich sind, ermöglichen tiefe Einblicke in die molekulare Struktur und Dynamik von Flüssigkeiten. Die damit verbundene Exzessdämpfung ist durch (2.21) nicht erfasst. Zur Ergänzung wird die Dämpfung um einen Term erweitert, der die Zusatzdämpfung beschreibt.

$$(\alpha\lambda)_{ges} = (\alpha\lambda)_{klass} + (\alpha\lambda)_{ex} \quad (2.23)$$

Für diese durch  $(\alpha\lambda)_{ex}$  einbezogenen molekularen Relaxationsprozesse in der Flüssigkeit, können mehrere Vorgänge verantwortlich sein: chemische Reaktionen z.B. der Übergang von einer Spezies in die andere, Konformationsänderungen wie z.B. das Umlappen von Molekülteilen oder auch Rotationsisomerien und Monomeraustauschprozesse. Die meisten Flüssigkeiten sind ein aus vielen Molekülen komplex aufgebautes thermodynamisches System, das sich im Zustand der Ruhe im Gleichgewicht befindet. Die Mittelwerte der Größen wie Druck  $p$  Dichte  $\rho$  und Temperatur  $T$  sind im Gleichgewicht des Systems konstant. Das Anlegen eines äußeren Zwanges auf das System bewirkt eine Verschiebung der oben genannten Größen aus ihren Mittelwerten. Das System weicht, nach dem Prinzip von Le Chatelier [44], dem äußeren Zwang aus und stellt sich in ein neues, den neuen Bedingungen angepasstes Gleichgewicht ein.

Dieser Übergang von einem Gleichgewichtszustand des Systems in einen anderen, ist verbunden mit einer dem System spezifischen Einstellzeit  $\tau$ , d.h. das System springt nicht spontan, sondern relaxiert mit der Zeit  $\tau$  in den neuen Gleichgewichtszustand. Dieser Vorgang kann durch eine Differentialgleichung 1.Ordnung beschrieben werden. Sei  $\bar{\zeta}(p, T, t)$  der neue Gleichgewichtszustand des Systems und  $\zeta(p, T, t)$  der momentan vorliegende Zustand, dann gilt für kleine Abweichungen vom Gleichgewicht:

$$\frac{d\zeta}{dt} = -\frac{1}{\tau}(\zeta - \bar{\zeta}) \quad (2.24)$$

Legt man als äußere Störung eine periodische Druckschwankung zugrunde, so kann durch einen komplexen Ansatz:

$$\zeta = \zeta_0 \cdot e^{i\omega t} \quad (2.25)$$

die Differentialgleichung (2.24) gelöst werden:

$$\zeta = \bar{\zeta} \left\{ \frac{1}{1 + (\omega\tau)^2} - \frac{i\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \right\} \quad \text{bzw.} \quad |\zeta| = \frac{\bar{\zeta}}{\sqrt{1 + (\omega\tau)^2}} \quad (2.26)$$

Für  $\omega\tau \ll 1$  gilt  $\zeta = \bar{\zeta}$ . Das System hat genug Zeit, um den neuen Gleichgewichtszustand zu erreichen. Für  $\omega\tau \gg 1$  geht  $\zeta$  gegen Null. Das System kann der Schallwelle nicht mehr folgen. Bei  $\omega\tau = 1$  nimmt der Imaginäranteil von (2.26) sein Maximum an, d.h. die Phasenverschiebung wird maximal. Relaxationszeit  $\tau$  und die Frequenz  $f$  der Anregung sind im Fall maximaler Absorption durch  $\tau = 1/2\pi f$  miteinander verbunden.

### 2.2.3 Debye-Spektralfunktion

Die Spektralfunktion nach Debye mit diskreter Einzelrelaxationszeit  $\tau$  lässt sich für kleine Dämpfungen nach [45] angeben zu:

$$(\alpha\lambda)_{\text{exc}} = \underbrace{\frac{\pi c_s^2 \rho \Gamma}{RT} \left( \Delta V - \frac{a_p}{\rho C_p} \Delta H \right)^2}_{=A_D} \cdot \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau^2)} \quad (2.27)$$

mit:

- $a_p$  : thermischer Ausdehnungskoeffizient;
- $C_p$  : spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck;
- $\rho$  : Dichte;
- $c_s$  : Schallgeschwindigkeit;
- $\Delta H$  : molare Reaktionsenthalpie;
- $\Delta V$  : Reaktionsvolumen;
- $\Gamma$  : Gammafaktor.

Der Gammafaktor ist definiert über die Konzentrationen  $c_i[M_i]$  der am Gleichgewicht beteiligten Molekülsorten  $M_i$ , sowie für die chemische Reaktion typischen ganzzahligen Stöchiometriefaktoren  $\nu_i$ :

$$\Gamma := \left( \sum_i \frac{\nu_i^2}{c_i} \right)^{-1} \quad (2.28)$$

Die Amplitude  $A_D$  aus (2.27) ist ein Maß für die Kopplung zwischen Druckänderung und Energietransfer auf die inneren Freiheitsgrade. Auf Grund des sehr breiten Absorptionsmaximums im Frequenzbereich, kommt es im Fall mehrerer auftretender Relaxationsprozesse, zu mehr oder weniger starken Überlappungen. Liegen  $N$  solcher Prozesse mit Relaxationszeiten  $\tau_i$  und zugehörigen Amplituden  $A_i$  im Messfrequenzbereich, so können die Einzelreaktionen durch additive Überlagerung von Debye-Termen dargestellt werden [91] [46]:

$$(\alpha\lambda)_{\text{exc}} \left( \frac{c_{s,\infty}}{c_s} \right)^2 = \sum_{i=1}^N A_i \cdot \frac{\omega\tau_i}{1 + (\omega\tau_i)^2} \quad (2.29)$$

wobei die Dispersion der Schallgeschwindigkeit mit berücksichtigt wurde; für sie gilt:

$$\left( \frac{c_{s,\infty}}{c_s} \right)^2 = 1 + \pi^{-1} \sum_{i=1}^N A_i \cdot \frac{1}{1 + (\omega\tau_i)^2} \quad (2.30)$$

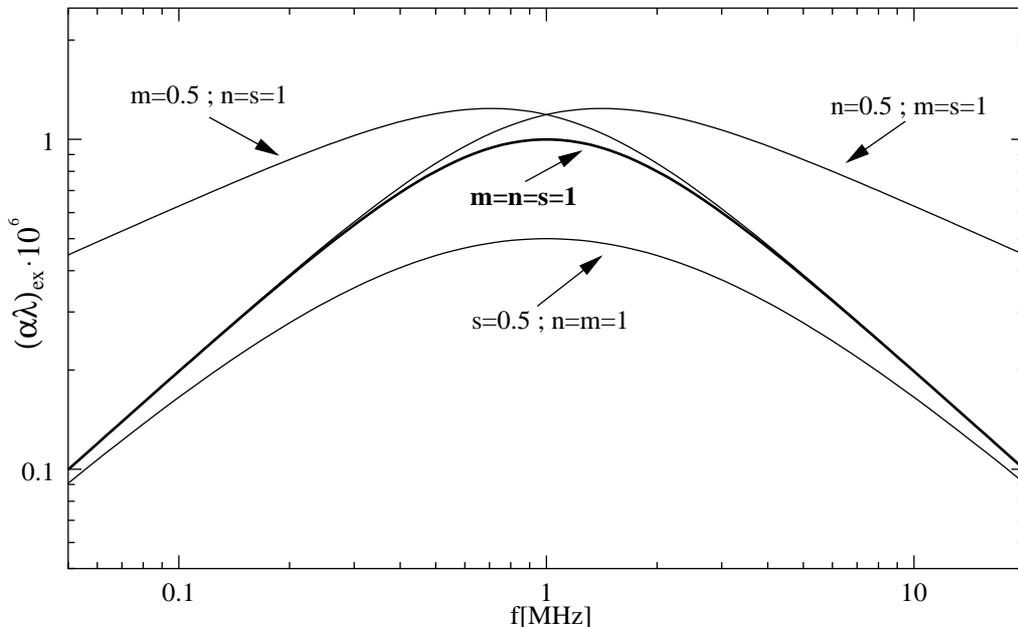
### 2.2.4 Empirische Hill-Spektralfunktion

Eine weitere Möglichkeit zur Anpassung der Messdaten ist die empirische Spektralfunktion von Hill [47] [48]. Sie wurde von Hill zur Beschreibung dielektrischer Spektren entwickelt. In der Ultraschallabsorptionsspektroskopie hat sie sich als ein geeignetes Mittel bewährt und wird in der Regel dort angewendet, wo keine eindeutige Modellbeschreibung der Spektren in der Flüssigkeit vorliegt. Betrachtet man die Dämpfung entlang der Wellenlänge über der Frequenz, so gilt:

$$(\alpha\lambda)_{Hill} = A_H \frac{(\omega\tau_H)^m}{(1 + (\omega\tau_H)^{2s})^{\frac{m+n}{2s}}} \quad , \quad \text{mit } m, n, s \in ]0, 1] \quad (2.31)$$

Für den speziellen Fall, dass die Parameter  $(n, m, s)$  den Wert Eins annehmen, erhält man den Debye-Spektralterm mit Amplitude  $A_H$  und Relaxationszeit  $\tau_H$ . In einer doppeltlogarithmischen Auftragung der Messdaten, gibt der Parameter  $m$  die Steigung des tieffrequenten und der Parameter  $n$  die Steigung des hochfrequenten jeweils linearen Verlaufs an. Die Breite der Spektralfunktion bei  $\omega \approx 1/\tau_H$  wird mit dem Parameter  $s$  beschrieben. In Gleichung (2.32) ist die Bedeutung der Parameter  $(n, m, s)$  durch die drei Grenzbereiche ersichtlich:

$$(\alpha\lambda)_{ex} = \begin{cases} A_H \cdot 2^{-\frac{m+n}{2s}} & \text{für } \omega\tau_H = 1 \\ A_H \cdot (\omega\tau_H)^m & \text{für } \omega\tau_H \ll 1 \\ A_H \cdot (\omega\tau_H)^{-n} & \text{für } \omega\tau_H \gg 1 \end{cases} \quad (2.32)$$



**Abbildung 2.1:** Beispielhafter Verlauf der empirischen Hill-Spektralfunktion für verschiedene Parameterwerte  $(m, n, s)$

## 2 Theoretische Grundlagen

---

In Tabelle (2.1) sind theoretisch begründete Spektralfunktionen der Ultraschallspektroskopie aufgelistet, welche durch die Hill-Funktion mit ihren Parameterwerten  $(n, m, s)$  weitgehend angenähert werden können [49].

Funktion von	physikal. Verhalten	Param. $m$	Param. $n$	Param. $s$
Bhattacharjee-Ferrell [53]	kritische	0.94	0.06	0.25
Fixman [54]	Konzentrations- fluktuationen	$\approx 1$	$\approx 0.25$	$\approx 0.25$
Kawasaki [55]		$\approx 1$	$\approx 0.35$	$\approx 0.25$
Ahuja-Hendee [56]	viskose	1	0.5	$\approx 0.3\dots 0.6$
Allegra-Hawley [57]	Grenzschichteffekte	1	0.5	$\approx 0.3\dots 0.6$

**Tabelle 2.1:** Zahlenwerte der Parameter  $(m, n, s)$  der Hill-Funktion bei Approximation einiger physikalisch begründeter Spektralfunktionen [50]

### 2.2.5 Integratives Fluktuationsmodell

In wie weit Prozesse kurzkettiger Amphiphile in Lösung durch wohldefinierte stöchiometrische oder vielmehr durch nichtkritische Konzentrationsfluktuations-Modelle zu beschreiben sind, soll anhand des kurzkettigen Tensids Pentylammoniumchlorid untersucht werden.

Dafür erscheint das von Rupprecht [51] eingeführte integrative Fluktuationsmodell sinnvoll zu sein, welches sich aus den Theorien von Montrose-Litovitz [29], Romanov-Solovjev [87], Endo [28] und Kühnel [69] ableitet.

Das integrative Fluktuationsmodell lässt sich durch die Exzessdämpfung längs einer Wellenlänge wie folgt angeben:

$$\mathcal{I}(\omega) = Q \int_0^\infty \frac{q^2}{(1 + 0.164 q\sigma + 0.25(q\sigma)^2)^2} \cdot \frac{\omega\tau_g}{1 + (\omega\tau_g)^2} dq \quad (2.33)$$

Dabei beschreibt die Korrelationslänge  $\sigma$  die räumliche Korrelation der Konzentrationsfluktuationen. Die Relaxationszeit  $\tau_g$  setzt sich zusammen aus einem Term der die Fluktuationen aufgrund von Diffusion beschreibt und einem zweiten, mit der Relaxationszeit  $\tau_0$ , der einen parallel ablaufenden Ratenprozess berücksichtigt. Mit  $D$  als Diffusionskoeffizient und  $q$  als Wellenzahl gilt:

$$\frac{1}{\tau_g} = \frac{1}{\tau_q} + \frac{1}{\tau_0} \quad ; \quad \frac{1}{\tau_q} = Dq^2 \quad (2.34)$$

Mit dem Ausdruck  $1/(1 + 0.164 q\sigma + 0.25(q\sigma)^2)^2$  erzielt man für kleine Wellenzahlen eine Approximation des Ornstein-Zernicke-Verhaltens [30] der räumlichen Korrelationen. Zu großen Wellenzahlen ergibt sich ein Übergang in ein exponentielles Abklingverhalten der Korrelationen wie im Modell von Montrose und Litovitz.

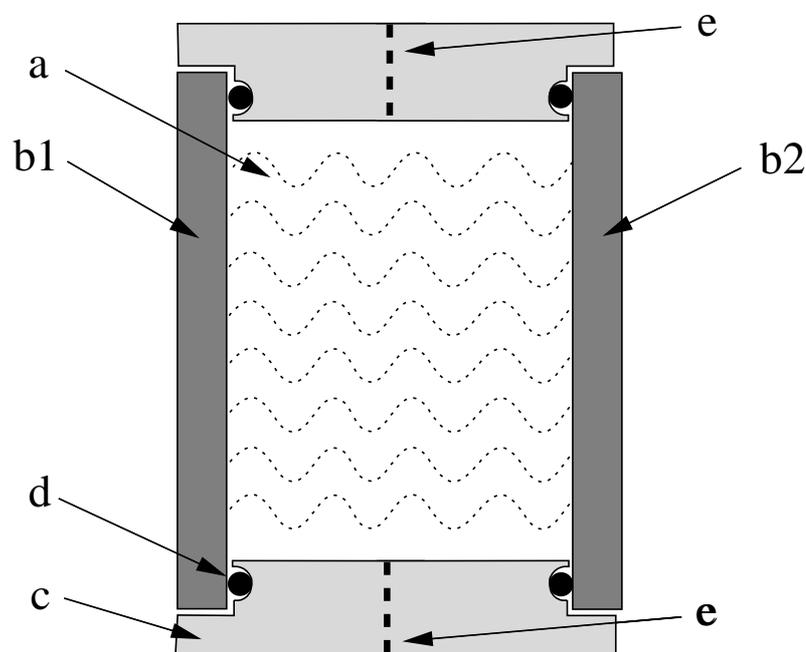
# 3 Die Meßmethoden der Ultraschallspektroskopie

## 3.1 Das Resonatorverfahren

Eingesetzt wird das Resonatorverfahren im Frequenzbereich unterhalb von 20 MHz. Die Dämpfung in diesem Bereich ist so schwach<sup>1</sup>, dass  $\alpha$  nicht ohne weiteres über eine zumutbare Mess-Strecke ausgemessen werden kann. Dazu wird ein Resonator verwendet, bei dem die Schallwelle durch Begrenzungsflächen hin- und herreflektiert. Im Resonanzfall kann aus der Güte der Absorptionsexponent  $\alpha$  bestimmt werden.

### 3.1.1 Die Funktionsweise des Zylinderresonators

Die Grundeinheit ist ein zylindrischer Behälter (Resonator), in dem sich die Messflüssigkeit befindet. Die Stirnflächen bestehen aus piezoelektrischen Quarzscheiben. Da die Quarzscheiben (Wandler) möglichst wie ideale Dickenschwinger arbeiten sollen,



**Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Resonators:** (a) Messflüssigkeit; (b1) und (b2) Sende- bzw. Empfangswandler; (c) Berandung; (d) O-Ring; (e) Befüllungs- und Entlüftungskanal;

<sup>1</sup>Siehe dazu Kapitel (3.4)

### 3 Die Meßmethoden der Ultraschallspektroskopie

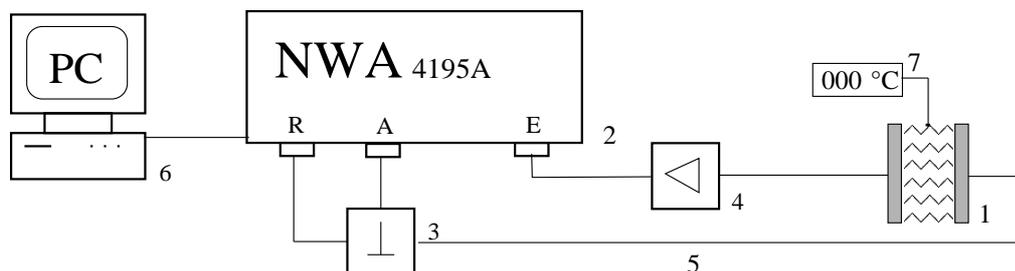
sind sie senkrecht zu ihrer kristallographischen X-Achse [58] geschnitten (X-Schnitt). Auf der Vorder- bzw. Rückseite sind die Wandler mit einer dünnen Goldschicht bedampft um die elektroakustische Ankopplung zu ermöglichen. Durch den reziproken piezoelektrischen Effekt können die Wandler als Sender- bzw. Empfänger betrieben werden.

Die Berandung des Resonators ist ein Ring aus PVC oder Edelstahl mit zusätzlichen Befüllungskanälen zum Einlassen der Messflüssigkeit. Die Abdichtung zwischen den Wandlern und der Berandung erfolgt durch O-Ringe aus Silikon oder Viton mit Teflonbeschichtung.

Die Resonatorzelle befindet sich, um eine hohe Temperaturstabilität zu erreichen, in einem regelbar thermostatisierbaren Kasten. Der Thermostat erreicht eine Temperaturstabilität der Messprobe von ein- bis zweihundertstel Grad pro Stunde. Dies ist zum einen wichtig, um die Stabilität des in Betrieb genommenen Resonators zu gewährleisten und zum andern, um die Messflüssigkeit bei verschiedenen Temperaturen zu untersuchen. Um äußere Störeffekte wie z.B. Trittschall oder Gebäudeschwingungen zu vermeiden, verwendet man als Grundplatte eine elastisch gelagerte schwere Steinplatte.

Wird der Sendewandler (*b1*) in (Abb. 3.1) durch eine sinusförmige Wechselspannung  $U_e$  zu Dickenschwingungen angeregt, durchläuft eine ebene Schallwelle die Flüssigkeit und wird auf der Empfängerseite reflektiert. Bei den Resonanzfrequenzen, die von der Schallgeschwindigkeit der Messflüssigkeit und der Geometrie der Resonatorzelle abhängen, wird das System in Resonanz versetzt. In diesem Fall, erfährt der Empfangswandler (*b2*) ein Maximum an Deformation, da auf der Oberfläche des Wandlers die Druckamplitude ihren Scheitelwert annimmt.

Die somit erzeugte Ausgangsspannung  $U_a$  wird abgegriffen und mit der Eingangsspannung  $U_e$  ins Verhältnis gesetzt. Dieses Ergebnis hängt unmittelbar mit dem Dämpfungsexponenten  $\alpha$  der Flüssigkeit zusammen.



**Abbildung 3.2: Blockschaltbild einer Resonatormesseinheit:** (1) Messzelle; (2) Netzwerkanalysator (Hewlett Packard 4195A); (3) Leistungsteiler; (4) 40 dB-Signalverstärker (5) Koaxial-Leitung; (6) Steuerrechner; (7) Digitalthermometer

Die Messzelle (1) wird durch den Netzwerkanalysator (HP4195A) (2) angeregt. Das erzeugte kontinuierliche HF-Signal wird im Leistungsteiler (3) dem Netzwerkanaly-

### 3 Die Meßmethoden der Ultraschallspektroskopie

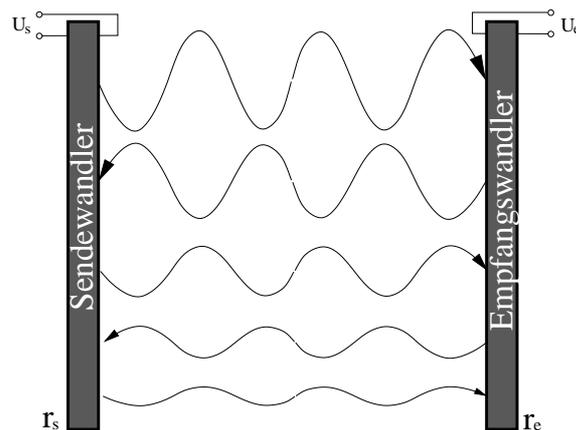
---

sator als Referenzsignal  $U_R$  wieder zugeführt. Dies wird mit dem Ausgangssignal  $U_A$  aus dem Resonator in Betrag und Phase verglichen und graphisch angezeigt. Der Computer (6) steuert und regelt den Messablauf und liest die Spannungsverhältnisse in Form von diskreten Messdaten ein, die anschließend ausgewertet und mit den theoretischen Modellen [59] verglichen werden.

#### 3.1.2 Theorie akustischer Resonatoren

Die theoretische Schallausbreitung in einem Resonator wird, zum besseren Verständnis, zunächst für einen idealisierten Resonator mit folgenden Einschränkungen beschrieben.

- Die Schallfeldverteilung im Resonator ist nur von der  $z$ -Komponente in axialer Richtung des Resonators abhängig.
- Die Wandlerplatten sind parallel zueinander ausgerichtet.
- Die Wandlerplatten sind zur Flüssigkeit zugewandten Seite schallhart abgeschlossen. Für die Reflexionsfaktoren reicht die Bedingung  $r_s$  bzw.  $r_e \in ]0, 1]$ .
- Mehrfachreflexionen an der Außenfläche der Wandler sollen auf das Schallfeld keinen Einfluss nehmen. Diese Effekte sind desto kleiner je stärker  $r$  gegen Eins geht.
- Die Ausdehnung in lateraler Richtung sei im Vergleich zur Wellenlänge so groß, dass Beugungs- und Grenzschichteffekte zu vernachlässigen sind.



**Abbildung 3.3: Idealer Resonator:**

Der Sendewandler wird zu Dickenschwingungen durch die zugeführte Wechselspannung  $U_s$  angeregt, die in der Flüssigkeit eine Druckstörung der Form

$$\phi(z, t) = \hat{\phi} \cdot e^{-\gamma \cdot z} \cdot e^{i\omega \cdot t} \quad \text{mit} \quad \gamma = \alpha + i \cdot \beta \quad (3.1)$$

### 3 Die Meßmethoden der Ultraschallspektroskopie

---

durchläuft die Flüssigkeit und wird am Empfangswandler, unter Berücksichtigung des Reflexionsfaktors  $r_e$  und  $r_s$  hin- und herreflektiert. Durch Aufsummierung aller Teilwellen ergibt sich der Gesamtdruck am Empfangswandler. Die vom Sendewandler ausgesandte Druckwelle, hat bei  $z = 0$  den Wert  $P_s(0, t) = P_0 \cdot e^{i\omega t}$ . Bei  $z = l$ , dem Ort des Empfangswandler, bekommt man unter Berücksichtigung des Reflexionsfaktors den Schalldruck  $P(l, t) = P_0(1 + r_e)e^{-\gamma l} \cdot e^{i\omega t}$ . Die Schallwelle durchläuft jedes Mal den Weg  $2 \cdot l$ , um beim Empfangswandler einen Beitrag zu leisten.

$$P_e = P_0(1 + r_e)e^{-\gamma l} (1 + r_e r_s e^{-2\gamma l} + (r_e r_s)^2 e^{-4\gamma l} + (r_e r_s)^3 e^{-6\gamma l} + \dots) \quad (3.2)$$

$$P_e = P_0(1 + r_e)e^{-\gamma l} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} (r_e r_s e^{-2\gamma l})^n \quad (3.3)$$

Mit  $r_e \cdot r_s < 1$  und  $\alpha \cdot l \ll 1$ , konvergiert die Reihe und ergibt:

$$P_e = P_0 \left( \frac{(1 + r_e)}{e^{\gamma l} - r_e r_s e^{-\gamma l}} \right) e^{i\omega t} \quad (3.4)$$

Die Übertragungsfunktion  $H(f)$  ergibt zu:

$$H(f) = \frac{U_e}{U_s} \sim \frac{P_e}{P_s} = \frac{1 + r_e}{e^{\gamma l} - r_e r_s e^{-\gamma l}} \quad (3.5)$$

bzw. der Betrag:

$$|H(f)| \sim \frac{(1 + r_e)}{\sqrt{(e^{\alpha l} - r_e r_s e^{-\alpha l})^2 + 4r_e r_s \sin^2(kl)}} \quad (3.6)$$

mit:

- $H(f)$  : Komplexe Übertragungsfunktion des Systems;
- $U_e, U_s$  : Eingangs- bzw. Ausgangsspannung;
- $r_e, r_s$  : Reflexionsfaktor am Empfänger bzw. Sender;
- $\alpha$  : Dämpfungsexponent der Flüssigkeit;
- $\gamma = \alpha + ik$  : komplexe Ausbreitungskonstante;
- $k = 2\pi f/c_s$  : Wellenzahl;
- $c$  : Schallgeschwindigkeit;
- $l$  : Abstand der Wandlerplatten;
- $P_0$  : Schalldruckamplitude an der Stelle  $z=0$ ;

### 3 Die Meßmethoden der Ultraschallspektroskopie

---

Für kleine Verluste ( $\alpha l \ll 1$ ) kann Gleichung (3.6) um eine Resonanzfrequenz  $f_n = (n \cdot c_s)/(2l)$  linearisiert werden und erhält einen Zusammenhang zwischen dem Dämpfungsexponenten  $\alpha$  und der Halbwertsbreite  $\Delta f$ .

$$\alpha = \frac{2\pi \cdot \sqrt{r_e r_s}}{c \cdot (1 + r_e r_s)} \cdot \Delta f - \frac{1}{l} \left( \frac{1 - r_e r_s}{1 + r_e r_s} \right) \quad (3.7)$$

Werden die Reflexionsfaktoren  $r_e$  und  $r_s$  im Idealfall auf Eins gesetzt, ergibt sich folgende einfache Beziehung:

$$\alpha = \frac{\pi}{c} \Delta f \quad \text{bzw.} \quad \alpha \lambda = \pi \frac{1}{Q} \quad (3.8)$$

Für reale Resonatoren muss Formel (3.8) um einen zusätzlichen Verlustterm erweitert werden. Dieser Term beschreibt die Eigenverluste des Resonators und lässt sich analytisch nur teilweise herleiten. Die Ursachen für die zusätzliche Schallabsorption setzen sich aus mehreren Einzelursachen zusammen:

- Der Abschluss der Wandler zur Messsubstanz ist nicht ideal, sondern liegt etwa bei  $r \approx 0.8$ . Die Schallwelle kann somit in die Wandler eindringen.
- Die endliche Dicke  $d$  der Wandler ergeben ein resonanzfähiges System, das Resultat ist eine Überlagerung der Hohlraumresonanzen mit den Wandlerresonanzen.
- Auf Grund der endlich lateralen Ausdehnung des Resonators wird ein Teil der Schallwelle in den Außenraum gebeugt. Dieser Effekt ist abhängig von der Wellenlänge und gewinnt immer mehr an Bedeutung je länger die Wellenlänge wird.
- Das Auftreten von Schwingungsmoden höherer Ordnung, kann starke Störeffekte auf die zu messenden Moden ausüben. Nach der Modentheorie wird der Effekt stärker, je kleiner die Wellenlängen werden.
- Durch schlechte Abschirmung der Wandler kann es, besonders bei hohen Frequenzen, zu elektromagnetischen Störeffekten (Übersprechen) kommen.
- Äußere Einwirkungen wie Trittschallschwingungen oder Temperaturänderungen können ungünstigen Einfluss auf das Messsignal haben.

Diese Dämpfungsursachen werden zu einer Gesamtgüte  $Q_{app.}$  des Resonators zusammengefasst. Im Betrieb des Resonators wird eine reziproke Gesamtgüte  $Q_{ges.}^{-1}$  gemessen, die sich zusammensetzt aus den Verlusten der Resonatorzelle und den Dissipationserscheinungen in der Flüssigkeit.

$$Q_{ges.}^{-1} = Q_{app.}^{-1} + Q_{fl.}^{-1} \quad (3.9)$$

Die Flüssigkeitsdämpfung und die apparativen Verluste können während einer Messung nicht getrennt erfasst werden, deshalb ist es erforderlich eine Referenzmessung mit bekannter Dämpfung durchzuführen, um die apparative Güte zu bestimmen.

#### 3.1.3 Die Schallwandler

Da das Verhältnis der Schallimpedanzen von Wandlerplatte des Resonators und Messflüssigkeit einen endlichen Wert hat, kann die Schallwelle in die Wandlerplatte eindringen, wodurch die Laufstrecke der Welle verlängert wird. In der Mitte zweier solcher Quarzresonanzen bei

$$f = (2n + 1) \cdot \lambda/4 = (n + 1/2) \cdot f_Q \quad (3.10)$$

bekommt man eine  $\lambda/4$ -Transformation, was einen schallharten Abschluss  $r = 1$  an der Grenzfläche Flüssigkeit zur Wandlerplatte bewirkt. Bewegt man sich in Richtung der Quarzresonanzen, so wird die Zelllänge scheinbar größer und die Abstände der Zellresonanzen liegen nicht mehr äquidistant zueinander. Nach Labhardt [61] gilt für die Differenz zweier Zellresonanzen:

$$f_n - f_{n-1} = \frac{c}{2\pi l} \arccos \left( \frac{(g_n^2 - 1)(1 - g_{n-1}^2) - 4g_n g_{n-1}}{(g_n^2 + 1)(g_{n-1}^2 + 1)} \right), \quad n \in \mathbb{N} \quad (3.11)$$

$$\text{mit } g = \frac{\rho_{fl} \cdot c}{\rho_Q c_Q \tan(\pi \frac{f_n}{f_Q})} \quad (3.12)$$

hierbei sind:

- $f_n$  : Zellresonanzfrequenz;
- $l$  : Zelllänge;
- $c$  : Schallgeschwindigkeit der Flüssigkeit;
- $\rho_{fl}$  : Dichte der Flüssigkeit;
- $f_Q$  : Resonanzfrequenz des Wandlers;
- $c_Q$  : Schallgeschwindigkeit des Wandlers;
- $\rho_Q$  : Dichte des Wandlers;

Da die auftretenden Wandlerresonanzen bei hohen Dämpfungen die auszumessenden Zellresonanzen verzerren, wird zusätzlich eine Korrekturfunktion an die Maxima der Hauptmoden angepasst [62] [63].

$$E(f) = \frac{Ae^{Bf}}{1 + \left[ d \cdot \tan \left( \frac{\pi}{2} \left( \frac{f}{f_w} + 1 \right) \right) \right]^2} \quad (3.13)$$

#### 3.1.4 Die Nebenmoden

Für die Lage der m-ten Radialmode relativ zur n-ten Hauptmode, wird für einen plan-planen Resonator nach Labhardt [61] angegeben:

$$f_n^m - f_n = \left(\frac{c}{4R}\right)^2 \left(\frac{m(2m-1)-1}{f_n}\right) \quad (3.14)$$

Hierbei ist R der Zellradius und m eine natürliche Zahl. Des Weiteren lässt sich gut erkennen, dass bei steigender Frequenz die Resonanzfrequenzen der Nebenmoden auf die Hauptmode zuwandern, was zu großen Störeffekten bei hohen Frequenzen führt. Der plan-konkave Resonator weist eine gänzlich andere Eigenschaft auf, dort liegen die Abstände der Nebenmoden zur Hauptmode äquidistant. Ist  $k$  der Krümmungsradius des Wandlers, so kann angegeben werden [33]:

$$f_n^m - f_n = m \frac{c}{\pi l} \arccos\left(\sqrt{1-l/k}\right) \quad (3.15)$$

#### 3.1.5 Der Beugungseffekt

Labhardt [61] [64] berechnete für einen plan-planen Resonator die Beugungseffekte. Sie werden für eine gegebene Zellresonanzfrequenz  $f_n$  angegeben zu:

$$\Delta f_n^{beug.} = \frac{0.147}{\pi Z_b} \left(\frac{c}{R}\right)^3 \cdot \frac{1}{f_n^2} \quad (3.16)$$

mit:

$$Z_b = \frac{c\rho_{fl.}}{c_b\rho_b} : \text{spez. Impedanz der Berandung};$$

$R$  : Zellradius;

$c_b$  : Schallgeschwindigkeit der Berandung;

$\rho_b$  : Dichte der Berandung;

Die Leergüte eines Zylinderresonators setzt sich wie folgt zusammen:

$$Q_{app.}^{-1} = Q_{beug.}^{-1} + Q_{abt.}^{-1} + Q_{sonst.}^{-1} \quad (3.17)$$

Für den Dämpfungsexponenten entlang einer Wellenlänge gilt:

$$(\alpha\lambda)_{Messfl.}^{f_n} = \pi \frac{\Delta f_{nMessfl.}^{ges.}}{f_n} - \pi \frac{\Delta f_{nRefll.}^{ges.}}{f_n} + (\alpha\lambda)_{Refll.}^{f_n} \quad (3.18)$$

Mit  $\Delta f_{nMessfl.}^{ges.}$  und  $\Delta f_{nRefll.}^{ges.}$  den Halbwertsbreiten, die man aus den Messungen erhält.  $\alpha_{Refll.}$  ist der Dämpfungsexponent der Referenzflüssigkeit.

### 3 Die Meßmethoden der Ultraschallspektroskopie

---

#### 3.1.6 Die Kononenkorrektur

Eine weitere Absorptionsursache findet statt, falls sich die Flüssigkeitsdämpfungen von Mess- bzw. Referenzflüssigkeit stark unterscheiden. Nach Kononenko [65] kann eine Korrekturformel angegeben werden,

$$(\alpha\lambda)_{korr.} = (\alpha\lambda)_{ges.} \cdot \left[ 1 + b\mu \left( 1 - \frac{\pi f_n}{\alpha c Q_w} \right) \right] \quad (3.19)$$

$$\text{mit: } b\mu = \frac{2cd_w}{c_w} \cdot \left[ \frac{\rho_{fl.}c}{\rho_w c_w} \cos^2 \left( \frac{\pi f_n}{f_w} \right) + \frac{\rho_w c_w}{\rho_{fl.}c} \sin^2 \left( \frac{\pi f_n}{f_w} \right) \right] \quad (3.20)$$

mit:

- $f_n$  : Resonanzfrequenz der Zelle;
- $c_w$  : Schallgeschwindigkeit im Wandler;
- $c$  : Schallgeschwindigkeit der Flüssigkeit;
- $\rho_w$  : Dichte des Wandlers;
- $\rho_{fl.}$  : Dichte der Flüssigkeit
- $d_w$  : Wandlerdicke;
- $Q_w$  : Güte des Wandlers;

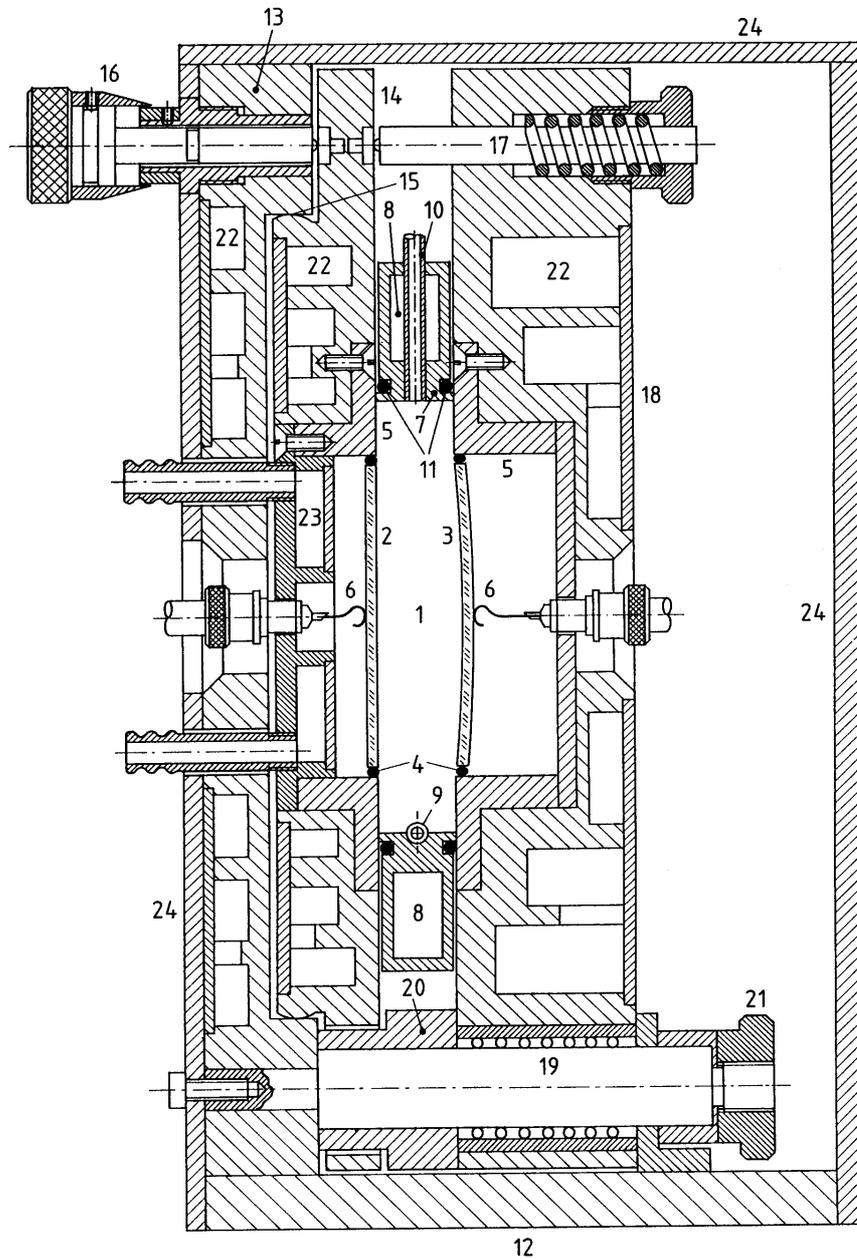
#### 3.1.7 Daten der Resonatoren

In folgender Tabelle sind die charakteristischen Daten des plan-konkav und des plan-plan Resonators zusammengefasst.

Geometrie	$f_w$ [MHz]	$R_w$ [mm]	$R$ [mm]	$l$ [mm]	$f_g$ [kHz]	$V$ [cm <sup>3</sup> ]	$k$ [m]	Messbereich [MHz]	Fehler $\Delta\alpha/\alpha$
plan-konkav	1	40	35	19	40	75	2.0	0.1 – 2.7	5 - 10%
bikonkav	1.1	40	35	19	39.5	75	2.0	0.1 – 1.9	–
plan-plan	4	10	8.4	6	125	1.3	–	0.8 – 12	4%
bikonkav	7	10	8.4	5	125	1.3	3	0.4 – 13	–
plan-plan	8	10	8.4	-	-	-	-	0.4 – 23	–

**Tabelle 3.1:** Daten der verwendeten Zylinderresonatoren mit  $f_w$  : Wandlergrundresonanzfrequenz,  $R_w$  : Wanderradius,  $R$  : Zellradius,  $l$  : Zelllänge,  $f_g$  : Grundresonanzfrequenz der Zelle,  $V$  : Volumen und  $k$  : Krümmungsradius des Wandlers.

#### 3.1.8 Die Messzelle



**Abbildung 3.4: Querschnitt durch den plan-konkaven Resonator:** (1) Messvolumen; (2) planer Wandler; (3) konkaver Wandler; (4) Einklebung mit elektrischer Kontaktierung; (5) Quarzhalterung (V2A-Stahl); (6) Rückwärtige Kontaktierung; (7) Zellberandung; (8), (22), (23) Thermostatierkanäle; (9) Einfüll- und (10) Belüftungskanäle; (11) Dichtungsringe; (12) Grundplatte; (13) Montageplatte der Senderseite; (14) verkipperbarer Rahmen, zur Paralleljustierung mittels Kugelgelenk (15), Feintriebsschraube (16) und Druckfeder (17); (18) Montageplatte der Empfängerseite; (19) Kugelführung; (20) Abstandsstück zur Zelllängenfixierung; (21) Befestigungsschraube; (24) Schutzwände für die Temperaturabschirmung.

## 3.2 Der 8MHz-Resonator mit leicht verspannten Wandlerplatten

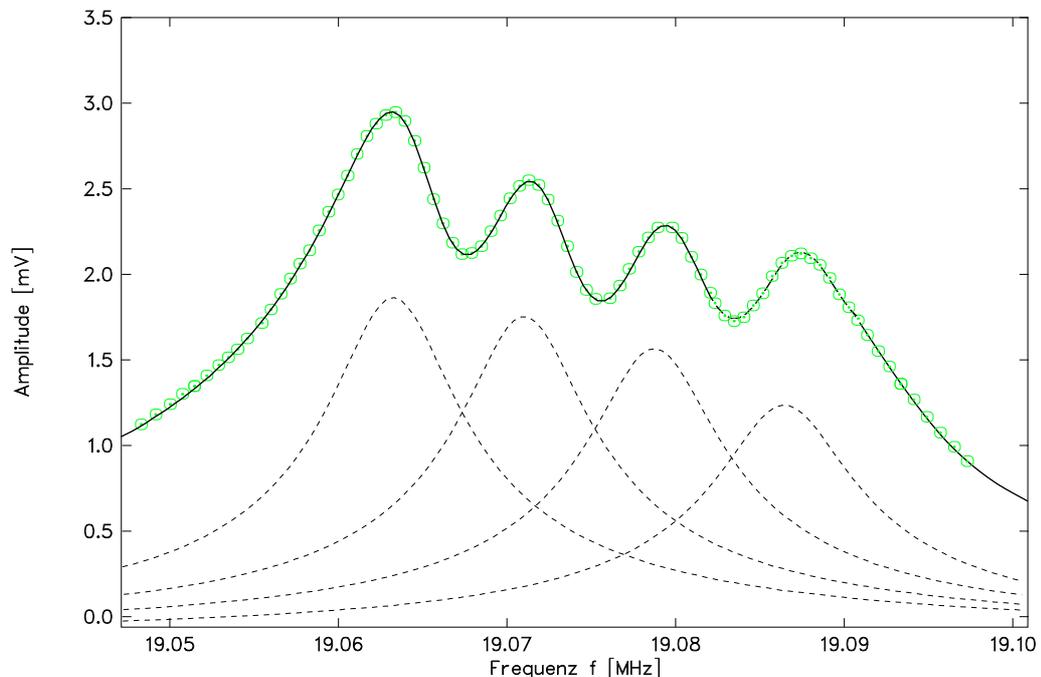
### 3.2.1 Einleitung

Die Idee, den Messbereich der Zylinderresonatoren zu tieferen Frequenzen auszuweiten, wie in Kapitel (3.1) besprochen, wurde durch konkav geformte Wandlerplatten erreicht. Die damit verbundene Einschnürung des Schallfeldes ergab eine drastische Minderung der Beugungseffekte und somit eine Erhöhung der Güte im unteren Frequenzbereich.

Es ist hierbei allerdings zu beachten, dass die feldtheoretische Beschreibung planarer Zylinderresonatoren [61] nicht auf fokussierende Resonatoren übertragbar ist, wie in [33] gezeigt wurde. Stattdessen wurde in [33] die theoretische Beschreibung offener Laser-Resonatoren [34] [35] [36], auf akustisch fokussierende Resonatoren erfolgreich angewandt. Es stellt sich nun die Frage, ob konkav gestaltete Resonatoren mit fokussierender Wirkung auch bei sehr hohen Frequenzen positive Eigenschaften besitzen, wird nun im folgenden behandelt.

### 3.2.2 Das Prinzip und theoretische Überlegungen

Der Messbereich eines Ultraschallresonator ist, wie bereits besprochen, im untern Frequenzbereich durch Beugungserscheinungen begrenzt und im oberen durch das Auftreten der Nebenmoden, siehe Kap. (3.1.4) bzw. Abb. (3.5). Unter Berücksichtigung der quadratischen Abhängigkeit der Flüssigkeitsdämpfung von der Frequenz

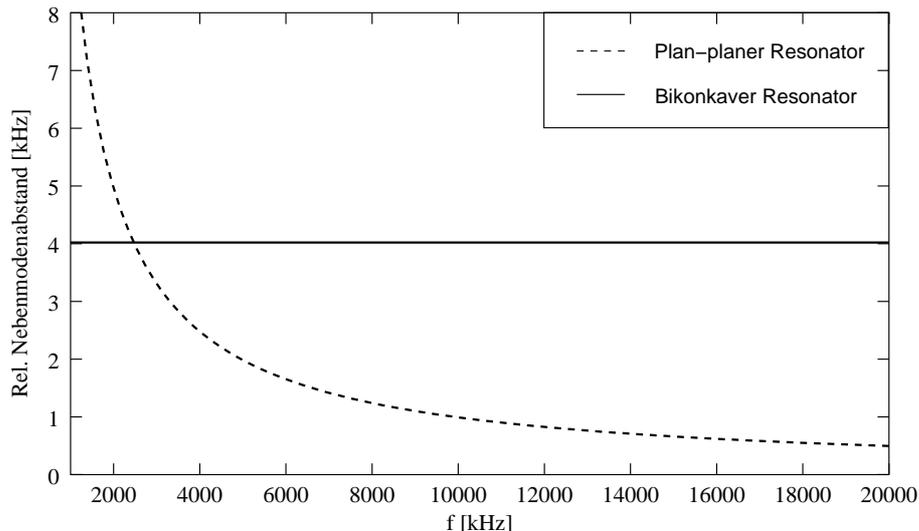


**Abbildung 3.5:** Hauptresonanz des 8MHz Resonators bei 19 MHz mit drei hochfrequenten Nebenmoden, angepasst mit vier Lorentzkurven.

### 3 Die Meßmethoden der Ultraschallspektroskopie

(Kap. 2.2), werden die Nebenmoden nicht nur breiter, sondern wandern bei steigender Frequenz auf die zu messende Hauptmode zu, bis es zur vollständigen Überlagerung kommt (siehe Gl. (3.14) bzw. Abb. (3.6)). Durch Verringerung des Zelleradius, kann dieser Effekt recht gut kompensiert werden, allerdings ist dies aus fertigungstechnischen Gründen nur begrenzt möglich.

Betrachtet man sich nun den Frequenzgang der Nebenmoden von fokussierenden Resonatoren, so sieht man, dass die Lage der Nebenmoden nach Formel (3.15) bzw.



**Abbildung 3.6:** Abstand der 1. Nebenmode zur Hauptmode über der Frequenz eines plan-planen und bikonkaven Resonators mit gleichen Größenabmessungen

Abb. (3.6) frequenzunabhängig ist. Nutzt man diesen Tatbestand aus und verwendet konkave anstelle planarer Schallwandler, so kann der Messbereich nach oben etwas erweitert werden. Um Wandlerplatten in eine konkave Form zu bekommen, gibt es drei Möglichkeiten

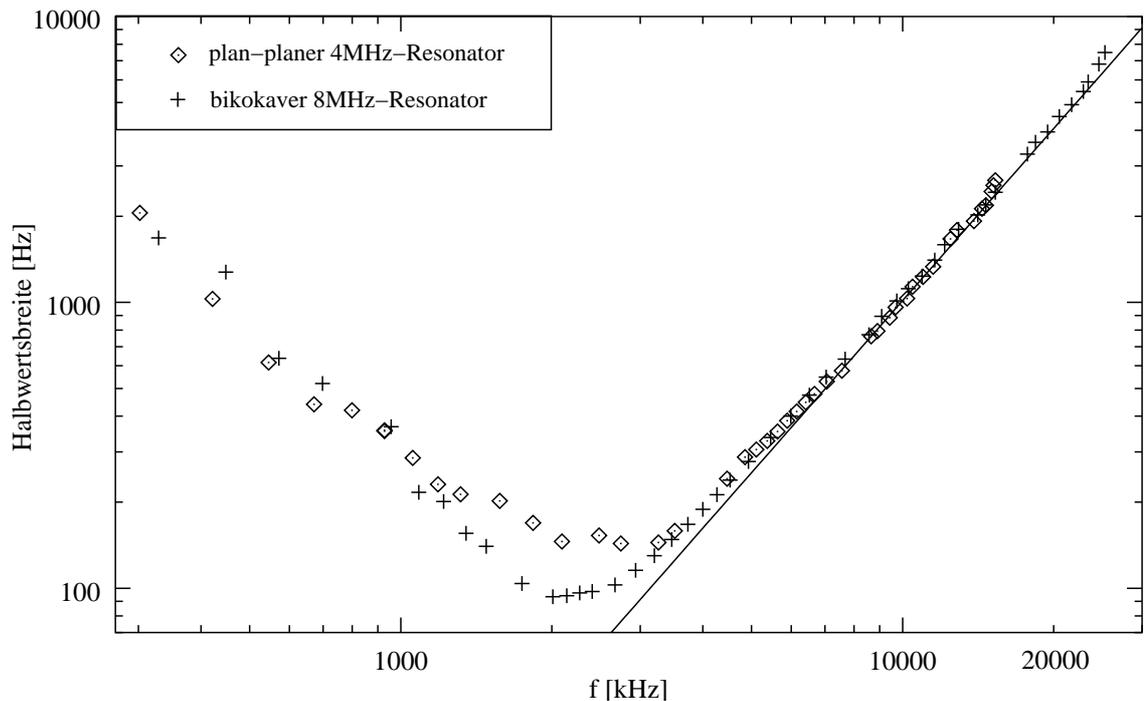
Die zunächst herkömmliche Art ist, den Wandler durch einen speziellen Schleifprozess auszuarbeiten wie es bei tieffrequenten Resonatoren [24] mit verhältnismäßig großen Platten üblich ist. Dieses Verfahren kann bei hochfrequenten Resonatoren nicht ohne weiteres durchgeführt werden, da die Wandler auf Grund der geforderten hohen Eigenresonanzen nur einige zehntel Millimeter stark sind (In diesem Fall wurde ein 8MHz-Wandler mit einem Radius von  $R=10$  mm und einer Wandungsstärke von  $d=0.3$  mm verwendet).

Die zweite Möglichkeit besteht darin, die Messflüssigkeit in der Zelle so kontrolliert unter Druck [33] zu setzen, dass sich die Wandler infolge der auf sie wirkenden Kraft nach außen wölben. Auch hier gäbe es bei kleinen Wandlergrößen Probleme, da die Zellvolumina sehr klein sind (etwa  $V=5$ ml) und es erscheint sehr fraglich ob dieses Prinzip in Wiederholung reproduzierbare Messdaten liefert da der Druck auf den Platten nur bei befüllter Zelle vorhanden ist.

Die dritte und hier auch verwendete Möglichkeit ist im Prinzip sehr einfach. Der zunächst planare Schallwandler wird in seiner Fassung so gezielt eingesetzt, dass er beim Fixieren leicht verspannt wird und somit eine leicht konkave Form erhält die er, solange er eingebaut ist, auch beibehält. Es ist nun zu prüfen, ob dieser

### 3 Die Meßmethoden der Ultraschallspektroskopie

bikonkave Resonator verglichen mit einem plan-planen Resonator vorteilhafter ist. Zum Vergleich wurde ein plan-planer 4 MHz Resonator verwendet, der bis auf die Schallwandler mit dem hier vorgestellten Resonator vollständig identisch ist. Die Vergleichskriterien setzen sich zusammen aus unterem und oberem Messbereich, der Lage der minimalen Halbwertsbreiten und die Gleichmäßigkeit des Frequenzgangs. Aus der Lage des Minimum beider Kurven (Abb. 3.7), lässt sich die fokussierende



**Abbildung 3.7:** Vergleich des Messbereichs eines 4 MHz plan-planen und 8MHz bikokaven Resonators mit gleichen Größenabmessungen

Wirkung der gekrümmten Schallwandler sehen, das Minimum verschiebt sich von  $f=2800\text{kHz}$  auf  $f=2000\text{kHz}$  und die Halbwertsbreite von  $\Delta f=125\text{Hz}$  auf  $\Delta f=100\text{Hz}$ . Zu tiefen Frequenzen  $f \ll 1000\text{kHz}$  relativiert sich dieser Effekt und beide Resonatoren verhalten sich dort gleich.

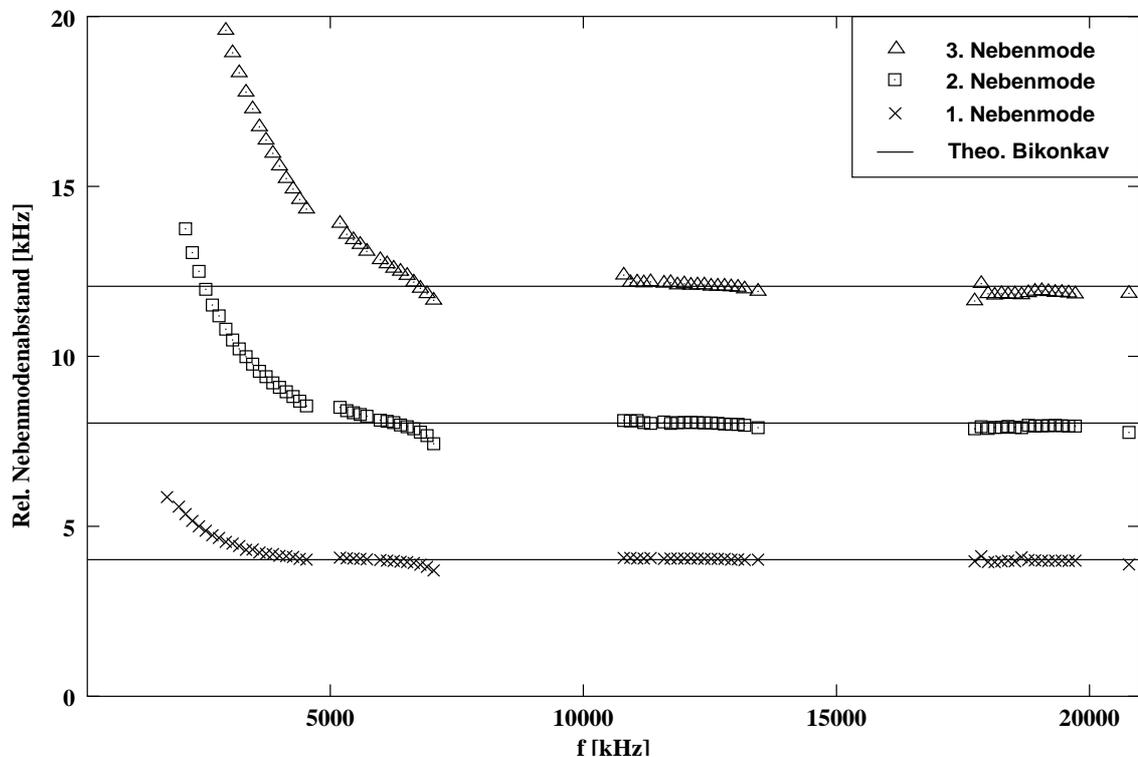
Interessant hingegen ist der obere Messbereich  $f \ll 10\text{MHz}$ . Einerseits gebremst durch die quadratische Abhängigkeit der Flüssigkeit und der zunehmenden Belagerung der Nebenmodenfrequenzen, ist beim plan-planen 4MHz Resonator bei  $f=15\text{MHz}$  die obere Grenze erreicht. Sie zeichnet sich dadurch aus, dass die Modulation der Nebenmoden verschwindet.

Der bikokave 8MHz Resonator hat auf Grund seiner äquidistanten Nebenmodenabstände nur mit der zunehmenden Flüssigkeitsdämpfung zu kämpfen und erreicht somit die obere Messgrenze bei  $f=24\text{MHz}$ . Ein weiterer Vorteil ist die hohe Wandlerresonanz, da in diesen Bereichen nicht gemessen werden kann und somit Lücken bedingen, die um so mehr werden, je kleiner die Wandlerresonanz wird.

#### 3.2.3 Das Nebenmodenspektrum

Die genaue Untersuchung des Nebenmodenspektrums kann Aufschluss darüber geben, ob der 8MHz-Resonator in der Tat als bikonkaver Resonator eingestuft werden kann. Die Ergebnisse im vorangegangenen Kapitel sprechen zwar dafür, aber in wie weit sich die Wandlerplatten durch die Verspannung konkav ausbeulen ist nicht bekannt.

Für die Messung wurde der Resonator mit reinem Wasser befüllt und auf eine Messtemperatur von  $T=25^{\circ}\text{C}$  eingestellt. Beginnend bei der Startfrequenz von  $f=330\text{kHz}$  wurde die Messung mit einer Schrittweite von  $f=132\text{kHz}$  bis  $f=23.9\text{MHz}$  durchgeführt, wobei die Bereiche um die Eigenresonanzen des Wandlers ausgespart wurden. An den jeweiligen Messpunkten wurden dann die Nebenmodenabstände zur jeweiligen Hauptmode aufgenommen. Maximal ist bis zur dritten Nebenmode gezählt worden. Die Ergebnisse sind in Abb. (3.8) aufgetragen. Der Verlauf der ersten bis zur



**Abbildung 3.8:** Relativer Abstand dreier Nebenmoden zur jeweiligen Hauptmode über der Frequenz des 8MHz-Resonators. Die Lücken bei 8 bzw. 16MHz sind auf die Wandlerresonanzen zurückzuführen

dritten Nebenmode oberhalb von  $f=5\text{MHz}$  zeigten deutlich einen konstanten Verlauf über der Frequenz, wie es bei fokussierenden Resonatoren [33] vorhergesagt wird und erhält einen berechneten Krümmungsradius der Schallwandler von  $k=4\text{m}$ , was durchaus realistisch erscheint. Unterhalb von  $f=5\text{MHz}$  ist die Theorie nicht mehr gültig, was auf die zunehmend größer werdenden Wellenlängen zurückzuführen ist. Abschließend kann der 8MHz-Resonator mit leicht verspannten Wandlern als bikonkaver Resonator mit einem Krümmungsradius von  $k=4\text{m}$  eingestuft werden.

### 3.3 Der bikonkave Resonator mit externer Schallankopplung

#### 3.3.1 Einleitung

Das im folgenden behandelte Messverfahren beruht auf dem Prinzip tieffrequent fokussierender Ultraschallresonatoren, wie sie in [71] [24] [33] [94] und [82] eingehend beschrieben wurden. Die Idee, Beugungserscheinungen der Schallwelle durch Schallfokussierung zu kompensieren, war stets das grundlegende Ziel. Die Art und Weise der technischen Realisierung solcher fokussierender Resonatoren war dennoch sehr unterschiedlich. Jede Idee für sich hatte entscheidende Vorteile allerdings musste man im Gegenzuge einigen Nachteile in Kauf nehmen. Die Vor- und Nachteile einiger Konstruktionen seien als Beispiel kurz angesprochen:

a) Der Druckresonator: Durch kontrollierte Druckerzeugung in der Messzelle, werden beide Schallwandler nach außen gewölbt und erreichen somit eine fokussierende Wirkung. Der entscheidende Vorteil ist, dass planare Wandlerplatten verwendet werden können, die man kommerziell erwerben kann, und durch Druckvariation in verschiedene Krümmungsradien bringen kann. Nachteilig ist allerdings, dass der Krümmungsradius einen gewissen Wert nicht unterschreiten kann da der Wandler sonst zerstört wird. Desweiteren ist der Aufbau um eine Druckanlage zu erweitern, was zu höheren Konstruktionskosten führt.

b) Resonator mit konkaven Wandlern: Dieses Bauprinzip erscheint mir als unübertreffbar zu sein, da der Krümmungsradius in den Schallwandler mechanisch eingearbeitet wird und somit nicht nur sehr stabil gegen äußere Einflüsse ist, sondern auch einen sehr einfachen Aufbau benötigt. Als Nachteil ist hierbei zu bewerten, dass der Schleifprozess teuer und sehr arbeitsaufwendig ist. Der Kristall muss nicht nur von innen geschliffen sein, sondern auch von außen damit er überall gleich stark ist. Anschließend muss die Goldschicht auf den Wandler neu aufgetragen werden.

c) Resonator mit Reflektorschirm: Anstelle eines konkav ausgearbeiteten Schallwandlers verwendet man einen Reflektorschirm aus Stahl oder ähnlichem. Der Schirm übernimmt somit nur die Rolle der Schallfokussierung und die Detektion des Schallfeldes übernimmt ein im Schirm eingearbeiteter kleiner Quarz. Die ansonsten gute Idee scheiterte an dem Problem, dass der eingebaute Sender/Empfänger im Reflektorschirm selbst zur Störquelle wurde und somit keine brauchbaren Messwerte lieferte [71] .

#### 3.3.2 Resonator mit externer Schallankopplung

Die Idee für den neuen tieffrequenten Resonator ist, die Resonatorzelle mit den beiden Schallwandlern zum Schallein- bzw. auskoppeln vollständig voneinander zu trennen. Dadurch werden die Möglichkeiten, eine optimale Resonatorgeometrie zu finden, erweitert.

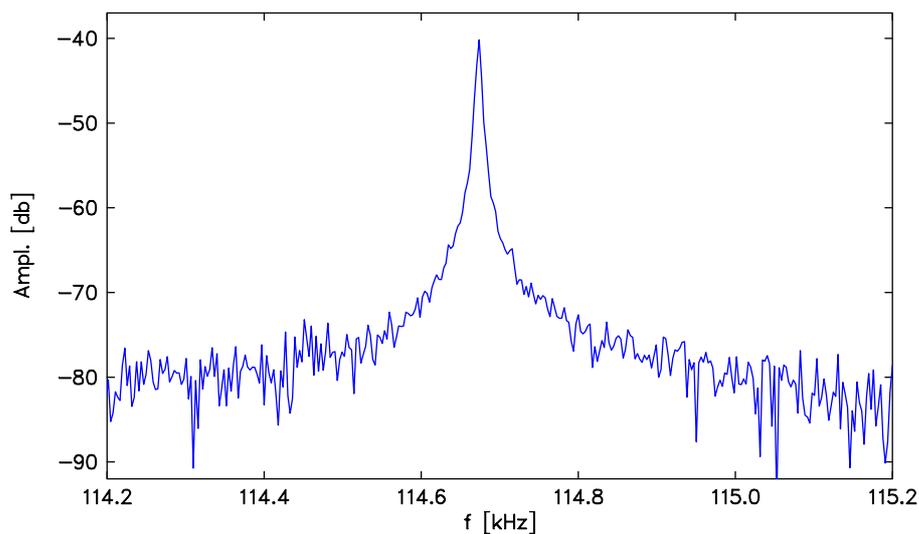
Da die fokussierenden Reflektionsebenen des zylinderförmigen Resonators keine piezoelektrischen Eigenschaften besitzen müssen, bietet sich die Verwendung von konkav ausgearbeiteten Rasierspiegeln aus Glas an. Diese Spiegel besitzen eine sehr hohe

### 3 Die Meßmethoden der Ultraschallspektroskopie

Präzision und können preisgünstig in allen möglichen Größen erworben werden. Die Reflexionsschirme hatten einen Radius von  $R=60\text{mm}$  einen Krümmungsradius von  $k=1.0\text{m}$  und waren  $d=2\text{mm}$  stark. Der Einbau in den Resonator erfolgte nach dem üblichen Prinzip, auf der flüssigkeitszugewandten Seite wurden sie mit je einem O-Ring abgedichtet und auf der Außenseite mit einem schmalen Kunststoffring der über Klemmschrauben den Reflektor gegen den O-Ring drückt. Wichtig dabei ist, dass der Reflektor in seiner Lage arretiert ist aber in seinem Schwingungsverhalten nicht beeinflusst wird.

Die Schalleinkopplung sowie die Schallauskopplung an der Resonatorzelle wurde wie beim Ultraschall-Kugelresonator [52] durch piezoelektrische Keramiken realisiert die in einer eigenständigen Halterung eingefasst (siehe Abb. 3.15) und zentral vor die Reflektoren angebracht wurden (siehe Abb. 3.14).

Dabei wird der Schallsender mit dem Reflektor leicht in Kontakt gebracht, wobei der Schallempfänger durch die Luft (kontaktlos) betrieben wird. Diese kontaktlose Schallauskopplung vermeidet, dass die zusätzlich auftretenden Reflektorschwingungen mit übertragen werden und somit die zu messende Zellresonanz verdecken. In



**Abbildung 3.9:** Zellresonanz bei 114.7 kHz des Reflektorresonator mit kontaktloser Schallauskopplung

Abb. (3.9) wurde bei kontaktloser Schallauskopplung um eine Zellresonanz gemessen. Deutlich erkennbar ist, wie die Resonanz in Form einer Lorentzkurve sich mit einer Dynamik von ca. 40db aus dem Rauschen erhebt. Störeffekte durch den Reflektor oder anderer Einflussgrößen sind nicht vorhanden. Betrachtet man den Raum zwischen dem Empfangswandler und der Außenseite des Reflektors, stellt man fest, dass sich dort ein akustisches Stehwellenfeld bildet. Wird der Empfangswandler bei der Messung entlang der Mittelachse verfahren, sieht man eine Welligkeit der Amplitude. Es gibt also Stellen, bei der die Amplitude ein Maximum hat und Stellen wo ein Minimum zu finden ist. Bei einer Anregungsfrequenz von  $f=266\text{kHz}$  und der Schallgeschwindigkeit von Luft  $c_s=320\text{m/s}$  müssten die Druckmaxima durch die Beziehung  $L = c_s/2f_r$  einen Abstand von  $L=0.6\text{mm}$  haben. In Abb. (3.10) ist dargestellt, dass die gemessenen Druckamplituden in der Tat den berechneten Abstand besitzen. Es

### 3 Die Meßmethoden der Ultraschallspektroskopie

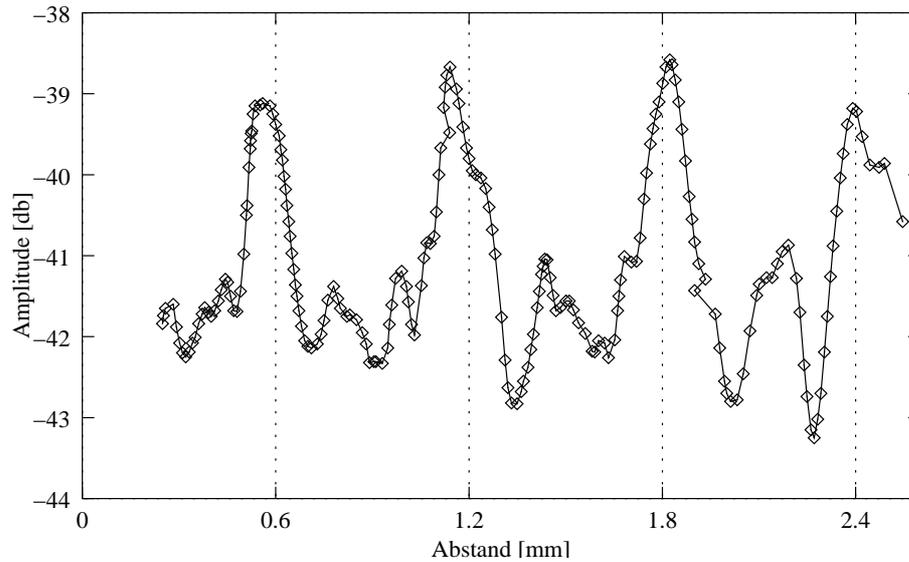


Abbildung 3.10: Abgetastete Hohlraumresonanzen zwischen Empfangswandler und Reflektor bei  $f=266\text{kHz}$

besteht somit also die Möglichkeit den Reflektorresonator durch Längsverstellung des Empfangswandlers zu optimieren.

#### 3.3.3 Testmessungen

Zunächst wurden Testmessungen mit Wasser vorgenommen und mit dem tieffrequenten plan-konkaven Resonator [24] verglichen. Die Lage des Minimums konnte

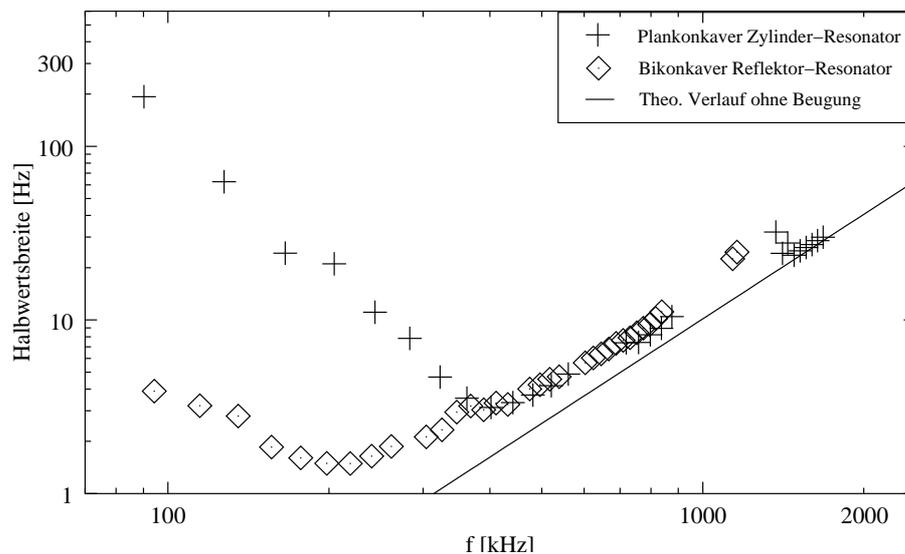
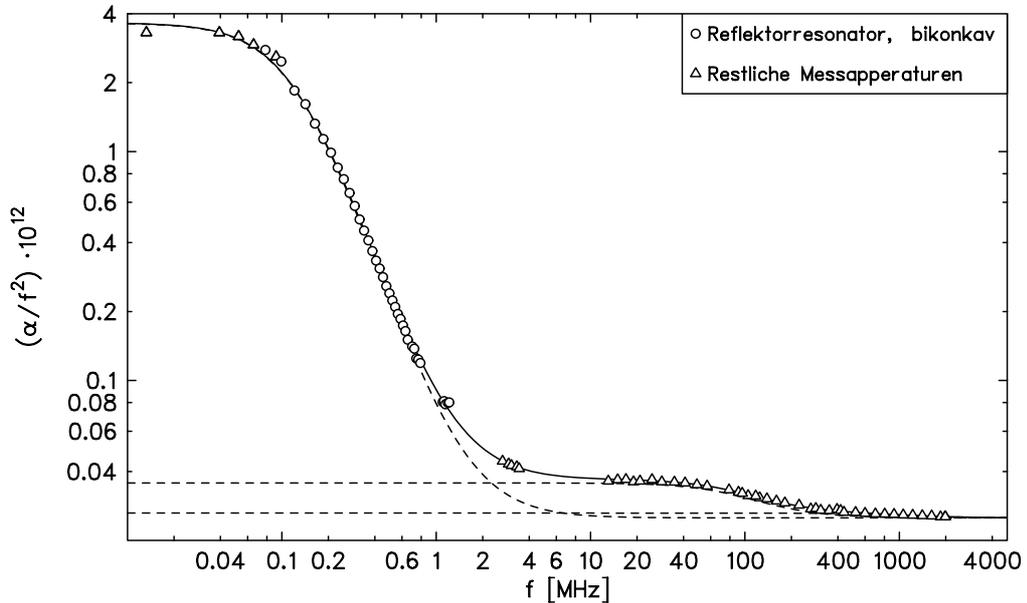


Abbildung 3.11: Zellresonanz einer Wassermessung mit kontaktloser Schalleinkopplung

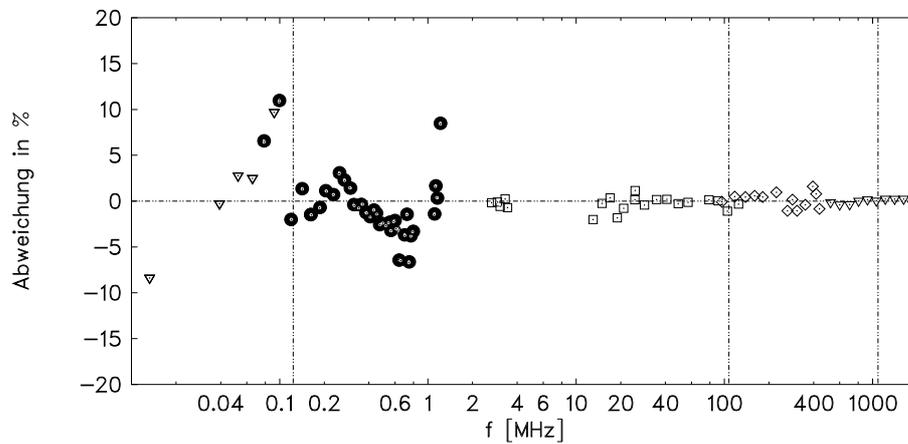
von  $f=400\text{kHz}$  auf  $f=200\text{kHz}$  verschoben werden. Die Halbwertsbreite im Minimum reduzierte sich von  $\Delta f=3\text{Hz}$  auf  $\Delta f=1.5\text{Hz}$ . Bemerkenswert ist die gute Kompen-

### 3 Die Meßmethoden der Ultraschallspektroskopie

sation des Beugungseffekt durch die stark gewölbten Rasierspiegel (Reflektoren). Bei  $f=90\text{kHz}$  besitzt der Reflektorresonator eine Halbwertsbreite von  $\Delta f=4\text{Hz}$  und schließt somit an den oberen Messbereich des Kugelresonators [52] an. Als eine



**Abbildung 3.12:** Testmessung des Reflektor-Resonators einer 1.0 molaren wässrigen Fructose-Lösung bei  $25^\circ\text{C}$

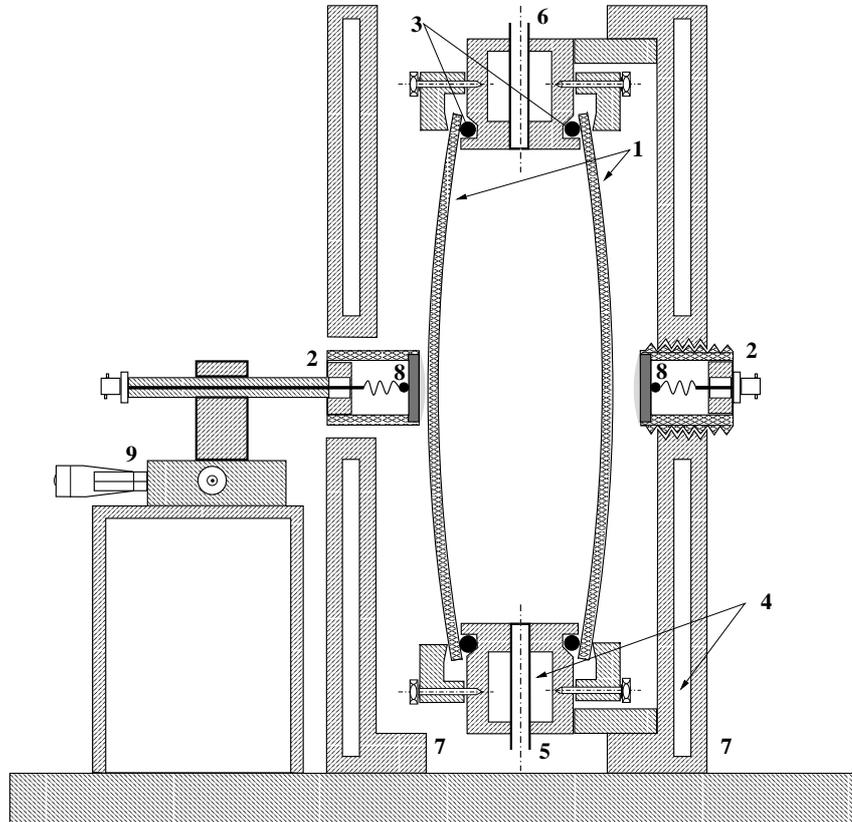


**Abbildung 3.13:** Abweichung des Reflektor-Resonators einer 1.0 molaren wässrigen Fructose-Lösung bei  $25^\circ\text{C}$

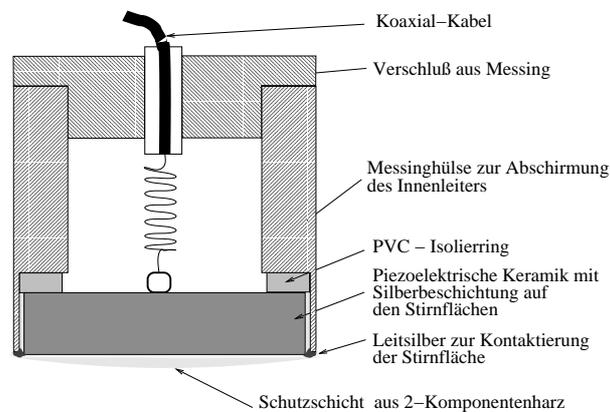
weitere Testmessung bietet sich eine wässrige Lösung des Monosaccharids Fructose (Abb. 3.12) an, da im fraglichen Frequenzbereich die Fructose auf Grund der Sessel-Sessel-Umwandlung ( ${}^1\text{C}_4 \leftrightarrow {}^4\text{C}_1$ ) relaxiert. Im unteren Frequenzbereich  $f < 100\text{kHz}$ , ist der Anschluss der Meßdaten an die des Kugelresonators gut zu erkennen. Im oberen Messbereich  $f > 1\text{MHz}$  konnte die Marke von  $f = 2\text{MHz}$  zwar nicht erreicht werden, dennoch ist der Übergang zum hochfrequenten Resonator gelungen.

#### 3.3.4 Der Aufbau

Der prinzipielle Aufbau des Spiegelresonators ist in Abb. 3.14 dargestellt. Abb. 3.15 zeigt Details der Wandlerhalterungen.



**Abbildung 3.14:** Querschnittszeichnung des Reflektorresonators: (1) Reflektoren (2) Wandlerfassung (3) O-Ringe (4) Thermostatierkanäle (5) Befüllkanal (6) Belüftungskanal (7) Grundplatte (8) Wandler (9) Verfahrenseinheit



**Abbildung 3.15:** Querschnittszeichnung des piezoelektrischen Schallwandlers mit Fassung

### 3.4 Das Pulstransmissionsverfahren

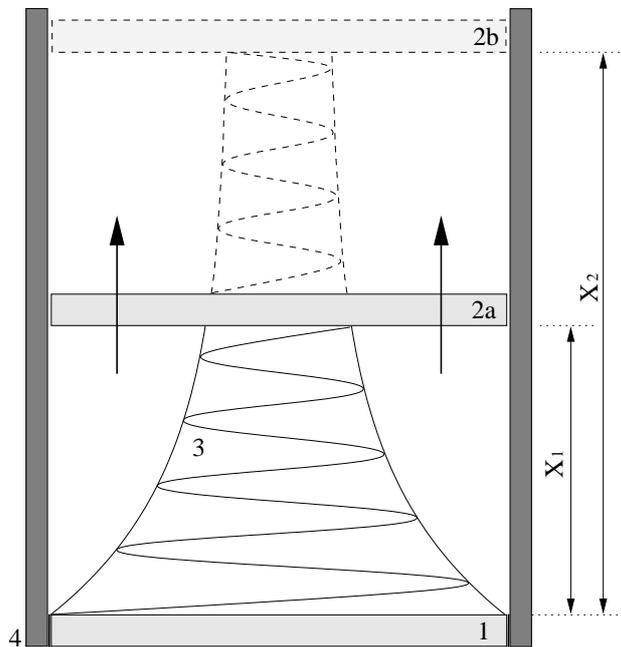
Messungen des Absorptionskoeffizienten mit Hilfe des Pulstransmissionsverfahren in Bereichen oberhalb von 3 MHz angewendet. Der Absorptionskoeffizient wird längs einer variablen Wegstrecke  $x$  direkt ausgemessen. Im Vergleich zu den Resonatorverfahren, bei dem die Frequenz bei fest vorgegebener Zellgeometrie variiert wird, wird bei diesem Verfahren die Frequenz festgehalten und die Laufstrecke der Schallwelle variiert. Somit erhält man ein exponentielles Abklingen der Schalldruckamplitude entlang der Wegstrecke.

$$\hat{p}_e(x) \sim e^{-\alpha x} \tag{3.21}$$

Wird die Amplitude im logarithmischen Maßstab auftragen, bekommt man als direkte Messgröße den Dämpfungsexponenten  $\alpha$  der Messflüssigkeit.

#### 3.4.1 Prinzip der Messung

Die Anregung der Pulstransmissionszelle erfolgt durch einen piezoelektrischen Wandler aus Quarz oder Lithiumniobat. Wie in Abb. (3.16) ist der Sendewandler (1) in der Zelle fest eingeklebt wobei hingegen der Empfangswandler (2) seinen Abstand längs zur Mittelachse des Sendewandlers variieren kann. Wird eine gepulste sinusförmige



**Abbildung 3.16: Schwingungszelle in schematischer Form dargestellt:** (1) Sendewandler ; (2a) Empfangswandler (eingefahrener Zustand) ; (2b) Empfangswandler (ausgefahrener Zustand) ; (3) exponentiell abklingende Schallwelle ; (4) Zellberandung.

HF-Spannung am Sendewandler angelegt, so erzeugt dieser eine akustische Schallwelle, die sich in der Messflüssigkeit ausbreitet. Der Empfangswandler bei  $x_1$  detektiert das abgestrahlte Signal und wandelt es in eine Wechselspannung  $U_e(x_1)$  um. Am

### 3 Die Meßmethoden der Ultraschallspektroskopie

---

Ort  $x_2$  würde der Empfangswandler die Wechselspannung  $U_e(x_2)$  erzeugen. Durch halblogarithmisches Auftragen lässt sich der Dämpfungsexponent  $\alpha$  wie folgt ermitteln.

$$\alpha = - \frac{\ln |U_E(x_1)| - \ln |U_E(x_2)|}{x_1 - x_2} \quad (3.22)$$

Die Schallwelle wird nicht kontinuierlich abgestrahlt, sondern pulsmoduliert. Dadurch lassen sich die auftretenden Mehrfachreflexionen an den Wandlern auszublenden. Weiter treten Störeffekte durch elektrisches Übersprechen auf, welches um so größer wird, je näher die Wandler zusammenrücken. Um eine Überlagerung von Schallsignal und elektromagnetischen Signal am Empfangswandler zu vermeiden, schaltet man akustische Verzögerungsleitungen aus Quarzglas vor die Wandler. Die beiden Signale können somit zeitlich voneinander getrennt werden. Die Druckamplitude  $\hat{p}_e$  am Empfangswandler lässt sich unter Beachtung der Mehrfachreflexionen wie folgt angeben.

$$\hat{p}_e(x, t) = \hat{p}_s \left| \frac{(1+r)e^{-\gamma x} e^{i\omega t}}{1 - r^2 e^{-2\gamma x}} \right| = \frac{\hat{p}_s \cdot (1+r)e^{-\alpha x}}{\sqrt{1 + r^4 e^{-4\alpha x} + 2r^2 e^{-2\alpha x} \cos(2\beta x)}} \quad (3.23)$$

mit:

- $\hat{p}_s$  : Schalldruck am Sender;
- $\hat{p}_e$  : Schalldruck am Empfänger;
- $x$  : Wandlerabstand;
- $r$  : Reflexionsfaktor;
- $\beta = 2\pi/\lambda$  : Wellenzahl;
- $\gamma = \alpha + i\beta$  : komplexe Ausbreitungskonstante;

Der Kosinus in der Übertragungsfunktion (3.23) beschreibt die sogenannte  $\lambda/2$ -Welligkeit, die durch Mehrfachreflexionen an den Wandlern hervorgerufen wird. Für schwach dämpfende Flüssigkeiten oder bei kleinen Messstrecken, erhält man eine zunehmende Welligkeit des Signals. Bei  $\alpha x > 3$ , geht der Nenner in (3.23) gegen Eins und die Welligkeit verschwindet, so dass ein rein exponentielles Abklingen der Schallwelle angenommen werden kann.

$$\hat{p}_e \sim e^{-\alpha x} \quad \text{für} \quad \alpha x > 3 \quad (3.24)$$

### 3 Die Meßmethoden der Ultraschallspektroskopie

In Abb. (3.17), ist die Übertragungsfunktion (3.23) im Vergleich zu Formel (3.24) im halblogarithmischen Maßstab aufgetragen.

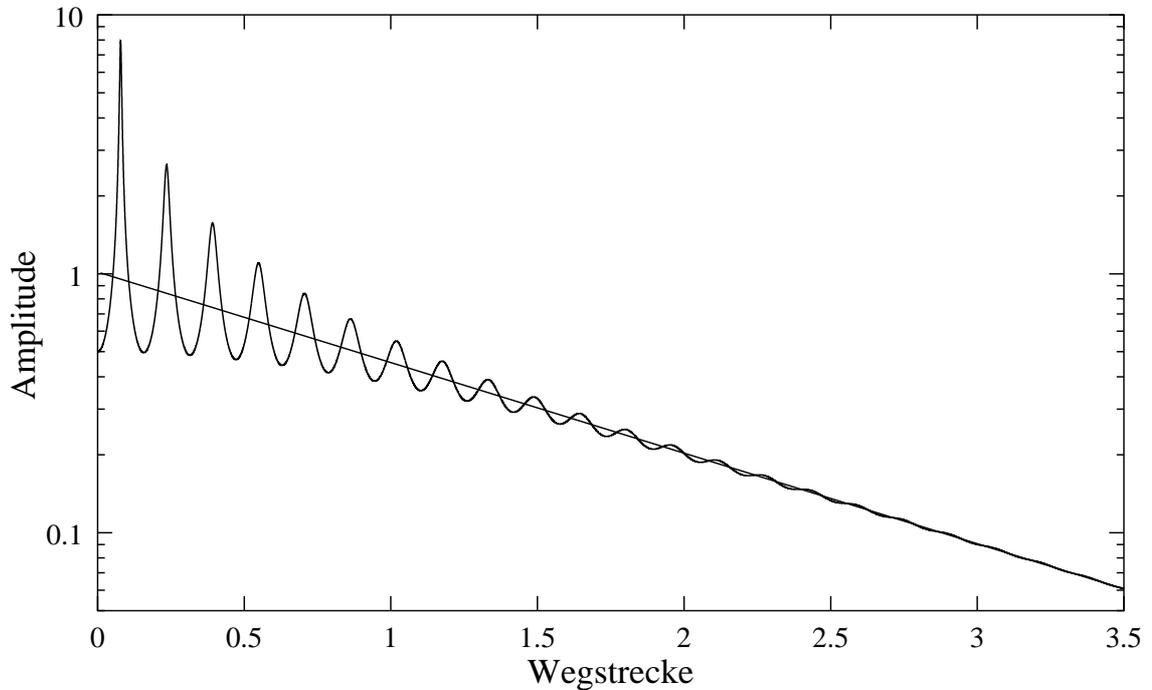


Abbildung 3.17: Vergleich von Übertragungsfunktion (3.23) und (3.24)

Der Einfluss der Kosinusfunktion für kleine  $x$  ist gut erkennbar. Für größer werdendes  $x$  hingegen, wird die Amplitude des mehrfach reflektierten Signals so stark gedämpft, dass nur noch der Anteil (3.24) übrig bleibt. Dies lässt sich jedoch in der Praxis nicht immer erfüllen, da der Startabstand nicht beliebig variiert werden kann. Daher wird das Ausgangssignal mit einem Rechteckpuls der Länge  $\tau = 2 - 10 \mu\text{s}$  moduliert, wobei für die Pulsdauer gelten muss:

$$\tau < \frac{2x_{\text{start}}}{c} \quad (3.25)$$

Hierdurch können weitgehend die Mehrfachreflexionen ausgeblendet werden und das elektrische Übersprechen kann vom Nutzsinal zeitlich getrennt werden. Durch gezieltes Triggern des A/D-Wandlers, können die beiden Signale am Empfänger getrennt werden. Der Rechteckpuls muß synchron mit dem Sendesignal über die Wegstrecke geführt werden; dafür ist die genaue Kenntnis der Schallgeschwindigkeit in der Flüssigkeit erforderlich.

#### 3.4.2 Schallgeschwindigkeitsmessung

Sendewandler und Empfangswandler werden für die Schallgeschwindigkeitsmessung soweit zusammengefahren, dass  $x < \tau c/2$  bzw.  $x < 3/\alpha$  erfüllt ist. Im Bereich

von etwa 20 Wellenlängen werden die Messpunkte bei fester Frequenz aufgenommen und mittels Gl. (3.24) angepasst. Die Schallgeschwindigkeit lässt sich dann wie folgt bestimmen.

$$c = \lambda \cdot f \quad (3.26)$$

#### 3.4.3 Kennlinie des Empfangssystems

Die am Empfänger gemessene Spannung  $U_e$  ist charakterisiert durch die Kennlinie des Empfängers  $K(U_e)$  und der Schalldruckamplitude am Empfangswandler:

$$K(U_e(x)) = C \cdot \frac{|p_e|}{|p_s|} \quad (3.27)$$

Die Proportionalitätskonstante  $C$  setzt sich zusammen aus den Wandlerkopplungskonstanten und der Amplitude des HF-Spannungssignal. Der Dämpfungsexponent  $\alpha$  lässt sich mittels linearer Regression berechnen zu:

$$\alpha = \frac{1}{\Delta x} \ln(\Delta K(U_e(x))) \quad (3.28)$$

Dabei bezeichnet  $\Delta x$  die zurückgelegte Messstrecke. Die Kennlinie lässt sich durch das Cut-Off-Dämpfungsglied [39] bestimmen. Es besteht aus einer Koaxialleitung, dessen Innenleiter auf einer variablen Strecke unterbrochen ist. Der dadurch entstehende Hohlleiter wird unterhalb seiner Grenzfrequenz betrieben. Außerhalb des Nahfeldes fällt eine angelegte Wechselspannung am Eingang streng exponentiell ab, wodurch sich die Dämpfungsänderung des Gerätes berechnen lässt [66].

#### 3.4.4 Aufbau des Messplatzes

In der Abb. (3.18) ist das Blockschaltbild eines Pulstransmissions-Messplatzes dargestellt. Zur eindeutigen Unterscheidung sind die Steuerleitungen gestrichelt und die Signalleitungen durchgezogen gezeichnet. Ein vom Synthetisierender (1) erzeugtes HF-Signal und vom Pulsgenerator (3) erzeugter Rechteckpuls, werden in einem Modulator (3) gemischt. Mit 40 dB verstärkt (4), wird der erzeugte Schwingungspuls über ein Koaxialrelais (5) in den Messzweig oder über das Cut-Off-Dämpfungsglied (15) geleitet. Vor dem Messzweig ist ein variables Dämpfungsglied (6) geschaltet. Dadurch wird eine Anpassung der Amplitude von Mess- und Referenzsignal erreicht. Nach dem Durchlaufen der Messzelle (8) bzw. des Cut-Off-Dämpfungsgliedes (15) werden beide Signalwege durch ein zweites Koaxialrelais (5) wieder vereint und auf einen Überlagerungsempfänger (16-20) geleitet. Dort wird zunächst mittels eines Mischers (16) das Signal mit einer Hilfsfrequenz (17) gemischt und anschließend durch ein Zwischenfrequenzfilter (18) geleitet. Das ZF-Signal wird demoduliert (19), verstärkt (20) und zur Kontrolle auf einem Oszillographen (23) dargestellt. Gleichzeitig wird das Signal einer Sample&Hold Schaltung zugeführt und über eine A/D-Wandlerkarte (21) in den Computer (24) eingelesen, der die gemessenen Spannungswerte bearbeitet und anschließend auf einem Bildschirm darstellt.

### 3 Die Meßmethoden der Ultraschallspektroskopie

---

Desweiteren wird die Triggerung des Oszillographen und der Sample&Hold Schaltung mittels Computer (24) über den Pulsgenerator (22) realisiert. Außerdem werden vom Computer der Pulsgenerator (3), der die zu modulierenden Pulse erzeugt, die Schrittmotoren (11) über eine Motorsteuereinheit (12) und die Relais über eine Treiberkarte (25) gesteuert. Mit einem Heidenhain-Längentaster (13) wird die Abstandsänderung in der Messzelle optisch erfasst und vom Computer ausgelesen. Die Temperatur der Messflüssigkeit wird mit einem Digitalthermometer PT 100 (14) während der Messphase ständig kontrolliert.

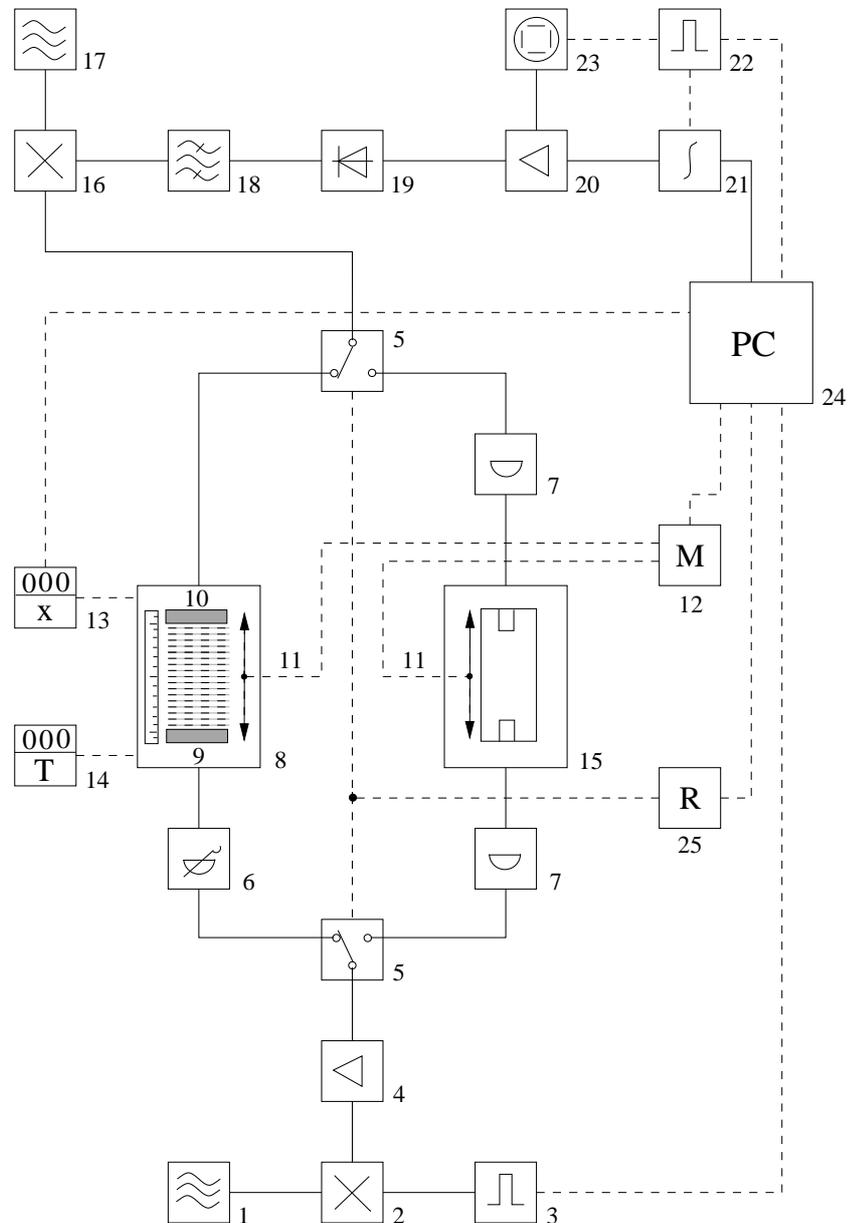
#### 3.4.5 Daten der Pulstransmissionszellen

In Tabelle (3.2) sind die Daten der Pulstransmissionszellen aufgeführt. Die technischen Querschnittszeichnungen der tieffrequenten Pulszelle der tieffrequenten Hyperschallzelle und der PZT-Zelle sind in den Abbildungen (3.19), (3.20) und (3.21) dargestellt. Für die Details der Zellen, sei auf [23] [67] [68] [69] verwiesen.

Zelle	1-MHz-Pulszelle	6-MHz-Pulszelle	10-MHz-Pulszelle	Hyperschall-Zelle	PZT-Zelle
Wandler	Quarz	Quarz	LiNbO <sub>3</sub>	LiNbO <sub>3</sub>	ZnO
Verzögerungsl.	nein	ja	ja	ja <sup>a</sup>	ja
$r_q$ [mm]	20	7,5 <sup>b</sup>	6	1.5	3.5 <sup>b</sup>
$f_q$ [MHz]	1.05	6	10.8	breitbandig	≈ 1300
$f_n$	$(2n + 1)f_q$	$(2n + 1)f_q$	$(2n + 1)f_q$	0.5–2.0 GHz	1.1–2.6, 3.7–4.6 GHz
$f_{max}$ [MHz]	63	174	530	2000	4600
$\tau$ [ $\mu$ s]	5–10	3–6	2–4	1.5	1.5
Taster	optisch, MT60	optisch, LS103	optisch, MT25	optisch, MT10	induktiv, LVDT
Tasterposition	axial	20 cm <sup>c</sup>	axial	7 cm <sup>c</sup>	axial
$x_{min}$ [nm]	125	125	125	0.5	8
$x_{max}$ [mm]	40	25	25	1	0.04
$V$ [ml]	≈ 130	≈ 25	≈ 10	≈ 3	≈ 0.5

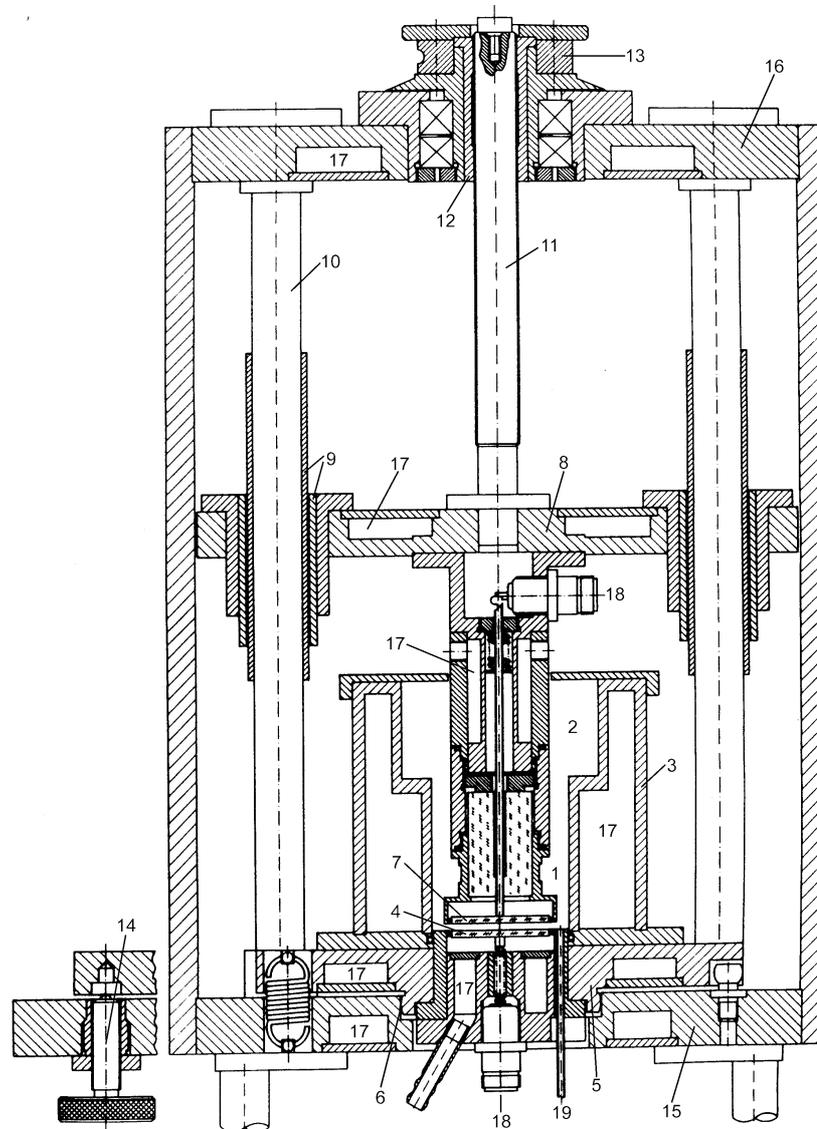
**Tabelle 3.2: Die Schwingungspulstransmissionsmesszellen:**  $r_q$ : Radius und  $f_q$ : Grundresonanzfrequenz der Kristallwandler;  $f_n$ : mögliche Messfrequenzen und  $f_{max}$ : maximale Messfrequenz;  $\tau$ : Pulslänge;  $x_{min}$ : minimale und  $x_{max}$ : maximale Abstandsänderung zwischen den Wandlern;  $V$ : Flüssigkeitsvolumen der Messzelle;  $a$ : Stabförmige Wandler wirken als Verzögerungsleitung;  $b$ : Radius der Verzögerungsleitung;  $c$ : seitliche Verschiebung aus der Achse.

### 3 Die Meßmethoden der Ultraschallspektroskopie



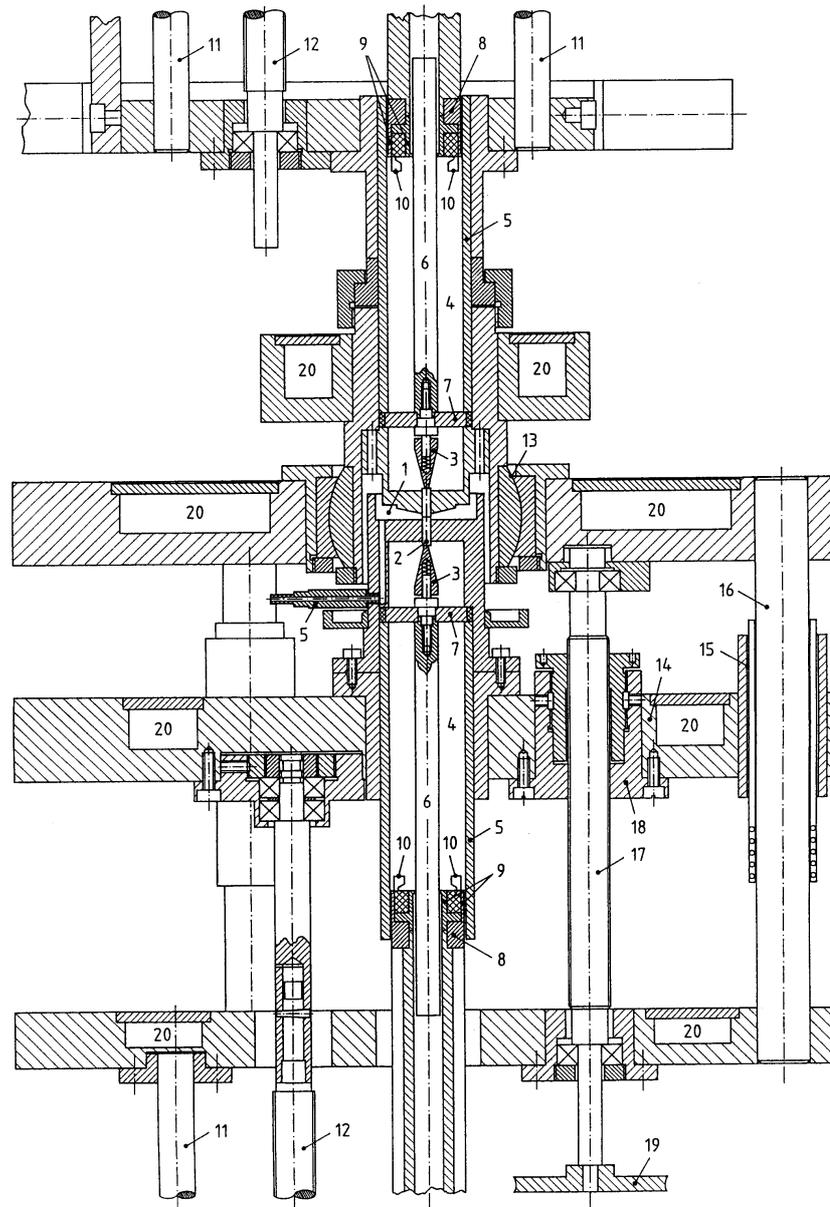
**Abbildung 3.18: Blockschaltbild des Pulstransmissions-Messplatzes:** (1) Synthetisierer; (2) Mischer; (3) Pulsgenerator; (4) Verstärker; (5) Koaxialrelais; (6) variables Dämpfungsglied; (7) Dämpfungsglied; (8) Messzelle; (9) Sendewandler; (10) Empfangswandler; (11) Schrittmotor; (12) Schrittmotorsteuerung; (13) optischer Längentaster (Heidenhain); (14) PT-100 Digitalthermometer; (15) Cut-Off-Dämpfungsglied; (16-20) Überlagerungsempfänger aus (16) Mischer, (17) Oszillator, (18) Filter, (19) Demodulator (20) Verstärker; (21) Sample-and-Hold und A/D-Wandler; (22) Pulsgenerator; (23) Oszillograph; (24) Computer; (25) Relaisstreiberkarte. (durchgezogene Linie: Signalleitung, gestrichelte Linie: Steuerleitung)

#### 3.4.6 Die Messzellen



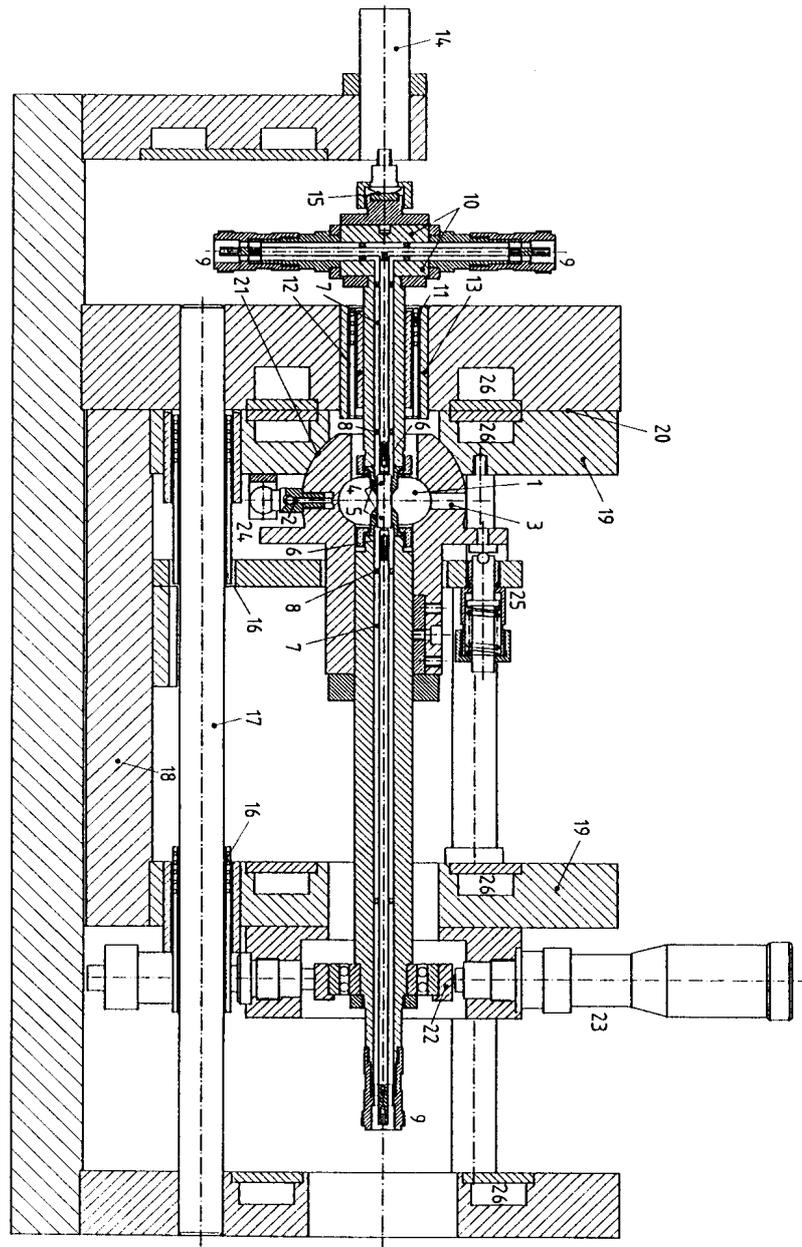
**Abbildung 3.19: Querschnitt der 1-MHz-Pulstransmissionszelle** (1) Messvolumen mit Vorratsbereich (2); (3) Thermostatiermantel; (4) Sendewandler; (5) kippbare Montageplatte; (6) Kugelgelenk; (7) Empfangswandler; (8) verschiebbare Montageplatte; (9) Kugelführung; (10) Führungsstange; (11) Spindel; (12) Mutter; (13) Riemenscheibe für den Antrieb von (11); (14) Schrauben zur Paralleljustierung; (15) Grundplatte; (16) Deckenplatte; (17) Thermostatierkanäle; (18) N-Norm-Anschlüsse; (19) Ablaufkanüle.

### 3 Die Meßmethoden der Ultraschallspektroskopie



**Abbildung 3.20: Querschnitt des zentralen Bereichs der tieffrequenten Hyperschallzelle** (1) Messkammer; (2)  $\text{LiNbO}_3$ -Stäbe als Schallwandler; (3) federndes Innenleiterende zum Andruck an die Schallwandler; (4) Koaxialresonatoren bestehend aus (5) Resonatoraußenleiter und (6) Resonatorinnenleiter; (7) stützende Plasticscheibe; (8) Kurzschluss; (9) elastische leitende Lamellen; (10) Induktionsschleife zur Ein- bzw. Auskopplung des HF-Signals in den Koaxialresonator; (11) Kugelführungen und (12) Spindel zur Verstimmung der Koaxialresonatoren; (13) Kugelgelenk zur Paralleljustierung der Wandler; (14) Schlitten zur Variation der Zelllänge; (15) Kugelführung und (16) Führungsstange; (17) Spindel zur Abstandsänderung der Wandler; (18) Mutter; (19) Antrieb der Spindel zur Verstimmung der Koaxialresonatoren; (20) Thermostatierkanäle.

### 3 Die Meßmethoden der Ultraschallspektroskopie



**Abbildung 3.21: Querschnitt der hochfrequenten PZT-Hyperschallzelle** (1) Messkammer; (2) Flüssigkeitseinlass; (3) Überlauföffnung; (4) Verzögerungsleitungen (Saphir mit ZnO-Wandlerschicht); (5) Fassungen der Saphirstäbe aus V2A-Stahl; (6) Kontaktierung durch eine federnde Messinghülse; (7) Koaxialleitung; (8) Innenleiterstütze; (9) N-Norm-Anschlüsse; (10) T-Verzweigung mit Kurzschluss-Stichleitung für Impedanzanpassung; (11-13) Kugelführung; (14) Piezotranslator; (15) Verbindungseinheit; (16) Kugelführung; (17) Führungssäule; (18) Grundplatte; (19) Montageplatte; (20) Referenzfläche; (21) Kugelgelenk; (22) Kugelkäfig; (23) Differential-schrauben; (24) Kugelzapfen; (25) Federn; (26) Thermostatierkanäle.

#### 3.4.7 Fehler des Pulstransmissionsverfahren

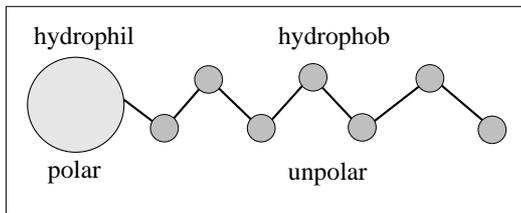
Die relativen Fehler der Pulstransmissionszellen sind in Tabelle (3.3) angegeben. Sie setzen sich aus Erfahrungswerten zusammen und sind aus einer Vielzahl von Einzelmessungen zusammengestellt worden [51] [70].

Zelle	Frequenzintervall $f$ [MHz]	Absorption $\alpha/f^2$ [ $10^{-12}\text{s}^2/\text{m}$ ]	Fehler $\Delta\alpha/\alpha$
1-MHz-Pulszelle	$13 \leq f \leq 60$	$(\alpha/f^2) \leq 0.1$	3.0%
	$3 \leq f \leq 60$	$0.1 \leq (\alpha/f^2) \leq 1000$	2.0%
10-MHz-Pulszelle	$30 \leq f \leq 50$		2.0%
	$50 \leq f \leq 400$		1.0%
	$400 \leq f \leq 480$		1.5%
Hyperschallzelle	$520 \leq f \leq 2000$		1.0%
PZT-Zelle	$1100 \leq f \leq 4600$		3.0%

**Tabelle 3.3:** Relativer Gesamtfehler der Pulstransmissionszellen.

# 4 Mizellen

## 4.1 Eigenschaften niedermolekularer Tenside



Wird ein Tensid (lat. tensio=Spannung) in wässriger Umgebung gelöst, so ist es in der Lage, auf Grund seiner grenzflächenaktiven Eigenschaft, dessen Oberflächenspannung herabzusetzen. Aufgrund der historischen Entwicklung und je nach Betrachtungsart, sind weitere Bezeichnungen für

diese Substanzklasse, wie Detergentien, amphiphile Moleküle, Netzmittel, Seifen oder surfactants (surface active agents), in der Literatur zu finden. Der molekulare Aufbau amphiphiler Moleküle, wie in der nebenstehenden Abbildung schematisch dargestellt, besteht aus einer polaren hydrophilen Kopfgruppe verknüpft mit einer relativ langen unpolaren Kohlenwasserstoffkette aus etwa 4 bis 18  $\text{CH}_2$ -Gruppen. Die Einteilung der Tenside (siehe Abb. 4.1) erfolgt nach der Ladung der hydrophilen Kopfgruppe in nichtionische (ungeladene Kopfgruppe) und ionische Tenside (geladene

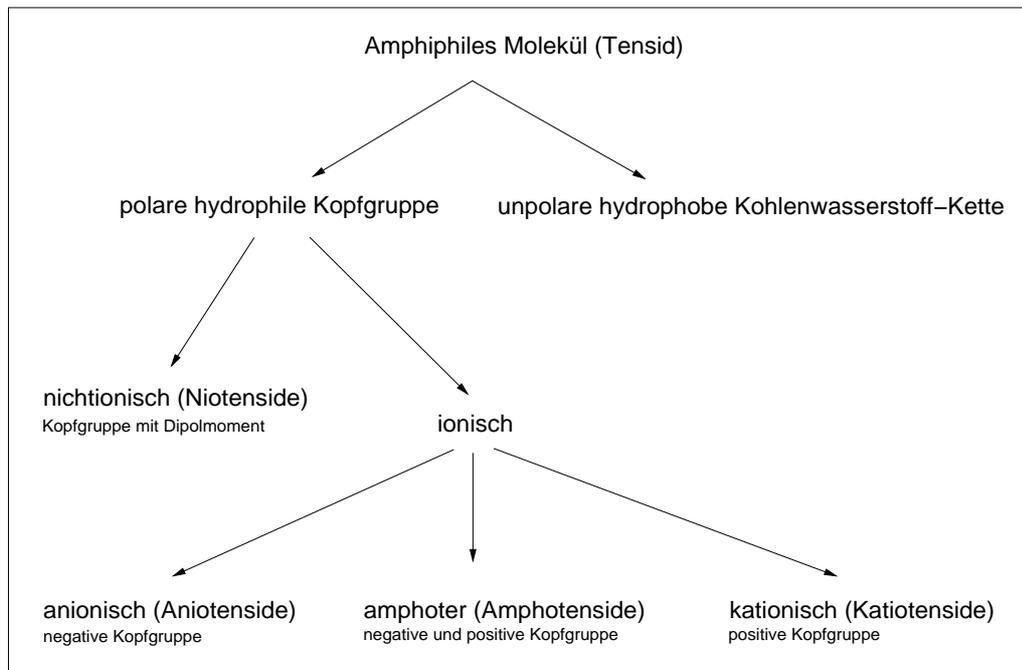


Abbildung 4.1: Einteilung der Tenside nach Art ihrer Kopfgruppenladung

ne Kopfgruppe) die ihrerseits eingeteilt werden in anionische Tenside (Aniotenside)

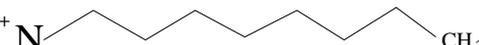
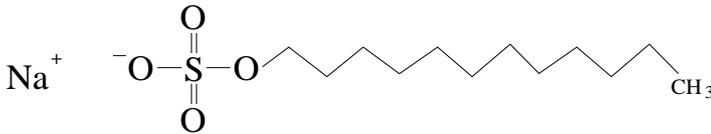
## 4 Mizellen

---

mit negativer Kopfgruppenladung, in kationische Tenside (Kationtenside) mit positiver Kopfgruppenladung und so genannte amphotere Tenside (Amphotenside), die sowohl eine positive als auch negative Ladung an der Kopfgruppe besitzen. Dies kennzeichnet ihre besondere Eigenschaft, in polaren als auch in unpolaren Umgebungen bis zu einem gewissen Grad in Lösung zu gehen. Betrachtet man ein polares Lösungsmittel (z.B. Wasser), so werden die hydrophilen Kopfgruppen auf Grund lokaler Dipolmomente bei nichtionischen Tensiden oder wegen ihrer Ladungen bei ionischen Tensiden in das dreidimensionale Wasserstoffbrückennetzwerk des Wassers eingebettet (hydratisiert). Bei letzteren sind die dissoziierten Gegenionen im umgebenden Lösungsmittel verteilt.

Die Kohlenwasserstoffketten der Tenside können auf Grund ihrer unpolaren Eigenschaft (z.B. fehlende Elektronenpaare oder keine lokalen Dipolmomente) nicht mit dem polaren Lösungsmittel wechselwirken. Somit bildet das Wasser käfigartige Strukturen um die hydrophoben  $\text{CH}_2$ -Ketten, damit so wenig wie möglich Wasserstoffbrückenbindungen aufgebrochen werden. Die damit verbundene Ordnung hat eine Erniedrigung der Entropie des Systems zur Folge [60] [10].

In folgender Abb. (4.2) sind die, in dieser Arbeit untersuchten Tenside in ihren Strukturformeln dargestellt. Pentylammoniumchlorid (PAC) und Octylammoniumchlorid (OAC) besitzen eine positive Kopfgruppenladung (kationisch), Natriumdodecylsulfat (SDS) eine negative Kopfgruppenladung (anionisch). In wässriger Lösung sind die Gegenionen vollständig im Lösungsmittel hydratisiert.

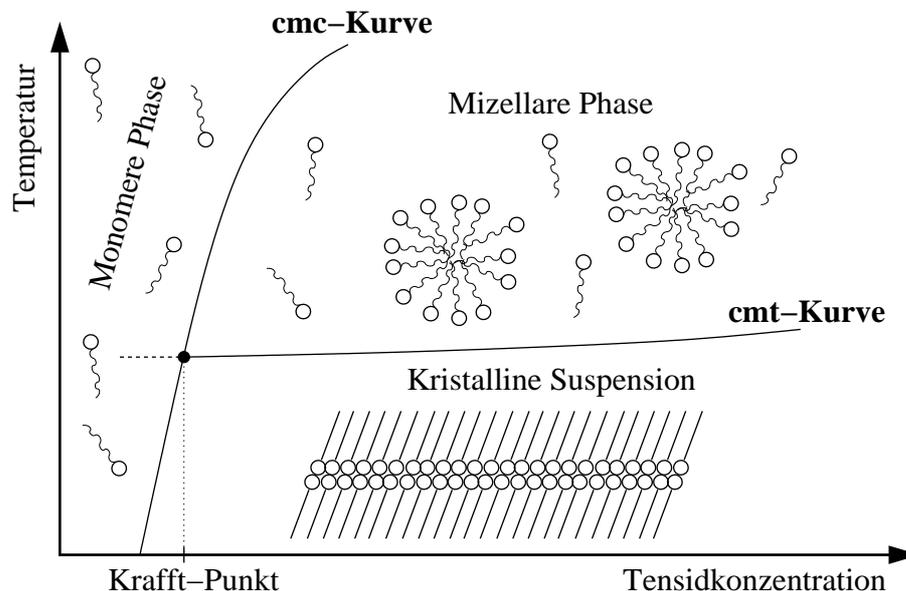
$\text{Cl}^-$ $^+\text{N}$ 	<b>PAC</b>
$\text{Cl}^-$ $^+\text{N}$ 	<b>OAC</b>
$\text{Na}^+$ $^-$ 	<b>SDS</b>

**Abbildung 4.2:** Darstellung der Strukturformeln der untersuchten ionischen Tenside: Pentylammoniumchlorid, Octylammoniumchlorid und Natriumdodecylsulfat.

## 4.2 Bildung von Mizellen in wässriger Umgebung

### 4.2.1 Der Krafft-Punkt

Mizellen können als thermodynamisch stabile kolloidale Aggregate aufgefasst werden, die sich mehr oder weniger spontan ohne Energieaufwand aus Tensidmolekülen (Monomeren) in Gegenwart eines Lösungsmittels aufbauen. Die Tendenz zur Selbstaggregation findet im Bereich der sogenannten kritischen Mizellkonzentration oder auch Mizellbildungskonzentration ( $cmc$ ) und oberhalb der Mizellbildungstemperatur ( $cmt$ ) statt. Die für Tenside charakteristischen Kurvenverläufe von  $cmc$  und  $cmt$  besitzen einen gemeinsamen Schnittpunkt (Abb. 4.3), der als *Krafft-Punkt* bezeichnet wird [3]. Unterhalb der Mizellbildungstemperatur ( $cmt$ ) geht die Tensidlösung in eine trüb erscheinende kristalline Suspension über. Die Mizellbildung ist somit nicht mehr möglich.



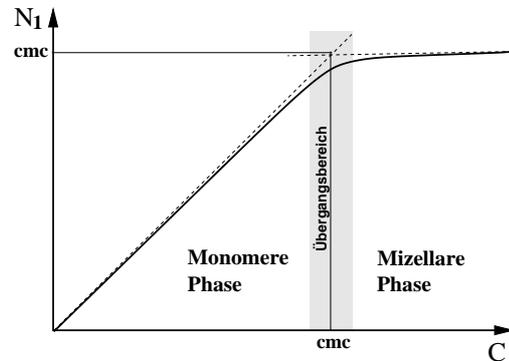
**Abbildung 4.3:** Verläufe der kritischen Mizellkonzentration ( $cmc$ ) und Mizellbildungstemperatur ( $cmt$ ) in Abhängigkeit von Konzentration und Temperatur

### 4.2.2 Die kritische Mizellkonzentration

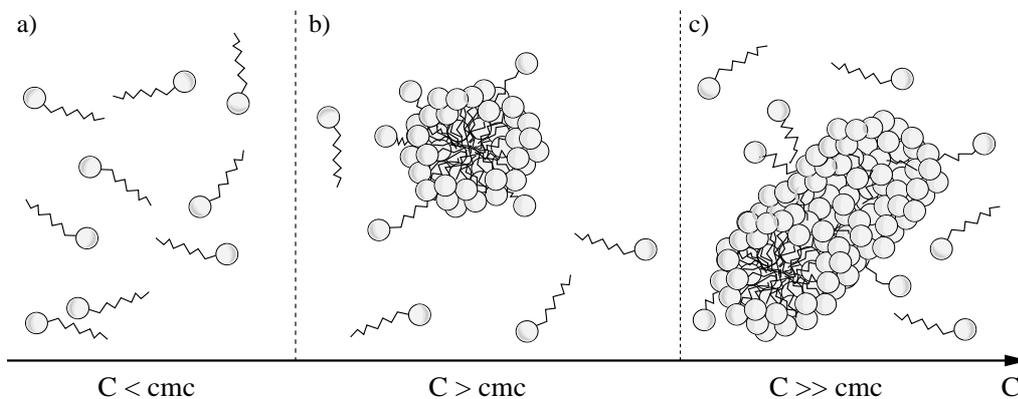
Die Aggregation von gelösten Tensidmonomeren in polarer Umgebung zu Mizellen, derart, dass die hydrophoben Alkyl-Ketten ins innere der Mizelle weisen und durch die hydrophilen Kopfgruppen nach außen abgeschirmt werden, führt zu einer Herabsetzung der Grenzfläche (Kontaktfläche) zwischen dem polaren Lösungsmittel und den unpolaren Alkyl-Ketten. Die Folge ist eine Verringerung der Oberflächenenergie pro Tensidmolekül und die Verminderung der Ordnung der zuvor verfestigten Wasserstruktur an den hydrophoben  $\text{CH}_2$ -Ketten. Das führt zu einer drastischen Erhöhung der Entropie. Im Gegenzuge wird dieser konzentrationsunabhängige Effekt

## 4 Mizellen

behindert durch die höhere Ordnung der Tensidmonomere in der Mizelle, was einen Entropieverlust in dem System bewirkt. Bei geringen Tensidkonzentrationen ist die Abnahme des entropischen Terms durch die Mizellbildung gegenüber dem Entropiegewinn durch Abstreifen der Hydrathülle an den Alkyl-Ketten so dominant, dass eine Mizellbildung nicht stattfindet. In dieser sogenannten monomeren Phase (siehe nebenstehende Abbildung und (Abb. 4.3) ist die Gesamtkonzentration identisch mit der Monomerkonzentration. Wird die Konzentration in der Lösung schrittweise bis zur kritischen



Mizellkonzentration erhöht, überwiegen allmählich die zur Assoziation treibenden Effekte und es kommt zunächst kurz vor der  $cmc$  zur Ausbildung unvollständiger Mizellaggregate, die beim Erreichen der  $cmc$  sphärische Mizellen ausbilden. Die Geschwindigkeitskonstante  $a_i^+$  der Aufbaureaktion wird im Übergangsbereich sehr schnell klein, so dass die Größenverteilung der Mizellen, auf Grund geometrischer Effekte, bei einer bestimmten mittleren Aggregationszahl  $\bar{m}$  ein ausgeprägtes Maximum besitzt. Im Fall ionischer Tenside spielen die geladenen Kopfgruppen bei der Mizellgrößenverteilung eine zusätzliche Rolle. Wird die Tensideinwaage oberhalb der



**Abbildung 4.4:** Schematische Darstellung der Aggregationsformen bei steigender Tensidkonzentration in Anwesenheit eines polaren Lösungsmittels (z.B. Wasser). **a)** Unterhalb der  $cmc$  findet keine Selbstaggregation der Monomere statt. **b)** Ab der  $cmc$  beginnt die mizellare Phase bis zur vollständig ausgebildeten kugelförmigen Mizelle. **c)** Nimmt die Tensidkonzentration weiter zu, beginnt ein Formwechsel der Mizelle in eine zylindrische Form.

$cmc$  weiter erhöht, vergrößert dies zunächst nicht die Aggregationszahl  $\bar{m}$  der Mizellen, sondern vielmehr ihre Zahl  $\bar{Z}$ . Der Verlauf der Monomerkonzentration  $N_1$  oberhalb der  $cmc$  für nicht ionische Tenside zeigt eine sehr schwache Abhängigkeit, dass in erster Näherung  $N_1 = cmc$  für  $C > cmc$  gilt. Ionische Tenside hingegen besitzen zum Teil eine starke Abhängigkeit der Monomerkonzentration  $N_1$  oberhalb der  $cmc$  (siehe Kap. 4.3.4). Nimmt die Tensidkonzentration weiter zu, beobachtet man bei vielen Systemen einen Formwechsel (Abb. 4.4 c) von der annähernd sphärischen

Mizelle in die größeren anisometrischen zylinderförmigen Assoziat. Die Konzentration dieses Übergangs wird als *zweite cmc* bezeichnet.

### 4.2.3 Experimentelle Nachweismethoden der *cmc*

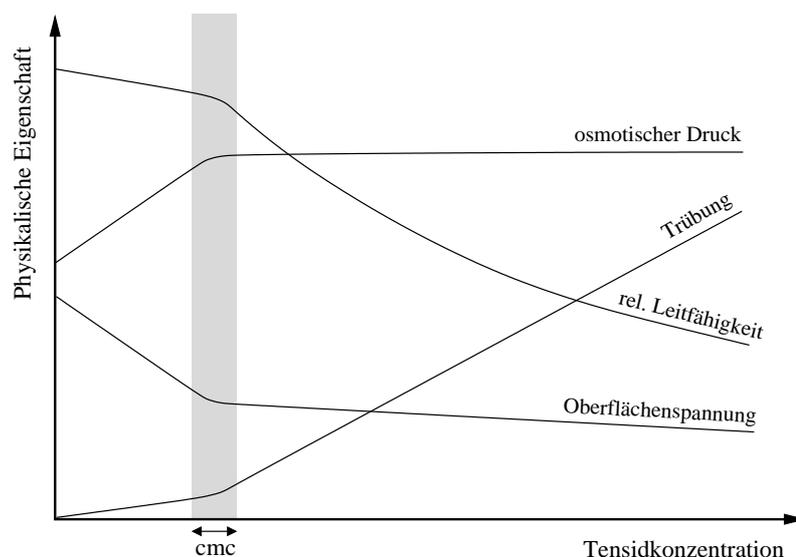
Die Tatsache, dass beim Übergang aus der monomeren Phase in die mizellare Phase die vorherrschenden physikalischen Eigenschaften der Tensidlösungen geändert werden, spiegelt die vielfältigen experimentellen Nachweismethoden der kritischen Mizellkonzentration wider.

Für ionische Tensidsysteme ist die Messung der elektrischen Leitfähigkeit ein geeignetes Mittel. Die zunächst hohe Ionenbeweglichkeit in der monomeren Phase ( $C < cmc$ ) wird beim Eintritt in die mizellare Phase ( $C \geq cmc$ ) stark vermindert. Dies macht sich durch einen plötzlichen Abfall der Leitfähigkeit an der *cmc* bemerkbar (siehe Abb. 4.5). Ein sehr häufig eingesetztes Verfahren, besonders für nichtionische Tenside, ist die Messung der Oberflächenspannung. Unterhalb der *cmc* nimmt die Oberflächenspannung mit steigender Konzentration bis zur *cmc* ab, darüber stellt sich ein nahezu konstanter Wert ein (Abb. 4.5).

Vergleicht man die *cmc*-Werte einer homologen Reihe von Tensiden (z.B. n-Alkylammoniumchlorid), zeigt sich eine signifikante Abhängigkeit der *cmc* von der Alkylkettenlänge. Empirisch lässt sich der Zusammenhang wie folgt darstellen:

$$\log cmc = A - B \cdot n_{CH_2} \quad (4.1)$$

Dabei bezeichnet *cmc* die kritische Mizellkonzentration,  $n_{CH_2}$  die Zahl der  $CH_2$ -Gruppen zuzüglich der letzten Methylgruppe  $CH_3$ . A und B sind stoffspezifische Konstanten des jeweiligen Tensidtyp.

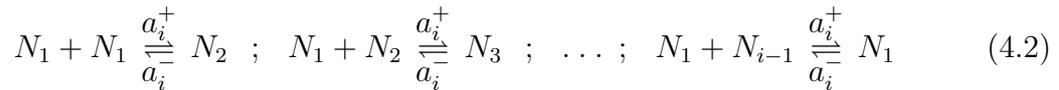


**Abbildung 4.5:** Änderung einiger physikalischer Eigenschaften mit der Tensidkonzentration in schematischer Darstellung. Der Übergang zur mizellaren Phase vollzieht sich in einem engen Konzentrationsbereich an der *cmc* (kritische Mizellkonzentration).

## 4.3 Kinetik der Mizellbildung

### 4.3.1 Das Anianssonsche Modell

Das von Aniansson und Wall [4] [6] [7] entwickelte theoretische Modell stellt die Grundlage zur Beschreibung der Mizellbildungs/-zerfalls-Kinetik dar. Dort wird angenommen, dass sich der Aufbau und Zerfall von Mizellen in polarer Umgebung durch Vorgabe eines vollständigen Satzes an kinetischen Reaktionsgleichungen als chemische Reaktion vollzieht.



mit:

- $N_i$  : Aggregat aus  $i$  Monomeren
- $a_i^f$  : Hinreaktionsgeschwindigkeitskonstante
- $a_i^b$  : Rückreaktionsgeschwindigkeitskonstante

Dabei wird vorausgesetzt, dass die Aggregate  $N_i$  ausschließlich durch thermische Stöße mit Monomeren  $N_1$  schrittweise gebildet werden und Reaktionen zwischen den Aggregaten  $N_j + N_k \rightleftharpoons N_{j+k}$ , ( $j, k > 1$ ) vernachlässigt werden können.

Da die einzelnen Konzentrationsbeiträge der Aggregate  $N_i$  vom Monomer  $N_1$  bis hin zur ausgebildeten Mizelle  $N_m$  nicht fassbar sind, wird die Aggregationsverteilung in drei signifikante Bereiche eingeteilt: Die monomere Phase, einen sich weit erstreckenden Übergangsbereich der Oligomere und anschließend ein relativ schmaler mizellarer Bereich um eine mittlere Aggregationszahl  $\bar{m}$  der Mizellen. Ausgehend von der Massenbilanz, lässt sich dies in einfacher Form darstellen:

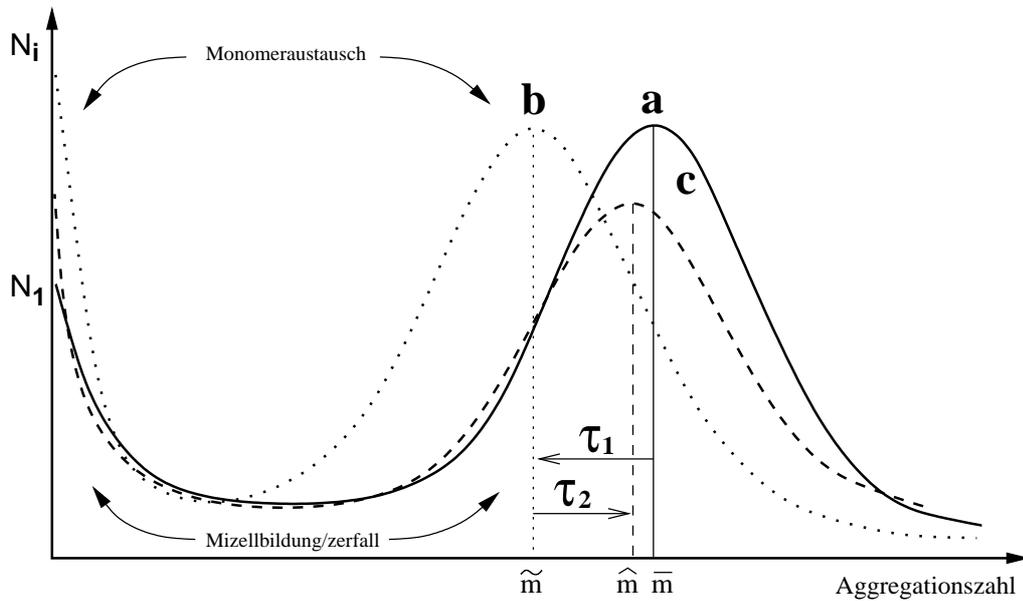
$$N = \sum_1 N_i = N_1 + \sum_2^{k-1} jN_j + \sum_k iN_i \quad (4.3)$$

- $N$  : Einwaagekonzentration der Lösung
- $N_1$  : Monomere
- $N_j$  : Aggregate im Übergangsbereich
- $N_i$  : Aggregate im Mizellbereich
- $i, j, k$  : Ganze Zahlen

Die Erfahrung, dass sich die physikalischen Eigenschaften in vielen Tensidlösungen an der *cmc* drastisch ändern, ist ein Hinweis darauf, dass die Konzentration der Oligomere im Übergangsbereich sehr viel geringer ist als der der Monomere und Mizellen. Dabei ist allerdings zu bedenken, dass die Oligomerkonzentration bei kurzkettigen Tensiden merklich sein kann [24], hingegen bei langkettigen Tensiden vernachlässigbar klein wird.

## 4 Mizellen

Da die Aggregationszahlverteilung der Mizellen abhängig von den äußeren Parametern wie Druck  $p$  und Temperatur  $T$  ist, lässt sich durch eine Druckänderung die Gleichgewichtslage des Systems ändern. Dabei konnten Aniansson und Wall zeigen, dass die Relaxation in die Gleichgewichtslage durch einen schnellen Prozess mit der Relaxationszeit  $\tau_1$  und einem langsamen mit der Relaxationszeit  $\tau_2$  abläuft. Dem schnellen Relaxationsprozess wird die Veränderung der Aggregationszahlverteilung der Mizellen von  $\bar{m} \xrightarrow{\tau_1} \tilde{m}$  zugeordnet (siehe Abb. 4.6) wobei die Gesamtzahl  $Z$  der Mizellen sich nicht ändert. Dieser auch als Monomeraustauschprozess bezeichnete Vorgang läuft solange ab, bis sich zwischen monomerer und mizellarer Phase ein



**Abbildung 4.6:** Schematische Darstellung der Aggregationszahlverteilung [9]. Nach Auslenkung aus der Gleichgewichtslage **a** stellt sich über den schnellen Monomeraustauschprozess mit der Zeit  $\tau_1$  bei **b** eine Zwischenform ein. Im zweiten Schritt mit der Zeit  $\tau_2$  stellt sich das Gleichgewicht bei **c** durch die Bildung neuer Mizellen ein.

neues Gleichgewicht einstellt. Parallel zum Erreichen dieser Zwischenform bei  $\tilde{m}$  verläuft der langsamere Prozess  $\tilde{m} \xrightarrow{\tau_2} \hat{m}$  mit der Bildung neuer Mizellen. Dabei kann sich sowohl die Zahl  $\bar{Z}$  als auch die Aggregationszahl  $\bar{m}$  der Mizellen ändern. Die Existenz beider Prozesse mit diskreten Einzelrelaxationszeiten  $\tau_1$  und  $\tau_2$  spiegelt die sehr geringe Konzentration der Oligomere in der Übergangsphase wider, wodurch die Bildung oder Zerfall von Mizellen (Gl. 4.2) nur schrittweise durch Anlagerung von Monomeren vollzogen werden kann. Die Relaxationszeit  $\tau_2$  des Mizellbildungs/zerfalls-prozess ist mittels Drucksprungmessung detektierbar, während die Zeit  $\tau_1$  des schnellen Monomeraustauschprozesses mit Hilfe der Ultraschallabsorptionsspektroskopie ermittelt werden kann.

### 4.3.2 Die Theorie von Teubner

In der in Kapitel (4.3.1) dargestellten, von Aniansson und Wall entwickelten, Theorie der Mizellkinetik, werden ein langsamer Mizellbildungs/zerfalls-Prozess und ein schneller Monomeraustausch-Prozess vorhergesagt. Da der schnelle Prozess mit ultraschallspektroskopischen Methoden erfasst werden kann, übertrugen Teubner und Kahlweit [11] [12] theoretisch das Anianssonsche Modell bezüglich der Amplitude und Relaxationszeit auf die Ultraschallabsorptionsspektroskopie. Dabei sind folgende Annahmen von Bedeutung:

- 1) Ein möglicher ionischer Charakter mizellarer Lösungen wird in den Rechnungen nicht berücksichtigt.
- 2) Anwendung des Massenwirkungsgesetz auf das im Gleichgewicht befindliche Reaktionsschema (4.2) ergibt:  $a_i^- N_i = a_{i-1}^+ N_1 N_{i-1}$
- 3) Jeder Reaktionsschritt besitzt das gleiche Reaktionsvolumen:  $\Delta V_i = \Delta V$
- 4) Die Monomerkonzentration  $N_1$  unterhalb der  $cmc$  wird gleich der Einwaagekonzentration  $N$  in der Lösung gesetzt; oberhalb davon nimmt sie den Wert der  $cmc$  an:  $N_1 = cmc$  für  $(N > cmc)$ .
- 5) Die Konzentration der Oligomere im Übergangsbereich trägt zur Massenbilanz nicht bei, aus Gl. (4.3) wird:  $N = \bar{N}_1 + \bar{m}\bar{Z}$
- 6) Um die mittlere Mizellgröße wird die Rückreaktionsgeschwindigkeit als konstant angenommen, so das gilt:  $a_i^- = a^-$  für  $i \approx \bar{m}$
- 7) Die Größenverteilung der Mizellen wird durch eine Gauß-Verteilung angenähert:

$$\bar{N}_i = \bar{N}_m \cdot \exp\left(-\frac{(i - \bar{m})^2}{2\sigma^2}\right) \quad ; \quad \bar{N}_m = \bar{N}_i(i = \bar{m})$$

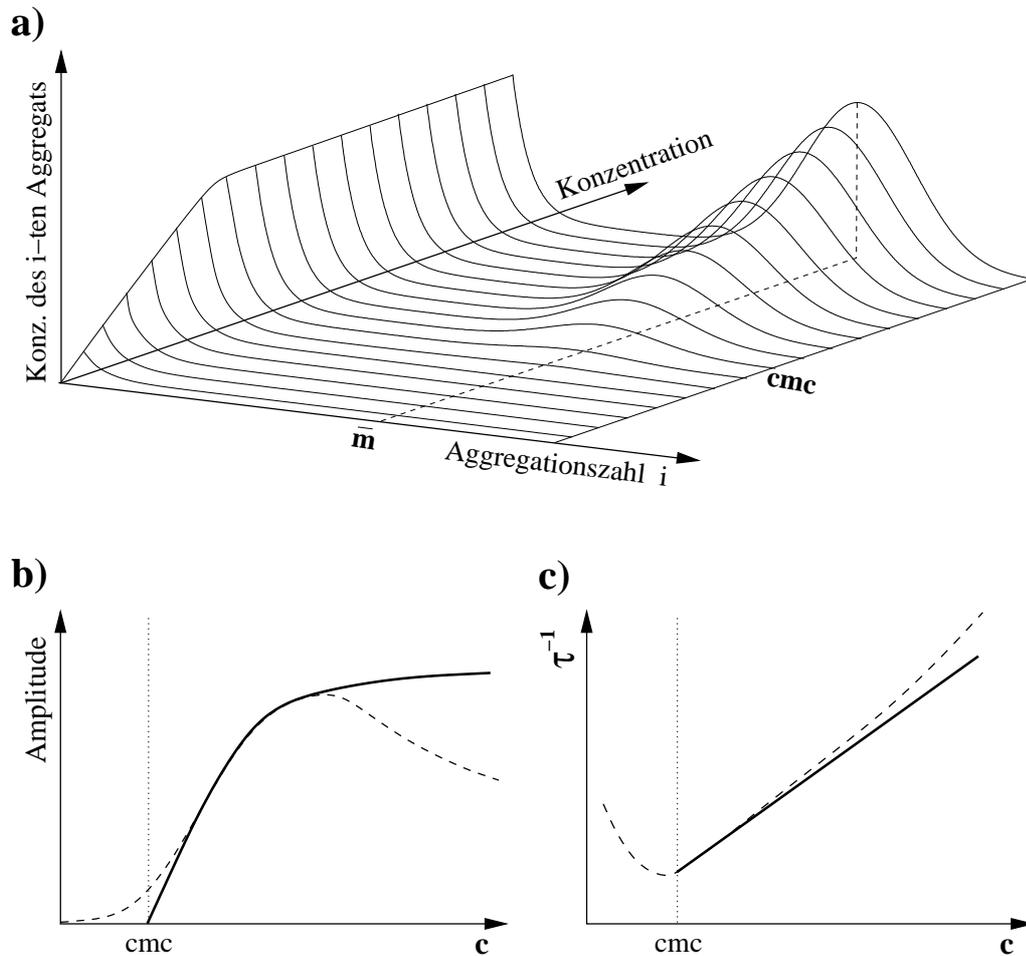
- 8) Annahme 4) und 5) legen nahe, die  $cmc$  als Koordinatenursprung zu wählen und das Verhältnis  $X$  der Monomere in den Mizellen zu den freien Monomeren als reduzierte Konzentration einzuführen:  $X = (N - \bar{N}_1)/\bar{N}_1 = (N - cmc)/cmc$

Das Ergebnis der Rechnung von Teubner und Kahlweit liefert eine Debye-Spektralfunktion mit diskreter Einzelrelaxationszeit  $\tau_1$  und zugehöriger Amplitude  $A$ :

$$\frac{1}{\tau_1} = a^- \left( \frac{1}{\sigma^2} + \frac{X}{\bar{m}} \right) \quad ; \quad A = \frac{\pi}{\kappa_S^\infty} \frac{(\Delta V)^2 N_1}{RT} \cdot \frac{\frac{\sigma^2}{\bar{m}} X}{1 + \frac{\sigma^2}{\bar{m}} X} \quad (4.4)$$

Die Auftragung der reziproken Relaxationszeit  $\tau_1^{-1}$  des Monomeraustauschprozesses (4.4) gegen die reduzierte Konzentration  $X$ , liefert eine Gerade (Abb. 4.7 c)) mit positiver Steigung  $a^-/\bar{m}$ , während die Amplitude  $A$  nach (4.4) an der  $cmc$  zunächst linear ansteigt und zu höheren Konzentrationen gegen den Wert  $A_{max}$  konvergiert (Abb. 4.7 b)).

$$A_{max} = \frac{\pi(\Delta V)^2 cmc}{\kappa_S^\infty RT} \quad (4.5)$$



**Abbildung 4.7:** a): Dreidimensionale Darstellung der Aggregationszahlverteilung über der Konzentration und Aggregationszahl. b) und c): Durchgezogene Verläufe nach Formel (4.4); gestrichelte Verläufe aus experimentellen Befunden.

### 4.3.3 Numerische Berechnung der Monomerkonzentration für nichtionische und ionische Systeme

Aufgrund der Annahme 4) aus Kap. (4.3.2) beginnt der Gültigkeitsbereich des Modells erst ab der kritischen Mizellkonzentration, unterhalb davon liegen keine Aussagen vor. Experimentelle Befunde aus [24] [25] [23] sowie auch aus dieser Arbeit (siehe Kap. 6.1) zeigen jedoch einen nicht verschwindenden Beitrag des Monomeraustauschprozesses unterhalb der  $cmc$ , dargestellt durch den gestrichelten Kurvenverlauf in den Abbildungen b) und c) aus (4.7). Diese Tendenz verstärkte sich bei homologen Reihen mit abnehmender Alkylkette des Tensids. In [24] konnte durch numerische Berechnung der Einzelreaktionsschritte das Verhalten nachgebildet werden, mit dem Ergebnis, dass die Vorgabe einer "scharfen"  $cmc$  im Teubnermodell für kurzkettenige Tensidlösungen an Gültigkeit verliert.

Desweiteren ergaben Messungen bei hohen Konzentrationen an ionischen Tensidlösungen in dieser Arbeit (siehe Kap. 6.1) ebenfalls Abweichungen zum Teubnermodell, dargestellt durch den gestrichelten Kurvenverlauf oberhalb der  $cmc$  in den Abbil-

## 4 Mizellen

---

dungen b) und c) aus (4.7). Die Vermutung, dass dieses Verhalten auf den ionischen Charakter der Tenside zurückzuführen ist, ist auf Grund Annahme 1) aus Kap. (4.3.2) wahrscheinlich. Um dennoch eine sinnvolle Beschreibung der gemessenen Kurvenverläufe zu erhalten, wird zunächst die Monomerkonzentration  $\bar{N}_1(N)$  über der Gesamtkonzentration  $N$  nach [13] [14] berechnet. Mit der Massenbilanz (4.3) und Annahme 5) aus (4.3.2) ergibt sich für die reduzierte Konzentration:

$$X = \frac{N - \bar{N}_1}{\bar{N}_1} = \frac{\sum_k i \bar{N}_i}{\bar{N}_1} \quad (4.6)$$

Die Größenverteilung  $\bar{N}_i$  wird durch eine Gauß -Verteilung angenähert

$$\bar{N}_i = \bar{N}_m \cdot \exp\left(-\frac{(i - \bar{m})^2}{2\sigma^2}\right) \quad ; \quad \bar{N}_m = \bar{N}_i(i = \bar{m}) \quad (4.7)$$

worin  $\sigma$  die Varianz und  $\bar{m}$  Aggregationszahl sind. Wird (4.7) in (4.6) eingesetzt, ergibt sich folgende Beziehung:

$$X = \frac{\sum_k i \bar{N}_i}{\bar{N}_1} = \frac{\sqrt{2\pi} \cdot \sigma \cdot \bar{m} \cdot \bar{N}_m}{\bar{N}_1} \quad (4.8)$$

Zur Bestimmung von  $\bar{N}_m$  wird das Massenwirkungsgesetz (Annahme 2) Kap. 4.3.2) von  $j = 2$  bis  $j = m$  multipliziert und erhält:

$$\frac{\bar{N}_m}{\bar{N}_1^m} = \prod_{j=2}^m a_m = \mathbf{a}_m \quad (4.9)$$

Eingesetzt in (4.8) ergibt für die Monomerkonzentration  $\bar{N}_1$  nichtionischer Tenside

$$\bar{N}_{1(N)} = (\sqrt{2\pi} \cdot \sigma \cdot \bar{m} \cdot \mathbf{a}_m)^{-\frac{1}{m-1}} \cdot X^{\frac{1}{m-1}} = N_\gamma \cdot X^{\frac{1}{m-1}} \quad (4.10)$$

wobei  $N_\gamma$  die Monomerkonzentration an der  $cmc$  bezeichnet. Für langkettige Tensidsysteme liegt  $\bar{m}$  in der Größenordnung von 100 (z.B. SDS mit  $\bar{m} = 64$ ), so dass in erster Näherung

$$\bar{N}_1 \approx N_\gamma \quad \text{für} \quad N > cmc \quad (4.11)$$

oberhalb der  $cmc$  gesetzt werden kann, da  $\bar{N}_1$  nur noch sehr schwach von  $X$  abhängt. Für kurzkettige Tensidsysteme verliert die Näherung (4.11) an Gültigkeit und  $\bar{N}_1$  muss aus (4.12) numerisch ermittelt werden.

$$\bar{N}_{1(N)} = N_\gamma \cdot \left( \frac{N}{\bar{N}_{1(N)}} - 1 \right)^{\frac{1}{m-1}} \quad (4.12)$$

## 4 Mizellen

---

Für die Beschreibung ionischer Tenside sind Chan et al. [15] von folgendem Massenwirkungsgesetz [17] ausgegangen

$$\frac{\bar{N}_i}{\bar{N}_{i-1} \cdot \bar{N}_1 \cdot \bar{N}_g^{(J_i - J_{i-1})}} = \frac{b_{i-1}^+}{b_i^-} = b_i \quad (4.13)$$

mit  $\bar{N}_g$  als Konzentration der Gegenionen und  $J_i$  als Zahl der undissoziierten Monomere der Aggregatklasse  $i$ . Wird (4.13) analog zu (4.9) von  $i = 2$  bis  $i = m$  multipliziert und führt man den effektiven Dissoziationsgrad  $\alpha_i := 1 - J_i/i$  ein, so ergibt sich:

$$\frac{\bar{N}_m}{\bar{N}_1^m \cdot \bar{N}_g^{m(1-\alpha_m)}} = \mathbf{b}_m \quad (4.14)$$

Die Konzentration der Gegenionen  $\bar{N}_g$  kann wie folgt dargestellt werden:

$$\bar{N}_g = N - \sum J_i \bar{N}_i + N_e = \bar{N}_1 + \sum (i - J_i) \bar{N}_i + N_e \quad (4.15)$$

$N_e$  berücksichtigt die Konzentration zugeführter niedermolekularer Salze. Setzt man  $i = m$  und bedenkt, dass  $\alpha_m \bar{m} \bar{Z} = \bar{N}_1 X$  ist:

$$\bar{N}_g = \bar{N}_1 + \alpha_m \bar{m} \bar{Z} + N_e = \bar{N}_1 (1 + \alpha_m X + \bar{N}_e / \bar{N}_1) \quad (4.16)$$

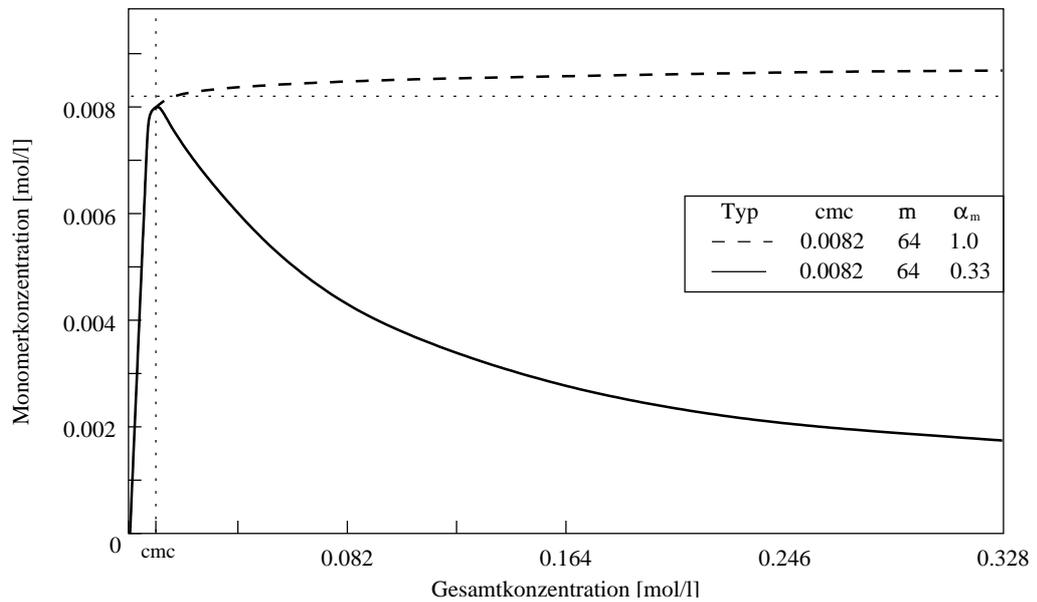
Setzt man nun  $\bar{N}_g$  aus (4.16) in (4.14) ein und setzt anschließend (4.14), umgestellt nach  $\bar{N}_m$ , in (4.8) ein, so erhält man folgende implizite Beziehung der Monomerkonzentration  $\bar{N}_1(\mathbf{N})$  über der Gesamtkonzentration  $N$  für ionische Tensidsysteme:

$$\bar{N}_1(\mathbf{N}) = N_\gamma \left( \frac{N}{\bar{N}_1(\mathbf{N})} - 1 \right)^{\frac{1}{(m-1)(2-\alpha)}} \left[ 1 + \alpha \left( \frac{N}{\bar{N}_1(\mathbf{N})} - 1 \right) + \frac{N_e}{\bar{N}_1(\mathbf{N})} \right]^{-\frac{m(1-\alpha)}{(m-1)(2-\alpha)}} \quad (4.17)$$

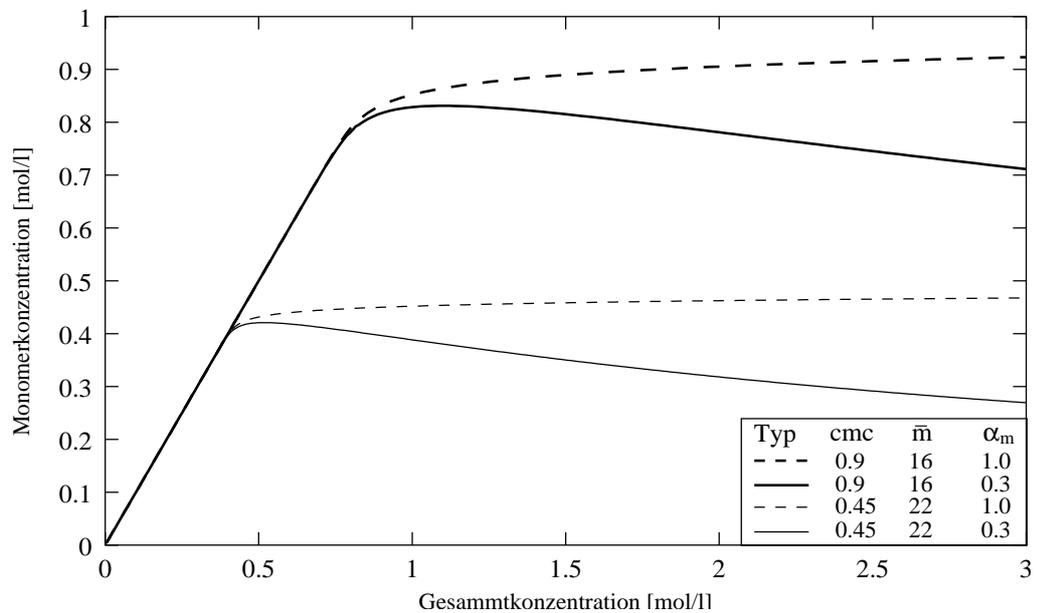
mit  $\alpha := \alpha_m$  und  $N_\gamma = (\sqrt{2\pi} \cdot \sigma \cdot \bar{m} \cdot \mathbf{b}_m)^{\frac{1}{(m-1)(2-\alpha)}}$  bezeichnet die Monomerkonzentration an der *cmc*.

Da die Monomerkonzentration  $\bar{N}_1(\mathbf{N})$  nicht in geschlossener Form darstellbar ist, wird im nächsten Schritt die Gleichung (4.17) mittels iterativen Fixpunktverfahrens [26] [27] numerisch gelöst. Die Ergebnisse einiger Kurvenverläufe sind in Abb.(4.8) bis Abb.(4.11) dargestellt.

## 4 Mizellen

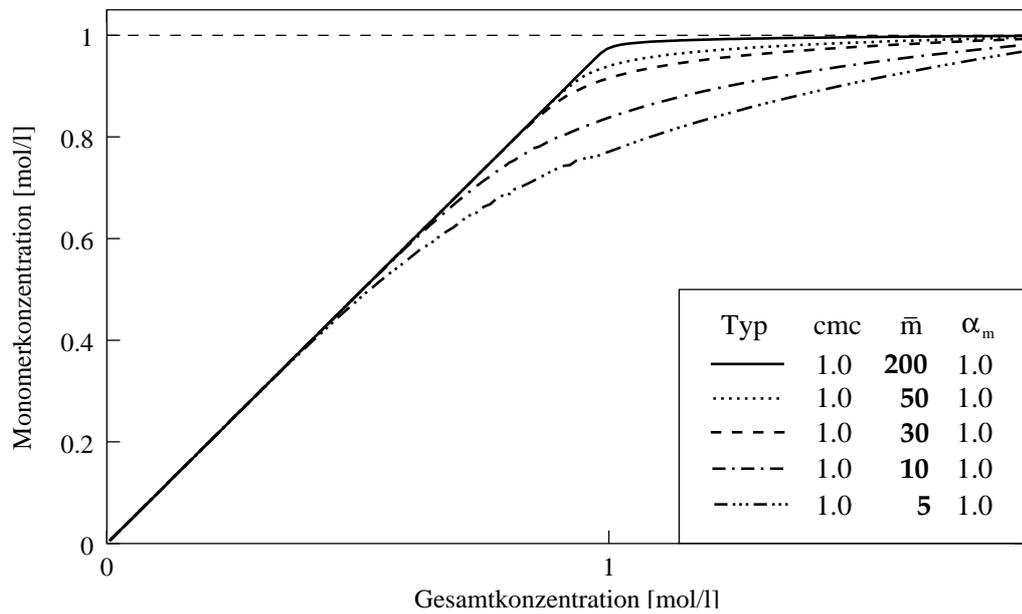


**Abbildung 4.8:** Numerisch berechneter Verlauf der Monomerkonzentration nach Gleichung (4.17) am Beispiel von SDS. Die durchgezogene Linie mit  $\alpha_m = 0.33$  nach [18] gibt den realen Verlauf wider, die gestrichelte Linie ohne ionischen Charakter.

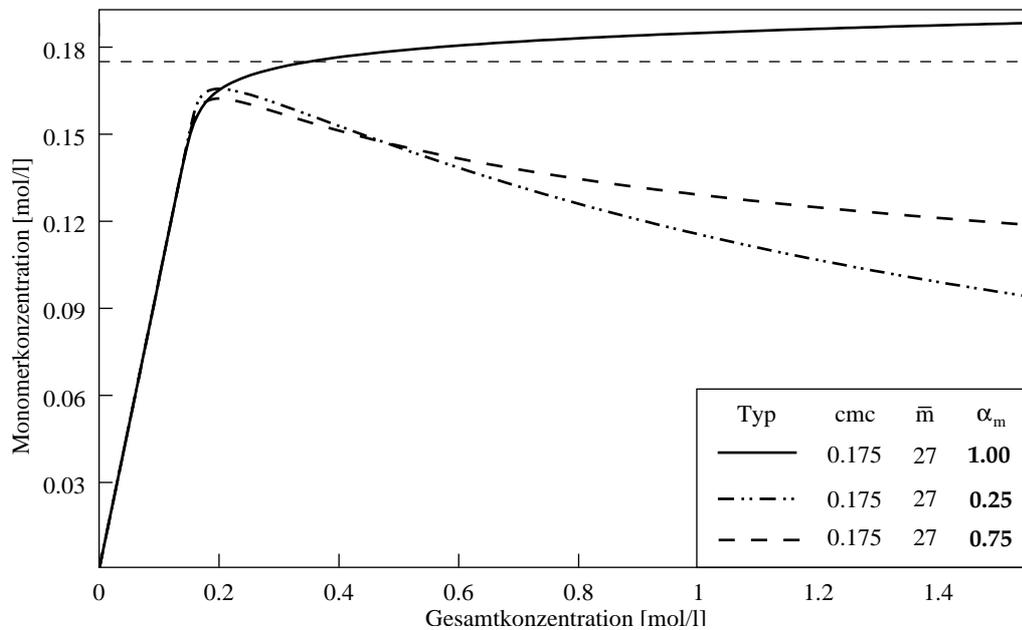


**Abbildung 4.9:** Numerisch berechneter Verlauf der Monomerkonzentration nach Gleichung (4.17) am Beispiel von  $C_7ACL$  [24] und  $C_6ACL$  [23]. Die durchgezogenen Linien mit  $\alpha_m = 0.3$  geben den realen Verlauf wider, die gestrichelten Linien ohne ionischen Charakter.

## 4 Mizellen



**Abbildung 4.10:** Numerisch berechneter Verlauf der Monomerkonzentration nach Gleichung (4.17) für einige Aggregationszahlen. Die Angabe einer *cmc* verliert mit sinkender Aggregationszahl an Schärfe.



**Abbildung 4.11:** Numerisch berechneter Verlauf der Monomerkonzentration nach Gleichung (4.17) für einige Dissoziationsgrade  $\alpha_m$  am Beispiel von OAC.

### 4.3.4 Approximation durch Modellfunktionen

Um den Verlauf der Monomerkonzentration  $N_1(N, \alpha, \bar{m}, cmc)$  analytisch zu erfassen, wird im folgenden eine Modellfunktion  $\mathcal{N}_1(c, a, \xi, \eta, t, n, s)$  mit der Abbildungsvorschrift  $(c, a, \xi, \eta, t, n, s) \rightarrow (N, \alpha, \bar{m}, cmc)$  entwickelt, die einen realistischen Verlauf von  $N_1(N, \alpha, \bar{m}, cmc)$  ohne Salzzusatz ( $N_e=0$ ) in einem vorgegebenen Intervall  $\mathcal{I}(N, \alpha, \bar{m}, cmc)$  möglichst gut nachbildet. Die folgende, zunächst sehr allgemeine Darstellung hat sich als geeignet erwiesen:

$$\mathcal{N}_1(c) = H(c) \cdot \chi_{(c)}^{0,1} + \int \chi_{(c)}^{1,0} dc \cdot \chi_{(c)}^{1,0} \quad (4.18)$$

Dabei beschreibt der rechte Term den Verlauf unterhalb und der linke Term den Verlauf oberhalb der  $cmc$ , wobei die Funktionen  $\chi_{0,1}^{0,1}$  und  $\chi_{0,1}^{1,0}$  an der  $cmc$  von Null auf Eins bzw. von Eins auf Null springen. Nach Auswertung des Integrals, ergibt sich:

$$\mathcal{N}_1(c) = H(c) \cdot \chi_{(c)}^{0,1} + (L(c) + k) \cdot \chi_{(c)}^{1,0} \quad (4.19)$$

Die Integrationskonstante  $k$  in (4.19) wird durch die Bedingung  $\mathcal{N}_1(c=0) = 0$  eliminiert und erhält:

$$\mathcal{N}_1(c) = H(c) \cdot \chi_{(c)}^{0,1} + \left( L(c) - L(0) - H(0) \cdot \frac{\chi_{(0)}^{0,1}}{\chi_{(0)}^{1,0}} \right) \cdot \chi_{(c)}^{1,0} \quad (4.20)$$

mit:

$$H(c) = \frac{(t - n \cdot t^s)(\xi + t^n)}{\xi + c^n} + n \cdot c^s \quad (4.21)$$

$$\chi_{(c)}^{0,1} = \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \operatorname{atan} \left( \frac{c - t}{a} \right) \quad (4.22)$$

$$L(c) = \frac{t - c}{\pi} \operatorname{atan} \left( \frac{c - t}{a} \right) + \frac{c}{2} \quad (4.23)$$

$$\chi_{(c)}^{1,0} = \frac{1}{2} - \frac{1}{\pi} \operatorname{atan} \left( \frac{c - t}{a} \right) \quad (4.24)$$

## 4 Mizellen

---

Im nächsten Schritt müssen nun Transformationsgleichungen ermittelt werden, die einen Zusammenhang zwischen den freien Parametern der Hilfsfunktion  $\mathcal{N}_1(c)$  und den realen Parametern  $(\alpha, \bar{m}, cmc)$  aus Gleichung (4.17) herstellen. Dafür wurde Gleichung (4.17) für ein vorgegebenes Intervall  $\mathcal{I}(N, \alpha, \bar{m}, cmc)$  in den Parametern  $(\alpha, \bar{m}, cmc)$  variiert und gleichzeitig durch Anpassen der Modellfunktion  $\mathcal{N}_1(c)$  die freien Parameter  $(a, \xi, \eta, t, n, s)$  ermittelt.

Allerdings hat sich gezeigt, dass es nicht ohne weiters möglich war, ein beliebig großes Intervall zu verwenden, da der numerische Fehler drastisch zunahm. In (4.25) sind am Beispiel des Tensids OAC die Transformationsgleichungen dargestellt.

$$\begin{aligned} cmc &= 0.175 \\ \bar{m} &= \{19, 20, \dots, 35\} \\ \alpha &= \{0.15 - 0.85\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} c &= N & (4.25) \\ \xi_{(\alpha, m)} &= (\xi_1 m^2 + \xi_2 m + \xi_3)(\alpha^{0.05} - 0.91) + 2 \\ &\quad + (\xi_4 m^2 + \xi_5 m + \xi_6 + \xi_7/m)(\alpha^2 - 0.02) \\ \eta_{(\alpha)} &= \eta_1 m^4 + \eta_2 m^3 + \eta_3 m^2 + \eta_4 m + \eta_5 \\ t_{(\alpha, m)} &= t_1 \alpha + t_2 m + t_3 \\ a_{(\alpha, m)} &= (a_1 m^2 + a_2 m + a_3) \alpha^5 + (a_4 m^2 + a_5 m + a_6) \\ s &= 0.41 \\ n_{(\alpha, m)} &= (n_1 m^2 + n_2 m + n_3) + (n_4 m^3 + n_5 m^2 + n_6 m + n_7) \alpha \\ &\quad + (n_8 m^3 + n_9 m^2 + n_{10} m + n_{11}) \alpha^3 + (n_{12} m^3 + n_{13} m^2 + n_{14} m + n_{15}) \alpha^3 \\ &\quad + 8n_{16} m^3 + n_{17} m^2 + n_{18} m + n_{19} \alpha^4 \end{aligned}$$

Im letzten Schritt wird die Monomerkonzentration  $\bar{N}_1$  im Teubnermodell (4.4) mit der Modellfunktion  $\mathcal{N}_1$  aus (4.20) ausgetauscht und die Kurvenverläufe bezüglich der Messdaten von Amplitude und Relaxationszeit ausgewertet. Die Ergebnisse sind in den Abb. (7.4) bis (7.14) dargestellt.

## 5 Präparation der Messlösungen

Substanz	Zusammensetzung	Hersteller	Reinheit	Molmasse [g/mol]
Pentylamin	$C_5H_{13}N$	Merck	>99%	87.17
Octylamin	$C_8H_{19}N$	Merck	>99%	129.25
Sodiumdodecylsulfat	$CH_3(CH_2)_{11}OSO_3 Na$	Fluka	>99%	288.38
6-Methylpurin	$C_6H_6N_4$	Fluka	>99%	134.14
Purin	$C_5H_4N_4$	Fluka	>99%	120.12
Salzsäure	HCl	Merck	>98%	36.46

Tabelle 5.1: Daten der verwendeten Substanzen

Messsubstanzen	Massenbruch Y[%]	Molalität [mol/kg]	Molarität [mol/l]	Temp. [°C]	Dichte [g/ml]	$c_{schall}$ [m/s]
Purin	7.347	0.660	0.625	25	1.022	1515.7
Purin+Hcl(pH=2)	5.882	0.520	0.500	25	1.021	1521.1
6Methylpurin	–	–	0.600	20	–	1510.7
			0.500	20		1504.8
			0.400	20		1499.5
			0.201	20		1490.4
			0.145	20		1488.1
			0.070	20		1485.1
			0.040	20		1484.0
0.025	20	1483.4				
6Methylpurin+Hcl(pH=2)	7.162	0.575	0.550	20	1.030	1530.3

Tabelle 5.2: Zusammenfassung der untersuchten Lösungen

## 5 Präparation der Messlösungen

Meßsubstanzen	Y [%]	Molalität [mol/kg]	Molarität [mol/l]	T [°C]	Dichte [g/ml]	$\eta_{scher}$ [ $10^{-3}$ Pa·s]	$c_{schall}$ [m/s]
Octylammonium-Chlorid	26.786	2.222	1.600	25	0.9835	4.176	1530.0
	21.699	1.683	1.300	25	0.9864	2.867	1530.0
	15.800	1.139	0.950	25	0.9899	1.918	1530.0
	13.707	0.965	0.825	25	0.9910	1.679	1530.0
	11.611	0.798	0.700	25	0.9926	1.488	1530.0
	9.945	0.671	0.600	25	0.9934	1.359	1530.0
	8.278	0.548	0.500	25	0.9945	1.234	1530.0
	7.114	0.465	0.430	25	0.9952	1.171	1530.0
	5.951	0.384	0.360	25	0.9961	1.109	1530.0
	5.454	0.350	0.330	25	0.9962	1.084	1530.0
	4.294	0.272	0.260	25	0.9970	1.030	1530.0
	3.964	0.251	0.240	25	0.9969	1.021	1530.0
	3.633	0.229	0.220	25	0.9970	1.012	1530.0
	2.973	0.186	0.180	25	0.9969	0.983	1530.0
Pentylammonium-Chlorid	36.840	4.755	3.000	25	0.9988		1644.4
	31.898	3.819	2.600	25	0.9997		1652.7
	28.189	3.200	2.300	25	1.0007		1657.3
	24.442	2.637	2.000	25	1.0036	1.815	1660.4
	22.665	2.390	1.850	25	1.0011		1658.6
	20.830	2.145	1.700	25	1.0010		1655.3
	18.337	1.831	1.500	25	1.0033	1.484	1644.5
	Natriumdodecyl-Sulfat	0.260	0.0090	0.009	25	0.9974	0.855
0.289		0.0100	0.010	25	0.9969	0.882	1497.2
0.347		0.0121	0.012	25	0.9974	0.869	1498.9
0.405		0.0141	0.014	25	0.9978	0.859	1498.2
0.722		0.0252	0.025	25	0.9979		1498.5
1.155		0.0405	0.040	25	0.9986		1498.2
1.443		0.0508	0.050	25	0.9993	0.960	1497.2
1.731		0.0611	0.060	25	0.9994	0.988	1498.8
2.162		0.0766	0.075	25	1.0006	1.024	1497.5
3.738		0.1347	0.130	25	1.0029	1.228	1497.4
5.166		0.1889	0.180	25	1.0048	1.305	1497.5
7.157		0.2673	0.250	25	1.0074	1.446	1497.2
11.400		0.4462	0.400	25	1.0119	1.716	1496.4

Tabelle 5.3: Zusammenfassung der untersuchten Lösungen

## 6 Darstellung der Messergebnisse

Die Auswertung der gemessenen Spektren basiert auf ihrer Beschreibung mittels geeigneter Funktionen, die nach dem Gauß-Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate an die Meßdaten angepasst werden. Man verwendet dazu eine verallgemeinerte Funktion  $\mathcal{F}$ , mit den Parametern  $p_j$  ( $j = 1 \dots k$ ), die als theoretisches Modell zur Beschreibung des physikalischen Verhaltens herangezogen wird.

Durch Variation der Parameter  $p_j$  wird die folgende Funktion  $\chi^2$  mit Hilfe des Marquardt-Algorithmus [84][86] iterativ minimiert:

$$\chi^2 = \frac{1}{N - k - 1} \cdot \sum_{i=1}^N \left( \frac{y_i - \mathcal{F}(f_i, p_j)}{\Delta y_i} \right)^2 \quad (6.1)$$

mit:

- $N$  : Anzahl der Messpunkte,
- $k$  : Anzahl der freien Parameter,
- $y_i$  : Messwert für die Frequenz  $f_i$ ,
- $\mathcal{F}(f_i; p_j)$  : Funktionswert von  $\mathcal{F}$  für die Frequenz  $f_i$ ,
- $\Delta y_i$  : Absoluter Fehler des Messwertes  $y_i$ .

Dabei entsprechen die  $f_i$  den Messfrequenzen und die Messwerte  $y_i$  sind durch die Dämpfungswerte bei  $f_i$  gegeben. Absorptionsbeiträge die oberhalb des Messbereichs liegen, werden durch anpassen des B-Wertes mit berücksichtigt. Aus den  $y_i$  und dem relativen Fehler  $\Delta y_i^{rel}$  nach Tab. (3.1) und (3.3) kann der absolute Fehler  $\Delta y_i$  ermittelt und mit den Messpunkten gewichtet werden. Dadurch führt die Anpassung zu gleichen Ergebnissen, falls man  $\alpha/f^2$ -Daten oder  $\alpha\lambda$ -Daten anpasst.

Durch Superposition dem System entsprechenden Spektralfunktionen (z.B. Debye-spektralterm) lässt sich die Modellfunktion  $\mathcal{F}$  wie folgt darstellen.

$$\alpha\lambda = \sum_{i=1}^3 A_i \cdot \frac{\omega\tau_i}{1 + (\omega\tau_i)^2} + Bf \quad (6.2)$$

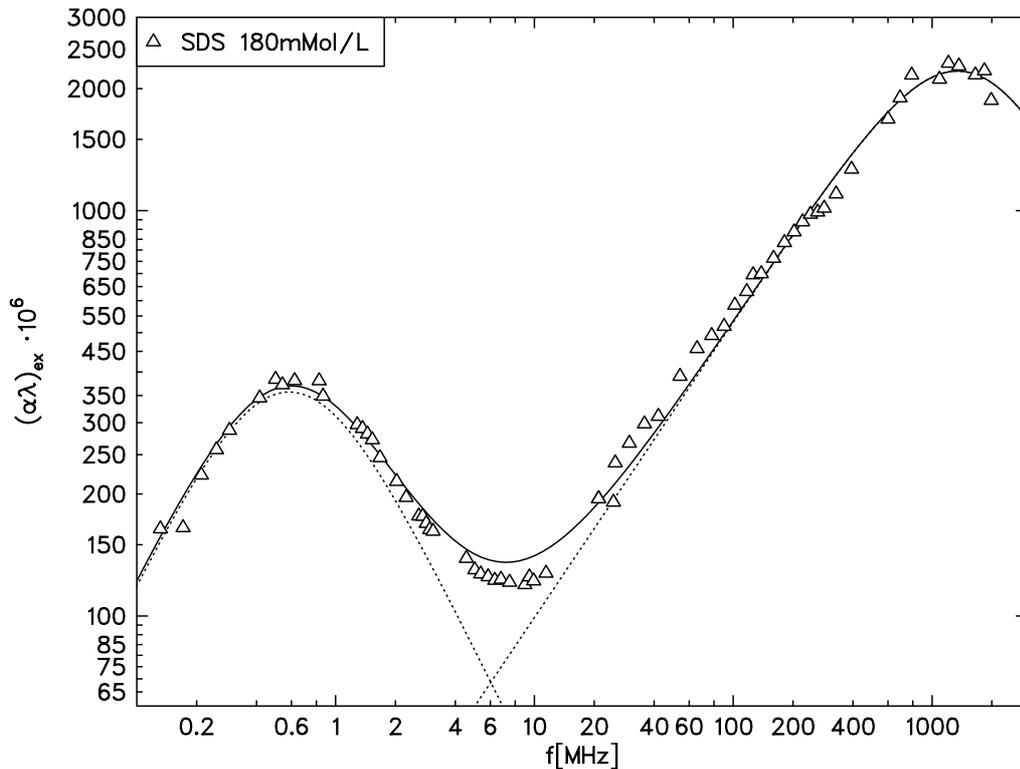
Die Auftragung der Zusatzdämpfung kann einerseits in der doppeltlogarithmischen  $(\alpha\lambda)_{ex}$ -Darstellung oder der  $\alpha/f^2$ -Darstellung erfolgen. Flüssigkeiten, die keine Exzessabsorption im Messspektrum besitzen, haben in der  $\alpha/f^2$ -Darstellung einen konstanten Wert. Relaxationsprozesse zeichnen sich durch Stufen ab, die jeweils zwei Plateauniveaus miteinander verbinden und stets zu höheren Frequenzen kleinere  $\alpha/f^2$ -Werte annehmen. Der Wendepunkt gibt den Wert maximaler Zusatzdämpfung pro Wellenlänge an und für  $f \rightarrow \infty$  geht  $\alpha/f^2 \rightarrow B/c_s$  welches sich als asymptotischer Wert aus der Darstellung ablesen lässt.

## 6.1 Mizellen mit ionischen Kopfgruppen

### 6.1.1 Das Tensid-System Natriumdodecylsulfat/H<sub>2</sub>O

Natriumdodecylsulfat (SDS), bestehend aus einer hydrophoben Kette von zwölf Kohlenstoffatomen und einer hydrophilen ionischen Kopfgruppe, stellt den klassischen Vertreter ionischer mizellarer Systeme dar. Auf Grund der sehr geringen kritischen Mizellkonzentration (*cmc*) von 0.0082 mol/l wurde bei 25°C eine konzentrationsabhängige Messreihe bis 0.4 mol/l (etwa das fünfzigfache der *cmc*) in kleinen Schritten durchgeführt.

Der nach Aniansson/Wall vorhergesagte und nach Teubner/Kahlweit bzgl. der Ultraschallspektroskopie berechnete Monomeraustausch-Prozess, der als konzentrationsabhängiger Wechselwirkungsprozess zwischen Mizelle und Monomer verstanden werden kann, soll auf seine Gültigkeit bis weit oberhalb der *cmc* untersucht werden. Zunächst muss anhand der gemessenen Absorptionsspektren herausgefunden



**Abbildung 6.1:** Absorptionsspektrum einer 0.18-molaren SDS-Lösung bei 25°C. Angepasst durch einen tieffrequenten Debye- und einem hochfrequenten Hill-Term

werden, welche und wie viele Spektralfunktionen für die Beschreibung der Daten in Frage kommen. Der Versuch, die Messdaten zunächst mit einer Summe von zwei Debye-Termen mit den Einzelrelaxationszeiten  $\tau_{D_1}$  und  $\tau_{D_2}$  zu beschreiben, scheiterte an einer weiteren Absorptionsstufe bei  $f > 500$  MHz.

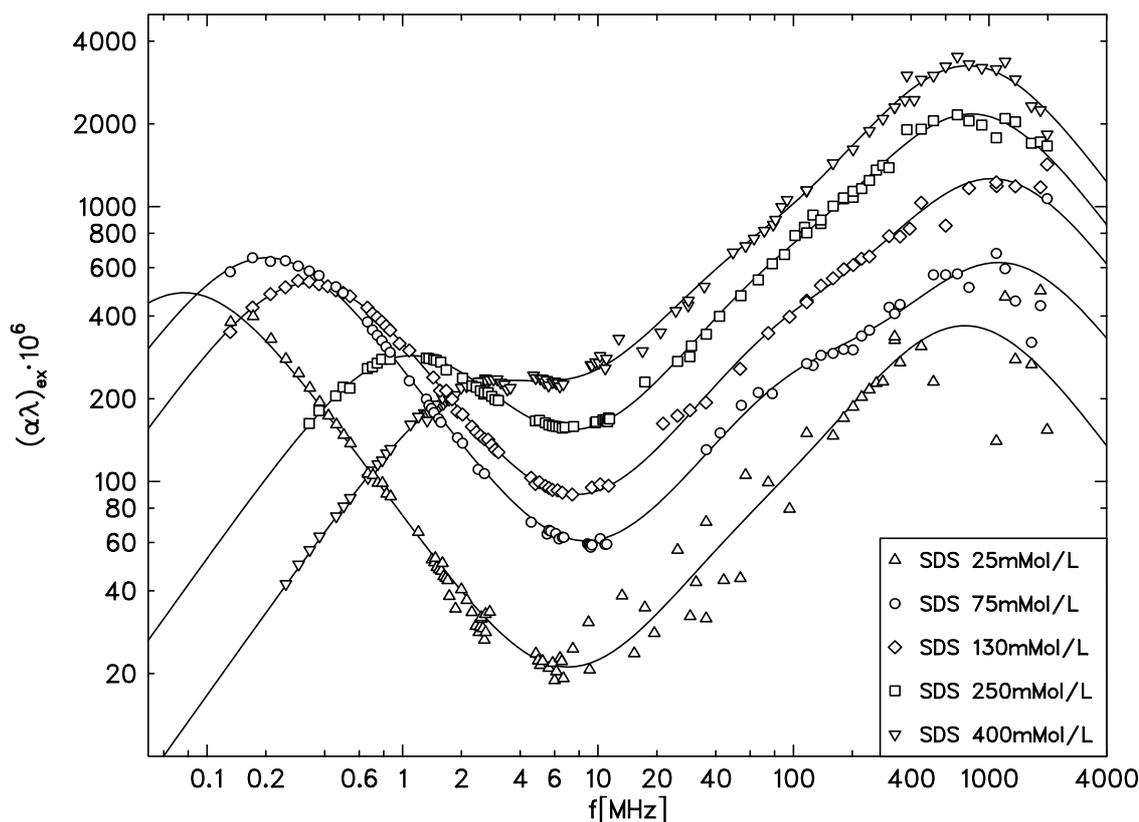
Auch die Anpassrechnung mit Hilfe der empirischen Hill-Funktion mit kontinuierlicher Relaxationszeitverteilung  $\tau_H$  lässt eine zufriedenstellende Beschreibung der hochfrequenten Absorptionsstufe nicht zu, wie in Abb.(6.1) ersichtlich ist. Die Form-

## 6 Darstellung der Messergebnisse

parameter des Hill-Terms (siehe Kap. 2.2.4) mit  $m = 0.7$  und  $n = s = 1$  lassen vermuten, dass zwischen den beiden Absorptionsmaxima  $f = 0.6\text{MHz}$  und  $f = 1100\text{MHz}$  ein weiterer Absorptionsprozess bei  $f = 100\text{MHz}$  vorliegt.

Die Anpassung der Parameter durch eine Summe aus drei Debye-Spektralfunktionen ist stabil und lässt eine zufrieden stellende Beschreibung der Messdaten zu.

Betrachtet man in Abb. (6.2) den tieffrequenten Absorptionsprozess, so ist eine starke Konzentrationsabhängigkeit der Relaxationszeit zu erkennen. Dies deutet auf

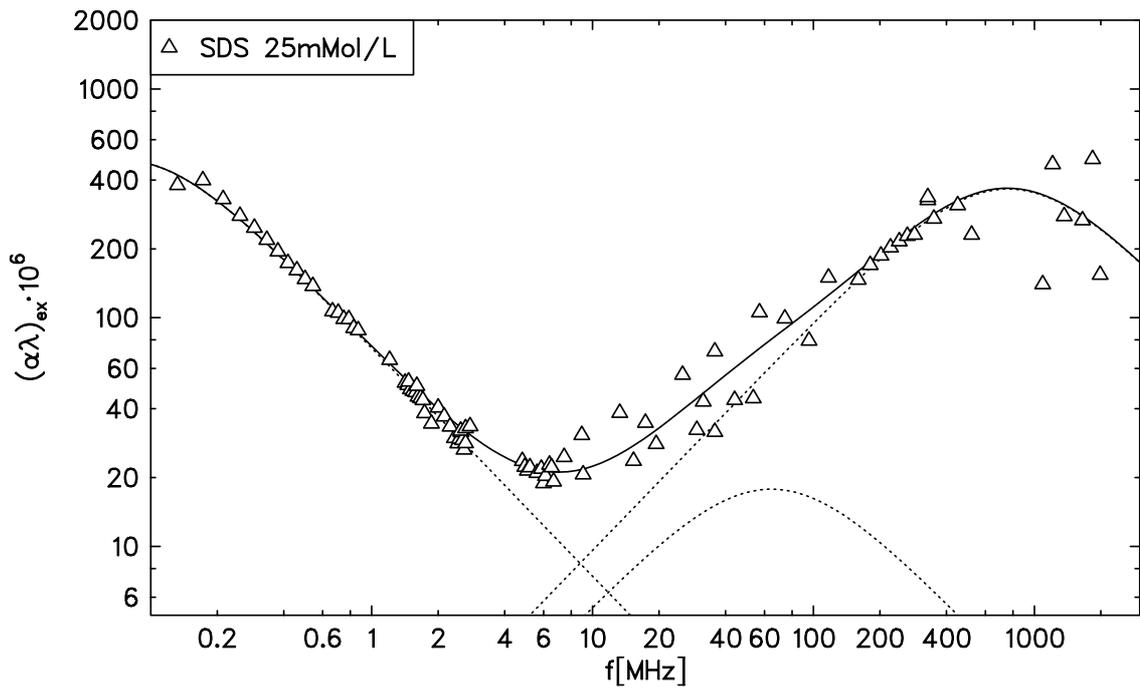


**Abbildung 6.2:** Absorptionsspektren einiger SDS-Lösungen bei 25°C. Die durchgezogenen Kurven beschreiben jeweils eine Summe aus drei Debye-Termen in der  $(\alpha\lambda)_{ex}$ -Darstellung

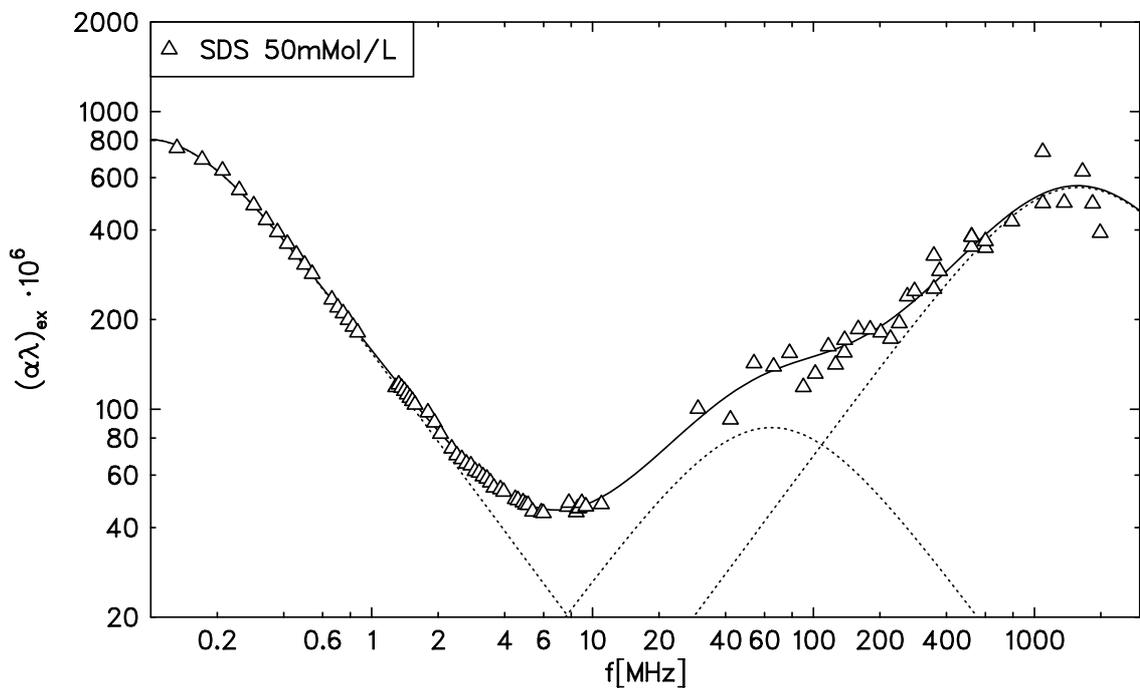
einen intermolekularen Begegnungsprozess hin. Hingegen fällt auf, dass die Amplitude zunächst mit steigender Konzentration ansteigt aber dann drastisch abnimmt. Der Prozess im mittleren Frequenzbereich ist zwar vom hochfrequenten Prozess überschattet, lässt sich aber dennoch im Rahmen des Fehlers recht gut auflösen und deutet auf einen intramolekularen Prozess hin. Die Parameterwerte des hochfrequenten Prozesses korrelieren zwar bei geringeren Konzentrationen leicht mit dem B-Wert aber mit steigender Konzentration lässt sich eindeutig die Konzentrationsunabhängigkeit der Relaxationszeit im Rahmen des Fehlers erkennen. Er kann daher ebenfalls als intramolekularer Prozess aufgefasst werden.

Die Darstellung der Einzelspektren ist auf den folgenden Seiten zu sehen.

## 6 Darstellung der Messergebnisse

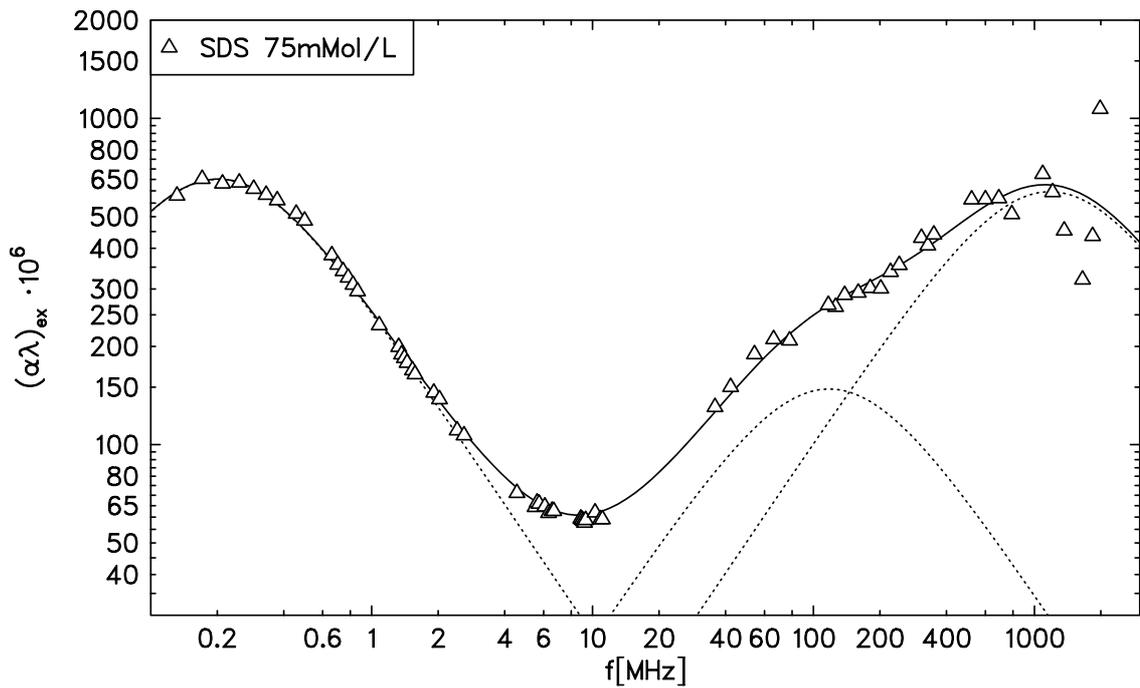


**Abbildung 6.3:** Ultraschall-Absorptionsspektrum einer 0.025-molaren SDS-Lösung bei 25°C. Die durchgezogene Kurve beschreibt eine Summe aus drei Debye-Termen (gestrichelt dargestellt) in der  $(\alpha\lambda)_{ex}$ -Darstellung

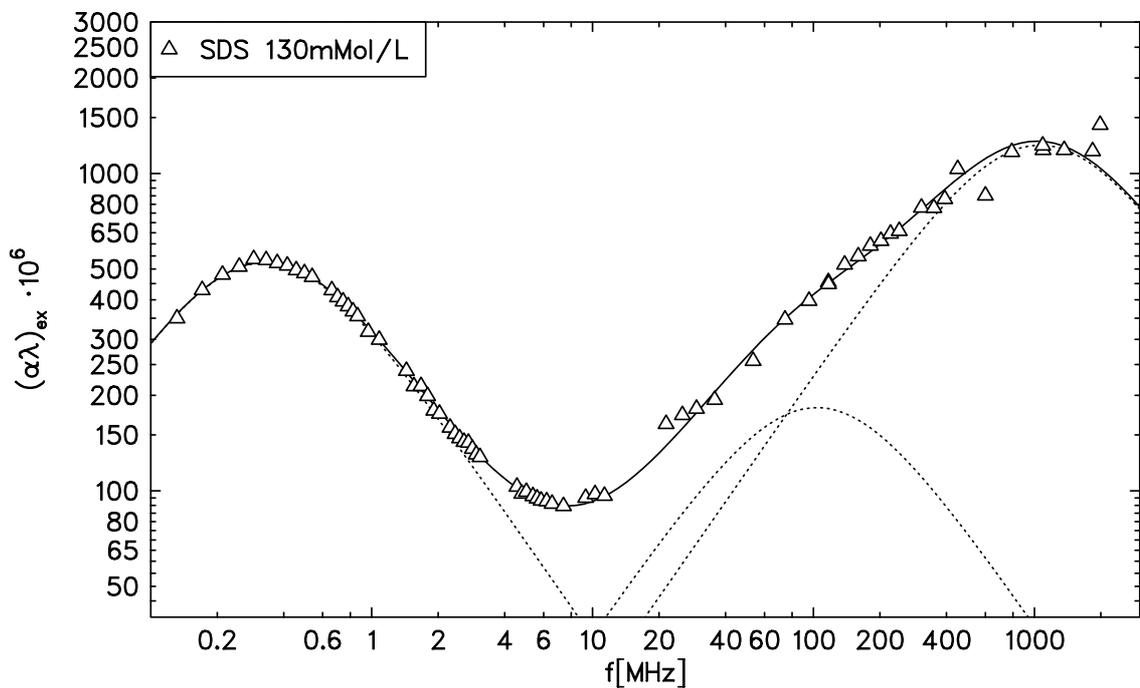


**Abbildung 6.4:** Ultraschall-Absorptionsspektrum einer 0.050-molaren SDS-Lösung bei 25°C. Die durchgezogene Kurve beschreibt eine Summe aus drei Debye-Termen (gestrichelt dargestellt) in der  $(\alpha\lambda)_{ex}$ -Darstellung

## 6 Darstellung der Messergebnisse

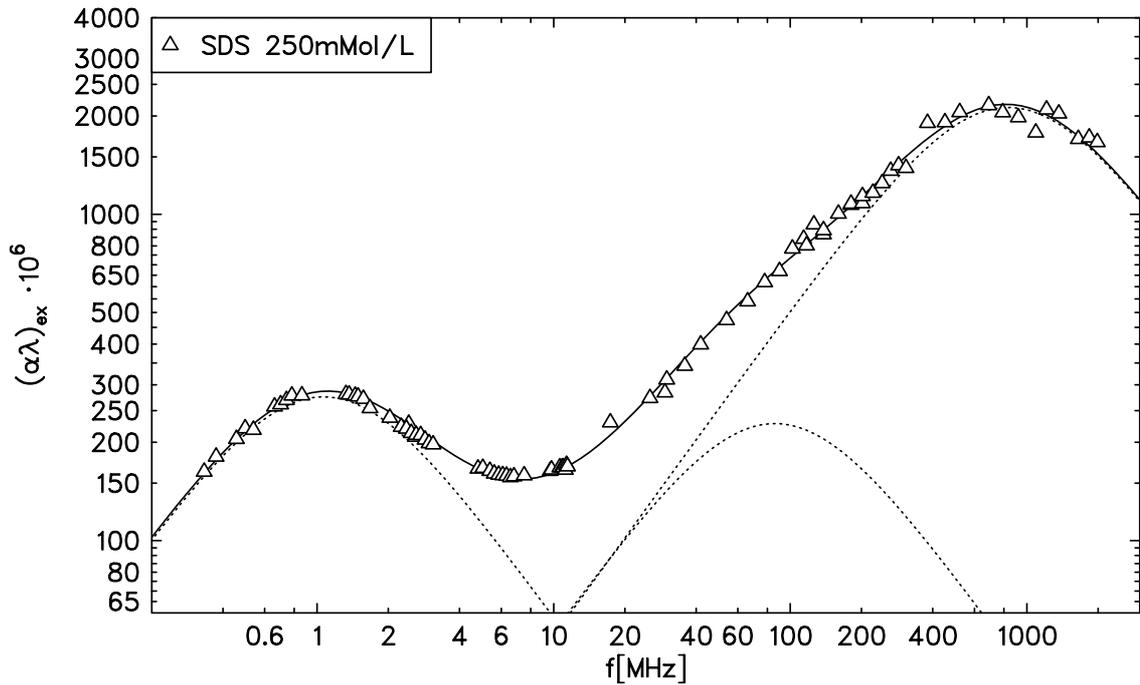


**Abbildung 6.5:** Ultraschall-Absorptionsspektrum einer 0.075-molaren SDS-Lösung bei 25°C. Die durchgezogene Kurve beschreibt eine Summe aus drei Debye-Termen (gestrichelt dargestellt) in der  $(\alpha\lambda)_{ex}$ -Darstellung

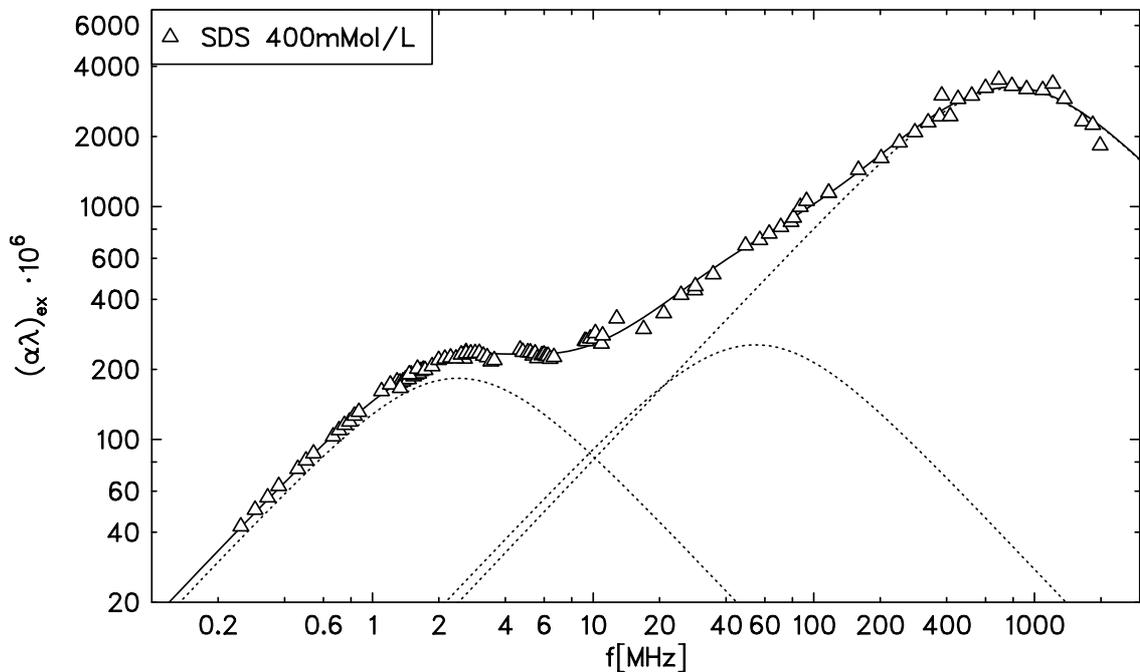


**Abbildung 6.6:** Ultraschall-Absorptionsspektrum einer 0.130-molaren SDS-Lösung bei 25°C. Die durchgezogene Kurve beschreibt eine Summe aus drei Debye-Termen (gestrichelt dargestellt) in der  $(\alpha\lambda)_{ex}$ -Darstellung

## 6 Darstellung der Messergebnisse

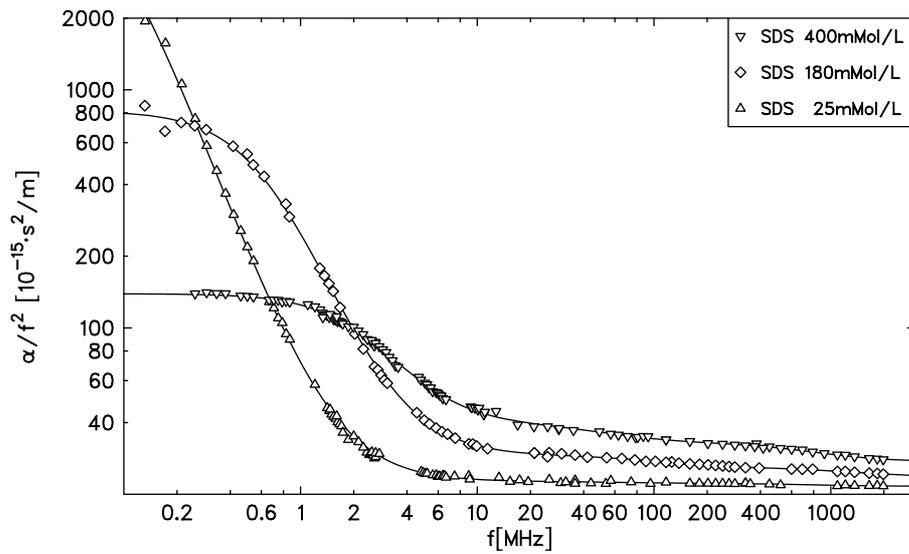


**Abbildung 6.7:** Ultraschall-Absorptionsspektrum einer 0.250-molaren SDS-Lösung bei 25°C. Die durchgezogene Kurve beschreibt eine Summe aus drei Debye-Termen (gestrichelt dargestellt) in der  $(\alpha\lambda)_{ex}$ -Darstellung

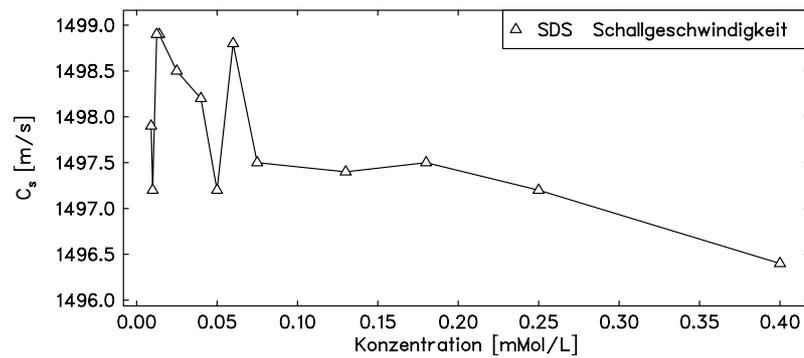


**Abbildung 6.8:** Ultraschall-Absorptionsspektrum einer 0.400-molaren SDS-Lösung bei 25°C. Die durchgezogene Kurve beschreibt eine Summe aus drei Debye-Termen (gestrichelt dargestellt) in der  $(\alpha\lambda)_{ex}$ -Darstellung

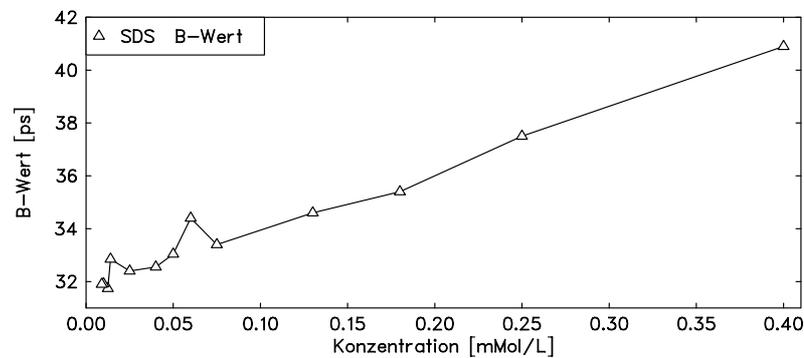
## 6 Darstellung der Messergebnisse



**Abbildung 6.9:** Absorptionsspektren einiger SDS-Lösungen bei 25°C. Die durchgezogenen Kurven beschreiben jeweils eine Summe aus drei Debye-Termen in der  $\alpha/f^2$ -Darstellung

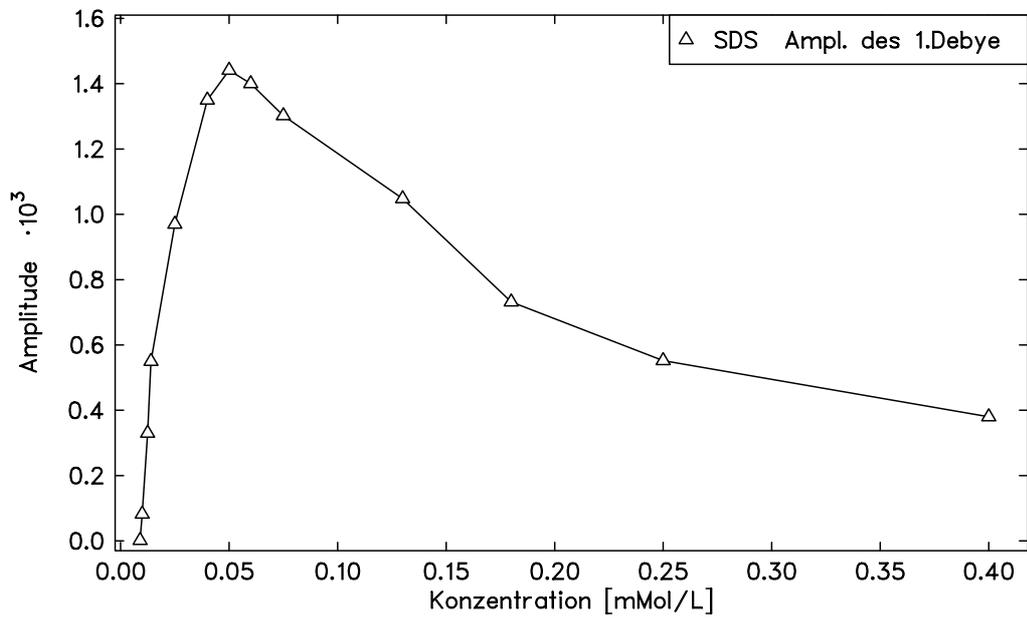


**Abbildung 6.10:** Verlauf der Schallgeschwindigkeit von SDS über der Konzentration

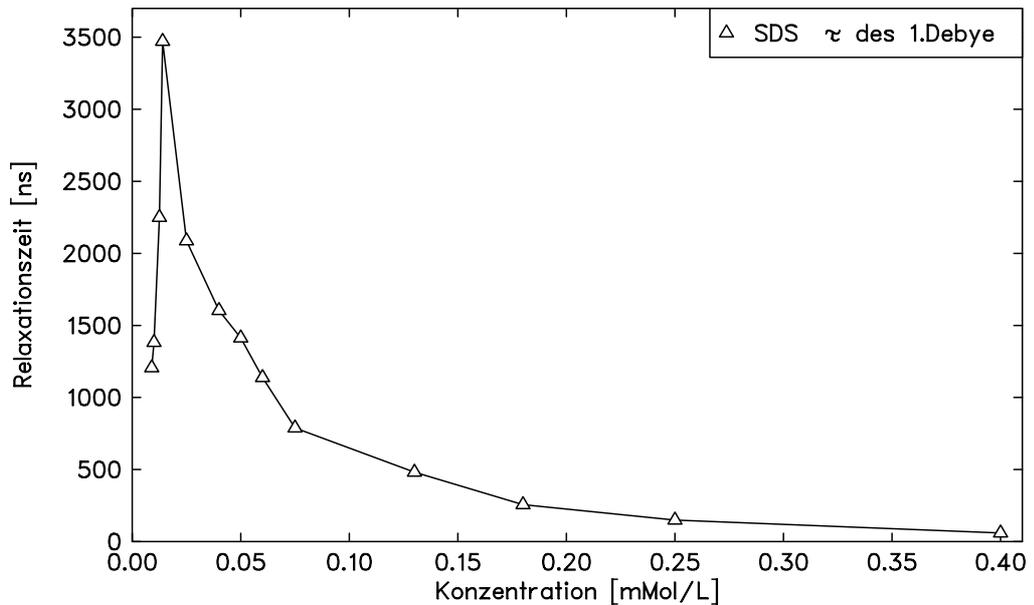


**Abbildung 6.11:** Verlauf des B-Wertes von SDS über der Konzentration

## 6 Darstellung der Messergebnisse

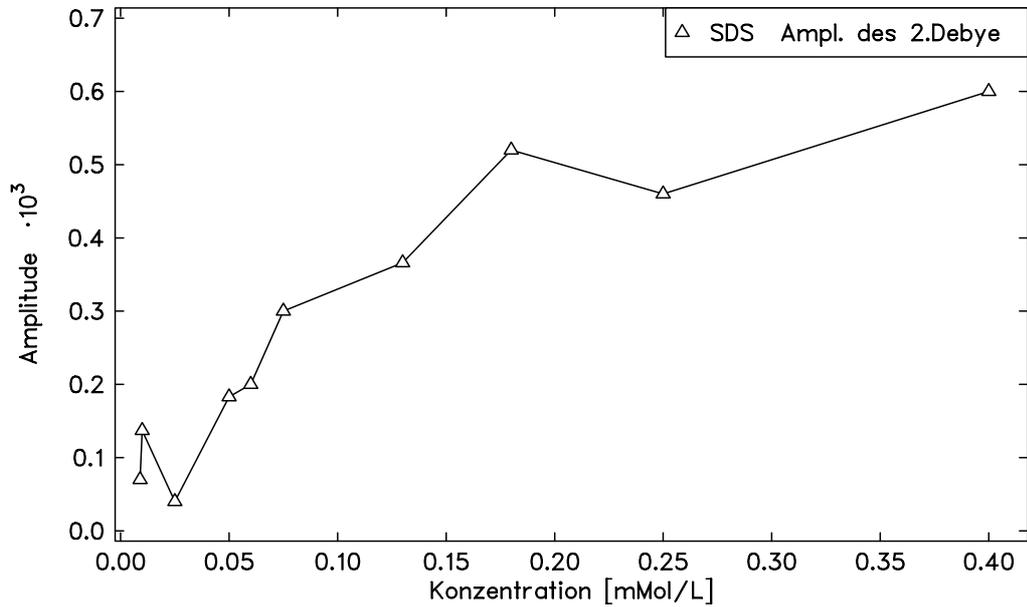


**Abbildung 6.12:** Verlauf der Maximalamplitude des tieffrequenten Prozesses von SDS über der Konzentration

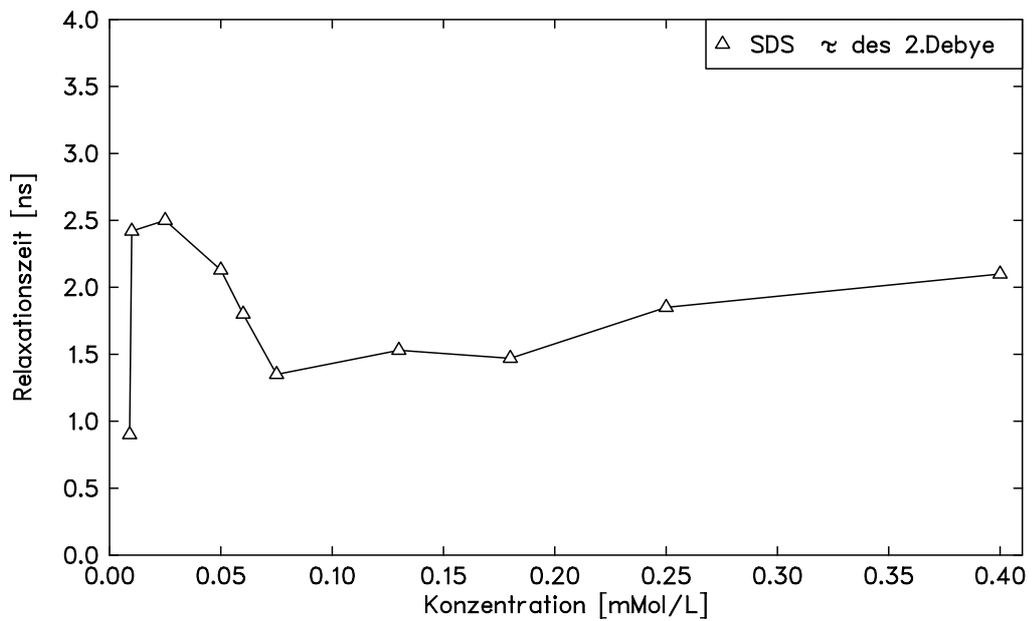


**Abbildung 6.13:** Verlauf der Relaxationszeit des tieffrequenten Prozesses von SDS über der Konzentration

## 6 Darstellung der Messergebnisse

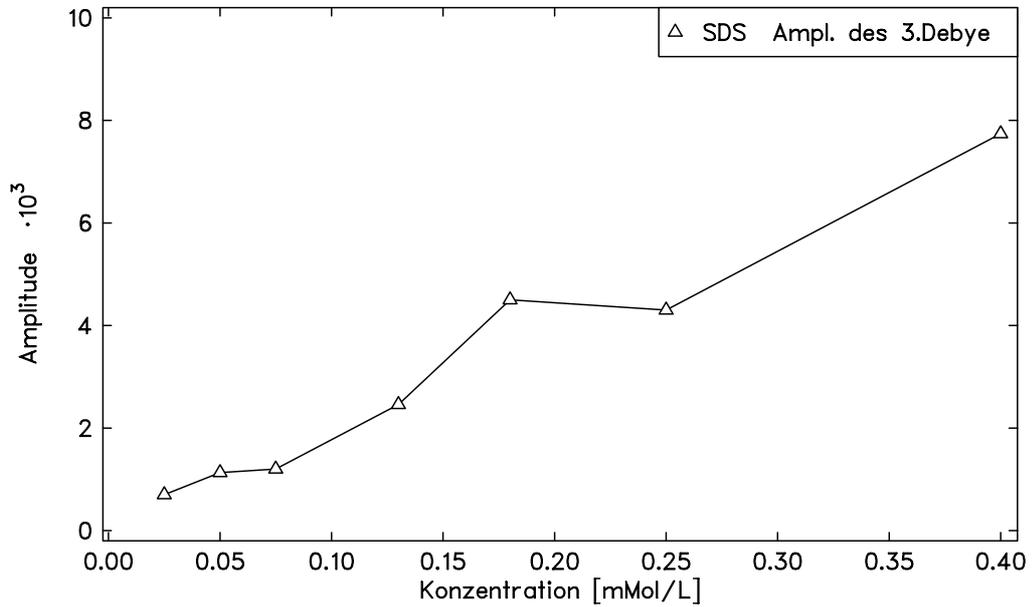


**Abbildung 6.14:** Verlauf der Maximalamplitude des mittleren Prozesses von SDS über der Konzentration

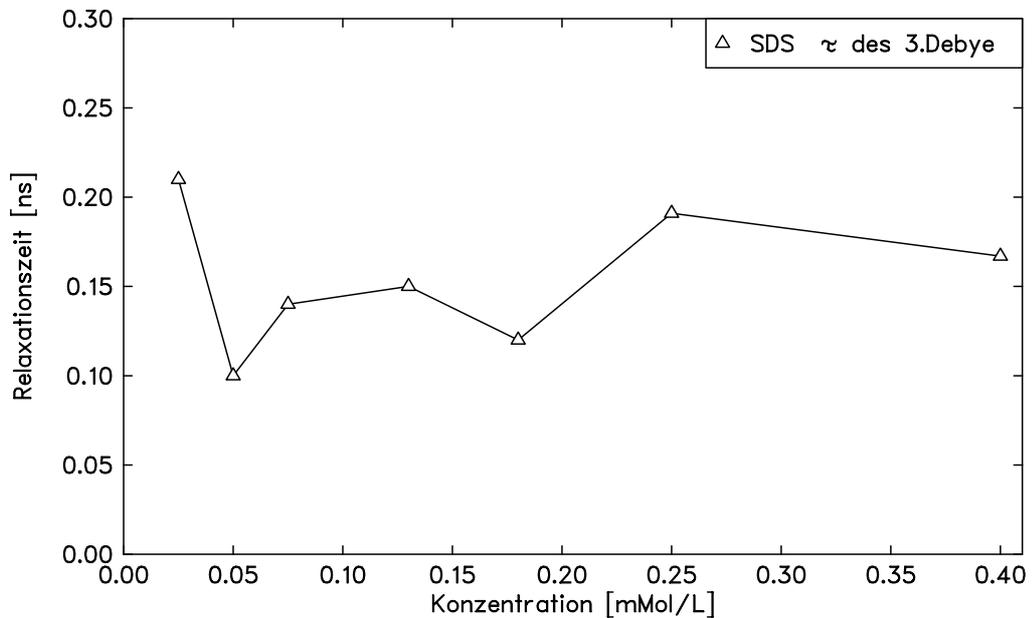


**Abbildung 6.15:** Verlauf der Relaxationszeit des mittleren Prozesses von SDS über der Konzentration

## 6 Darstellung der Messergebnisse



**Abbildung 6.16:** Verlauf der Maximalamplitude des hochfrequenten Prozesses von SDS über der Konzentration

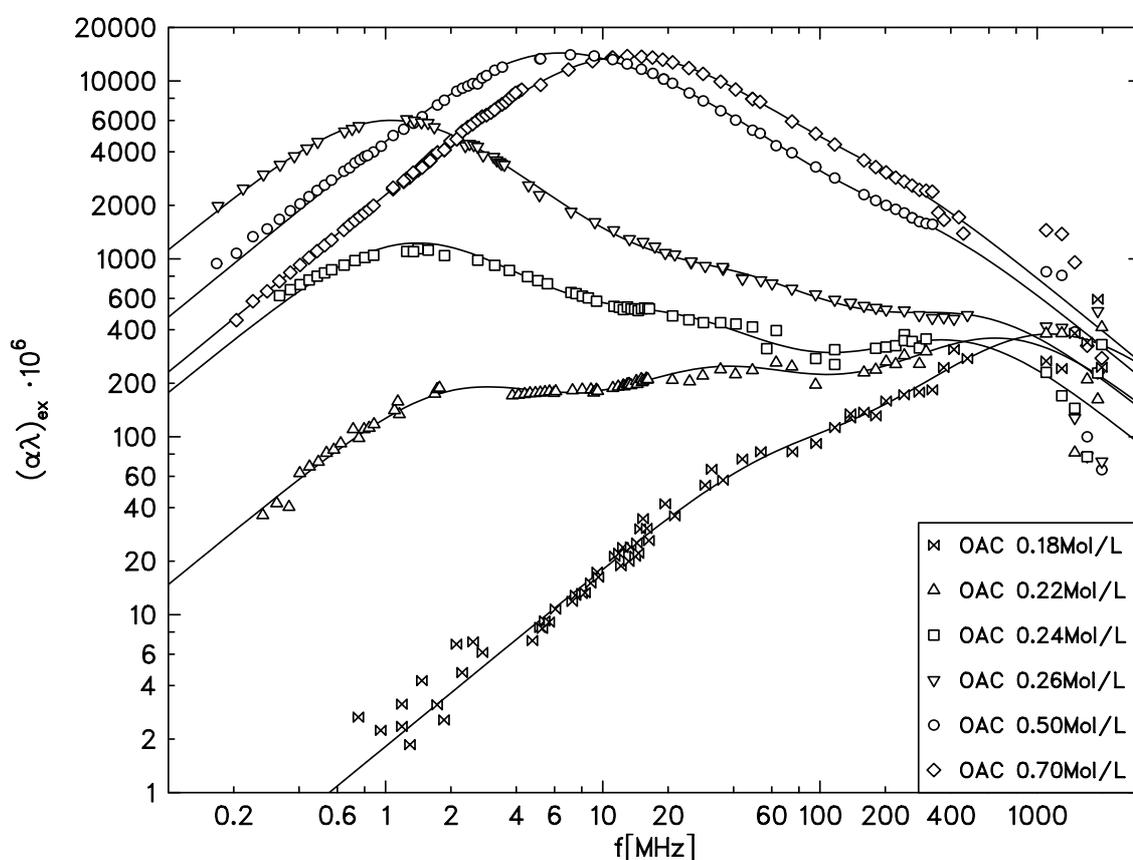


**Abbildung 6.17:** Verlauf der Relaxationszeit des hochfrequenten Prozesses von SDS über der Konzentration

### 6.1.2 Das Tensid-System Octylammoniumchlorid/H<sub>2</sub>O

Octylammoniumchlorid (OAC), bestehend aus einer hydrophoben C<sub>8</sub>-Kette und einer hydrophilen ionischen Kopfgruppe, bildet ab der kritischen Mizellkonzentration  $cmc = 0.266\text{mol/l}$  Mizellen aus. Obwohl OAC im Vergleich zum Natriumdodecylsulfat (SDS) eine kürzere Kohlenstoffkette besitzt und somit weniger hydrophob ist, sollte es ähnliche Relaxationsphänomene im Ultraschallspektrum aufweisen.

Die Frage, ob der unerwartet stark abfallende Amplitudenverlauf des Monomeraustauschprozesses bei Natriumdodecylsulfat auch bei Octylammoniumchlorid zu finden ist, ist zu untersuchen. Desweiteren sollte die konzentrationsabhängige Messreihe an OAC ebenfalls einen dritten Relaxationsprozess zwischen 10MHz und 100MHz ähnlich wie beim SDS aufweisen. Analog zum Natriumdodecylsulfat wurde für die

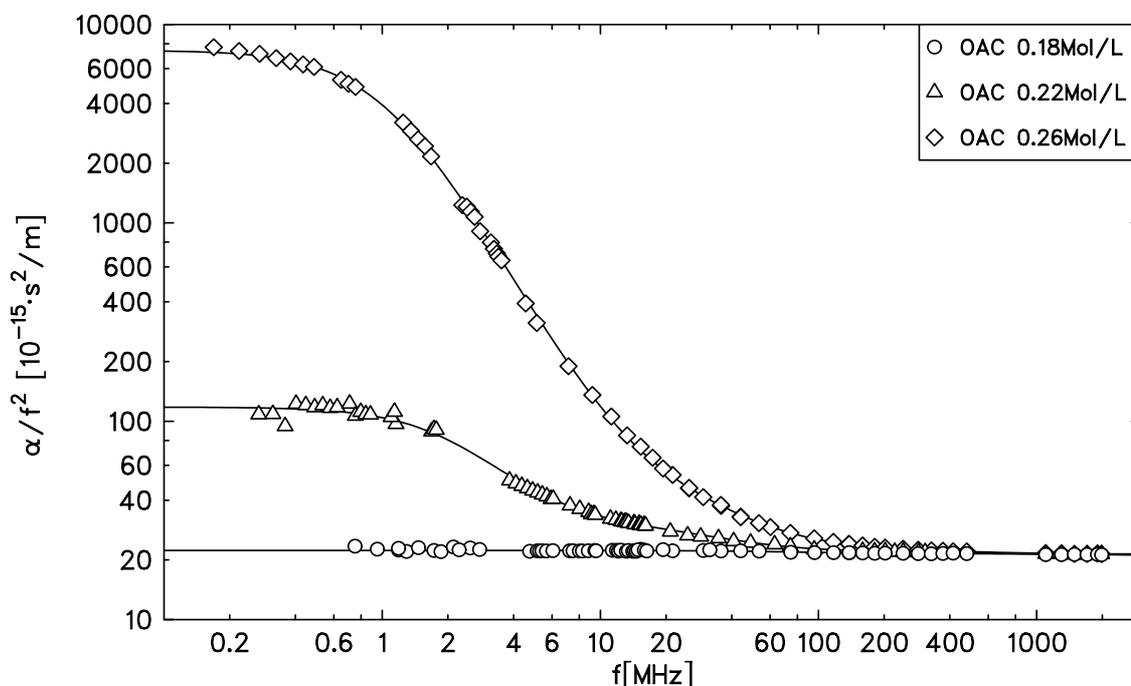


**Abbildung 6.18:** Absorptionsspektren einiger OAC-Lösungen bei 25°C. Die durchgezogenen Kurven beschreiben jeweils eine Summe aus drei Debye-Termen in der  $(\alpha\lambda)_{ex}$ -Darstellung

Anpassrechnung ebenfalls eine Summe aus drei Debye-Termen mit Einzelrelaxationszeit verwendet. Zur Orientierung sind zunächst in (Abb. 6.18) einige konzentrationsabhängige Messreihen von 0.18 bis 0.70 mol/l abgebildet. Ebenfalls wie beim SDS kann das Spektrum wieder in drei Regionen aufgeteilt werden. Dabei ist gut beobachtbar, wie sich der tieffrequente Prozess mit steigender Konzentration in gleicher Weise entwickelt, wie es beim SDS beobachtet wurde. Bemerkenswert ist der mittlere Relaxationsprozess bei etwa 20 MHz. Er liegt in der Nähe der  $cmc$  schon mit messba-

## 6 Darstellung der Messergebnisse

rer Amplitude vor, während der Monomeraustauschprozess noch nicht sichtbar ist. Die Konzentrationsunabhängigkeit der Relaxationszeit des Prozesses ist analog zum SDS gegeben, erstaunlich ist jedoch, dass hier der Prozess etwas langsamer abläuft als beim Natriumdodecylsulfat. Die Absorptionsstufe des hochfrequenten Prozesses

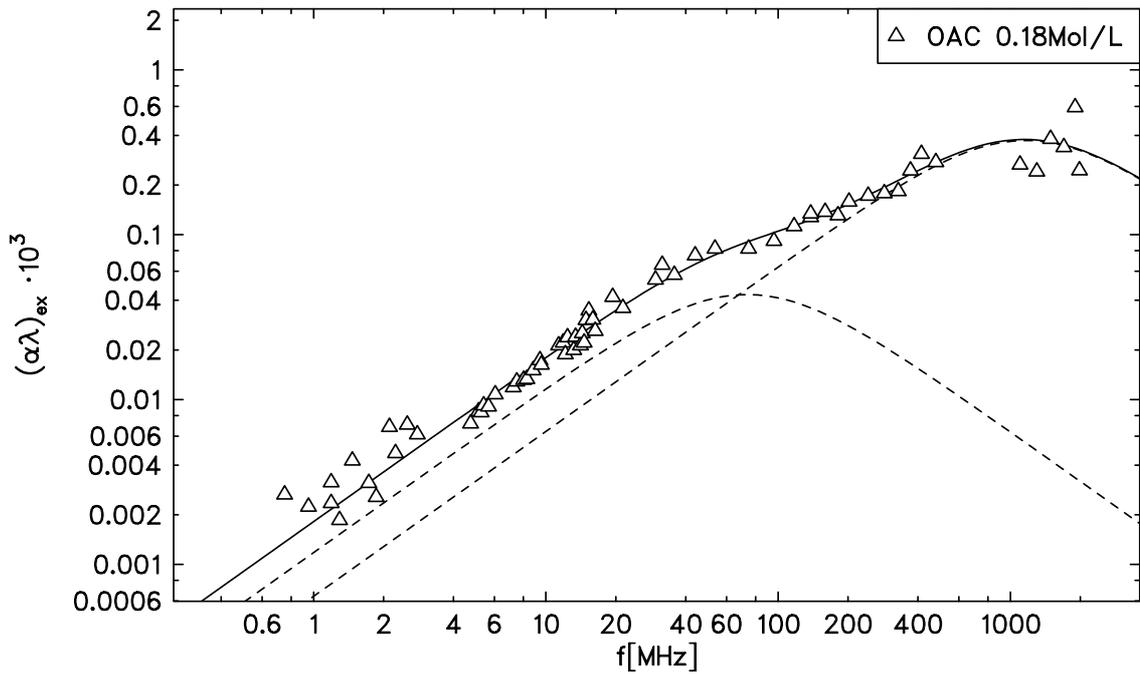


**Abbildung 6.19:** Absorptionsspektren einiger OAC-Lösungen bei 25°C. Die durchgezogenen Kurven beschreiben jeweils eine Summe aus drei Debye-Termen in der  $\alpha/f^2$ -Darstellung

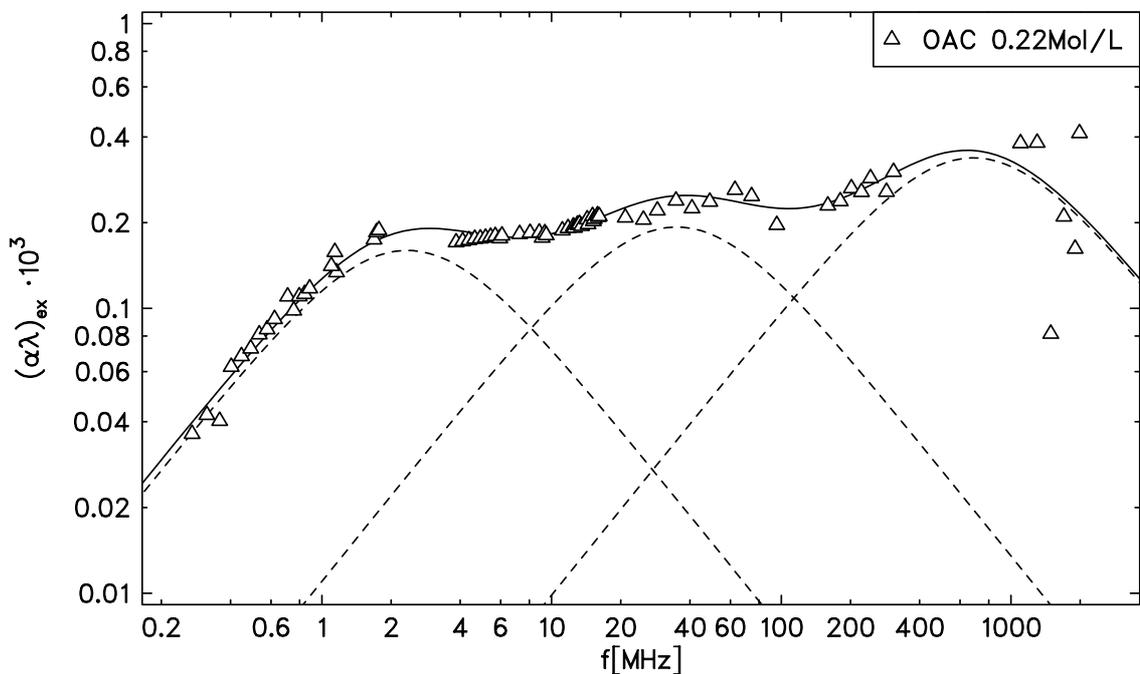
fällt im Verhältnis zu den beiden anderen sehr gering aus, liegt aber dennoch in der gleichen Größenordnung wie beim SDS. Es ist allerdings zu vermuten, dass beide hochfrequenten Prozesse von SDS und OAC nicht das gleiche Relaxationsphänomen beschreiben<sup>1</sup>. Betrachtet man auf den folgenden Seiten die Abbildungen mit ihren Einzelspektren und den dazugehörigen Einzelprozessen (gestrichelt dargestellt) bei Konzentrationen von 0,22 bis 0,70 mol/l (Abb. 6.21 bis 6.29), so zeigt sich, dass der tieffrequente Prozess mit steigender Konzentration auf den mittleren Prozess zuwandert. Bei 0,70 mol/l liegen mittlerweile beide Prozesse so dicht beieinander, würde man die Vorgeschichte nicht kennen, dort nur einen Prozess vermuten würde. Erhöht man die Konzentration weiter (Abb. 6.30 bis 6.32), entsteht plötzlich ein total verändertes Spektrum. Der aus dem Tieffrequenten hochgewanderte Prozess scheint nun verschwunden oder mit dem mittleren Prozess verschmolzen zu sein während sich zugleich im tieffrequenten Bereich ein neuer Prozess entwickelt und ebenfalls mit steigender Konzentration schneller wird. Die Parameterverläufe der Amplituden und Relaxationszeiten sind in den (Abb. 6.34 bis 6.39) dargestellt.

<sup>1</sup>Die Einzelheiten werden im Kapitel (7.1.2) besprochen

## 6 Darstellung der Messergebnisse

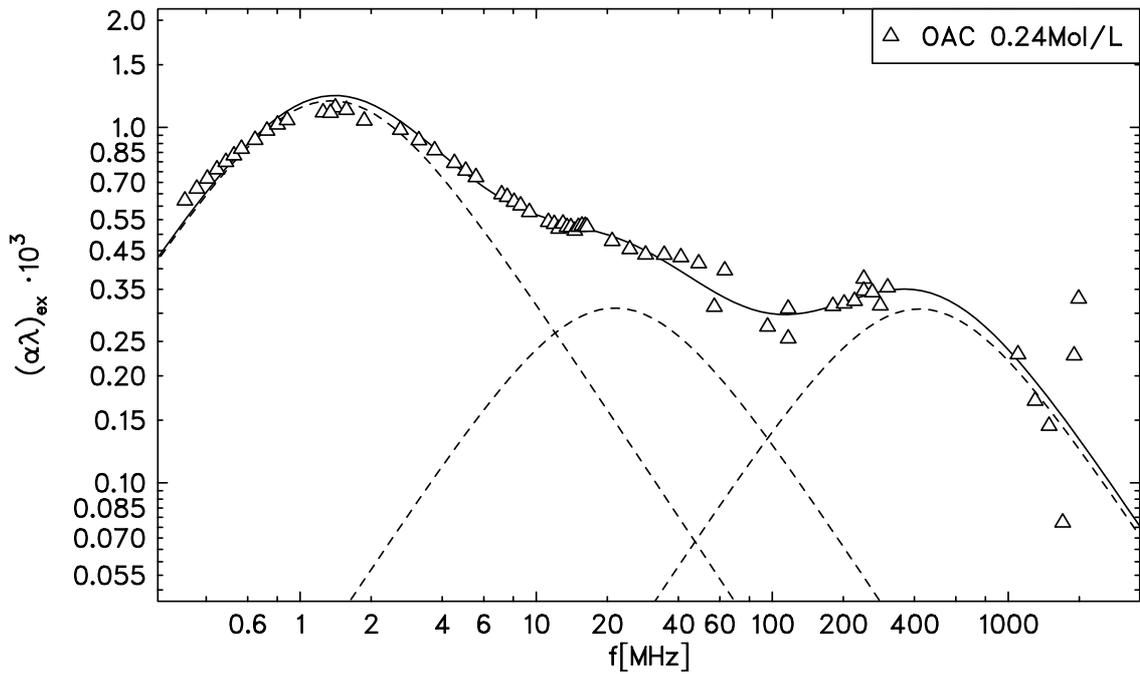


**Abbildung 6.20:** Ultraschall-Absorptionsspektrum einer 0.18-molaren OAC-Lösung bei 25°C. Die durchgezogene Kurve beschreibt eine Summe aus zwei Debye-Termen (gestrichelt dargestellt) in der  $(\alpha\lambda)_{ex}$ -Darstellung

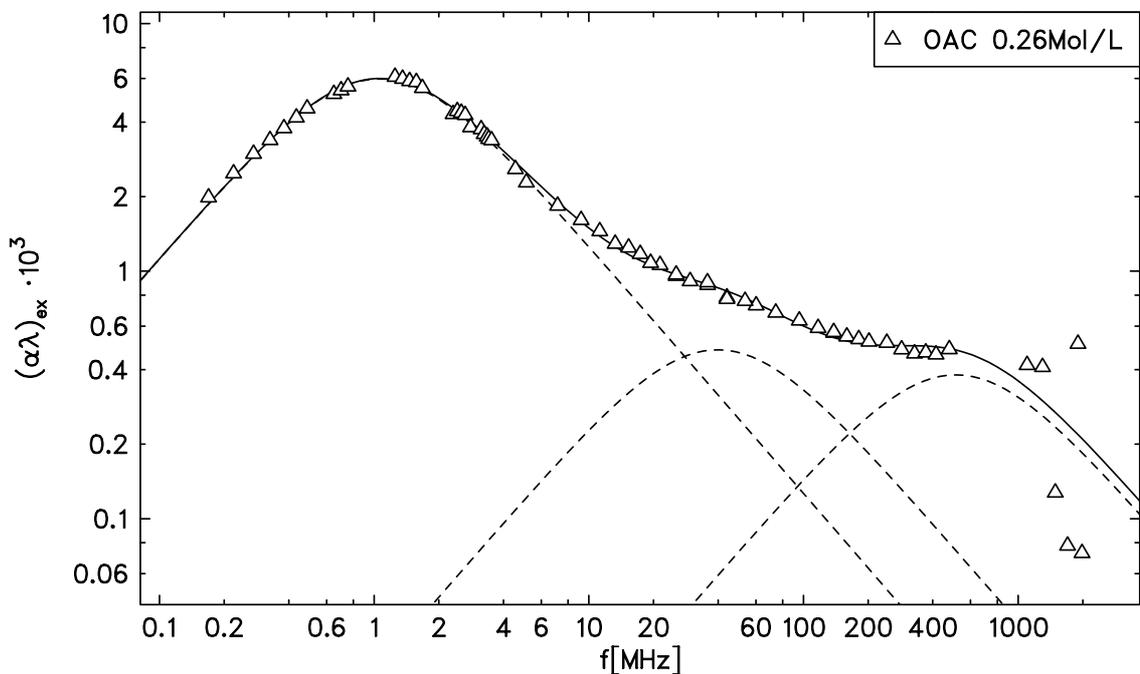


**Abbildung 6.21:** Ultraschall-Absorptionsspektrum einer 0.22-molaren OAC-Lösung bei 25°C. Die durchgezogene Kurve beschreibt eine Summe aus drei Debye-Termen (gestrichelt dargestellt) in der  $(\alpha\lambda)_{ex}$ -Darstellung

## 6 Darstellung der Messergebnisse

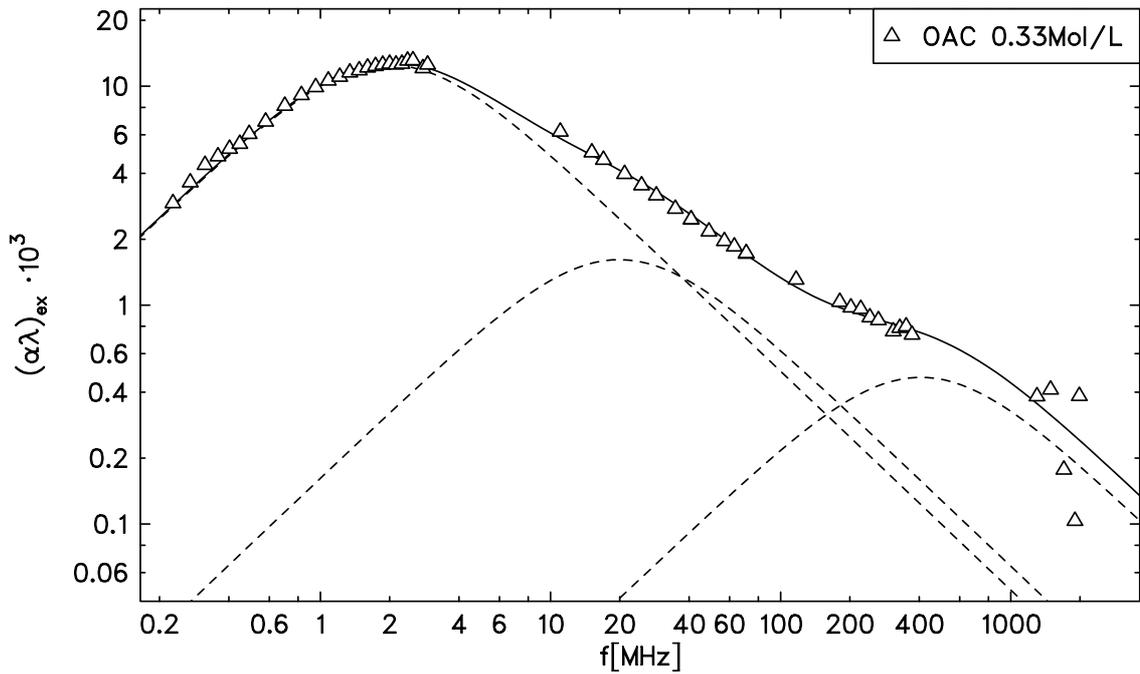


**Abbildung 6.22:** Ultraschall-Absorptionsspektrum einer 0.24-molaren OAC-Lösung bei 25°C. Die durchgezogene Kurve beschreibt eine Summe aus drei Debye-Termen (gestrichelt dargestellt) in der  $(\alpha\lambda)_{ex}$ -Darstellung

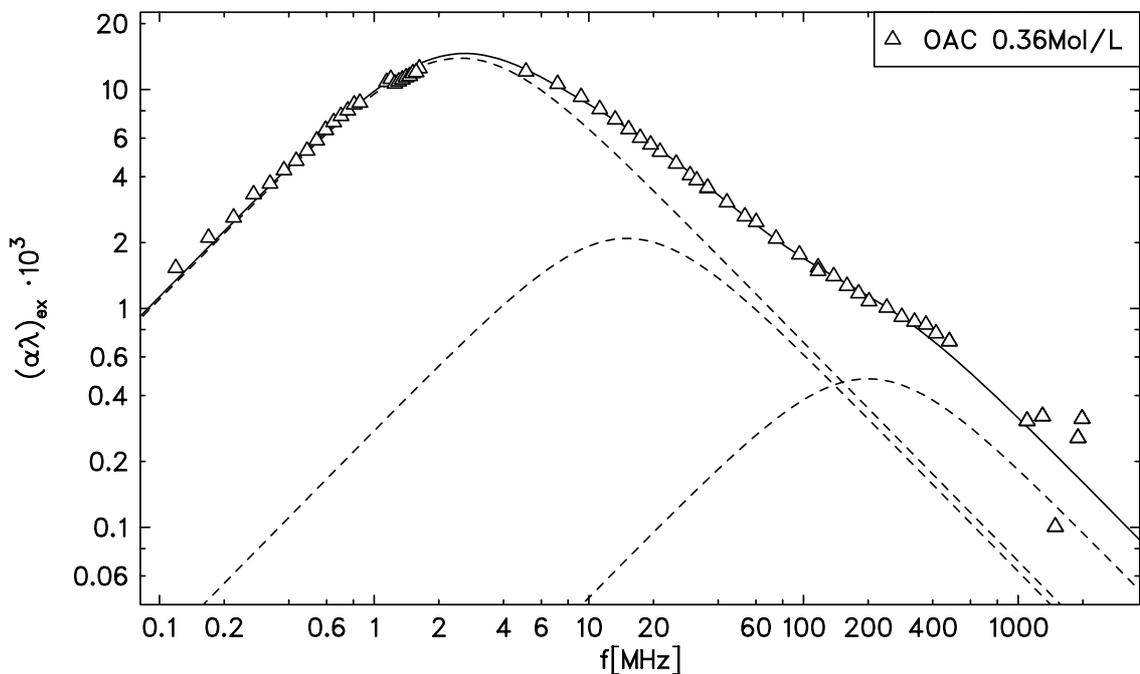


**Abbildung 6.23:** Ultraschall-Absorptionsspektrum einer 0.26-molaren OAC-Lösung bei 25°C. Die durchgezogene Kurve beschreibt eine Summe aus drei Debye-Termen (gestrichelt dargestellt) in der  $(\alpha\lambda)_{ex}$ -Darstellung

## 6 Darstellung der Messergebnisse

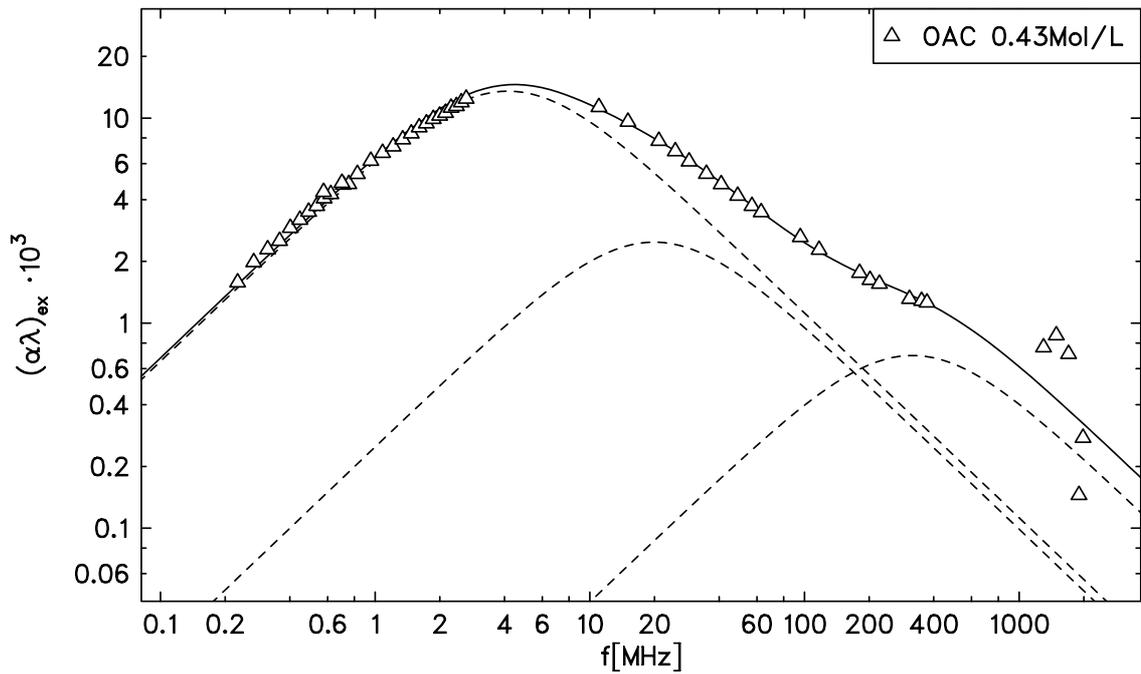


**Abbildung 6.24:** Ultraschall-Absorptionsspektrum einer 0.33-molaren OAC-Lösung bei 25°C. Die durchgezogene Kurve beschreibt eine Summe aus drei Debye-Termen (gestrichelt dargestellt) in der  $(\alpha\lambda)_{ex}$ -Darstellung

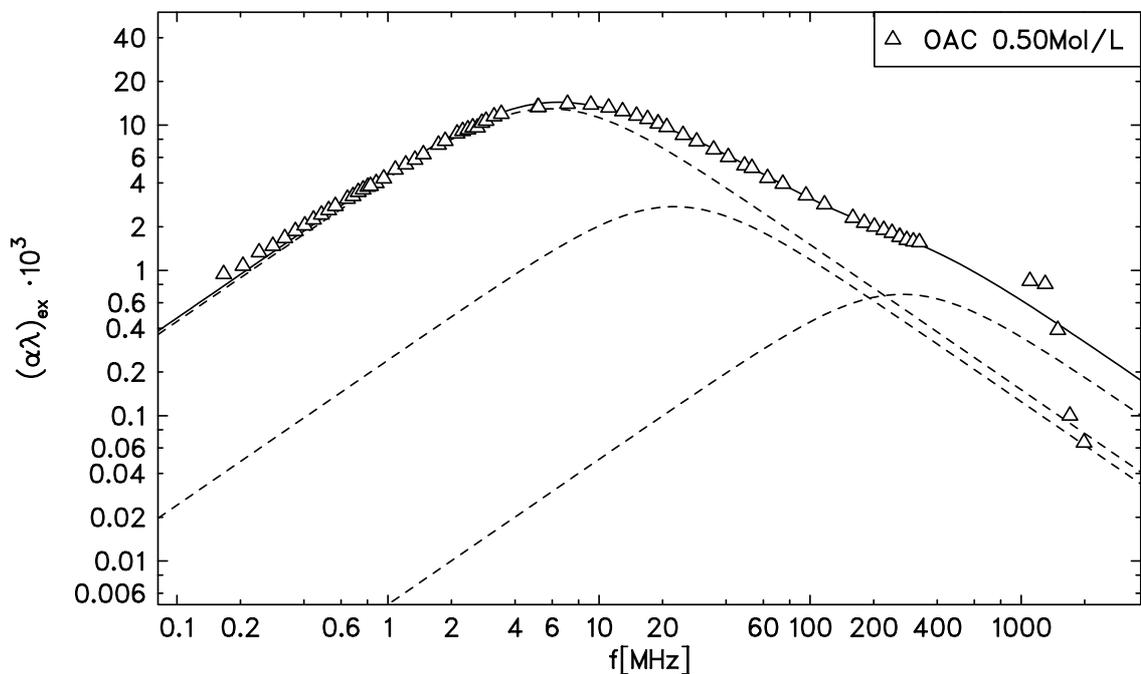


**Abbildung 6.25:** Ultraschall-Absorptionsspektrum einer 0.36-molaren OAC-Lösung bei 25°C. Die durchgezogene Kurve beschreibt eine Summe aus drei Debye-Termen (gestrichelt dargestellt) in der  $(\alpha\lambda)_{ex}$ -Darstellung

## 6 Darstellung der Messergebnisse

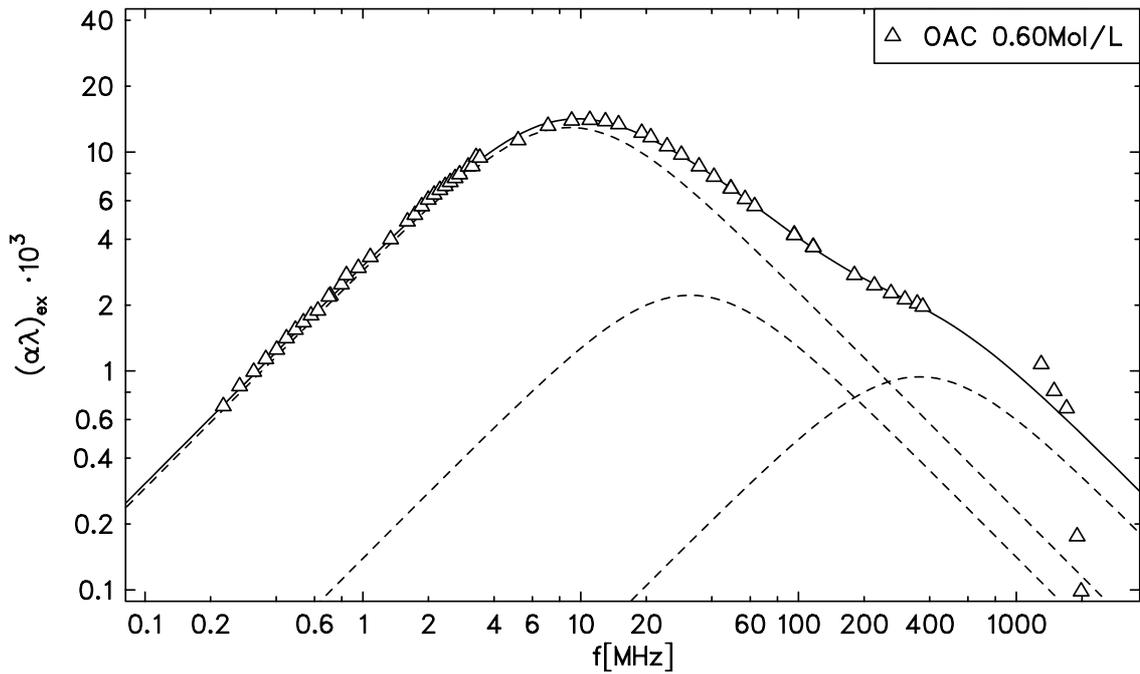


**Abbildung 6.26:** Ultraschall-Absorptionsspektrum einer 0.43-molaren OAC-Lösung bei 25°C. Die durchgezogene Kurve beschreibt eine Summe aus drei Debye-Termen (gestrichelt dargestellt) in der  $(\alpha\lambda)_{ex}$ -Darstellung

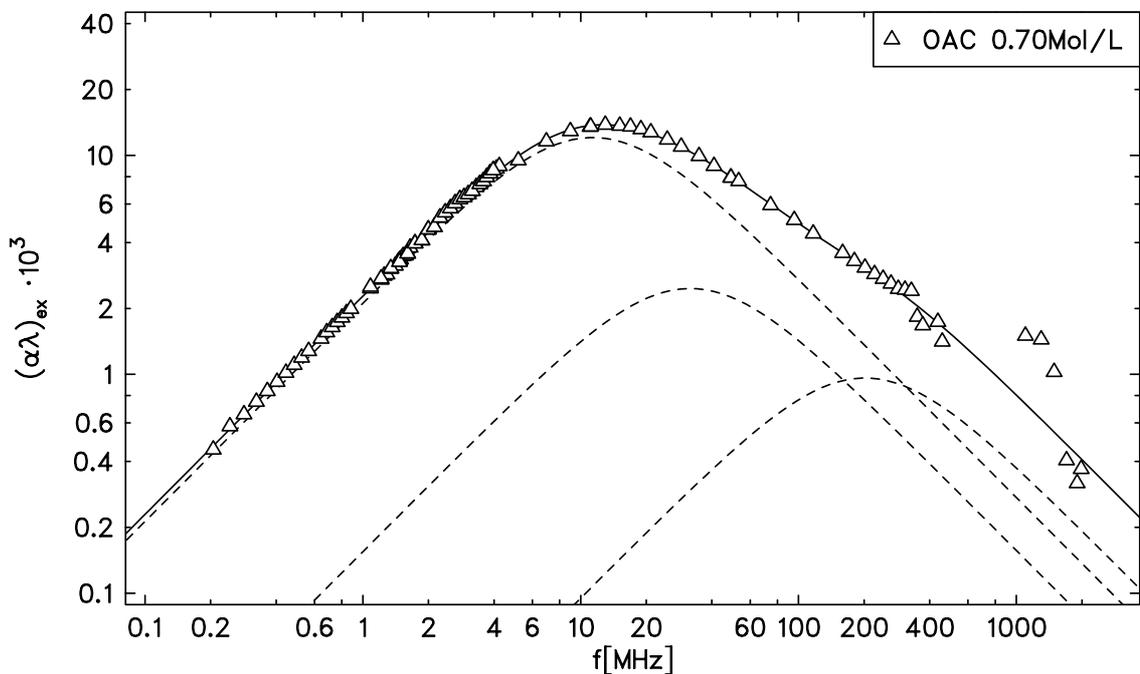


**Abbildung 6.27:** Ultraschall-Absorptionsspektrum einer 0.50-molaren OAC-Lösung bei 25°C. Die durchgezogene Kurve beschreibt eine Summe aus drei Debye-Termen (gestrichelt dargestellt) in der  $(\alpha\lambda)_{ex}$ -Darstellung

## 6 Darstellung der Messergebnisse

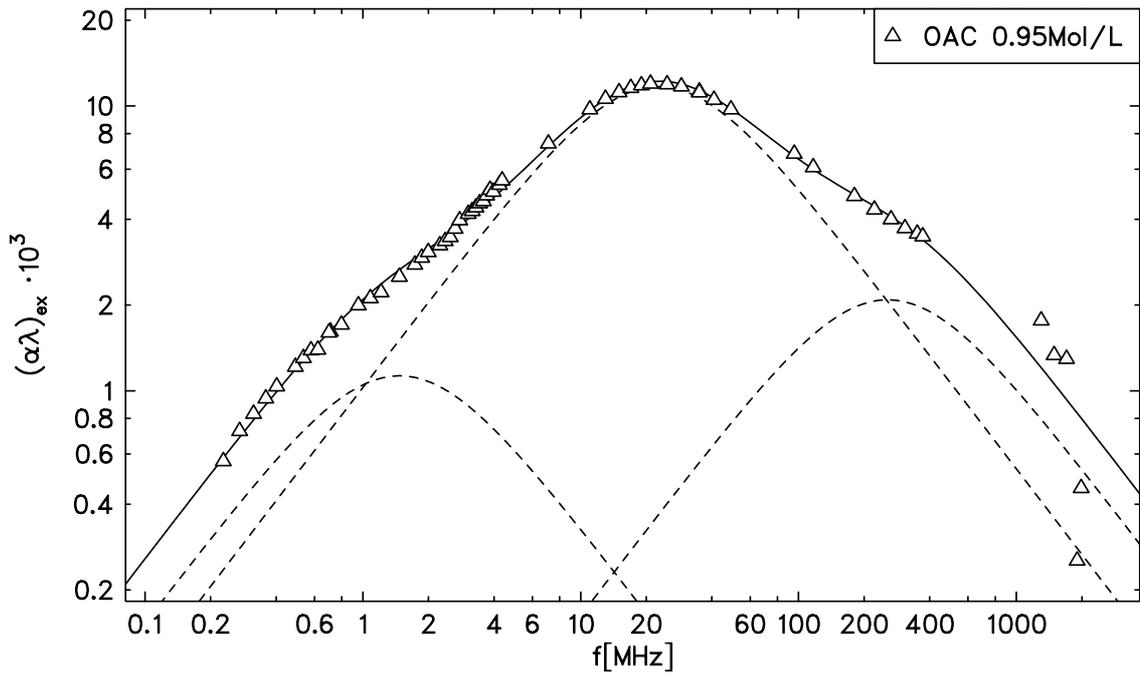


**Abbildung 6.28:** Ultraschall-Absorptionsspektrum einer 0.60-molaren OAC-Lösung bei 25°C. Die durchgezogene Kurve beschreibt eine Summe aus drei Debye-Termen (gestrichelt dargestellt) in der  $(\alpha\lambda)_{ex}$ -Darstellung

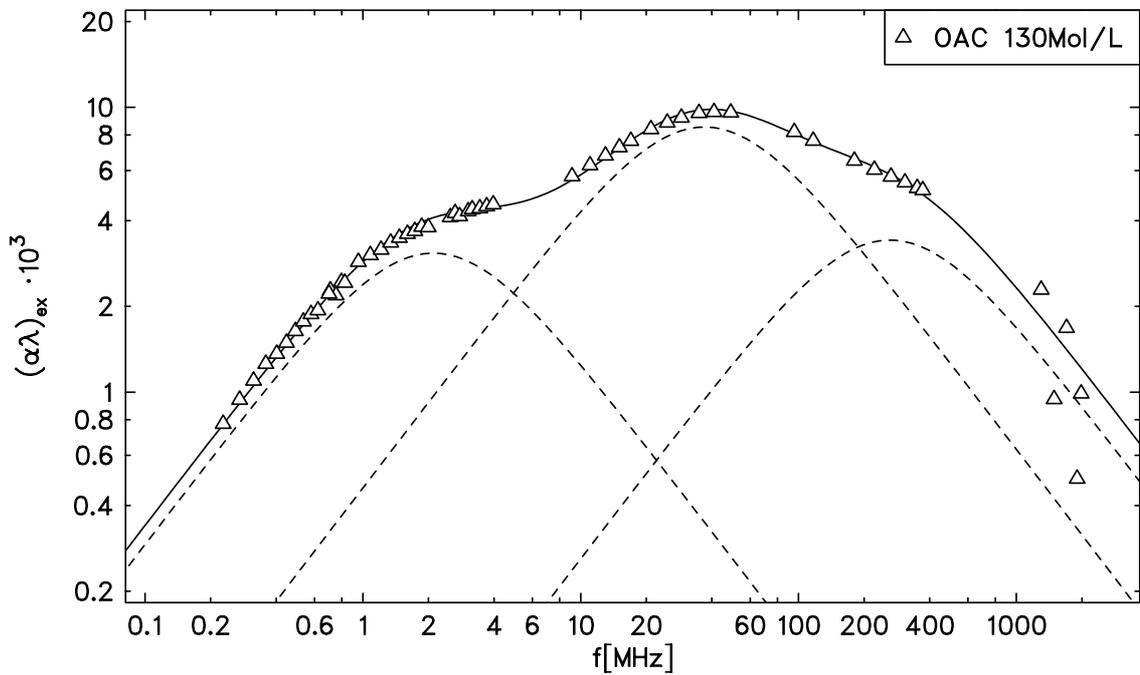


**Abbildung 6.29:** Ultraschall-Absorptionsspektrum einer 0.70-molaren OAC-Lösung bei 25°C. Die durchgezogene Kurve beschreibt eine Summe aus drei Debye-Termen (gestrichelt dargestellt) in der  $(\alpha\lambda)_{ex}$ -Darstellung

## 6 Darstellung der Messergebnisse

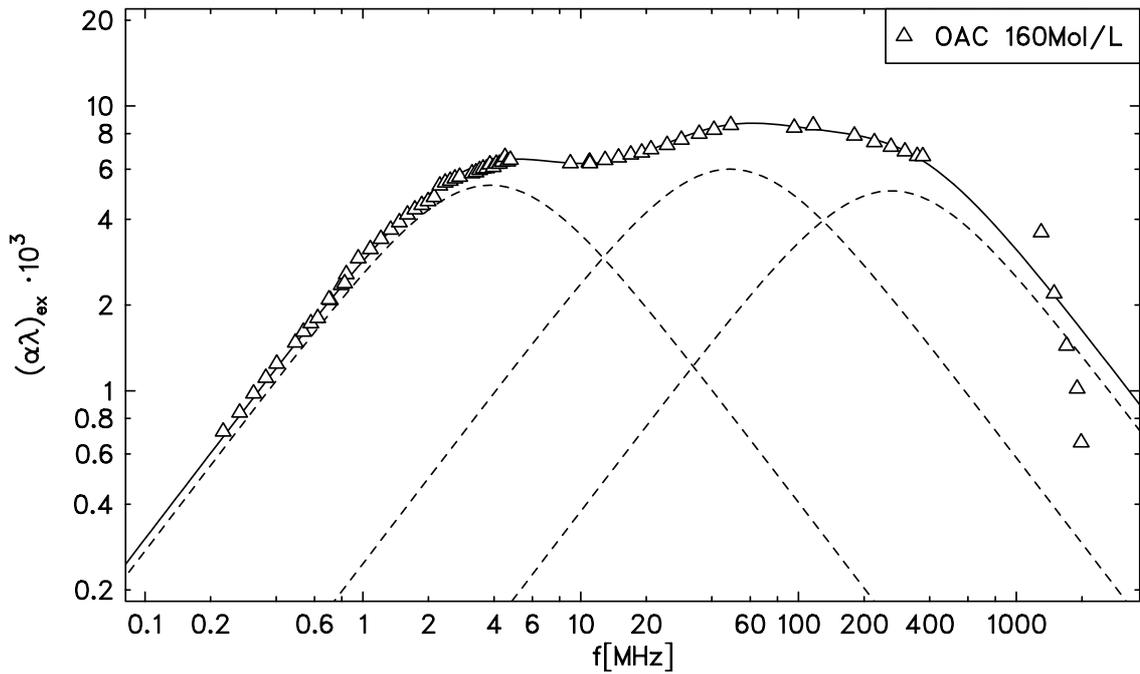


**Abbildung 6.30:** Ultraschall-Absorptionsspektrum einer 0.95-molaren OAC-Lösung bei 25°C. Die durchgezogene Kurve beschreibt eine Summe aus drei Debye-Termen (gestrichelt dargestellt) in der  $(\alpha\lambda)_{ex}$ -Darstellung

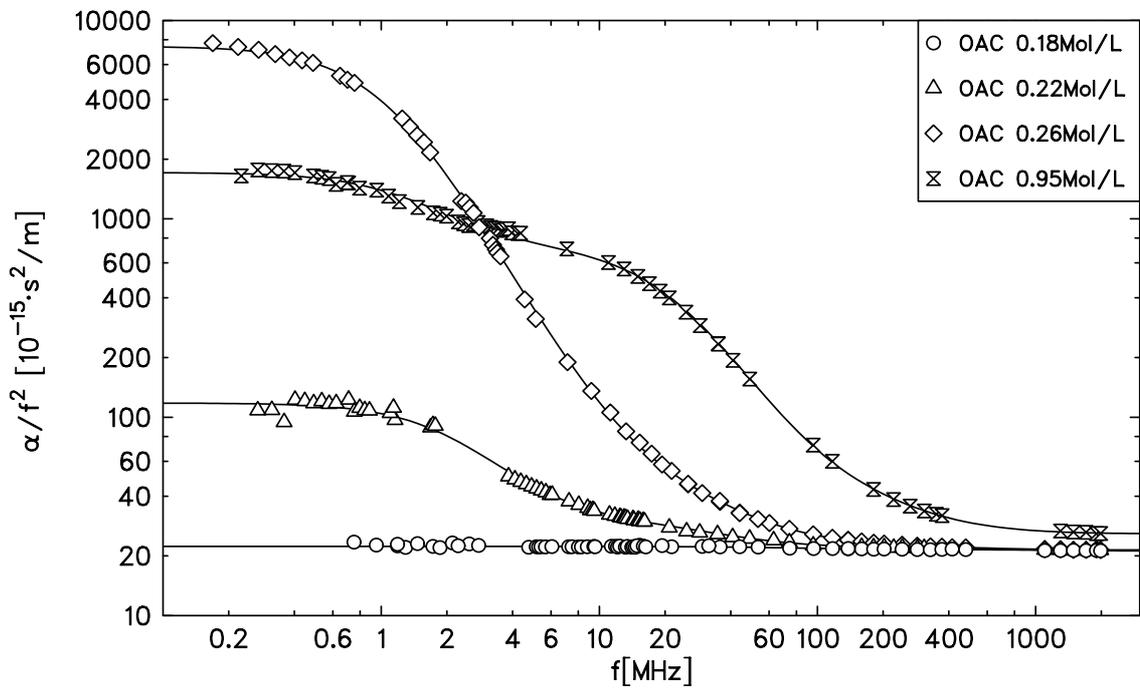


**Abbildung 6.31:** Ultraschall-Absorptionsspektrum einer 1.30-molaren OAC-Lösung bei 25°C. Die durchgezogene Kurve beschreibt eine Summe aus drei Debye-Termen (gestrichelt dargestellt) in der  $(\alpha\lambda)_{ex}$ -Darstellung

## 6 Darstellung der Messergebnisse

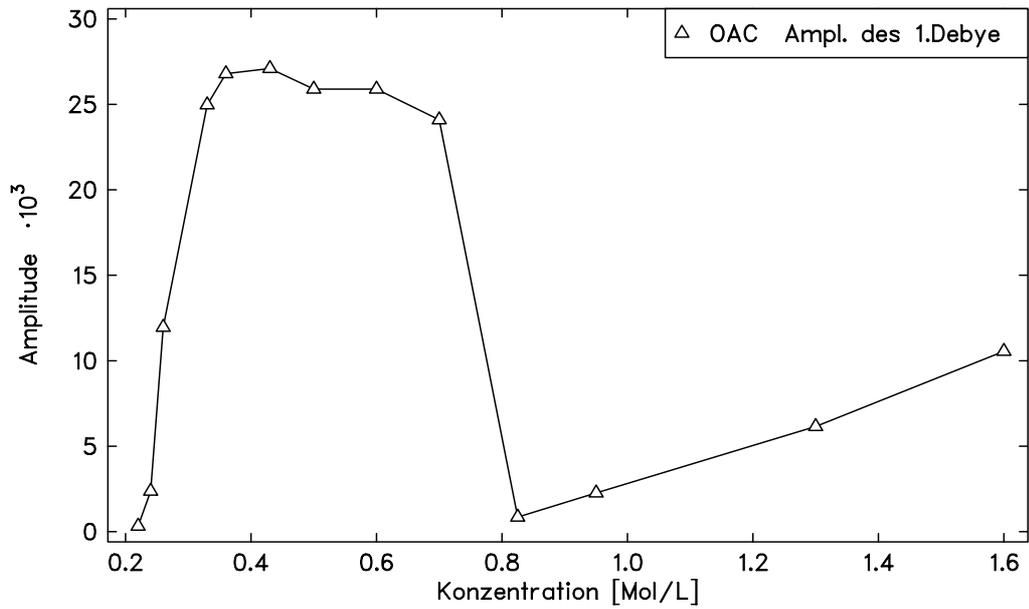


**Abbildung 6.32:** Ultraschall-Absorptionsspektrum einer 1.60-molaren OAC-Lösung bei 25°C. Die durchgezogene Kurve beschreibt eine Summe aus drei Debye-Termen (gestrichelt dargestellt) in der  $(\alpha\lambda)_{ex}$ -Darstellung

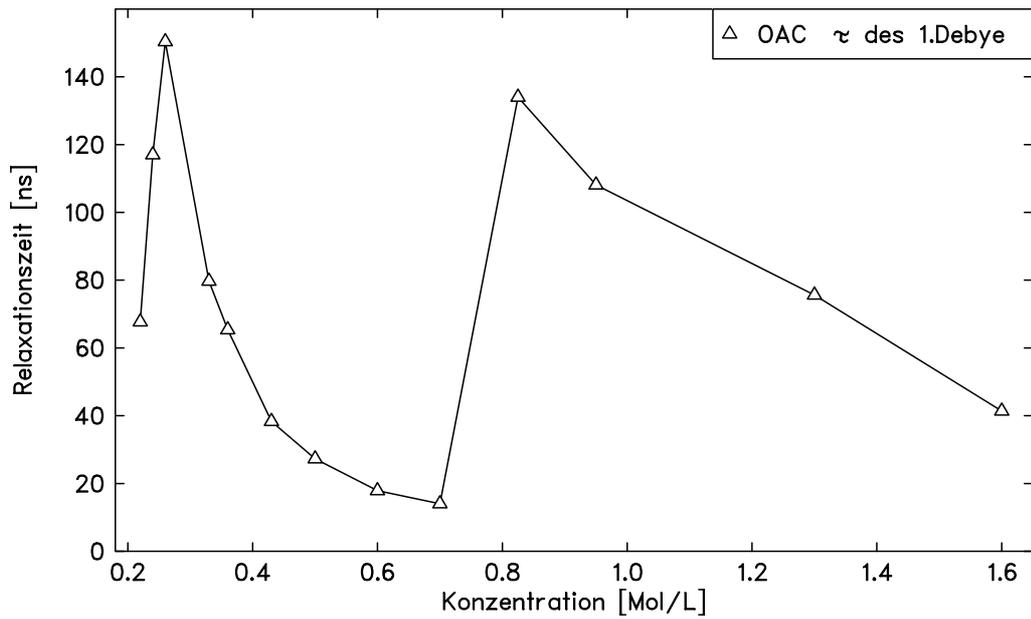


**Abbildung 6.33:** Absorptionsspektren einiger OAC-Lösungen bei 25°C. Die durchgezogenen Kurven beschreiben jeweils eine Summe aus drei Debye-Termen in der  $\alpha/f^2$ -Darstellung

## 6 Darstellung der Messergebnisse

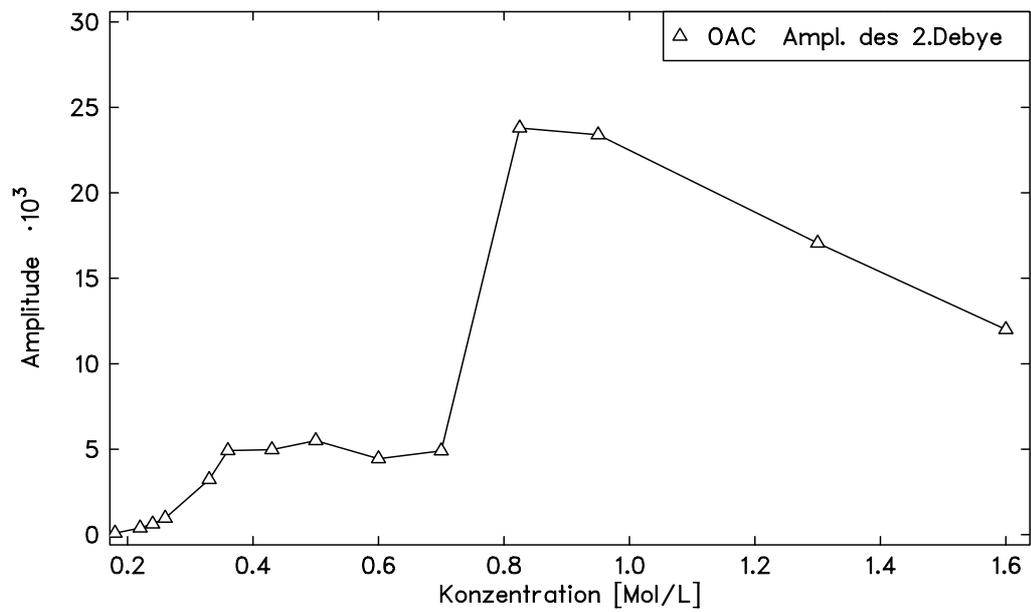


**Abbildung 6.34:** Verlauf der Maximalamplitude des tieffrequenten Prozesses von OAC über der Konzentration

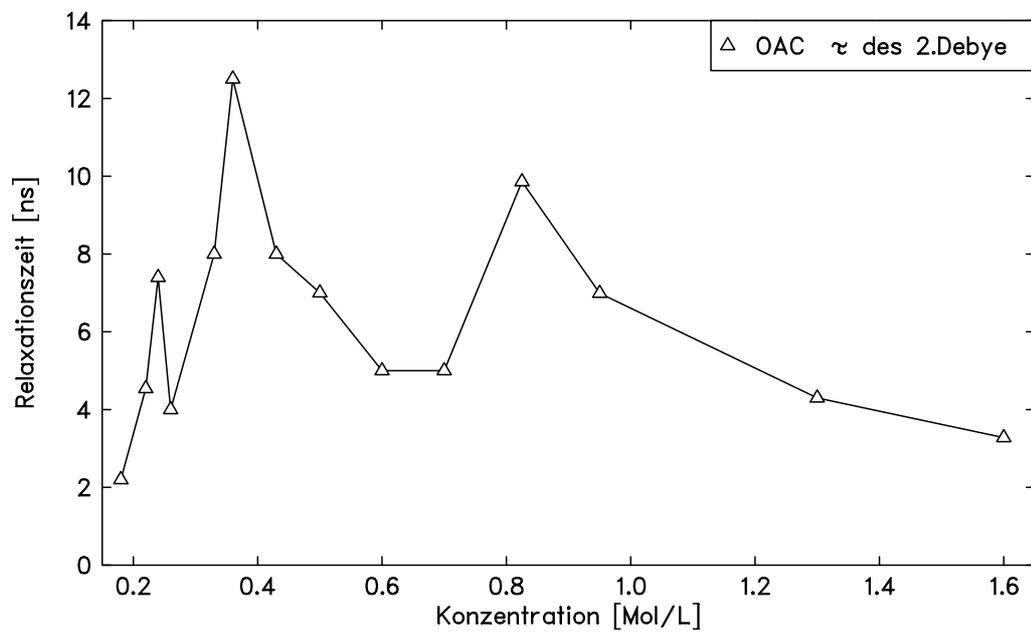


**Abbildung 6.35:** Verlauf der Relaxationszeit des tieffrequenten Prozesses von OAC über der Konzentration

## 6 Darstellung der Messergebnisse

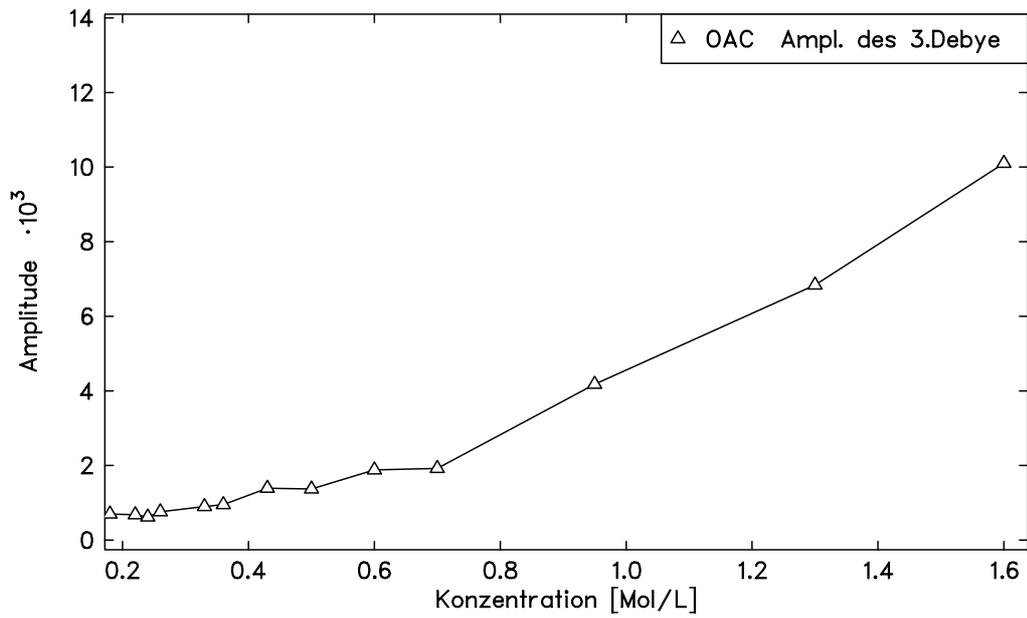


**Abbildung 6.36:** Verlauf der Maximalamplitude des mittleren Prozesses von OAC über der Konzentration

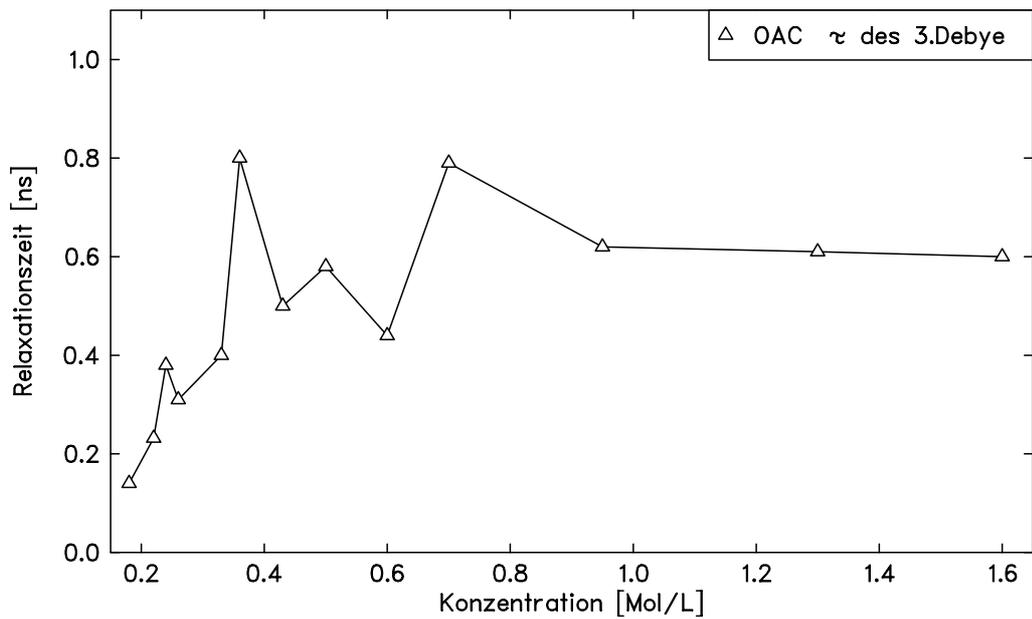


**Abbildung 6.37:** Verlauf der Relaxationszeit des mittleren Prozesses von OAC über der Konzentration

## 6 Darstellung der Messergebnisse

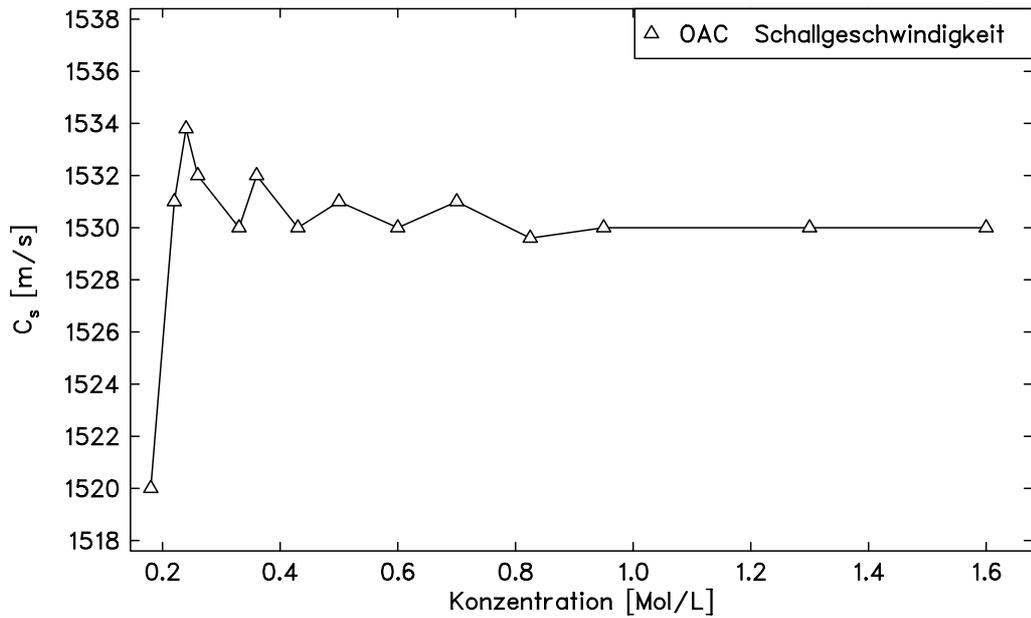


**Abbildung 6.38:** Verlauf der Maximalamplitude des hochfrequenten Prozesses von OAC über der Konzentration

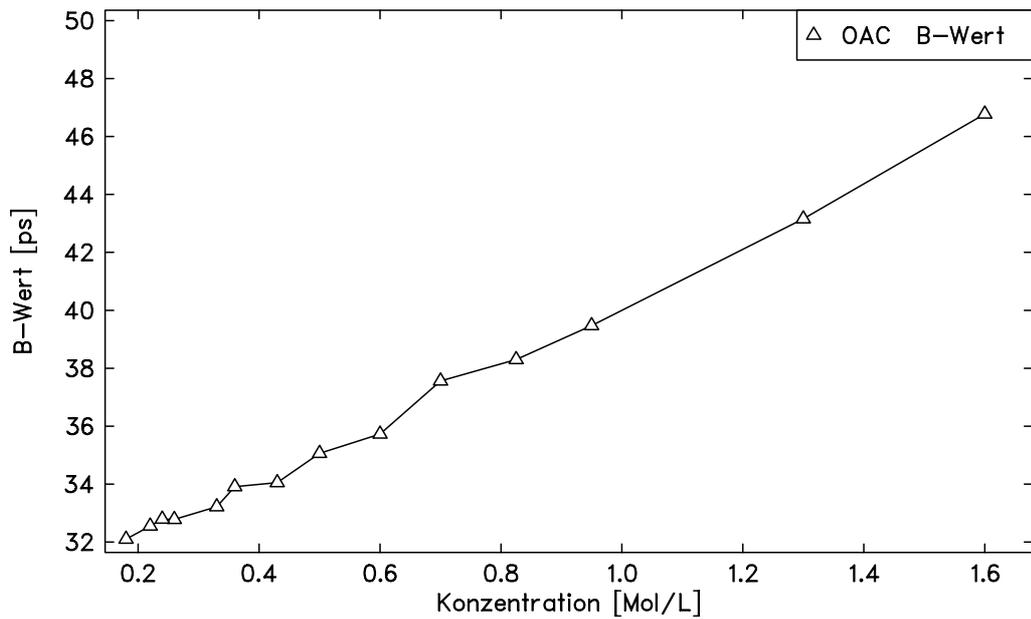


**Abbildung 6.39:** Verlauf der Relaxationszeit des hochfrequenten Prozesses von OAC über der Konzentration

## 6 Darstellung der Messergebnisse



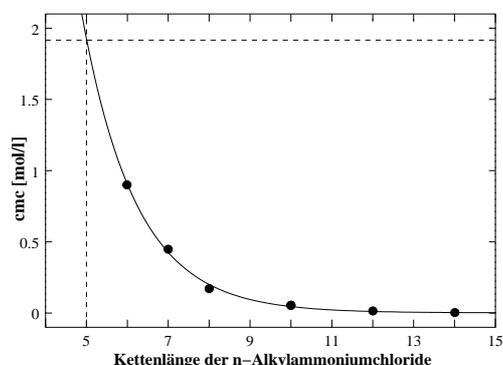
**Abbildung 6.40:** Verlauf der Schallgeschwindigkeit von wässrigen OAC-Lösungen über der Konzentration



**Abbildung 6.41:** Verlauf des B-Wertes von wässrigen OAC-Lösungen über der Konzentration

### 6.1.3 Das Tensid-System Pentylammoniumchlorid/H<sub>2</sub>O

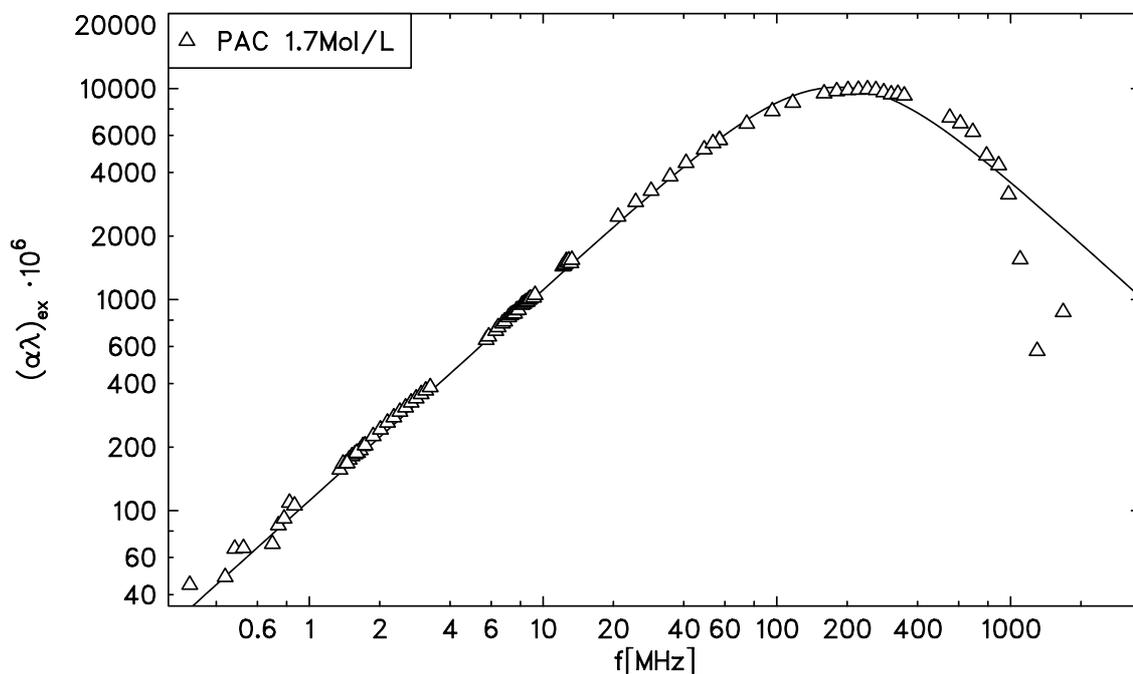
Pentylammoniumchlorid (PAC) gehört wie auch das Octylammoniumchlorid (OAC) zu der Reihe der n-Alkylammoniumchloride. Mit einer Kette von 5 C-Atomen sollte



PAC, auf Grund der stark herabgesetzten hydrophoben Eigenschaft, keine Mizellen im eigentlichen Sinne bilden. In wieweit sich Pentylammoniumchlorid zur mizellbildenden Klasse zuzuordnen lässt oder als System mit vor-kritischem Verhalten angesehen werden kann, muss anhand der Messspektren entschieden werden. Da die Literatur keine Angaben über eine mögliche *cmc* macht, wird zunächst eine fiktive *cmc* aus einer Reihe bekannter *cmc*-Werte der n-Alkylammoniumchloride extra-

poliert. Der nebenstehenden Abbildung ist zu entnehmen, dass der Wert für eine C<sub>5</sub>-Kette etwa bei 1.9mol/l liegt. Rechnerisch ergibt sich ein Wert von  $cmc = 1.95\text{mol/l}$ . Dabei sei angemerkt, dass dieser Wert lediglich für die Orientierung einer sinnvollen konzentrationsabhängigen Messung dient.

Der erste Versuch den Spektralverlauf mit einem Debye-Term zu erfassen, zeigte sich als unbefriedigend (Abb. 6.42). Betrachtet man den Anstieg der tieffrequenten Messdaten bis hin zum Maximum, fällt die gute Übereinstimmung mit der Debye-

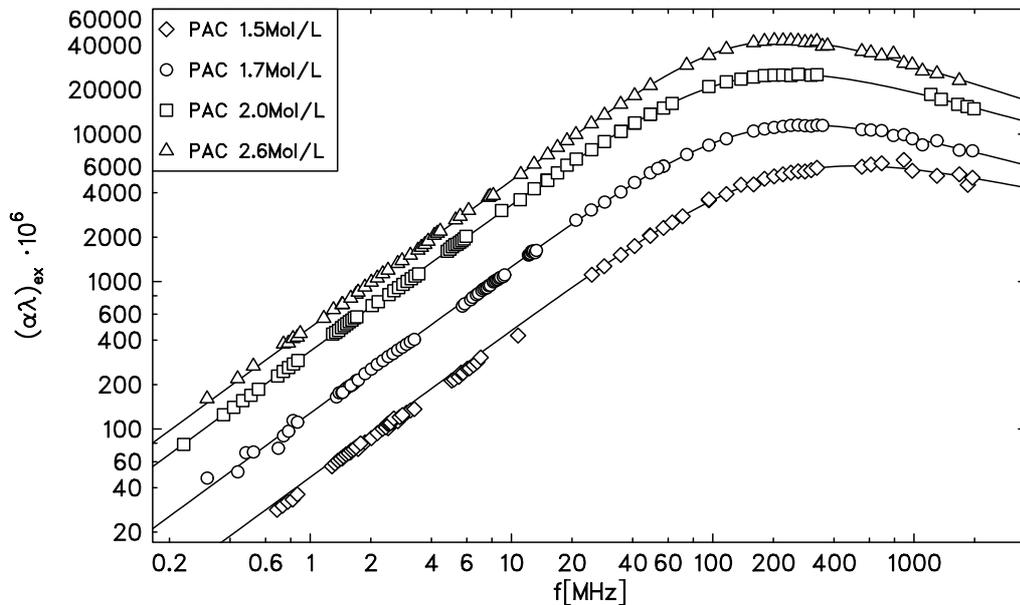


**Abbildung 6.42:** Absorptionsspektrum einer 1.7-molaren PAC-Lösung bei 25°C. Die durchgezogene Kurve beschreibt einen Debye-Term in der  $(\alpha\lambda)_{ex}$ -Darstellung

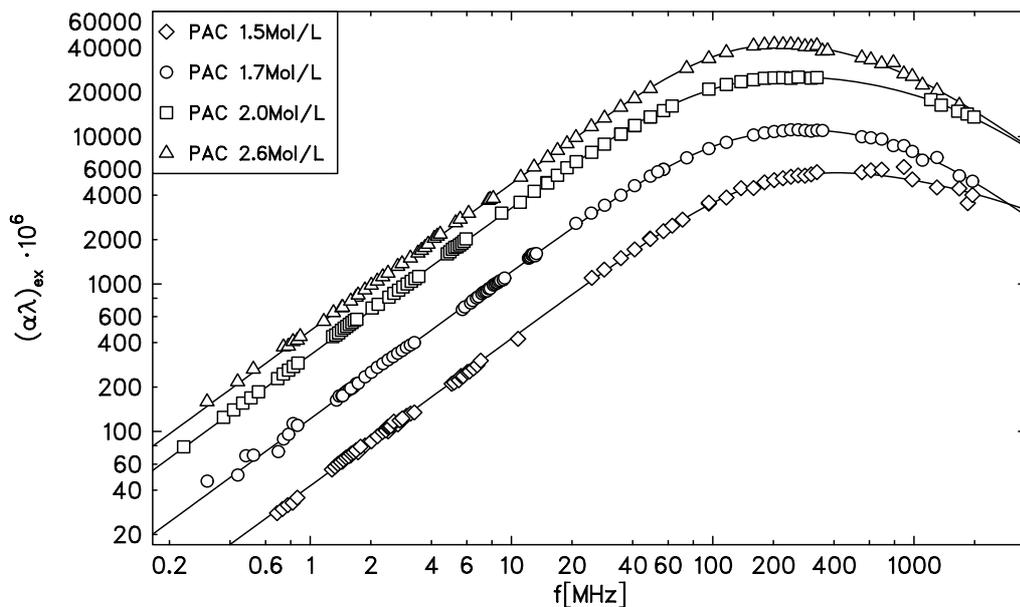
Funktion auf. Jenseits des Maximums bis etwa  $f = 2\text{ GHz}$  ist eine deutliche Abweichung der angepaßten Kurve von den Messdaten zu verzeichnen. Da diese Erscheinung bei anderen Konzentrationen ebenfalls in gleicher Weise zu beobachten

## 6 Darstellung der Messergebnisse

ist, kann eine fehlerbehaftete Messung ausgeschlossen werden. Es stellt sich nun die Frage, ob es sich hier um einen einzelnen Prozess mit kontinuierlicher Relaxationsverteilung handelt, oder ob zwei unterschiedliche Prozesse mit Einzelrelaxationszeiten dicht bei einander vorliegen. Zur weiteren Orientierung wird die empirische Spektralfunktion von Hill an die Messdaten angepasst (Abb. 6.43). Die Anpassung der



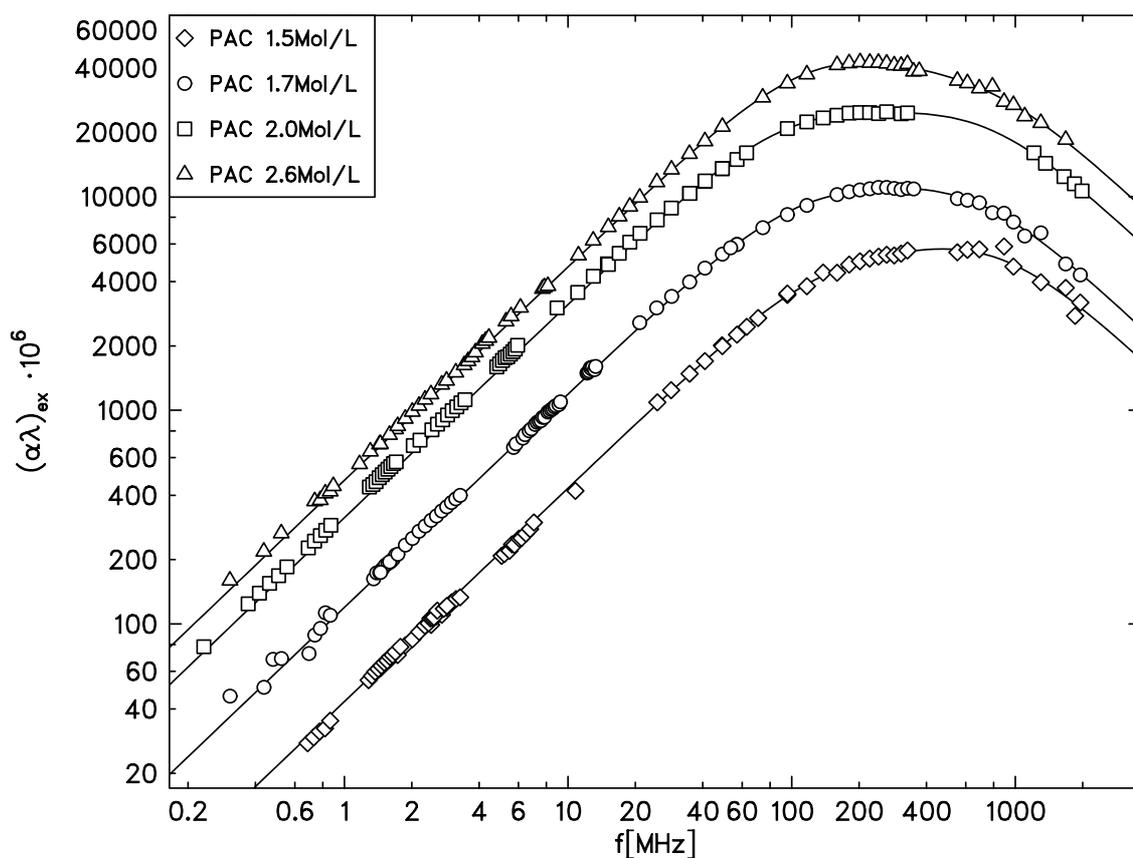
**Abbildung 6.43:** Absorptionsspektren einiger PAC-Lösungen bei 25°C. Die durchgezogene Kurve beschreibt jeweils einen Hill-Term in der  $(\alpha\lambda)_{ex}$ -Darstellung



**Abbildung 6.44:** Absorptionsspektren einiger PAC-Lösungen bei 25°C. Die durchgezogene Kurve beschreibt jeweils einen Term aus dem I-Modell in der  $(\alpha\lambda)_{ex}$ -Darstellung

## 6 Darstellung der Messergebnisse

Parameter war für alle Konzentrationen stabil, der tieffrequente Anstieg zeigt das typische Verhalten eines Debye-Terms, wohingegen die hochfrequente Flanke sehr weit angehoben wird. Die Möglichkeit der Existenz eines Einzelprozesses mit kontinuierlicher Relaxationsverteilung kann somit nicht ausgeschlossen werden. In (Abb. 6.44) wurde der Versuch unternommen, die Spektralverläufe mit Hilfe des integrativen Fluktuationsmodell nach Rupprecht [51] zu beschreiben. Die Anpassrechnung war ebenfalls zufriedenstellend, insbesondere der hochfrequente Bereich konnte mit hoher Sicherheit beschrieben werden. Ob sich die Parameterverläufe als sinnvoll erweisen, wird im Kapitel 7 diskutiert. Der dritte Versuch, die Spektralverläufe durch

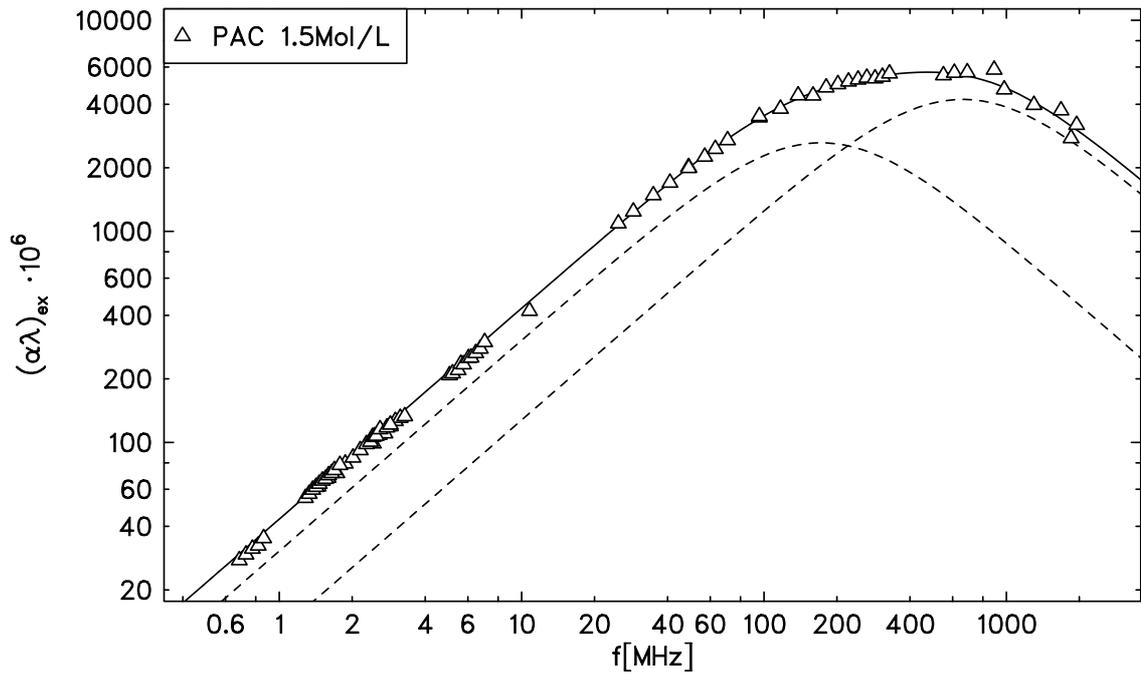


**Abbildung 6.45:** Absorptionsspektren einiger PAC-Lösungen bei 25°C. Die durchgezogene Kurve beschreibt jeweils zwei Debye-Terme in der  $(\alpha\lambda)_{ex}$ -Darstellung

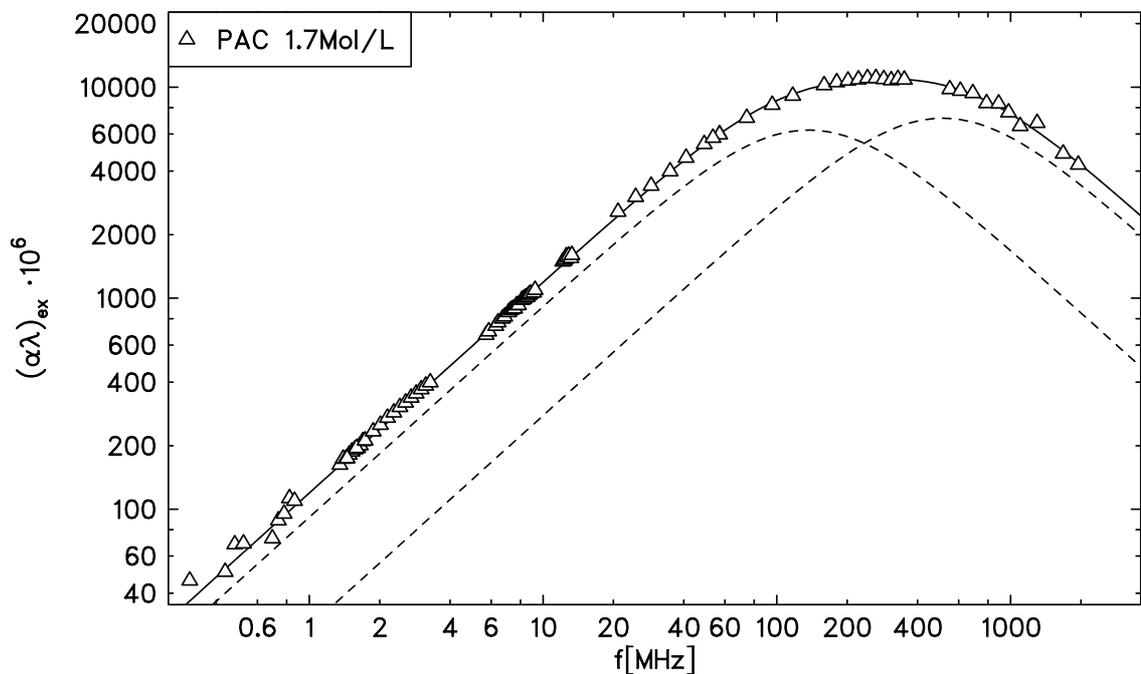
zwei Debye-Terme mit diskreter Relaxationszeit zu beschreiben (6.45), gelingt ebenfalls mit hoher Sicherheit.

Betrachtet man die Parameterverläufe in den Abbildungen (6.52) bis (6.55), sind Parallelen zu den gemessenen Tensiden Natriumdodecylsulfat (SDS) und Octylammoniumchlorid (OAC) zuerkennen. Es ist somit nicht auszuschließen, dass Pentylammoniumchlorid (PAC) trotz kurzer Alkylkette als mizellbildendes System angesehen werden kann. Allerdings wäre der Begriff einer kritischen Mizellkonzentration (cmc) nicht mehr gültig, da der Übergang von den Oligomeren zu den Mizellen sehr flach wird.

## 6 Darstellung der Messergebnisse

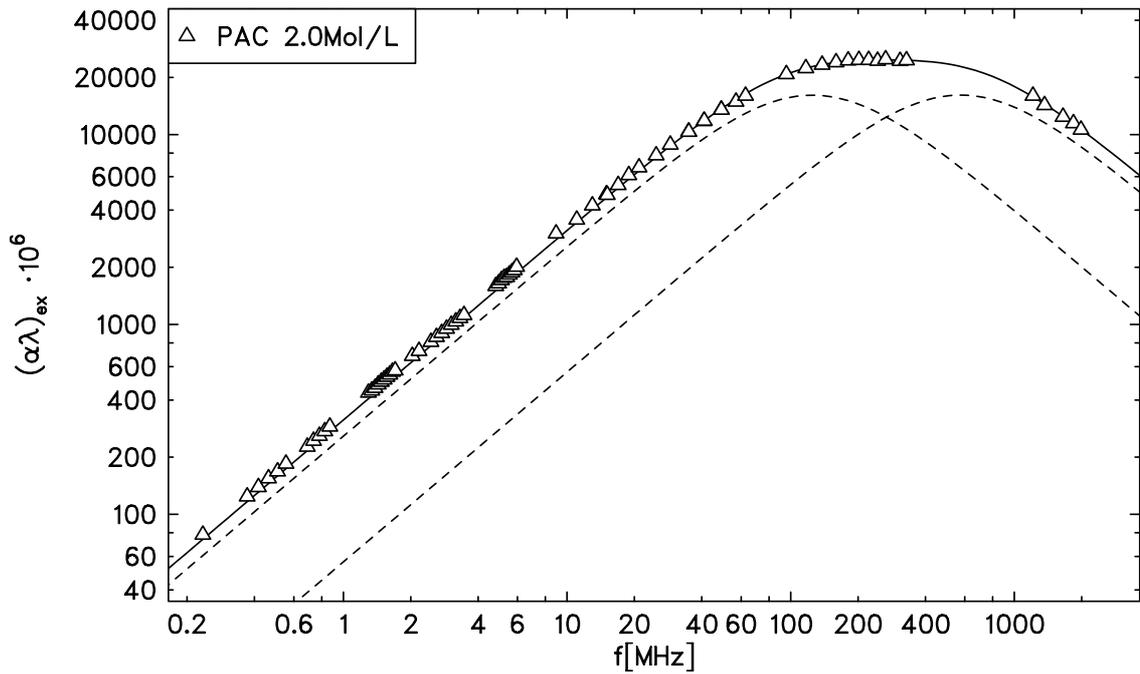


**Abbildung 6.46:** Ultraschall-Absorptionsspektrum einer 1.5-molaren PAC-Lösung bei 25°C. Die durchgezogene Kurve beschreibt eine Summe aus zwei Debye-Termen (gestrichelt dargestellt) in der  $(\alpha\lambda)_{ex}$ -Darstellung

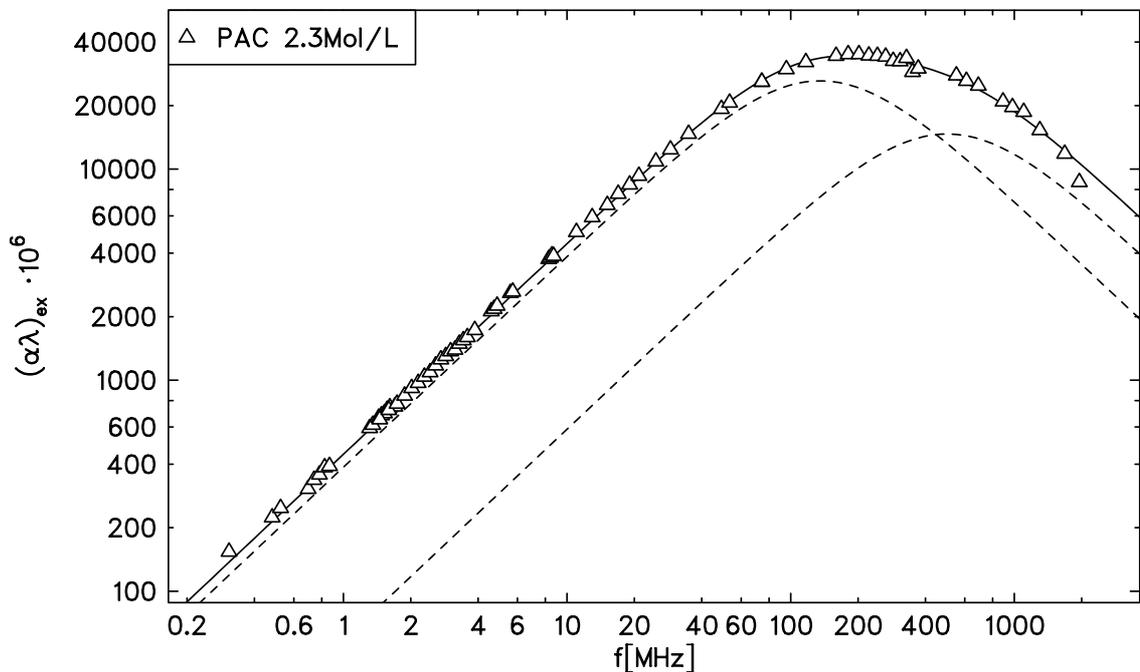


**Abbildung 6.47:** Ultraschall-Absorptionsspektrum einer 1.7-molaren PAC-Lösung bei 25°C. Die durchgezogene Kurve beschreibt eine Summe aus zwei Debye-Termen (gestrichelt dargestellt) in der  $(\alpha\lambda)_{ex}$ -Darstellung

## 6 Darstellung der Messergebnisse

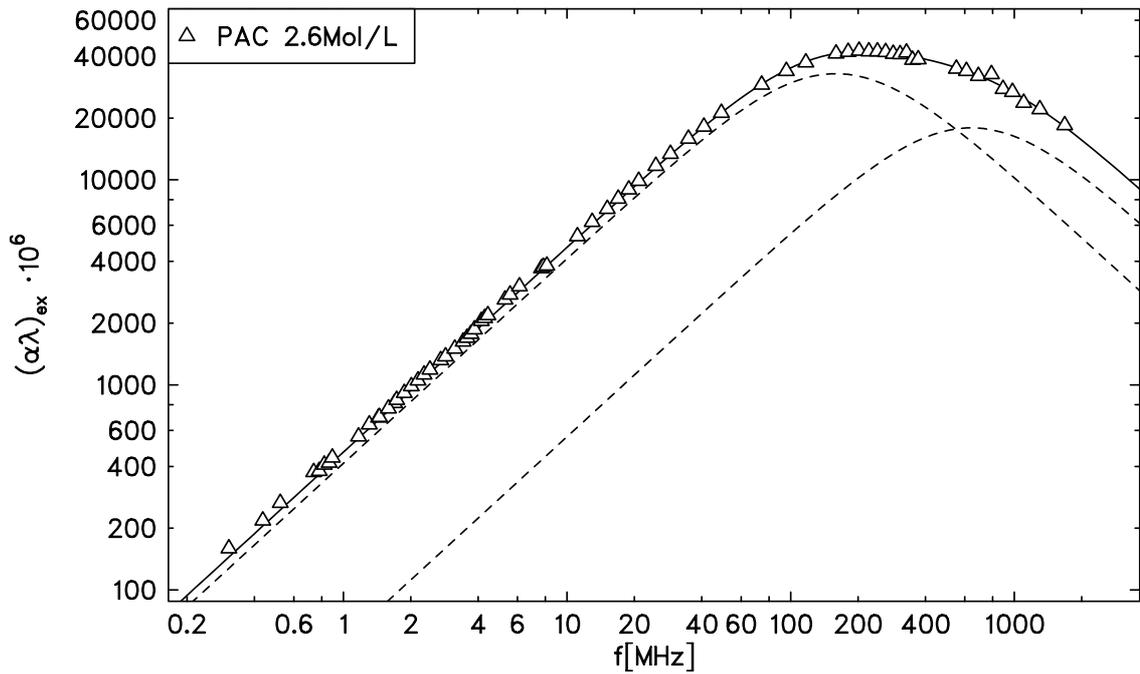


**Abbildung 6.48:** Ultraschall-Absorptionsspektrum einer 2.0-molaren PAC-Lösung bei 25°C. Die durchgezogene Kurve beschreibt eine Summe aus zwei Debye-Termen (gestrichelt dargestellt) in der  $(\alpha\lambda)_{ex}$ -Darstellung

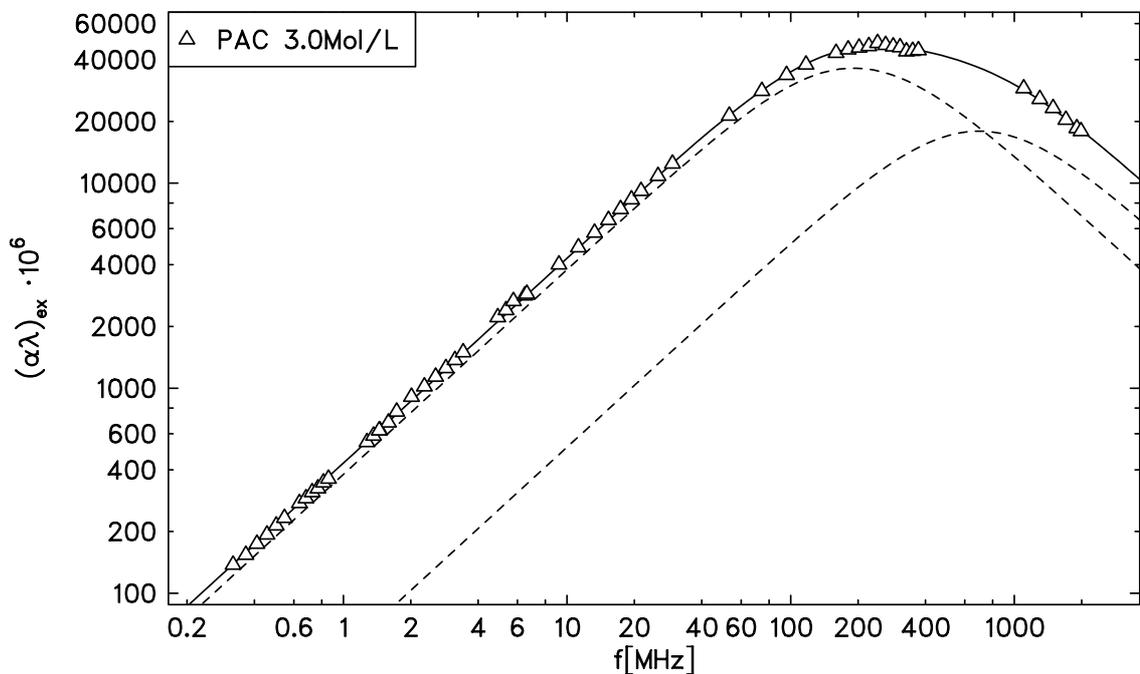


**Abbildung 6.49:** Ultraschall-Absorptionsspektrum einer 2.3-molaren PAC-Lösung bei 25°C. Die durchgezogene Kurve beschreibt eine Summe aus zwei Debye-Termen (gestrichelt dargestellt) in der  $(\alpha\lambda)_{ex}$ -Darstellung

## 6 Darstellung der Messergebnisse



**Abbildung 6.50:** Ultraschall-Absorptionsspektrum einer 2.6-molaren PAC-Lösung bei 25°C. Die durchgezogene Kurve beschreibt eine Summe aus zwei Debye-Termen (gestrichelt dargestellt) in der  $(\alpha\lambda)_{ex}$ -Darstellung



**Abbildung 6.51:** Ultraschall-Absorptionsspektrum einer 3.0-molaren PAC-Lösung bei 25°C. Die durchgezogene Kurve beschreibt eine Summe aus zwei Debye-Termen (gestrichelt dargestellt) in der  $(\alpha\lambda)_{ex}$ -Darstellung

## 6 Darstellung der Messergebnisse

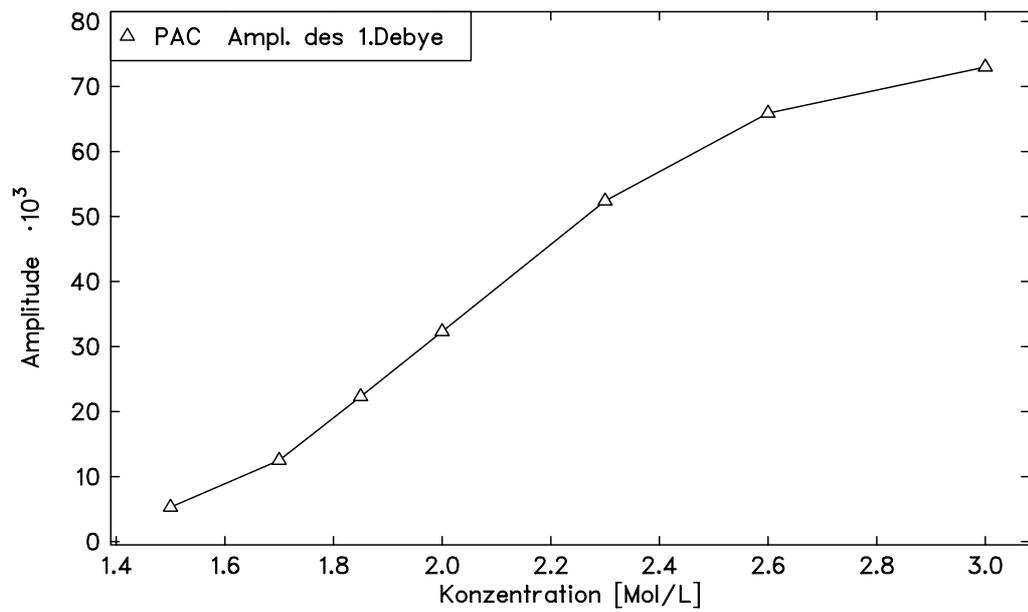


Abbildung 6.52: Verlauf der Maximalamplitude des tieffrequenten Prozess von PAC über der Konzentration

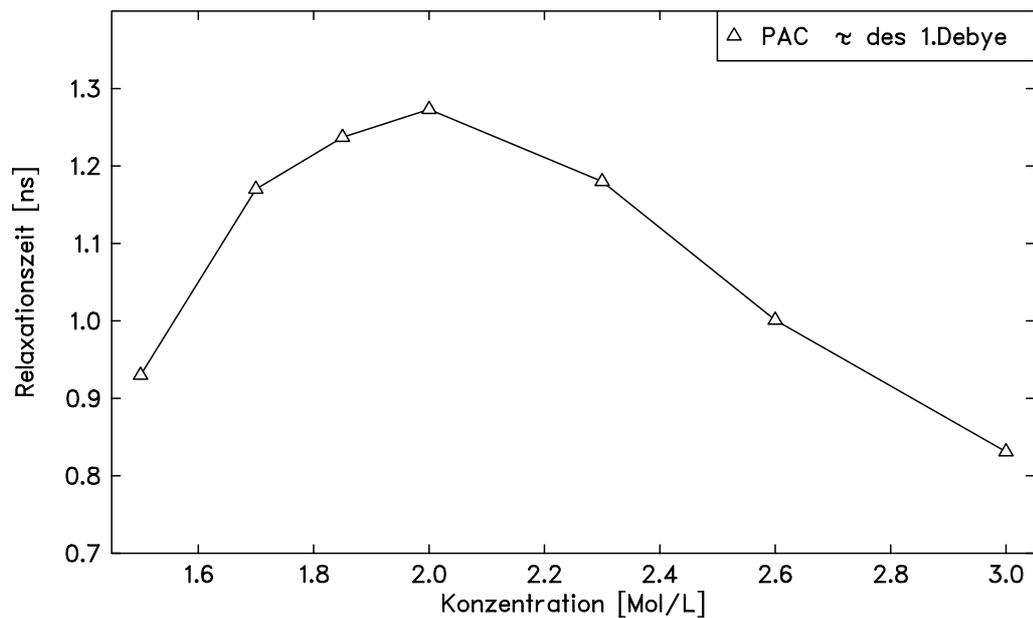
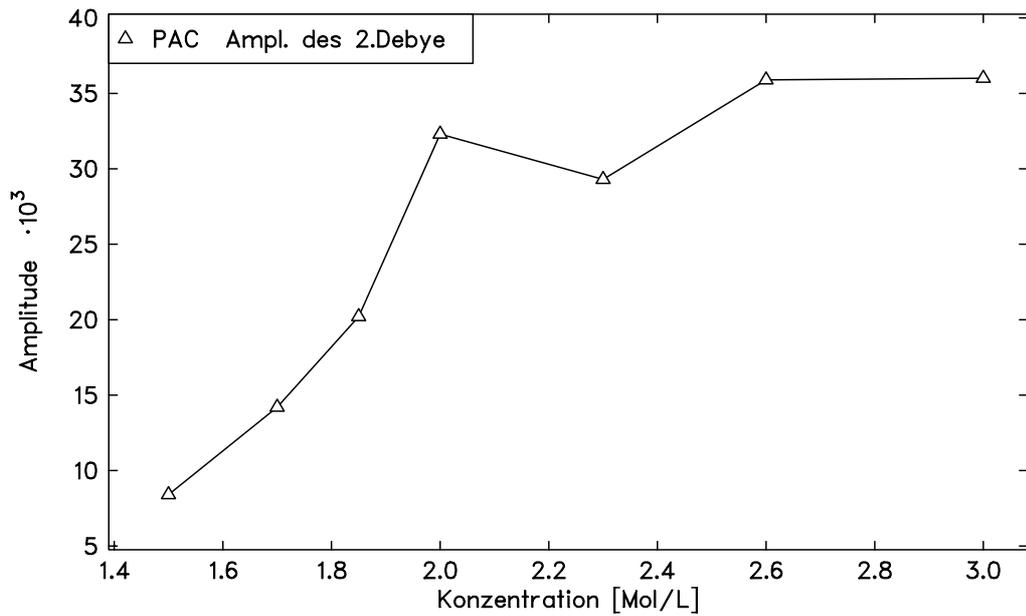
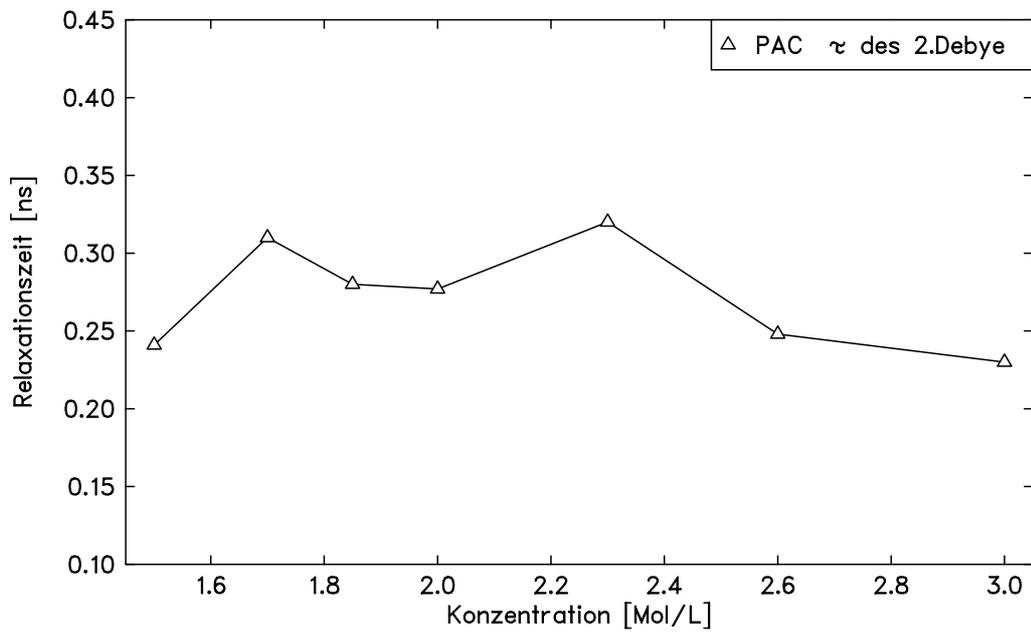


Abbildung 6.53: Verlauf der Relaxationszeit des tieffrequenten Prozess von PAC über der Konzentration

## 6 Darstellung der Messergebnisse



**Abbildung 6.54:** Verlauf der Maximalamplitude des hochfrequenten Prozess von PAC über der Konzentration



**Abbildung 6.55:** Verlauf der Relaxationszeit des hochfrequenten Prozess von PAC über der Konzentration

## 6 Darstellung der Messergebnisse

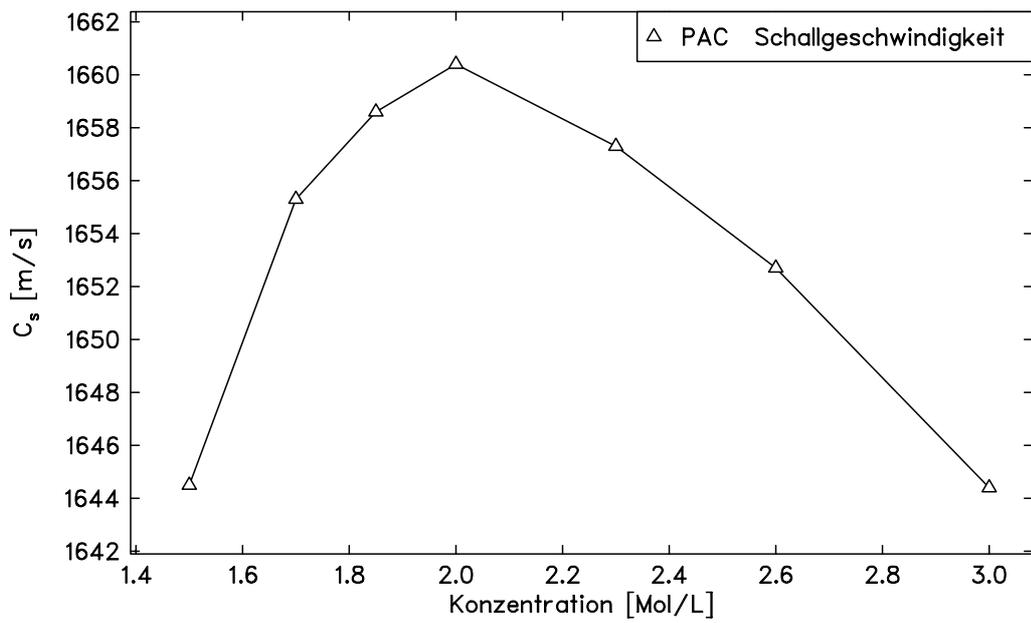


Abbildung 6.56: Verlauf der Schallgeschwindigkeit von PAC über der Konzentration

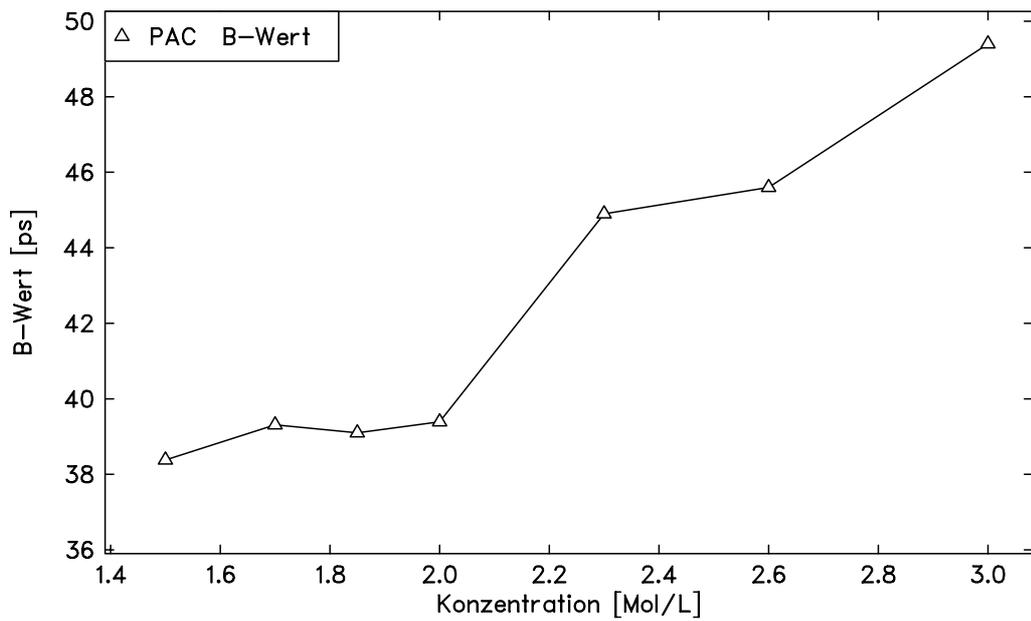
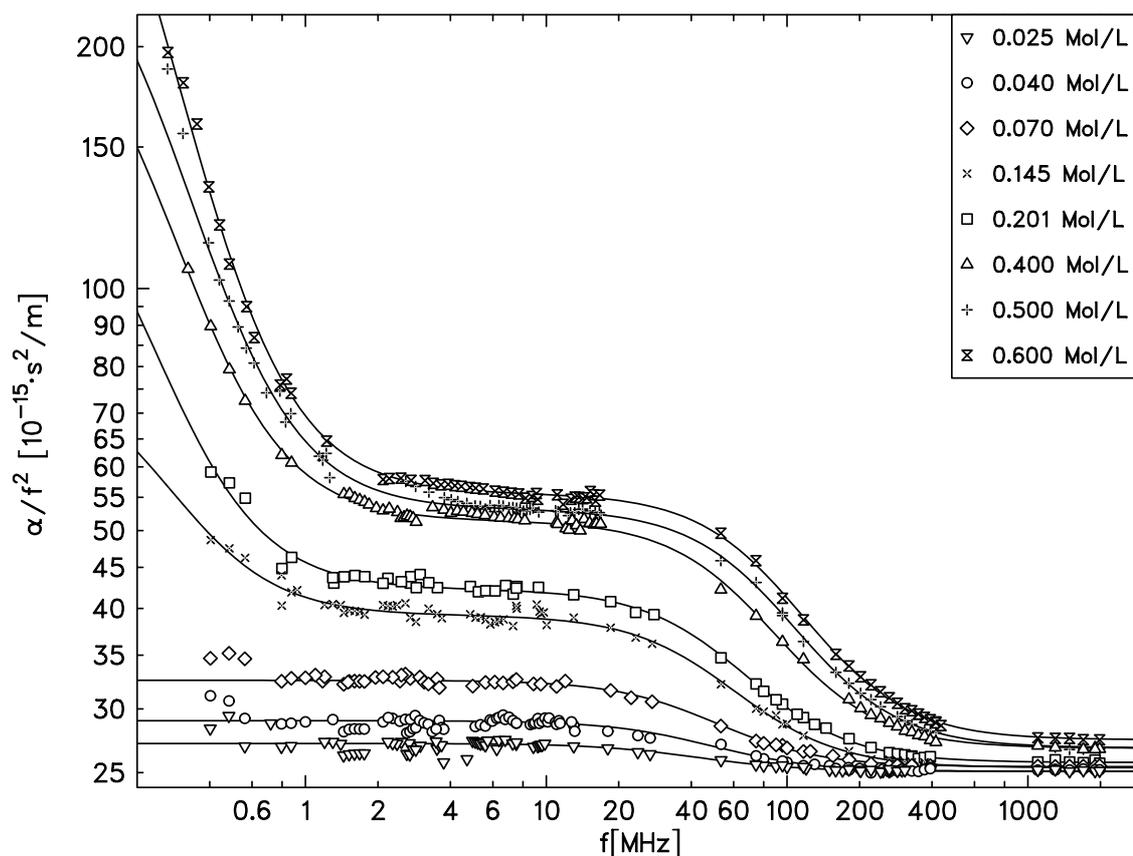


Abbildung 6.57: Verlauf des B-Wertes von PAC über der Konzentration

## 6.2 Bicyklische Purin-Basen

### 6.2.1 6-Methylpurin

6-Methylpurin ist eine, durch Doppelbindungen, versteifte bicyklische Purin-Base mit substituierter Methylgruppe. In wässriger Lösung bilden sich, ähnlich den Mizell-Systemen, "eindimensionale" Stapel-Aggregate aus. Dieser Vorgang ist als Basenstapeln (base stacking) bekannt. Der damit verbundene Monomeraustausch zwischen



**Abbildung 6.58:** Absorptionsspektren einiger 6-Methylpurin-Lösungen bei 20°C. Die durchgezogene Kurve enthält bis zu zwei Debye-Terme in der  $\alpha/f^2$ -Darstellung

Stapel-Aggregat und suspendierender Phase wurde in der Vergangenheit von Buckin und Eggers [22] über einen weiten Konzentrationsbereich von 1MHz bis 400MHz ausgemessen. Zum einen wurden die vorliegenden Messdaten der Konzentrationsreihe 0,025, 0,040, 0,070, 0,145 und 0,201 mol/l von 140kHz bis 2GHz vervollständigt und zum anderen der Konzentrationsbereich um drei weitere Konzentrationen 0,40, 0,50 und 0,60 mol/l erweitert (Abb. 6.58).

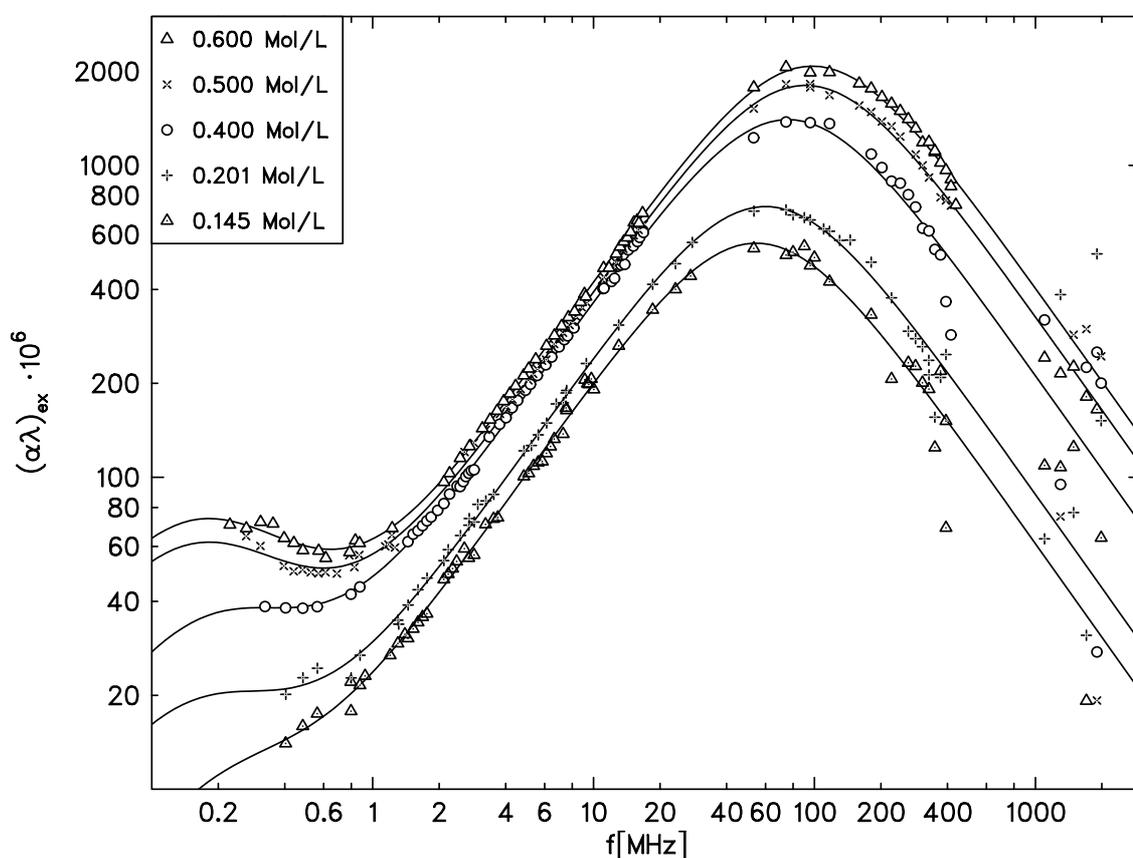
Die Anpassrechnung an die Spektren, erfolgte zunächst mit einem Debye-Term mit diskreter Relaxationszeit. Für die Konzentrationen 0,025, 0,040 und 0,070 mol/l war die Anpassung im Rahmen des Fehlers zufriedenstellend. Betrachtet man in (Abb. 6.58) die Spektralverläufe der beiden höheren Konzentrationen von 0,145 und 0,201 mol/l, so ist anscheinend unterhalb 1MHz ein weiteres Relaxationsphänomen

## 6 Darstellung der Messergebnisse

vorhanden. Die Modell-Spektralfunktion wurde somit um einen weiteren Debye-Term erweitert. Da eine quantitative Auswertung auf Grund der geringen Amplitude nicht möglich war, wurden weitere Messungen bei höheren Konzentrationen vorgenommen. Obwohl sich die Signifikanz für die Existenz des tieffrequenten Prozesses verbessert, sind dennoch die Parameterwerte stark fehlerbehaftet. Die Verläufe der Parameterwerte sind in den Abbildungen (6.63) und (6.64) dargestellt.

Abhilfe würde eine Erweiterung des Messbereichs zu tieferen Frequenzen bringen. Da aber die zur Verfügung stehenden Messapparaturen hohe Messvolumina benötigen, wurde auf Grund der sehr hohen Kosten der Mess-Substanz von dieser Möglichkeit abgesehen.

Der Versuch, durch Temperaturerhöhung das Relaxationsmaximum des tieffrequenten Prozesses in den Messbereich zu verschieben (siehe Abb. 6.60), hatte nur be-

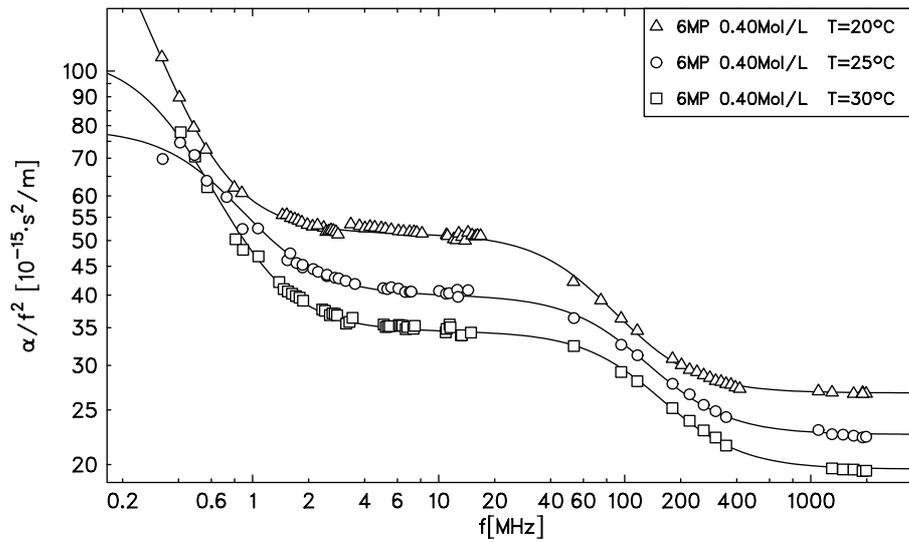


**Abbildung 6.59:** Absorptionsspektren einiger 6-Methylpurin-Lösungen bei 20°C. Die durchgezogene Kurve beschreibt jeweils zwei Debye-Terme in der  $(\alpha\lambda)_{ex}$ -Darstellung

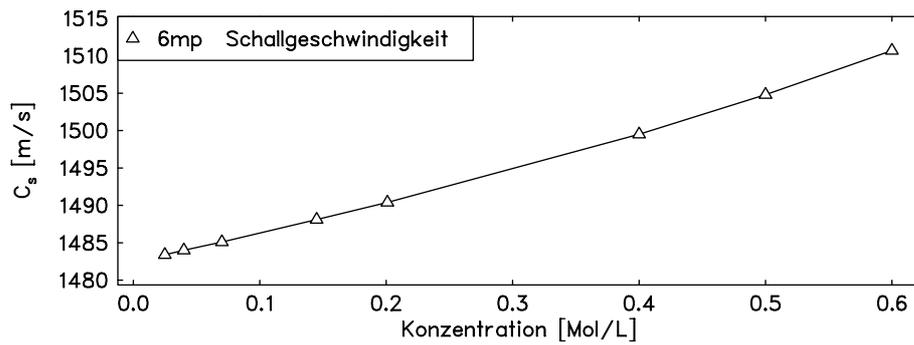
grenzten Erfolg, da im Gegenzuge die Amplitude kleiner wurde und somit eine signifikantere Auswertung nicht möglich war.

Die Anpassrechnung für den hochfrequenten Monomer-Austauschprozess durch einen Debye-Term mit Einzelrelaxationszeit, konnte für alle gemessenen Spektralverläufe mit hoher Sicherheit durchgeführt werden. Die Parameterverläufe aus der Anpassrechnung sind in den Abbildungen (6.65) und (6.66) dargestellt.

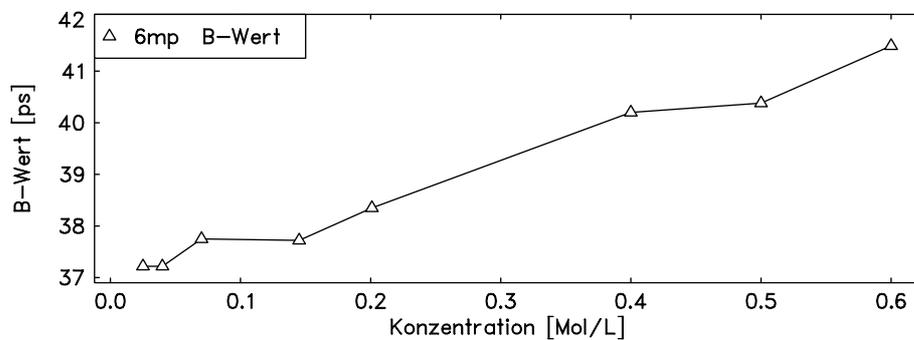
## 6 Darstellung der Messergebnisse



**Abbildung 6.60:** Absorptionsspektren einiger 6-Methylpurin-Lösungen bei 0.4 mol/l und verschiedenen Temperaturen. Die durchgezogene Kurve beschreibt jeweils zwei Debye-Terme in der  $\alpha/f^2$ -Darstellung

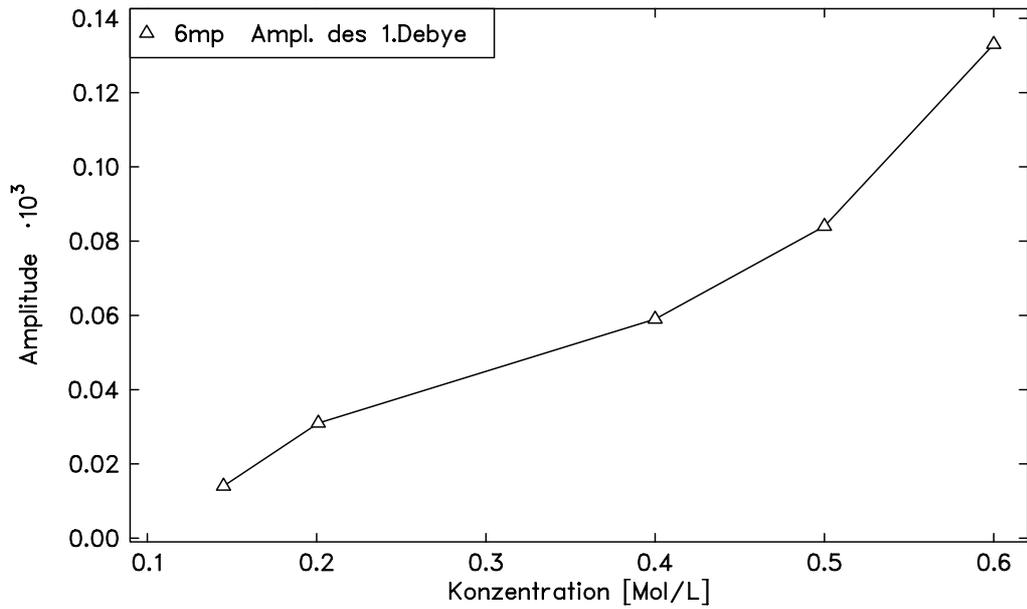


**Abbildung 6.61:** Verlauf der Schallgeschwindigkeit von 6-Methylpurin/H<sub>2</sub>O über der Konzentration

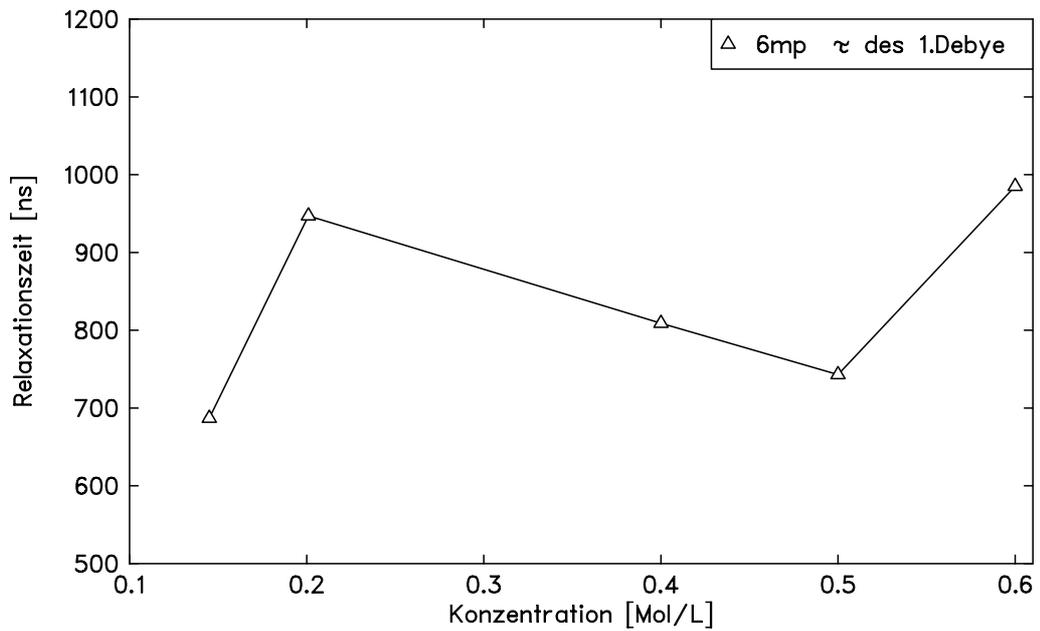


**Abbildung 6.62:** Verlauf des B-Wertes von 6-Methylpurin/H<sub>2</sub>O über der Konzentration

## 6 Darstellung der Messergebnisse

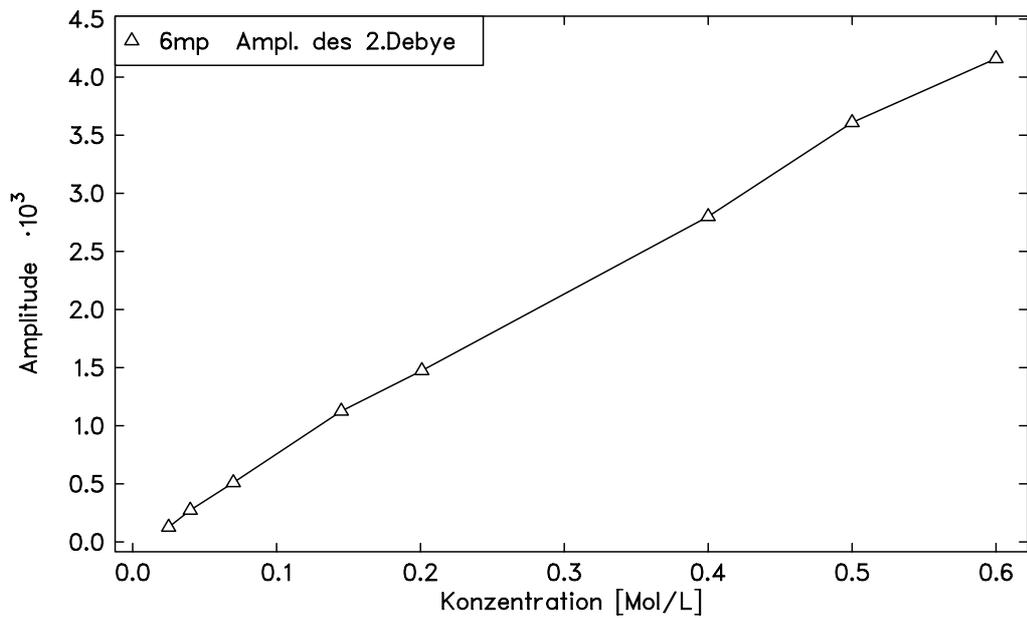


**Abbildung 6.63:** Verlauf der Maximalamplitude des tieffrequenten Prozess von 6-Methylpurin/H<sub>2</sub>O über der Konzentration

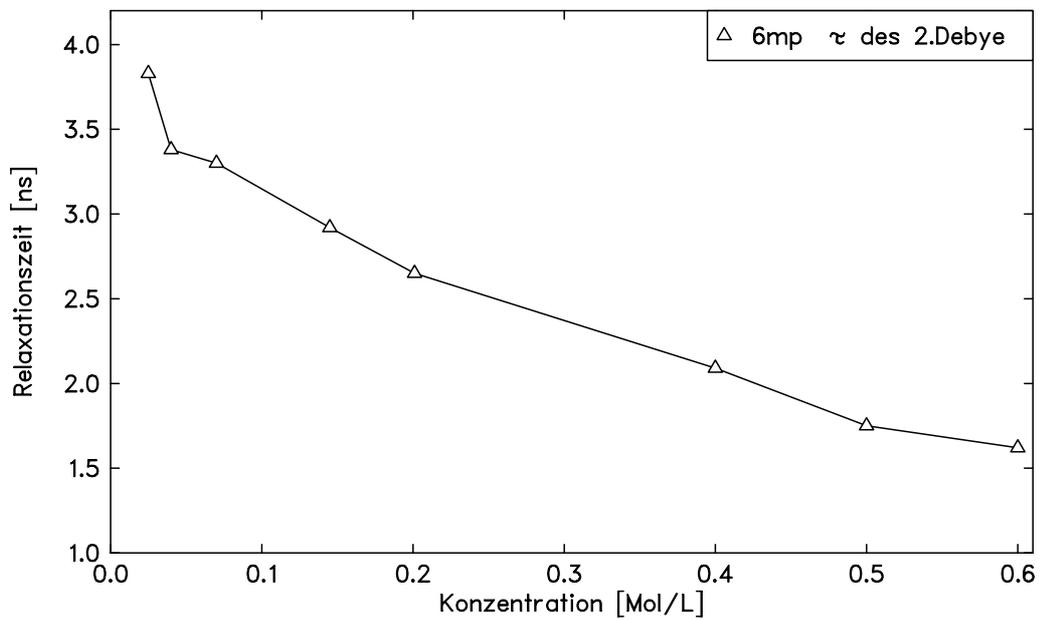


**Abbildung 6.64:** Verlauf der Relaxationszeit des tieffrequenten Prozess von 6-Methylpurin/H<sub>2</sub>O über der Konzentration

## 6 Darstellung der Messergebnisse



**Abbildung 6.65:** Verlauf der Maximalamplitude des hochfrequenten Prozess von 6-Methylpurin/H<sub>2</sub>O über der Konzentration

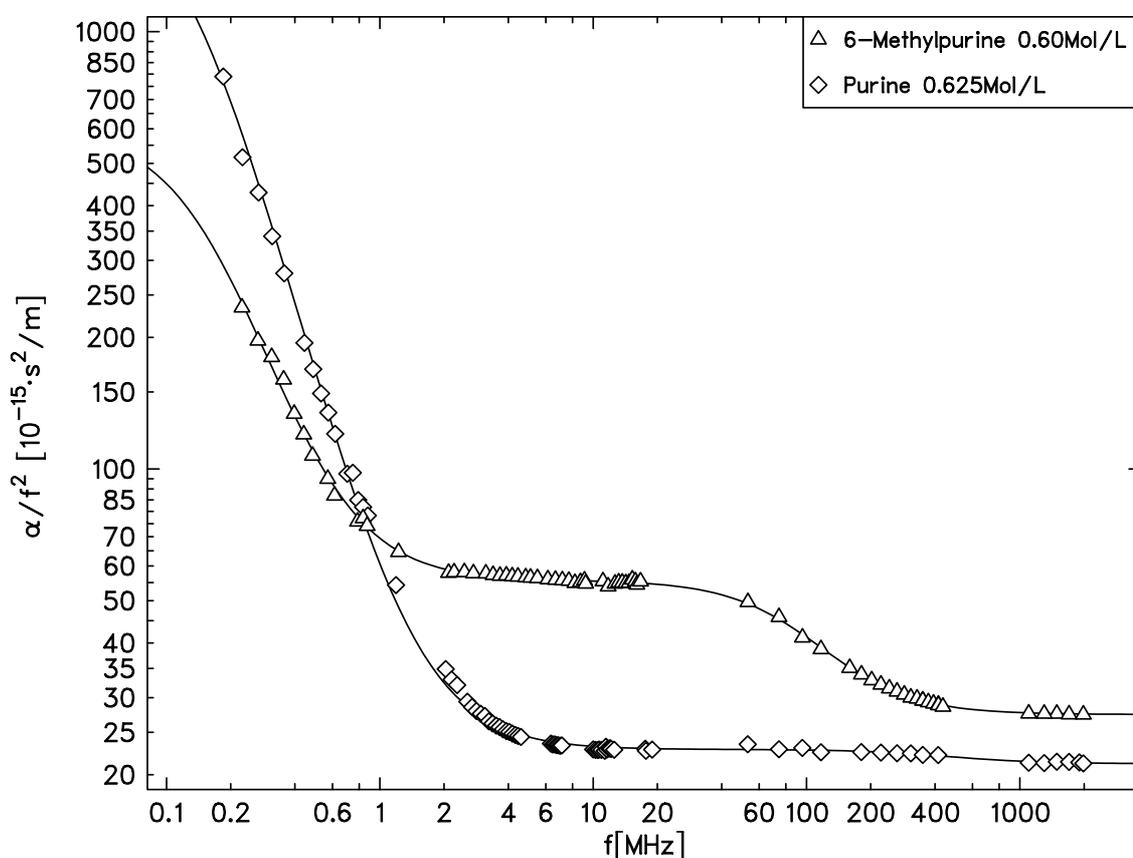


**Abbildung 6.66:** Verlauf der Relaxationszeit des hochfrequenten Prozess von 6-Methylpurin/H<sub>2</sub>O über der Konzentration

## 6.2.2 Purin

Aufschluss über das tieffrequente Relaxationsverhalten in den Messspektren von 6-Methylpurin-Lösungen kann die bitykliche Base Purin geben. Sie unterscheidet sich von ihrem Derivat lediglich dadurch, dass sie keine Methylgruppe am C<sub>5</sub>-Atom besitzt. Da es aber gerade diese hydrophobe Gruppe ist, die am Stapelprozess maßgeblich beteiligt ist [2], sollte Purin im Messspektrum eine stark verminderte Amplitude des Monomer-Austauschprozess aufweisen. Dies spiegelt auch die geringe Stapelkonstante von  $K = 2.1 M^{-1}$  im Gegensatz zu der des 6-Methylpurins von  $K = 6.7 M^{-1}$  wider [1].

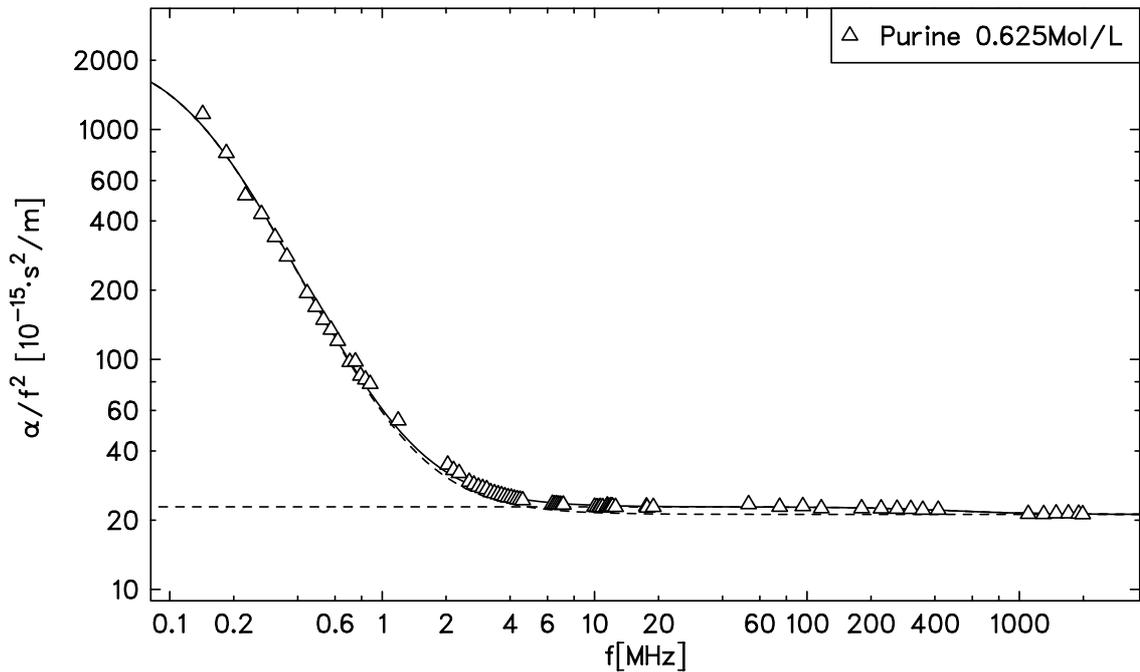
Somit besteht die Möglichkeit festzustellen, inwieweit der tieffrequente Relaxationsprozess eine Abhängigkeit zum hochfrequenten Stapelprozess aufweist. In der Abbil-



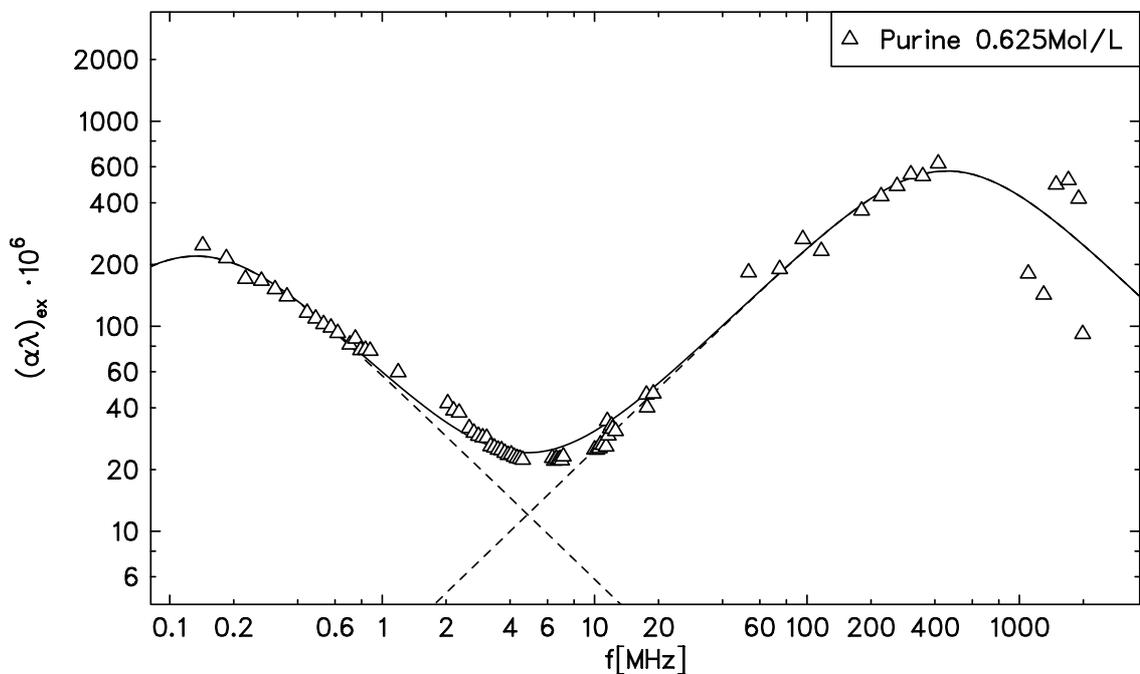
**Abbildung 6.67:** Ultraschall-Absorptionsspektrum einer 0.625-molaren Purin-Lösung und einer 0.60-molaren 6-Methylpurin-Lösung. Die durchgezogene Kurve beschreibt eine Summe aus zwei Debye-Termen in der  $\alpha/f^2$ -Darstellung

dung (6.67) sind die Spektralverläufe von 6-Methylpurin und Purin zum Vergleich dargestellt. Der drastische Unterschied im hochfrequenten Verhalten beider Lösungen ist offensichtlich. Die geringe Tendenz zur Stapelbildung von Purin bestätigt sich, der tieffrequente Prozess hingegen bleibt erhalten und nimmt in seiner Amplitude deutlich zu. Im folgenden wird nun durch Zugabe von Salzsäure der pH-Wert geändert und die Spektralverläufe erneut ausgewertet.

## 6 Darstellung der Messergebnisse



**Abbildung 6.68:** Ultraschall-Absorptionsspektrum einer 0.625-molaren Purin-Lösung bei 25°C. Die durchgezogene Kurve beschreibt eine Summe aus zwei Debye-Termen (gestrichelt dargestellt) in der  $\alpha/f^2$ -Darstellung

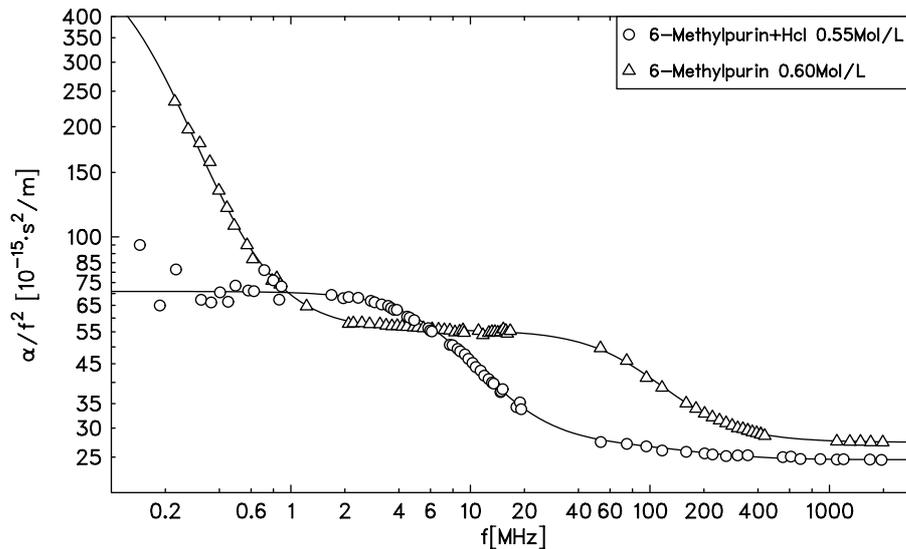


**Abbildung 6.69:** Ultraschall-Absorptionsspektrum einer 0.625-molaren Purin-Lösung bei 25°C. Die durchgezogene Kurve beschreibt eine Summe aus zwei Debye-Termen (gestrichelt dargestellt) in der  $(\alpha\lambda)_{\text{ex}}$ -Darstellung

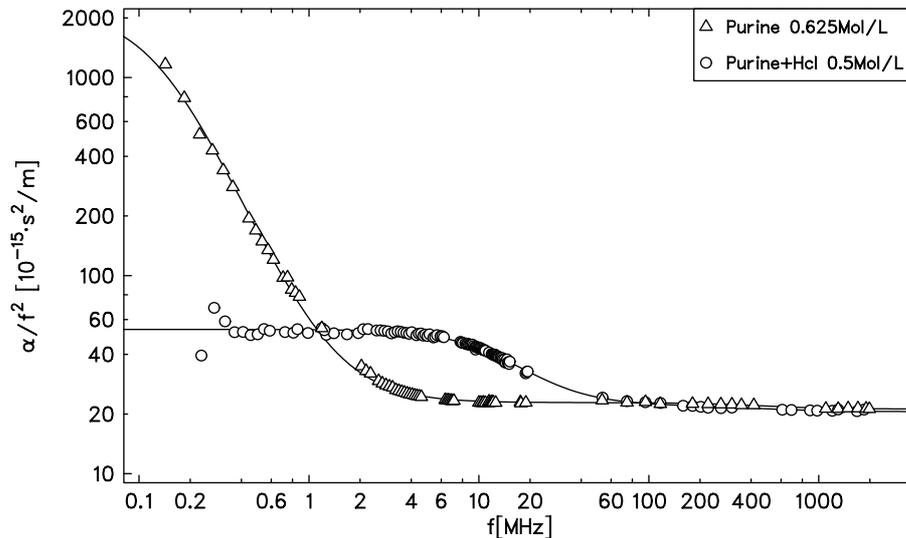
## 6 Darstellung der Messergebnisse

### 6.2.3 6-Methylpurin und Purin in saurer Umgebung

Um den Nachweis zu erbringen, dass es sich beim tieffrequenten Relaxationsprozess möglicherweise um einen Protonenaustauschprozess unter Einbeziehung der freien Elektronenpaare der Stickstoffbindungen handelt, wurden beide Messlösungen durch Zugabe von Salzsäure auf einen pH-Wert von  $\text{pH}=2.0$  eingestellt.



**Abbildung 6.70:** Vergleich der Ultraschall-Absorptionsspektrum einer 0,60-molaren 6-Methylpurin-Lösung und einer 0,55-molaren 6-Methylpurin+HCl-Lösung ( $\text{pH}=2.0$ ) in der  $\alpha/f^2$ -Darstellung.



**Abbildung 6.71:** Vergleich der Ultraschall-Absorptionsspektrum einer 0,625-molaren Purin-Lösung und einer 0,50-molaren Purin+HCl-Lösung ( $\text{pH}=2.0$ ) in der  $\alpha/f^2$ -Darstellung.

### 6.3 Parameter aus den Ultraschallmessungen

Im folgenden sind die Ergebnisse der Parameterwerte aus den Ultraschallabsorptionsmessungen, der jeweilig untersuchten Substanzen in wässriger Lösung, in den Tabellen (6.1) bis (6.6) zusammengefasst.

<b>SDS</b> c [mol/l]	Debye		Debye		Debye		B-Wert
	$A_1$ [ $10^{-3}$ ]	$\tau_1$ [ns]	$A_2$ [ $10^{-3}$ ]	$\tau_2$ [ns]	$A_3$ [ $10^{-3}$ ]	$\tau_3$ [ns]	B [ps]
0.009	0.013(5)	1206(8)	0.07(12)	0.9(3)	—	—	31.90(23)
0.010	0.082(9)	1382(191)	0.137(9)	2.42(16)	—	—	31.92(4)
0.012	0.339(f)	2250(73)	—	—	—	—	31.74(17)
0.014	0.55(f)	3472(78)	—	—	—	—	32.85(15)
0.025	0.97(7)	2087(171)	0.04(3)	2.5(14)	0.7(6)	0.21(13)	32.4(3)
0.040	1.35(f)	1603(7)	—	—	—	—	32.55(6)
0.050	1.441(8)	1413(114)	0.183(21)	2.13(7)	1.13(8)	0.1(21)	33.04(3)
0.060	1.40(25)	1138(24)	0.2(f)	1.80(f)	—	—	34.40(9)
0.075	1.30(14)	788(11)	0.30(3)	1.35(12)	1.2(10)	0.14(8)	33.4(4)
0.130	1.048(8)	482(5)	0.366(21)	1.53(8)	2.46(21)	0.157(9)	34.60(7)
0.180	0.732(7)	256(3)	0.52(4)	1.47(1)	4.5(23)	0.12(4)	35.4(8)
0.250	0.552(5)	149(23)	0.46(4)	1.85(14)	4.3(7)	0.191(25)	37.5(3)
0.400	0.380(3)	60(8)	0.60(6)	2.1(4)	7.74(21)	0.167(5)	40.36(9)

**Tabelle 6.1:** Parameterwerte der Ultraschallspektren aus der konzentrationsabhängigen Messreihe von Natriumdodecylsulfat (SDS) bei 25 °C. Die Spektralverläufe wurden jeweils mit maximal drei Debye-Termen angepasst.

## 6 Darstellung der Messergebnisse

<b>OAC</b>	Debye		Debye		Debye		B-Wert
	c [mol/l]	$A_1 [10^{-3}]$	$\tau_1$ [ns]	$A_2[10^{-3}]$	$\tau_2$ [ns]	$A_3 [10^{-3}]$	$\tau_3$ [ns]
0.18		—	0.087(14)	2.2(3)	0.7(8)	0.14(1)	32.1(3)
0.22	0.32(6)	67.7(15)	0.386(15)	4.54(24)	0.68(15)	0.232(6)	32.55(17)
0.24	2.37(4)	117.0(3)	0.621(24)	7.4(5)	0.62(24)	0.38(16)	32.79(24)
0.26	11.96(6)	150.4(13)	0.96(9)	4.0(6)	0.76(17)	0.31(12)	32.78(7)
0.33	24.98(14)	79.7(1)	3.23(21)	8.0(f)	0.9(3)	0.4(3)	32.22(14)
0.36	26.8(5)	65.4(8)	4.92(15)	12.5(5)	0.95(6)	0.8(9)	33.91(10)
0.43	27.1(4)	38.3(6)	4.97(23)	8.0(f)	1.39(11)	0.5(17)	34.05(17)
0.50	25.9(3)	27.3(4)	5.50(3)	7.0(f)	1.37(13)	0.58(9)	35.06(22)
0.60	25.9(22)	17.9(19)	4.44(22)	5.0(f)	1.88(15)	0.44(5)	35.79(17)
0.70	24.1(3)	14.1(16)	4.90(4)	5.0(f)	1.92(9)	0.79(7)	37.52(15)
0.825	0.85(8)	134(11)	23.8(3)	9.86(18)	3.9(3)	2.39(15)	42.13(12)
0.95	2.26(12)	108(8)	23.4(18)	6.99(12)	4.18(19)	0.62(7)	39.47(7)
1.30	6.15(12)	75.6(19)	17.06(25)	4.30(8)	6.84(20)	0.61(4)	43.16(22)
1.60	10.55(13)	41.4(6)	12.0(3)	3.28(11)	10.1(3)	0.60(3)	46.78(22)

**Tabelle 6.2:** Parameterwerte der Ultraschallspektren aus der konzentrationsabhängigen Messreihe von Octylammoniumchlorid (OAC) bei 25 °C. Die Spektralverläufe wurden jeweils mit maximal drei Debye-Termen angepasst.

<b>PAC</b>	Debye		Debye		B-Wert
	c [mol/l]	$A_1 [10^{-3}]$	$\tau_1$ [ns]	$A_2[10^{-3}]$	$\tau_2$ [ns]
1.50	5.3(4)	0.93(5)	8.4(3)	0.24(17)	38.38(9)
1.70	12.5(5)	1.17(3)	14.2(4)	0.31(12)	39.31(8)
1.85	22.3(23)	1.24(13)	20.4(4)	0.28(f)	39.1(11)
2.00	32.3(5)	1.27(15)	32.3(5)	0.28(7)	39.39(15)
2.30	52.4(25)	1.18(3)	29.3(18)	0.32(4)	44.9(11)
2.60	65.9(21)	1.01(23)	35.9(15)	0.25(20)	45.6(7)
3.00	73.0(3)	0.83(20)	36.0(4)	0.23(4)	49.4(15)

**Tabelle 6.3:** Parameterwerte der Ultraschallspektren aus der konzentrationsabhängigen Messreihe von Pentylammoniumchlorid (PAC) bei 25 °C. Die Spektralverläufe wurden jeweils mit zwei Debye-Termen angepasst.

## 6 Darstellung der Messergebnisse

<u>PAC</u> c [mol/l]	Hill							B-Wert
	$A_H [10^{-3}]$	$\tau_H[\text{ns}]$	m	n	s	$A_{\text{max}} [10^{-3}]$	$\tau_{\text{max}}[\text{ns}]$	B [ps]
1.50	9.8(17)	0.76(12)	1.0(f)	0.28(14)	0.70(4)	12.12	0.128	37.4(4)
1.70	19.4(12)	1.05(6)	1.0(f)	0.36(5)	0.75(4)	22.98	0.227	37.5(23)
1.85	27.0(3)	1.25(18)	1.0(f)	0.45(3)	0.82(5)	31.23	0.337	43.0(5)
2.00	43.4(23)	1.24(7)	1.0(f)	0.38(6)	0.76(19)	50.97	0.285	37.3(8)
2.30	57.0(15)	1.29(3)	1.0(f)	0.51(7)	0.89(4)	66.27	0.389	40.3(7)
2.60	69.0(3)	1.12(5)	1.0(f)	0.43(6)	0.92(3)	85.80	0.237	42.8(16)
3.00	84.0(6)	0.83(6)	1.0(f)	6.4(11)	0.93(5)	93.15	0.362	49.5(17)

**Tabelle 6.4:** Parameterwerte der Ultraschallspektren aus der konzentrationsabhängigen Messreihe von Pentylammoniumchlorid (PAC) bei 25 °C. Die Spektralverläufe wurden jeweils mit einem Hill-Term angepasst.

<u>PAC</u> c [mol/l]	I-Modell				B-Wert
	Q [ $\text{\AA}^{-3}$ ]	D [ $10^{-10}\text{m}^2/\text{s}$ ]	$\sigma$ [ $\text{\AA}$ ]	$\tau_0$ [ns]	B [ps]
1.50	15.95()	3.30()	16.39()	1.24()	37.9()
1.70	22.33()	2.65()	13.79()	2.10()	38.96()
1.85	26.61()	1.68()	12.81()	2.31()	39.03()
2.00	28.06()	1.38()	11.68()	2.49()	37.91()
2.30	32.54()	0.76()	11.37()	1.94()	43.19()
2.60	53.22()	0.77()	12.89()	1.49()	46.84()
3.00	61.15()	0.786()	13.23()	1.18()	49.98()

**Tabelle 6.5:** Parameterwerte der Ultraschallspektren aus der konzentrationsabhängigen Messreihe von Pentylammoniumchlorid (PAC) bei 25 °C. Die Spektralverläufe wurden mit dem integrativen Fluktuations-Modell angepasst. Fehlerwerte konnten nicht angegeben werden.

## 6 Darstellung der Messergebnisse

---

Substanz	Konz. c [mol/l]	T °C	Debye		Debye		B-Wert
			$A_1[10^{-3}]$	$\tau_1$ [ns]	$A_2[10^{-3}]$	$\tau_2$ [ns]	B [ps]
6-Methylpurin	0.025	20	—	—	0.128(6)	3.83(18)	37.22(3)
	0.040	20	—	—	0.274(9)	3.38(11)	37.22(4)
	0.070	20	—	—	0.511(9)	3.30(6)	37.75(5)
	0.145	20	0.014(9)	687(669)	1.126(15)	2.92(4)	37.72(6)
	0.201	20	0.031(21)	947(823)	1.475(11)	2.65(24)	38.35((4)
	0.400	20	0.059(16)	809(333)	2.800(3)	2.09(3)	40.20(8)
	0.400	25	0.044(25)	211(23)	3.05(5)	1.36(22)	34.18(12)
	0.400	30	0.052(3)	338(42)	3.10(5)	1.15(16)	29.66(11)
	0.500	20	0.084(16)	743(194)	3.610(2)	1.75(1)	40.38(7)
	0.600	20	0.133(1)	985(113)	4.160(3)	1.62(1)	41.49(8)
6-Methylpurin +Hcl(pH=2)	0.550	20	0.584(6)	18.3(3)	0.54(4)	0.98(15)	37.75(12)
Purin	0.625	25	0.439(22)	1197(77)	1.14(20)	0.35(4)	32.11(19)
Purin +Hcl(pH=2)	0.500	25	0.627(6)	11.33(19)	1.01(10)	0.35(f)	31.28(17)

**Tabelle 6.6:** Parameterwerte der Ultraschallabsorptionsspektren aus den Messreihen von 6-Methylpurin, 6-Methylpurin mit pH=2 durch Zugabe von Salzsäure, Purin und Purin mit pH=2 durch Zugabe von Salzsäure. Die Spektralverläufe wurden jeweils mit zwei Debye-Termen angepasst.

# 7 Diskussion

## 7.1 Mizellen

Die in dieser Arbeit ausgemessenen Ultraschallabsorptionsspektren im Frequenzbereich von 140kHz bis 2GHz zuzüglich der Daten aus [24] [23] [71] an ionischen Mizellen in wässriger Lösung, weisen auf vier verschiedene Relaxationserscheinungen hin, die im Folgenden diskutiert und begründet werden.

### 7.1.1 Relaxation durch Kinkenbildung in der Mizelle

Der in einem weiten Konzentrationsbereich ausgemessene hochfrequente Relaxationsprozess der Natriumdodecylsulfatlösungen mit einer Relaxationsfrequenz bei 1.1 GHz, besitzt im Rahmen der Fehler eine konstante Relaxationsrate (Abb. 6.17), so dass ein intramolekularer Prozess vorausgesetzt werden kann. Ein Hinweis, dass dieser Prozess mit den ausgebildeten Mizellen in Verbindung gebracht werden kann, zeigt die mit der Konzentration nahezu linear ansteigende Amplitude (Abb. 6.16). Ultraschallmessungen an langkettigen ionischen Tensiden von Berger und Lautscham [40] [39] ergaben ebenfalls, wie beim SDS, einen hochfrequenten Absorptionsbeitrag. Sie legten ihrer Argumentation die Vorstellung zu Grunde, dass das Innere vollständig ausgebildeter Mizellen als eine alkanähnliche Phase aufgefasst werden kann und somit Konformationsänderungen durch Kinkenbildung und Umlagerung der Kohlenstoffketten analog zu einem reinen Alkan möglich sei. Da die Relaxationszeiten der Kinkenbewegungen reiner Alkane mit den Tensidlösungen gleicher Kettenlängen weitgehend übereinstimmten, wurde zur weiteren Überprüfung die relaxationsbedingte Kompressibilitätsänderung  $d\kappa$  betrachtet. Für die Relaxationsamplitude  $A$  kann nach [92] folgende Beziehung angegeben werden

$$A = \frac{\pi \cdot d\kappa}{\kappa^0} \quad (7.1)$$

mit  $\kappa^0$  als statische Kompressibilität der Flüssigkeit. Die Kompressibilitätsänderung  $d\kappa_M$  im inneren der Mizelle unter Berücksichtigung des Lösungsmediums, erhält man mittels einer Mischungsformel zu

$$d\kappa_M = \frac{A}{\pi} \left( \kappa_M^0 + \frac{1-V}{V} \kappa_L^0 \right) \quad (7.2)$$

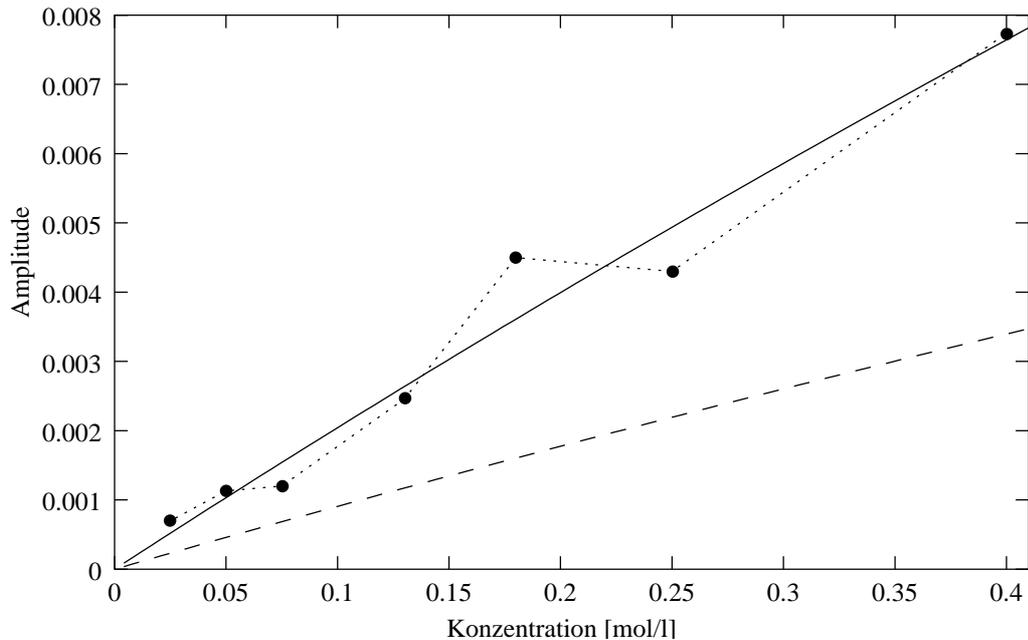
## 7 Diskussion

dabei ist  $V$  der Volumenbruch des Mizellkern,  $\kappa_M^0$  und  $\kappa_L^0$  sind die statischen Kompressibilitäten des Mizellkern und des Lösungsmittels (Wasser).

Um die Kompressibilitätsänderungen  $d\kappa_M$  der SDS-Lösungen berechnen zu können, wird für die statische Kompressibilität des Mizellkern der Wert von Dodekan verwendet. In Tabelle (7.1) sind die berechneten Werte der Kompressibilitätsänderung  $d\kappa_M$  von Natriumdodecylsulfat im Vergleich zum Dodekan dargestellt. Obwohl die

Substanz	C [mol/l]	$d\kappa_M [10^{-12} Pa^{-1}]$
SDS <sup>12</sup>	0.025	13.9
	0.050	11.3
	0.075	8.08
	0.130	9.69
	0.180	12.8
	0.250	9.0
	0.400	10.4
SDS <sup>10</sup>	0.5	8.3
	1.0	14.8
Dodecan		4.6
Dekan		7.5

**Tabelle 7.1:** Vergleich der Kompressibilitätsänderung von Natriumdodecylsulfat SDS<sup>12</sup> mit der von Dodekan [39] und Natriumdecylsulfat SDS<sup>10</sup> [40] mit der von Dekan [40] nach Gleichung (7.2) bei 25°C.



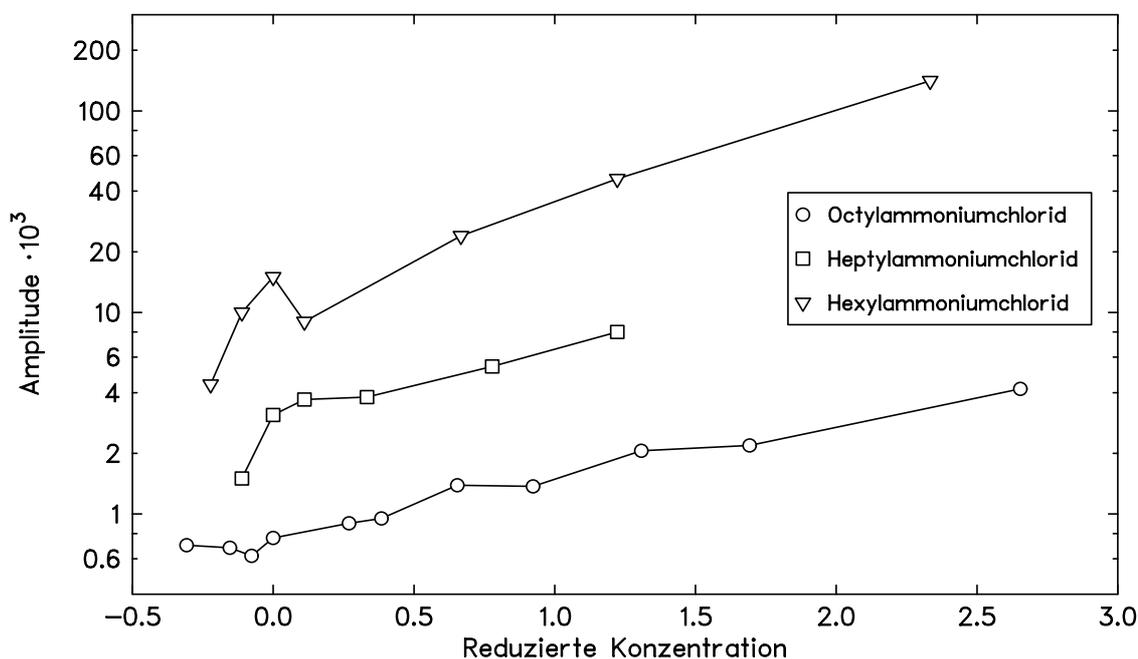
**Abbildung 7.1:** Vergleich der Amplitude des hochfrequenten Spektralterms von SDS und dem theoretischen Modell (7.2) (gestrichelte Linie) über der Konzentration.

Werte der Natriumdodecylsulfatlösungen etwa um den Faktor 2 höher liegen als der Erwartungswert von Dodekan, ist das Ergebnis angesichts des sehr einfachen Modells (7.2) dennoch befriedigend. Bemerkenswert ist jedoch, dass der theoretische Verlauf (gestrichelte Linie) tendenziell mit den Messwerten in Abb. (7.1) übereinstimmt. Der wesentliche Hinweis, dass der hochfrequente Prozess von SDS/H<sub>2</sub>O mit der Kinkenbildung in der Mizelle identifiziert werden kann, ist die nahezu übereinstimmende Relaxationszeit  $\tau_3$  (Tab. 6.1) mit der der Kinkenbildung von Dodekan  $\tau = 0.12$  ns [39] [41].

### 7.1.2 Oligomerrelaxation

Die ausgemessenen Absorptionsspektren der Octylammoniumchloridlösungen, besitzen im Bereich um 400 MHz einen Relaxationsprozess, der nach Telgmann [24] als Relaxation der Umbildung von Oligomeren gedeutet werden kann.

In [24] wird die Vorstellung zu Grunde gelegt, dass bei kurz-kettigen mizellaren Lösungen die Oligomerkonzentration in der Lösung zunimmt und zwar desto mehr je kürzer die Kette des Tensids wird. Vergleicht man dazu die Parameterverläufe von Relaxationszeit und Amplitude der wässrigen Tensidlösungen von Octylammoniumchlorid, Heptylammoniumchlorid [24] und Hexylammoniumchlorid [23], zeigt sich eine gute Übereinstimmung bezüglich der Vorhersage kurz-kettiger Tensidlösun-



**Abbildung 7.2:** Vergleich der Amplitudenverläufe der Oligomerrelaxation von Octyl- Heptyl- Hexylammoniumchlorid über der Konzentration bei 25°C

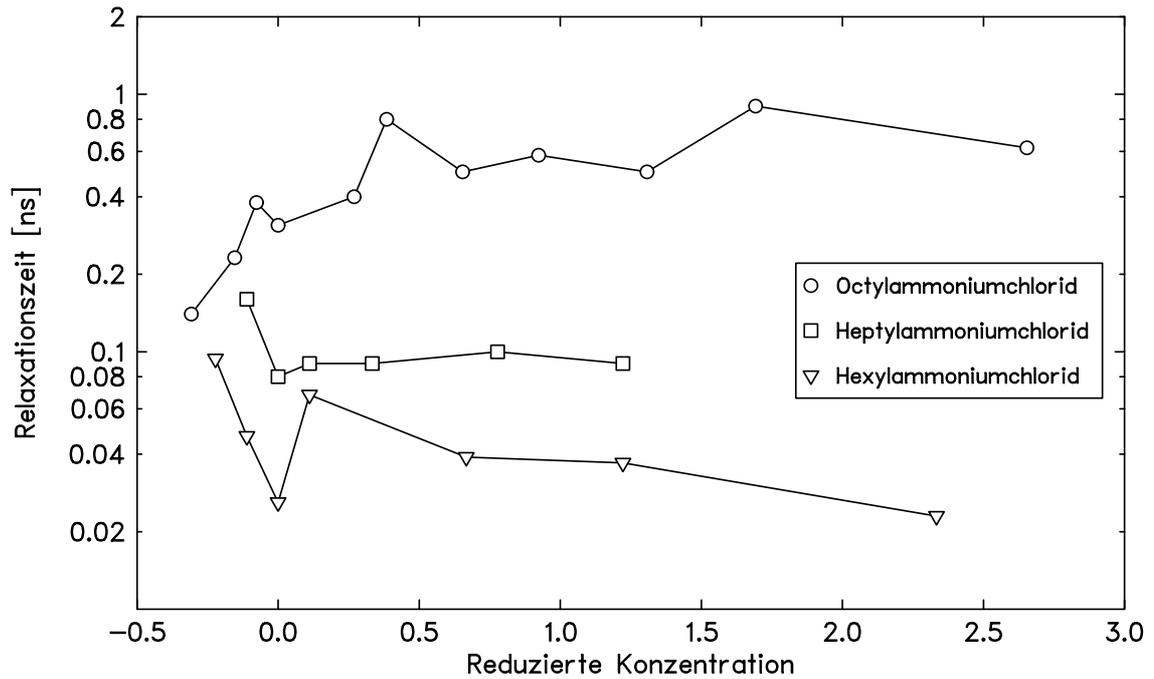
gen. Die Amplitude des Relaxationsprozesses nimmt wie erwartet mit zunehmender Kettenlänge ab und nimmt deutlich über der Konzentration zu (Abb. 7.2).

Die Relaxationszeiten der Tensidlösungen in (Abb. 7.3) können ab der *cmc* ( $X=0$ ) im Rahmen des Messfehlers als konzentrationsunabhängig angesehen werden. Betrachtet man den Verlauf der Werte von Octylammoniumchlorid unterhalb der *cmc*,

## 7 Diskussion

so ist ein leichtes Ansteigen der Relaxationszeit zu verzeichnen. Dies würde sich in der Tat mit den Vorhersagungen von Telgmann [24] decken, jedoch ist dies bei den Tensidlösungen Hexylammoniumchlorid und Heptylammoniumchlorid nicht zu beobachten.

Die über der Konzentration gemittelte Relaxationszeit nimmt deutlich mit abnehmender Kettenlänge zu, was dem Bild der Umbildung und Umlagerung der Oligomere entspricht. Schätzt man die Zeit der Oligomerrelaxation für die Tensidlösung



**Abbildung 7.3:** Vergleich der Relaxationszeiten der Oligomerrelaxation von Octyl-, Heptyl- und Hexyl-Ammoniumchloridlösungen über der Konzentration bei 25°C

Pentylammoniumchlorid ab, so ergibt sich  $\tau \approx 0.02$  ns was einer Relaxationsfrequenz von  $f_r \approx 8$ GHz entspricht und somit weit außerhalb des Messbereichs liegt. Daher ist es verständlich, dass beim PAC ein solcher Prozess nicht nachgewiesen wurde. Betrachtet man eine Kette mit zwölf Kohlenstoffatomen, ergibt die Abschätzung eine Relaxationsfrequenz von  $f_r \approx 2$ MHz allerdings ergäbe sich zugleich eine verschwindend kleine Amplitude von  $A \approx 0.0025 \cdot 10^{-3}$ , so dass bei einer Natriumdecylsulfatlösung dieser Prozess ebenfalls nicht nachweisbar ist.

### 7.1.3 Der Monomeraustauschprozess

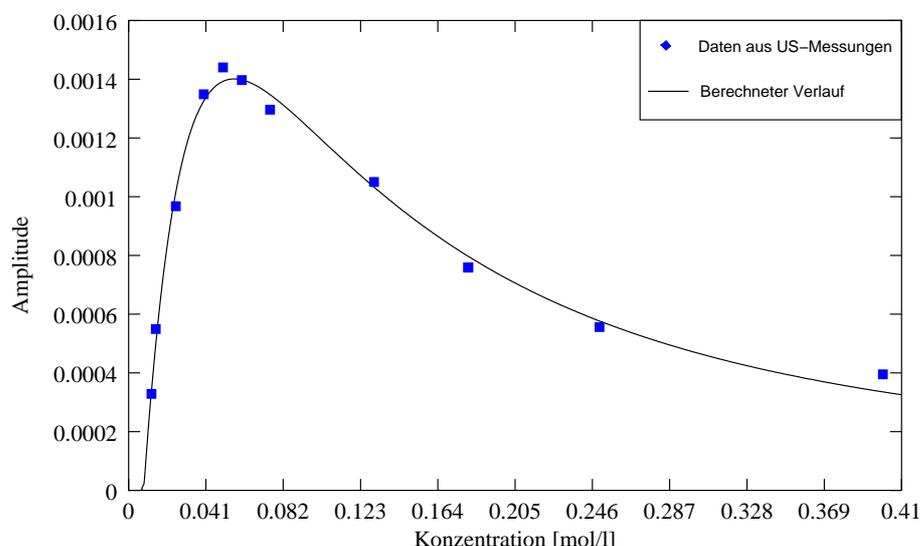
Die in dieser Arbeit untersuchten ionischen Tensidlösungen SDS, OAC und PAC besitzen jeweils einen tieffrequenten Relaxationsprozess mit ausgeprägter Konzentrationsabhängigkeit der Relaxationsrate. Vergleiche aus [39] [19] [24] [20] [21] zeigen, dass es sich hierbei um den Monomeraustauschprozess nach dem Aniansson Wall/Teubner Kahlweit-Modell handelt (siehe Kap. 4.3.1).

Im folgenden wird nun versucht, die ausgewerteten Parameterverläufe des tieffrequenten Relaxationsprozesses aller Lösungen aus Kapitel (6.1) durch das von Teubner und Kahlweit vorgeschlagene Modell zu beschreiben.

#### 7.1.3.1 Natriumdodecylsulfat

In den Abbildungen (7.4) und (7.5) sind die Amplitude und Relaxationszeit des Monomeraustauschprozesses der konzentrationsabhängigen Ultraschall-Messreihe für die Natriumdodecylsulfat/H<sub>2</sub>O dargestellt.

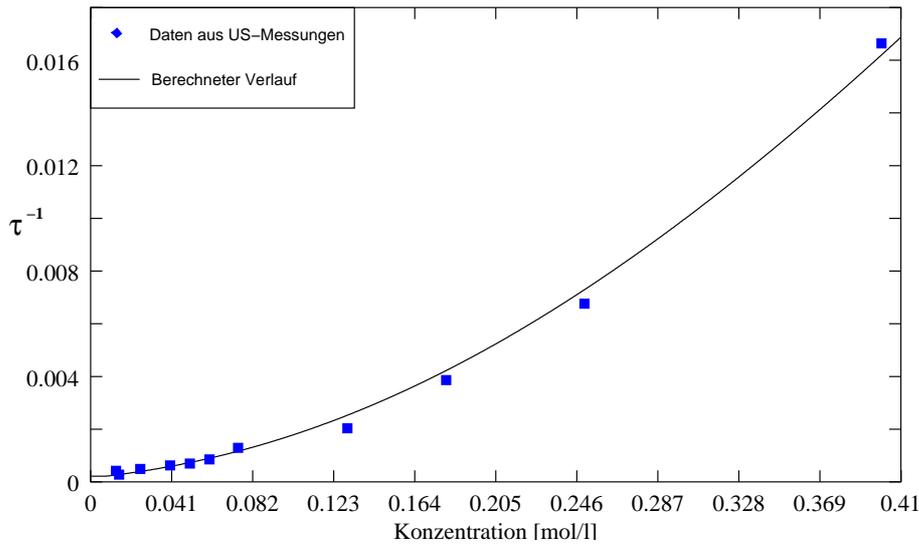
Bis zur Konzentration von  $c=0.05\text{mol/l}$  (6-fache der  $cmc$ ) lassen sich die Verläufe der Messdaten von Amplitude und Relaxationszeit durch das Aniansson/Teubner-Modell (4.4) gut beschreiben. Oberhalb von  $0.05\text{mol/l}$  ergibt sich jedoch ein Verlauf von Amplitude und Relaxationszeit, der nach (4.4) nicht beschrieben werden kann. Die Amplitude nimmt nicht, nach Vorhersage des Modells (4.4), mit steigender Kon-



**Abbildung 7.4:** Verlauf der Amplitude des Monomeraustauschprozesses von SDS-Lösungen über der Konzentration. Die theoretische Beschreibung nach Gl. (4.4) und (4.20).

zentration einen konstanten Wert an (siehe Gl. 4.5), sondern nimmt in ihrem Wert drastisch ab (Abb. 7.4). Im Gegenzuge verläuft die reziproke Relaxationszeit nicht wie erwartet linear mit der Konzentration, sondern steigt stärker als linear an (Abb. 7.5). Ein schematischer Vergleich der Verläufe aus Experiment und Theorie ist in Abbildung (4.7) dargestellt. Da das zugrunde gelegte Modell (4.4) die Parameterverläufe von Amplitude und Relaxationszeit nur sehr unbefriedigend beschreibt, wurde

in Kapitel (4.3.3) der Ansatz gewählt, die Monomerkonzentration  $N_1$  in der wässrigen mizellaren Lösung oberhalb der *cmc* nicht konstant anzunehmen (Annahme 4 aus Kap. 4.3.2) sondern als Funktion der Gesamtkonzentration darzustellen (Gl. 4.17 bzw. 4.20). Abbildung (4.8) zeigt den numerisch berechneten Verlauf der Monomerkonzentration  $\bar{N}_1(N)$  einer wässrigen Natriumdodecylsulfatlösung. Die Vorstellung, dass unterhalb der *cmc* die Monomerkonzentration gleich der Gesamtkonzentration ist, entspricht dem linearen Anstieg mit Steigung eins unterhalb der *cmc* in (4.8). Oberhalb hingegen, verläuft die Monomerkonzentration mit ansteigender



**Abbildung 7.5:** Verlauf der Relaxationszeit des Monomeraustauschprozesses von SDS-Lösungen über der Konzentration. Die theoretische Beschreibung nach Gl. (4.4) und (4.20).

Gesamtkonzentration in der mizellaren Phase nicht in ein konstantes Plateau, sondern nimmt drastisch an Amplitude ab. Die Auswertung der numerisch berechneten Verläufe zeigt, dass der Dissoziationsgrad<sup>1</sup>  $\alpha$  die Abnahme der Monomerkonzentration in der Lösung bestimmt (siehe Abb. 4.11) und somit eine besondere Eigenschaft ionischer Tensidlösungen darstellt.

Um dieses Ergebnis in Zusammenhang mit den gemessenen Parameterverläufen aus Abb. (7.4) und (7.5) zu bringen, wurde in Abschnitt (4.3.4) eine Funktion entwickelt, die den Verlauf der Monomerkonzentration in Abhängigkeit der Gesamtkonzentration, Dissoziationsgrad und Aggregationszahl explizit nachbildet. Die durchgezogenen Kurven in Abb. (7.4) und (7.5) sind die Ergebnisse aus der Anpassung des Modells von Teubner (4.4) mit Hilfe Gl. (4.20) an die gemessenen Daten von Amplitude und Relaxationszeit. Es zeigt sich eine erstaunlich gute Übereinstimmung.

Durch Vorgabe der Aggregationszahl, Kompressibilität, absoluten Temperatur, *cmc* und des Dissoziationsgrades wurde das molare Reaktionsvolumen  $\Delta V$  und die Varianz  $\sigma$  aus dem Verlauf der Amplitude bestimmt. Aus dem Verlauf der reziproken Relaxationszeit wurde anschließend mit Hilfe der zuvor erhaltenden Varianz  $\sigma$

---

<sup>1</sup>Der Dissoziationsgrad gibt an, wie stark die ionischen Kopfgruppen im Lösungsmittel dissoziiert sind

## 7 Diskussion

die Rückreaktionsgeschwindigkeit  $a^-$  ermittelt. Die Hinreaktionsgeschwindigkeit  $a^+$  lässt sich näherungsweise aus Gl. (4.13) bestimmen. Nimmt man an, dass sich die Größenverteilung der Mizellen am Maximum kaum mit  $\bar{N}_i$  ändert, kann  $\bar{N}_{i-1} \approx \bar{N}_i$  gesetzt werden. Ist weiter die Konzentration gleich der  $cmc$  kann in erster Näherung  $\bar{N}_1 \approx cmc$  gesetzt werden und erhält:

$$a^+ = \frac{a^- \cdot \bar{N}_i}{\bar{N}_{i-1} \cdot \bar{N}_1 \cdot (\bar{N}_1(1 + \alpha X))^{(1-\alpha)}} \approx \frac{a^-}{cmc^{(2-\alpha)}} \quad (7.3)$$

Die ausgewerteten Mizellparameter sind in Tabelle (7.2) im Vergleich mit anderen ionischen Tensiden dargestellt. Dass die Literaturdaten für  $\sigma$ ,  $a^-$  und  $a^+$  von Natriumdodecylsulfat aus [16] deutlich höher liegen als die eigenen Daten, ist darauf

Substanz	$cmc$ [mol/l]	$\bar{m}$	$\sigma$	$a^-$ [s <sup>-1</sup> ]	$a^+$ [(s·mol/l) <sup>-1</sup> ]	$\Delta V$ [cm <sup>3</sup> /mol]
Pentylammoniumchlorid	2.00	11	6.73	15.7·10 <sup>9</sup>	9.68·10 <sup>9</sup>	3.98
Hexylammoniumchlorid [23]	0.90	17	8.21	8.0·10 <sup>9</sup>	8.11·10 <sup>9</sup>	5.41
Heptylammoniumchlorid [24]	0.45	20	12.8	1.89·10 <sup>9</sup>	2.99·10 <sup>9</sup>	6.58
Octylammoniumchlorid	0.26	27	18.3	0.82·10 <sup>9</sup>	2.10·10 <sup>9</sup>	6.46
Natriumdodecylsulfat	0.0082	64	4.46	0.39·10 <sup>7</sup>	0.18·10 <sup>9</sup>	10.95
Natriumhexylsulfat [16]	0.42	17	6.0	1.3·10 <sup>9</sup>	3.2·10 <sup>9</sup>	—
Natriumheptylsulfat [16]	0.22	22	10.0	7.3·10 <sup>8</sup>	3.3·10 <sup>9</sup>	—
Natriumoctylsulfat [16]	0.13	27	17.7	1.0·10 <sup>8</sup>	7.7·10 <sup>8</sup>	—
Natriumdodecylsulfat [16]	0.0082	64	13.0	1.0·10 <sup>7</sup>	1.2·10 <sup>9</sup>	—

**Tabelle 7.2:** Zusammenstellung der Mizellparameter der gemessenen Tenside PAC, OAC, SDS in wässriger Lösung bei 25°C. Zum Vergleich sind die Werte nach [23],[24] und [16] mit aufgeführt.

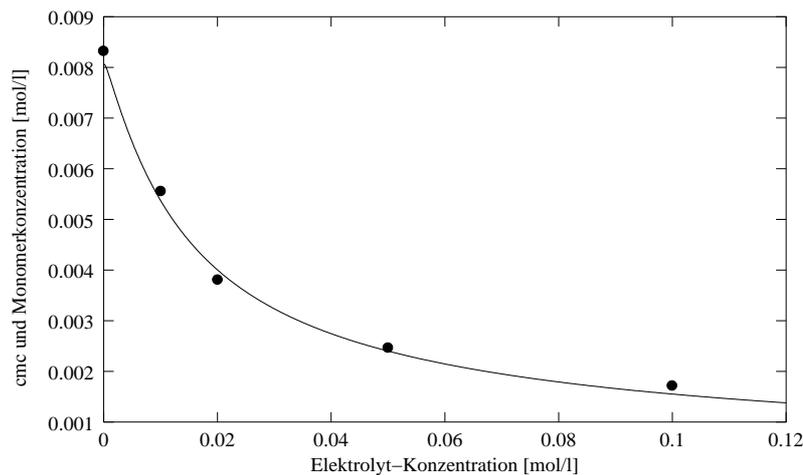
cmc von SDS			cmc von STS		
NaClO <sub>4</sub>	15°C	25°C	NaClO <sub>4</sub>	25°C	35°C
0	8.46	8.33	0	2.08	2.22
10	5.73	5.55	1	1.76	1.84
20	4.25	3.81	2	1.46	1.64
50	2.52	2.47	5	0.97	1.09
100		1.72	10		0.63

**Tabelle 7.3:** Angabe der kritischen Mizellkonzentration von Natriumdodecylsulfat/H<sub>2</sub>O und Natriumtetradecylsulfat/H<sub>2</sub>O mit Zugabe von NaClO<sub>4</sub> bei verschiedenen Temperaturen nach [14]. Alle Angaben sind in [mol/m<sup>3</sup>].

zurückzuführen, dass in [16] von einer konstanten Monomerkonzentration ausgegangen wurde. Das Reaktionsvolumen scheint im Vergleich mit den Alkylammoniumchloriden einen realistischen Wert zu besitzen. Im folgenden soll nun die Frage diskutiert werden, welcher physikalische Zusammenhang zwischen Dissoziationsgrad und Abnahme der Monomerkonzentration oberhalb der  $cmc$  besteht. Einen Hinweis

## 7 Diskussion

gibt die Abnahme der *cmc* ionischer Tensidlösungen bei Zugabe von niedermolekularem Salz. Die Werte der *cmc* für SDS und Natriumtetradecylsulfat STS mit unterschiedlichen Salzkonzentrationen sind in Tabelle (7.3) dargestellt. In Kenntnis dieser Tatsache erscheint folgende Überlegung plausibel zu sein. Betrachtet man zunächst eine wässrige Lösung des ionischen Tensids SDS unterhalb der *cmc*, so liegen nur negativ geladenen Monomere der Form  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3^-$  vor. Die dissoziierten Gegenionen  $\text{Na}^+$  sind in der Lösung verteilt und vollständig hydratisiert. Oberhalb der *cmc* lagern sich alle überschüssigen Monomere zu Mizellen zusammen (siehe Abschnitt 4.2.2), die Monomerkonzentration bleibt zunächst konstant. Aus Leitfähigkeitsmessungen ist bekannt [31], dass etwa 70-80% der Gegenionen zur Ladungskompensation an der Mizelloberfläche gebunden werden. Als Maß für die Stärke der Ladungskompensation ist der sog. Dissoziationsgrad  $\alpha$  der aus dem Verlauf der Leitfähigkeitskurve ermittelt werden kann. Er gibt an, wieviel Prozent der Gegenionen in das Umgebungsmedium dissoziiert werden. Beispielsweise besitzt eine SDS/ $\text{H}_2\text{O}$ -Lösung einen Dissoziationsgrad von  $\alpha = 0.33$  [14], was bedeutet, dass 67% der Gegenionen die Mizelloberfläche abschirmen und der Rest von 33% weiterhin vollständig dissoziiert ist. Dies hat weitreichende Konsequenzen auf die *cmc*



**Abbildung 7.6:** Vergleich von Monomerkonzentration und *cmc* über der Elektrolytkonzentration von SDS. Die durchgezogene Linie beschreibt den Verlauf der Monomerkonzentration nach Gl. (4.17), die Punkte sind die Werte der *cmc* bei verschiedenen Salzkonzentration nach [14] dargestellt in Tabelle (7.3).

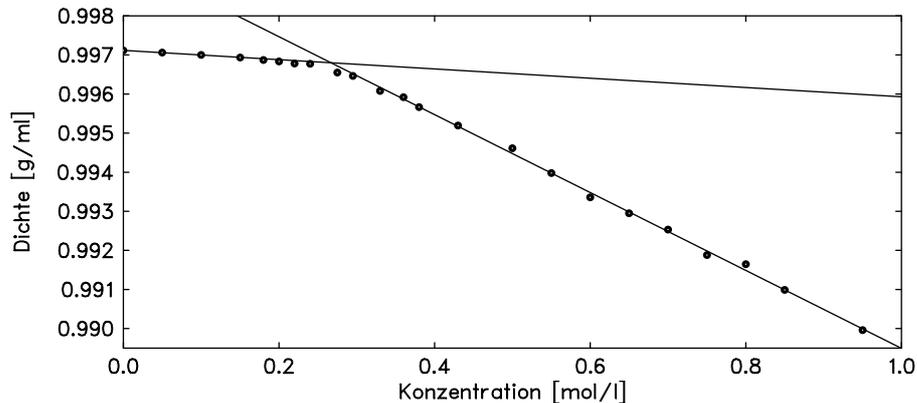
bei hohen Konzentrationen, da sich das Lösungsmedium wie ein starker Elektrolyt verhält. Die starke Abnahme der Monomerkonzentration bei hohen Konzentration scheint also ein Indikator dafür zu sein, dass die *cmc* aufgrund der hohen Gegenionenkonzentration analog zu den Werten aus Tabelle (7.3) stark abnimmt. Berechnet man den Verlauf der Monomerkonzentration nach Gleichung (4.17) von SDS und trägt sie über die Gegenionenkonzentration zuzüglich der *cmc*-Werte von SDS über der  $\text{NaClO}_4$ -Konzentration aus Tabelle (7.3) auf, zeigt sich eine erstaunlich gute Übereinstimmung (Abb.7.6).

Zusammengefasst ist der Monomeraustauschprozess ionischer Tensidlösungen durch Annahme einer konzentrationsabhängigen Monomerkonzentration im Rahmen des Teubnermodells bei hohen Konzentrationen beschreibbar.

### 7.1.3.2 Octylammoniumchlorid

Zur Überprüfung der Ergebnisse aus Kapitel (7.1.3.1) bietet sich das ionische Tensid Octylammoniumchlorid an. Aus einer Arbeit von Gailus [71] lagen bereits drei gemessene Ultraschallspektren der Konzentrationen von  $c=0.18$ ,  $0.26$  und  $0.36$  mol/l vor, die lediglich im Frequenzbereich von 400MHz bis 2GHz in dieser Arbeit ergänzt wurden. Zusätzlich wurden weitere elf Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen im Frequenzbereich von 140kHz bis 2GHz ausgemessen (siehe Tab. 6.2).

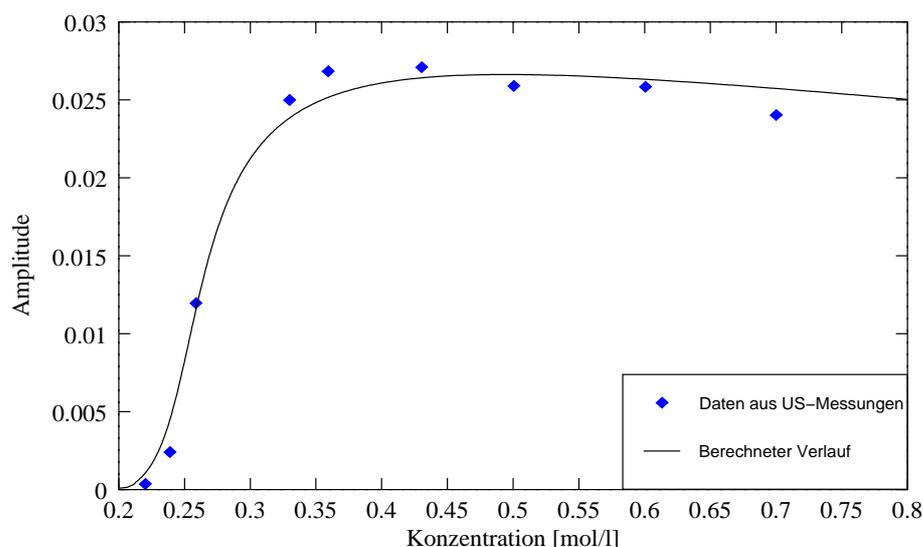
Abbildungen (7.8) und (7.9) zeigen die Ergebnisse der Parameterverläufe des Monomeraustauschprozesses aus den Ultraschallmessungen. Eine vorläufige Auswertung der Ergebnisse mittels des Teubnermodells mit Hilfe von Gleichung (4.20) zeigte, dass die aus [95] vorgegebene kritische Mizellkonzentration  $cmc = 0.175$  mol/l einen scheinbar zu kleinen Wert besitzt. Durch willkürliche Vorgabe von  $cmc = 0.25$  mol/l konnte eine zufriedenstellende Anpassung des Modells an die Daten erreicht werden. Um auszuschließen, dass dies auf eine Unzulänglichkeit des Modells zurückzuführen



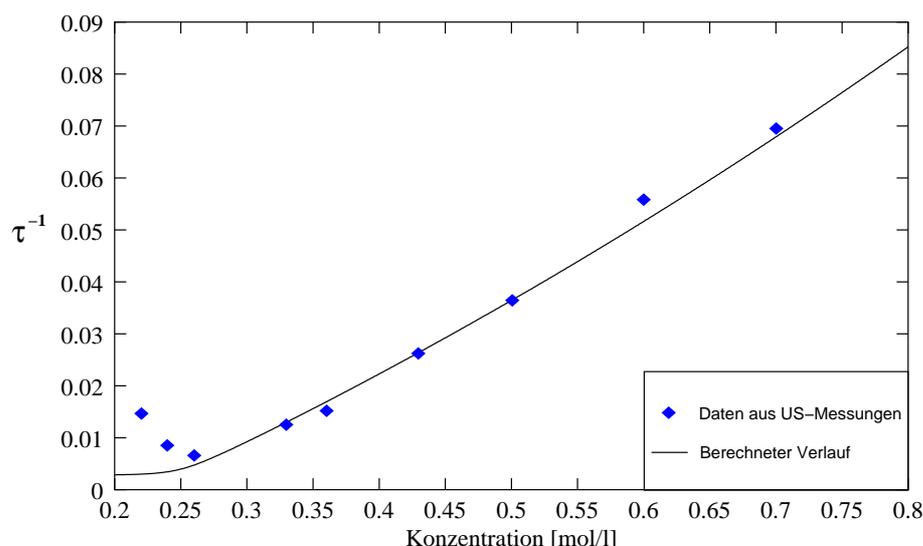
**Abbildung 7.7:** Bestimmung der  $cmc$  durch Dichtemessung [93] [85] an wässrigen Octylammoniumchloridlösungen bei 25°C. Der Schnittpunkt der an die Daten angelegten Tangenten ergibt den Wert der  $cmc$ .

ist, wurde die  $cmc$  von OAC durch hochgenaue Dichtemessungen [93] [85] neu bestimmt. Abbildung (7.7) zeigt den Verlauf der gemessenen Dichten in Abhängigkeit von der Konzentration. Mit Hilfe der angelegten Tangenten wurde die kritische Mizellkonzentration zu  $cmc = 0.266$  mol/l bestimmt. Dieser entspricht nahezu dem abgeschätzten Wert aus den Daten der Ultraschallspektren.

Betrachtet man zunächst die Parameterverläufe des Monomeraustauschprozesses in den Abbildungen (6.34) und (6.35) im Kapitel (6.1.1), fällt die Unstetigkeit der Amplitude und Relaxationszeit bei der Konzentration  $c = 0.7$  mol/l auf. Inwieweit es sich hierbei oberhalb und unterhalb von  $c = 0.7$  mol/l um das gleiche Relaxationsphänomen handelt, kann nicht entschieden werden. Auffällig ist jedoch, dass der Monomeraustauschprozess bei 9.8MHz plötzlich verschwindet und gleichzeitig bei 1.2MHz ein neuer Prozess entsteht, als wären beide Prozesse miteinander korreliert. Weiter ist auffällig, dass beide Prozesse tendenziell gleiche Verläufe in Amplitude und Relaxationszeit aufweisen. Eine plausible Erklärung für dieses Phänomen ist eine Strukturumwandlung aus der sphärischen in die zylindrische Form der Mizellen,



**Abbildung 7.8:** Verlauf der Amplitude des Monomeraustauschprozesses von **OAC**-Lösungen über der Konzentration. Die theoretische Beschreibung nach Gl. (4.4) und (4.20).



**Abbildung 7.9:** Verlauf der Relaxationszeit des Monomeraustauschprozesses von **OAC**-Lösungen über der Konzentration. Die theoretische Beschreibung nach Gl. (4.4) und (4.20).

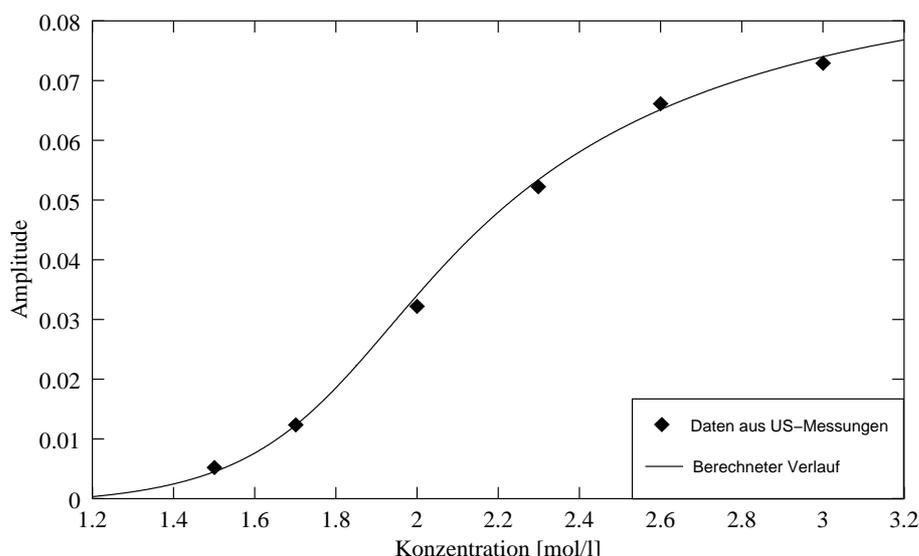
ausgelöst durch das Erreichen der *zweiten cmc* (siehe Abb. 4.4). Die Dichtemessung der OAC/H<sub>2</sub>O-Lösungen in Abbildung (7.7) zeigt jedoch bei 0.7 mol/l keinen messbaren Effekt, was dadurch erklärt werden kann, dass der Volumenunterschied beim Übergang von der sphärischen in die zylindrische Form sehr klein ist im Vergleich zur monomeren in die mizellare Phase.

Vergleicht man die Parameterverläufe der OAC/H<sub>2</sub>O-Lösungen ab der *cmc* bis 0.7 mol/l, zeigt sich analog zu den SDS/H<sub>2</sub>O-Lösungen die gleiche Tendenz (Abb. 7.8 und 7.9). Die Vorhersage von Gleichung (4.20), dass die Monomerkonzentration bis 0.7 mol/l nur sehr schwach abnimmt, wird durch die Messdaten bestätigt. Bemer-

kenswert ist der Verlauf unterhalb der  $cmc$ , der sanfte Anstieg der Amplitude lässt sich durch das Teubnermodell mit Hilfe Gleichung (4.20) beschreiben. Bei der Beschreibung der Relaxationszeit unterhalb der  $cmc$  versagt das Modell. In Tabelle (7.2) sind die Ergebnisse der Mizellparameter aufgeführt.

### 7.1.3.3 Pentylammoniumchlorid

Abbildung (7.10) und (7.11) zeigen die Parameterverläufe von Relaxationszeit und Amplitude des Monomeraustauschprozesses der wässrigen Pentylammoniumchloridlösungen. Der abgeschätzte Wert der kritischen Mizellkonzentration aus Kapitel (6.1.3) von  $cmc = 1.95$  mol/l ist weitgehend mit dem ermittelten Wert von  $cmc = 2.0$  mol/l aus den Ultraschalldaten identisch. Es ist allerdings zu bedenken, dass die  $cmc$  bei kurzkettingen Tensidlösungen keine scharfe Grenze zwischen der monomeren und mizellaren Phase beschreibt, sondern vielmehr als ein breiter Übergangsbereich, der aus der monomeren Phase kontinuierlich in die mizellare Phase übergeht. In Abbildung (7.10) lässt sich dieses Verhalten unterhalb der  $cmc$  gut beobachten. Die

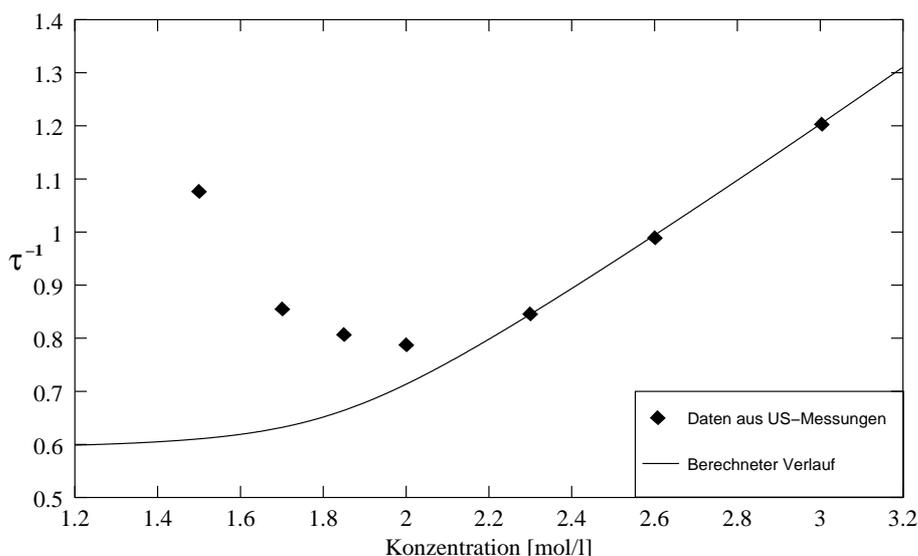


**Abbildung 7.10:** Verlauf der Amplitude des Monomeraustauschprozesses von PAC-Lösungen über der Konzentration. Die theoretische Beschreibung nach Gl. (4.4) und (4.20).

Beschreibung der Amplituden des Monomeraustauschprozesses durch das Teubnermodell mit Hilfe Gleichung (4.20) ist zufriedenstellend. Die Relaxationszeit in (Abb. 7.11) zeigt das gleiche Verhalten wie bei den OAC/H<sub>2</sub>O-Lösungen, unterhalb der  $cmc$  nimmt die reziproke Relaxationszeit entgegen der Aussage des Modells stark zu. Messungen an Heptyl- und Hexylammoniumchlorid [24] [23] zeigen ebenfalls nahezu gleiches Verhalten (Zum Vergleich sind die Daten in den Abbildungen (7.15), (7.16), (7.13) und (7.14) aufgeführt).

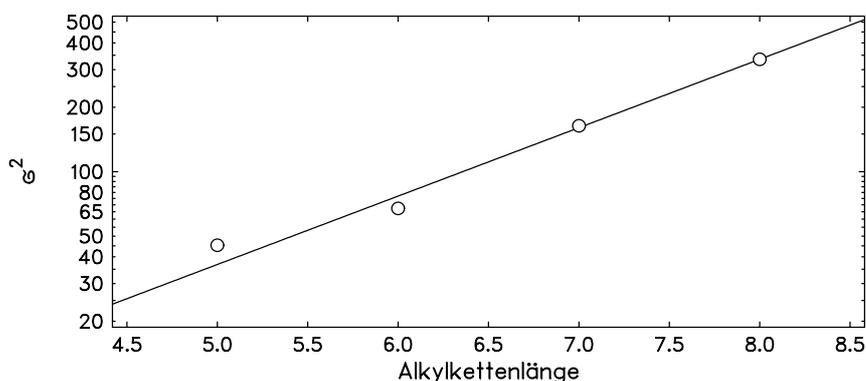
Die Mizellparameter der PAC/H<sub>2</sub>O-Lösungen sind in Tabelle (7.2) zusammen mit den der anderen Tensidlösungen dargestellt. Vergleicht man die berechneten Reaktionsvolumina  $\Delta V$  der n-Alkylammoniumchloride zuzüglich der SDS/H<sub>2</sub>O-Lösung mit den jeweiligen Kettelängen und nimmt nach [81] an, dass die Volumenänderung

## 7 Diskussion



**Abbildung 7.11:** Verlauf der Relaxationszeit des Monomeraustauschprozesses von PAC-Lösungen über der Konzentration. Die theoretische Beschreibung nach Gl. (4.4) und (4.20).

pro hydratisierter  $\text{CH}_2$ -Gruppe etwa  $1\text{cm}^3/\text{mol}$  beträgt, zeigt sich eine gute Übereinstimmung. Auffällig ist jedoch, dass bei allen Tensiden die Volumenänderung etwa um eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe geringer ausfällt. Da bei nichtionischen Tensiden dieses Verhalten nicht beobachtet wird [25], scheint die abschließende Methyl-Gruppe für diesen Effekt nicht in Frage zu kommen. Eine mögliche Erklärung wären die an der Mizelloberfläche wirkenden Coulombkräfte der ionischen Kopfgruppen. Dies könn-



**Abbildung 7.12:** Darstellung der quadratischen Varianz  $\sigma^2$  aus der Mizellgrößenverteilung (Gl. 4.7) über der Kettenlängen der n-Alkylammoniumchloride in halblogarithmischer Auftragung. Die durchgezogene Linie ergibt sich durch Anpassung einer Exponentialfunktion an die Daten.

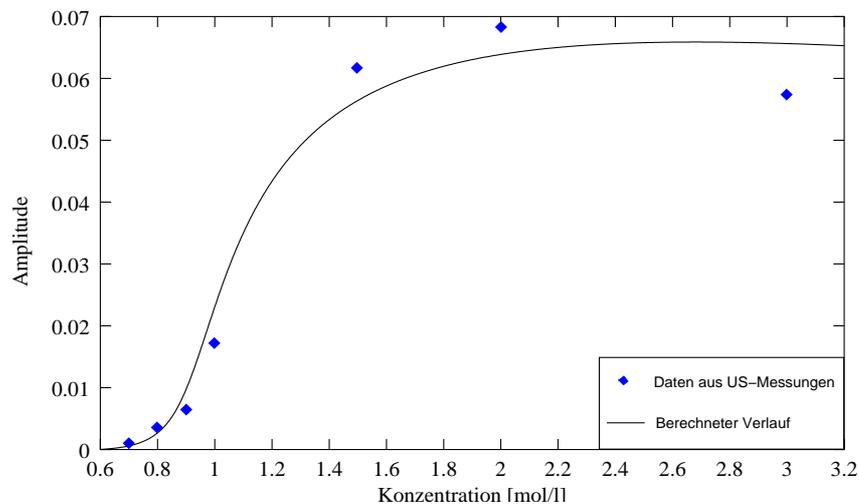
te zu einer größeren Oberflächenstruktur führen, so dass die erste  $\text{CH}_2$ -Bindung an der ionischen Kopfgruppe permanent vom Umgebungsmedium hydratisiert wird und somit keinen Volumenbeitrag leistet, falls ein Monomer vollständig die Mizelle verlässt.

Vergleicht man die berechneten Varianzen  $\sigma$  der n-Alkylammoniumchloride in Ta-

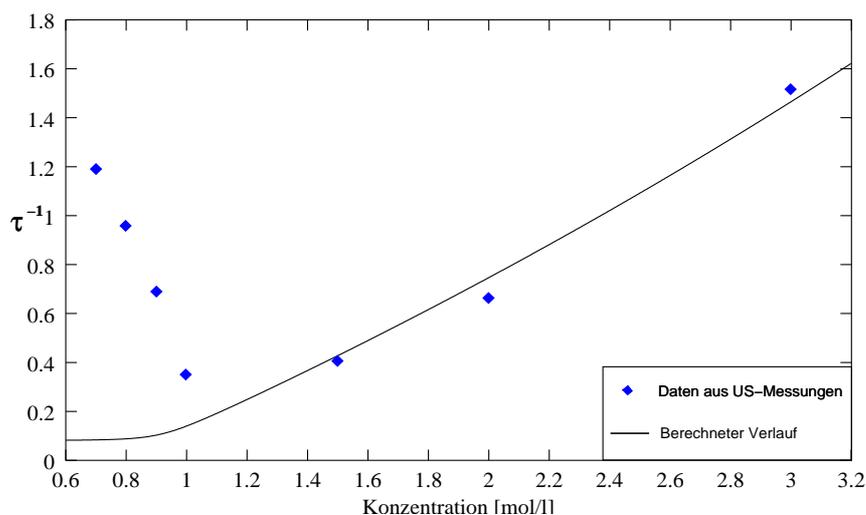
## 7 Diskussion

belle (7.2) zeigt sich eine deutlich exponentielle Abhängigkeit zur Alkylkettenlänge (siehe Tab. 7.12). Die Verteilungsbreite der Mizellen nimmt mit abnehmender Alkylkette deutlich ab. Erstaunlich ist jedoch, dass die SDS/ $H_2O$ -Lösung im Vergleich mit den n-Alkylammoniumchloride einen wesentlich kleineren  $\sigma$ -Wert besitzt. In wie weit sich dieses Verhalten bestätigt, könnten Ergebnisse weiterer Ultraschallmessungen an Lösungen von Natriumalkylsulfat liefern.

Abschließend kann anhand der Ergebnisse festgestellt werden, dass Pentylammoniumchlorid in wässriger Umgebung die typischen Eigenschaften mizellarer System besitzt. Inwieweit die Angabe einer definierten *cmc* als sinnvoll erscheint, ist jedoch fraglich.

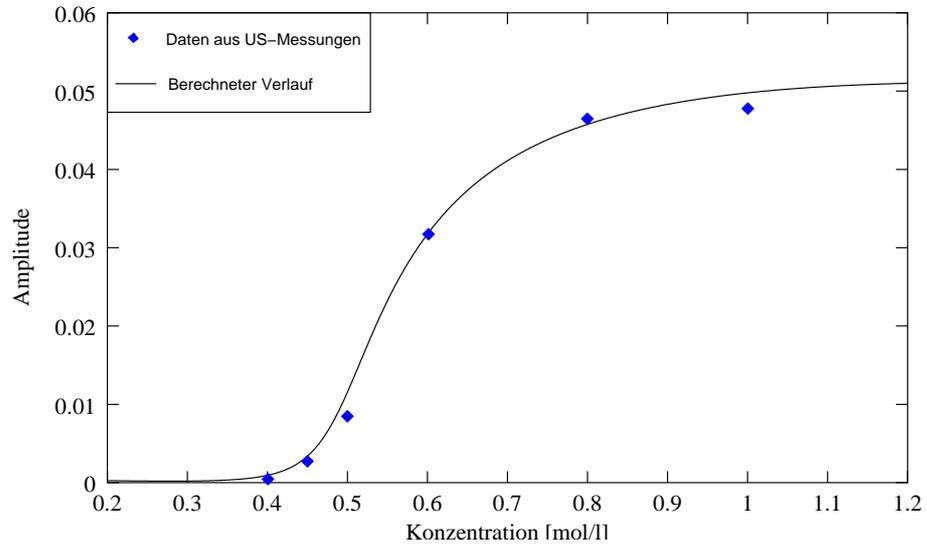


**Abbildung 7.13:** Verlauf der Amplitude des Monomeraustauschprozesses von  $C_6ACL$ -Lösungen über der Konzentration nach [23]. Die theoretische Beschreibung nach Gl. (4.4) und (4.20).

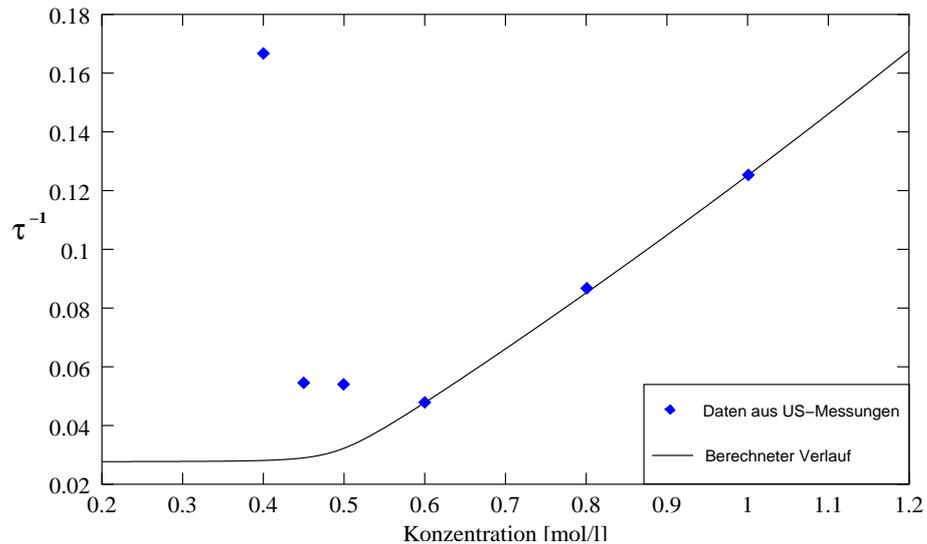


**Abbildung 7.14:** Verlauf der Relaxationszeit des Monomeraustauschprozesses von  $C_6ACL$ -Lösungen über der Konzentration nach [23]. Die theoretische Beschreibung nach Gl. (4.4) und (4.20).

## 7 Diskussion



**Abbildung 7.15:** Verlauf der Amplitude des Monomeraustauschprozesses von  $C_7ACL$ -Lösungen über der Konzentration nach [24]. Die theoretische Beschreibung nach Gl. (4.4) und (4.20).

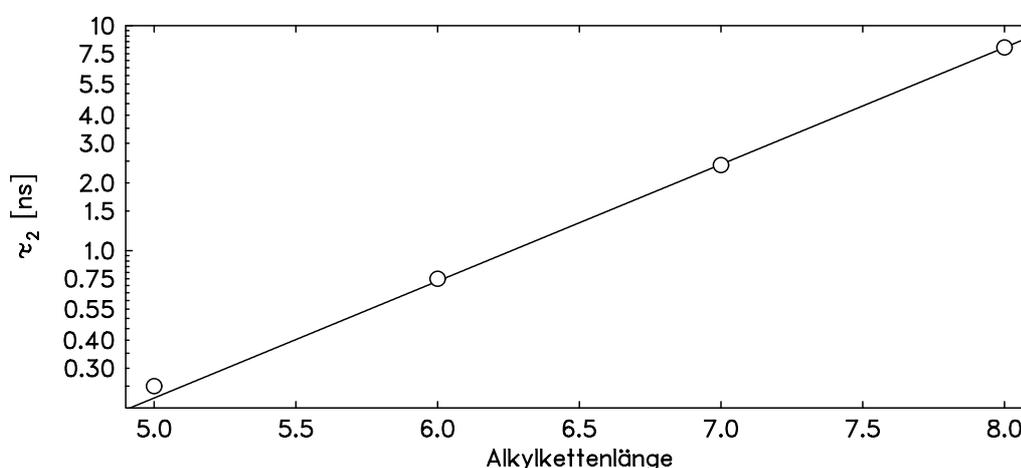


**Abbildung 7.16:** Verlauf der Relaxationszeit des Monomeraustauschprozesses von  $C_7ACL$ -Lösungen über der Konzentration nach [24]. Die theoretische Beschreibung nach Gl. (4.4) und (4.20).

### 7.1.4 Relaxation durch begrenzte radiale Diffusion

Betrachtet man den in Kapitel (6.1) beschriebenen Monomeraustauschprozess der in dieser Arbeit untersuchten ionischen Tensid/H<sub>2</sub>O-Lösungen, fällt auf, dass dieser Prozess von einem weiteren Relaxationsprozess im Frequenzspektrum oberhalb davon begleitet wird. Oberhalb der *cmc* zeigt sich eine konstante Relaxationsrate (Abb. 7.19), so dass ein intramolekularer Prozess angenommen werden kann. Ein Hinweis, dass dieser Relaxationsprozess mit den vollständig ausgebildeten Mizellen in der Lösung in Verbindung gebracht werden kann, zeigt die mit der Konzentration nahezu linear ansteigende Amplitude aller Tensid/H<sub>2</sub>O-Lösungen.

Besonders bemerkenswert ist die exponentielle Abhängigkeit der Relaxationszeit von der Alkylkettenlänge der n-Alkylammoniumchloride. In Abbildung (7.17) sind die Relaxationszeiten in Abhängigkeit der Alkylkettenlänge in halblogarithmischer Auftragung dargestellt. Die durchgezogene Linie beschreibt die an die Daten angepasste



**Abbildung 7.17:** Darstellung der Relaxationszeiten aus der Reihe der n-Alkylammoniumchloride des mittelfrequenten Relaxationsprozesses in Abhängigkeit von der Alkylkettenlänge in halblogarithmischer Auftragung. Die durchgezogene Linie ergibt sich durch Anpassung einer Exponentialfunktion an die Daten (siehe Text).

Exponentialfunktion mit den Parametern  $a$  und  $b$  der Form  $\tau = a \cdot \exp(b \cdot n_c)$ . Extrapoliert man die Relaxationszeit aus der Reihe der n-Alkylammoniumchloride für eine C<sub>10</sub>- bzw. C<sub>12</sub>-Kette, so sollte bei 1.8MHz ( $\tau=78\text{ns}$ ) bzw. 170kHz ( $\tau=955\text{ns}$ ) dieser Prozess erwartet werden. Schätzt man im Vergleich dazu die Relaxationszeit an der *cmc* des Monomeraustauschprozesses für die C<sub>10</sub>- bzw. C<sub>12</sub>-Ketten ab, so wäre der Relaxationsprozess bei 74kHz ( $\tau=2.1\mu\text{s}$ ) bzw. 5kHz ( $\tau=30\mu\text{s}$ ) zu erwarten, was den Ergebnissen in der zuvor durchgeführten Rechnung entspricht.

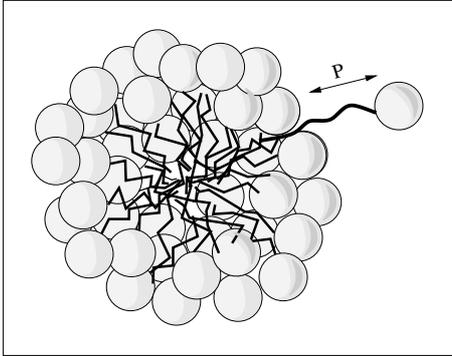
Betrachtet man dazu die Ergebnisse der SDS/H<sub>2</sub>O-Lösungen, zeigt sich zwar gleiches Verhalten in den Spektren die Relaxationszeiten hingegen fallen bei beiden Prozessen deutlich kleiner aus (siehe Tab. 6.1). Dies zeigt, dass die hydrophilen Kopfgruppen einschließlich der Gegenionen die zeitlich molekularen Vorgänge stark beeinflusst.

Zur Interpretation des hier betrachteten intramolekularen Prozesses, wird einem Vorschlag von Berger [40] und Lautscham [39] gefolgt. Dort wurde die begrenzte ra-

## 7 Diskussion

---

diale Diffusion von Monomeren in der Mizelle als ein möglicher Relaxationsprozess in den Tensidlösungen angenommen. Dieses von Aniansson [5] entwickelte theoretische Modell, beschreibt die Möglichkeit des teilweisen Austrittes der Monomere aus der Mizelle. Zur Veranschaulichung ist in nebenstehender Abbildung der begrenzte radiale Diffusionsweg  $p$  eines Monomers in das umgebene Lösungsmittel schematisch dargestellt. Im Gegensatz zum Monomeraustauschprozess, bei dem ein Monomer vollständig aus der Mizelle herausgelöst wird, diffundiert das Monomer eine gewisse Wegstrecke  $p$  aus der Mizelle in das polare Lösungsmittel



hinein und wieder zurück. Die damit verbundene Volumenänderung durch die hydrophobe Hydratation an den  $\text{CH}_2$ -Gruppen könnte somit einen möglichen Relaxationsprozess im Ultraschallspektrum sichtbar machen.

Für die mittlere Diffusionszeit  $\langle t_D \rangle$ , die ein Monomer für den teilweisen Austritt der Strecke  $p$  aus der Mizelle und wieder zurück benötigt, berechnete Aniansson [5] folgende Beziehung.

$$\langle t_D \rangle = \frac{L^2}{D} \cdot \left( \exp\left(\frac{p}{L}\right) - 1 - \frac{p}{L} \right) \quad (7.4)$$

mit:

- $\langle t_D \rangle$  : Diffusionszeit, die der Relaxationszeit  $\tau_2$  entspricht
- $p$  : Diffusionsweg
- $D$  :  $5.0 \cdot 10^{-6} \text{ [cm}^2\text{s}^{-1}]$ , Diffusionskoeffizient
- $L$  :  $0.125\text{nm}$ , Projektion einer C-C-Bindung der gestreckten  $\text{CH}_2$ -Kette auf die Kettenachse

Setzt man die Relaxationszeiten des betrachteten Prozesses in Gl. (7.4) ein, so lässt sich der Diffusionsweg  $p$  nach dem Iterationsverfahren bestimmen. Die Ergebnisse sind in Tabelle (7.4) zusammengefasst. Zur Berechnung des molaren Reaktionsvolumen  $\Delta V$  aus der Relaxationsamplitude  $A_2$ , ergibt sich aus [80] folgende Beziehung:

$$\Delta V = \sqrt{\frac{A_2 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot \rho \cdot c_s \cdot c \cdot \Gamma}} \quad (7.5)$$

mit:

- $A_2$  : Ultraschallamplitude ;  $R$  : Gaskonstante
- $T$  : absolute Temperatur ;  $\rho$  : Dichte
- $c_s$  : Schallgeschwindigkeit ;  $\Gamma$  : Gammafaktor
- $c$  : Konzentration

## 7 Diskussion

---

Der Gammafaktor in Gleichung (7.5) beschreibt die relativen Besetzungszahlen im Gleichgewicht der beiden Zustände, die durch Diffusion ineinander übergehen. Nimmt man den Prozess als monomolekulare Reaktion an, wird der Gammafaktor maximal  $\Gamma_{max} = 0.25$ .

Die Angabe aus [81], dass pro CH<sub>2</sub>-Gruppe eine Volumenänderung von 1cm<sup>3</sup>/mol durch die Hydratation des Wassers entsteht, erlaubt einen direkten Vergleich zwischen den berechneten Reaktionsvolumina der Tensidlösungen (Gl. 7.5) und den relativen Diffusionswegen  $p/L$ , dargestellt in Tabelle (7.4).

Die relativen Diffusionswege  $p/L$  der n-Alkylammoniumchloridlösungen zeigen einen deutlichen Trend zu kleineren Werten bei abnehmender Kettenlänge. Bei den Reaktionsvolumina zeigt sich ebenfalls dieses Verhalten, allerdings mit geringerer Tendenz. Im Rahmen des Fehlers ist jedoch eine gute Übereinstimmung der Daten erkennbar. Bei der SDS/H<sub>2</sub>O-Lösung fällt die Abweichung im Verhältnis zu den

Substanz	$\bar{\tau}_2$ [ns]	p [Å]	p/L	$\Delta V$ [cm <sup>3</sup> /mol]
Pentylammoniumchlorid	0.27	3.26	2.6	3.5
Hexylammoniumchlorid	0.75	4.27	3.4	3.7
Heptylammoniumchlorid	2.40	4.89	3.9	4.0
Octylammoniumchlorid	7.90	6.78	5.4	4.0
Natriumdodecylsulfat	1.50	4.77	3.8	2.1

**Tabelle 7.4:** Darstellung der Diffusionswege und Reaktionsvolumina der begrenzten radialen Diffusion aus dem mittelfrequenten Relaxationsprozess der Ultraschallspektren

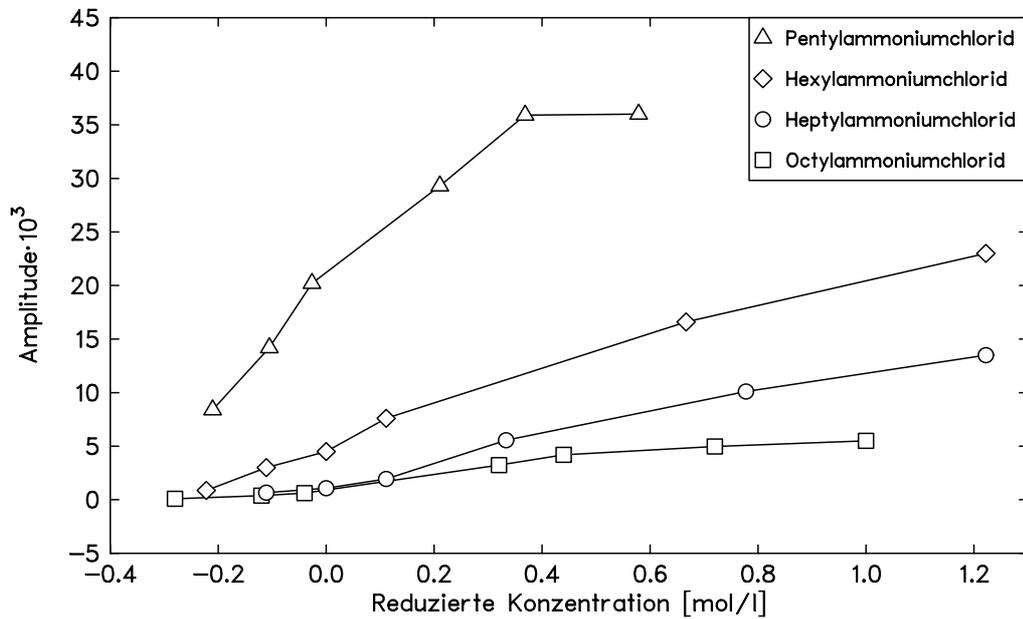
n-Alkylammoniumchloridlösungen größer aus. Betrachtet man jedoch die geringen Messamplituden des Prozesses zuzüglich der starken Überschattung des hochfrequenten Kinkenbildungs/zerfalls-Prozess, ist aufgrund des relativ hohen Messfehlers ein Vergleich durchaus gegeben.

Zusammengefasst ergeben sich folgende Ergebnisse der Auswertung des mittelfrequenten Relaxationsprozesses der ionischen Tensidlösungen:

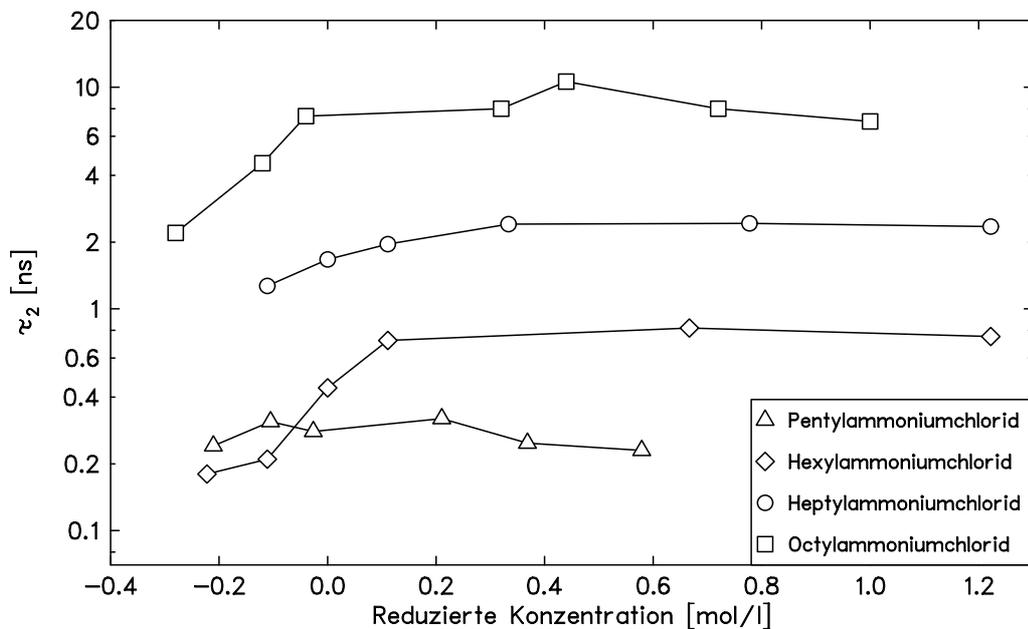
- a) Die Konzentrationsunabhängigkeit der Relaxationszeit des Prozesses (siehe Abb. 7.19) ist nach Gleichung (7.4) gegeben.
- b) Die lineare Abhängigkeit der Amplitude von der Konzentration nach Gl. (7.5) lässt sich in den Abbildungen (7.18) und (6.14) weitgehend beobachten.
- c) Die abgeschätzten Diffusionswege aus der Relaxationszeit nach Gl. (7.4) und dem Reaktionsvolumen nach Gl. (7.5) sind im Rahmen der Messfehler vergleichbar und erscheinen realistisch.

Die begrenzte radiale Diffusion einzelner Monomere aus dem Mizellinneren ins polare Lösungsmedium und wieder zurück, erscheint als eine sinnvolle Erklärung für den hier untersuchten Prozess zu sein.

## 7 Diskussion



**Abbildung 7.18:** Darstellung der Amplitudenverläufe des mittelfrequenten Relaxationsprozesses der n-Alkylammoniumchloridlösungen über der reduzierten Konzentration bei 25°C.

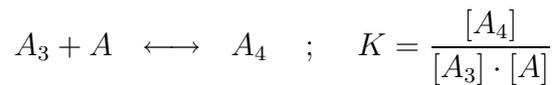
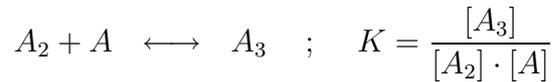
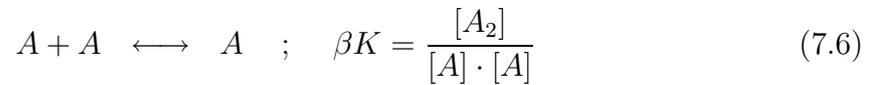


**Abbildung 7.19:** Darstellung der Relaxationszeiten des mittelfrequenten Relaxationsprozesses der n-Alkylammoniumchloridlösungen über der reduzierten Konzentration bei 25°C.

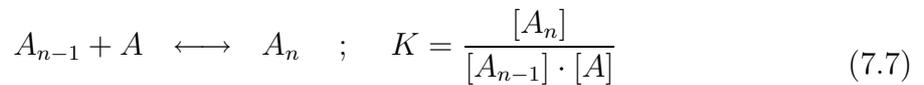
## 7.2 6-Methylpurin ; Purin

### 7.2.1 Der hochfrequente Relaxationsprozess

Der Monomeraustauschprozess von Stapelaggregaten der wässrigen 6-Methylpurin- und Purin-Lösungen kann nach Pörschke und Eggers [2] durch ein isodesmisches Reaktionsmodell beschrieben werden. Dabei wird angenommen, dass die Stapelreaktion stets an den entsprechenden Reaktionsstellen abläuft und die chemischen Reaktionskonstanten daher nahezu gleich sind. Im folgenden Modell setzt man die gleiche Stapelkonstante  $K$  der ablaufenden Assoziationsschritte voraus. Der erste Schritt wird zusätzlich durch einen konstanten Kooperativitätsfaktor  $\beta$  beschrieben. Für das Reaktionsschema erhält man:



⋮



Für die Konzentration  $C_m$  der Aggregate gilt:

$$C_m = [A] + [A_2] + [A_3] + \dots = [A] + \beta K[A]^2 + \beta K^2[A]^3 + \dots \quad (7.8)$$

Unter der Annahme, dass  $K[A] < 1$  ist, konvergiert die unendliche Reihe und erhält folgende Beziehung:

$$C_m = [A] \cdot \left( 1 - \beta + \frac{\beta}{(1 - K[A])} \right) \quad (7.9)$$

Die Gesamtkonzentration der Basenmoleküle, ergibt sich in einer analogen Rechnung:

$$C^0 = [A] + 2[A_2] + 3[A_3] + \dots = [A] + 2\beta K[A]^2 + 3\beta K^2[A]^3 + \dots$$

$$C^0 = [A] \cdot \left( 1 - \beta + \frac{\beta}{(1 - K[A])^2} \right) \quad (7.10)$$

## 7 Diskussion

---

Setzt man die Gesamtkonzentration der Basenmoleküle  $C^0$  ins Verhältnis zur Konzentration  $C_m$  der Aggregate und bezeichnet den Quotient als osmotischen Koeffizient  $\rho$ , so ergibt sich:

$$\rho = \frac{C_m}{C^0} = 1 - \frac{\beta K[A]}{(1 - \beta)(1 - K[A])^2 + \beta} \quad (7.11)$$

Der osmotische Koeffizient ist somit abhängig von der Monomerkonzentration und nimmt in der Regel mit steigender Monomerkonzentration und somit auch mit steigender Gesamtkonzentration ab.

Für die reziproke Relaxationszeit  $1/\tau$  und den Amplitudenfaktor (Gammafaktor)  $\Gamma$  geben Pörschke und Eggers [2] folgende Beziehungen an:

$$\tau^{-1} = 2 k_R \cdot C_m + k_D \quad (7.12)$$

$$\Gamma = K[A] \left( 1 + \frac{2 K[A]}{\sqrt{[A]/C^0} - 2} \right) \cdot C^0 \quad (7.13)$$

Dabei bezeichnen  $k_R$  und  $k_D$  die Hin- bzw. Rückgeschwindigkeitskonstanten. Der Koeffizient aus  $k_R$  und  $k_D$  ergibt die Stapelkonstante  $K = k_R/k_D$ . Zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten  $k_R$  und  $k_D$  in Gl. (7.12) wird die Aggregatkonzentration  $C_m$  benötigt. Da diese nicht bekannt ist, wird  $C_m$  durch die Gesamtkonzentration  $C_m = \rho \cdot C^0$  ausgedrückt. Den konzentrationsabhängigen osmotischen Koeffizient  $\rho$  erhält man in der Regel aus Dampfdruckosmometrie-Messungen, da aber keine Ergebnisse für die zu untersuchenden Lösungen vorliegen, wird der Versuch unternommen,  $\rho$  aus Gl. (7.11) zu bestimmen. Für die reziproke Relaxationszeit ergibt sich in Abhängigkeit der Gesamtkonzentration  $C^0$  folgende Beziehung:

$$\tau^{-1} = 2 k_R \cdot C^0 - \left( \frac{2 k_R \cdot \beta \cdot K \cdot [A]}{(1 - \beta)(1 - K[A])^2 + \beta} \right) \cdot C^0 + k_D \quad (7.14)$$

Die Spapelkonstante für eine 6-Methylpurinlösung bei  $T = 25^\circ\text{C}$  ergibt nach [1] einen Wert von  $K = 6.7\text{M}^{-1}$ . Da die Ultraschallabsorptionsmessungen an den 6-Methylpurinlösungen bei  $T = 20^\circ\text{C}$  durchgeführt wurden, wird der nach [1] vorgegebene Wert, auf Grund des geringen Temperaturdifferenz zunächst übernommen. Die Monomerkonzentration  $[A]$  ergibt sich aus Gleichung (7.10). Die Angabe des Kooperativitätsparameter  $\beta$  ergibt sich insofern als schwierig, da zum einen ein solcher Wert nicht vorliegt und zum anderen ein möglicher Vergleichswert aus Messungen an N<sup>6</sup>,N<sup>9</sup>-Dimethyladenin/H<sub>2</sub>O-Lösungen [2] mit hoher Abweichung  $\beta = 2(\pm 1.5)$  angegeben wird. Daher wird versucht aus den Gleichungen (7.14) und (7.13) den Wert von  $\beta$  iterativ durch wechselseitiges Einsetzen zu bestimmen. Die Vorgehensweise ergibt sich wie folgt: zunächst wird ein Startwert für  $\beta$  in Gl. (7.14) derart vorgegeben, dass die aus der Anpassrechnung der Relaxationszeiten gewonnenen Hin-

## 7 Diskussion

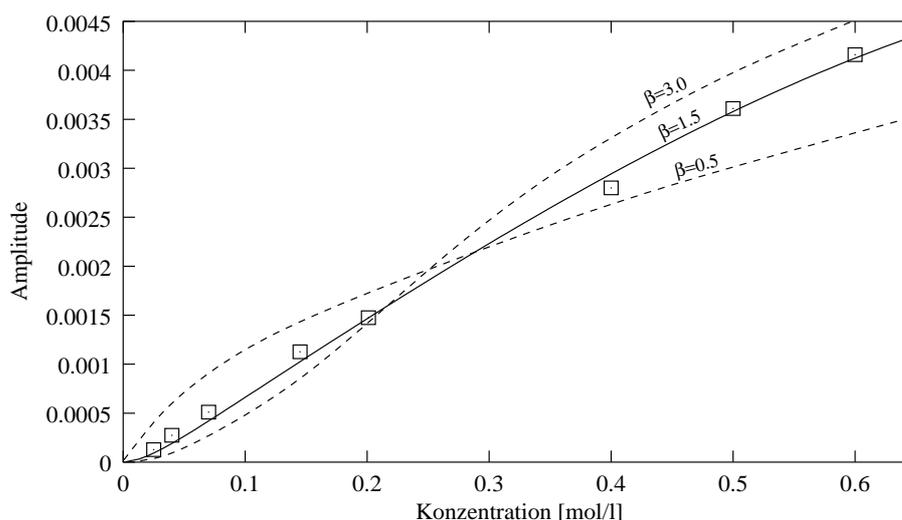
und Rückgeschwindigkeitskonstanten  $k_R$  und  $k_D$  in etwa die Stapelkonstante  $K$  reproduzieren. Anschließend wird der neue  $\beta$ -Wert in Gl. (7.13) eingesetzt und das molare Reaktionsvolumen  $\Delta V$  aus der Amplitude  $A_D$  der Debye-Spektralfunktion (Gl. 2.27) durch die Anpassrechnung ermittelt. Dabei stellte sich heraus, dass der Wert des Reaktionsvolumen  $\Delta V$  lediglich die Steigung des Kurvenverlaufs bestimmt hingegen der  $\beta$ -Wert die Form des Kurvenverlaufs beeinflusst. In Abbildung (7.20) ist der angepasste Kurvenverlauf an die Daten aus Ultraschallmessungen für drei  $\beta$ -Werte zur Verdeutlichung dargestellt.

Nach dem dritten Iterationsschritt zeigte sich, dass für  $\beta = 1.5(\pm 0.2)$  die beste Anpassung an die Werte der Amplituden und Relaxationszeiten (siehe Abb. 7.20) erreicht wurde.

Abbildung (7.22) zeigt die Abhängigkeit der Monomerkonzentration  $[A]$  von der Gesamtkonzentration  $C^0$  und dem Kooperativitätsparameter  $\beta$ . Mit zunehmenden  $\beta$ -Wert nimmt die Monomerkonzentration über den ganzen Konzentrationsbereich deutlich ab und die Tendenz zur Stapelbildung nimmt zu. Vergleicht man den Verlauf der Monomerkonzentration mit den der mizellaren Systeme, zeigt sich tendenziell ähnliches Verhalten, mit dem Unterschied, dass die Assoziierung der Basenmoleküle schon bei geringsten Konzentrationen beginnt und mit der Konzentrationen kontinuierlich ansteigt. Ein ausgezeichneter Bereich, wie es die *cmc* der mizellaren Systeme darstellt, ist hier nicht vorhanden. Die Ergebnisse aus der Anpassrechnung sind in

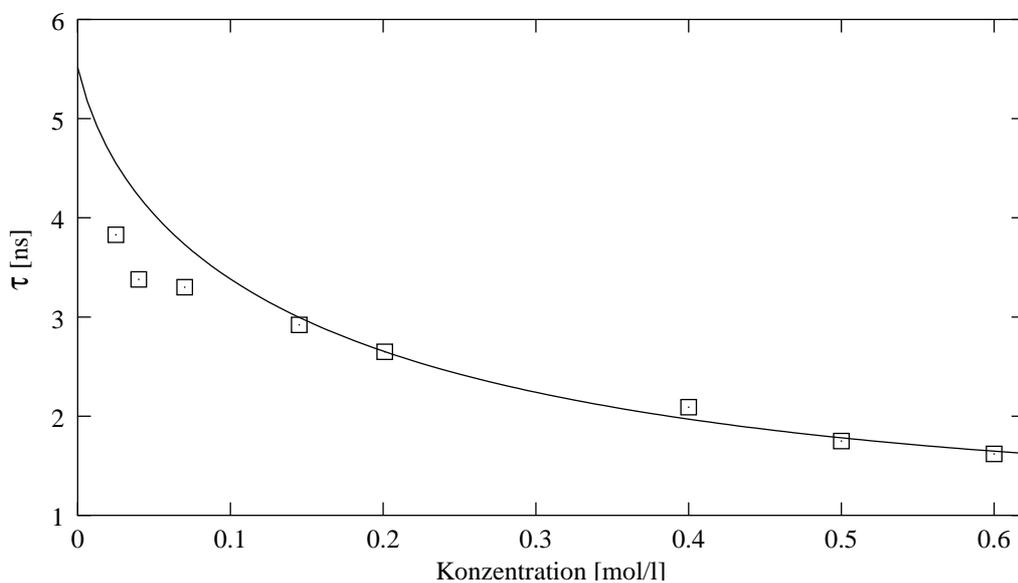
Substanz	$T$ [°C]	$K$ [(mol/l) <sup>-1</sup> ]	$k_R$ [(s·mol/l) <sup>-1</sup> ]	$k_D$ [s <sup>-1</sup> ]	$\Delta V$ [cm <sup>3</sup> /mol]	$\beta$
6-Metylpurin	20	5.88	$10.67 \cdot 10^8$	$1.81 \cdot 10^8$	3.76	1.5

der Tabelle zusammengefasst. Dabei ist zu bemerken, dass es sich bei den Werten lediglich um Richtwerte handelt, da die genauen Angaben des osmotischen Koeffizienten  $\rho$  und des Kooperativitätsparameters  $\beta$  nicht vorlagen.

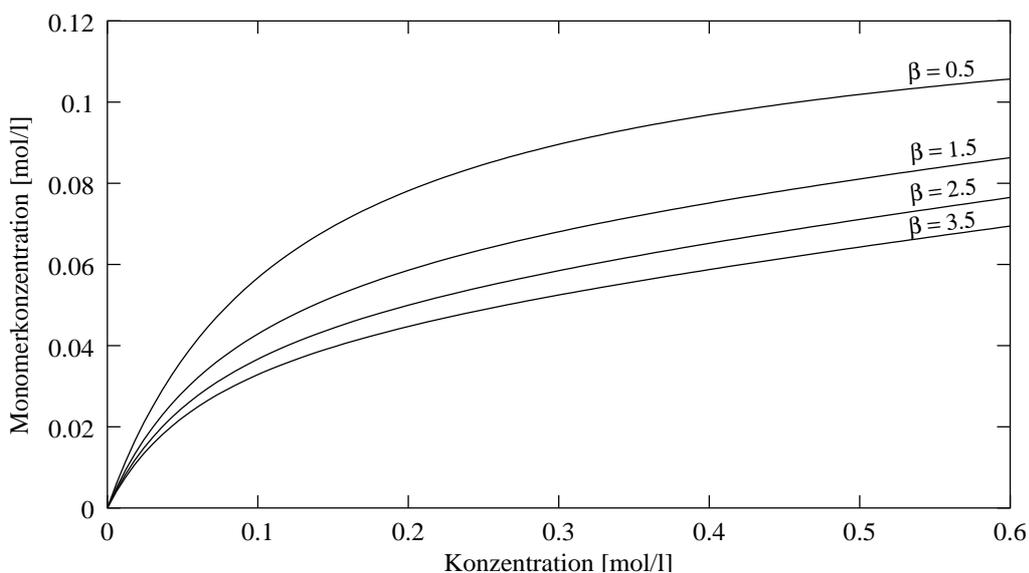


**Abbildung 7.20:** Verlauf der Amplitude der Ultraschallrelaxation von wässrigen 6-Methylpurinlösungen bei 20°C. Die durchgezogene Linie beschreibt den theoretischen Verlauf nach Gl. (7.13). Die gestrichelten Linien zeigen den gleichen Verlauf mit geänderten  $\beta$ -Werten.

## 7 Diskussion



**Abbildung 7.21:** Verlauf der Relaxationszeiten von wässrigen 6-Methylpurinlösungen aus Ultraschallmessungen bei 20°C. Die durchgezogene Linie beschreibt den theoretischen Verlauf nach Gl. (7.14).



**Abbildung 7.22:** Verlauf der Monomerkonzentration in Abhängigkeit der Gesamtkonzentration  $C^0$  und dem Kooperativitätsparameter  $\beta$  nach Gl. (7.10).

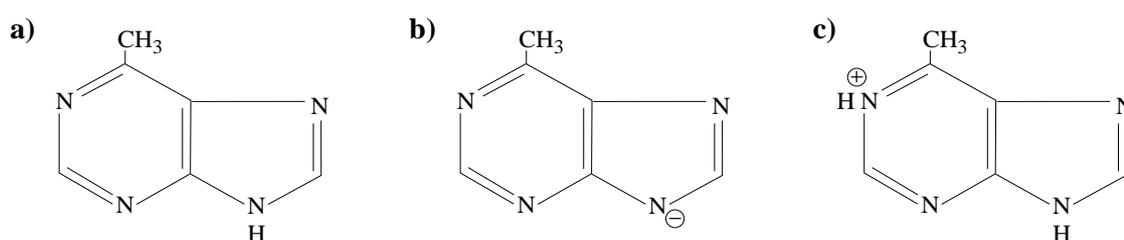
## 7.2.2 Der tieffrequente Relaxationsprozess

Ultraschallabsorptionsmessungen an wässrigen 6-Methylpurinlösungen ergaben an der unteren Messfrequenzgrenze ein tieffrequentes Relaxationsphänomen mit diskreter Einzelrelaxationszeit ( $\tau_1 \approx 850 \cdot 10^{-9} \text{s}$ ). Die konzentrationsabhängige Messreihe weist auf eine schwach ausgeprägte Amplitude (Abb. 6.63) mit nahezu linear ansteigendem Verlauf hin. Über die Konzentrationsabhängigkeit der Relaxationszeit (Abb. 6.64) kann auf Grund der hohen Messunsicherheit keine Aussage getroffen werden, so dass anhand der Messdaten nicht entschieden werden kann, inwiefern ein inter- oder intramolekulares Verhalten vorliegt.

Mögliche intramolekulare Konformationsumwandlungen können für den tieffrequenten Relaxationsprozess ausgeschlossen werden, da einerseits das Molekül durch Doppelbindungen der Kohlenstoffatome an den Ringen versteift ist und andererseits die rotationsfähige substituierte Methylgruppe keinen sterischen Behinderungen am Ring unterliegt.

Die weitere Annahme, dass dieser Prozess mit den assoziierten Molekülaggregaten in Verbindung gebracht werden kann, der Form, dass z.B. ein Monomer radial aus dem vertikalen Stapel herausgedreht wird, bestätigte sich auf Grund von Ultraschallmessungen an wässriger Purinlösung nicht. Die geringe Tendenz zur Stapelbildung auf Grund der fehlenden Methylgruppe des Purinmoleküls senkt die Konzentration der Aggregate in der Lösung im Vergleich zur 6-Methylpurinlösung drastisch ab. Erwartungsgemäß sollte demnach der tieffrequente Relaxationsprozess der wässrigen Purinlösung eine deutlich geringere Amplitude aufweisen. Da anstatt der erwarteten Abnahme eine deutlich höhere Amplitude beobachtet wurde, ist somit der Prozess mit den Monomeren in der Lösung in Verbindung zu bringen.

Weitere Messreihen an wässrigen 6-Methylpurin- und Purinlösungen durch Zugabe von Säure, ergaben ein sehr erstaunliches Ergebnis. Der tieffrequente Relaxations-



**Abbildung 7.23:** Schematische Darstellung der drei möglichen Formen der 6-Methylpurinbase in wässriger Umgebung: **a)** Das Molekül liegt in seiner Grundform vor und ist nach außen elektrisch neutral. **b)** Die Fähigkeit zur Abspaltung des Protons am Stickstoffatom lässt das Molekül in die anionische Form übergehen. **c)** Die freien Elektronenpaare an den Stickstoffatomen ermöglichen das Anlagern von Protonen aus der Lösung. Das Molekül geht in die geladene kationische Form über. Analog gilt dies auch für wässrige Purinlösungen.

prozess beider Lösungen verschob sich etwa im gleichen Masse zu höheren Frequenzen (siehe Tab. 6.6). Die Vermutung, dass es sich bei dem tieffrequenten Relaxationsprozess um eine gekoppelte Reaktion von Protolyse, Hydrolyse und Protonenaus-

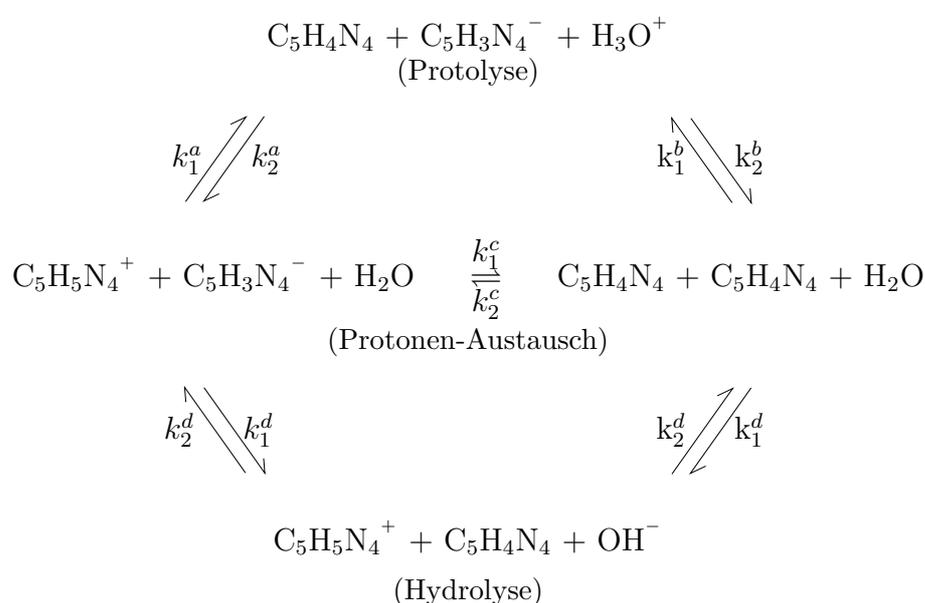
## 7 Diskussion

---

tausch zwischen den Basemolekülen handeln könnte, soll im Folgenden begründet werden.

Ordnet man zunächst den tieffrequenten Prozess der wässrigen 6-Metylpurin- und Purinlösung einer Protolyseerscheinung zu, steht dies im Gegensatz zu der Aussage, dass es sich beim tieffrequenten Prozess der 6-Metylpurin- und Purinlösung in saurer Umgebung um das gleiche Relaxationsphänomen handelt. Der hohe Überschuss an  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen in der Lösung bewirkt eine Erhöhung der Relaxationszeit des Protolyseprozesses, so dass eine Verschiebung zu tieferen Frequenzen erwartet werden muss. Die weitere Annahme, dass es sich hierbei um einen Prozess durch Protonenanlagerung (Hydrolyse) an die freien Elektronen der Stickstoffbindungen handelt, könnte die Verschiebung zu höheren Frequenzen des tieffrequenten Relaxationsprozesses, auf Grund der hohen Konzentration an  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen, erklären. Demnach sollten die wässrigen 6-Metylpurin- und Purinlösungen einen deutlich erhöhten basischen pH-Wert aufweisen. Da jedoch bei beiden Lösungen ein nahezu neutraler Wert von  $\text{pH}=6.8$  gemessen wurde, kann der Prozess nicht allein durch Hydrolyseerscheinungen beschrieben werden.

Eine plausible Erklärung könnte das in Abbildung (7.24) dargestellte gekoppelte Reaktionsschema liefern. Der Prozess um 200kHz könnte somit durch Protonenaustausch benachbarter Moleküle erklärt werden, und der durch ansäuern entstehende Prozess um 15MHz durch Hydrolyse.



**Abbildung 7.24:** Gekoppeltes Reaktionsschema von Protolyse, Hydrolyse und Protonenaustausch zwischen den Basemolekülen der wässrigen 6-Metylpurin- und Purinlösungen

## 8 Zusammenfassung

Im apparativen Teil dieser Arbeit wird ein tieffrequenter fokussierender Ultraschallresonator vorgestellt, dessen besondere Eigenschaft sich dadurch auszeichnet, die Schalleinkopplung in die Messzelle durch einen externen Schallwandler vorzunehmen. Die damit verbundene Trennung von Resonator- und Messzelle (Messzelle) und Schallwandler ermöglicht die Verwendung von hochfokussierenden konkaven Rasierspiegeln aus Glas, die einfach zu beschaffen sind.

Die bei tiefen Frequenzen auftretenden Beugungseffekte, bemerkbar durch starke Zusatzverluste in der Zelle, werden somit deutlich vermindert, so dass Ultraschallabsorptionsmessungen bis unterhalb von 100kHz mit vergleichsweise kleinen Flüssigkeitsvolumina durchführbar sind. Anschließend wird eine Testmessung der 1-molaren wässrigen Fructoselösung beschrieben und mit bestehenden Messdaten verglichen.

Desweiteren wird ein hochfrequenter Ultraschallresonator mit leicht fokussierender Wirkung vorgestellt. Die Fokussierung des Schallfeldes wird durch ein spezielles Einbauverfahren der planaren Wandler in die Wandlerfassung erreicht.

Die dadurch geänderte Schallfeldkonfiguration in der Messkammer erzeugt frequenzunabhängige Nebenmodenabstände im Messspektrum, so dass die obere Grenze des Messbereichs von 15MHz auf 24MHz erweitert werden konnte.

Testmessungen an destilliertem Wasser wurden durchgeführt und mit Messdaten eines hochfrequenten plan-planen Resonators verglichen.

Im experimentellen Teil dieser Arbeit wurde das Aggregationsverhalten ionischer Tenside sowie das Basenstapeln bizyklischer Purinbasen in wässriger Lösung mittels der Ultraschallabsorptionsspektroskopie im Frequenzbereich von 140kHz bis 2GHz ausgemessen. Die ausgewerteten Spektralverläufe wurden dargestellt und diskutiert.

Die Untersuchungen an den ionischen Tensidsystemen Natriumdodecylsulfat/H<sub>2</sub>O, Octylammoniumchlorid/H<sub>2</sub>O und Pentylammoniumchlorid/H<sub>2</sub>O ergaben vier Absorptionsprozesse die durch Debye-Spektralfunktionen mit diskreter Relaxationszeit beschrieben wurden.

Der tieffrequente Relaxationsprozess, der bei allen drei Tensidlösungen nachgewiesen wurde, beschreibt den Monomeraustauschprozess zwischen Mizellen und den in der Lösung befindlichen Monomeren. Die theoretische Beschreibung erfolgte durch ein von Aniansson und Wall entwickeltes isodesmisches Reaktionsschema, welches die Mizellbildung in polaren Lösungsmitteln durch Anlagerung einzelner Monomere beschreibt. Für die ionischen Amphiphile in wässriger Lösung zeigte sich im Bereich der kritischen Mizellkonzentration (*cmc*) eine gute Übereinstimmung mit dem

## 8 Zusammenfassung

---

zugrunde gelegten Modell. Jedoch ergaben die Messreihen weit oberhalb sowie unterhalb der *cmc* deutliche Abweichungen zu den Vorhersagen des Modells.

Durch Vorgabe einer konzentrationsabhängigen Monomerkonzentration, die das Dissoziationsverhalten der Gegenionen mit berücksichtigt, gelang es, die Parameterverläufe von Relaxationszeit und Amplitude oberhalb der *cmc* mit hoher Genauigkeit zu beschreiben. Dabei stellte sich heraus, dass bei ionischen Tensidlösungen die *cmc* mit steigender Gesamtkonzentration nicht konstant bleibt sondern abnimmt.

Ebenfalls konnte durch die Erweiterung des Modells der Amplitudenverlauf unterhalb der *cmc*, welches sich durch sanftes Ansteigen bemerkbar machte, mit hoher Sicherheit beschrieben werden. Hingegen gelang dies nicht für den Verlauf der Relaxationsrate unterhalb der *cmc*. Der Grund für dieses abweichende Verhalten könnte die Existenz kleinerer Aggregate in der vormizellaren Lösung sein, die im Modell nur bedingt berücksichtigt werden.

Desweiteren konnte anhand der Parameterverläufe gezeigt werden, dass das kurz-kettige ionische Tensid Pentylammoniumchlorid, trotz seines geringen hydrophoben Charakters, in wässriger Umgebung Mizellen ausbildet. Jedoch ist die Angabe eine definierten *cmc* bei einem so kurz-kettigen Tensid fragwürdig, vielmehr muss von einem kontinuierlichen Übergang aus der monomeren in die mizellare Phase ausgegangen werden.

Der mittelfrequente Relaxationsprozess, der bei allen untersuchten Tensidlösungen oberhalb des Monomeraustauschprozesses zu beobachten war, konnte der radialen Diffusion von Monomeren in der Mizelle zugeordnet werden. Die aus den molaren Reaktionsvolumina abgeschätzten Diffusionslängen zeigten im Rahmen des Fehlers eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit den theoretisch berechneten Längen nach einem Modell von Aniansson.

Der hochfrequente Absorptionsprozess der wässrigen Octylammoniumchloridlösung kann nach Telgmann als Relaxation der Umbildung von Oligomeren zugeordnet werden. Ein Vergleich der Parameterverläufe von Hexyl- und Heptylammoniumchloridlösungen aus vorangegangenen Arbeiten mit den der Octylammoniumchloridlösungen zeigen eine dem Modell entsprechende Abhängigkeit von Relaxationszeit und Amplitude.

Der hochfrequente Absorptionsprozess der wässrigen Natriumdodecylsulfatlösungen kann in Analogie zu den reinen Alkanen als Konformationsumwandlung der Kinkbildung an den Kohlenstoffketten in der Mizelle gedeutet werden. Die Relaxationszeit der Kinkbildung von reinem Dodekan mit den der Natriumdodecylsulfatlösungen sind nahezu identisch. Ebenfalls zeigen Messreihen von Berger und Lautscham, die ähnliche Systeme untersuchten, vergleichbare Relaxationszeiten mit Alkanen entsprechender Kettenlänge.

Die Auswertung der Spektralverläufe von Lösungen der bicyklischen Basen 6-Methylpurin und Purin in wässriger Umgebung ergaben einen tieffrequenten und hochfre-

## 8 Zusammenfassung

---

quenten Absorptionsprozess die jeweilig durch eine Debye-Spektralfunktion mit diskreter Relaxationszeit beschrieben werden konnten.

Der hochfrequente Prozess, der das Basenstapeln der in Lösung gebrachten Basenmolekülen beschreibt, wurde anhand eines isodesmischen Reaktionsmodells nach Pörschke und Eggers untersucht. Die Hin- und Rückgeschwindigkeitskonstanten die Stapelkonstante und das molare Reaktionsvolumen wurden aus der konzentrationsabhängigen Messreihe von 6-Methylpurin/H<sub>2</sub>O abgeschätzt.

Der tieffrequente Relaxationsprozess in den Spektren von Lösungen beider Basen befindet sich an der unteren Messgrenze des zur Verfügung stehenden Frequenzbereichs, die Parameterverläufe von Relaxationszeit und Amplitude konnten nur mit hoher Unsicherheit bestimmt werden.

Weitere Messungen durch Zugabe von Säure in die Messlösungen, ließen den Schluss zu, dass es sich hierbei um eine Protonenaustauschreaktion handeln könnte.

# Literaturverzeichnis

- [1] Broom, A. D., Schweizer, M. P. & Ts'o, P. O. P. *J. Amer. Chem. Soc* 89, 3612 (1967)
- [2] D. Pörschke & F. Eggers; *Eur. J. Biochem.* **26** 490-498 (1972)
- [3] B. Lindman, H. Wennerström ; *Micelles. Amphiphile Aggregation in Aqueous Solution*, Springer Verlag (1980)
- [4] Aniansson E.A.G. and Wall S.N.; *J. Phys. Chem.*, **78**(10) 1024 (1974)
- [5] Aniansson E.A.G.; *J. Phys. Chem.*, **82**(26) 2805 (1978)
- [6] Aniansson E.A.G.; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem*, **82** 981 (1978)
- [7] Aniansson E.A.G.; *Progr. Colloid & Polymer Sci.*, **70** 2-5 (1985)
- [8] Aniansson E.A.G., Wall S.N., Hoffmann H. et al.; *J. Phys. Chem.*, **80** 905 (1976)
- [9] Zana R.; *Surfactant Solutions*, Dekker, New York (1987)
- [10] Israelachvili J.N.; *Intermolekular and Surface Forces*, Second Edition, Academic Press, London (1991)
- [11] Teubner M.; *J. Phys. Chem.*, **83** 2917 (1979)
- [12] Kahlweit M., Teubner M.; *Adv Coll. Interface Sci.*, **13** 1 (1980)
- [13] Kahlweit M.; *Grenzflächenerscheinungen*, Band VII, Steinkopff Verlag, Darmstadt (1981)
- [14] Lessner E., Teubner M., Kahlweit M.; *J. Phys. Chem.*, **85** 1529-1536 (1981)
- [15] Chan S., Herrmann U., Ostner W., Kahlweit M.; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem*, **82** 380 (1978)
- [16] Hall D.G., Wyn-Jones E.; *J. Mol. Liq.* **32** 63-82 (1986)
- [17] Philips J.N.; *Trans. Faraday Soc.*, **51** 561 (1955)
- [18] Corrin M.L., Harkins W.D.; *J. Colloid Sci.*, **3** 333 (1948)
- [19] Hoffmann H.; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem*, **82** 988-1001 (1978)

## Literaturverzeichnis

---

- [20] Teubner M., Diekmann S., Kahlweit M.; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem*, **82** 1278-1282 (1978)
- [21] Diekmann S.; Dissertation, Mat.-Nat.-Fak. Univ. Göttingen (1978)
- [22] Buckin V., Eggers F.; unveröffentlichte Untersuchungen an wässrigen 6-Methylpurin-Lösungen
- [23] Hagen R.; Diplomarbeit, Mat.-Nat.-Fak. Univ. Göttingen (1998)
- [24] Telgmann T.; Diplomarbeit, Mat.-Nat.-Fak. Univ. Göttingen (1994)
- [25] Telgmann T.; Dissertation, Mat.-Nat.-Fak. Univ. Göttingen (1997)
- [26] Zurmühl R. ; *Praktische Mathematik*, Springer Verlag, Berlin (1965)
- [27] Engeln-Müller G., Reutter F. ; *Formelsammlung zu Numerischen Mathematik*, BI-Wissenschaftsverlag, Mannheim (1991)
- [28] Endo H.; *J. Chem. Phys.* **92** (1990) 1986
- [29] Montrose C.J., Litovitz T.A.; *J. Acoust. Soc. Am.* **47** (1970) 1250
- [30] Ornstein L.S., Zernike F.; *Phys. Z.* **19** (1918) 134
- [31] Chan S., Herrmann U., Ostner W., Kahlweit M.; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem*, **81** 60 (1977)
- [32] Bhatia A.B.; *Ultrasonic Absorption*, Oxford University Press (1967)
- [33] Behrends R.; Diplomarbeit, Mat.-Nat.-Fak. Univ. Göttingen (1995)
- [34] A.E.Siegmann ; *An Introduction in Masers and Lasers*, McGraw-Hill, New York (1971)
- [35] A.E.Siegmann ; *Lasers*, University Science Books, Mill Valley CA (1987)
- [36] G.Grau ; *Opt. Resonatoren*, in Laser v. Kleen/Müller (Hrg.); Springer Verlag (1969)
- [37] Behrends R.; Dissertation, Mat.-Nat.-Fak. Univ. Göttingen (1999)
- [38] Stieler T.; Diplomarbeit, Mat.-Nat.-Fak. Univ. Göttingen (1998)
- [39] Lautscham K.; Dissertation, Mat.-Nat.-Fak. Univ. Göttingen (1986)
- [40] Berger W.; Dissertation, Mat.-Nat.-Fak. Univ. Göttingen (1981)
- [41] Kaatze U., Lautscham K., Berger W.; *Chem. Phys. Lett.* Vol. **144**, 273 (1988)
- [42] Kirchhoff G.; *Pogg. Ann. Physik* **134**, 177 (1868)
- [43] V. Uhlendorf, K.H. Richmann, W. Berger, *J.Phys. E: Sci. Instrum.* **18** (1985) 151
- [44] C.E. Mortimer ; *Basiswissen der Chemie*, Thieme Verlag, Stuttgart (1987)

## Literaturverzeichnis

---

- [45] Strehlow H.; *Rapid Reactions in Solutions*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1992)
- [46] Herzfeld K.F., Litovitz T.A.; *Absorption and Dispersion of Ultrasonic Waves*, Academic Press, New York (1959)
- [47] Hill R.M.; *Nature* **275** (1978) 96
- [48] Hill R.M.; *Phys. Stat. Sol.* **103** (1981) 319
- [49] Menzel K.; Dissertation, Mat.-Nat.-Fak. Univ. Göttingen (1993)
- [50] Rupprecht A.; Diplomarbeit; Mat.-Nat.-Fak. Univ. Göttingen (1994)
- [51] Rupprecht A., Dissertation, Mat.-Nat.-Fak. Univ. Göttingen (1997)
- [52] Polacek R.; Diplomarbeit; Mat.-Nat.-Fak. Univ. Göttingen (1999)
- [53] Ferrell R.A., Bhattacharjee J.K.; *Phys. Rev. A* **31** (1985) 1788
- [54] Fixman M.; *Advan. Chem. Phys.* **4** (1964) 175
- [55] Kawasaki K.; *Ann. Phys.* **61** (1970) 1
- [56] Ahuja A.S., Hende W.R.; *J. Acoust. Soc. Am.* **63** (1978) 1074
- [57] Allegra J.R., Hawley S.A.; *J. Acoust. Soc. Am.* **51** (1972) 1545
- [58] Bergmann , *Der Ultraschall*, Hirzel Verlag, Stuttgart(1954)
- [59] Kaatze U., Wehrmann B., Pottel R.; *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **20** (1987) 1015
- [60] Tanford C.; *The Hydrophobic Effect*, Wiley, New York (1973)
- [61] Labhardt A.; Dissertation, Phil.-Nat.-Fak. Univ. Basel (1975)
- [62] Eggers F. ; *Acustica*, **76** (1992) 231
- [63] Fry W. J. ; *J. Acoust. Soc. Am.*, **21** (1949) 17
- [64] Labhardt A., Schwarz G.; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **80** (1976) 83
- [65] Kononenko V.S.; *Sov. Phys. Acoust.* **31** (1985) 499
- [66] Kaatze U., Lautscham K.; *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **19** (1986) 1046
- [67] Kaatze U., Kühnel V., Menzel K., Schwerdtfeger S.; *Meas. Sci. Technol.* **4** (1993) 1257
- [68] Bömmel H.E., Dransfeld K.; *Phys. Rev. Lett.* **1** (1958) 234
- [69] Kühnel V.; Dissertation, Mat.-Nat.-Fak. Univ. Göttingen (1995)
- [70] Gailus T.; Dissertation, Mat.-Nat.-Fak. Univ. Göttingen (1996)

## Literaturverzeichnis

---

- [71] Gailus T.; Diplomarbeit, Mat.-Nat.-Fak. Univ. Göttingen (1992)
- [72] Eggers F., Funck Th., Richmann K. H.; *Rev. Sci. Instrum.* **47** (1976) 361-7
- [73] Choi P.-K., Natio Y., Takagi K.; *J. Acoust. Soc Am.* **74** (1983) 1801
- [74] Kurtze G., Tamm K. ; *Acustica*, (1953) 33
- [75] I.N. Bronstein, K.A. Semendjajew ; *Taschenbuch der Mathematik*, Harri Deutsch Verlag, Thun (1993)
- [76] E. Skudrzyk ; *Die Grundlagen der Akustik*, Springer Verlag, Wien (1954)
- [77] J. M. Los, L. B. Simpson u. K. Wiesner, *J. Amer. Chem. Soc.* **78** (1956) 1564
- [78] W. Walter, W. Francke.; *Lehrbuch der Organischen Chemie*, S. Hirzel Verlag, Stuttgart (1998)
- [79] Schaaffs W.; *Molekularakustik*, Springer, Berlin Göttingen Heidelberg (1963)
- [80] Eigen M., DeMaeyer L.; *in Technique of Organic Chemistry*; Interscience, New York (1963)
- [81] Franks F. *Water, A Commprehensive Treatise*, Vol.II, Ch.1, Plenum, New York (1973)
- [82] Riech M.; Diplomarbeit; Mat.-Nat.-Fak. Univ. Göttingen (1996)
- [83] Stenger J.; Diplomarbeit; Mat.-Nat.-Fak. Univ. Göttingen (1998)
- [84] Marquardt D.W.; *J. Soc. Indust. Appl. Math.***2** (1963) 2
- [85] Höckel M.; Diplomarbeit; Mat.-Nat.-Fak. Univ. Göttingen (1999)
- [86] Weber M.; *Turbo Pascal Tools*, Vieweg, Braunschweig (1989) 244
- [87] Romanov V.P., Solovjev V.A.; *Sov. Phys. Acoust.* **11** (1965) 68, 219
- [88] Romanov V.P., Solovjev V.A.; in: Vuks M.F., Sidrova A.I. (Eds.) *Water in Biological Systems*, Vol.2 Consultants Bureau, New York (1971) 1
- [89] Wang, Y.; Tominaga, Y.; *J. Chem. Phys.* **100** (1994) 2407
- [90] Walrafen, G.E.; *J. Chem. Phys.* **40** (1964) 3249
- [91] Strehlow H., Knoche W.; *Fundamentals of Chemical Relaxation*, Verlag Chemie, Weinheim (1977)
- [92] Matheson A.J.; *Molecular Acoustics, Ch. 12*, Wiley-Interscience, London (1971)
- [93] Paar A.; *PAAR Digital Density Meters, Instruction Manual*; Graz (1997)
- [94] Eggers F, Funck Th.; *J. Acoust. Soc. Am.* **57** (1975) 331
- [95] Mukerjee P., Mysels K.J.; *Critical Micelle Concentrations of Aqueous Surfactant Systems*, NSRDS, Washington D.C. (1971)

# Danksagung

Herrn Prof. Dr. Dirk Ronneberger danke ich für die Betreuung dieser Arbeit.

Herrn Dr. Udo Kaatze gilt mein Dank für die unterstützenden Diskussionen und wertvollen Anregungen die für diese Arbeit eine große Hilfe waren.

Bei Herrn Dr. Ralph Behrends und Herrn Ralf Hagen möchte ich mich für die hilfreichen Diskussionen und Tips bedanken.

Allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter unserer Arbeitsgruppe danke ich für das angenehme Arbeitsklima und die vielen konstruktiven Ideen und Diskussionen.

Meinen Schreibtischnachbarn Irek Iwanowski und Julian Haller danke ich für die sehr angenehme Arbeitsatmosphäre.

Bei Herrn Dr. K. Lautscham, Herrn D. Hille und allen weiteren Mitarbeitern der elektronischen und der feinmechanischen Werkstatt bedanke ich mich für ihre Hilfsbereitschaft bei der Wartung und Weiterentwicklung der Messapparaturen.

Frau Barbara Eberhardt und Herrn David Uliczka danke ich für die ergänzenden Messungen der Dichten und Scherviskositäten.

Herrn Dr. V. Buckin und Herrn Dr. F. Eggers danke ich für die zur Verfügung gestellten Ultraschallspektren der 6-Methylpurin-Lösungen.

Herrn Dr. Thomas Telgmann und Herrn Ralf Hagen danke ich für die zur Verfügung gestellten Ultraschallspektren aus ihren Diplomarbeiten.

Frau Kerstin Fuchs danke ich für die hilfreiche Unterstützung meiner Ultraschallspektren.

Mein ganz besonderer Dank gilt meiner Freundin und Lebensgefährtin Blazenska meiner Tochter Svenja und meinem Sohn Leon, der im Juli diesen Jahres zur Welt kommen wird.

# Lebenslauf

Name: Rüdiger Polacek  
Geburt: 15. April 1965 in Göttingen  
Staatsangehörigkeit: deutsch  
Familienstand: ledig

08/71-07/80 Grund- und Hauptschule, Waake  
08/80-07/81 Realschule Käthe-Kollwitz, Göttingen  
08/81-07/82 Berufsgrundjahr Metalltechnik an der Berufsbildenden Schule II, Göttingen  
10/82-05/83 Grundwehrdienst  
08/83-05/85 Berufsausbildung zum Industriemechaniker bei der Firma 4P-Rube, Göttingen  
08/85-06/87 weiterbildende Schulen BAT und FOT an der Berufsbildenden Schule II, Göttingen  
06/87 Fachabitur Metalltechnik  
08/87-01/90 Technisches Gymnasium an der Berufsbildenden Schule II, Göttingen  
01/90-04/92 Industriemechaniker bei den Firmen WIG und Alcan in Göttingen  
08/92-06/93 Technisches Gymnasium an der Berufsbildenden Schule II, Göttingen  
06/93 Abitur  
10/93 Beginn des Studiums der Physik an der Georg-August-Universität Göttingen  
10/96 Diplomvorprüfung in Physik  
10/99 Diplomprüfung. Das Thema der Diplomarbeit, die am Dritten Physikalischen Institut unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Dirk Ronneberger angefertigt wurde, lautete: *Ultraschallabsorptionsspektroskopie an wässrigen Monosaccharid-Lösungen und Aufbau eines Kugelresonators im Frequenzbereich 15 kHz - 200 kHz*  
seit 11/99 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Dritten Physikalischen Institut der Universität Göttingen in der Arbeitsgruppe von Herrn Dr. U. Kaatze und Beginn der Dissertation mit dem Thema:  
*Ultraschallabsorptionsspektroskopie an wässrigen ionischen Tensid-Lösungen im Frequenzbereich von 100kHz bis 2GHz*