Forschungszentrum Jülich

Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre 7:
Angewandte Physikalische Chemie

Untersuchungen zur physikochemischen Wechselwirkung organischer Polysäuren mit Oxiden

Kathrin Vermöhlen

Untersuchungen zur physikochemischen Wechselwirkung organischer Polysäuren mit Oxiden

Kathrin Vermöhlen

Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3570
ISSN 0944-2952
Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre 7:
Angewandte Physikalische Chemie Jül-3570
D 61 (Diss. Universität Düsseldorf)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
☎ 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de

Untersuchungen zur physikochemischen Wechselwirkung organischer Polysäuren mit Oxiden

In der Arbeit werden Ergebnisse zum Aufbau der Adsorbatstruktur und zum Adsorptionsmechanismus der Polyelektrolyte Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure und Huminsäure an den Oxiden Gibbsit, Goethit und Aluminiumoxid vorgestellt. Dabei liegt der Schwerpunkt auf der direkten Untersuchung der Adsorbatstruktur unter dem Einfluß verschiedener Parameter wie der Ionenstärke, dem Zusatz zweiwertiger Kationen und der Molmasse der Polysäuren. Basierend auf diesen Ergebnissen wird die Wechselwirkung des Kationtensids Cetylpyridiniumchlorid bzw. von 2,4-Dichlorphenol mit polyelektrolytmodifizierten Oxidoberflächen untersucht.

Für die Adsorption der Polyelektrolyte an die verschiedenen Oxide werden Isothermen des H-Typs gefunden. Bei niedrigen Elektrolytzusätzen von 0,01 M NaCl ist die maximal adsorbierte Polyelektrolytmenge linear mit der Protonenladungsdichte σ_H der Oxide korreliert. Zusammen mit der Adsorption findet eine Umladung der Oxidpartikel über den Ladungsnullpunkt hinaus ins Negative statt. Geringe Mengen Polyelektrolyt destabilisieren die Oxidsuspension und erst bei vollständiger Belegung wird die Suspension ladungsstabilisiert.

Eine Erhöhung der zugesetzten Salzmenge oder ein Zusatz von Ca^{2+}-Ionen bewirkt eine Zunahme der maximal adsorbierten Polyelektrolytmenge. Größere Ionenstärken oder zweiwertige Kationen verringern die gegenseitige Abstoßung der negativ geladenen Polyelektrolytsegmente, wodurch Schlaufen und freie Enden in der Adsorbatschicht stabilisiert werden. Zudem zeigt die Steigerung der maximal adsorbierten Menge mit dem Anstieg der Ionenstärke eine spezifische chemische Bindung der Polyelektrolyte an die Oxidoberfläche an. Dies wird durch Ergebnisse aus kalorimetrischen Messungen unterstrichen.

Polyacrylsäure bildet bei geringen Ionenstärken unabhängig von der Molmasse eine flache Konformation auf der Oberfläche aus. Erst bei hohen Salzkonzentrationen adsorbieren höhere Molmassen besser als kleinere. Unter diesen Bedingungen adsorbiert die Polyacrylsäure dann in einer geknäuelten Konformation und nicht mehr flach wie bei kleinen Ionenstärken.

IR-spektroskopische Untersuchungen belegen die chemische Bindung der Polysäuren an die Aluminiumoxidoberfläche über einen Ligandenaustauschmechanismus. Für die synthetischen Polyelektrolyte Polyacrylsäure und Polymethacrylsäure wird die Bildung eines zweizähnigen Brückenkomplexes mit Aluminiumatomen auf der Oxidoberfläche gezeigt. Dagegen sind genaue Aussagen über die Art des Komplexes zwischen Huminsäure und Aluminiumoxid nicht möglich. Zudem bestätigen IR-Spektren adsorbierter Polyacrylsäure und Polymethacrylsäure die kalorimetrischen Ergebnisse, daß die Polysäuren bei geringen Belegungen flach und bei höheren Mengen geknäuelt adsorbieren. Dabei ist bei Polyacrylsäure der Anteil der Carboxylgruppen, die als Züge an die Oberfläche gebunden sind, immer größer als bei Polymethacrylsäure.

Ab initio Berechnungen von Modellen für reine Polyacrylsäure bestätigen die experimentell gemessenen Schwingungsfrequenzen der Polysäure. Die Modellierung von adsorbierten Polysäuren gibt zwar den Trend der Bandenverschiebung wieder, aber eine Unterscheidung zwischen einkernigem Komplex und Brückenkomplex ist aufgrund der Rechnungen nicht eindeutig möglich.

Das kationische Tensid Cetylpyridiniumchlorid wird effektiv über den reinen Ladungsausgleich hinaus an mit anionischen Polyelektrolyten modifizierten Oberflächen gebunden, während an den reinen Aluminium- und Eisenoxidoberflächen keine Adsorption stattfindet. Zwischen allen mit dem gleichen Polyelektrolyt modifizierten Oxidoberflächen lassen sich keine Unterschiede im Verlauf der Adsorptionsisotherme feststellen, d.h. der adsorbierte Polyelektrolyt bestimmt die Eigenschaften des Oxids.

Das nichtionische 2,4-Dichlorphenol wird nur in einem geringen Maß an reinem Aluminiumoxid oder an mit Polyacrylsäure und Polymethacrylsäure modifiziertem Aluminiumoxid gebunden. Demgegenüber ist die Adsorption an mit Huminsäure belegten Oxidoberflächen aufgrund der hydrophoben Bereiche der Huminsäure erhöht. Die Wirkung von hydrophoben Teilbereichen in der Adsorbatschicht wird unterstrichen durch die hohe Adsorption von 2,4-Dichlorphenol an mit Natriumdodecylsulfat modifiziertem Aluminiumoxid.

Physicochemical Interactions of Organic Polyacids with Oxides

The thesis presents results concerning the adsorbate structure and the adsorption mechanism of the polyelectrolytes polyacrylic acid, polymethacrylic acid and humic acid onto the oxides gibbsite, goethite and alumina. The main focus is set on the influence of different parameters such as ionic strength, divalent cations and molar mass of the polyacids on the adsorbate structure. Based on this results the interaction of the cationic surfactant cetylpyridinium chloride and of 2,4-dichlorophenol respectively is examined.

The observed adsorption isotherms of every polyacid show all the same high affinity type being typical for polymer adsorption. The maximum adsorbed amount is correlated linearly with the proton charge density σ_H of the oxides in the low ionic strength of 0.01 M NaCl. During the adsorption process the surface charge of the oxides turns from positive to negative. Low amount of polyelectrolyte destabilize the suspension and, only when the oxide surface is covered totally, the suspension is stabilized again.

An increase of the ionic strength or the addition divalent cations cause a rise of the maximum adsorbed amount of polyacid. Due to higher ionic strength or divalent cations the repulsion of the negative charged polyelectrolyte segments is reduced. Therefore loops and tails in the adsorption layer are stabilized. Additionally the increase of the maximum adsorbed amount with the ionic strength indicates a chemical bond between polyacid and surface. The results of calorimetric experiments assure this conclusion.

Independent of the molar mass polyacrylic acid adsorbs in a flat conformation, if the ionic strength is low. Above a certain threshold of the ionic strength higher molar masses are better adsorbed than lower ones. Under these conditions the polyacrylic acid adsorbs in a coiled conformation.

Results obtained from IR spectra imply that the polyacids are bound to the Alumina surface by a ligand exchange mechanism. Polymethacrylic acid and polyacrylic acid form a bidental bridging complex. However for the humic acid it is difficult to identify the surface complex by IR spectra. The spectra confirm the conclusions of the calorimetric experiments. Polyacrylic and polymethacrylic acid adsorb in a flat conformation with low adsorbed amounts and in a coiled conformation with increasing adsorbed amounts. With polyacrylic acids the part of carboxylic groups bound as trains to the surface is always greater compared to polymethacrylic acid.

Cetylpyridinium chloride does not adsorb on pure goethite, gibbsite and alumina. But the surfactant is bound onto an oxide surface modified with polyelectrolyte. During the adsorption the surface charge of the modified surfaces changes from negative to positive. Oxides modified with the same polyelectrolyte show the same adsorption isotherm. So the type of the polyelectrolyte determines the adsorption properties of the modified oxide.

Very low amounts of the non-ionic 2,4-dichlorophenol are bound to pure alumina modified with polyacrylic or polymethacrylic acid. In contrast to this the amount of adsorbed 2,4-dichlorophenol increases, if the surface is modified with humic acid due to the hydrophobic parts of the humic acid. The importance of hydrophobic parts is emphasised by the high adsorbed amount of 2,4-dichlorophenol on alumina modified with Sodiumdodecylsulphate.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung

Der Boden ist ein wesentlicher Bestandteil der Biosphäre. Zusammen mit der Vegetation und der Atmosphäre trägt er sowohl zur Produktion der menschlichen Nahrung als auch zur Regelung der Zirkulation des Wassers und somit zu dessen Qualität bei. Die in Mitteleuropa vorkommenden Ackerböden enthalten im Oberboden als mineralische Bestandteile hauptsächlich Tonminerale und Oxide bzw. Hydroxide der Elemente Silicium, Eisen und Aluminium [1]. Eisen- und Aluminiumoxide sind bei dem im Boden herrschenden pH < 8 positiv geladen. Sie adsorbieren deshalb auch als dünne Schicht auf den negativ geladenen Tonmineraloberflächen [2, 3], so daß sie auch bereits in geringen Mengen erheblich zur Gesamtoberfläche des Bodens beitragen.

Neben den anorganischen Bestandteilen enthält der Boden auch organische Substanz, die sich aus abgestorbenen pflanzlichen und tierischen Stoffen sowie deren organischen Umwandlungsprodukten und anthropogen synthetischen organischen Stoffen zusammensetzt [1]. Man unterscheidet weiterhin stark umgewandelte, hochmolekulare Substanzen ohne erkennbare Gewebestrukturen, die Huminstoffe, und die Nichthuminstoffe, welche im Wesentlichen aus Lipiden und Lignin- und Polysaccharidbruchstücken bestehen [4]. Dabei machen die Huminstoffe ca. 65-75% der gesamtorganischen Substanz im Boden aus [5]. Huminstoffe sind heterogene Mischungen von Verbindungen, deren Zusammensetzung vom Ort der Genese abhängt [6, 7]. Sie bestehen aus hydrophoben und hydrophilen Bereichen. Aufgrund der vielen Carboxyl- und Phenolgruppen, den am häufigsten vorkommenden funktionellen Gruppen, verhalten sie sich wie schwach saure Polyelektrolyte [4].

Im Oberboden liegen Huminstoffe, Tonminerale und Oxide, hauptsächlich Eisen- und Aluminiumoxide, u.a. als „Komplex" vor [1, 8]. Die Adsorption der Huminstoffe an den anorganischen Bodenbestandteilen verändert auch deren Verhalten gegenüber anthropogenen organischen Schadstoffen, die auf vielfältige Weise in den Boden eingetragen werden [1, 4]. Gerade hydrophobe, aber auch kationische Schadstoffe adsorbieren in verstärktem Maß an mit Huminstoffen belegten Oberflächen [9]. Dadurch wird der Transport der Schadstoffe im Boden verzögert und ihr Abbau stark verlangsamt. Auf diesem Weg können sich anthropogene Verbindungen im Boden anreichern. Wie und wieviel Schadstoff adsorbiert, ist wiederum von der Zusammensetzung und der Struktur der adsorbierten Huminstoffe abhängig.

Die Huminstoff/Mineralkomplexe haben wegen der vielen verschiedenen Substanzen, aus denen sie sich zusammensetzen, eine komplizierte Struktur. Um den Aufbau und die Eigenschaften dieser „Komplexe" zu verstehen, ist es sinnvoll, einzelne Modellsubstanzen zu betrachten. Dabei bieten sich Eisen- und Aluminiumoxide als mineralische Substanzen an, da sie aufgrund ihrer positiven Ladung wichtige Reaktionspartner für die Huminstoffe sind. Synthetische Polycarbonsäuren können die Polyelektrolyteigenschaft der Huminstoffe modellieren. Aus einem Vergleich der Wechselwirkung von nativen Huminstoffen und synthetischen Polyelektrolyten an Oxiden können wichtige Schlüsse auf die für die Schadstoffixierung wichtige Struktur der Adsorbatschicht gezogen werden. Als Vergleichssubstanz gut geeignet durch ihren einfachen Aufbau sind die Polycarbonsäuren Polyacryl- und Polymethacrylsäure. Zudem sind die grundlegenden Eigenschaften der reinen synthetischen Polysäuren bekannt [10, 11], da sie auch eine Vielzahl industrieller Anwendungsmöglichkeiten haben [12, 13, 14].

Bei den bisherigen Untersuchungen der Adsorption von Polycarbonsäuren an mineralischen Oberflächen lag der Schwerpunkt hauptsächlich auf dem Einfluß des pH-Wertes auf die Adsorption [15, 16, 17, 18, 19]. Im Bereich $4 < pH < 10$ nimmt mit steigendem pH-Wert die adsorbierte Menge ab. Dabei destabilisieren schon geringe Mengen Polyelektrolyt die Feststoffsuspension und erst bei hohen Mengen der Säure ist sie wieder stabil [17, 18, 20]. Desorptionsversuche mit verschiedenen Phosphaten lassen indirekt auf einen Ligandenaustauschmechanismus bei der Adsorption schließen [21, 22].
Modelltheoretische Berechnungen versuchen den Einfluß der Ladungsdichte des Polyelektrolyten sowie der Oberfläche auf die Adsorption vorherzusagen [23, 24, 25]. Die Modelle wurden so weiterentwickelt, daß mittlerweile Aussagen über die Adsorption von schwachen Polyelektrolyten an Oberflächen mit variabler Ladung, wie Oxide, möglich sind [26]. Auch diese Rechnungen weisen auf eine spezifische Wechselwirkung zwischen der Oberfläche und den Polycarbonsäuren hin [24], ohne die Art der Wechselwirkung näher zu spezifizieren.

Bei den natürlichen organischen Substanzen wird der Vergleich verschiedener Veröffentlichungen durch eine Vielzahl unterschiedlicher Substanzklassen erschwert, wie schon oben erläutert. Bestimmte Trends sind bei allen Stoffklassen gleich. Ebenso wie bei den synthetischen Polysäuren steht bisher auch bei den Adsorptionsuntersuchungen von natürlichen organischen Substanzen an mineralischen Oberflächen der Einfluß des pH-Wertes im Mittelpunkt. Im Bereich $3 < pH < 10$ nimmt die maximal adsorbierte Menge mit steigendem pH ab

[27, 28]. Außerdem verschiebt sich der Ladungsnullpunkt von Mineralen, die mit organischer Substanz belegt sind, deutlich zu niedrigeren pH-Werten im Vergleich zum reinen Mineral [29, 30, 32]. Die Anwesenheit von zweiwertigen Metallkationen erhöht die adsorbierte Menge [30, 31]. Ebenso wie bei den synthetischen Polysäuren destabilisieren geringe Mengen natürliche organische Substanz Feststoffsuspensionen und erst bei der Zugabe größerer Mengen wird die Suspension redispergiert [25, 32, 33].

Die meisten Ergebnisse werden mit einem Ligandenaustauschmechanismus erklärt. Spektroskopische Untersuchungen, die das direkt belegen, sind selten und dann häufig nur schwer interpretierbar [34]. Die Temperaturabhängigkeit der Adsorption von zwei Huminstoffraktionen an Kaolin, weist auf Physisorption für kleine Moleküle und Chemisorption für größere hin [27].

Systematische Vergleiche zwischen synthetischen Polycarbonsäuren und Huminstoffen, die den Einfluß von Ionenstärke und Ionenart auf die Adsorption an Oxiden untersuchen, fehlen bisher in der Literatur. Aus der Kombination der Resultate von Adsorptionsversuchen mit elektrokinetischen Messungen und Stabilitätsuntersuchungen lassen sich Erkenntnisse über den Aufbau der Adsorbatschicht gewinnen. Dabei wird die Interpretation der Ergebnisse der komplexen Huminsäure durch die Gegenüberstellung mit denen der einfachen synthetischen Polysäuren erleichtert. Hinweise auf den Bindungsmechanismus liefern IR-spektroskopische und kalorimetrische Experimente. Beide Methoden sind bisher nur selten und dann nicht systematisch unter Variation verschiedener Parameter zur Charakterisierung von Polysäure/Oxid-Komplexen herangezogen worden.

Um das Verhalten von verschiedenen organischen Schadstoffen im Boden zu untersuchen, wird der Schadstoff zum einen unter möglichst unveränderten Bodenbedingungen an realen Bodenproben adsorbiert [9, 35, 36, 37, 38, 39]. Durch die komplizierte Zusammensetzung der Böden sind Aussagen darüber, an welchen Bodenbestandteilen der Schadstoff adsorbiert, nur schwer zu treffen. Deshalb werden auch die Wechselwirkungen von verschiedenen organischen Schadstoffen an reinen mineralischen Feststoffoberflächen untersucht [38, 40, 41, 42]. Der Einfluß von organischen Bodenbestandteilen wird deutlich bei der Bindung von polycyclischen Aromaten an mit Huminstoffen belegten Oxidoberflächen [43, 44, 45]. Da die Art der Mineraloberfläche und die Ionenstärke die Konfiguration der gebundenen Huminstoffe beeinflussen, variiert auch die adsorbierte Schadstoffmenge mit diesen Parametern [43, 45]. Aus der adsorbierten Schadstoffmenge lassen sich Rückschlüsse auf die Adsorbatstruktur ziehen [45].

Analoge Versuche über die Wechselwirkung von leicht löslichen neutralen oder ionischen Schadstoffen mit gebundenen nativen bzw. synthetischen Polysäuren sind in der Literatur nicht bekannt. Die Adsorptionsexperimente mit diesen Umweltchemikalien können zur Charakterisierung der hydrophilen Eigenschaften der Polysäure/Oxid-Komplexe verwendet werden und ergänzen vorangehende Untersuchungen zum Aufbau der Adsorbatschicht.

2 Problemstellung

Das Ziel der Arbeit ist die Aufklärung der Struktur der Adsorbatschicht und des Bindungsmechanismus von nativen und synthetischen organischen Polysäuren an Eisen- und Aluminiumoxiden. Auf der Grundlage dieser Ergebnisse soll außerdem die Wechselwirkung von leicht löslichen organischen Schadstoffen an mit Polysäuren modifizierten Oxidoberflächen untersucht werden. Da der native Polyelektrolyt „Huminsäure" eine sehr komplexe Struktur besitzt, sind vergleichende Untersuchungen mit definierten einfach gebauten Modellsubstanzen notwendig.

Daher wird zur Aufklärung der Adsorbatstruktur und des Bindungsmechanismus, das Verhalten der nativen Polysäure Huminsäure mit dem der synthetischen Polycarbonsäuren Polyacrylsäure und Polymethacrylsäure verglichen. Die synthetischen Polymere sind Modelle für den hydrophilen Polyelektrolytcharakter der Huminsäure. Bei der Wechselwirkung zwischen modifizierter Oberfläche und organischem Schadstoff sind neben den hydrophilen Eigenschaften jedoch auch die hydrophoben Eigenschaften der Huminsäure von Bedeutung. Deshalb wird für die Fragestellung des Immobilisierungsverhaltens organischer Schadstoffe an modifizierten Oberflächen zusätzlich das anionische Tensid Natriumdodecylsulfat, das sowohl hydrophile als auch hydrophobe Molekülteile besitzt, als Modellsubstanz verwendet.

Es werden Untersuchungen zu folgenden Themenbereichen durchgeführt:

1. **Adsorption an Eisen- und Aluminiumoxiden**

   Adsorptionsverhalten von Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure und Huminsäure unter Berücksichtigung von:

   - Einfluß des Oxids
   - Einfluß der Ionenstärke
   - Einfluß der Molmasse
   - Einfluß zweiwertiger Kationen

2. **Adsorption löslicher organischer Schadstoffe an modifizierten Oxiden**

   Adsorptionsverhalten von Cetylpyridiniumchlorid und von 2,4-Dichlorphenol unter Berücksichtigung von:

   - Einfluß des Oxids
   - Einfluß der Oberflächenmodifizierung

3 Theoretischer Teil

3.1 Verhalten der Adsorptive in Lösung

3.1.1 Synthetische organische Polysäuren

Die Carbonsäuren Polyacrylsäure (PA) und Polymethacrylsäure (PMA) besitzen ionisierbare Carboxylgruppen. Ihr Dissoziationsgleichgewicht und damit ihre Ladungsdichte ist abhängig vom pH-Wert und zugesetzten Salzen [10]. Ein geladenes Polymer ist von einem aus den Einzelladungen resultierenden elektrischen Feld umgeben. Dieses Feld bestimmt die Eigenschaften und Konformationen der Polysäure in Lösung. Es ist abhängig von der Ladungsdichte des Polyelektrolyten und damit wiederum vom pH-Wert und der Elektrolytkonzentration [15]. Durch Salzzusätze wird die Wirksamkeit des Feldes verringert, da die einzelnen Ladungen besser voneinander abgeschirmt werden (Abschirmungseffekt). Ist das Polymer ungeladen, wenig geladen, oder sind die Ladungen gut voneinander abgeschirmt, liegt es in einer geknäuelten Konformation vor (Abb. 3.1). Mit zunehmender effektiver Ladung streckt sich die Polymerkette, bis im Alkalischen bei vollständiger Deprotonierung die Kettenflexibilität abnimmt und eine gestreckte und steife Konformation erreicht wird (Abb. 3.1).

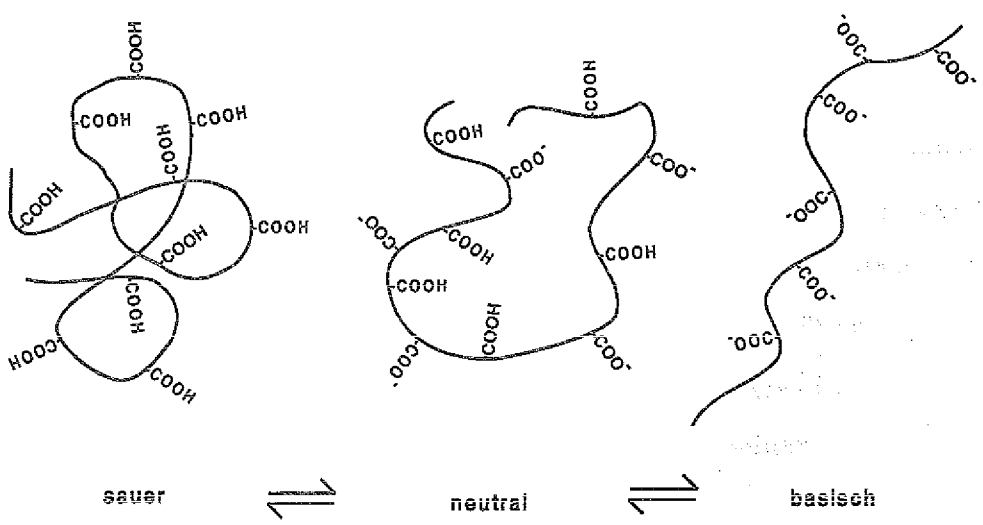


Abb. 3.1: *Einfluß des pH-Wertes auf die Konformation organischer Polysäuren (nach [1]).*

Einfache 1:1 Elektrolyte wie Alkalisalze wechselwirken in der Regel elektrostatisch mit Carboxylatgruppen, d.h. sie halten sich in einem bestimmten Volumenelement entlang der Kette auf. Dagegen komplexieren die harten Sauerstoffdonoratome der Carboxylatgruppen mehrwertige harte Kationen wie Ca^{2+} und Al^{3+} (HSAB-Konzept) [46]. Es bilden sich inter- und intramolekulare Metallkationenbrücken zwischen Segmenten des Polymers. Dadurch kommt

es zur Knäuelung und Aggregation der Polysäuren [15, 47]. Die Löslichkeit des Polymers wird reduziert und oberhalb einer kritischen Kationenkonzentration kommt es zur Präzipitation [48].

Protonierungsgleichgewicht

Die potentiometrische Säure-Base-Titration stellt eine sensitive Methode dar, um schwache Polysäuren bezüglich ihres Dissoziationsverhaltens oder der Polyion-Gegenion-Wechselwirkung zu charakterisieren.

Aufgrund der vielen einander beeinflussenden ionisierbaren Gruppen eines Polymermoleküls ist es nicht praktikabel eine Dissoziationskonstante für jede einzelne Gruppe zu spezifizieren. Statt dessen wird die scheinbare Dissoziationskonstante K_a einer mittleren ionisierbaren Gruppe eingeführt [49]. K_a ist analog zur Henderson-Hasselbalch-Gleichung für schwache Monosäuren definiert als:

$$K_a \equiv \frac{\alpha \cdot a_{H^+}}{1-\alpha} \tag{3.1}$$

mit

K_a = scheinbare Dissoziationskonstante,

a_{H^+} = Aktivität H^+ und

α = Dissoziations- oder Ionisierungsgrad.

Für α gilt folgender Zusammenhang:

$$\alpha = \frac{[B]}{[B]+[S]} \tag{3.2}$$

mit

[B] = Konzentration der konjugierten Base und

[S] = Konzentration der Säure.

Gleichung 3.1 lautet in logarithmischer Form:

$$pK_a = pH - \log\frac{\alpha}{1-\alpha} \quad . \tag{3.3}$$

Die Dissoziationskonstante K_a ist vom Dissoziationsgrad α abhängig. Mit zunehmender Dis-

soziation wächst auch das elektrostatische Feld, das vom Polymer ausgebildet wird. Um den Zusammenhang zwischen dem Dissoziationsgrad und dem elektrostatischen Feld zu beschreiben, führt man einmal die intrinsische Dissoziationskonstante K_0 und zum anderen den freien Enthalpieterm ΔG_{el} ein.

$$pK_a = pK_0 + \frac{0{,}43 \cdot \Delta G_{el}}{RT} \quad . \tag{3.4}$$

Mit der intrinsischen Dissoziationskonstante K_0 wird die Deprotonierung einer isolierten monomeren funktionellen Gruppe für $\alpha \rightarrow 0$ charakterisiert. ΔG_{el} ist die Änderung des elektrostatischen Anteils der freien Enthalpie, wenn ein Proton bei gegebenem Dissoziationsgrad vom Polymer entfernt wird. In ΔG_{el} werden neben dem Ionisierungsgrad α all diejenigen Faktoren berücksichtigt, die das vom Abstand zwischen den Ladungszentren abhängige elektrische Feld um den flexiblen, kettenförmigen Polyelektrolyten beeinflussen. Dazu gehören Polyelektrolytkonzentration, die chemische Zusammensetzung der Polymerkette bzw. vorhandener Seitenketten, die Taktizität, nichtelektrostatische Wechselwirkungen zwischen hydrophoben Gruppen oder H-Brückenbindungen, sowie insbesondere die Natur (z.B. Wertigkeit) und die Konzentration anwesender Elektrolyte.

3.1.2 Huminsäure

Huminsäuren (HS) gehören mit zu den am meisten verbreiteten Substanzen auf der Erde. Die Kohlenstoffmenge in Huminsäuren von $60 \cdot 10^{11}$ t C übersteigt bei weitem die gesamte Kohlenstoffmenge in lebenden Organismen von $7 \cdot 10^{11}$ t C [50]. Zur genauen begrifflichen Beschreibung der Huminsäure ist es notwendig, zu Beginn einige Definitionen einzuführen. Alle in und auf dem Boden befindlichen, abgestorbenen, pflanzlichen und tierischen Stoffe sowie deren Umwandlungsprodukte bezeichnet man als Humus oder „organische Substanz". Der Humus unterteilt sich in schwach umgewandelte Lipid-, Lignin- und Polysaccharidbruchstücke, die Nichthuminstoffe, und stark umgewandelte dunkelgefärbte, hochmolekulare Substanzen ohne erkennbare Gewebestruktur, die Huminstoffe [1].

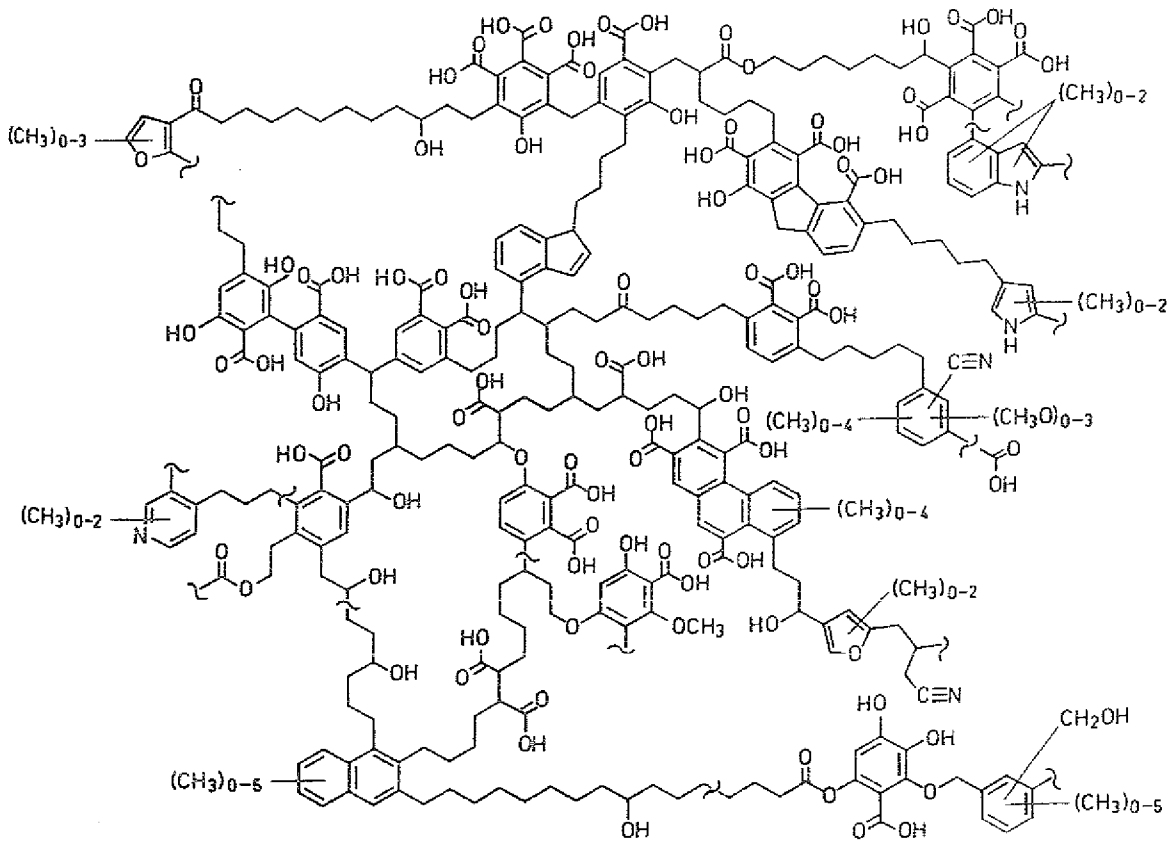


Abb. 3.2: *2D-Strukturschema eines Huminsäuremoleküls (nach [55]).*

Der mehrstufige Humifizierungsprozeß, aus dem die Huminstoffe hervorgehen, ist bisher noch weitgehend ungeklärt. Es wird davon ausgegangen, daß Biopolymere wie Lignin und Polysaccharide bis auf ihre Monomere abgebaut und danach noch weiter umgewandelt werden und die so entstandenen reaktiven Monomere wieder polymerisieren [6]. So bildet sich eine heterogene Mischung von Substanzen, deren Zusammensetzung u.a. vom Ort der Genese abhängt. Diese Mischung macht es auch unmöglich, eine einheitliche Struktur zu bestimmen, deshalb wurden im Laufe der Zeit verschiedene zwei- und dreidimensionale Strukturen und mathematische Modellvorstellungen entwickelt [50, 51, 52, 53, 54].

Huminstoffe bestehen aus OH-haltigen aromatischen (Poly-)Carbonsäuren, Chinonen, Lipiden, Zuckerbruchstücken, sauerstoff- und stickstoffhaltigen Heterocyclen sowie verschiedenen Aminosäuren. Diese Bausteine werden über verschiedene Brücken (-O-, -NH-, -N=, $-CH_2-$, =C=O, -S-, längere Kohlenwasserstoffketten) miteinander verknüpft [1], wie dies auch in Abbildung 3.2 zu erkennen ist. Die Mengenverhältnisse, mit denen einzelne Molekülleinheiten eingebaut werden, variieren mit dem Standort. Die Eigenschaften der Huminstoffe werden hauptsächlich von den deprotonierbaren Säure- und Phenolgruppen bestimmt.

Um die Eigenschaften der Huminstoffe besser untersuchen zu können, hat man sie in Fulvo-

säuren, Huminsäuren und Humine unterteilt. Diese Einteilung basiert auf unterschiedlichen Lösungseigenschaften der Komponenten in Säuren und Laugen sowie auf Molmassenunterschieden (Abb. 3.3).

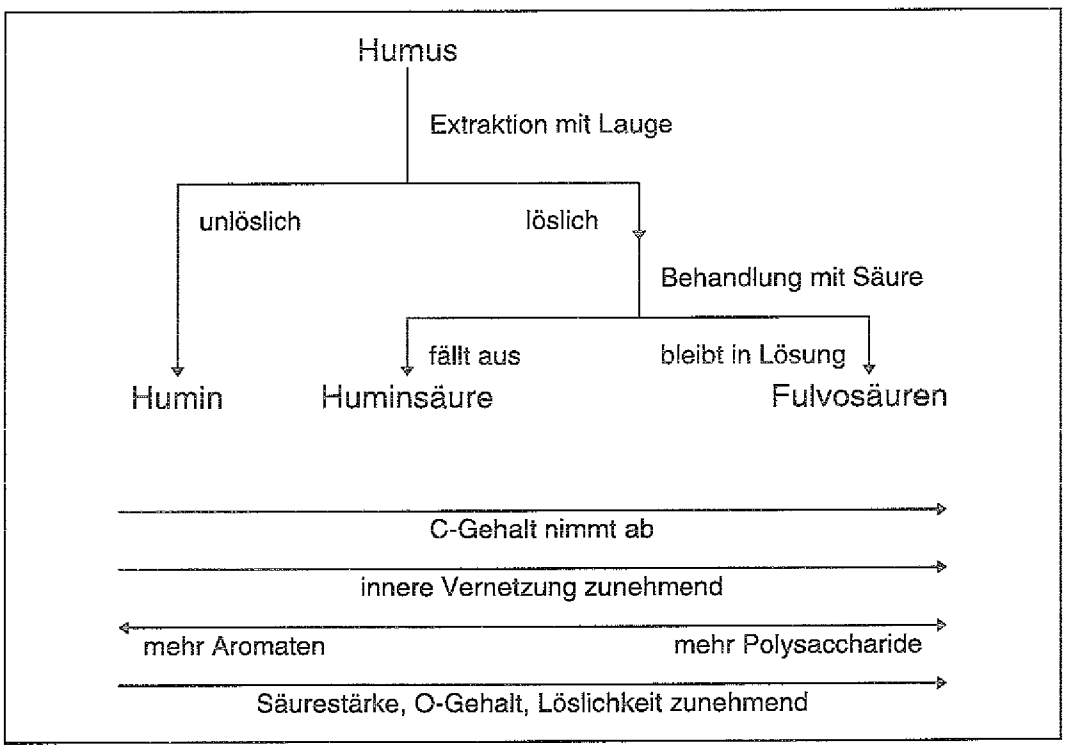


Abb. 3.3: *Fraktionierung von Humus und allgemeine Eigenschaften der einzelnen Fraktionen (nach [1]).*

Fulvo- und Huminsäuren können mit kalter NaOH aus dem Boden extrahiert werden. Säuert man diesen Bodenextrakt an, bleiben die Fulvosäuren in Lösung, während die Huminsäuren ausfallen (Abb. 3.3). Fulvosäuren haben eine Molmasse von 800 - 9.000 g/mol, bestehen bis zu 30% aus Polysacchariden und haben eine höhere Säurestärke als Huminsäuren [1]. Letztere können Molekulargewichte bis zu 300.000 g/mol erreichen [50]. Aufgrund ihres höheren Anteils an aromatischen Bausteinen sind sie hydrophober als Fulvosäuren. Als Humine werden die in kalter NaOH unlöslichen Anteile der Huminstoffe bezeichnet. Sie zeichnen sich wegen der geringeren Anzahl funktioneller Gruppen durch eine größere Hydrophobizität als Huminsäuren aus.

Wegen des hohen Anteils von sauren Gruppen zeigen Huminsäuren in vieler Hinsicht die gleichen Eigenschaften wie synthetische Polyelektrolyte [56]. Die pH- und Elektrolytabhängigkeit der Konformation (Abb. 3.1) findet man auch bei Huminsäuren [57]. Allerdings bilden Huminsäuren bei hohen Konzentrationen „mizellähnliche" Aggregate, deren Formation durch einen niedrigen pH-Wert und eine hohe Salzkonzentration begünstigt wird [57, 58]. Ebenso

wie bei Tensiden (vgl. 3.1.3) wird auch bei Huminsäuren eine erhöhte Solubilisierung von hydrophoben Substanzen nach der Aggregation beobachtet [58].

3.1.3 Tenside

Tenside sind niedermolekulare grenzflächenaktive Stoffe, die aus einem hydrophoben organischen Rest und einer hydrophilen Gruppe bestehen. Die Einteilung der Tenside in vier unterschiedliche Klassen erfolgt auf der Grundlage der Ladung ihrer Kopfgruppe [59].

Tensidtyp	Symbol	Beispiel
Aniontenside	-	$R_1-SO_3^-Na^+$
Kationtenside	+	$[R_1-N^+(R)_3]\ X^-$ X^-: Halogenid
Niotenside		$R_1-O-(CH_2CH_2O)_n-H$
Amphotenside	+ -	$R_1-N^+(R)_2-CH_2COO^-$

Abb. 3.4: Klassifizierung der Tenside auf der Grundlage der Ladung ihrer Kopfgruppe (nach [59]).

In verdünnter wäßriger Lösung liegen Tenside als Einzelmoleküle oder Ionen vor. Erhöht man die Tensidmenge, bilden sich oberhalb einer kritischen Konzentration, der CMC (Critical Micell Concentration), spontan Assoziationskolloide, die Mizellen. Oberhalb der CMC ist das Aggregat die thermodynamisch stabile Form des Tensids, die im Gleichgewicht mit Einzelmolekülen in der Lösung steht [60].

Gleichzeitig mit der Bildung der Mizellen verändern sich auch die Eigenschaften der Lösung. So können wenig lösliche oder unlösliche hydrophobe Moleküle durch Einlagerung in die Mizelle in Lösung gebracht werden. Dieser Vorgang wird Solubilisierung genannt. Bis zum Erreichen der CMC ist die gelöste Menge derartiger Stoffe praktisch konstant, während sie oberhalb der CMC stark ansteigt. Die Solubilisierung entspricht dem Verteilungsgleichgewicht hydrophober Moleküle zwischen zwei nicht mischbaren Phasen [60].

Eine weitere Eigenschaft der Tenside, die auf ihrem amphiphilen Charakter beruht, ist die Anreicherung an Grenzflächen. Bei der Grenzfläche Wasser/Luft führt dies zu einer drastischen Erniedrigung der Oberflächenspannung. Das Verhalten von Tensiden an der fest/flüssigen Grenzfläche wird in Abschnitt 3.4 näher erläutert.

3.2 Struktur und Oberflächeneigenschaften der Adsorbentien

Der Goethit (α-FeO(OH)) ist unter den oxidischen Eisenverbindungen der Böden aller Klimate am weitesten verbreitet [2]. Goethit ist verantwortlich für die gelbbraune Farbe vieler Böden. Er tritt in Böden gleichmäßig verteilt oder akkumuliert in Form von Aggregatüberzügen, Flecken, Konkretionen und Horizonten auf [1].

Goethit ist isotyp zu Diaspor. Jedes Fe^{3+}-Ion ist oktaedrisch von 3 O^{2-}-Ionen und 3 OH^--Ionen umgeben, d.h. der Grundbaustein der Struktur sind $FeO_3(OH)_3$-Oktaeder. Die Oktaeder sind über Kanten zu Doppelketten verknüpft. Die Doppelketten wiederum sind über Oktaederecken und H-Brücken miteinander verbunden. Dadurch entsteht eine Struktur von Doppelketten aus Oktaedern, die sich abwechseln mit Doppelketten aus freien Plätzen (Abb.3.5) [61].

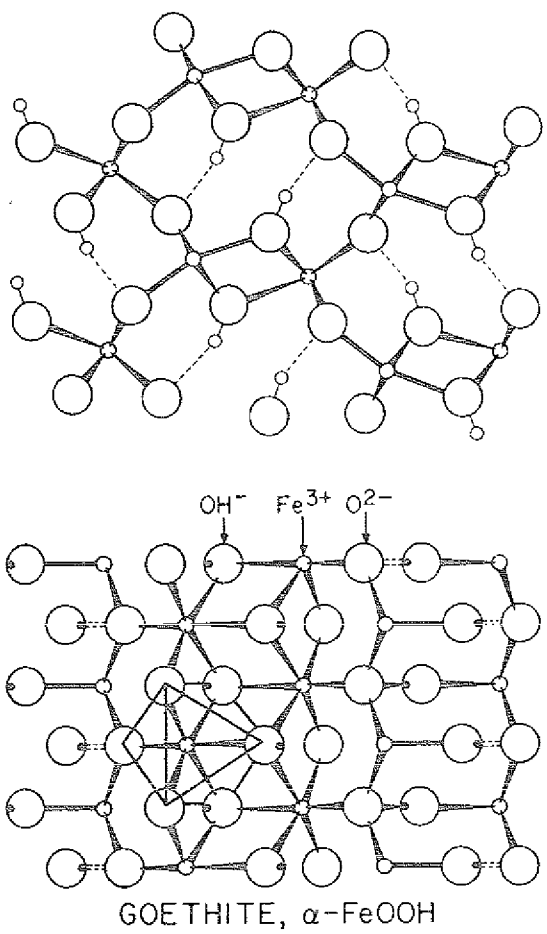


Abb. 3.5: *Struktur des Goethits (nach [3]).*

Das im Boden am weitesten verbreitete Aluminiumoxid ist Gibbsit (γ-$Al(OH)_3$). Es entsteht aus bei der Verwitterung von Alumosilikaten (Feldspäte, Glimmer, Tonminerale) freigesetzten Aluminium-Species [1].

Gibbsit besteht aus $Al(OH)_6$-Oktaedern, die über gemeinsame OH^--Ionen zu Schichten verbunden sind, in denen 2/3 der Oktaederzentren mit Al^{3+}-Ionen besetzt sind (Abb. 3.6). Die Schichten sind so übereinandergestapelt, daß benachbarte Sauerstoffatome zweier Schichten genau übereinanderliegen. Vermutlich sind die einzelnen Schichten über Wasserstoffbrücken miteinander verbunden [62].

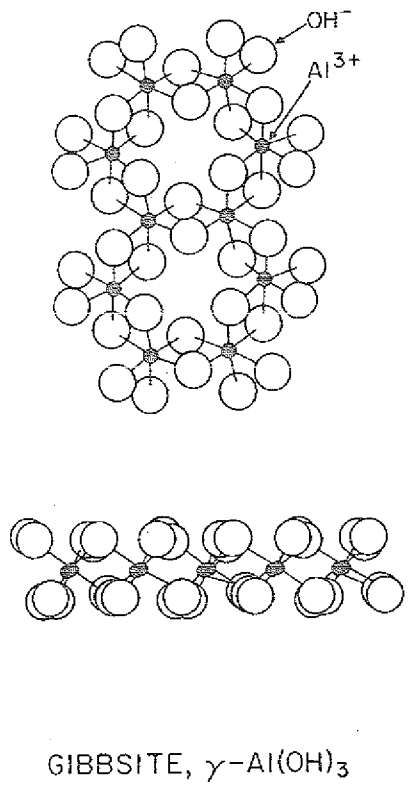


Abb. 3.6: *Struktur einer einzelnen Gibbsitschicht (nach [3]).*

Das synthetische Aluminiumoxid C (δ-Al_2O_3) ist eine thermodynamisch instabile Form des Al_2O_3. Es entsteht durch die Hydrolyse von gasförmigem $AlCl_3$ in der Knallgasflamme [63]. Im δ-Al_2O_3 bilden die Sauerstoffionen eine kubisch dichteste Kugelpackung, deren Oktaeder- und Tetraederlücken statistisch mit Aluminiumionen besetzt sind [64].

Tonminerale und Oxide des Eisens und Aluminiums sind die Hauptbestandteile der Tonfraktion im Boden [1]. Mit Teilchengrößen < 2µm zeichnen sie sich durch eine große spezifische Oberfläche aus, so daß vielmehr die Oberfläche als die innere Struktur die Reaktivität der Teilchen bestimmt. An der Oberfläche der Oxide sind die Metallionen nur unvollständig koordiniert. Sie besitzen unbesetzte Atomorbitale und können deshalb als Lewis-Säuren reagieren. In wäßrigen Systemen reagieren sie mit den freien Elektronenpaaren der OH^--Ionen oder der Wassermoleküle [61]. Diese Reaktion findet z.B. bei Gibbsit hauptsächlich an den Kantenflächen statt [65].

Neben den Metallionen sind auch die Sauerstoffionen an der Oberfläche nicht vollständig koordiniert. Anders als die Metallionen haben die O^--Ionen freie Elektronenpaare und können so als Lewis-Basen reagieren [66]. Bei der Reaktion mit Wasser dissoziieren die H_2O-Moleküle und es entstehen zwei Hydroxylgruppen (Abb. 3.7, 1. Schritt Chemisorption) [67].

Beide oben beschriebenen Reaktionen führen zu einer mit Hydroxylgruppen abgesättigten Oberfläche, auch wenn wie im δ-Al_2O_3 ansonsten keine OH-Gruppen in der Struktur vorhanden sind.

Auf die Hydroxylierung der Oberfläche folgt eine weitere Adsorption von Wassermolekülen, die an der Oberfläche über Wasserstoffbrückenbindungen mit den Hydroxylgruppen gebunden werden (Abb. 3.7, 2. Schritt Physisorption). Die physisorbierten Wassermoleküle unterscheiden sich durch ihre „eisartige Struktur" eindeutig von den Wassermolekülen in der Volumenphase [67, 68].

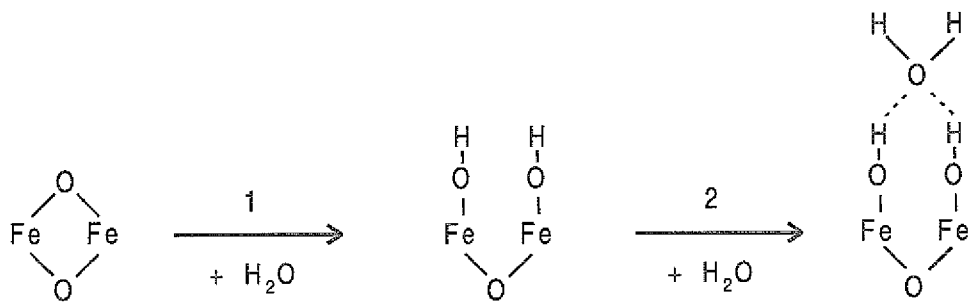


Abb. 3.7: *Schematische Darstellung der Reaktion von Wasser mit einer Fe-Oxid Oberfläche. 1. Schritt Chemisorption, 2. Schritt Physisorption (nach [67]).*

Die Hydroxylgruppen auf der Oberfläche besitzen 2 freie Elektronenpaare und ein dissoziierbares Wasserstoffatom. Beides zusammen führt dazu, daß sie sowohl mit Säuren als auch mit Basen reagieren können. Der amphotere Charakter der Oberfläche ist in Abb. 3.8 noch einmal exemplarisch für Eisenoxid dargestellt.

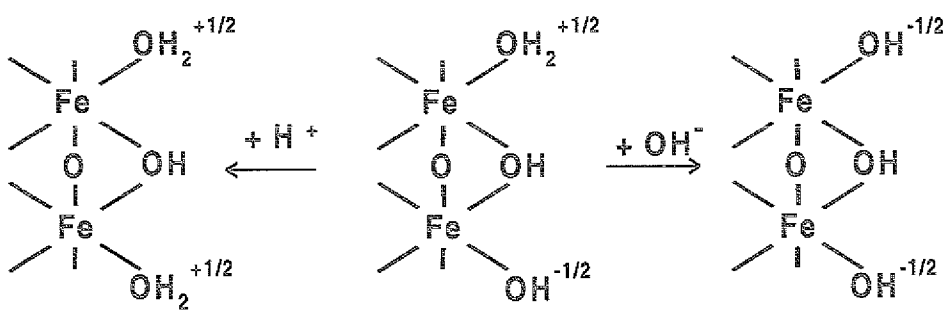


Abb. 3.8: *pH-Abhängigkeit der Ladungsdichte an der Eisenoxid/Wasser-Oberfläche (nach [69]).*

Das in Abb. 3.8 gezeigte Gleichgewicht ist vom pH-Wert und Salzzusätzen abhängig. Je nachdem, ob die protonierten oder deprotonierten Gruppen überwiegen, ist die resultierende Gesamtladung der Oberfläche positiv oder negativ. In Abwesenheit von spezifisch adsorbierenden Ionen ist die Gesamtladung der Oberfläche gleich der Protonenladungsdichte σ_H. Sie wird aus der Differenz der protonierten und deprotonierten Oberflächenhydroxylgruppen gemäß Gleichung 3.5 berechnet:

$$\sigma_H = \frac{F(q_H - q_{OH})}{S}. \qquad (3.5)$$

F = Faradaykonstante,

S = Adsorbensoberfläche und

q_H, q_{OH} = an der Adsorbensoberfläche adsorbierte Mengen an H^+ und OH^--Ionen.

Eine Methode, die Protonenladungsdichte σ_H zu bestimmen, ist die potentiometrische Säure-Base-Titration der Oxidsuspension. Über die Beziehung 3.6 läßt sich die Differenz (q_H - q_{OH}) berechnen.

$$q_H - q_{OH} = \frac{c_A - c_B - [H^+] - [OH^-]}{c_S}, \qquad (3.6)$$

c_A, c_B = Konzentration der zugegebenen Säure bzw. Base,

$[H^+]$ = Konzentration H^+,

$[OH^-]$ = Konzentration OH^- und

c_S = Adsorbenskonzentration.

Den pH-Wert, bei dem gleich viele positive wie negative Gruppen auf der Oberfläche vorhanden sind, bezeichnet man als PZC (Point of Zero Charge). Der PZC kann direkt durch elektrokinetische Messungen oder aus Untersuchungen der Kolloidstabilität bestimmt werden. Eine weitere Möglichkeit, den Ladungsnullpunkt zu messen, beruht auf Gleichung 3.7. Am Ladungsnullpunkt ist die Protonenladungsdichte σ_H unabhängig von nicht spezifisch adsorbierenden Elektrolytzusätzen.

$$\left(\frac{\partial \sigma_H}{\partial I}\right)_T = 0, \qquad (3.7)$$

I = Ionenstärke und

T = Temperatur.

Trägt man σ_H für unterschiedliche Ionenstärken gegen den pH-Wert auf, schneiden sich die Kurven in einem Punkt (Gl. 3.7). Der zugehörige pH-Wert ist der Ladungsnullpunkt. Dieser wird dann aufgrund der Bestimmungsmethode als PZSE (Point of Zero Salt Effect) bezeichnet [3].

Aufgrund kristallographischer Überlegungen und IR-spektroskopischer Untersuchungen unterscheidet man zwischen mehreren verschiedenen OH-Gruppen [3, 70, 71, 72]. Es wird bei Eisenoxiden differenziert zwischen ein-, zwei- und dreifach koordinierten Hydroxylgruppen (Abb.3.9) [61]. Wenn man jeder Fe-O-Bindung (bei oktaedrischer Koordination) die Ladung $+\frac{1}{2}$ zuordnet tragen die drei Gruppen die Ladungen $-\frac{1}{2}$, 0 und $+\frac{1}{2}$.

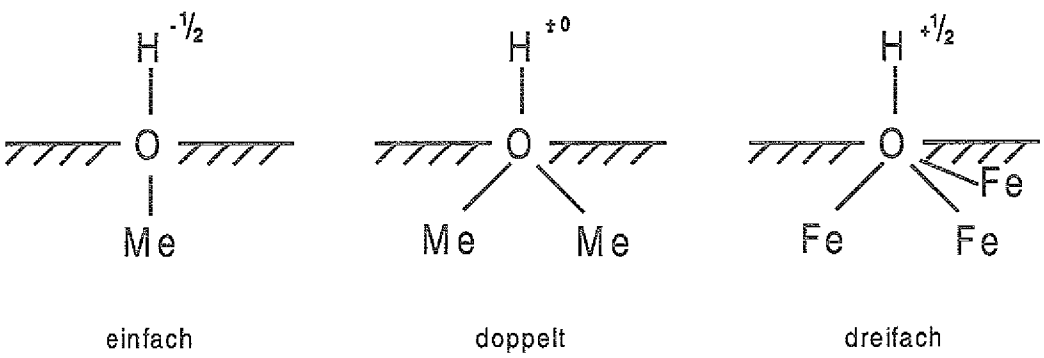


Abb. 3.9: *Ein-, zwei- und dreifach koordinierte Hydoxylgruppen auf Metalloxidoberflächen. (Me = Fe oder Al).*

Auf der Goethitoberfläche findet man alle drei Typen von OH-Gruppen. Aufgrund der unterschiedlichen Koordination und der daraus resultierenden Ladung reagieren alle drei Typen verschieden. So tragen nur die ein- und dreifach koordinierten OH-Gruppen zur Oberflächenladung bei. Die zweifach koordinierten Gruppen werden häufig als inert angesehen [73].

Bei δ-Aluminiumoxid und bei Gibbsit kann zwischen ein- und zweifach koordinierten Hydroxylgruppen unterschieden werden [73, 74]. Auf der Basalfläche des Gibbsits treten nur die zweifach koordinierten Gruppen auf, während man auf den Kantenflächen beide Typen antrifft. Die Oberflächenladungsdichte ist im pH-Bereich 5-10 nur von der Protonierung der einfach koordinierten Hydroxylgruppen abhängig. Da diese bei Gibbsit nur auf einem

Bruchteil der Gesamtoberfläche zu finden sind, ist Gibbsit nicht so stark geladen wie δ-Aluminiumoxid. Die Kantenflächen von Gibbsit werden in ihrer Reaktivität mit Aluminiumoxid verglichen [65], da dort, wie auf der gesamten Oberfläche des δ-Aluminiumoxids, ein- und zweifach koordinierte Hydroxylgruppen vorhanden sind.

3.3 Polyelektrolytadsorption an der fest/flüssigen Grenzfläche

Gegenüber Monomeren zeichnen sich Makromoleküle durch ihre flexible Polymerkette und ihre funktionellen Gruppen, die sich gegenseitig beeinflussen, aus. Adsorbieren Polyelektrolyte an Oberflächen, so nehmen sie verschiedene Konformationen ein, die sich von denen der Monomere deutlich unterscheiden.

Das Adsorptionsgleichgewicht von Polyelektrolyten läßt sich nicht mit dem von Monomeren vergleichen. Bei der Monomeradsorption erfolgt ein ständiger Austausch zwischen adsorbierten und gelösten Molekülen. Eine Desorption des Polyelektrolyten durch Verdünnen des Überstandes findet dagegen kaum statt, da hierzu alle Polyelektrolytsegment-Oberflächen-Bindungen gleichzeitig gespalten werden müßten. Einzelne Segmente dagegen stehen analog zu den Monomeren im Gleichgewicht mit der Lösung und desorbieren. Die Adsorption ist bezogen auf die gesamte Polymerkette effektiv irreversibel [75, 76].

Die Adsorptionsisothermen von Polyelektrolyten an entgegengesetzt geladenen Oberflächen sind vom H-Typ nach der Klassifikation von Giles et al. [77, 11] (Abb. 3.10).

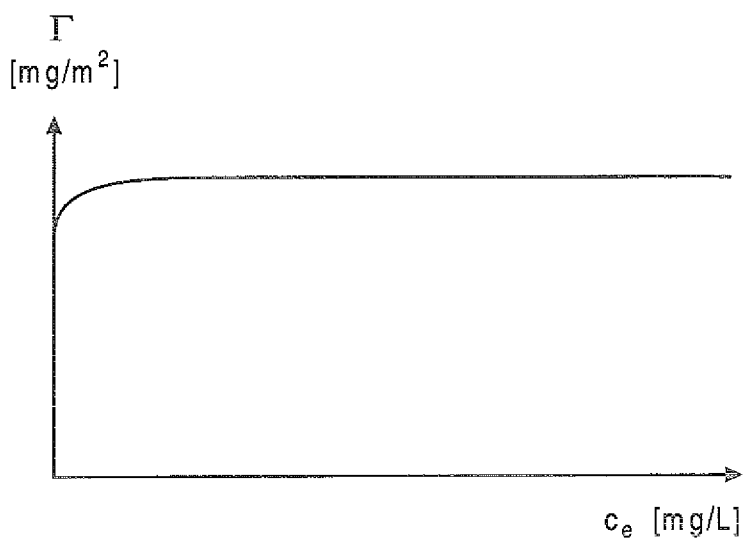


Abb. 3.10: *Verlauf einer Isotherme des H-Typs (nach [11]).*

Die Affinität des Polyelektrolyts zur Oberfläche ist sehr hoch, so daß schon bei niedriger Polyelektrolytkonzentration im Gleichgewicht eine vollständige Adsorption erfolgt. Die Bestimmung der adsorbierten Polyelektrolytmenge erfolgt über die Methode des Grenzflächenüberschusses [78, 79]. Danach ist es möglich, die adsorbierte Menge aus der Differenz von Ausgangs- und Gleichgewichtskonzentration zu bestimmen.

$$m_{ads} = V \cdot (c_0 - c_e) \quad , \tag{3.8}$$

m_{ads} = adsorbierte Menge,

V = Volumen der Probe,

c_0 = Ausgangskonzentration und

c_e = Gleichgewichtskonzentration.

Die Grenzflächenkonzentration Γ ergibt sich dann aus Gleichung 3.9:

$$\Gamma = \frac{m_{ads}}{S} \quad , \tag{3.9}$$

S = Adsorbensoberfläche.

Für die Adsorption von anionischen Polyelektrolyten an Oxiden bei pH < pH_{pzc} werden verschiedene Mechanismen diskutiert. An der Oxidoberfläche liegen bei pH < pH_{pzc} überwiegend positive protonierte neben ungeladenen und deprotonierten negativen Hydroxylgruppen vor (vgl. Abschnitt 3.2). Zwischen den Carboxylatgruppen der Polyelektrolyte und den Oberflächenhydroxylgruppen sind Wasserstoffbrückenbindungen möglich [75, 80]. Ebenso kommt es zu weitreichenden elektrostatischen Wechselwirkungen. Einwertige austauschbare Anionen (Cl^-, NO_3^-), die an Me-OH_2^+-Gruppen der Oxidoberfläche gebunden sind, können in einem Anion-Austauschmechanismus gegen die anionischen Carboxylatgruppen der Polyelektrolyte ausgetauscht werden [80, 81].

Die Carboxylgruppen der Polyelektrolyte können aber auch noch stärkere chemische Bindungen als Anionenaustausch oder Wasserstoffbrücken mit den Oxidoberflächen eingehen. Beim Ligandenaustausch werden, wie in Abbildung 3.11 illustriert, Oberflächengruppen gegen Carboxylgruppen ausgetauscht [81, 82]. Es bildet sich ein „inner-sphere"-Komplex mit kristallinen Oberflächenmetallatomen [83].

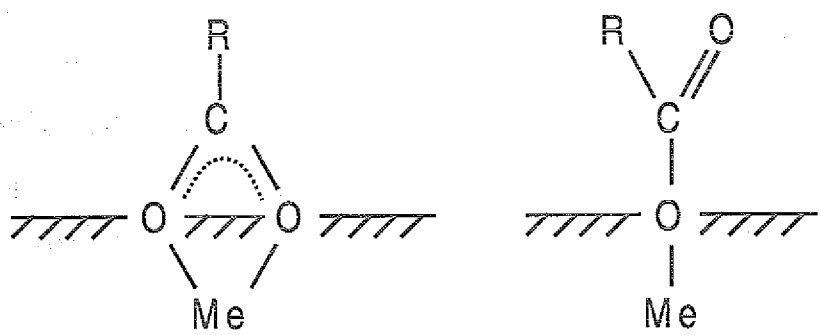


Abb. 3.11: Mögliche Koordination von Carboxylgruppen an Oxidoberflächen (nach [61]).

Eine vorhergehende Protonierung der Oberflächenhydroxylgruppen erleichtert den Ligandenaustausch. Deshalb findet die Reaktion verstärkt im schwach sauren bis neutralen pH-Bereich statt [80].

Eine weitere treibende Kraft für die Adsorption von Polyelektrolyten, bzw. von Polymeren im allgemeinen, ist der Entropieeffekt. Ein Makromolekül verdrängt bei der Adsorption zahlreiche Wassermoleküle auf der Oberfläche, die dann in Lösung gelangen. Die Entropie des Systems vergrößert sich und damit wird die freie Reaktionsenthalpie negativer [75, 84].

Man unterscheidet wie bei Polymeren allgemein auch bei adsorbierten Polyelektrolyten drei unterschiedliche Segmentarten, wie sie in Abbildung 3.12 schematisch dargestellt sind:

1. **Züge** (trains) sind direkt an die Oberfläche gebunden.
2. **Schlaufen** (loops) reichen in das Volumen der flüssigen Phase und sind von beiden Seiten durch Züge begrenzt.
3. **Freie Enden** (tails) reichen in die Volumenphase hinein [85].

Wie in den Abschnitten 3.1 und 3.2 dargelegt, beeinflussen Ionenstärke und pH-Wert die Eigenschaften der Polyelektrolyte und der Oxidoberflächen. Dadurch üben sie auch einen Einfluß auf die adsorbierte Menge und die Konformation auf der Oberfläche aus [85].

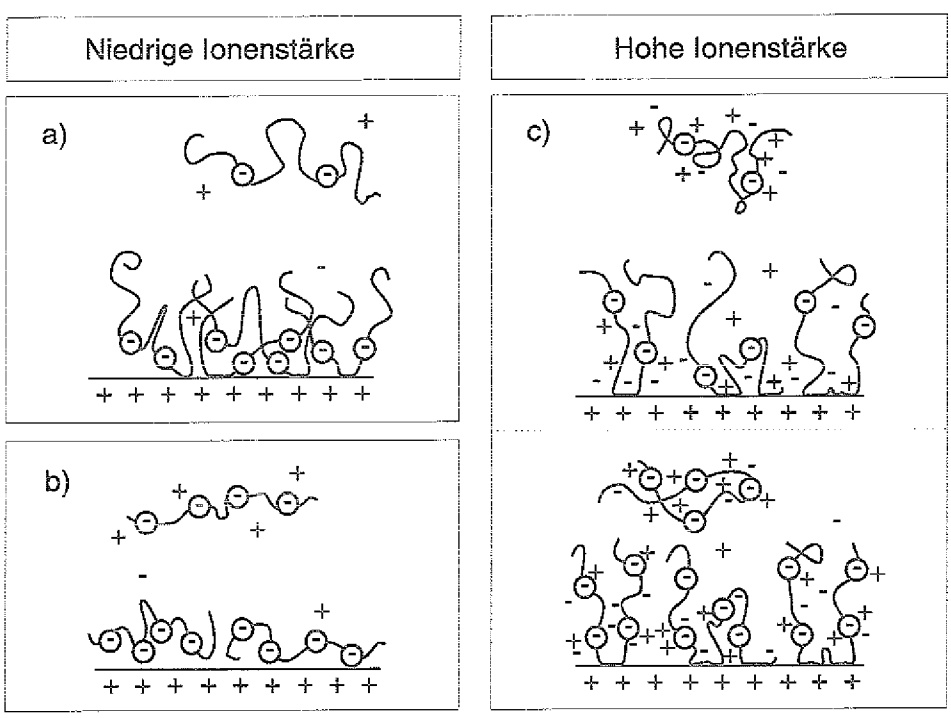


Abb. 3.12: *Schematische Darstellung der Konformation der adsorbierten Polyelektrolyte bei unterschiedlichen Polymerladungsdichten und Ionenstärken. a) niedrige Ionenstärke, gering geladener Polyelektrolyt, b) niedrige Ionenstärke, Polyelektrolyt mit hoher Ladungsdichte und c) hohe Ionenstärke und Polyelektrolyte mit niedriger und hoher Ladungsdichte.*

Eine schematische Darstellung der Adsorbatschicht eines Polyanions an einer positiven Oberfläche bei verschiedenen Ionenstärken und Dissoziationsgraden ist in Abbildung 3.12 gegeben. Dabei wird zur Vereinfachung die Ladung der Oberfläche als konstant angesehen. Bei einem kleinen Dissoziationsgrad α und einer geringen Ionenstärke sind in der Adsorbatschicht Schlaufen und freien Enden vorhanden (Abb. 3.12 a). Bei einem großem Dissoziationsgrad α dagegen adsorbiert der Polyelektrolyt flach (Abb. 3.12 b). Bei hohen Ionenstärken sind die adsorbierten Mengen und die Konformation auf der Oberfläche unabhängig vom Dissoziationsgrad, da die Ladungen durch die zugesetzten Salze abgeschirmt sind (Abb. 3.12 c). Es werden sowohl Schlaufen als auch freie Enden ausgebildet. Die in Abbildung 3.12 gezeigten Verhältnisse gelten so allerdings nur dann, wenn hauptsächlich elektrostatische Wechselwirkungen an der Bindung beteiligt sind. Aber auch wenn der Polyelektrolyt spezifisch an die Oberfläche gebunden wird, bleiben die oben beschriebenen Trends die gleichen.

3.4 Adsorption ionischer Tenside an der fest/flüssigen Grenzfläche

Aufgrund ihres amphiphilen Charakters reichern sich Tenside an der fest/flüssigen Grenzfläche an. Die Adsorption wird von folgenden Faktoren bestimmt [86]:

1. Oberflächeneigenschaften der Adsorbentien z.B.: Porosität, Polarität, Ladungsdichte, chemische Zusammensetzung
2. Tensidtyp und hydrophil-hydrophober Charakter
3. Eigenschaften der umgebenden Lösung z.B.: Elektrolytzusätze, pH-Wert, Temperatur, Zusätze von Cosolventien

Im weiteren wird die Betrachtung beschränkt auf die Adsorption ionischer Tenside an entgegengesetzt geladenen Oberflächen. Die Adsorptionsisotherme hat dann häufig die in Abbildung 3.13 gezeigte S-Form, nach der Klassifizierung von Giles et. al. [77]. Sie kann in vier Bereiche unterteilt werden, denen die im folgenden beschriebenen Mechanismen zugeordnet werden [60].

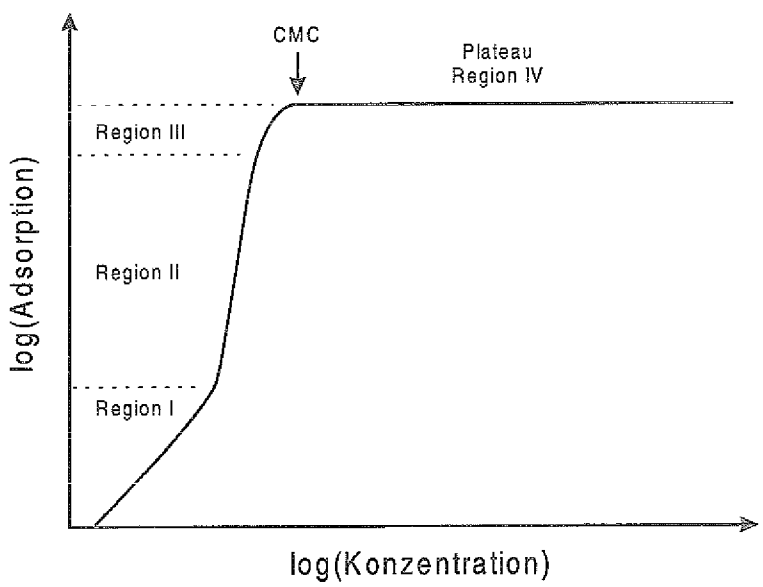


Abb. 3.13: Typische Isotherme für die Adsorption von ionischen Tensiden an entgegengesetzt geladenen Oberflächen (nach [87]).

In Region I erfolgt die Bindung der Tenside an die Festkörperoberfläche durch Coulomb-Wechselwirkungen (Abb. 3.14). Dabei wird unterschieden zwischen Ionenaustausch, - adsorbierte Gegenionen der Oberfläche werden von Tensidionen gleicher Ladung ersetzt -, und Ionenpaarbildung, - Adsorption von Tensidionen an freien Stellen der Oberfläche, die nicht durch spezifisch adsorbierende Gegenionen besetzt sind.

In der Region II nimmt die Steigung der Isotherme zu, d.h. mit steigender Adsorption nimmt

die Affinität der Tenside zur Oberfläche ebenfalls zu. Neben den elektrostatischen Wechselwirkungen sind jetzt auch die hydrophoben Wechselwirkungen zwischen den Alkylketten des Tensids von Bedeutung. Es kommt zur Aggregation der Tenside auf der Oberfläche. Dabei wird die Festkörperoberfläche über den Ladungsnullpunkt hinaus umgeladen und hat am Ende der Region II die gleiche Ladung wie das Tensid.

Die Kurve verläuft in Region III wieder etwas flacher, was darauf zurückzuführen ist, daß jetzt die elektrostatische Abstoßung zwischen den Tensidmolekülen und der gleich geladenen Oberfläche überwunden werden muß.

Oberhalb der CMC ist die Monomerkonzentration in der Volumenphase konstant. Da nur Monomere, aber keine ganzen Mizellen adsorbiert werden, erreicht die adsorbierte Menge ein Plateau (Region IV).

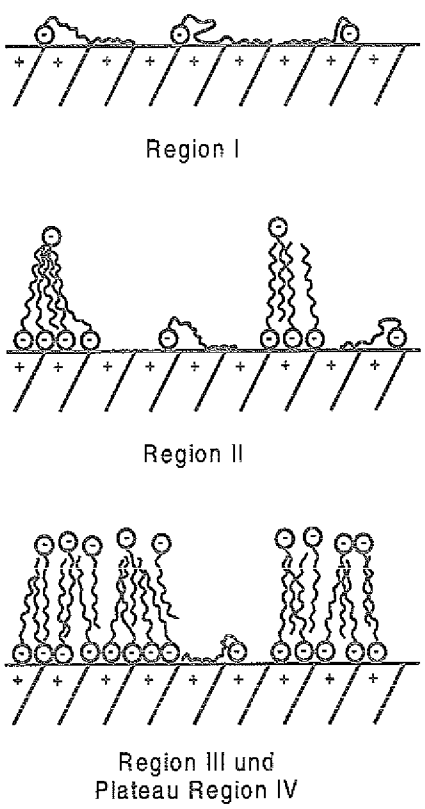


Abb. 3.14: *Anlagerung anionischer Tenside an kationischen Oberflächen bei unterschiedlichen Belegungen (nach [87]).*

3.5 Thermodynamische Grundlagen der Verdrängungsenthalpie

Die Kalorimetrie beschäftigt sich mit der Messung von Wärmeeffekten. Die Enthalpieänderung eines stofflich geschlossenen Systems bei konstantem Druck im Kalorimeter setzt sich aus der Summe der mit der Umgebung ausgetauschten Wärme dq, der dem System zugeführten elektrischen Arbeit dW_{el} sowie der Reibungsarbeit dW_r zusammen [88].

$$dH = dq + dW_{el} + dW_r \qquad n,p = \text{const} \quad . \tag{3.10}$$

Die Enthalpie ist eine Zustandsgröße und läßt sich deshalb auch als totales Differential der Variablen Temperatur T, dem Druck p und der Stoffmenge n schreiben [88]

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,n_i} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T,n_i} dp + \sum \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_{j\neq i}} dn_i \quad , \tag{3.11}$$

Der Term $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,ni}$ ist als Wärmekapazität C_p definiert und der Ausdruck $\left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_{j\neq i}}$ als partielle molare Enthalpie H_i^m des Stoffes i.

Betrachtet man eine Reaktion, bei der ν_A mol eines Stoffes A mit ν_B mol eines Stoffes B zu ν_C mol Stoff C und ν_D mol Stoff D umgesetzt werden,

$$\nu_A\,(A) + \nu_B\,(B) \rightarrow \nu_C\,(C) + \nu_D\,(D) \quad ,$$

so lautet die Reaktionslaufzahl:

$$-\frac{dn_A}{\nu_A} = -\frac{dn_B}{\nu_B} = \frac{dn_C}{\nu_C} = \frac{dn_D}{\nu_D} = d\xi \quad . \tag{3.12}$$

Damit ergibt sich für die Enthalpieänderung bei T,p = const.,

$$dH = \Sigma\, H_i^m\, dn_i = \Sigma\, \nu_i\, H_i\, d\xi = \Delta_r H^m\, d\xi \qquad T,p = \text{const.} \tag{3.13}$$

mit $\Delta_r H^m$ als Reaktionsenthalpie pro Formelumsatz. Setzt man Gl. 3.13 und die Definition der Wärmekapazität in das totale Differential Gl. 3.11 für p = const. ein, erhält man:

$$dH = C_p\, dT + \Delta_r H^m\, d\xi \qquad p = \text{const.} \quad . \tag{3.14}$$

Die Gleichungen 3.10 und 3.14 lassen sich zur Grundgleichung der Kalorimetrie zusammen-

fassen:

$$dq + dW_{el} + dW_r = C_p\, dT + \Delta_r H^m\, d\xi \quad p = \text{const.} \quad . \qquad (3.15)$$

Bei isoperibolen Kalorimetern wird nach der Reaktion solange eine örtliche Temperaturdifferenz gemessen, bis wieder isotherme Verhältnisse vorliegen [89]. Das heißt, Anfangs- und Endtemperatur sind gleich und der Term $C_p dT$ fällt weg. Elektrische Energie wird nicht zugeführt, die Reibungsarbeit wird als konstant angesehen und in die Kalibrationskonstante einbezogen. Dann gilt:

$$dq = \Delta_r H^m\, d\xi \qquad T,p = \text{const}\,. \qquad (3.16)$$

Die gemessene Wärme kann direkt mit der Reaktionsenthalpie verknüpft werden. Diese setzt sich bei Adsorptionsmessungen additiv aus der Verdrängungsenthalpie ΔH_{dpl} und der Verdünnungsenthalpie ΔH_{dil} zusammen

$$\Delta H_r = \Delta H_{dpl} + \Delta H_{dil}\ . \qquad (3.17)$$

Die Verdünnungsenthalpie wird in getrennten Versuchen ohne Adsorbens bestimmt. Betrachtet man die Adsorption einer Komponente i aus wäßriger Lösung an einen Feststoff, besteht der Prozeß aus der teilweisen Verdrängung des vorher adsorbierten Wassers und der Adsorption des Stoffes i. Adsorption und Desorption tragen zur Verdrängungsenthalpie bei. Da die Teilschritte nicht getrennt voneinander durchgeführt werden können, läßt sich ΔH_{dpl} experimentell nicht weiter aufschlüsseln.

Die molare differentielle Enthalpie gibt genaue Auskünfte über die Enthalpieänderung bei den einzelnen Phasen der Adsorption. Dadurch sind Rückschlüsse auf den Adsorptionsmechanismus möglich. Sie ist definiert als [90]:

$$\Delta H^m_{dpl} = \frac{\partial \Delta H_{dpl}}{\partial n_i^{ads}}\ . \qquad (3.18)$$

4 Experimenteller Teil

Für alle Versuche wurde gereinigtes Wasser aus einer Millipore Ionenaustauscher-Anlage verwendet (Fa. Millipore). Die eingesetzten Chemikalien hatten, soweit nicht anders vermerkt, p.A.-Qualität.

4.1 Verwendete Substanzen

4.1.1 Synthetische Polyelektrolyte

In der Tabelle 4.1 sind die Eigenschaften der verwendeten synthetischen Polysäuren aufgelistet.

Tab. 4.1: *Eigenschaften der verwendeten synthetischen Polysäuren*

	Polyacrylsäure			**Polymethacrylsäure**
Abkürzung	PA 2.000	PA 50.000	PA 250.000	PMA
Lieferant	Aldrich	Polyscience	Aldrich	Polyscience
Molmasse (Gewichtsmittel) M_w [g/mol]	2.000	50.000	250.000	100.000
Struktur Monomer	$\left(CH_2-\underset{\underset{COOH}{\vert}}{CH}\right)$			$\left(CH_2-\overset{\overset{CH_3}{\vert}}{\underset{\underset{COOH}{\vert}}{C}}\right)$
Molmasse Monomer [g/mol]	72			86
Ladungsdichte [meq/g] theoretisch	13,9			11,6
experimentell (Polyelektrolyttitration)	8,9*	14,4	14,3	12,0

*Bei der Polyelektrolyttitration werden Oligomere nicht mitbestimmt (vgl. 4.2.1.1). PA 2.000 mit dem Gewichtsmittel 2000g/mol enthält einen gewissen Prozentsatz an Oligomeren. Deshalb liegt der Wert mit 8,9 meq/g deutlich unter der für PA 50.000 und PA 250.000 gemessenen Ladungsdichte.

4.1.2 Huminsäure

4.1.2.1 Isolierung

100 g Parabraunerde (A_p-Horizont) aus Jülich-Merzenhausen (Charakterisierung der Bodenprobe [91]) wurden in einem Edelstahlzentrifugengefäß mit 200 mL 0,5 M Natronlauge 24 h in Stickstoffatmosphäre geschüttelt, bei 10.000 U/min zentrifugiert und abdekantiert. Der Überstand wurde mit konzentrierter Salzsäure bis pH 2 angesäuert, die nun ausgefallene Huminsäure durch Zentrifugation abgetrennt und wieder in 50 mL NaOH aufgenommen. Danach wurde die Lösung bis zur Neutralität in Dialyseschläuchen > M_W1.000 dialysiert. Nach einer Woche Dialyse wurde die Lösung tiefgefroren und gefriergetrocknet. Das so erhaltene Na-Humat konnte mehrere Monate trocken und dunkel aufbewahrt werden.

4.1.2.2 Eigenschaften

Zur Charakterisierung der Huminsäure wurde eine Elementaranalyse durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.2 aufgeführt.

Tab. 4.2: Eigenschaften des verwendeten Na-Humats

C-Gehalt [%]	43,0 ± 0,5[1)]
O-Gehalt [%]	38,8 ± 0,5[1)]
N-Gehalt [%]	5,2 ± 0,2[1)]
Mokelulargewicht [g/mol]	>1000
Ladungsdichte [meq/g]	2,9[2)]

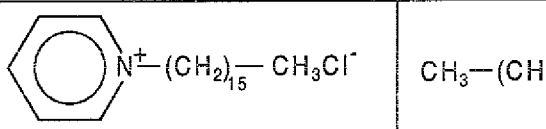
[1)] Die Elementaranalyse wurde von der Zentralabteilung für Chemische Analyse des Forschungszentrums Jülich durchgeführt.
[2)] vgl. Abschnitt 5.1.2.

Das ^{13}C-NMR-Spektrum zeigt aromatische sowie aliphatische Bestandteile. Es stimmt mit dem in [92] gezeigten Spektrum einer mit NaOH aus Parabraunerde isolierten Huminsäure überein. Das Spektrum ist im Anhang unter 8.1 abgebildet.

4.1.3 Tenside

Die Eigenschaften der verwendeten Tenside Cetylpyridiniumchlorid und Natriumdodecylsulfat sind in Tabelle 4.3 aufgeführt.

Tab. 4.3: Eigenschaften der verwendeten Tenside

	Cetylpyridiniumchlorid	**Natriumdodecylsulfat**
Abkürzung	**CPC**	**SDS**
Molmasse [g/mol]	358,01	288,38
Struktur		$CH_3-(CH_2)_{11}-O-SO_3^-Na^+$
Hersteller	Fa. Fluka	Fa. Fluka
CMC [mol/L]		
0,01 M NaCl	$1{,}8 \cdot 10^{-4}$ [1]	$5{,}6 \cdot 10^{-3}$ [2]
0,1 M NaCl	-	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$ [2]

[1] [93]
[2] [60]

4.1.4 Darstellung und Eigenschaften der verwendeten Oxide

4.1.4.1 Darstellung

Gibbsit

Die Präparation von Gibbsit erfolgte nach der Vorschrift in [94]. Zu 2 L 0,33 M $AlCl_3 \cdot 6\,H_2O$ (Fa. Fluka) wurden langsam ca. 1,6 L 1 M Natronlauge getropft, bis pH 4,5 erreicht wurde. Die so entstandene milchig weiße Suspension wurde 4 Wochen bei 70°C dialysiert. Danach wurde die Elektrolytkonzentration der Suspension auf 1 mol/L NaCl erhöht, der pH mit 1 M Natronlauge auf 8 eingestellt und erneut dialysiert, diesmal bei Raumtemperatur. Das Gibbsit wurde als Feststoffsuspension (c = 30,1 g/L) im Kühlschrank gelagert.

Goethit

Der Goethit wurde wie in [95] beschrieben hergestellt. Zu 100 ml einer 1 M $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ Lösung (Fa. Merck) wurden sehr schnell und unter Rühren 180 ml 5 M Kalilauge gegeben.

Die Reaktionssuspension wurde mit Millipore-Wasser auf 2 L aufgefüllt und das verschlossene Polyethylengefäß 60 h bei 70°C in den Trockenschrank gestellt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Suspension 2 Wochen lang dialysiert. Der gelbbraune Goethit wurde abgetrennt und gefriergetrocknet. Die Ausbeute pro Ansatz betrug zwischen 8 g und 9 g. Der Goethit wurde getrocknet aufbewahrt.

4.1.4.2 Eigenschaften

Die wichtigsten Kenngrößen der Oxide sind in der Tabelle 4.4 zusammengefaßt.

Tab. 4.4: Eigenschaften der verwendeten Oxide

	Goethit	Gibbsit	Aluminiumoxid C
Hersteller	-	-	Degussa
Formel	α-FeO(OH)	γ-$Al(OH)_3$	δ-Al_2O_3
N_2-BET [m^2/g]	36,0 ± 1,3 [1]	29,2 ± 0,5 [1]	100 ± 15 [2]
PZSE [pH]	8,2 ± 0,1	8,0 ± 0,2	8,7 ± 0,1
Teilchendurchmesser [µm]	0,125 [4]	0,308 [4]	0,013 [2] Primärteilchen

[1] Bestimmt mit Carlo Erba Sorptomatic Series 1800 (n=4)
[2] Hestellerangabe [63]
[3] vgl. Abschnitt 5.1.3
[4] Coulter Partikelgrößenanalysator LS230 Fa. Coulter Krefeld

Zur Qualitätskontrolle der für diese Arbeit hergestellten Oxide Goethit und Gibbsit wurden Röntgenbeugungsmessungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind im Anhang unter 8.2 wiedergegeben. Durch die Beugungsexperimente wurde bestätigt, daß Goethit bzw. Gibbsit hergestellt worden war. Verunreinigungen durch andere Eisen- bzw. Aluminiumoxidspezies konnten mit den Röntgenuntersuchungen nicht nachgewiesen werden.

4.2 Meßmethoden

4.2.1 Analytik

4.2.1.1 Kolorimetrische Polyelektrolyttitration

Die Analysenmethode beruht auf der Bildung eines 1:1 Polysalzes aus dem zu bestimmenden Polyanion mit einem Polykation (Titrant) (Abb. 4.1, Gl. 1) mit der Gleichgewichtskonstanten K_1. Überschüssiges Polykation reagiert dann mit einem anionischen Farbstoff (Abb. 4.1, Gl. 2), wobei der Endpunkt der Titration durch eine charakteristische Änderung im UV-Spektrum des Farbstoffes (hypsochrome Verschiebung) angezeigt wird. Eine exakte Endpunktbestimmung ist nur möglich, wenn gilt: $K_1 / K_2 \geq 100$. Beide Reaktionen beruhen sowohl auf elektrostatischen als auch auf hydrophoben Effekten [96, 97 und 98]. Das Polyanion reagiert nur mit Polymeren, anionische Monomere und Oligomere werden nicht mitbestimmt. Deshalb kommt es zu Fehlbestimmungen, wenn aufgrund der Polydispersität des Polyanions auch ein Anteil an Oligomeren vorhanden ist.

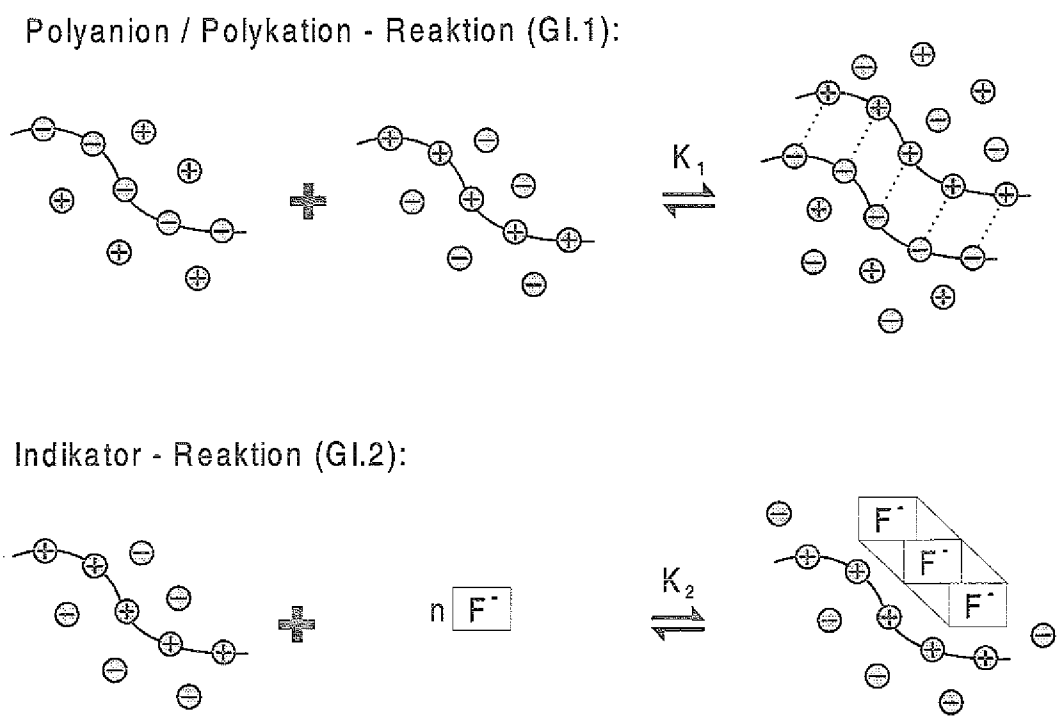


Abb. 4.1: *Schematische Darstellung der Reaktionen bei der Polyelektrolyttitration (nach [98]).*

Als Titrant wurde eine 30 mg/L Lösung von 3,6-Ionenbromid (Polybren, Fa. Aldrich) verwendet und Eriochromschwarz T ($1 \cdot 10^{-6}$ mol/L) als Indikator. Da Eriochromschwarz T oxida-

tionsempfindlich ist, mußte die Indikatorlösung jeden Tag frisch mit N_2-gesättigtem Wasser angesetzt werden. Mit Ammoniakpuffer wurde der pH-Wert auf 11 eingestellt, um alle Carboxylgruppen zu deprotonieren. Da mehrwertige Metallkationen die Polysalzbildung stören, wurde EDTA als Komplexbildner zugegeben.

Bei der Titration wurden in einer Plexiglasküvette ca. 50 ml Wasser vorgelegt, dann nacheinander der Puffer, das EDTA, die Probe und zum Schluß der Indikator zugegeben und mit Wasser auf ca. 100 ml aufgefüllt. Nachdem die Reaktionslösung 10 min gerührt worden war, wurde die Titration gestartet. Die Zugabe von Polybren erfolgte diskontinuierlich. Anhand von vorher aufgenommenen Kalibrationsgeraden für PA, PMA und HS, ließen sich die Polyelektrolytkonzentrationen direkt aus den Titrationskurven ermitteln.

Die Messung erfolgte mit einem Photoelektrischen Titrator Typ 90 von der Fa. BASF (Zweistrahl-Differenz-Verfahren [LED 635 nm, LED 595 nm]) und einem Dosimat Typ 665 der Fa. Metrohm [96]. Der Fehler dieser Methode liegt unter ± 5 %.

4.2.1.2 Zweiphasentitration

In einem Zweiphasensystem aus Wasser und Chloroform lassen sich anionische und kationische Tenside durch gegenseitige Titration bestimmen. Zur Endpunktbestimmung kann ein Mischindikator aus Dimidiumbromid und Disulfinblau verwendet werden [99].

Zur Bestimmung von anionaktiven Verbindungen wird eine Hyamin 1622-Maßlösung verwendet. Das anionische Tensid und der kationische Farbstoff Dimidiumbromid bilden ebenso wie das Disulfinblau und Hyamin ein Ionenpaar. Zu Beginn ist die Chloroformphase durch das Ionenpaar des anionischen Tensids mit dem Dimidiumbromid rosa gefärbt. Im Vergleich zu dem Farbstoff ist das zutitrierte Hyamin der stärkere Ionenpaarbildner, so daß das Dimidiumbromid langsam aus dem Ionenpaar mit dem anionischen Tensid verdrängt wird. Nach Überschreiten des Äquivalenzpunktes reagiert der Überschuß Hyamin mit dem vorhandenen Disulfinblau zu einem in Chloroform blaugrün gefärbten Ionenpaar. Die Farbe des Äquivalenzpunktes ist farblos bis grau. Eine eindeutig blaugrün gefärbte Chloroformphase zeigt Übertitration an.

Bei der Titration wurden 15 mL Chloroform, 10 mL Mischindikator-Gebrauchslösung und 0,5 bis 5 mL der zu untersuchenden Probe vorgelegt. Es wurde mit einer $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L Hyamin-Maßlösung aus einer automatischen 1 mL-Bürette (Fa. Metrohm) titriert. Die Durchmischung der Phasen erfolgte in einem speziellen Rührgefäß [99].

Die schwefelsaure Mischindikator-Gebrauchslösung wurde aus einer Vorratslösung jeweils frisch hergestellt [100].

4.2.1.3 UV-Messungen

Der Pyridiniumring im CPC ist UV-aktiv und zeigt ein Absorptionsmaximum bei 259 nm [101]. Diese Bande diente zur Bestimmung der Gleichgewichtskonzentration des Tensids durch Absorptionsmessungen (UV-Gerät: Uvikon 860, Kontron Instruments). Die Messungen wurden in 1 cm Quarzküvetten nach zweimaligem Spülen mit der zu messenden Lösung durchgeführt. Während einer Meßreihe wurde ausgehend von der Probe mit der niedrigsten Konzentration in aufsteigender Konzentrationsfolge gemessen. Oberhalb einer Konzentration von $5 \cdot 10^{-4}$ mol/L schwanken die Absorptionswerte sehr stark. Deshalb wurden höher konzentrierte Proben 1:10 verdünnt.
An Hand einer direkt vor der Meßreihe erstellten Kalibrationsgeraden, konnte die registrierte Tensidabsorption in die Konzentration umgerechnet werden.

4.2.1.4 HPLC

Der Phenolring des 2,4-Dichlorphenols (2,4-DCP) ist UV-aktiv und zeigt ein Absorptionsmaximum bei 283 nm. Diese Bande kann zur Konzentrationsbestimmung verwendet werden.
Da sich die Feststoffpartikel bei den Chlorphenoladsorptionsmessungen an Oxiden nicht vollständig abtrennen ließen, konnte der Gleichgewichtsgehalt an 2,4-DCP nicht mit UV-Absorption allein bestimmt werden. Deshalb wurde zur Abtrennung der nach der Zentrifugation verbleibenden Oxidteilchen eine HPLC-Anlage mit Autosampler (Fa. Merck-Hitachi) verwendet. Die Konzentration wurde dann mit einem UV-Detektor (λ=283 nm) bestimmt.
Ebenso, wie unter 4.2.1.3 beschrieben, wurde vor jeder Meßreihe eine Kalibrationsgerade im Bereich von $2 \cdot 10^{-5}$ mol/L - $5 \cdot 10^{-4}$ mol/L erstellt.

Tab. 4.5: Parameter der HPLC-Messungen

Vorsäule	Lichrospher 100 RP-18 5µm (Lichrocart 4-4)
Säule	Lichrospher 100 RP-18 5µm (Lichrocart 124-4)
Fließmittel	40% H_2O, 60% Methanol } beide enthielten 1% Essigsäure
Fließgeschwindigkeit	1 mL/min
Autosampler	50 µL Injektionen (n = 3)
Detektion	UV-Detektor: λ=283nm

4.2.1.5 TOC-Bestimmung

Die Bestimmung der Gleichgewichtskonzentration von PA 2.000 mit der Polyelektrolyttitration führte zu großen Fehlern, da Oligomere nicht mitbestimmt werden. Deshalb mußte die Gleichgewichtskonzentration von PA 2.000 über den organischen Kohlenstoffgehalt mit einem Rosemount DC 190 Analysator bestimmt werden. Nach einer Kalibration mit Kaliumphthalimid (Fa. Merck) bei 5 ppm C wurde eine Kalibrationsgerade mit verschiedenen PA-Lösungen aufgenommen. Dies war notwendig um eine Verfälschung der Meßergebnisse durch im Wasser gelösten Kohlenstoff auszuschließen.

Bei den Messungen wurden von einem Autosampler 100 µL Lösung eingespritzt (n=5).

4.2.2 Adsorptionsmessungen

Alle Adsorptionsmessungen erfolgten nach dem Batch-Verfahren. Vor den eigentlichen Adsorptionsmessungen mußten alle eingesetzten Lösungen und Suspensionen konditioniert werden. Mit NaOH oder HCl wurde der pH-Wert auf 5,2 eingestellt. Außerdem erhielten die Adsorbenssuspensionen und die Adsorptivgrundlösungen die jeweils untersuchte Salzkonzentration. Die Oxidsuspensionen waren über mehrere Monate stabil, während die Polyelektrolyt- und CPC-Lösungen nur 2 Wochen und die 2,4-DCP- und die SDS-Lösungen nur wenige Tage verwendet werden konnten.

Polyelektrolyte und SDS

In 50 mL Polyallomerröhrchen wurden zu 10 mL Polyelektrolytlösung oder SDS-Lösung, mit steigender Konzentration, 10 mL Oxidsuspension mit einer Feststoffkonzentration von 2 g/L,

5 g/L oder 10 g/L gegeben. Zur Gleichgewichtseinstellung schüttelten die Proben 24 h. Dann wurde der pH-Wert in der Suspension mit einer Ingold-Elektrode (Fa. Metrohm) gemessen.
Für Messungen der elektrophoretischen Mobilität sind 2,5 mL bzw. 5 mL Reaktionsgemisch abgenommen worden.
Erst danach erfolgte die Abtrennung des Feststoffs durch Zentrifugation (30 min, 20.000 U/min). Die oberen 10 mL des Überstandes wurden abpipettiert und darin die Gleichgewichtskonzentration bestimmt (Polyelektrolyttitration oder TOC bzw. Zweiphasentitration).

CPC

Bei den Adsorptionsmessungen im System CPC/belegtes Oxid war die Vorgehensweise identisch mit den Adsorptionsmessungen im System Polysäure/Oxid, nur wurden jetzt polyelektrolytmodifizierte Oxide als Adsorbentien verwendet (siehe Abschnitt 4.2.4). Zur Gleichgewichtsbestimmung wurden UV-Absorptionsmessungen eingesetzt.

2,4-DCP

Zu 3 mL Adsorbenssuspension wurden in 16 mL Polyallomerzentrifugenröhrchen 3 mL 2,4-DCP-Lösung gegeben. Die Proben schüttelten 8 h im Überkopfschüttler, wurden zentrifugiert und 1 mL Überstand in die Autosamplerprobengefäße gefüllt. Die Messung der Gleichgewichtskonzentration c_e erfolgte mit HPLC (UV-Detektion).

4.2.3 Desorptionsmessungen

Desorptionsmessungen wurden ebenso wie bei der Adsorption im Batch-Verfahren durchgeführt. Es sind alle Polyelektrolyt-Oxid-Systeme bei pH 5,2 und 0,01 M NaCl untersucht worden. Dazu wurden 10 mL eingestellte Polyelektrolytlösung und 10 mL Oxidsuspension in einem 50 mL Polyallomerröhrchen zusammengegeben und 24 h in einem Horizontalschüttler (Fa. Janke & Kunkel) equilibriert. Dann wurde der pH-Wert der Suspension bestimmt und die Proben wurden zentrifugiert.
Die Hälfte des Überstandes, also 10 mL, wurden abgenommen und analysiert (Kolorimetrische Polyelektrolyttitration oder TOC). Zu dem Rest der Probe wurden 10 mL 0,01 M NaCl-Lösung pipettiert, die Feststoffsuspension danach erneut 24 h geschüttelt und wieder wie vorher beschrieben 10 mL Überstand abgenommen und analysiert. Jede Probe ist insgesamt fünfmal verdünnt worden.

4.2.4 Belegung der Oxide

Bei den Adsorptionsversuchen mit CPC und 2,4-DCP fand mit Polyelektrolyt bzw. SDS belegtes Oxid als Adsorbens Verwendung. Die Belegung erfolgte analog zu den Adsorptionsversuchen nur in einem größeren Maßstab. Die Reaktionsbedingungen waren: pH 5,2 und 0,01 M NaCl. Nach dem Zusammengeben von 100 mL Oxidsuspension und 100 mL Polyelektrolyt bzw. SDS-Lösung schüttelten die Proben 24 h lang. Die Konzentration der Polyelektrolytlösung war so gewählt, daß die Oberfläche des Oxids mit Polymer voll belegt wurde. Bei SDS ist mit zwei ausgewählten Belegungen gearbeitet worden. Nach der Gleichgewichtseinstellung wurden die Proben zentrifugiert, 195 mL Überstand abgenommen und analysiert. Zum Feststoff wurden 95 mL 0,01 M NaCl gegeben.

Bei der Belegung mit Polyelektrolyt war es notwendig, die Proben so lange zu waschen, bis kein Polyelektrolyt mehr im Überstand nachweisbar war. Dazu wurden die Proben erneut geschüttelt, zentrifugiert, 95 mL Überstand abpipettiert und mit 95 mL NaCl-Lösung aufgefüllt und resuspendiert. Dieser Vorgang ist ein bis zweimal wiederholt worden bis sich kein Polyelektrolyt mehr nachweisen ließ. Bei den mit SDS belegten Oxiden konnte das Waschen entfallen. Die Suspension konnte bis zu zwei Wochen im Kühlschrank aufbewahrt werden.

4.2.5 Messungen des Sedimentvolumens

Zur Bestimmung des Sedimentvolumens dienten Adsorptionsmessungen mit einem Gesamtvolumen von 30 mL. Vor der Zentrifugation wurden 12 mL Suspension (5 g/L) abgenommen und in nach unten konisch zulaufende, skalierte 15 mL Reaktionsröhrchen gefüllt. Diese Dispersionen wurden dann zur Sedimentation stehengelassen. Nach einer Woche konnte das Sedimentvolumen abgelesen werden. Die weitere Behandlung der Proben erfolgte wie unter Abschnitt 4.2.2 beschrieben.

4.2.6 Messung der elektrophoretischen Mobilität

Für die Messungen fand das Mikroelektrophoresegerät Lazer Zee Meter, Modell 501 der Fa. PENKEM zusammen mit der Auswertungssoftware Z-Trac der Fa. Collotec Verwendung.

Bei der Mikroelektrophorese wird die Wanderungsgeschwindigkeit der kolloidalen Partikel im elektrischen Feld gemessen. Mit Hilfe der Smoluchowski-Näherung wird das Zeta-Poten-

tial berechnet und als eine Häufigkeitsverteilung über den gesamten untersuchten Potentialbereich angegeben.

Für die untersuchten Proben ergaben sich sehr enge Verteilungen, deren Mittelwerte als Ergebnisse übernommen wurden. Mit Hilfe der Smoluchowski-Näherung wurde aus dem so erhaltenen Zeta-Potential auf die elektrophoretische Mobilität EM zurückgerechnet.

Die Messungen selbst wurden mit verdünnten Suspensionen mit einer Feststoffkonzentration von 100 - 300 mg/L durchgeführt. Jede Probe wurde dreimal gemessen, wobei die Meßzelle jedesmal neu befüllt wurde. Aus den 3 Werten wurde dann der Mittelwert gebildet. Der Fehler der Methode liegt bei ± 5 %.

4.2.7 Kalorimetrie

Die Bestimmung der Verdrängungsenthalpie der Polyelektrolyte an Goethit bzw. Aluminiumoxid erfolgte isoperibol in dem Titrationsmikrokalorimeter Thermal Activity Monitor 2277 der Fa. Thermo Metric, Schweden. Es handelt sich hierbei um ein Wärmeflußkalorimeter, bei dem die in der Meßzelle erzeugte bzw. verbrauchte Wärme zu einer Temperaturänderung gegenüber der Umgebung führt. Hierdurch wird ein Ausgleichsprozeß eingeleitet und solange Wärme mit der Umgebung über definierte Wärmewiderstände ausgetauscht, bis erneut isotherme Verhältnisse vorliegen. Trägt man die Leistung, die über die Wärmewiderstände fließt, gegen die Zeit auf, erhält man aus der Integration der Signale die Reaktionswärmen. Weitere Angaben zum genauen Aufbau und zum Meßverfahren finden sich in der Literatur [102].

Bei den Messungen wurden 10 mL eingestellter Oxid-Suspension (10 g/L) in einer 16 mL Edelstahlmeßzelle vorgelegt und auf 25,000°C thermostatisiert. Dann wurden 10 mal 500 µL bzw. 10 mal 600 µL Polyelektrolytlösung mit einer Geschwindigkeit von 1 µL/s aus einer automatischen 1mL Bürette (Fa. Hamilton) zutitriert. Die Konzentrationen der Polyelektrolyt-Lösung lagen je nach Versuchsanordnung zwischen 0,500 g/L und 2,000 g/L. Zwischen den einzelnen Titrationsschritten lag eine Wartezeit von 90 min, damit das System das thermische Gleichgewicht wieder erreichen konnte.

Um die Verdünnungsenthalpie zu bestimmen, waren die Reaktionsbedingungen identisch zu den Adsorptionsreaktionen. Es wurde nur die Oxidsuspension durch 10 mL Elektrolytlösung ausgetauscht.

4.2.8 IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden mit einem Bruker Equinox 55-Fourier Transform-Interferometer aufgenommen. Es wurde die Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform (DRIFT) Methode verwendet und im Bereich von 500 - 4000 cm^{-1} mit einer Auflösung von 0,5 cm^{-1} gearbeitet. Nach der Trocknung der Proben bei 40°C konnte diese in unverdünnter Form in einen Mikroprobenhalter (Kegel) gefüllt und in Stickstoffatmosphäre vermessen werden. Bei den Spektren von reinen Polyelektrolyten wurde N_2 und bei belegten Oxiden das reine Oxid als Leerkanal verwendet.

4.2.9 Potentiometrische Säure-Base-Titration

Die Säure-Base-Titrationen erfolgten mit einem Titrino 716 bzw. 719S der Fa. Metrohm. Es wurde eine pH-Glaselektrode und eine Ag/AgCl-Referenzelektrode verwendet, die vor jeder Meßreihe mit unterschiedlichen Puffern kalibriert wurden. Die Glasreaktionsgefäße waren konstant auf 25°C thermostatisiert. Die Titrationen fanden unter einem kontinuierlichen Argon-Strom statt, um Störungen durch CO_2 zu vermeiden. Während der Messungen wurde ständig gerührt. Zwischen 2 Zugaben lag bei den Oxid-Titrationen eine Wartezeit von 2700 s, während bei den Polycarbonsäure-Titrationen vor einer erneuten Zugabe eine minimale Elektronendrift von 0,5 mV/min erreicht werden mußte.

4.2.9.1 Titration der Polycarbonsäuren

Die Charakterisierung der Säure-Base-Eigenschaften der Polycarbonsäuren erfolgte durch Titration der Carbonsäuren mit 0,05 M NaOH als Titrant. Dazu war es notwendig, die Na-Form der Huminsäure mit Hilfe des Ionentauschers Varion KSM (Fa. NIKE, Ungarn) in die saure Form zu überführen. Die synthetischen Polysäuren lagen schon in der sauren Form vor. Es wurden 25 mL Carbonsäurelösung vorgelegt (c = 400 mg/L synthetische Polysäuren; c = 800 mg/L HS) und mit 0,05 M NaOH bis pH 10 schrittweise titriert (V_{tit} pro Zugabe = 50 µL bei den synthetische Polysäuren; V_{tit} pro Zugabe = 20 µL bei Huminsäure). Jede Messung wurde 3 Mal wiederholt. Für die synthetischen Polysäuren ließ sich der pH-abhängige Dissoziationsgrad α unter Berücksichtigung der Elektroneutralitätsbedingung nach

$$\alpha = \frac{c_B + [H^+] - [OH^-]}{c_p} \qquad (4.2)$$

berechnen, mit

c_B = Konzentration des zugegebenen Titranten,

$[H^+]$ = Protonenkonzentration nach Titrantzugabe berechnet aus pH-Wert,

$[OH^-]$ = OH^--Konzentration nach Titrantzugabe berechnet aus pH-Wert und

c_P = Polyelektrolytkonzentration in Monomereinheiten.

4.2.9.2 Titration der Oxide

Für die Titration wurden die Oxide in definierten Ausgangsvolumina V_0 an Elektrolytlösungen mit unterschiedlichen NaCl-Konzentrationen und einer definierten Menge HCl equilibriert. Danach erfolgte eine schrittweise Titration mit NaOH.

Für die unterschiedlichen Oxide waren verschiedene Meßbedingungen notwendig, sie sind in der Tabelle 4.6 aufgeführt.

Tab. 4.6: Meßbedingungen für die verwendeten Oxide

	Goethit	Gibbsit	Aluminiumoxid
Einwaage [mg]	100	400	400
V_0 [mL]	20	80	80
NaCl Zugabe [mL]	0,1	0,075	0,15
Titer [M NaOH]	0,1	0,05	0,05
Schrittgröße [mL]	0,01	0,02	0,08
NaCl-Konzentration [mol/L]	0,001; 0,01; 0,1	0,01; 0,1; 1,0	0,001; 0,01, 0,1
Wiederholungen pro Meßreihe	3	2	3
Meßgerät	Titrino 716	Titrino 719S	Titrino 719S

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Ladungseigenschaften der Ausgangssubstanzen

5.1.1 Säure/Base Eigenschaften der Polyelektrolyte

Der Ladungszustand der Polycarbonsäuren ist eine wesentliche Eigenschaft, die ihre Wechselwirkungen mit Oxidoberflächen bestimmt. Der Anteil der dissoziierten Carboxylgruppen und damit der Ladungszustand der schwachen Säuren ist abhängig von den Lösungsbedingungen (pH-Wert, Elektrolytzusätze). Mit der potentiometrischen Säure/Base-Titration lassen sich die Polyelektrolyte in ihrem Dissoziationsverhalten in Abhängigkeit von verschiedenen Elektrolytkonzentrationen charakterisieren.

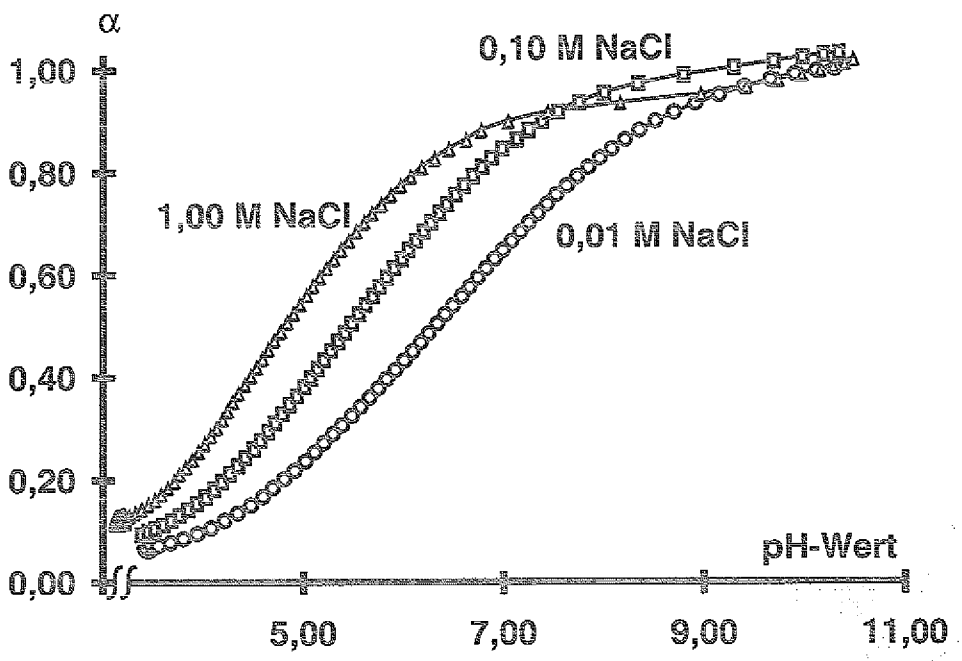


Abb. 5.1: *Abhängigkeit des Dissoziationsgrades α von PA 50.000 vom pH-Wert bei unterschiedlichen Ionenstärken.*

In Abb. 5.1 ist die pH-Abhängigkeit des Dissoziationsgrades α von PA 50.000 für drei NaCl-Konzentrationen gezeigt. Ausgehend von $\alpha > 0{,}1$ und einem pH von 3,5 nimmt α mit wachsendem pH und steigender NaCl-Konzentration zu. Mit zunehmender Dissoziation steigt auch die Stärke des elektrostatischen Feldes, das die Polymerkette umgibt, wodurch die Dissoziation weiterer Gruppen erschwert wird. Dies wird im Abflachen der Kurven für $\alpha > 0{,}8$ sichtbar. Durch die zugesetzten Na^+-Ionen wird die Ladung der Carboxylatgruppen abge-

schirmt, deshalb ist die Dissoziation mit zunehmender Na^+-Konzentration bei gleichem pH-Wert einfacher (Abschirmungseffekt) [22]. Dieses für Polycarbonsäuren typische Verhalten wurde auch bei Polyacrylsäure (PA 250.000) und Polymethacrylsäure (PMA) gefunden. Allerdings konnten hier keine Versuche mit 1 M NaCl durchgeführt werden, weil beide Polymere dann bei höheren pH-Werten ausfielen. Dadurch war eine quantitative Auswertung der Titrationen nicht möglich.

In Tabelle 5.1 sind für alle untersuchten synthetischen Polyelektrolyte die Dissoziationsgrade für den adsorptionsrelevanten pH-Wert 5,2 aufgeführt. Während die α-Werte für PA 50.000 und PA 250.000 kaum voneinander abweichen, liegt der Dissoziationsgrad α bei PMA signifikant unterhalb des für PA gemessenen Wertes.

Tab. 5.1: *Dissoziationsgrad α von PA 50.000, PA 250.000 und PMA bei pH 5,2.*

Dissoziationsgrad α	**PA 50.000**	**PA 250.000**	**PMA 100.000**
0,010 M NaCl	0,27	0,28	0,13
0,100 M NaCl	0,44	0,38	0,18
1,000 M NaCl	0,61	-	-

Dies gilt für den gesamten pH-Bereich. Noch deutlicher werden die Unterschiede zwischen Polyacryl- und Polymethacrylsäure, wenn man den pK_a-Wert gegen α aufträgt (Abb. 5.2). Dabei ist die Acidität der Polymethacrylsäure für jeden Dissoziationsgrad geringer als die von Polyacrylsäure. Dies wird durch die kleineren pK_a-Werte der Polymethacrylsäure im Vergleich zu Polyacrylsäure beim jeweiligen Dissoziationsgrad deutlich. Für die untersuchten Polyacrylsäuren steigt der pK_a mit zunehmenden Ionisierungsgrad α im Bereich von $0{,}1 < \alpha < 0{,}8$ linear an und die Kurven für beide Molmassen fallen zusammen. Für $\alpha > 0{,}8$ knickt die Kurve von PA 250.000 steil nach oben ab, während bei PA 50.000 nur ein leichtes Abknicken zu erkennen ist.

Im Gegensatz dazu läßt sich im pK_a/α-Diagramm die Kurve für PMA bis $\alpha = 0{,}8$ in drei unterschiedliche lineare Bereiche unterteilen: 1.) $0{,}05 < \alpha < 0{,}2$; 2.) $0{,}2 < \alpha < 0{,}3$; 3.) $0{,}3 < \alpha < 0{,}8$.

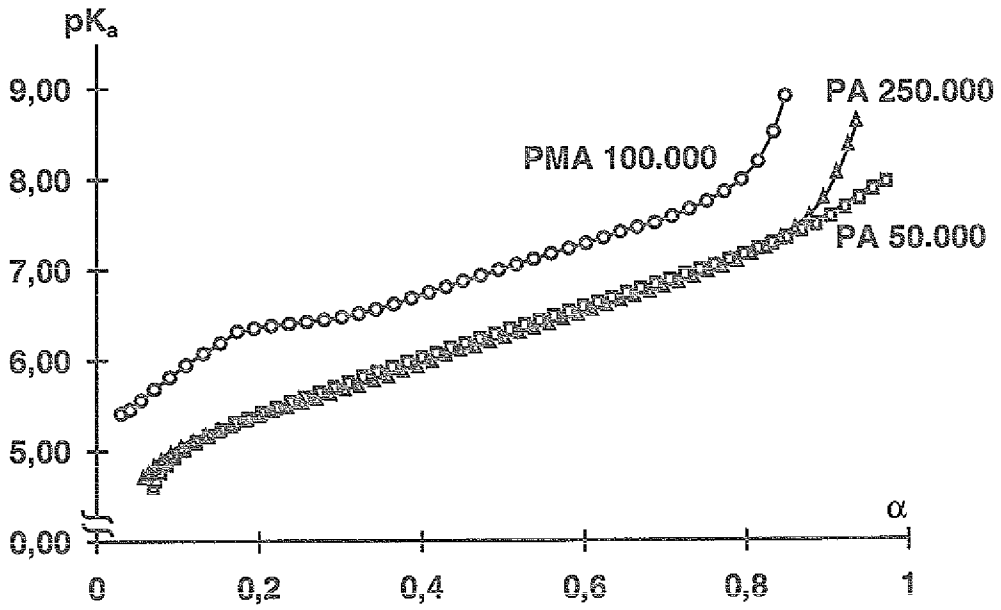


Abb. 5.2: *Abhängigkeit der scheinbaren Dissoziationskonstante pK_a von PA 50.000, PA 250.000 und PMA vom Dissoziationsgrad α.*

Zuerst steigt die Kurve stark an ($\Delta pK_a/\Delta\alpha = 6{,}43$), im zweiten Bereich verläuft sie fast waagerecht ($\Delta pK_a/\Delta\alpha = 1{,}08$), um danach parallel zu den PA-Kurven anzusteigen ($\Delta pK_a/\Delta\alpha = 2{,}86$), und ebenfalls bei $\alpha > 0{,}8$ abzuknicken (Tab. 5.2). Im Bereich $0{,}2 < \alpha < 0{,}3$ ist der pK_a beinahe unabhängig von α. Dieses Verhalten wird in der Literatur [49] als ein Übergangsbereich beschrieben, bei dem sich die Polymerkette stark ausdehnt und so die mittlere Ladungsdichte gleich und damit auch ΔG_{el} konstant bleibt. Demgegenüber scheint bei PA die mittlere Ladungsdichte kontinuierlich zuzunehmen, und zwar im gleichen Maß wie bei PMA nach Durchlaufen des Übergangsbereichs. Anders als bei PA wird bei PMA eine stärker geknäuelte Konformation bei geringen Ionisierungsgraden durch Methyl-Methylgruppen-Wechselwirkungen stabilisiert, wodurch sich das unterschiedliche Verhalten beider Polymere erklärt [103].

Tab. 5.2: *Abhängigkeit der Steigungen $\Delta pKa/\Delta\alpha$ für PA 50.000, PA 250.000 und PMA in drei unterschiedlichen Titrationsbereichen*

α	PMA $\Delta pKa/\Delta\alpha$	r^2	α	PA 50.000 $\Delta pKa/\Delta\alpha$	r^2	PA 250.000 $\Delta pKa/\Delta\alpha$	r^2
$0{,}05 < \alpha < 0{,}2$	6,43	0,997	$0{,}1 < \alpha < 0{,}8$	2,99	0,998	2,89	0,999
$0{,}2 < \alpha < 0{,}3$	1,08	0,997					
$0{,}3 < \alpha < 0{,}8$	2,86	0,997					

Die untersuchten Polyelektrolyte sind im pH-Bereich 5-6 negativ geladen und ihre Ladung nimmt mit steigender NaCl-Konzentration zu. Dabei ist PA immer stärker dissoziiert als PMA. Die genaue Kenntnis des Dissoziationsverhaltens ermöglicht eine Interpretation des hauptsächlich ladungsabhängigen Adsorptionsgleichgewichtes.

5.1.2 Ladungsdichte der Huminsäure - ein Methodenvergleich

Huminsäuren sind komplexe Polysäuren mit Carboxyl- und Phenolgruppen als saure Gruppen. Um ihr Dissoziationsverhalten in Abhängigkeit vom pH-Wert und die Gesamtacidität möglichst gut zu charakterisieren, ist es wichtig, unterschiedliche Methoden, denen verschiedene Reaktionen zugrunde liegen, miteinander zu vergleichen. Dazu werden in diesem Abschnitt einmal Ergebnisse der Polyelektrolyttitration und der Bariumhydroxid-Methode nach Schnitzer [104] zur Untersuchung der Gesamtacidität der Huminsäure gegenübergestellt. Außerdem wurde die pH-Abhängigkeit der Ladungsdichte Q mit der Säure-Base-Titration und der potentiometrischen Kolloidtitration [105, 106] bestimmt (Erläuterung der Kolloidtitration im Anhang 8.3, S. 116).

In Abb. 5.3 sind die Ladungsdichten Q, die mit den verschiedenen Methoden bestimmt wurden, in einem Q/pH-Wert-Diagramm zusammengestellt. Die Säure-Base-Titrationen wurden bei zwei Ionenstärken durchgeführt. Die Ladungsdichte nimmt mit dem pH-Wert und der Salzkonzentration ebenso wie bei PA und PMA zu. Bei der höheren NaCl-Konzentration sind die negativen Ladungen der Huminsäure besser voneinander abgeschirmt, die gegenseitige Abstoßung verringert sich und die Dissoziation wird erleichtert.

Der Einfluß des pH-Wertes auf die Ladungsdichte Q ist nicht im gesamten Bereich gleich groß. Zwischen pH 6 - 9 ist der Einfluß deutlich geringer als für $3{,}5 < pH < 6$ und $pH > 9$. Das gleiche Verhalten wird noch deutlicher bei der Kolloidtitration. Dort ist die Ladungsdichte bei ca. 2 meq/g im Bereich $7 < pH < 9$ beinahe unabhängig vom pH-Wert. Der Anstieg der Säure/Base-Kurven für $pH > 7$ ist auf die Deprotonierung der stärker sauren Carboxylgruppen zurückzuführen, während der Anstieg für $pH > 9$ bis zu einer Ladungsdichte von ca. 3 meq/g die Dissoziation der sehr schwach sauren phenolischen Gruppen anzeigt [107]. Die Gesamtladungsdichte von 3 meq/g teilt sich damit in zwei Anteile auf:

1. Carboxylgruppen 2 meq/g und
2. Phenolgruppen 1 meq/g (3 meq/g - 2 meq/g).

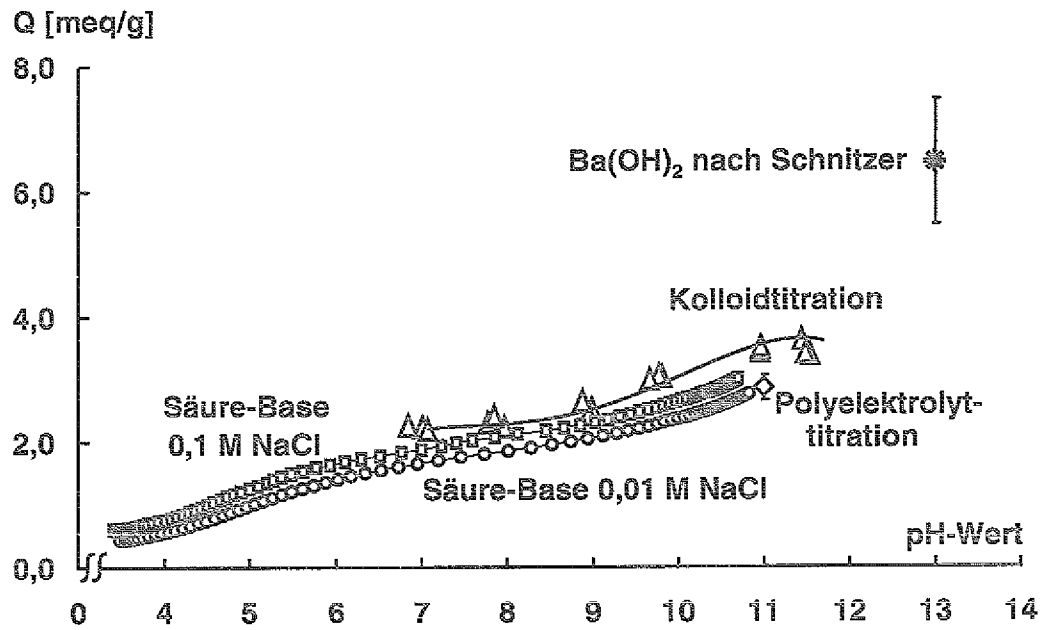


Abb. 5.1: *Ladungsdichte der Huminsäure in Abhängigkeit vom pH-Wert. Vergleich verschiedener Methoden.*

Die Säure-Base-Titration und die Kolloidtitration liefern qualitativ die gleichen Ergebnisse. Allerdings wird bei der Kolloidtitration immer eine um ca. 10 - 20 % höhere Ladungsdichte gefunden. Dafür gibt es zwei mögliche Erklärungen. Erstens kann die Reaktion mit dem Kationtensid zu leichten Überbestimmungen führen. Neben elektrostatischen Wechselwirkungen kann das Tensid auch über hydrophobe Wechselwirkungen mit unpolaren Bereichen der Huminsäure an diese gebunden werden, so daß sich mehr Tenside anlagern können, als für den reinen Ladungsausgleich notwendig sind. Die zweite Fehlerquelle findet sich bei der Säure-Base-Titration. Vor der Titration mit Natronlauge wird das Na-Humat über eine Ionenaustauschersäule in die saure Form überführt. Dabei kann ein geringfügiger Teil der Huminsäure an der Säule hängenbleiben, so daß die Überführung nicht quantitativ ist. Der Huminsäuregehalt in der zu untersuchenden Lösung ist verringert, was eine Unterbestimmung bei der Säure-Base-Titration zur Folge hat. Beide mögliche Fehlerquellen die Überbestimmung bei der Kolloidtitration und die Unterbestimmung bei der Säure-Base-Titration sind verantwortlich für die Abweichungen zwischen beiden Methoden.

Die Gesamtacidität kann bei einem pH > 10,5 bestimmt werden, da in diesem Bereich alle Gruppen dissoziiert sind. Mit der Polyelektrolyttitration wurde eine Ladungsdichte von $Q = (2{,}9 \pm 0{,}2)$ meq/g gefunden. Dieser Wert stimmt mit der Säure/Base-Titration überein und liegt im gleichen Bereich wie die Kolloidreaktion.

Tab. 5.3: *Methodenvergleich: Ladungsdichtebestimmung von Huminsäure*

Methode	Detektions-art	Konzen-tration	pH-Bereich	Elektrolyt	Zeit	Ladungs-dichte [meq/g]
Poly-elektrolyt-titration	photo-metrisch	1- 100 mg/L	>10	$1 \cdot 10^{-3}$ mol/L $NaNO_3$	10 - 20 min pro Titration	2,9 ± 0,2 pH=11
Kolloid-titration	Ionensensitive Elektrode	20 mg/L	7 - 11	$1 \cdot 10^{-3}$ mol/L NaCl	ca. 1 h	2,24 ± 0,03 pH=7; 3,49 ± 0,03 pH=11,0
$Ba(OH)_2$ Methode	pH-Elektrode	500 mg/L	13		ca. 24 h	6,6 ± 0,9 pH=13
Säure-Base-Titration	pH-Elektrode	345 mg/L	3,5 - 11	$1 \cdot 10^{-2}$ mol/L NaCl	ca. 4 h	1,67 ± 0,01 pH=7; 2,75 ± 0,01 pH=10,8

Die Bariumhydroxid-Methode ergibt einen Wert Q = (6,6 ± 0,9) meq/g. Wie auch in Abb. 5.3 deutlich wird, liefert die Methode nach Schnitzer einen doppelt so hohen Wert für die Ladungsdichte Q wie alle anderen Methoden (Tab. 5.3). Ähnlich große Differenzen zwischen der Bariumhydroxid-Methode und der Polyelektrolyttitration sind auch für andere Huminsäuren aus Parabraunerde und Pseudogley bekannt [108]. Bariumhydroxid ist ein aggressives Medium und mit 24 h ist die Reaktionszeit relativ lang, so daß die Gefahr der Hydrolyse des Huminsäurenetzwerkes besteht. Dadurch kann es zur chemischen Veränderung der Huminsäure kommen.

Die Säure-Base-, die potentiometrische Kolloid- und die Polyelektrolyttitration liefern übereinstimmende Ergebnisse für die Ladungsdichte. Kolloid- und Säure-Base-Titration geben darüber hinaus detaillierte Informationen über die pH-Abhängigkeit von Q, während die schnellere Polyelektrolyttitration gut zur Bestimmung der Gesamtacidität geeignet ist. Da letztere Methode nur kurze Reaktionszeiten benötigt (10 - 20 min pro Titration), kann sie außer zur Charakterisierung der Huminsäure auch zur quantitativen Analyse verwendet werden. Der Methodenvergleich ergibt, daß diese drei Methoden besser geeignet sind, die Ladungsverhältnisse der Huminsäure unter Adsorptionsbedingungen zu charakterisieren als die Methode nach Schnitzer.

Die HS hat eine Gesamtacidität von ca. 3 meq/g, die sich zu 2/3 auf Carboxyl- und zu 1/3 auf Phenolgruppen aufteilt. Damit hat sie deutlich weniger deprotonierbare Gruppen als PA (13,9 meq/g) und PMA (11,6 meq/g) und ist deshalb bei jedem pH-Wert geringer geladen.

5.1.3 Säure/Base-Eigenschaften der Oxide

Für die Adsorption der Polyelektrolyte ist neben deren Ladung auch die Oberflächenladungsdichte σ_H der Oxide entscheidend. Der Nulladungspunkt PZSE (vgl. Kap. 3) und die pH- und elektrolytabhängige Ladungsdichte lassen sich mit Säure-Base-Titrationen bei unterschiedlichen Ionenstärken bestimmen.

An der Oberfläche herrscht ein Gleichgewicht von deprotonierten, protonierten und ungeladenen Hydroxylgruppen, das beeinflußt wird durch den pH-Wert und die Ionenstärke. Am Ladungsnullpunkt liegen gleich viele positive wie negative Ladungen vor und die Ionenstärke hat keinen Einfluß auf σ_H (vgl. Gl. 3.7). Titriert man eine Oxidsuspension bei unterschiedlichen Ionenstärken, müssen sich daher die Titrationskurven in diesem Punkt schneiden.

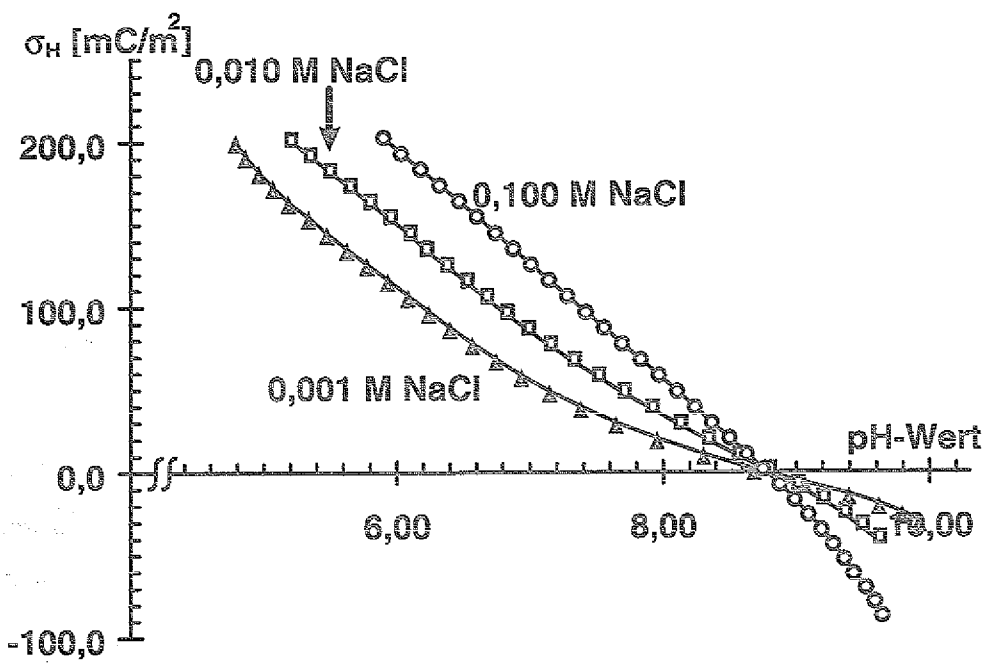


Abb. 5.4: *pH-Abhängigkeit der Protonenladungsdichte σ_H von Aluminiumoxid C für verschiedene NaCl-Konzentrationen.*

In Abbildung 5.4 ist exemplarisch die Protonenladungsdichte σ_H von Aluminiumoxid in Abhängigkeit von pH und NaCl-Konzentration aufgetragen. Für Gibbsit und Goethit wurden analoge Kurvenverläufe gefunden. Für alle Elektrolytkonzentrationen gilt, daß die Protonen-

ladungsdichte σ_H von stark positiven Werten mit steigendem pH abnimmt, im Schnittpunkt der Kurven bei pH 8,7 den Nullpunkt durchläuft und danach negativ wird. Bei konstanten pH-Werten ist σ_H für die höchste NaCl-Konzentration betragsmäßig am größten. Dieses Verhalten ist auf den, auch schon für die Polyelektrolyte diskutierten, Abschirmungseffekt mit zunehmender Ionenstärke zurückzuführen.

Tab. 5.4: *PZSE und Protonenladungsdichte σ_H von Gibbsit, Goethit und Aluminiumoxid C (pH 5,2; 0,01 M NaCl).*

	PZSE [pH]	σ_H pH 5,2 ; 0,010 M NaCl [mC/m^2]
Gibbsit	8,0 ± 0,2	59
Goethit	8,2 ± 0,1	115
Aluminiumoxid C	8,7 ± 0,1	202

Ebenso wie für Aluminiumoxid liegt der PZSE der anderen Oxide Gibbsit und Goethit bei pH ≥ 8 (Tab. 5.4), d.h. die Oxide sind bei Adsorptionsversuchen mit pH < 8 alle positiv geladen. Die Protonenladungsdichte bei Adsorptionsbedingungen (pH 5,2 und 0,01 M NaCl) nimmt in der Reihenfolge Gibbsit, Goethit und Aluminiumoxid zu.

Die Oxide Gibbsit, Goethit und Aluminiumoxid sind somit im adsorptionsrelevanten pH-Bereich von 5,0 - 5,5 positiv geladen. Die hier bestimmte Protonenladungsdichte ermöglicht es im weiteren Verlauf die Abhängigkeit der adsorbierten Polyelektrolytmenge von der Oxidladung zu diskutieren.

5.2 Wechselwirkungen von Polyelektrolyten mit Oxiden

5.2.1 Adsorption der Polyelektrolyte an Goethit, Gibbsit und Aluminiumoxid

Die Adsorption der Polyelektrolyte an Oxiden ist vom pH-Wert, von der Salzkonzentration, der chemischen Zusammensetzung des Polymers und den Eigenschaften des Oxids abhängig. Um den Einfluß der chemischen Zusammensetzung und des Oxids näher zu untersuchen, werden Adsorptionsexperimente bei einem konstanten Start-pH-Wert von 5,2 und konstanter Elektrolytkonzentration von 0,01 M NaCl durchgeführt. Neben Adsorptionsisothermen werden die Änderungen der Ladungseigenschaften der kolloidalen Partikel und der Stabilität der Suspension bestimmt.

Für die Adsorption der Polyelektrolyte an den Oxiden werden (für die Polyelektrolytadsorption an Oxiden) typische Isothermen vom H-Typ beobachtet [18, 20, 30] (Abb. 5.5), d.h. bis zur Sättigung der Oberfläche wird die gesamte gelöste Menge Polyelektrolyt adsorbiert.

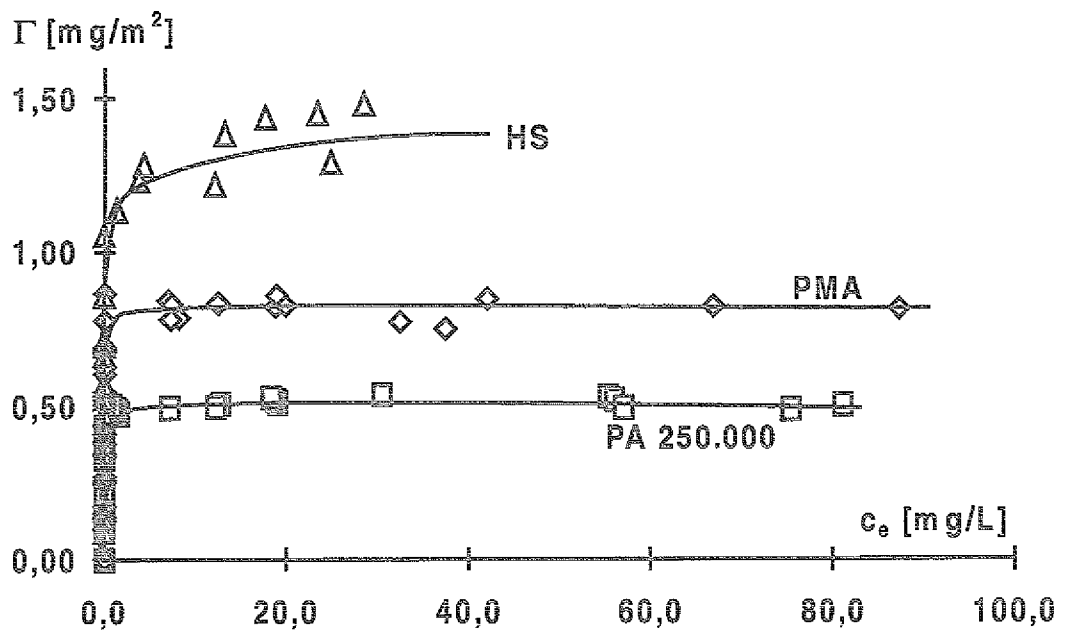


Abb. 5.5: Adsorption der Polyelektrolyte an Goethit (Start-pH 5,2; 0,01M NaCl).

Die Form der Isothermen ist unabhängig vom Polyelektrolyttyp und vom Oxid. Sie unterscheiden sich nur im Wert der maximal adsorbierten Menge (Tab. 5.4). Der Einfluß der Oxide wird weiter unten noch ausführlich diskutiert. Aus diesem Grund wird in Abb. 5.5 nur exemplarisch die Adsorption der verschiedenen Polyelektrolyte an Goethit gezeigt.

Tab. 5.4: *Maximal adsorbierte Mengen der Polyelektrolyte an den verschiedenen Oxiden (Start-pH 5,2; 0,01 M NaCl).*

	Maximal adsorbierte Menge [mg/m^2]		
	PA 250.000	PMA	HS
Gibbsit	0,42	0,77	0,70
Goethit	0,54	0,84	1,36
Aluminiumoxid C	0,70	1,35	1,92

Die maximal sorbierte Menge steigt von PA 250000 über PMA zu HS an (Einfluß der Oxide s.u.). Die unterschiedlichen Plateaus der verschiedenen Polyelektrolyte lassen sich mit ihren Ladungsdichten erklären. Unter den Adsorptionsbedingungen (Start-pH 5,2; 0,01 M NaCl) werden für die Ladungsdichten Q folgende Werte gefunden (vgl. Abb. 5.2 und Abb. 5.3):

PA 250.000 Q = 3,8 meq/g

PMA Q = 1,5 meq/g

HS Q = 1,0 meq/g

Je größer die Ladungsdichte Q, desto geringer die maximal adsorbierte Menge. Die Ladungsdichte beeinflußt die Adsorption in zweifacher Weise. Erstens kompensieren geringere Mengen des höher geladenen Adsorptivs die Oberflächenladung des Adsorbens und zweitens ist die Konformation des Polyelektrolyten abhängig von Q. Diese Abhängigkeit der Polyelektrolytkonformation von der Ladungsdichte ist schon in Abschnitt 3.3 diskutiert worden. Wie in Abbildung 3.12 skizziert, ist der Anteil an Schlaufen und freien Enden gering geladener Polyelektrolyte größer als bei Polyelektrolyten mit hoher Ladungsdichte. Außerdem bewirken hydrophobe Methylgruppen bei PMA und mehr noch bei Huminsäure die aromatischen und aliphatischen Gruppen eine zusätzliche Stabilisierung der Schlaufen und freien Enden durch hydrophobe Wechselwirkungen. Dadurch ergibt sich insgesamt eine dichtere Anordnung von PMA und HS auf der Oberfläche.

Der formale Platzbedarf im Sättigungsbereich läßt sich für die synthetischen Polyelektrolyte näherungsweise bestimmen. Legt man eine Fläche von 0,27 nm^2 [25] pro Segment für beide Polymere zugrunde, erhält man die in Tab. 5.5 aufgeführten rechnerischen Werte für die maximal bedeckte Oberfläche, wenn man von einer flachen Adsorption der Polysäuren ausgeht. Polymethacrylsäure bedeckt auf jedem Oxid mehr Platz als PA. Das unterstützt die Überlegungen, die zum dichteren Aufbau der Adsorbatschicht von PMA im Vergleich zu und PA gemacht worden sind.

Tab. 5.5: *Vergleich der von PA und PMA an verschiedenen Oxiden rechnerisch maximal bedeckten Oberflächen mit deren BET-Oberflächen*

	Maximal bedeckte Oberfläche für Plateauwerte [m^2/g]		**BET-Oberfläche** [m^2/g]
	PA 250.000	**PMA**	
Gibbsit	28	42	29,2 ± 0,5
Goethit	44	57	36,0 ± 1,3
Aluminiumoxid C	156	255	100 ± 15

Der Vergleich zwischen der rechnerisch bedeckten Oberfläche und der BET-Oberfläche des jeweiligen Oxids zeigt, daß der Platzbedarf von PA bei Gibbsit und Goethit recht gut mit der BET-Oberfläche übereinstimmt. Auf diesen Oxiden ist PA also flach adsorbiert, wie auch in der Literatur beschrieben [16, 109]. Bei dem stärker positiv geladenen Aluminiumoxid übersteigt der Platzbedarf von PA die BET-Oberfläche um 50%. Auf diesem Oxid bildet der Polyelektrolyt somit auch Schlaufen (loops) und freie Enden (tails), die in die Lösung ragen. PMA dagegen scheint auch auf allen Oxiden Schlaufen und freie Enden zu bilden, die in die Volumenphase ragen, ihr Anteil nimmt von Gibbsit über Goethit zu Aluminiumoxid zu. Die Schlaufen und Enden können durch Methyl-Methyl-Wechselwirkungen stabilisiert werden.

Bei der Adsorption der negativ geladenen Polyelektrolyte an die positiv geladene Oxidoberfläche verändert sich die Ladung der Partikel. Die Messung der elektrophoretischen Mobilität der Feststoffteilchen in Abhängigkeit von der adsorbierten Menge ermöglicht es, Aussagen über die Nettoladung der kolloidalen Partikel zu treffen, wie es für Aluminiumoxid gezeigt wird (Abb. 5.6).

Ohne Polyelektrolyt sind die Aluminiumoxid-Teilchen positiv geladen. Mit zunehmender Adsorption nimmt die positive Ladung ab, bis die Teilchen schließlich negativ geladen sind (Abb. 5.6). Ist die maximal adsorbierte Menge erreicht, verändert sich die elektrophoretische Mobilität nicht mehr, auch wenn die Gleichgewichtskonzentration der Polyelektrolyte in der Lösung weiter ansteigt. Der Verlauf der Kurven ist für alle drei Polyelektrolyte annähernd gleich, sie unterscheiden sich jedoch im Schnittpunkt mit der x-Achse (Ladungsnullpunkt), und im Plateauwert der elektrophoretischen Mobilität (Tab. 5.6). Aus der im Ladungsnullpunkt adsorbierten Menge und der Ladungsdichte des jeweiligen Polyelektrolyts wird die Ladung der adsorbierten Menge berechnet (Tab. 5.6). Dabei wird erst einmal die Annahme getroffen, daß die Ladung des Polyelektrolyten sich durch die Adsorption nicht verändert.

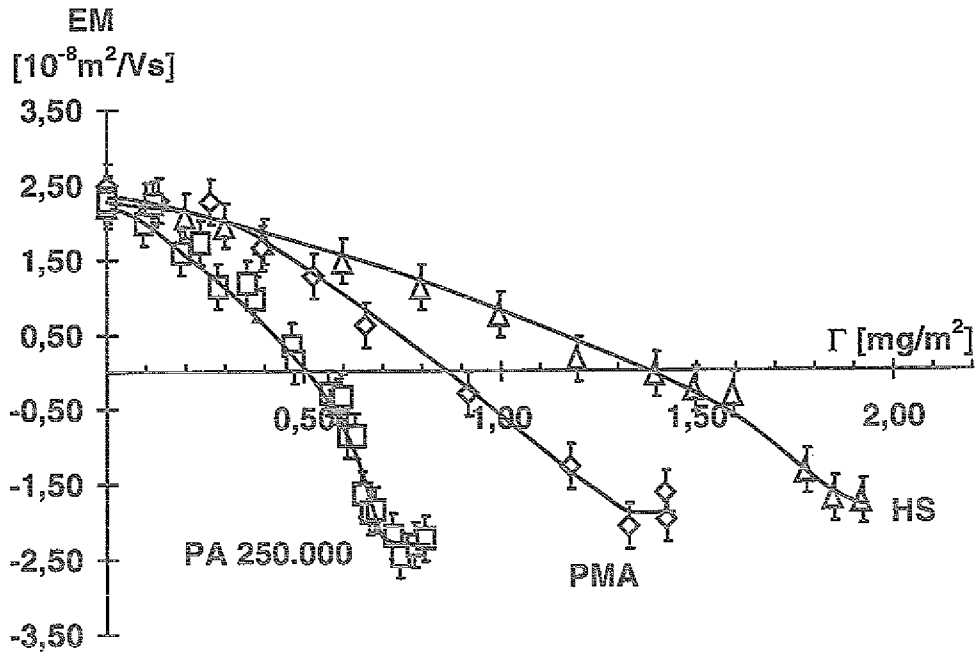


Abb. 5.6: *Elektrophoretische Mobilität (EM) der Aluminiumoxid-Partikel in Abhängigkeit von der Polyelektrolytadsorption (Start-pH 5,2; 0,01 M NaCl).*

Die Umladung der Aluminiumoxid-Teilchen zeigt, daß sich die Adsorption nicht nur durch einen reinen Ladungsaustausch beschreiben läßt. Die Adsorptionskapazität der Oxidoberfläche hängt nicht nur von der Oberfläche und der Ladung des Oxids ab. Bei der Adsorption reichern sich die negativen Ladungen an der Oxidoberfläche an, wie die Umladung beweist. Die elektrophoretische Mobilität nimmt bei vollständiger Belegung betragsmäßig in der Reihenfolge PA, PMA und HS ab. Dieser Trend spiegelt sich auch in den Ladungsdichten der Polyelektrolyte unter Adsorptionsbedingungen wieder. Im Adsorptionsmaximum bilden die negativen Ladungen der Polyelektrolyte eine so starke elektrostatische Barriere, daß eine weitere Adsorption verhindert wird [110]. Je größer die Ladungsdichte des Polyelektrolyten, desto geringere Mengen reichen aus, um diese Barriere auszubilden. Das erklärt, warum die maximal adsorbierte Menge in der Reihenfolge PA, PMA und HS ansteigt. Das trotz der negativen Ladung der Oberfläche noch weiterer Polyelektrolyt adsorbiert wird, muß mit anderen Adsorptionsmechanismen als dem reinen Ladungsausgleich erklärt werden.

Bei der quantitativen Auswertung der Ergebnisse der elektrophoretischen Mobilität (EM) wird die Protonenladungsdichte σ_H des Aluminiumoxids mit der Ladung der adsorbierten Menge im Ladungsnullpunkt verglichen. Im Ladungsnullpunkt muß die positive Ladung des Aluminiumoxids von $\sigma_H = (2{,}1 \pm 0{,}1)\ \mu eq/m^2$ durch die gleich große negative Ladung des adsorbierten Polyelektrolyts kompensiert werden.

Tab. 5.6: *Adsorbierte Menge sowie deren Ladung im Ladungsnullpunkt und elektrophoretische Mobilität (EM) bei maximaler Belegung im System Aluminiumoxid und Polyelektrolyte (Start-pH 5,2; 0,01 M NaCl).*

	Ladungsdichte Polyelektrolyt (pH 5,2) [meq/g]	**adsorbierte Menge Ladungsnullpunkt** [mg/m^2]	**Ladung der adsorbierten Menge Ladungsnullpunkt** [µeq/m^2]	**EM maximale Belegung** [10^{-8} m^2/Vs]	**Protonenladungsdichte Aluminiumoxid σ_H** [µeq/m^2]
PA	3,9	0,50 ± 0,03	-1,9 ± 0,1	-2,4 ± 0,2	2,1 ± 0,1
PMA	1,5	0,83 ± 0,03	-1,3 ± 0,05	-1.9 ± 0,2	
HS	1,0	1,35 ± 0,03	-1,4 ± 0,05	-1,7 ± 0,2	

Für die Berechnung der Ladung der adsorbierten Polyelektrolyte wird deren Ladungsdichte in der Volumenphase bei pH = 5,2 und einer Ionenstärke von I = 0,01 M NaCl zugrunde gelegt (vgl. Abschnitt 5.1.1 und 5.1.2). Die Ladung von 0,50 mg/m^2 adsorbierte PA 250.000 beträgt (1,9 ± 0,1) µeq/m^2. Ein Wert der mit der Protonenladungsdichte des Oxids übereinstimmt. Das ist ein Indiz für eine im Vergleich zur Volumenphase unveränderte Ladungsdichte der Polyacrylsäure. Andererseits muß beachtet werden, daß alle betrachteten Größen mit einem relativ großen Fehler behaftet sind. Aber auf jeden Fall ist der Einfluß der Oxidoberfläche auf PA gering. Anders verhalten sich dagegen PMA und HS: mit (1,30 ± 0,05) µeq/m^2 bzw. (1,40 ± 0,05) µeq/m^2 liegen die rechnerisch bestimmten Ladungen deutlich unterhalb von σ_H = (2,1 ± 0,1) µeq/m^2 (vgl. Tab. 5.6). Die in der Volumenphase bestimmte Ladungsdichte von PMA und HS reicht nicht aus, um alle positiven Ladungen auf der Aluminiumoxidoberfläche auszugleichen. Damit ein Ladungsausgleich möglich ist, müssen bei der Annäherung von PMA und HS an die Oberfläche weitere Carboxylgruppen deprotoniert werden. In der Literatur beschriebene modelltheoretische Berechnungen (self-consistent-field calculations) der Ladungsverhältnisse bei der Adsorption von schwach sauren Polysäuren auf Oberflächen mit variabler Ladung führen zu dem Ergebnis, daß Polyelektrolyt und Oxidoberfläche sich gegenseitig beeinflussen [26]. Bei einer Ionenstärke von I = 0,01 M und bei pH-Werten < 7 ergeben die Rechnungen eine zusätzliche Deprotonierung der Polysäuren. Ebenso wie es die hier beschriebenen Experimente zeigen. Eine mögliche Erklärung ist der Energiegewinn, der aus zusätzlich gebildeten spezifischen Bindungen zwischen weiteren Polyelektrolytsegmenten und der Oberfläche resultiert. Im Gegensatz zu PMA und HS hat Polyacrylsäure schon in Lösung einen höheren Deprotonierungsgrad, damit

ist der Unterschied zwischen der Protonenladungsdichte der Oberfläche und der Ladungsdichte der Polyacrylsäure geringer.

Mit belegtem Goethit wurden keine elektrokinetischen Experimente durchgeführt, da Goethit an den Wänden der Meßzelle adsorbiert und so eine Messung nicht möglich war. Die Ergebnisse der elektrokinetischen Versuche mit belegtem Gibbsit lassen sich, aufgrund der geringen Ladungsdichte des Oxids, nur mit einem sehr großen relativen Fehler quantitativ auswerten. Da deshalb keine zusätzlichen Hinweise auf das Ladungsverhalten der Polyelektrolyte an Oxidoberflächen gewonnen werden, ist auf eine quantitative Auswertung der Meßergebnisse verzichtet worden. Ein qualitativer Vergleich der elektrophoretischen Mobilität von belegtem Aluminiumoxid C und belegtem Gibbsit ist weiter unten dargestellt (vgl. Abb. 5.10).

Die Adsorption von Polyelektrolyten beeinflußt auch die Stabilität der Oxidsuspensionen. Dies ist exemplarisch für Aluminiumoxid C untersucht worden. In Abbildung 5.7 wird die Abhängigkeit des Sedimentvolumens von Aluminiumoxid C von der zugesetzten Menge Polymethacrylsäure gezeigt.

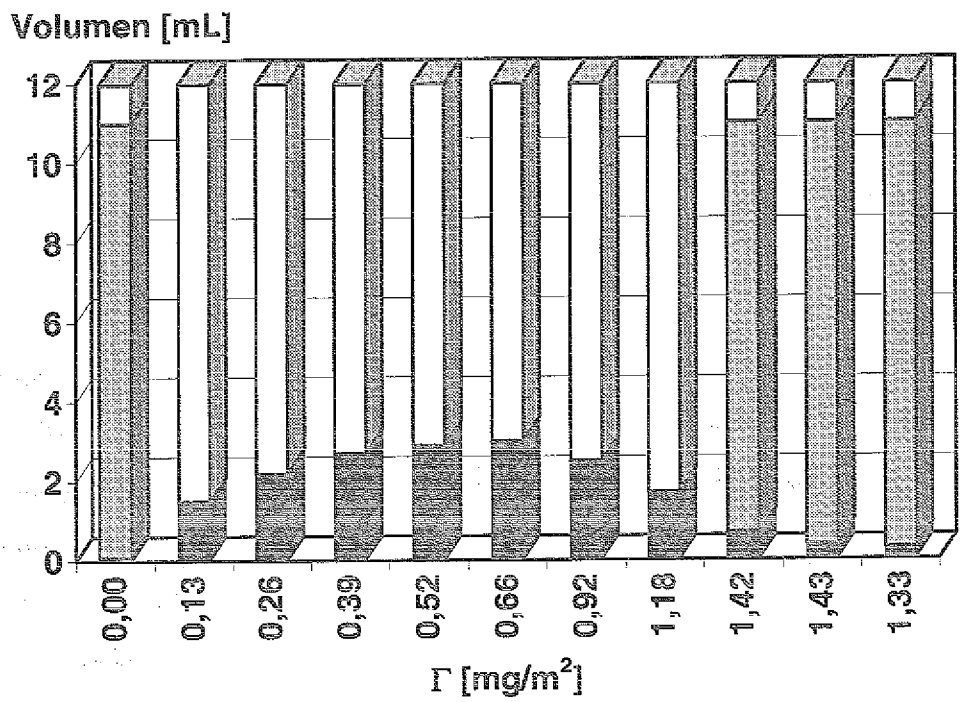


Abb. 5.7: *Abhängigkeit des Sedimentvolumens einer Aluminiumoxid-C-Suspension (5g/L) von der adsorbierten Menge PMA (Start-pH 5,2; 0,01 M NaCl).*
Sediment, kolloidale Suspension, klarer Überstand

Ohne die Zugabe von Polyelektrolyt ist die Aluminiumoxidsuspension ladungsstabilisiert. Nur die großen Partikel sinken ab und bilden ein dichtes Sediment, da die Teilchen sich gegen-

seitig abstoßen. Die Teilchen sind dann leicht gegeneinander verschiebbar und ordnen sich zu dicht gepackten Strukturen, ohne daß die Partikel direkten Kontakt bekommen. Über dem Sediment befindet sich die kolloidale Suspension der kleineren Partikel, die sich ebenfalls abstoßen und deshalb keine Agglomerate bilden, die groß genug sind, um abzusinken. Sie sind in der kolloidalen Suspension stabilisiert. Das Sediment und die Suspension zusammen werden als Sedimentvolumen bezeichnet. Darüber befindet sich noch eine Schicht klaren Lösungsmittels.

Sobald wenig PMA zugegeben wird, flocken die Teilchen aus, die Suspension wird destabilisiert. Die Destabilisierung kann auf zwei Ursachen zurückgeführt werden. Erstens adsorbiert das Polymermolekül an mehreren Teilchen und bildet so ein Agglomerat. Zweitens kommt es bei nicht vollständiger Belegung der Partikel zu attraktiven Wechselwirkungen zwischen positiven Oxidoberflächen und negativen Bereichen anderer Oxidteilchen, die schon mit Polyelektrolyt belegt sind, so daß wiederum Agglomerate gebildet werden. Beide Aggregationen finden schon in der Dispersion statt. Die so gebildeten Flocken sedimentieren und lagern sich zu einem lockeren Sediment aufeinander. Die Hohlräume zwischen den Teilchen sind mit Lösungsmittel gefüllt. Der Überstand darüber ist klar (2. Säule Abb. 5.7).

Bei der Belegung, bei der die elektrophoretische Mobilität nahe Null ist (vergl. Abb. 5.6), erreicht das Volumen des Sediments ein Maximum, die abstoßenden Wechselwirkungen der Teilchen untereinander sind dort am kleinsten (Abb. 5.7 mittlere Säulen). Ist die maximal adsorbierte Menge erreicht (Abb. 5.7, drei letzte Säulen), dann ist die Suspension erneut ladungsstabilisiert.

Vergleicht man das Verhalten der Polyelektrolyte Huminsäure, PMA und PA 250000 untereinander, so fällt auf, daß auch die Huminsäure das für PMA ausführlich beschriebene Destabilisierungs-Restabilisierungsverhalten zeigt (Abb. 5.8). Demgegenüber flokkuliert die Suspension bei jeder zugegebenen Menge PA 250.000, was auf die höhere Molmasse von PA 250.000 zurückzuführen ist. Der Grund dafür wird ausführlich in Abschnitt 5.2.4 diskutiert, wenn der Einfluß der Molmasse von Polyacrylsäure auf die Adsorption untersucht wird. Bei allen drei Polyelektrolyten sinkt das Sedimentvolumen rapide bei der Zugabe geringer Mengen ab und durchläuft im destabilisierten Zustand ein lokales Maximum. Danach steigt es bei PMA und HS wieder auf das Ausgangsvolumen an. Das Sedimentvolumen der destabilisierten Suspension nimmt von HS über PMA zu PA 250.000 zu. In der gleichen Reihenfolge nimmt auch die M_w der Polysäuren zu. Längere Makromoleküle adsorbieren eher an mehreren Partikeln als kleine Moleküle, wodurch sich größere Agglomerate bilden können.

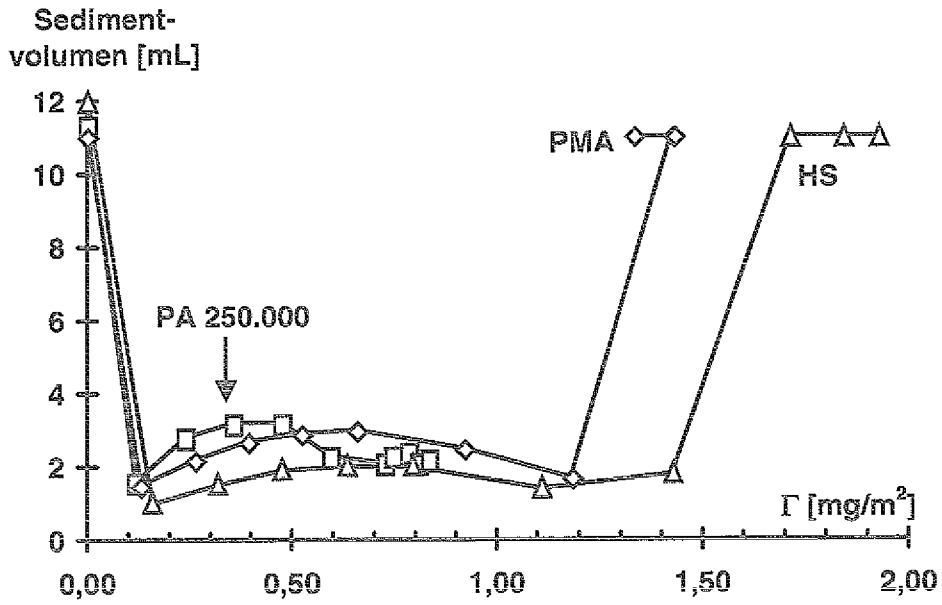


Abb. 5.8: *Abhängigkeit des Sedimentvolumens von Aluminiumoxid von der adsorbierten Menge Polyelektrolyt, PA 250.000, PMA und HS (Start-pH 5,2; 0,01 M NaCl).*

Wie in Tab. 5.4 zu erkennen ist, steigt die maximal adsorbierte Menge bei jedem Polyelektrolyt von Gibbsit über Goethit zu Aluminiumoxid an. Trägt man die maximal sorbierte Menge gegen die Protonenladungsdichte der Oxide auf, ist ein linearer Zusammenhang zwischen beiden Größen erkennbar (Abb. 5.9).

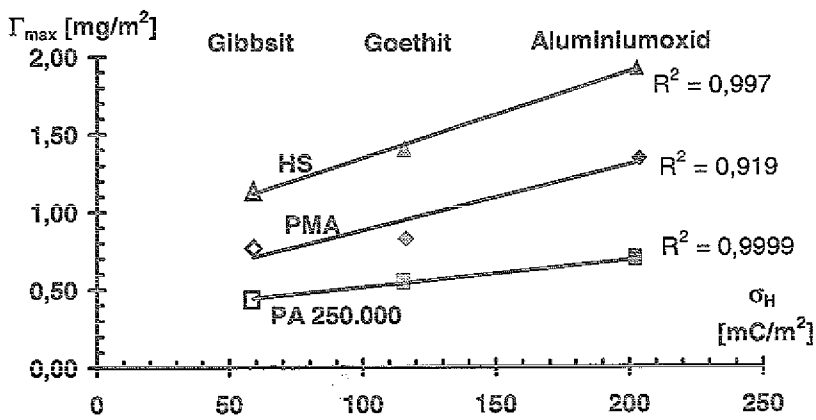


Abb. 5.9: *Abhängigkeit der maximal adsorbierten Menge PA 250.000, PMA und HS von der Protonenladungsdichte σ_H der Oxide Gibbsit, Goethit und Aluminiumoxid (Start-pH 5,2; 0,01 M NaCl).*

Die Protonenladungsdichte ist also ein wichtiger Faktor für die Adsorption. Geringer positiv geladene Oberflächen können auch nur eine geringere Anzahl negativer Polyelektrolytladungen ausgleichen. Außerdem findet der Polyelektrolyt weniger Ankerpunkte. Die

Ladungszentren liegen auf der Oxidoberfläche weiter auseinander, was zu einer flacheren Konformation bei der Adsorption führt (s.o. Tab. 5.5). Das zentrale Metallatom des Oxids übt nur über die Ladungsdichte bzw. die Kristallstruktur einen Einfluß auf die Adsorption aus. Trotz der unterschiedlichen Belegung und Konformation der Polyelektrolyte auf den verschiedenen Adsorbentien herrschen nach der Sättigung der Oberfläche gleiche Ladungsbedingungen. Die elektrophoretische Mobilität von Gibbsit und Aluminiumoxid bei vollständiger Belegung mit Polyelektrolyt stimmen miteinander überein, wie in Abb. 5.10 exemplarisch für Huminsäure gezeigt wird. Bei Sättigung der Oberfläche sind die elektrostatischen Eigenschaften der Partikel unabhängig vom Adsorbens. Sie werden allein von der Art des Adsorptivs bestimmt.

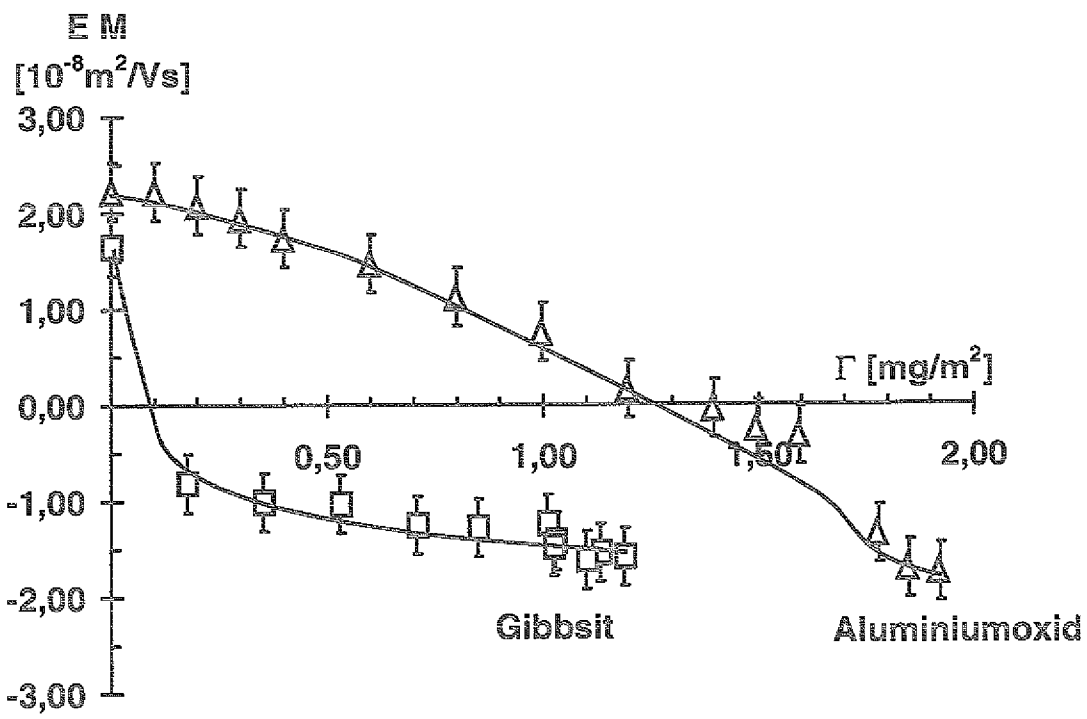


Abb. 5.10: *Elektrophoretische Mobilität EM von Gibbsit und Aluminiumoxid in Abhängigkeit von der adsorbierten Menge Γ HS (Start-pH 5,2; 0,01 M NaCl).*

Zusammenfassend läßt sich über die Adsorption der Polyelektrolyte an den Oxiden sagen: Bei der Adsorption der untersuchten Polyelektrolyte an den Oxiden werden Isothermen des H-Typs gefunden. Mit zunehmender Protonenladungsdichte des Oxids und abnehmender Ladungsdichte des Polyelektrolyten nimmt der Anteil von Schlaufen und freien Enden in der Adsorbatschicht zu. Zusammen mit der Adsorption findet eine Umladung der Oxidpartikel über den Nullpunkt hinaus ins Negative statt. Diese ist nur abhängig vom adsorbierten Polyelektrolyt, aber nicht vom Oxid. Die gering geladenen Polyelektrolyte tragen in der Nähe der Oberfläche eine höhere Ladung, als es den Ladungsverhältnissen in der Volumenphase ent-

spricht. Dieser Effekt ist bei PMA und HS stärker ausgeprägt als bei PA. Geringe Mengen Polyelektrolyt destabilisieren die Oxidsuspensionen und erst bei Sättigung der Oberflächen wird die Suspension wieder ladungsstabilisiert.

Die Huminsäure zeigt bei den hier beschriebenen Ergebnissen die gleichen Eigenschaften wie die synthetischen Polyelektrolyte PA 250.000 und PMA. Das untersuchte Verhalten wird also von den Polyelektrolyteigenschaften der Huminsäure bestimmt. Im Zusammenhang mit dieser Fragestellung sind also PMA und PA gut als Modell für Huminsäure geeignet.

5.2.2 Desorption von adsorbierten Polyelektrolyten durch Verdünnung

Um die Stabilität der Adsorbatschicht zu untersuchen, werden Desorptionsexperimente durchgeführt. Dazu wird der Überstand Schritt für Schritt verdünnt. Trotz der langen Gesamtreaktionszeiten von einer Woche wird keine Desorption gefunden. In Abb. 5.11 wird das durch die waagerecht verlaufenden Desorptionsisothermen deutlich.

Der Polyelektrolyt ist fest an die Oberfläche gebunden. Gegenüber Verdünnung ist die Adsorption vollkommen irreversibel. Polyelektrolyte haben viele Bindungsstellen, die im Falle der Desorption alle gleichzeitig gelöst werden müssen. Dies ist statistisch sehr unwahrscheinlich, auch wenn im Gleichgewicht die einzelnen Bindungen ständig gelöst und neu gebildet werden.

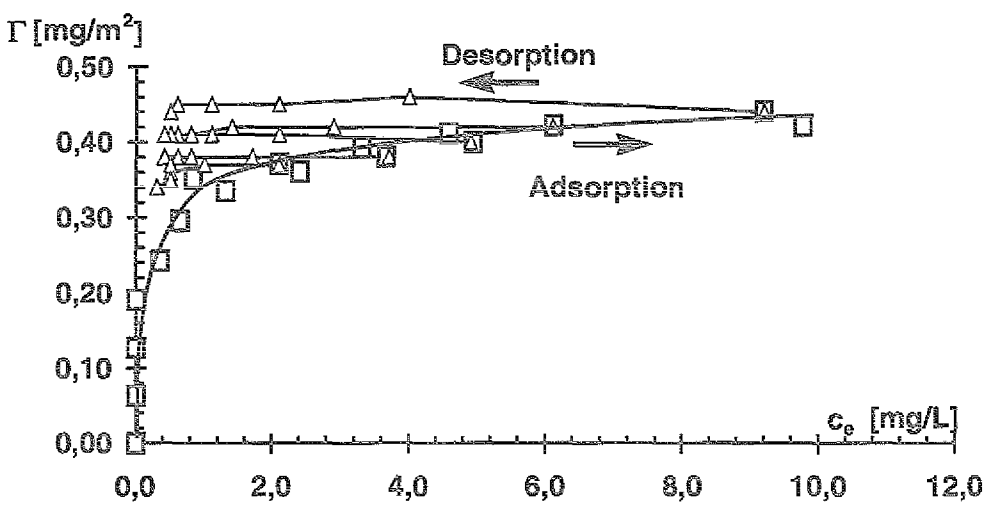


Abb. 5.11: Desorption durch Verdünnung im System PA 250.000/Gibbsit.

Die Desorptionsexperimente zeigen, daß die Adsorbatschicht gegenüber Verdünnung stabil ist. Dies ist besonders wichtig für die Adsorptionsexperimente von 2,4-DCP und CPC an belegten Oxiden (Abschnitte 5.3.1 und 5.3.2). Bei diesen Versuchen stört gelöster Polyelek-

trolyt im Überstand. Deshalb müssen die Polysäuren vorher durch Waschen entfernt werden, wodurch aber die Adsorbatschicht möglichst nicht verändert werden soll.

5.2.3 Einfluß der Ionenstärke auf die Adsorption

Wird die Konzentration an NaCl bei Adsorptionsversuchen gesteigert, nimmt, wie unter 5.1 dargestellt, die positive Ladungsdichte der Oxidoberfläche und der Dissoziationsgrad α der Polyelektrolyte zu, weil die einzelnen Ladungen besser voneinander abgeschirmt sind. Aber durch das zugesetzte Salz wird nicht nur die Abstoßung zwischen zwei gleichen Ladungen abgeschirmt, sondern auch die attraktive Wechselwirkung zwischen der positiven Oberfläche und dem negativen Polyelektrolyten. Nimmt bei den hier untersuchten Systemen die adsorbierte Menge mit zunehmender Elektrolytkonzentration ab, dann war der Polyelektrolyt vornehmlich durch elektrostatische Wechselwirkungen an die Oberfläche gebunden, wie modelltheoretische Computersimulationen gezeigt haben [24]. Steigt die adsorbierte Menge dagegen mit der Salzkonzentration an, dominieren spezifische nichtelektrostatische Wechselwirkungen zwischen Oberfläche und Polyelektrolyt. Sind beide Wechselwirkungstypen gleich stark, findet man keinen Einfluß der Ionenstärke. Adsorptionsuntersuchungen bei unterschiedlichen Ionenstärken geben somit einen Hinweis auf den Bindungsmechanismus.

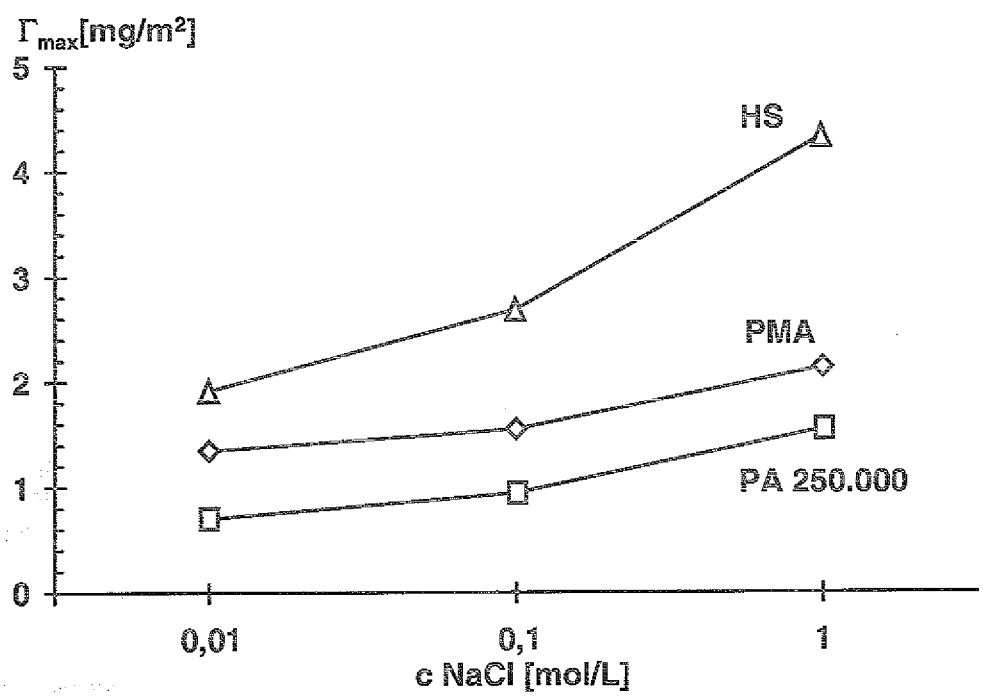


Abb. 5.12: *Abhängigkeit der maximal adsorbierten Menge PA 250.000, PMA und HS an Aluminiumoxid von der zugesetzten NaCl-Konzentration (Start-pH 5,2).*

Abbildung 5.12 zeigt die Abhängigkeit der maximal adsorbierten Menge von PA250.000, PMA und HS an Aluminiumoxid C von der NaCl-Konzentration. Die maximal adsorbierte Menge nimmt mit steigender Ionenstärke zu. Dabei bewirkt der Übergang von 0,1 M NaCl zu 1 M NaCl eine größere Zunahme als von 0,01 M NaCl zu 0,1 M NaCl.

Für das Verhalten in 1 M NaCl Lösung ist die gute Abschirmung der negativen Polyelektrolytladungen untereinander verantwortlich. Die Polyelektrolyte reagieren vergleichbar zu ungeladenen Polymeren in schlechten Lösungsmitteln. Durch die Abschirmung ist eine geknäuelte Konformation in der Lösung möglich. Eine stärkere Knäuelung der Moleküle hat auch zur Folge, daß sich der Platzbedarf der Polyelektrolyte auf der Oberfläche verringert. Schlaufen und freie Enden werden in der Adsorbatschicht besser stabilisiert. Außerdem bewirkt eine stärkere Knäuelung eine Verminderung der Löslichkeit der Polyelektrolyte. Bei der Adsorption kann dann schon an der Oberfläche adsorbierter Polyelektrolyt auch als Nukleus für die Phasentrennung dienen [11]. Dies gilt vor allen Dingen für PA 250.000 und PMA, deren Löslichkeit in 1 M NaCl stark abnimmt, während die Huminsäure noch in größeren Konzentrationen in Lösung bleibt.

Die Huminsäure reagiert am deutlichsten auf die Änderung der Salzkonzentration. Von den beiden synthetischen Polyelektrolyten unterscheidet sie sich vor allen Dingen in ihrem höheren Anteil hydrophober Gruppen, die zusätzlich zum Abschirmungseffekt eine weitere Stabilisierung der Adsorbatschicht durch hydrophobe Wechselwirkungen bewirken.

Die Ergebnisse zeigen, daß die untersuchten Polyelektrolyte nicht nur über reine elektrostatische Wechselwirkungen an die Oberfläche gebunden werden, sondern auch über spezifische Wechselwirkungen zwischen Polyelektrolyt und Oberfläche. Bei den synthetischen Polyelektrolyten PA und PMA kann diese Wechselwirkung nur über die Carboxylgruppen erfolgen. Da die Huminsäure das gleiche Verhalten zeigt wie die synthetischen Polyelektrolyte, sind auch hier hauptsächlich die Carboxylgruppen für die spezifische Wechselwirkung an der Oberfläche verantwortlich. Über die Art der spezifischen Wechselwirkung kann durch die Ionenstärkenabhängigkeit allein noch nichts ausgesagt werden.

Der Abschirmungseffekt des Natriumchlorids wird auch bei der Messung der elektrophoretischen Mobilität deutlich. In 0,1 M NaCl nimmt mit zunehmender adsorbierter Menge Polyelektrolyt die elektrophoretische Mobilität ab, überschreitet den Nullpunkt und wird negativ (siehe Abb. 5.13). Der Verlauf der Kurven unterscheidet sich qualitativ nur gering von dem bei 0,01 M NaCl (siehe Abb. 5.6). Im Vergleich zu der geringeren Salzkonzentration ist allerdings die elektrophoretische Mobilität der Partikel bei der maximal adsorbierten Menge

zu betragsmäßig deutlich kleineren Werten verschoben. Außerdem wird für alle drei Polyelektrolyte PA 250.000, PMA und HS der gleiche Wert gemessen. Die erhöhte Ionenstärke nivelliert somit die elektrostatischen Eigenschaften der mit unterschiedlichen Polyelektrolyten belegten Partikel.

Die Schnittpunkte mit der x-Achse sind dagegen mit 0,62 mg/m^2 (PA 250.000), 0,87 mg/m^2 (PMA) und 1,28 mg/m^2 (HS) im Vergleich zu 0,01 M NaCl beinahe gleichgeblieben, obwohl die maximal adsorbierte Menge angestiegen ist. Neben der Ladung der Oberfläche hat auch der Dissoziationsgrad der Polyelektrolyte zugenommen, so daß die gleiche Menge Polyelektrolyt mehr positive Oberflächenladung kompensieren kann. Gleichzeitig kann man die Tatsache auch als Hinweis ansehen, daß es eine gleichbleibende Menge von Polyelektrolyt gibt, die nah an der Oxidoberfläche flach adsorbiert, unabhängig von der Salzkonzentration. Durch die Erhöhung der Elektrolytkonzentration nimmt dann nur der loop- und tail-Anteil zu.

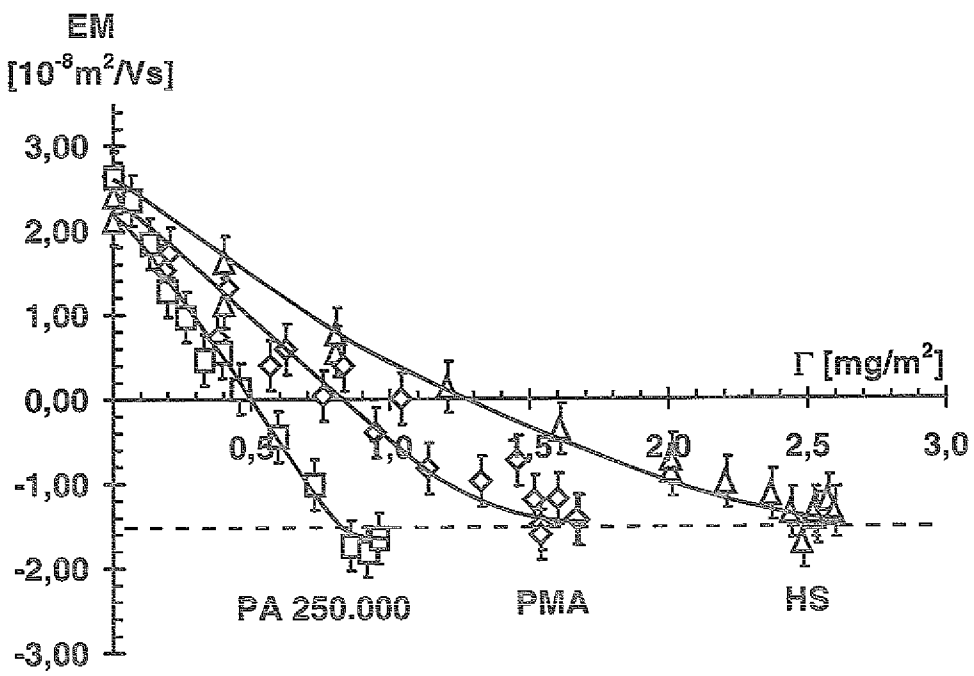


Abb. 5.13: *Elektrophoretische Mobilität (EM) der Aluminiumoxid-Partikel in Abhängigkeit von der adsorbierten Menge PA 250.000, PMA und HS bei 0,1 M NaCl (Start-pH 5,2).*

Die Zunahme der maximal adsorbierten Menge mit steigender Ionenstärke hat gezeigt, daß die Polyelektrolyte PA 250.000, PMA und HS auch spezifisch an die Aluminiumoxidoberfläche gebunden werden, wobei die Carboxylgruppen der Polysäuren an der Bindung beteiligt sein müssen. Die Art der Bindung wird in weitergehenden IR-spektroskopischen und kalorimetrischen Messungen noch näher charakterisiert. Die Ergebnisse dazu werden in den Abschnitten 5.2.7 und 5.2.8 diskutiert.

5.2.4 Einfluß der Molmasse auf die Adsorption von Polyacrylsäure

Huminsäuren stellen eine polydisperse „Mischung" unterschiedlicher Verbindungen dar. Sie haben eine sehr breite Molmassenverteilung. Den Einfluß der Molmasse auf die Sorption experimentell zu bestimmen ist schwierig, da sich die einzelnen Makromoleküle der Huminsäure nicht nur in ihrer Größe, sondern auch in ihrer chemischen Zusammensetzung unterscheiden, wie in Abb. 3.3 dargestellt. Da aber die Huminsäure „Merzenhausen" in vielen physikochemischen Eigenschaften der Polyacrylsäure ähnelt, wird die Wirkung unterschiedlicher Molmassen auf die Adsorption an Aluminiumoxid mit verschiedenen Polyacrylsäuren untersucht.

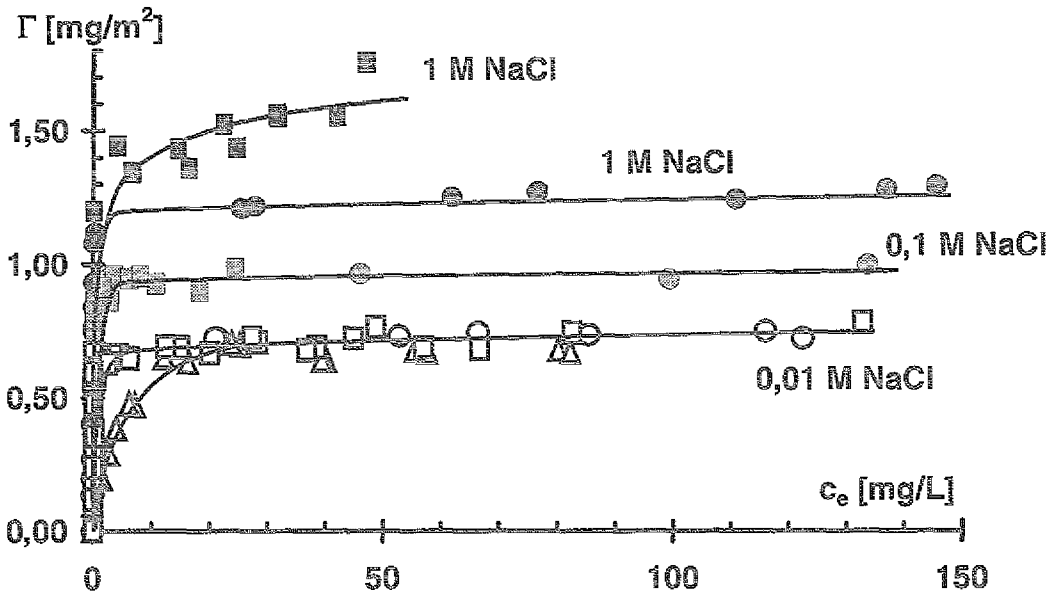


Abb. 5.14: *Einfluß der Molmasse von Polyacrylsäure auf die Adsorption an Al_2O_3 C bei unterschiedlichen Ionenstärken (Start-pH 5,2).*
△ PA 2.000, ○, ◍, ● PA 50.000, □, ▣, ■ PA 250.000.

Abbildung 5.14 zeigt die Adsorptionsisothermen von PA 2.000, 50.000 und 250.000 an Aluminiumoxid in 0,01 M NaCl und von PA 50.000 und 250.000 auch in 0,1 M und 1 M NaCl. Die Gleichgewichtskonzentration c_e von PA 2.000 läßt sich nicht mit der Polyelektrolyttitration bestimmen, da kurzkettige Oligomere bei der Titration nicht mit erfaßt werden. Statt dessen wird zur Konzentrationsbestimmung der organische Kohlenstoffgehalt des Überstandes gemessen. Diese Methode ist jedoch bei höheren Elektrolytkonzentrationen nicht mehr durchführbar. Deshalb können bei 0,1 und 1 M NaCl nur PA 50.000 und 250.000 miteinander verglichen werden, deren Gehalt man mit der Polyelektrolyttitration messen kann.

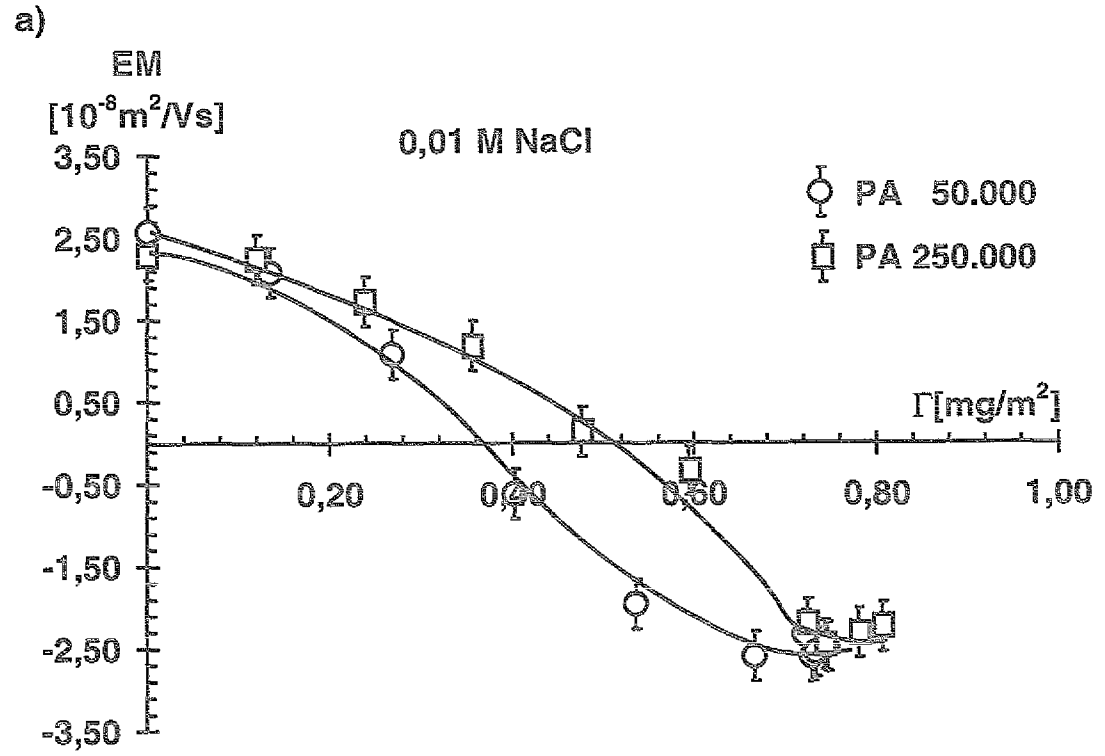
Die Adsorptionsisothermen (Abb. 5.14) sind alle vom H-Typ. Bei einer Natriumchlorid-Konzentration von 0,01 M unterscheiden sich die Plateaus der Isothermen für die drei unterschiedlichen Molmassen nicht. Dies wird allgemein als Beweis dafür angesehen, daß die Polyelektrolyte bei geringen Ionenstärken flach adsorbieren [111, 112], wie dies auch von an Aluminiumoxid adsorbierter PA bei pH 5 in 0,01 M NaCl bewiesen wurde [109]. Die Ladungen der Polyelektrolyte sind nicht sehr gut voneinander abgeschirmt, weshalb nur wenige Schlaufen und freie Enden ausgebildet werden.

Auch bei 0,1 M NaCl unterscheiden sich PA 50.000 und PA 250.000 nicht in ihrem Adsorptionsverhalten. Die beiden Molmassen müssen also eine sehr ähnliche Konformation auf der Oberfläche haben.

Die Annahme einer ähnlichen Konformation von PA 50.000 und PA 250.000 auf der Oberfläche in 0,01 und 0,1 M NaCl, wird ebenfalls durch die Meßergebnisse der elektrophoretischen Mobilität in Abhängigkeit von der adsorbierten Menge bestätigt (Abb. 5.15 a/b). Die Kurven im EM/Γ-Diagramm für 0,1 M NaCl (Abb. 5.15 b) sind innerhalb des Fehlerbereichs fast identisch. In Abb. 5.15 a sind die Ergebnisse für 0,01 M NaCl dargestellt. Die Kurven zeigen einen leicht unterschiedlichen Verlauf. Für PA 50.000 schneidet die Kurve im EM/Γ-Diagramm die x-Achse bei einer geringeren adsorbierten Menge als für PA 250.000. Dies ist vor allen Dingen darauf zurückzuführen, daß die Messung der elektrophoretischen Mobilität um den Ladungsnullpunkt herum sehr schwierig ist. Die Werte zweier unabhängiger Meßreihen weichen dort stärker voneinander ab, als im Anfangs- oder Endbereich der Kurven. Der gleiche Kurvenverlauf bestätigt die Annahme einer ähnlichen Konformation der beiden Polysäuren auf der Oberfläche.

Oberhalb einer Ionenstärke von 0,5 M ist die elektrophoretische Mobilität mit der in dieser Arbeit verwendeten Methode nicht mehr bestimmbar, so daß ein Vergleich der elektrophoretischen Mobilität bei 1 M NaCl nicht durchführbar ist.

Erst bei 1 M NaCl zeigt sich ein Unterschied im Adsorptionsverhalten. PA 250.000 (Abb. 5.14) adsorbiert deutlich besser als PA 50.000. In 1 M NaCl wird die Ladung der Polyelektrolyte sehr gut voneinander abgeschirmt. Ihr Verhalten ähnelt dann Neutralpolymeren. Diese zeigen genau den Trend, daß größere Molmassen in größeren Mengen adsorbiert werden als kleinere [113, 85]. Weiterhin ist zu berücksichtigen, daß die Löslichkeit von PA 250.000 in 1 M NaCl drastisch abnimmt, während PA 50.000 noch in größeren Mengen gelöst wird. Damit kann die Oberfläche, wie schon unter 5.2.3 diskutiert, als Nukleus zur Ausfällung dienen.



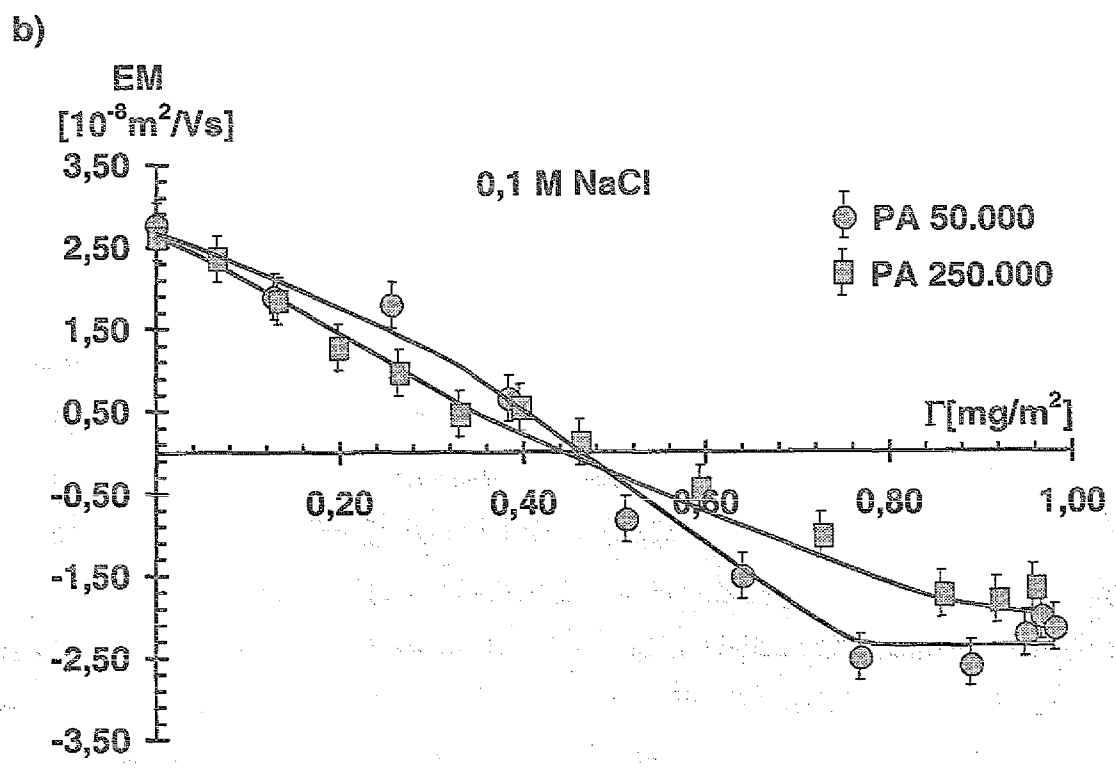


Abb. 5.15: *Elektrophoretische Mobilität der Aluminiumoxid-Partikel in Abhängigkeit von der Polyacrylsäureadsorption. a) 0,01 M NaCl; b) 0,1 M NaCl (Start-pH 5,2).*

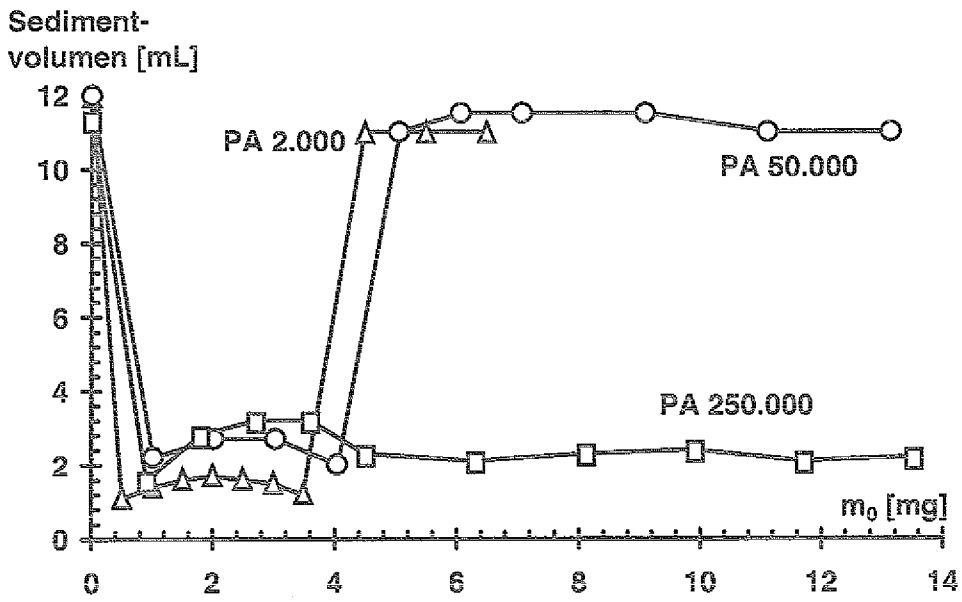


Abb. 5.16: *Sedimentvolumen von Aluminiumoxid in Abhängigkeit von der zugesetzten Menge Polyacrylsäure für unterschiedliche Molmassen*
(Start-pH 5,2; 0,01 M NaCl).

Obwohl die verschiedenen Molmassen der Polyacrylsäure in 0,01 M NaCl relativ flach adsorbieren, und kein Unterschied im Adsorptionsverhalten gefunden wird, weichen die Ergebnisse der Sedimentationsversuche für PA 2.000, PA 50.000 und PA 250.000 voneinander ab. Wie in Abbildung 5.16 deutlich wird, destabilisieren alle 3 Molmassen schon bei der Zugabe von 1 mg Polyacrylsäure die Aluminiumoxidsuspension, die dann ausflockt. Das Sedimentvolumen von Aluminiumoxid mit PA 50.000 belegt ist mit zunehmender Menge Polyacrylsäure nur geringfügig kleiner als bei adsorbierter PA 250.000. Erst wenn das Adsorptionsplateau erreicht ist, bleibt bei PA 250.000 eine Restabilisierung der Suspension aus, das Sedimentvolumen bleibt bei 2 mL konstant. PA 50.000 bewirkt dagegen eine Restabilisierung, das Sedimentvolumen steigt an, wie auch bei HS und PMA (Abb. 5.8).
Dieses unterschiedliche Verhalten ist ein Hinweis darauf, daß PA 250.000 zwar relativ flach, aber aufgrund der größeren Molmasse an mehreren Oxidteilchen gleichzeitig adsorbiert. Dadurch werden größere verbrückte Agglomerate gebildet, die nicht mehr durch den Umladungseffekt restabilisiert werden. Der Unterschied zwischen PA 50.000 und PA 250.000 tritt auch bei 0,1 M NaCl auf. Die Ergebnisse für die kleinste Molmasse fügen sich nahtlos in diese Argumentation ein. Im destabilisierten Bereich liegt das Sedimentvolumen von mit PA 2.000 belegtem Aluminiumoxid deutlich unterhalb der anderen beiden Molmassen. Außerdem wird die Suspension schon bei geringeren Mengen PA 2.000 wieder stabilisiert.

Polyacrylsäure bildet bei geringer Ionenstärke bei allen drei untersuchten Molmassen die gleiche flache Konformation auf der Oberfläche aus. Erst wenn die einzelnen Polyelektrolytladungszentren durch eine hohe Salzkonzentration voneinander abgeschirmt sind, adsorbieren größere Molmassen besser als kleinere. Außerdem werden die hohen Molmassen gleich an mehrere Teilchen gebunden, unabhängig von der Ionenstärke.

5.2.5 Einfluß von Ca^{2+}-Ionen auf die Adsorption der Polysäuren

Eine physikochemische Beschreibung der Wechselwirkung von Polyelektrolyten mit Oxiden unter umweltrelevanten Bedingungen macht die Einbeziehung von zweiwertigen Metallkationen wie Ca^{2+} und Mg^{2+} notwendig. Ad- bzw. Desorptionsvorgänge in Böden und Sedimenten finden insbesondere in Anwesenheit von gelösten mobilen Calciumionen im Porenwasser statt [1, 114].

Mit Ca^{2+}-Ionen bildet die hochmolekulare Fraktion der Huminsäure selbst in verdünnten Huminsäurelösungen einen unlöslichen Niederschlag. Durch die Fällung wird der Huminsäuregehalt, der in der Lösung bleibt, durch eine unbekannte Menge verringert. Eine quantitative Bestimmung der adsorbierten Menge gemäß Gleichung 3.8 ist so nicht möglich, da die Ausgangskonzentration c_0 um eine unbekannte Menge reduziert ist. Gleichzeitig ändert die Ausfällung einer bestimmten Huminsäurefraktion durch Calciumionen die Molmassenverteilung der Huminsäure. Da die Molmasse einen Einfluß auf die Adsorption haben kann (vgl. Abschnitt 5.2.4), wird zusammen mit dem Einfluß von Ca^{2+} auf die Huminsäureadsorption auch immer ein Molmassen Einfluß mit untersucht. Eine Trennung beider Effekte ist nicht möglich.

Stellvertretend für Huminsäure wird deshalb die Adsorption von PA 50.000 und PMA an Aluminiumoxid in 0,0033 M $CaCl_2$ betrachtet. Die Ionenstärke der gewählten Calciumkonzentration entspricht der von 0,01 M NaCl. Dadurch wird gewährleistet, daß nur der Einfluß von Ca^{2+} untersucht wird und die Ergebnisse nicht durch den Effekt unterschiedlicher Ionenstärken verfälscht werden, die, wie im Abschnitt 5.2.3 dargelegt, von großer Bedeutung sind.

In Abbildung 5.17 sind die Adsorptionsisothermen für PMA und PA an Aluminiumoxid in Anwesenheit von 0,0033 M $CaCl_2$ und zum Vergleich in 0,01 M NaCl dargestellt. Die Adsorptmengen im Plateaubereich werden durch Ca^{2+} stark erhöht. Dabei ist dieser Effekt für PA 50.000 stärker ausgeprägt als für PMA.

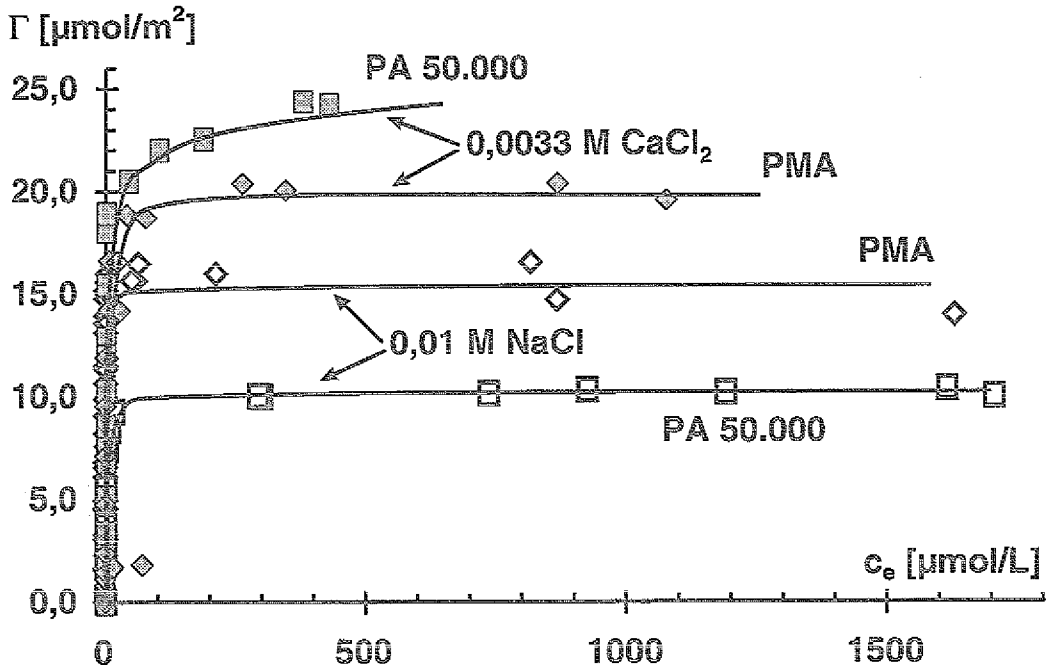


Abb. 5.17: *Einfluß von Ca^{2+} auf die Adsorption von PA 50.000 und PMA an Al_2O_3 C bei gleichen Ionenstärken (Start-pH 5,2).*

Zweiwertige Kationen können die negative Ladung der Polyelektrolyte besser abschirmen als einwertige, da sie nicht nur über die diffuse Doppelschicht wirken, sondern auch die Möglichkeit intramolekularer Brückenbildung in Form $R\text{-}COO^- — Ca^{2+} — {}^-OOC\text{-}R$ besteht. In Lösung hat dies eine starke Knäuelung zur Folge [47]. Das Polymerknäuel besitzt dann auch auf der Oberfläche einen geringeren Platzbedarf, so daß mehr Moleküle pro Flächeneinheit adsorbiert werden. Schlaufen und freie Enden in der Adsorbatschicht werden durch Ca^{2+} stabilisiert.

Polymethacrylsäure unterscheidet sich von Polyacrylsäure durch eine voluminöse Methylgruppe. Die Methylgruppen wirken einer allzu starken Knäuelung entgegen. Die Segmente unterschiedlicher Bereiche der Polymerkette können sich bei Polyacrylsäure besser als bei Polymethacrylsäure annähern, da sie nicht durch Methylgruppen sterisch gehindert sind. Dadurch ist die Wirkung des Calciums auch auf die Adsorption von PA 50.000 größer als bei PMA.

Neben den positiven $\equiv AlOH_2^+$-Gruppen liegen an der Oberfläche auch einige negative $\equiv AlO^-$-Gruppen vor. Deren Anteil ist wesentlich kleiner als derjenige der positiven Gruppen. Zwischen den negativen Oberflächengruppen und den Carboxylatgruppen kann das Ca^{2+} wiederum wie zwischen zwei Carboxylatanionen eine Brücke in der Form $\equiv AlO^-\text{-}Ca^{2+}\text{-}{}^-OOC$ bilden. Die Anzahl möglicher Adsorptionsplätze auf der Oberfläche wird so erhöht. Diese Form der Bindung wird für die Adsorption von Polycarbonsäuren an Siliciumdioxid und

Tonmineralen gefunden [115, 116]. Die Anwesenheit von Ca^{2+} bewirkt also nicht nur eine Stabilisierung der Adsorbatschicht durch spezifische Wechselwirkung der Kationen mit den Carboxylatanionen, sondern vergrößert als zusätzlicher Verstärkungseffekt die Anzahl der Bindungsstellen. Bei der Bindung von Polycarboxylaten an Aluminiumoxiden wird wahrscheinlich die spezifische Wechselwirkung von Ca^{2+}-Ionen mit den Polyanionen entscheidend sein.

Die Auswirkungen der spezifischen Wechselwirkung von Calcium mit dem adsorbierten Polyelektrolyt wird bei der Messung der elektrophoretischen Mobilität in Abhängigkeit von der adsorbierten Menge besonders deutlich. In Abbildung 5.18 ist die elektrophoretische Mobilität von PMA belegten Aluminiumoxid-Partikeln gegen die adsorbierte Menge PMA aufgetragen, und zwar bei 0,0033 M $CaCl_2$ und in Gegenwart von 0,01 M NaCl. Beide Kurven zeigen wieder den durch den negativen Polyelektrolyten bewirkten Umladungseffekt. Allerdings hat die elektrophoretische Mobilität in Anwesenheit von Ca^{2+} im Adsorptionsplateau vom Betrag einen deutlich kleineren Wert als in der NaCl-Lösung. Ein Teil der überschüssigen negativen Ladung des Polyelektrolyten wird durch die direkte Bindung von Ca^{2+} an die Carboxylatanionen effektiver neutralisiert als durch Na^{+}-Ionen. Die Kurve im EM/Γ-Diagramm erreicht im Ca^{2+}-Medium bereits bei unvollständiger Adsorption einen konstanten Wert, weil oberhalb einer bestimmten adsorbierten Menge alle zusätzlichen Ladungen durch eine verstärkte Calciumadsorption ausgeglichen werden.

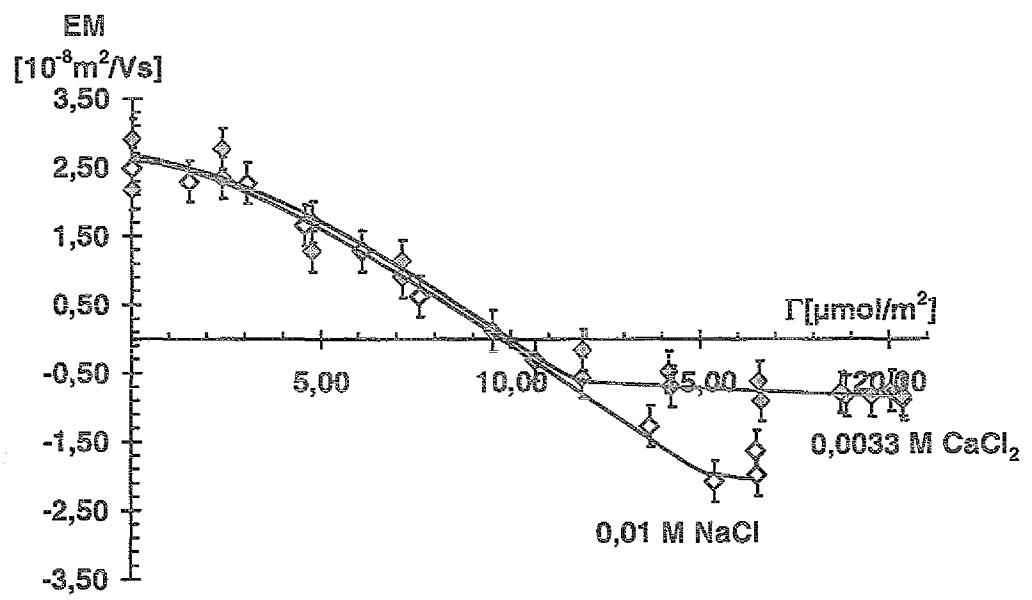


Abb. 5.18: *Elektrophoretische Mobilität der Aluminiumoxid-Partikel in Abhängigkeit von der Polymethacrylsäureadsorption in 0,01 M NaCl und 0,0033 M $CaCl_2$ (Start-pH 5,2).*

Die Gegenwart von Ca^{2+} erhöht die Adsorbatmenge deutlich bei gleichbleibender Ionenstärke im Vergleich zu Na^{+}-Ionen. Dies läßt sich größtenteils auf eine spezifische Wechselwirkung von Ca^{2+} mit den Carboxylatanionen zurückführen. Es entstehen so intramolekulare Ca^{2+}-Brücken, die eine Knäuelung des Polyelektrolyten zur Folge haben. Dadurch besitzt die Adsorbatschicht einen höheren Anteil an Schlaufen und freien Enden. Außerdem bilden sich Ca^{2+}-Brücken zwischen negativen Oberflächengruppen und den Carboxylatgruppen. Beide Mechanismen sind in Abb. 5.19 schematisch dargestellt.

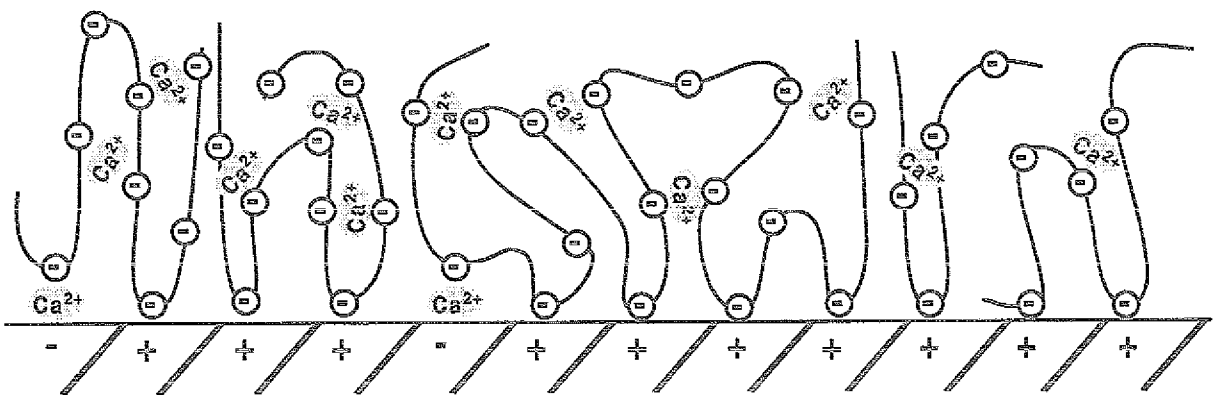


Abb. 5.19: *Schematische Darstellung der spezifischen Wechselwirkung von Ca^{2+} mit adsorbierter Polycarbonsäure an Aluminiumoxid.*
- *Adsorption über Ca^{2+}-Brücken mit negativen Oberflächenladungen*
- *Stabilisierung der Schlaufen und freien Enden durch intramolekulare Ca^{2+}-Brücken*

5.2.6 Adsorption von SDS an Gibbsit, Goethit und Aluminiumoxid

Die Untersuchungen zum Adsorptionsverhalten des Tensids Natriumdodecylsulfat (SDS) an den drei Oxiden Gibbsit, Goethit und Aluminiumoxid sind aus mehreren Gründen wichtig. Der Einfluß der hydrophoben Eigenschaften des Tensids soll mit denen der Huminsäure verglichen werden. Außerdem lassen sich durch eine Auswertung der Isothermen quantitative Aussagen über die positiven Ladungen auf den Oxidoberflächen treffen.

In Abbildung 5.20 sind die Adsorptionsisothermen von SDS an den drei verschiedenen Oxiden Gibbsit, Goethit und Aluminiumoxid dargestellt. Die Kurven für Gibbsit und Goethit fallen zusammen, während an Aluminiumoxid bei jeder Konzentration mehr Tensid adsorbiert als an den beiden anderen Oxiden. Für Gibbsit bzw. Goethit zeigt die Isotherme einen zweistufigen Verlauf. An Aluminiumoxid ist die erste Stufe weniger ausgeprägt.

Die Form der Isothermen spiegelt den Zweistufenmechanismus der Tensidadsorption wider.

Zuerst werden die SDS-Moleküle über elektrostatische Wechselwirkungen gebunden und bilden eine Monoschicht. Sind alle Ladungen der Oberfläche abgesättigt, flachen die Kurven ab und erreichen ein erstes Plateau [118, 119]. Weitere Tensidmoleküle werden nun über hydrophobe Wechselwirkungen an den im ersten Schritt adsorbierten Molekülen gebunden, wobei Tensiddoppelschichten oder mizellähnliche Aggregate auf der Oberfläche entstehen. Die Adsorptionsisothermen steigen erneut an. Erst mit Überschreiten der kritischen Mizellbildungskonzentration von $5{,}6 \cdot 10^{-3}$ mol/L (0,01 M NaCl, T = 25°) [60], wenn die Monomerkonzentration in der Volumenphase konstant bleibt, erreicht auch die adsorbierte Menge ein zweites Plateau.

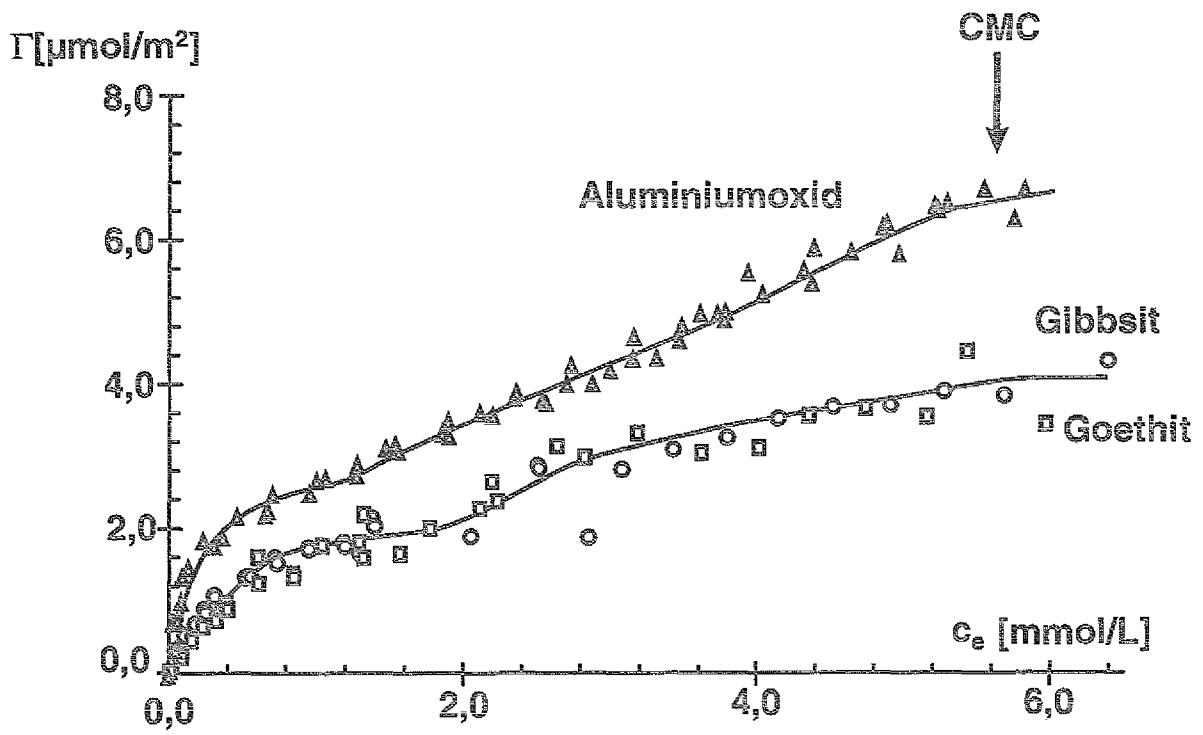


Abb. 5.20: *Adsorption von SDS an Gibbsit, Goethit und Aluminiumoxid (Start-pH 5,2; 0,01 M NaCl).*

Das erste Plateau der Isothermen entspricht einem Ladungsausgleich der Oberflächen [118, 119, 117]. Dies wird durch den Vergleich der im ersten Plateau adsorbierten Menge an Tensid Γ_1 mit der durch Säure-Base-Titration bestimmten Protonenladungsdichte σ_H der Oxidoberflächen bestätigt (Tab. 5.7).

Die Protonenladungsdichte liegt unterhalb der Γ_1-Werte. Dabei muß berücksichtigt werden, daß durch die Säure-Base-Titration nur die Nettoladung der Oberfläche bestimmt wird. Die Menge der positiven Bindungsstellen auf der Oxidoberfläche liegt immer ein wenig über der

so bestimmten Ladung. Auch bei pH 5,2 sind negativ geladene Gruppen auf der Oberfläche zu finden. Die Abweichung zwischen beiden Werten ist bei Gibbsit am größten, da sich dort die Protonenladungsdichte nur schlecht bestimmen läßt.

Tab. 5.7: *Γ_1 und Γ_2-Werte für die Adsorption von SDS an Goethit, Gibbsit und Aluminiumoxid, sowie der formale Platzbedarf der maximal adsorbierten Tensidmenge (Start-pH 5,2; 0,01 M NaCl).*

	σ_H pH 5,2 0,01M NaCl [eq/m²]	1.Plateau		2.Plateau	
		Γ_1 [mol/m²]	formaler Platzbedarf [m²]	Γ_2 [mol/m²]	formaler Platzbedarf [m²]
Gibbsit	$(0{,}6 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-6}$	$(1{,}6 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-6}$	0,48	$(3{,}8 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-6}$	1,14
Goethit	$(1{,}2 \pm 0{,}1) \cdot 10^{-6}$	$(1{,}6 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-6}$	0,48	$(3{,}8 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-6}$	1,14
Aluminium oxid	$(2{,}1 \pm 0{,}1) \cdot 10^{-6}$	$(2{,}6 \pm 0{,}3) \cdot 10^{-6}$	0,78	$(6{,}4 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-6}$	1,93

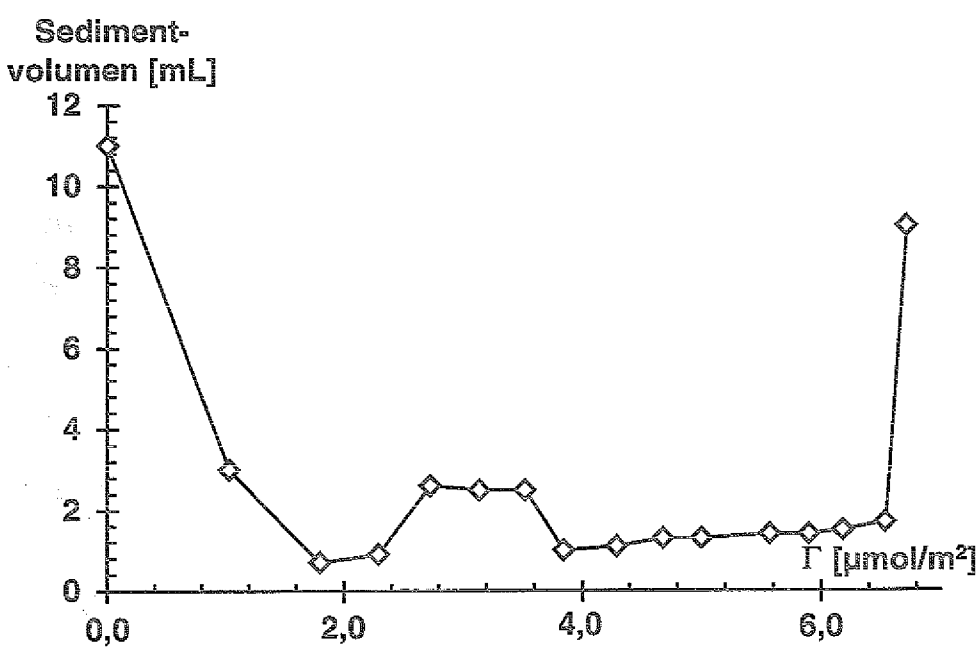


Abb. 5.21: *Sedimentvolumen von Aluminiumoxid in Abhängigkeit von der adsorbierten SDS-Menge*
(Start-pH 5,2; 0,01 M NaCl).

Ist die Ladung der Oxidoberfläche im ersten Plateau vollständig kompensiert, muß auch in diesem Bereich die Flokkulation am größten sein, weil die Alkylketten des Tensids als hydrophobe Brücken zwischen den kolloidalen Teilchen fungieren [119]. Die Partikel bilden dann schon in der Lösungsphase Agglomerate, in denen auch Lösungsmittel mit eingeschlossen ist, was zur Bildung lockerer Sedimente führt. Das Sedimentvolumen von Aluminiumoxid mit SDS belegt, zeigt genau im Bereich des ersten Plateaus von $2{,}5 \cdot 10^{-6}$ - $3{,}5 \cdot 10^{-6}$ mol/m^2 ein Maximum (Abb. 5.21).

Somit ist auch das Sedimentvolumen ein weiteres Indiz für den Ladungsausgleich auf der Oberfläche. Die Auswertung der Adsorptionsisothermen macht eine Bestimmung der positiven Oberflächenladung möglich, so daß man die Anzahl tatsächlich vorhandener, möglicher Bindungsstellen auf der Oberfläche abschätzen kann.

Der Platzbedarf einer Sulfatkopfgruppe des Tensids beträgt 0,50 nm^2 [60]. Zusammen mit diesem Wert und den adsorbierten Mengen im ersten und zweiten Plateau (Γ_1 und Γ_2) läßt sich rechnerisch ein formaler Platzbedarf ermitteln, den die adsorbierte Stoffmenge einnimmt (Tab. 5.7). Dabei wird von einer stehenden Anordnung der Tensidmoleküle auf der Oberfläche ausgegangen. Die Grenzflächenkonzentration ist die auf 1 m^2 Oxidoberfläche bezogene adsorbierte Menge. Aus einem Vergleich zwischen dem rechnerischen formalen Platzbedarf mit der Fläche von 1 m^2 lassen sich Aussagen über die Verteilung der SDS Moleküle auf der Oberfläche treffen.

Das erste Plateau entspricht einer Tensidmonoschicht auf der Oberfläche. Bei Gibbsit bzw. Goethit bei $\Gamma_1 = (1{,}6 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-6}$ mol/m^2 sind formal $(0{,}48 \pm 0{,}06)$ m^2/m^2 Oberfläche bedeckt. Bei der SDS Adsorption an Aluminiumoxid beträgt $\Gamma_1 = (2{,}6 \pm 0{,}3) \cdot 10^{-6}$ mol/m^2. Daraus ergibt sich rechnerisch für die bedeckte Oberfläche ein Wert von $(0{,}78 \pm 0{,}09)$ m^2/m$^2_{Oxid}$. Auf Gibbsit bzw. Goethit belegt das adsorbierte SDS die Hälfte der Oberfläche und auf Aluminiumoxid 80 %. Entsprechend der höheren Ladungsdichte bildet sich auf Aluminiumoxid eine dichtere Tensidmonoschicht aus.

Da die in der ersten Schicht adsorbierten Moleküle als Ankermoleküle für die Adsorption zusätzlicher Tensidmoleküle dienen, hat dies auch Auswirkungen auf die Struktur der Adsorbatschicht bei maximaler Belegung. Bei stark geladenen Oberflächen nimmt man eine Doppelschichtstruktur für die adsorbierten Tenside an [120]. Die im zweiten Plateau adsorbierte Tensidmenge beträgt für Aluminiumoxid $\Gamma_2 = (6{,}4 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-6}$ mol/m^2, was einem rechnerischen Platzbedarf von $(1{,}93 \pm 0{,}06)$ m^2/ m$^2_{Oxid}$ entspricht. Das heißt formal belegt SDS doppelt soviel Platz wie Aluminiumoxidoberfläche vorhanden ist. Das Tensid bildet eine

dichte Doppelschicht auf der Oberfläche. Dagegen ergeben die Rechnungen für das zweite Plateau auf Gibbsit und Goethit einen formalen Platzbedarf von (1,14 ± 0,06) m^2/ m^2_{Oxid}. Auch hier überschreitet die rechnerisch bestimmte Oberfläche die tatsächlich vorhandene Oxidoberfläche, was auf eine SDS-Doppelschicht hindeutet. Nur ist auf Gibbsit und Goethit die Doppelschicht längst nicht so dicht gepackt wie bei Aluminiumoxid.

Nach außen sind die mit SDS belegten Oberflächen negativ geladen, aber das Innere der Doppelschicht ist hydrophob, analog zu den Mizellen in Lösung. Welchen Einfluß diese Tatsache auf die Adsorption von organischen Umweltchemikalien hat, wird in Abschnitt 5.3.2 untersucht.

5.2.7 Verdrängungsenthalpien der Polyelektrolytadsorption

Die Titrationskalorimetrie bietet die Möglichkeit, die bei der Adsorption der Polyelektrolyte an die Oxidoberflächen auftretenden Wärmeeffekte zu messen. Dadurch können Aussagen über die Art der Bindung und damit den Adsorptionsmechanismus getroffen werden. Die gemessene Wärme ist direkt mit der Reaktionsenthalpie ΔH_r verknüpft, die sich additiv aus der Verdrängungsenthalpie ΔH_{dpl} und der Verdünnungsenthalpie ΔH_{dil} zusammensetzt (siehe Abschnitt 3.5):

$$\Delta H_r = \Delta H_{dpl} + \Delta H_{dil} \quad . \qquad (3.17)$$

Getrennt durchgeführte Verdünnungsexperimente ohne Adsorbens zeigen bei allen untersuchten Polyelektrolyten keinen Wärmeeffekt. Damit fällt der Term ΔH_{dil} in Gleichung 3.17 weg. Bei der Polymeradsorption tritt eine generelle meßtechnische Schwierigkeit auf. Wie unter 5.2.1 dargelegt, kommt es durch die Polyelektrolytadsorption zur Flokkulation, dadurch wird auch die Viskosität der Suspension verändert. Während der kalorimetrischen Messung wird die Oxidsuspension in der Meßzelle ständig gerührt. Nimmt die Viskosität zu oder ab, verändert sich auch die durch die Rührung eingetragene Energie. Diese wird aber in der Auswertung als konstant angenommen [121, 122]. Ebenso wird durch die Flokkulation die Durchmischung in der Meßzelle erschwert [122]. Aufgrund dieser meßtechnischen Probleme liegt der Meßfehler bei der Bestimmung der Enthalpie bei ± 10% [122].

Bei Kenntnis des Reaktionsumsatzes kann die Verdrängungsenthalpie ΔH_{dpl} (Gl. 3.17) in die molare Größe ΔH_{dpl}^m umgerechnet werden. Sie erst ermöglicht Aussagen über den Charakter

der Bindung des Sorptivs an den Feststoff. Bei der Polyelektrolytadsorption ist die Berechnung der molaren Verdrängungsenthalpie schwierig, da die Anzahl der Bindungsstellen zwischen Polyelektrolyt und Oxid nur abgeschätzt werden kann. Nicht jedes Segment ist auch an die Oberfläche gebunden. Aber mit Hilfe der Ergebnisse der verschiedenen anderen Methoden, die in dieser Arbeit vorgestellt werden, ist es möglich, die Größenordnung des an der Oberfläche gebundenen Anteils abzuschätzen. Die Kalorimetrie liefert dann Erkenntnisse über die Bindung der Polyelektrolyte an den Oxidoberflächen, die mit keiner anderen Methode gewonnen werden können.

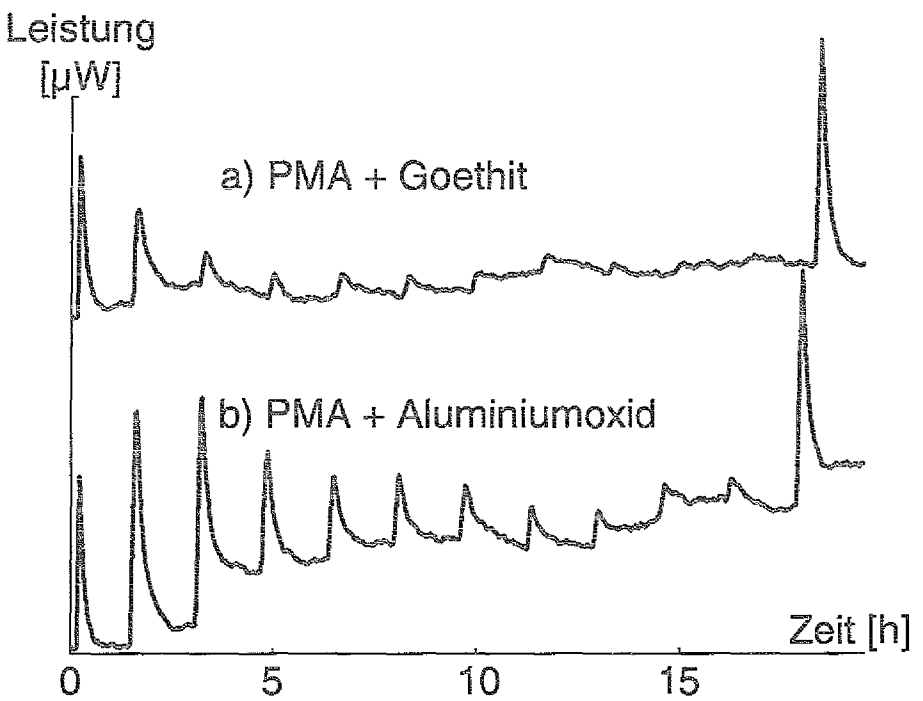


Abb. 5.22: *Exemplarische Thermogramme: a) PMA und Goethit; b) PMA und Aluminiumoxid.*

Um die Auswertung und die experimentellen Schwierigkeiten bei der kalorimetrischen Untersuchung der Polyelektrolytadsorption zu verdeutlichen, sind in Abbildung 5.22 exemplarisch zwei Thermogramme folgender Systeme dargestellt:

a) PMA und Goethit,

b) PMA und Aluminiumoxid.

Es ist die Leistung des Wärmeflusses gegen die Zeit aufgetragen. Das erste und das letzte Signal dienen jeweils zur Kalibration. Aus der Integration der einzelnen Signale erhält man die bei dem jeweiligen Titrationsschritt umgesetzte Wärmemenge, aus der die Reaktionsenthalpie berechnet wird (Gl. 3.17). In beiden Thermogrammen verschiebt sich die Basislinie nach den ersten ein bis zwei Zugaben. Dies zeigt experimentell die durch die Polyelektrolyt-

zugabe induzierte Veränderung der Viskosität an. Es wird außerdem deutlich, daß die Signale bei Aluminiumoxid sehr viel größer sind, als bei der Adsorption an Goethit. In Abbildung 5.22 a lassen sich nur die ersten drei Signale gut integrieren. Die anderen heben sich nur wenig vom Rauschen der Basislinie ab. Dies läßt sich auf die geringeren Mengen zurückführen, die an Goethit adsorbieren. An Gibbsit adsorbieren noch kleinere Polyelektroytmengen, so daß sich die Signale überhaupt nicht mehr vom Rauschen abheben. Aus diesem Grund wurden keine kalorimetrischen Experimente mit Gibbsit als Adsorbens durchgeführt.

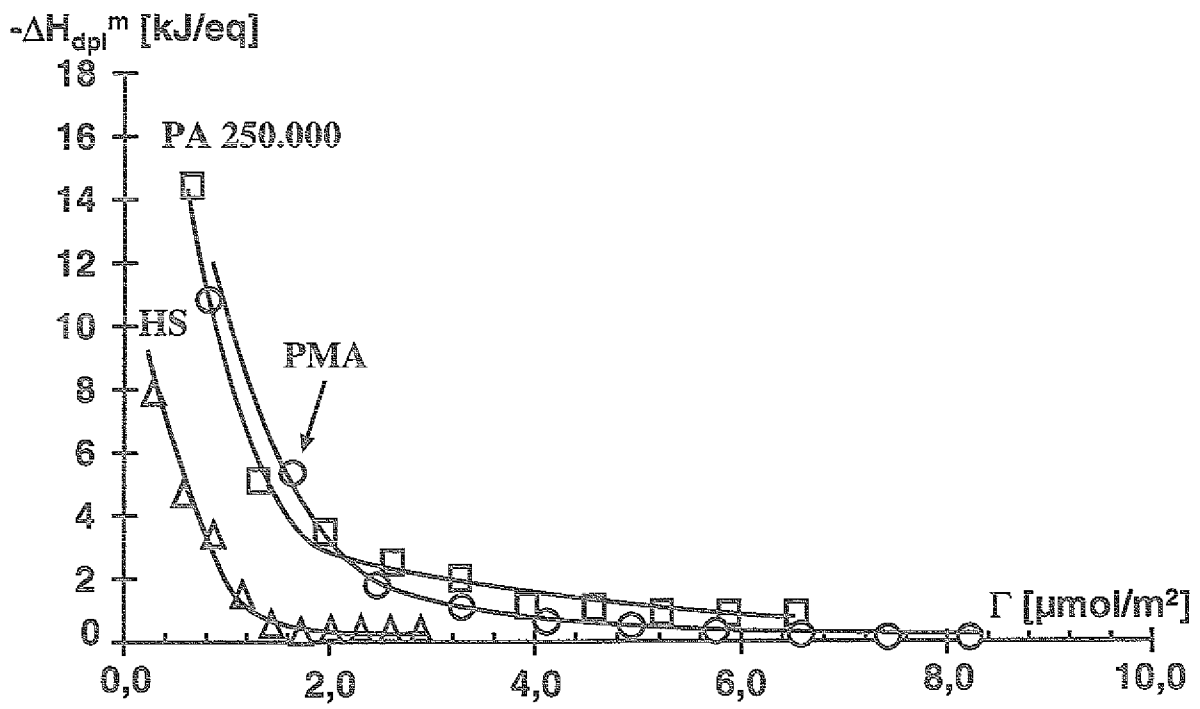


Abb. 5.23: *Negative molare differentielle Verdrängungsenthalpie als Funktion der adsorbierten Polyelektrolytmenge: Aluminiumoxid und PA, PMA und HS (Start-pH 5,2; 0,01 M NaCl).*

In Abbildung 5.23 ist die negative molare differentielle Verdrängungsenthalpie als Funktion der adsorbierten Menge aufgetragen, jeweils für die Adsorption der Polyelektrolyte an Al_2O_3. Um die molaren Größen zu berechnen, wurde die Anzahl der deprotonierbaren Gruppen verwendet, die als mögliche Bindungspartner mit der Oberfläche in Frage kommen. Bei den synthetischen Polycarbonsäuren PA und PMA entspricht die Anzahl der Carboxylgruppen genau der Anzahl Monomereinheiten. Bei der Huminsäure wird der in Abschnitt 5.2.1 für Phenol- und Carboxylgruppen bestimmte Wert verwendet. Für alle Systeme nimmt die Verdrängungsenthalpie betragsmäßig ab, bis bei einer Belegung von 30 - 40 % ein konstanter Wert nahe Null erreicht ist. Die Adsorption der Polyelektrolyte ist eine exotherme Reaktion.

Der gefundene Verlauf der Enthalpieisotherme läßt sich folgendermaßen erklären: Für den Abfall der Kurve sind vor allen Dingen auf zwei Effekte verantwortlich: Erstens die Inhomogenität der Oberfläche und zweitens die Abstoßung zwischen den Polyelektrolytsegmenten. Die Oxidoberfläche besteht nicht aus energetisch homogenen Gruppen an der Oberfläche, wie schon in Abschnitt 3.2 gezeigt wurde. Das heißt, es werden zuerst die energetisch günstigsten Plätze besetzt, so daß die bestimmte molare Verdrängungsenthalpie bei geringer Belegung am größten ist. Mit zunehmender Adsorption ist auch die abstoßende Wechselwirkung der gleichnamig geladenen Polyelektrolytsegmente zu berücksichtigen. Die Abstoßung muß für eine weitere Adsorption von Polysäuren überwunden werden. Dies führt zu einem der exothermen Bindungsenthalpie entgegengesetzten Energieeffekt, der auch in die Verdrängungsenthalpie eingeht.

Die molare Verdrängungsenthalpie erreicht bei 30 - 40 % der maximalen Belegung einen konstanten Wert. Dieses Verhalten ist ein Indiz für die Konformationsänderung der adsorbierten Polyelektrolyte während der Adsorption, wie dies auch die Ergebnisse der elektrokinetischen Messungen gezeigt haben (Abschnitt 5.2.3). Bei geringen Belegungen adsorbieren die Polysäuren flach auf der Oberfläche. Der Anteil der Polyelektrolytsegmente, die als Züge an die Oxidoberfläche gebunden sind, ist relativ hoch. Dementsprechend ist auch der Anteil der Bindungsenthalpie an der Verdrängungsenthalpie groß. Mit zunehmender Adsorption ändert sich die Konformation der Polysäuren an der Oberfläche. Es werden auch Schlaufen und freie Enden ausgebildet, dabei bleibt die Zahl der Bindungstellen aber fast konstant. Wenn neue Moleküle adsorbiert werden, müssen bestehende Züge desorbiert und gleichzeitig neue Bindungen gebildet werden. Dann trägt hauptsächlich die Reaktionsenthalpie der Konformationsänderung zur Verdrängungsenthalpie bei. Die Reaktionsenthalpie der Konformationsänderung ist betragsmäßig kleiner als die Bindungsenthalpie und fast konstant. Das heißt, oberhalb der Belegung von 30 - 40 % verändert sich die Konformation der adsorbierten Polysäuren auf der Oberfläche von einer flachen Adsorption zur Bildung von Schlaufen und freien Enden.

Obwohl die gemessenen Verdrängungsenthalpien im Bereich der Physisorption liegen und man erst oberhalb von 80 kJ/mol von Chemisorption ausgeht [123], sprechen trotzdem viele Gründe für die chemische Bindung der Polyelektrolyte an der Oberfläche. Die Verdrängungsenthalpie der Adsorption der Polyelektrolyte PA, PMA und HS an Aluminiumoxid liegt um ein Vielfaches über dem Wert, der für Neutralpolymere an vergleichbaren Oberflächen bestimmt wurde [124, 125]. Diese Polymere werden nachweislich nur über van-der-Waals-

Wechselwirkungen an der Oberfläche gebunden. Außerdem werden zur Berechnung der molaren Enthalpie alle deprotonierbaren Gruppen der Polyelektrolyte verwendet. Dabei sind die Polyelektrolyte nur zu einem Teil deprotoniert, so daß nur ein gewisser Anteil der Gruppen mit der Oberfläche eine Bindung eingeht, auch wenn diese flach adsorbieren. Die Adsorptionsuntersuchungen von SDS an Aluminiumoxid bestätigen diese Annahme. Wie schon dargelegt, stimmt das erste Plateau der SDS-Adsorptionsisotherme mit der Anzahl der positiven Adsorptionsplätze auf der Aluminiumoxidoberfläche überein. Bei der Adsorption von SDS an Aluminiumoxid liegt das erste Plateau bei $2{,}6 \cdot 10^{-6}$ mol/m^2. Das heißt auf der Oberfläche gibt es $2{,}6 \cdot 10^{-6}$ mol/m^2 mögliche Adsorptionsplätze. Die maximal adsorbierte Menge der verschiedenen Polyelektrolyte ist größer als dieser Wert. Bei Polyacrylsäure und Polymethacrylsäure ist selbst die im Kickpunkt der Enthalpiekurve adsorbierte Menge größer als die Anzahl möglicher Adsorptionsstellen. Daraus ergibt sich, daß nicht jede Carboxylgruppe der Polysäuren an die Oberfläche gebunden sein kann, auch wenn diese flach adsorbieren. Zur Berechnung der molaren Verdrängungsenthalpie wurden aber alle deprotonierbaren Gruppen zu Grunde gelegt und nicht nur der Anteil gebundener Gruppen, der sich nicht berechnen läßt. Damit liegt die molare Verdrängungsenthalpie in Wirklichkeit höher als die in Abbildung 5.23 aufgetragenen Werte.
Die Enthalpieisotherme für die Adsorption von Huminsäure liegt unterhalb der Kurve für die synthetischen Polysäuren PA und PMA aufgrund der geringen Anzahl deprotonierbarer Gruppen der Huminsäure. Ansonsten ist der Verlauf der Enthalpieisothermen gleich und auch die gemessenen Enthalpien liegen im gleichen Bereich. Also binden die synthetischen Polyelektrolyte und die Huminsäure über den gleichen Mechanismus an die Aluminiumoxidoberfläche. Die entscheidende Rolle der Carboxylgruppen für die Bindung an die Oberfläche wird noch einmal unterstrichen.

In Abbildung 5.24 sind die Enthalpieisothermen für die Adsorption von PA und PMA an Goethit und Aluminiumoxid aufgetragen. Die Unterschiede zwischen beiden Oxiden sind nur klein. Die jeweiligen Kurven für Goethit liegen geringfügig unterhalb der Enthalpieisothermen für Aluminiumoxid, wofür die unterschiedliche Ladungsdichte der Oxide verantwortlich ist. PMA und PA 250.000 werden an beiden Oxiden über den gleichen Mechanismus gebunden. Beide Oxide besitzen eine heterogene Oberflächenstruktur. Die zuerst besetzten Plätze sind bei beiden Oxiden die energetisch günstigsten, die auf der Oberfläche weit auseinander liegen.

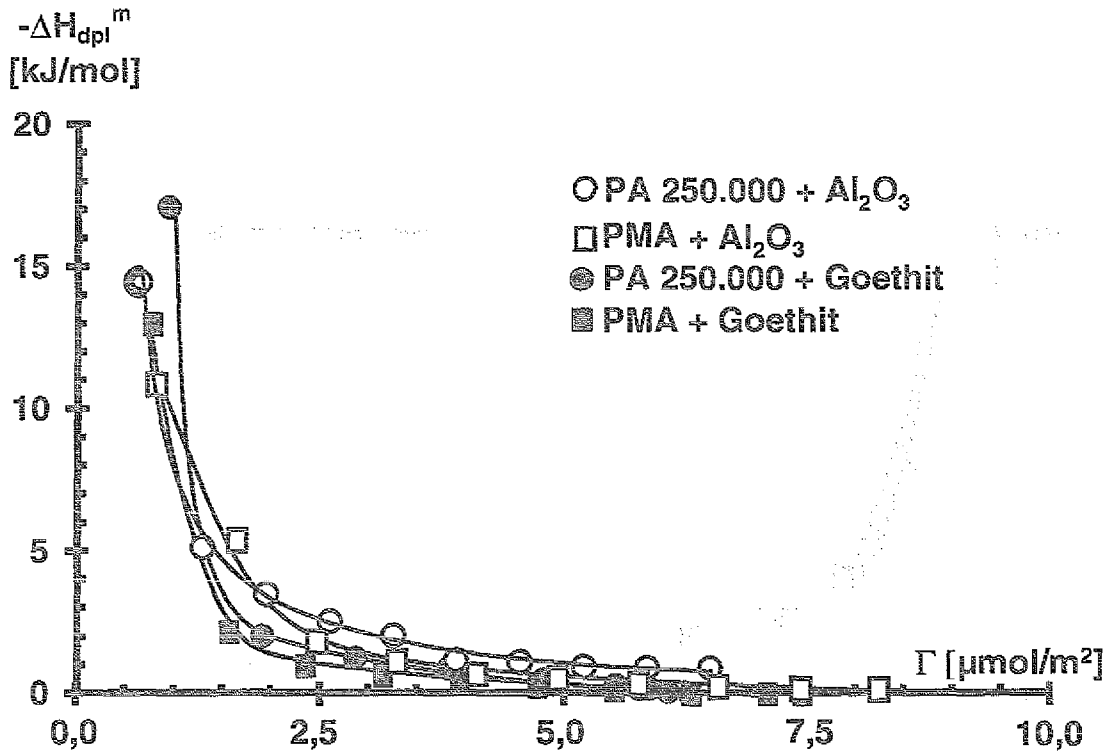
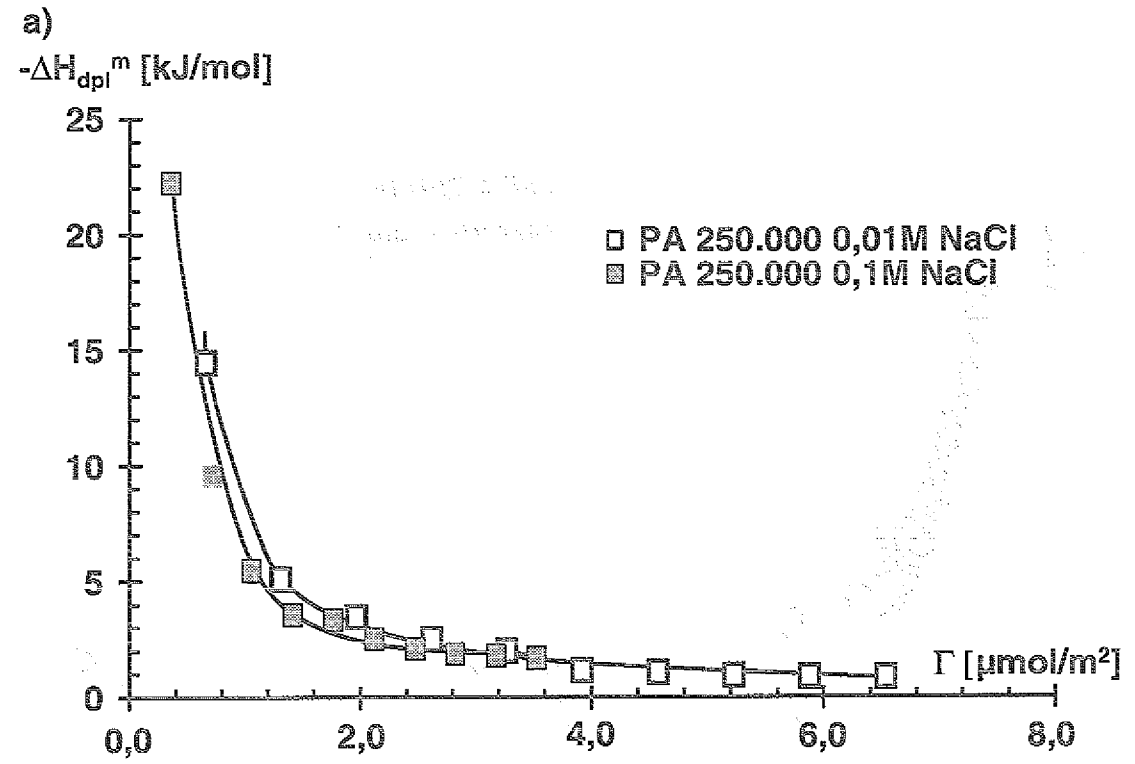


Abb. 5.24: *Vergleich der negativen molaren differentiellen Verdrängungsenthalpie für die Adsorption von PMA bzw. PA an Goethit und Aluminiumoxid (Start-pH 5,2; 0,01 M NaCl).*

Wie in Abbildung 5.25 deutlich wird, hat die Erhöhung der Ionenstärke von 0,01 M auf 0,1 M NaCl oder der Wechsel von Na^+ zu Ca^{2+} als zugesetztes Kation keinen Einfluß auf den prinzipiellen Verlauf der Enthalpiekurve. Allerdings liegt die Isotherme für 0,0033 M $CaCl_2$ oberhalb der Isothermen für 0,01 M NaCl (Abb. 5.25 b). Eine Erhöhung der Salzkonzentration oder der Zusatz von zweiwertigen Kationen erhöht die maximal adsorbierte Menge, da sie die abstoßenden Wechselwirkungen zwischen den negativen Ladungen der Polyelektrolyte reduzieren. In der Adsorbatschicht nimmt der Anteil von Schlaufen und freien Enden zu. Aus den elektrokinetischen Messungen wird deutlich, daß sich mit der Ionenstärke und dem zugesetzten Metallkation die im Ladungsnullpunkt adsorbierte Menge nicht verändert (Abb. 5.13 und 5.18). Es adsorbiert eine gleichbleibende Polyelektrolytmenge flach auf der Oberfläche. Die Anzahl der Züge nimmt zu, wie auch die Ladungsdichte der Polyelektrolyte und die Protonenladungsdichte der Oxidoberfläche mit der Ionenstärke ansteigt. Aus diesem Grund ist die Kurve für 0,0033 M $CaCl_2$ auch zu höheren Enthalpien verschoben.



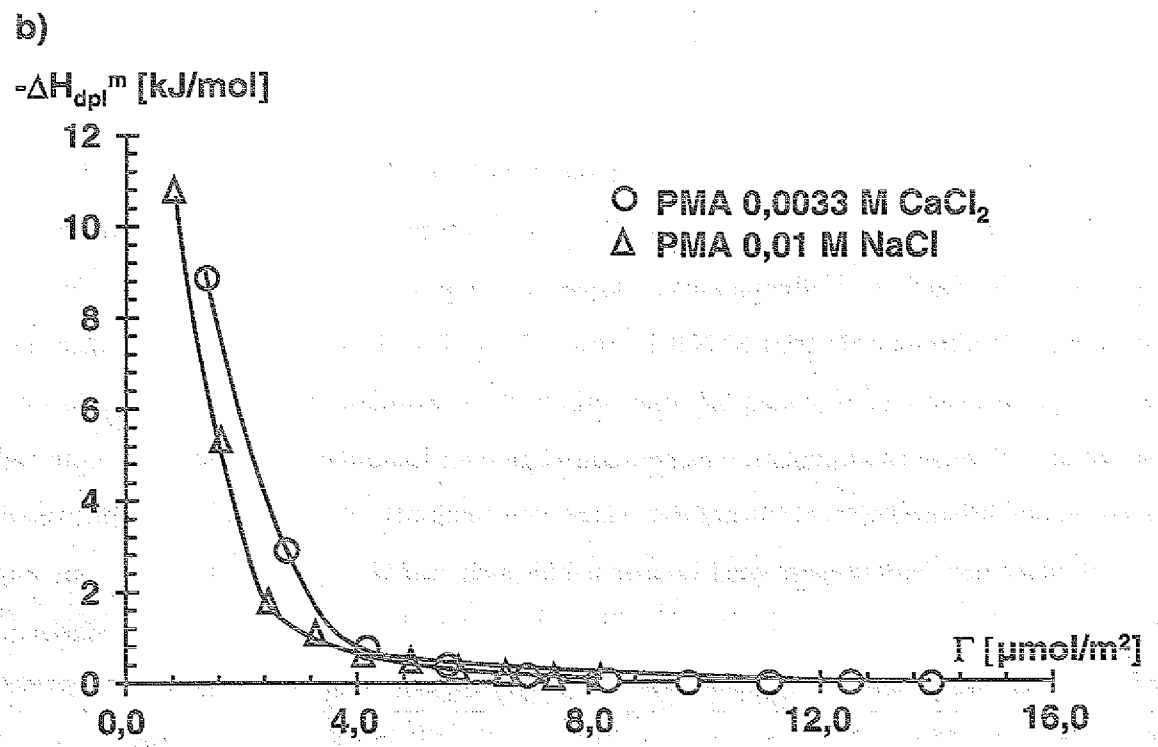


Abb. 5.25: *a) Einfluß der Ionenstärke auf die molare Verdrängungsenthalpie: PA 250.000 und Aluminiumoxid (Start-pH 5,2).*
b) Einfluß von Ca^{2+} auf die molare Verdrängungsenthalpie: PMA und Aluminiumoxid (Start-pH 5,2).

Die bisherigen Ergebnisse zeigen, daß die Polyelektrolyte PA, PMA und HS spezifisch an die Oxidoberflächen gebunden werden. Dabei adsorbieren die Polyelektrolyte bei geringen Bele-

gungen flach auf der Oberfläche, während höhere Mengen auch Schlaufen und freie Enden ausbilden. Zwischen den verschiedenen Oxidoberflächen gibt es keine Unterschiede bei der molaren Verdrängungsenthalpie. Ebenso haben auch die Ionenstärke oder zugesetzten Calciumionen keinen Einfluß auf die Enthalpie.

5.2.8 Spektroskopische Untersuchungen zum Bindungsmechanismus der Polyelektrolyt/Oxid-Komplexe: Vergleich von Experiment und ab initio Rechnungen

5.2.8.1 FT-IR Spektren

Werden die Polyelektrolytmoleküle chemisch an die Oxidoberfläche gebunden, verändert sich dadurch die Bindungsstruktur im Molekül. Dies wird sehr gut durch Bandenverschiebungen in IR-Spektren sichtbar. Für die Untersuchung von Oberflächen ist besonders die Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy, DRIFT, geeignet, weil eine zusätzliche Probenvorbereitung wie die Herstellung von KBr-Preßlingen oder Nujol-Aufschlämmungen nicht notwendig ist. In diesem Abschnitt werden DRIFT-Spektren der gebundenen Polyelektrolyte mit Spektren der Natriumsalze und der sauren Form verglichen. Aus den Bandenverschiebungen charakteristischer Schwingungen lassen sich dann Rückschlüsse auf den Bindungsmechanismus ziehen.

Geht man von einem Ligandenaustauschmechanismus für die Bindung von Polysäuren an Oxidoberflächen aus, kann man für die Carboxylgruppen der Säuren drei verschiedene Bindungsformen unterscheiden. Diese drei Arten sind in Abbildung 5.26 schematisch dargestellt.

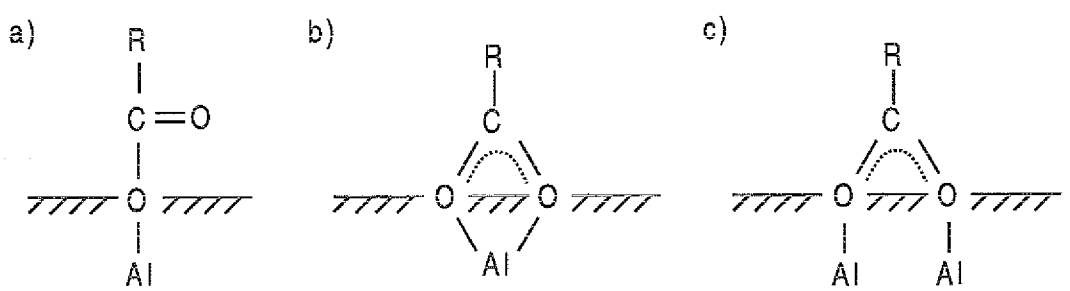


Abb. 5.26: *Mögliche inner sphere Komplexe von Carboxylatgruppen an der Aluminiumoxidoberfläche: a) einzähniger einkerniger Komplex, b) zweizähniger einkerniger Komplex und c) zweizähniger zweikerniger Brückenkomplex.*

Die Carboxylgruppe kann als einzähniger einkerniger Komplex mit einem Sauerstoffatom an einem Aluminiumatom gebunden sein (Abb. 5.26 a). Eine weitere denkbare Möglichkeit ist die Bindung von zwei Sauerstoffatomen an ein Aluminiumatom, wodurch ein zweizähniger

einkerniger Komplex entsteht (Abb. 5.26 b). Außerdem können zwei Sauerstoffatome der Carboxylgruppe auch an zwei benachbarte Aluminiumatome in einem zweizähnigen zweikernigen Brückenkomplex gebunden werden (Abb. 5.26 c). Die verschiedenen Komplexe unterscheiden sich in Symmetrie, Bindungslänge und Bindungswinkel voneinander. Diese Parameter wiederum beeinflussen die Frequenz des Schwingungsgrundzustandes.

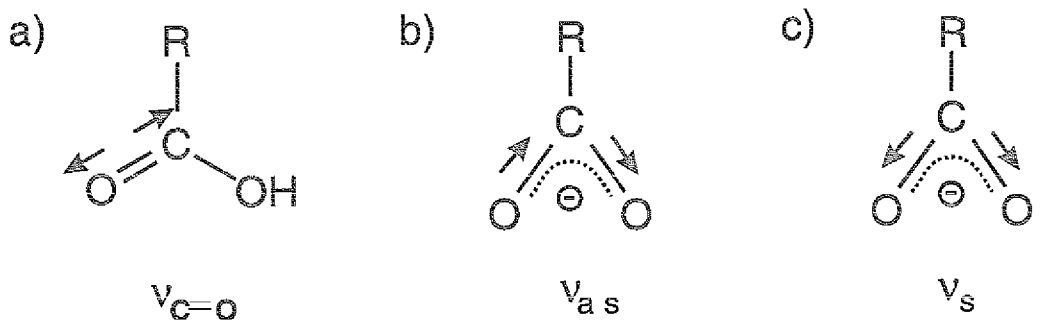


Abb. 5.27: *Valenzschwingungen von Carbonsäuren und Carboxylatanionen: a) Carboxylschwingung, b) asymmetrische Valenzschwingung der Carboxylatanionen und c) symmetrische Valenzschwingung von Carboxylatanionen.*

Abbildung 5.27 zeigt die wichtigsten Schwingungen für Carbonsäuren und Carboxylatanionen. Die (C=O)-Valenzschwingung (Abb. 5.27 a) von Carbonsäuren liegt in Lösung im Bereich von 1725 - 1700 cm^{-1} [126]. Die asymmetrische Valenzschwingung ν_{as} von Carboxylatanionen (Abb. 5.27 b) liegt im Bereich von 1610 - 1550 cm^{-1} und die symmetrische Valenzschwingung ν_s (Abb. 5.27 c) absorbiert im Bereich von 1420 - 1300 cm^{-1} [126]. Zur Aufklärung, welcher Komplex sich an der Oberfläche bildet, wird die Differenz aus ν_{as} und ν_s herangezogen:

$$\Delta\nu = \nu_{as} - \nu_s \,. \qquad (5.1)$$

Aus Untersuchungen an Einkristallen von Metallcarboxylaten sind Kriterien entwickelt worden, die es ermöglichen, aus der Veränderung von $\Delta\nu$ Rückschlüsse auf die Struktur zu ziehen. Dazu wird der Wert von $\Delta\nu$ des gelösten Ions mit dem des Oberflächenkomplexes verglichen [127].

Es werden drei Fälle unterschieden:

1. $\Delta\nu_{(Komplex)} > \Delta\nu_{(Lösung)}$,
2. $\Delta\nu_{(Komplex)} < \Delta\nu_{(Lösung)}$ und
3. $\Delta\nu_{(Komplex)} \approx \Delta\nu_{(Lösung)}$.

Ist $\Delta\nu_{(Komplex)}$ größer als $\Delta\nu_{(Lösung)}$ wird der in Abbildung 5.26 a gezeigte Komplex gebildet. Der zweite Fall, $\Delta\nu_{(Komplex)} < \Delta\nu_{(Lösung)}$, zeigt einen zweizähnigen einkernigen Komplex an (Abb. 5.26 b). Bleibt $\Delta\nu$ gleich, wird der Brückenkomplex ausgebildet (Abb. 5.26 c).

In Abbildung 5.28 werden die verschiedenen DRIFT-Spektren von PA 250.000 gezeigt:

a) reine Polyacrylsäure,

b) Na-Polyacrylat und

c) adsorbierte Polyacrylsäure.

Die Zuordnung der Schwingungsbanden für die einzelnen Spektren ist in Tabelle 5.8 aufgelistet. Im Spektrum der reinen PA 250.000 (H-Form) liegt bei 1729 cm^{-1} die Bande für die Carboxylschwingung, wie auch in der Abbildung gezeigt wird. Die Banden bei 1454 cm^{-1} bzw. 1416 cm^{-1} können (C-H)-Deformationsschwingungen der Kette zugeordnet werden. Im Spektrum des Na-Polyacrylats ist die Carboxylschwingung bei 1729 cm^{-1} verschwunden, dafür treten bei 1622 cm^{-1} und 1353 cm^{-1} zwei neue Banden auf (Abb. 5.28 b), die asymmetrische und die symmetrische Schwingung der Carboxylatgruppe.

Tab. 5.8: Zuordnung der Wellenzahlen von PA 250.000 in DRIFT-Spektren

Zuordnung	H-Form [cm^{-1}]		Na-Form [cm^{-1}]		adsorbierte PA [cm^{-1}]	
ν (C=O)	1729	s,b			1719	s
ν_{as} (COO^-)			1622	s,b	1567	s,b
δ (C-H)	1454	m	1467	m	1459	m
	1416	m	1427	m	1410	m
ν_s (COO^-)			1353	m,b	1324	m,b
$\Delta\nu = \nu_{as} - \nu_s$			269		243	

s = stark, m = mittel, b = breit.

Bei dem in Abbildung 5.28 c dargestellten Spektrum der adsorbierten Polyacrylsäure, treten zwei intensive Banden bei 1719 cm^{-1} und 1567 cm^{-1} und eine mittlere intensive Bande bei 1324 cm^{-1} auf. Sie gehören zur Carboxylschwingung, sowie zur asymmetrischen und symmetrischen Schwingung des Carboxylatanions (Tab. 5.8). In allen drei Spektren sind die Banden der Säuregruppe bzw. des Carboxylatanions sehr breit. Anders als bei Monomeren unterscheiden sich für die Polyelektrolyte die chemischen Umgebungen einer jeden

Carboxylgruppe voneinander. Deshalb setzen sich die Banden aus einer Überlagerung einzelner geringfügig unterschiedlicher Banden zusammen [128].

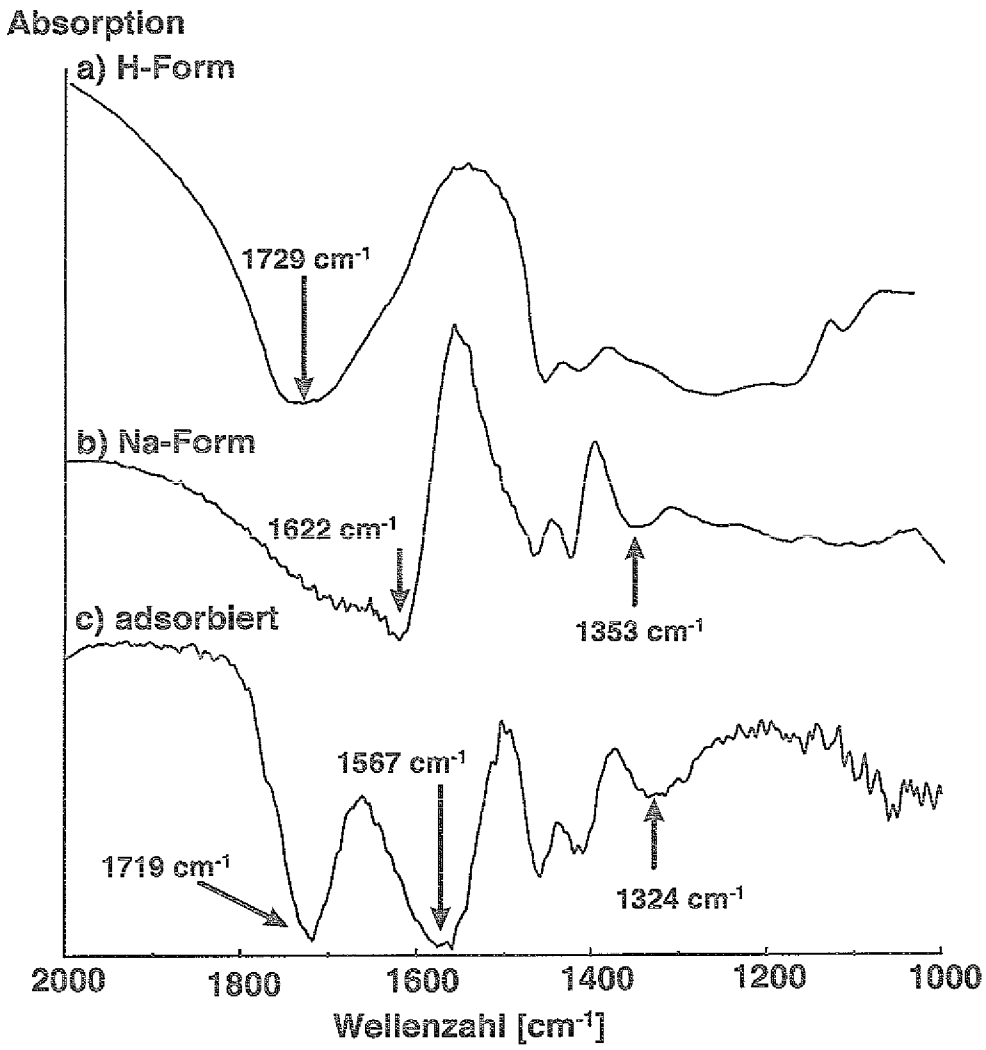


Abb. 5.28: *IR-Spektren von PA 250.000: a) reine Polyacrylsäure (H-Form), b) Na-Polyacrylat (Na-Form) und c) an Aluminiumoxid adsorbierte Polyacrylsäure (Start-pH 5,2; 0,01 M NaCl).*

Die Absorptionsbanden, ν_{as} und ν_s von COO^-, der gebundenen Polysäuren sind im Vergleich zum Natriumpolyacrylat zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Diese Verschiebung rührt von einer kovalenten chemischen Bindung der Polyacrylsäure an Aluminiumoxid her. Es wird ein inner sphere-Komplex gebildet, wie in Abbildung 5.26 schematisch dargestellt. Wie der Komplex genau aussieht, kann anhand des $\Delta\nu$-Kriteriums entschieden werden. Für Na-Polyacrylat hat $\Delta\nu$ einen Wert von 269 cm^{-1} und für die gebundene Form einen Wert von 243 cm^{-1}, das heißt $\Delta\nu$ nimmt geringfügig ab. Die Schwingungsbanden sind sehr breit, so daß $\Delta\nu$ mit einem relativ großen Fehler behaftet ist. Deshalb kann die Existenz eines bestimmten Komplexes nicht eindeutig nachgewiesen werden. Das $\Delta\nu$ nicht ansteigt, weist eher auf die

Bildung eines zweizähnigen Komplexes (Abb. 5.26 b, c) und nicht auf die eines einzähnigen Komplexes (Abb. 5.26 a) hin. Eine Unterscheidung zwischen dem einkernigen Komplex und dem Brückenkomplex (Abb. 5.26 c) ist jedoch aufgrund des $\Delta\nu$-Kriteriums alleine schwierig. Trotzdem deutet das Verhalten von $\Delta\nu$ in Verbindung mit Überlegungen zur Struktur der Oberflächenhydroxylgruppen und Ergebnissen aus der Literatur auf den Brückenkomplex hin. Einzelne Punkte werden im folgenden ausführlich diskutiert.

$\Delta\nu$ verändert sich kaum, was einen Brückenkomplex wahrscheinlicher macht. Zumindest ist $\Delta\nu = 243\ cm^{-1}$ zu groß für einen einkernigen Komplex [129]. In Lösung bildet Polyacrylsäure mit verschiedenen mehrwertigen Kationen einkernige zweizähnige Komplexe. In diesen Fällen gilt $80\ cm^{-1} \leq \Delta\nu \leq 100\ cm^{-1}$ [130].

Auf der Oberfläche von δ-Al_2O_3 sind einfach und zweifach koordinierte Hydroxylgruppen zu finden (siehe Abschnitt 3.2 und Abb. 3.9). Die Carboxylgruppen bzw. Carboxylatanionen können nur mit zweifach koordinierten Hydroxylgruppen einkernige Komplexe bilden. Diese wiederum sind im Bereich $5 < pH < 10$ nicht protoniert und damit nicht sehr reaktiv. Es ist also unwahrscheinlich, daß die Carboxylatanionen mit den zweifach koordinierten Hydroxylgruppen reagieren. Die positiven Zentren auf der Aluminiumoxidoberfläche sind protonierte einfach koordinierte Hydroxylgruppen. Bei der Reaktion dieser Hydroxylgruppen mit Carboxylatanionen entstehen Brückenkomplexe. Damit liefern auch die strukturchemischen Betrachtungen einen weiteren Hinweis auf die Bildung des zweizähnigen Brückenkomplexes. Dies wird zusätzlich noch durch die Ergebnisse aus der Literatur für Benzoesäure und Salicylsäure unterstützt [129, 131]. Salicylsäure adsorbiert an Aluminiumoxid als Brückenkomplex, wenn auf der Oberfläche viele positiv geladene $Al(OH_2)^+$-Gruppen vorhanden sind [131]. Das verwendete Aluminiumoxid C hat bei pH 5,2 eine hohe Ladungsdichte. Neben dem $\Delta\nu$-Kriterium wird das Ergebnis der Bildung eines zweizähnigen zweikernigen Komplexes auf der Oberfläche auch durch strukturchemische Überlegungen und Literaturvergleiche unterstrichen.

Im Spektrum der gebundenen Polyacrylsäure (Abb. 5.28 c) tritt auch die Bande für die undissoziierte Säuregruppe auf, $\nu(C{=}O) = 1719\ cm^{-1}$. Das heißt ein Teil der Carboxylgruppen liegt ungeladen vor und ist überwiegend nicht an die Oberfläche gebunden. Die Bande ist gegenüber der reinen Polyacrylsäure um $10\ cm^{-1}$ verschoben und deutet damit auf den Einfluß der Aluminiumoxidoberfläche hin. Die geringe Frequenzverschiebung zeigt jedoch, daß die undissoziierten Carboxylgruppen an der Oberfläche in einer zur freien Säure vergleichbaren Umgebung vorliegen und nicht an die Oberfläche gebunden sind. Dies steht im Einklang mit

dem Polymeradsorptionsmodell in Abbildung 3.12, bei dem die Schlaufen und freien Enden in einer ähnlichen Konformation wie der gelöste Polyelektrolyt vorliegen und nur wenig von der Oberfläche beeinflußt werden.

Die entsprechenden DRIFT-Spektren für Polymethacrylsäure sind in Abbildung 5.29 a) - c) dargestellt und die Zuordnung der Banden ist in Tabelle 5.9 aufgelistet. Es werden für PMA die gleichen Effekte gemessen, wie für die Polyacrylsäure. Die Banden der asymmetrischen und der symmetrischen Carboxylatschwingungen verschieben sich zu kleineren Wellenzahlen im Vergleich von Na-PMA zu adsorbierter PMA. Der Wert für $\Delta\nu$ verringert sich um 17 cm^{-1}. Das heißt, auch die Polymethacrylsäure wird als Brückenkomplex (Abb. 5.26 c) an die Aluminiumoxidoberfläche gebunden. Der Adsorptionsmechanismus ist also bei beiden Polyelektrolyten gleich.

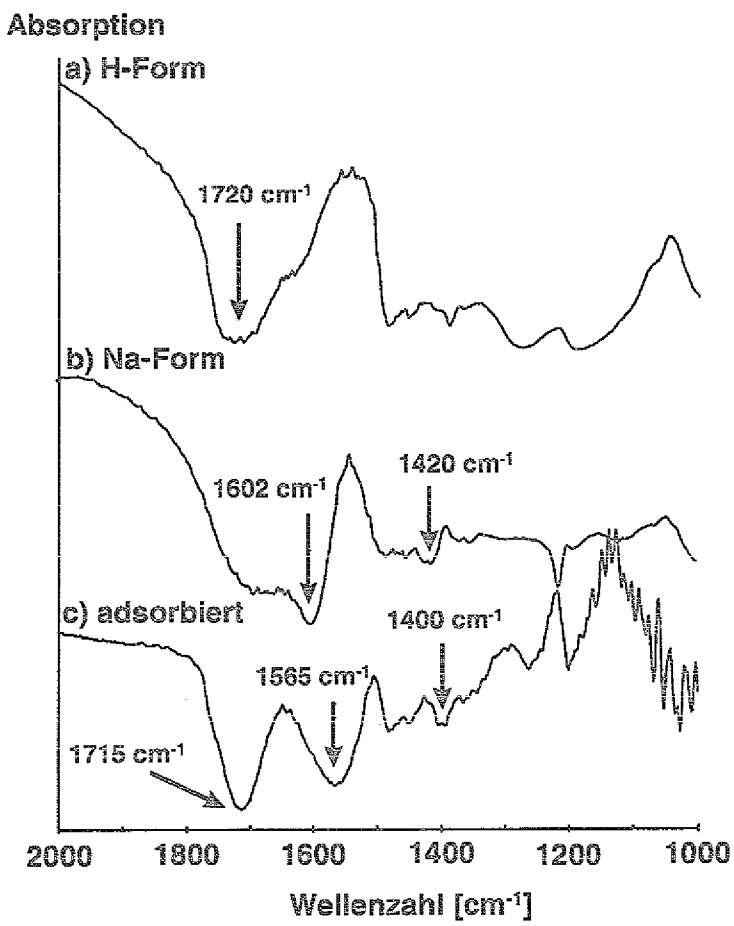


Abb. 5.29: *DRIFT-Spektren von PMA: a) reine Polymethacrylsäure (H-Form), b Na-Polymethacrylat (Na-Form) und c) adsorbierte Polymethacrylsäure an Aluminiumoxid (Start-pH 5,2; 0,1 M NaCl).*

Tab. 5.9: *Zuordnung der Wellenzahlen von PMA in DRIFT-Spektren*

Zuordnung	H-Form [cm^{-1}]		Na-Form [cm^{-1}]		adsorbierte PMA [cm^{-1}]	
ν (C=O)	1720	s,b			1715	s
ν_{as} (COO^-)			1602	s,b	1565	s,b
δ (C-H)	1484	m	1484	w	1482	m
	1455	m	1455	w	1452	w
ν_s (COO^-)			1420	m	1400	m
$\Delta\nu = \nu_{as} - \nu_s$			182		165	

s = stark, m = mittel, b = breit, w = wenig intensiv.

Wie aus den IR-Spektren der adsorbierten Polyelektrolyte (Abb. 5.28 c und 5.29 c) deutlich wird, liegen dissoziierte und nicht dissoziierte Carboxylgruppen nebeneinander vor, wie das schon weiter oben für die Polyacrylsäure diskutiert worden ist. Die Bande im Bereich von 1750 - 1700 cm^{-1} gehört zu den undissoziierten Säuregruppen (Tab. 5.8 und 5.9), die hauptsächlich im Bereich der Schlaufen und freien Enden auftreten. Dagegen kann man die Bande bei 1560 cm^{-1} den an der Oberfläche gebundenen Carboxylatgruppen zuordnen. In Abbildung 5.30 sind die DRIFT-Spektren von adsorbierter Polyacrylsäure (Abb. 5.30 a) bzw. von adsorbierter Polymethacrylsäure (Abb. 5.30 b) in Abhängigkeit von der Belegung dargestellt. Mit zunehmender adsorbierter Menge variiert auch das Intensitätsverhältnis zwischen den Banden bei 1730 cm^{-1} und 1560 cm^{-1}. Bei Polyacrylsäure ist bei 15 % Belegung die Bande der ν_{as} (COO^-)-Schwingung deutlich intensiver als die der Säuregruppe. Aber schon ab einer Belegung von 44 % hat sich das Verhältnis umgekehrt und die Bande bei 1730 cm^{-1} ist etwas intensiver. Mit weiterer Zunahme der Adsorption bleibt das Verhältnis konstant (Abb. 5.30 a). Bei 8 % bzw. 24 % Belegung durch Polymethacrylsäure sind die Banden bei 1720 cm^{-1} und 1560 cm^{-1} gleich intensiv, währen bei 41 % und 73 % Belegung die Bande bei 1720 cm^{-1} deutlich intensiver ist (Abb. 5.30 b).

Aus dem Verhältnis der Intensitäten der Säurebande zur Carboxylatbande lassen sich Rückschlüsse auf die Adsorbatstruktur ziehen. Bei geringer Belegung liegt bei der Polysäure ein überwiegender Teil der Carboxylgruppen als Carboxylatanion vor, die als Zug an der Oberfläche gebunden sind, da die Bande bei 1560 cm^{-1} (ν_{as} COO^-) deutlich intensiver ist, als die bei 1730 cm^{-1}, ν(C=O). Das ist nur möglich, wenn PA flach auf der Aluminiumoxidoberfläche adsorbiert ist. Für Polymethacrylsäure liegt das Verhältnis der Bandenintensitäten bei ca. 1:1, wenn 8 % bzw. 24 % der Gesamtmenge adsorbiert sind. Der Anteil der gebundenen

Carboxylatgruppen ist also kleiner, als für PA beobachtet. Trotzdem weist auch das Verhältnis von 1:1 auf eine flache Adsorption hin. Die Unterschiede zwischen PA und PMA rühren vom unterschiedlichen Dissoziationsverhalten der Polyelektrolyte her (vgl. Abschnitt 5.2.1). Der pK_a-Wert von PMA ist bei allen Dissoziationsgraden größer als derjenige der Polyacrylsäure. Bei den gewählten Adsorptionsbedingungen (Start-pH 5,2; 0,01 M NaCl) haben die Dissoziationsgrade α der beiden Polyelektrolyte folgende Werte (vgl. Tab. 5.1):

$$\text{PA 250.000:} \quad \alpha = 0{,}28\,,$$

$$\text{PMA:} \quad \alpha = 0{,}13\,.$$

Die Intensitätsverhältnisse der beiden Banden in den IR-Spektren bei geringer Belegung (Abb. 5.30) zeigen jedoch einen deutlich höheren Anteil an Carboxylatanionen, als es den Werten von α entspricht. In direkter Nähe der Oberfläche bewirkt diese demnach eine erhöhte Dissoziation der Polyelektrolyte [26]. Damit liefern die IR-Untersuchungen den Beweis für den Einfluß der Oberfläche, wie er schon in Abschnitt 5.2.1 angenommen wurde, um das Umladungsverhalten der Polyelektrolyte zu erklären. Mit steigender Adsorption nimmt der Anteil der Carboxylatgruppen ab. Bei Belegungen oberhalb von 40 % ist die Bande der undissoziierten Säuregruppe intensiver als die der gebundenen Carboxylatanionen. In der Adsorbatschicht werden Schlaufen und freie Enden gebildet, deren Dissoziationsgrad dem der gelösten Moleküle entspricht. Wiederum ist der Anteil der Carboxylatanionen bei der adsorbierten PA größer als bei PMA. Bezogen auf die Anzahl der jeweils für PA und PMA adsorbierten Polyelektrolytsegmente ist also bei Polyacrylsäure ein höherer Teil als Zug an der Oberfläche gebunden. Daraus ergibt sich, daß PA flacher adsorbiert ist als PMA. Dieses Ergebnis haben auch die Platzbedarfsrechnungen und Überlegungen zur Ladungsbilanz in Abschnitt 5.2.1 ergeben.

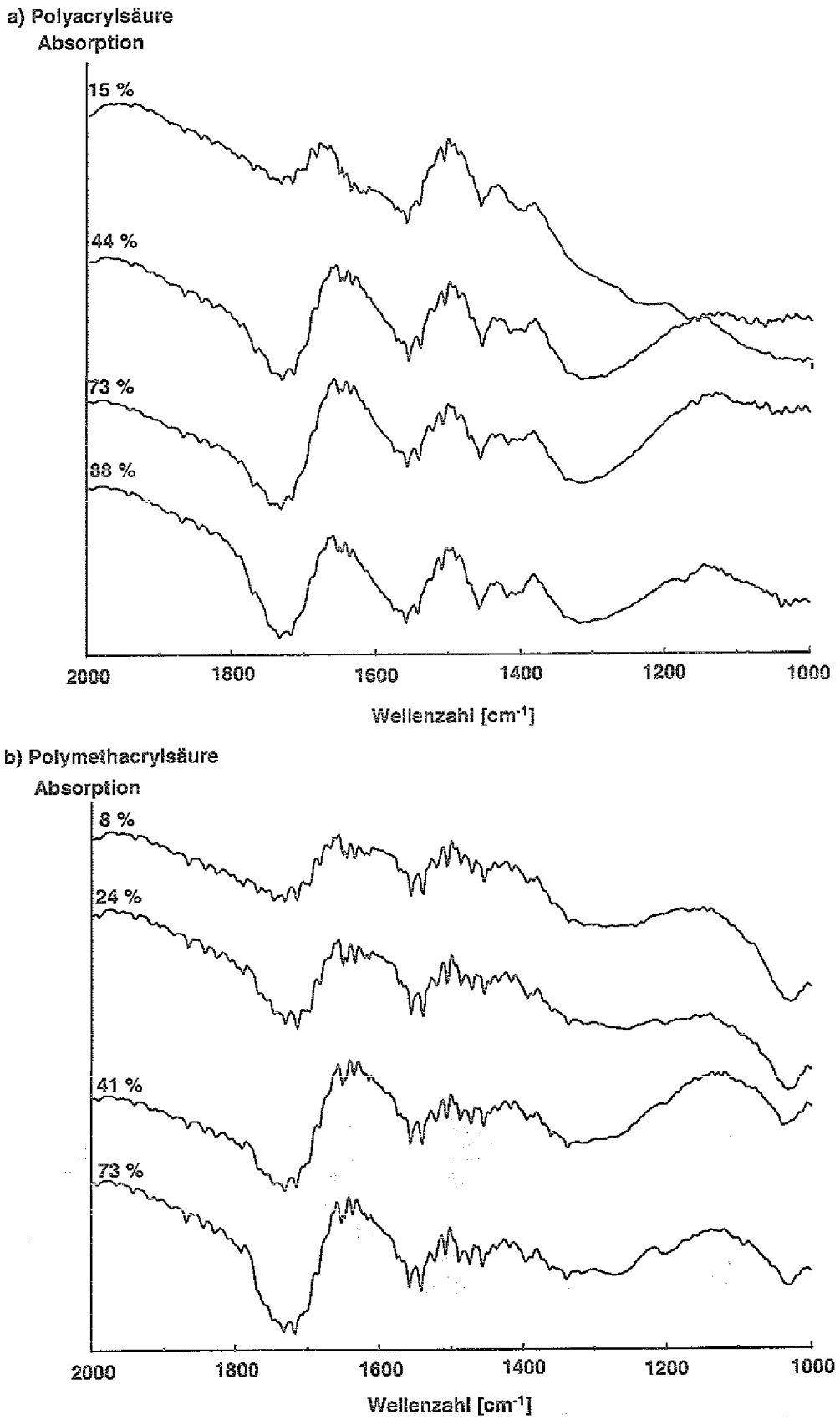


Abb. 5.30: *Abhängigkeit der DRIFT-Spektren von der adsorbierten Menge Polyelektrolyt an Aluminiumoxid: a) PA 250.000 und b) PMA*
(Prozentzahlen geben Belegungsgrad an).

Die DRIFT-Untersuchungen haben den Adsorptionsmechanismus und die Adsorbatstruktur der synthetischen Polyelektrolyte PA 250.000 und PMA an der Aluminiumoxidoberfläche auf molekularer Ebene aufgeklärt. Für Huminsäure ist die Interpretation der IR-Spektren aus zwei Gründen wesentlich komplizierter:

1. Huminsäure besitzt viele unterschiedliche funktionelle Gruppen.
2. Die funktionellen Gruppen sind zueinander mit einer großen Variationsbreite angeordnet.

Diese komplexe Struktur der Huminsäure hat Auswirkungen auf die IR-Spektren. Die Banden der einzelnen Schwingungen überlagern sich und man erhält sehr breite Banden. Außerdem lassen sich die einzelnen Banden nur schlecht zuordnen, da bestimmte Wellenzahlbereiche typisch sind für eine Vielzahl funktioneller Gruppen.

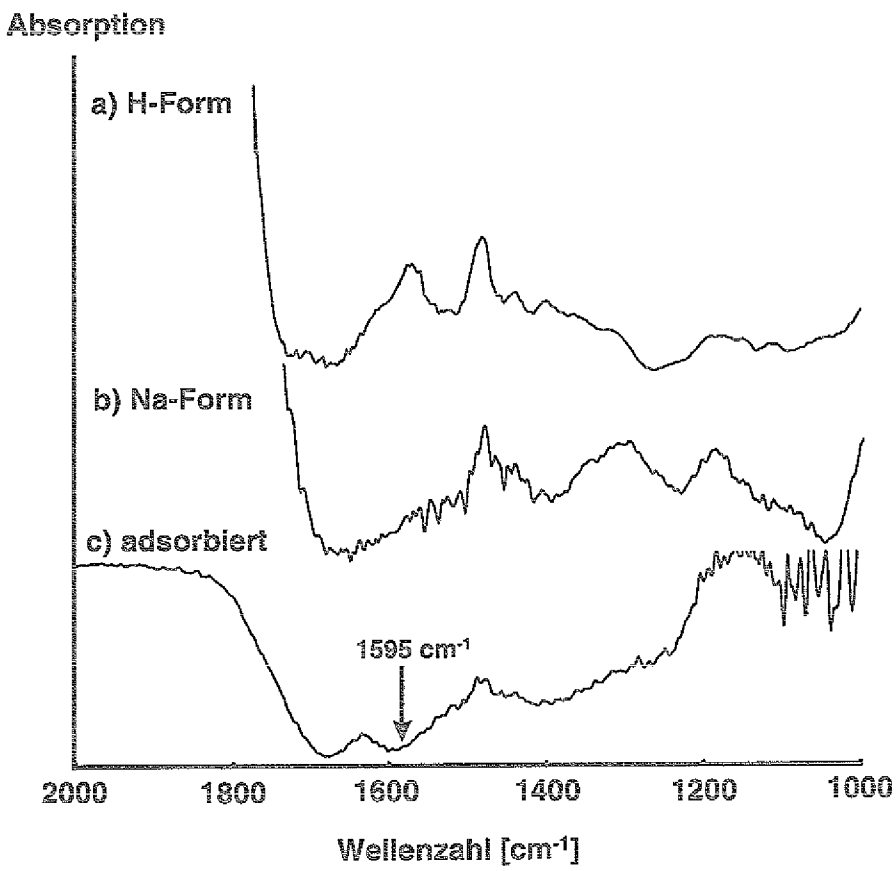


Abb. 5.31: *DRIFT-Spektren von HS: a) reine Huminsäure (H-Form); b) Na-Humat (Na-Form); c) adsorbierte Huminsäure an Aluminiumoxid (Start-pH 5,2; 0,01 M NaCl).*

In Abbildung 5.31 sind die DRIFT-Spektren der freien Huminsäure, des Na-Humats und gebundener Huminsäure wiedergegeben. Wie oben erklärt, sind nur wenige sehr breite Banden in den Spektren zu erkennen, die nur schwer zugeordnet werden können. In der Interpre-

tation soll daher nur auf eine Bande näher eingegangen werden. Im Spektrum der adsorbierten Huminsäure (Abb. 5.31 c) tritt bei 1595 cm $^{-1}$ eine Bande auf, die weder bei reiner Huminsäure noch bei Na-Humat gefunden wird. Die Bande liegt im Bereich, der typisch für die asymmetrische Schwingung der Carboxylatanionen ist. Die Bedeutung dieser Schwingung ist schon für die synthetischen Polyelektrolyte erläutert worden. Das Auftreten der neuen Bande zeigt die chemische Bindung der Huminsäure an die Aluminiumoxid-Oberfläche unter Beteiligung der Carboxylatgruppe an. Über die Art des Komplexes können keine Aussagen getroffen werden. Der Vergleich mit PA und PMA legt einen zweizähnigen zweikernigen Komplex nahe. Allerdings sind für Huminsäure auch eine Vielzahl anderer Komplexe denkbar, bei denen neben den Carboxylgruppen auch Phenolgruppen beteiligt sind.

Die Ergebnisse der DRIFT-Messungen insgesamt zeigen eine kovalente chemische Bindung der Polyelektrolyte PA 250.000, PMA und HS an die Aluminiumoxid-Oberfläche über einen Ligandenaustauschmechanismus. Die synthetischen Polymere PA und PMA bilden einen zweizähnigen Brückenkomplex mit Oberflächen-Aluminiumatomen. Dabei werden zwei Oberflächenhydroxylgruppen gegen die beiden Sauerstoffatome des Carboxylatanions ausgetauscht. PA und PMA adsorbieren bei geringen Belegungen flach auf der Oberfläche, während der Anteil der Schlaufen und freien Enden mit steigender adsorbierter Menge zunimmt.

5.2.8.2 Ergebnisse der quantenchemischen ab initio Berechnungen

Neben elektrischen und magnetischen Momenten, Ladungsverteilungen und Anregungsenergien sind insbesondere die für diese Arbeit interessanten Moleküleigenschaften wie Gleichgewichtssymmetrien und Schwingungsfrequenzen durch quantenmechanische ab initio Methoden berechenbar. Das ab initio Rechenverfahren setzt bei den Matrizenberechnungen der Schrödingergleichung grundsätzlich nur Naturkonstanten ein und benutzt keine experimentellen Daten wie z. B. semiempirische Methoden.

In dieser Arbeit dienen die ab initio Berechnungen dem Zweck, eine verläßliche Zuordnung der in den IR-Spektren auftretenden Banden vorzunehmen. Die Rechnungen zur Bestimmung der Schwingungsfrequenzen und deren Intensitäten wurden mit der Hartree-Fock-Theorie (HF) bei verschiedenen Basissätzen durchgeführt. In der HF-Theorie liefert der aufwendige 6-311++G** Basissatz die besten Ergebnisse im Vergleich mit dem Experiment. Alle Rechnungen wurden mit dem Gaussian 94-Programm durchgeführt.

Moleküle mit zu vielen Atomen können nicht berechnet werden, da die aktuell verfügbare Rechenkapazität dazu nicht ausreicht. Deshalb werden für die Berechnungen der Schwingungsfrequenzen der synthetischen Polyelektrolyte Modelle verwendet, wie sie in Abbildung 5.32 dargestellt sind. Als Modell I ist Essigsäure verwendet worden. Das zweite Modell ist die Dicarbonsäure 2,4-Dimethylpentan-1,5-disäure (Modell II), die ausgewählt wurde, um den Einfluß zweier benachbarter Carboxylgruppen zu untersuchen.

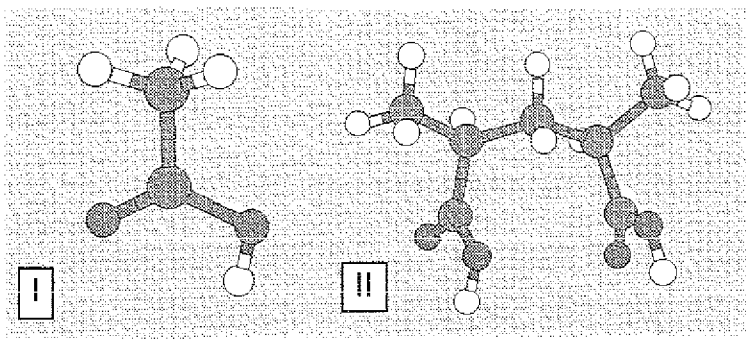


Abb. 5.32: *Modell I: Essigsäure; Modell II: 2,4-Dimethylpentan-1,5-disäure.*

In Tabelle 5.10 sind die berechneten Wellenzahlen für die ν(C=O) und die asymmetrische und symmetrische Valenzschwingung des Natriumcarboxylats wiedergegeben.

Tab. 5.10: *Experimentelle und berechnete Wellenzahlen der Carboxylgruppe.*

Schwingung [cm^{-1}]	Modell I	Modell II	Polyacrylsäure gemessen
ν (C=O)	1781	1771	1729
ν_{as} (COO^-)	1560	1604	1622
ν_s (COO^-)	1409	1334	1353
$\Delta\nu = \nu_{as} - \nu_s$	151	270	269

Anhand der Tabelle 5.10 wird der Einfluß der zweiten Carboxylgruppe deutlich. Die asymmetrische Carboxylatschwingung ist bei Modell II im Vergleich zu Modell I zu größeren Wellenzahlen und die symmetrische Carboxylatschwingung zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Daraus ergibt sich für Δν des Modells II ein Wert, der um 119 cm^{-1} größer ist als Δν des Modells I.

Im Vergleich zu den für PA und PMA gemessenen Spektren liegen die Modell-Valenzschwingungen ν (C=O) der Säuregruppe zu höheren Wellenzahlen verschoben. Die Modelle sind jedoch für die Gasphase berechnet. Dort liegen die Moleküle als Monomere vor. In

gelöster Form bilden die verschiedenen Carboxylgruppen untereinander Wasserstoffbrükkenbindungen aus, wodurch die Absorptionsbande bei kleineren Wellenzahlen beobachtet wird [126]. Die für das Natriumsalz von Modell II berechneten Wellenzahlen sind nur 20 cm^{-1} kleiner, als die für Natriumpolyacrylat gemessenen Werte (vgl. Tab. 5.10). Der Wert für $\Delta\nu$ und die gemessenen Differenzen stimmen überein. Modell II ist also eine gute Näherung an die Polyacrylsäure. Die berechneten Schwingungen bestätigen die Bandenzuordnung des gemessenen IR-Spektrums.

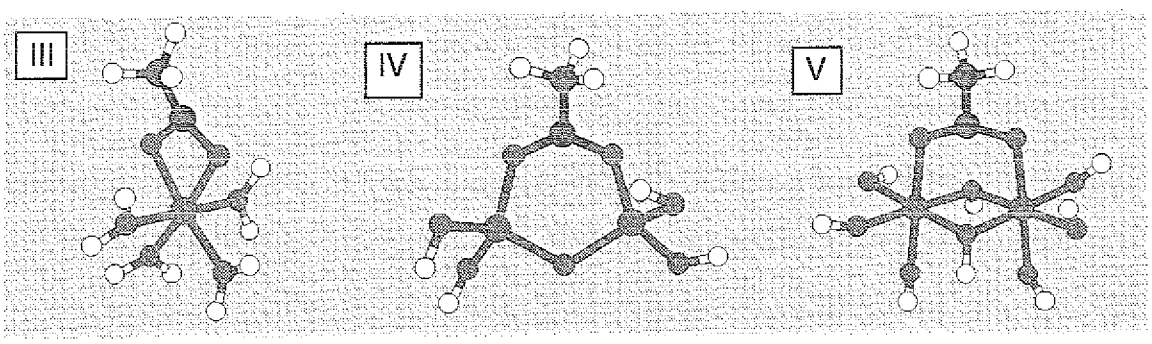


Abb. 5.33: *Modelle zum Adsorptionsverhalten von Polyacrylsäure an Aluminiumoxid: Modell III bis V.*

Nachdem die Modelle der reinen Polysäuren diskutiert worden sind, wird im folgenden die Adsorption an Aluminiumoxid betrachtet. Damit die Modelle nicht zu komplex werden, wird nur die Adsorption von Essigsäure berechnet. Die Aluminiumoxidoberfläche wird durch tetraedrisch oder oktaedrisch koordinierte Aluminiumatome modelliert. Das tetraedrisch koordinierte Modell wurde gewählt, um den Rechenaufwand zu minimieren, da es Probleme bei der Berechnung von Modell V gab. Obwohl Aluminium in seinen Oxiden oktaedrisch koordiniert ist, lassen sich aus einem Vergleich zwischen Modell IV und Modell V wichtige Schlüsse ziehen.

In Abbildung 5.33 sind die drei verwendeten Modelle dargestellt:

Modell III	Zweizähniger einkerniger Komplex mit oktaedrisch koordiniertem Aluminium.
Modell IV	Zweizähniger Brückenkomplex mit tetraedrisch koordiniertem Aluminium
Modell V	Zweizähniger Brückenkomplex mit oktaedrisch koordiniertem Aluminium

Die zu den Modellen I und III bis V gehörenden Wellenzahlen für die asymmetrische und symmetrische Carboxylatschwingung sowie $\Delta\nu$ sind in der Tabelle 5.11 aufgelistet.

Tab. 5.11: Berechnete Wellenzahlen ν_{as} und ν_s der Modelle I und III bis V.

Schwingung [cm^{-1}]	Modell I	Modell III	Modell IV	Modell V
ν_{as} (COO^-)	1560	1531	1543	1552
ν_s (COO^-)	1409	1374	1401	1464
$\Delta\nu = \nu_{as} - \nu_s$	151	157	142	88

Für jedes der drei Modelle (III-V) verschiebt sich die Bande von ν_{as} zu kleineren Wellenzahlen im Vergleich zum Natriumacetat (Modell I), wie dies auch im Experiment für PMA und PA beobachtet worden ist (vgl. Tab. 5.8 und Tab. 5.9). Der Trend wird also von den berechneten Modellen richtig wiedergegeben. Ebenso verlagert sich die Frequenz der symmetrischen Schwingung der Modelle III und IV zu kleineren Wellenzahlen. Dagegen liegt ν_s für Modell V bei größeren Wellenzahlen. Modell V ist sehr komplex und ist deshalb bisher nur mit einem einfachen Basissatz berechnet worden. Die Ergebnisse der ab initio Rechnungen bei einem 321g Basissatz sind energetisch nicht optimal. Erst bei einem sehr viel höheren Rechenaufwand, der im Rahmen dieser Arbeit nicht zur Verfügung stand, kann ein zufriedenstellendes Ergebnis erwartet werden. Aus diesem Grund werden im weiteren Verlauf nur noch die Daten der Modelle III und IV diskutiert.

Beide Modelle haben den experimentellen Trend der Verschiebung von ν_{as} und ν_s zu kleineren Wellenzahlen richtig vorhergesagt. Aufgrund dieser Ergebnisse kann also noch nicht zwischen einem einkernigen und einem Brückenkomplex unterschieden werden. Dazu wird das Verhalten von $\Delta\nu$ mit in die Betrachtung eingeschlossen. Entgegen der Theorie bleibt $\Delta\nu$ auch für den einkernigen Komplex (Modell III) konstant und ist mit $\Delta\nu = 157\ cm^{-1}$ zu groß. Gemäß den Literaturdaten für einkernige Komplexe wird ein Wert von $80\ cm^{-1} \leq \Delta\nu \leq 100\ cm^{-1}$ erwartet [130]. Bei Modell IV verändert sich $\Delta\nu$ ebenfalls nicht wesentlich im Vergleich zur freien Säure. Aber für zweizähnige Brückenkomplexe wird genau dieses Verhalten auch in Experimenten beobachtet. Auf den berechneten Wellenzahlen basierend kann gemäß dem $\Delta\nu$-Kriterium nicht zwischen einkernigen und Brückenkomplexen unterschieden werden.
Ab initio Berechnungen können die Frequenzen der Schwingungen für reine Polyacrylsäure richtig vorhersagen und bestätigen die Bandenzuordnung der experimentellen IR-Spektren.

Die Rechenergebnisse für zweizähnige Carboxylatkomplexe an Aluminiumoxidoberflächen geben den Trend der Bandenverschiebung aus den Experimenten richtig wieder. Das $\Delta\nu$-Kriterium kann auf Grund der bisherigen Computerdaten nicht angewendet werden. Das heißt eine Unterscheidung zwischen einem einkernigen und einem Brückenkomplex ist erst nach weiteren Berechnungen möglich.

5.3 Wechselwirkung von belegten Oxiden mit ausgewählten Umweltchemikalien

5.3.1 Adsorption von Cetylpyridiniumchlorid an belegten Oxiden

Durch die vollständige Belegung der Oxide mit organischen Polysäuren wird die Oxidoberfläche modifiziert. Dabei wechselt das Vorzeichen der Oberflächenladung von positiv zu negativ. Außerdem kann die reaktive Oberfläche durch die Ausbildung von Schlaufen und freien Enden erhöht werden. Weiterhin ist die Oberfläche auch chemisch verändert. Während bei reinen Oxidoberflächen Hydroxylgruppen das Adsorptionsverhalten bestimmen, sind bei belegten Oxiden die funktionellen Gruppen der Polyelektrolyte entscheidend. Für PA sind das nur die Carboxylgruppen, bei PMA kommen noch die Methylgruppen hinzu und bei HS findet man die unter Abschnitt 3.1.2 beschriebene Vielzahl unterschiedlicher funktioneller Gruppen.

Die Veränderung der Oberfläche führt dazu, daß jetzt auch positiv geladene Schadstoffe an Fe- oder Al-Oxiden adsorbieren können. Zu exemplarischen Untersuchungen wird das Kationtensid Cetylpyridiniumchlorid (CPC) ausgewählt. Einerseits ist die Adsorption von Kationtensiden an negativ geladenen Oberflächen ein gut untersuchtes Gebiet [93, 132, 133], andererseits sind auch die Wechselwirkungen von Kationtensiden mit gelösten anionischen Polyelektrolyten bekannt [134, 135, 136, 137]. Die Adsorption an mit anionischen Polyelektrolyten modifizierten Oberflächen ist dagegen bisher weitestgehend unberücksichtigt geblieben.

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Adsorption von CPC an reinem Aluminiumoxid und an vollständig mit den verschiedenen Polysäuren belegtem Aluminiumoxid untersucht.

An reinem Al_2O_3 adsorbiert Cetylpyridiniumchlorid nicht oder nur minimal (Abb. 5.34). Dagegen adsorbiert es sehr gut an dem mit PA, PMA oder HS belegten Aluminiumoxid. Die gefundenen S-förmigen Isothermen sind vom Verlauf identisch mit Isothermen von Kationtensiden an negativen Oxidoberflächen [93, 132, 133]. Mit dem Erreichen der kritischen Mizellbildungskonzentration im Überstand (in der Abbildung durch einen Pfeil markiert), bleibt die adsorbierte Menge an CPC konstant, wie es auch in Abschnitt 3.4 dargestellt wird. Im Gegensatz zur Adsorption von SDS an Al_2O_3 sind bei den CPC-Isothermen an belegten Oxiden keine zwei Stufen ausgebildet, weil die C-16-Alkylketten des CPC größere hydrophobe Wechselwirkungen untereinander ausbilden, als die kürzeren C-12-Ketten des Natri-

umdodecylsulfats. Dadurch beginnt die Aggregation des Cetylpyridiniumchlorids auf der Oberfläche schon, bevor die Adsorption über eine reine elektrostatische Wechselwirkung abgeschlossen ist [93].

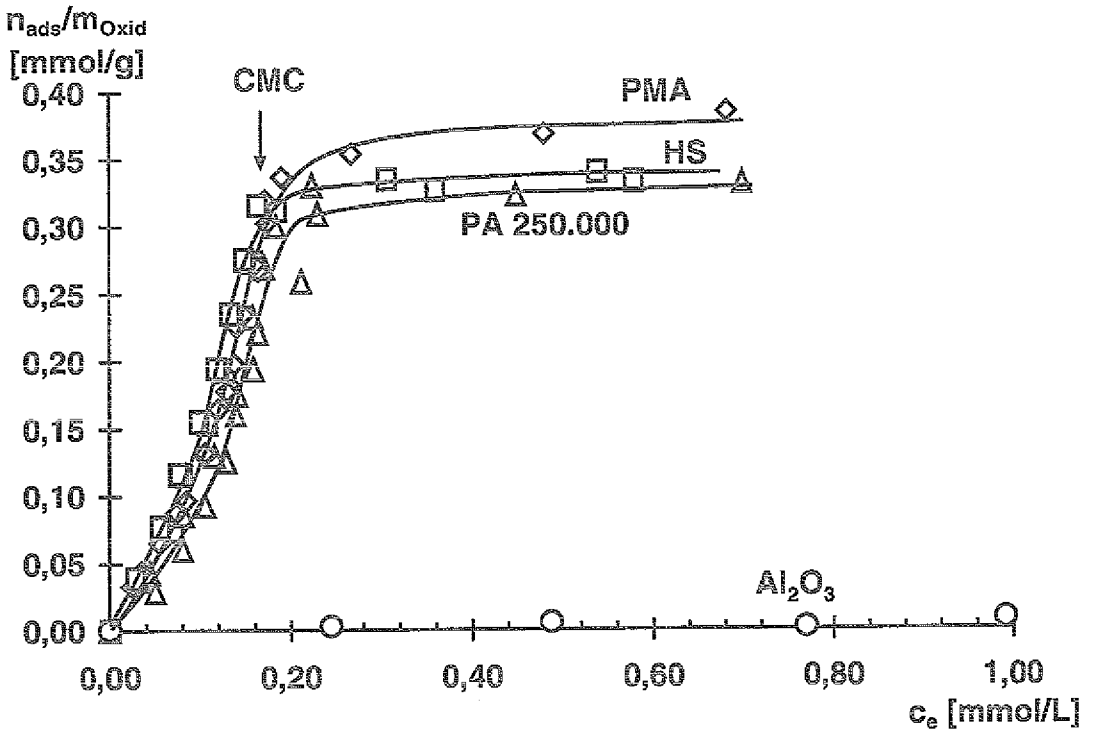


Abb. 5.34: *Adsorption von CPC an mit Polyelektrolyt belegtem Al_2O_3 (0,01 M NaCl, Start-pH 5,2; vollständige Belegung).*

Vergleicht man die in Abbildung 5.34 gezeigten Isothermen mit Bindungsisothermen kationischer Tenside an gelösten anionischen Polyelektrolyten, fällt auf, daß der Anstieg der Isothermen am Festkörper deutlich flacher verläuft. Außerdem setzt bei gelösten Polyelektrolyten der Anstieg weit unterhalb der CMC ein [134, 135, 136] und die Adsorption ist auch unterhalb der CMC abgeschlossen. Das bedeutet, daß Adsorptionsverhalten von CPC an mit Polyelektrolyt belegten Aluminiumoxidoberflächen ähnelt eher dem von Kationtensiden an negativ geladenen Oberflächen als der Bindung von Kationtensiden an gelösten Polyelektrolyten.

Bei der Bindung an gelöste Polyelektrolyte sind neben dem Ladungsausgleich auch kooperative Wechselwirkungen der Alkylketten des Tensids untereinander schon bei geringen gebundenen Mengen von Bedeutung. Gelöste Polyelektrolyte besitzen ein flexibles Polymergerüst, das solche Konformationen annehmen kann, daß die Alkylketten benachbarter Tensidmoleküle sich ähnlich wie in Mizellen zusammenlagern können [139]. Damit sind bei der

Adsorption an gelösten Polyelektrolyten Bindungsstellen in Nachbarschaft zu einem schon besetzten Platz bevorzugt [137, 138]. Die negativen Ladungen auf einer nicht modifizierten Festkörperoberfläche sind fixiert. Dadurch wird die Adsorption über elektrostatische Wechselwirkungen bei geringen adsorbierten Mengen nicht durch zusätzliche hydrophobe Wechselwirkungen unterstützt. Adsorbierte Polyelektrolyte sind durch die Adsorptionsstellen an der Oberfläche ebenfalls fixiert, die Schlaufen und freien Enden können nicht mehr so flexibel wie gelöste Polyelektrolyte auf die Tensidadsorption reagieren. Aus diesem Grund verhalten sie sich gegenüber kationischen Tensiden wie reine anionische Oxidoberflächen.

Nach den qualitativen Überlegungen folgt nun die quantitative Auswertung der Adsorptionsisothermen. In Lösung findet hauptsächlich ein stöchiometrischer 1:1 Ladungsausgleich zwischen Tensid und Polyelektrolyt statt [135, 136]. Deshalb wird die Reaktion auch als analytische Methode verwendet [105, 140] (vgl. Abschnitt 8.3). Aus einem Vergleich zwischen den Ladungen des adsorbierten Polyelektrolyten und der Menge CPC, die bindet, kann man schließen, ob auch bei adsorbierten Polyelektrolyten eine 1:1 Reaktion vorliegt. Zur Abschätzung der Ladung der adsorbierten Polyelektrolyte wird die Annahme getroffen, daß ihre Ladungsdichte identisch ist, mit der des gelösten Polyelektrolyts. Denn obwohl der adsorbierte Polyelektrolyt in der Nähe der Oberfläche einen höheren Dissoziationsgrad hat, entspricht das Dissoziationsverhalten der Schlaufen und freien Enden dem gelösten Polyelektrolyten [141].

Tab. 5.12: *Vergleich der Oberflächenladungen der modifizierten Aluminiumoxidoberfläche mit der adsorbierten Menge CPC*
(Start-pH 5,2; 0,01 M NaCl; vollständige Belegung).

	Ladungsdichte Polyelektrolyt [meq/g]	**Max. adsorbierte Menge Polyelektrolyt** [mg/g]	**Ladung der adsorbierten Menge Polyelektrolyt** [eq/g]	**Max. adsorbierte Menge CPC** [mol/g] = [eq/g]
PA 250.000	3,9	70	$2{,}73 \cdot 10^{-4}$	$3{,}3 \cdot 10^{-4}$
PMA	1,5	135	$2{,}04 \cdot 10^{-4}$	$3{,}8 \cdot 10^{-4}$
HS	1,0	192	$1{,}92 \cdot 10^{-4}$	$3{,}3 \cdot 10^{-4}$

In Tabelle 5.12 sind die Ladungsdichten der gelösten Polyelektrolyte unter Adsorptionsbedingungen (pH 5,2; 0,01 M NaCl), wie sie mit der Säure-Base-Titration bestimmt worden sind, und die an Aluminiumoxid maximal adsorbierte Menge aufgeführt. Aus diesen beiden Werten läßt sich die Ladung der adsorbierten Menge berechnen. Diesen Ladungsmengen ist die ma-

ximal adsorbierte Tensidmenge gegenübergestellt. Bei allen drei Oberflächenmodifikationen (PA, PMA und HS) adsorbiert deutlich mehr CPC, als zu einem reinen Ladungsausgleich notwendig ist; es kommt somit zu einer Umladung der Oberfläche. Dies entspricht wiederum dem Adsorptionsverhalten von Tensiden auf entgegengesetzt geladenen Festkörperoberflächen, wie auch schon bei der qualitativen Analyse der Isothermen festgestellt wurde. Die zweidimensionale Anordnung der negativen Ladungen auf einer Festkörperoberfläche im Gegensatz zur eindimensionalen Anordnung auf der Polymerkette, ermöglicht die Bildung von sphärischen Aggregaten bzw. Doppelschichten. Dadurch werden die hydrophoben Alkylketten des Tensids effektiver vom Lösungsmittel abgeschirmt, ähnlich wie die Mizellen in der Lösung.

An mit PMA bzw. Huminsäure belegtem Aluminiumoxid adsorbiert fast doppelt soviel CPC, wie negative Ladungen auf der Oberfläche vorhanden sind. Bei Polyacrylsäure wird die Ladungsmenge nur um ¼ überschritten. Im Gegensatz zu PA besitzen PMA und HS noch hydrophobe Gruppen, welche die Anreicherung von CPC an der modifizierten Oberfläche erleichtern können.

Die Umladung der Oberflächen wird auch durch elektrophoretische Mobilitätsmessungen bestätigt. In Abbildung 5.35 wird deutlich, daß die ohne CPC negativ geladenen Partikel mit zunehmender Tensidadsorption über den Nullpunkt hinaus positiv geladen sind. Die beim Schnittpunkt mit der x-Achse adsorbierte CPC-Menge liegt deutlich unterhalb der für die adsorbierten Polysäuren berechneten Ladungsmenge. Das heißt zum Ladungsausgleich der negativen Ladungen der modifizierten Oberfläche ist weniger CPC notwendig als aufgrund der Berechnungen in Tabelle 5.12 angenommen wurde. Damit ist die Oberfläche weniger geladen als vermutet. Der in Tabelle 5.12 angegebene Wert kann als Obergrenze für die maximale Ladungsmenge auf der modifizierten Oberfläche angesehen werden.

Die Umladung der modifizierten Oberflächen ins Positive, wie sie durch die Messung der elektrophoretischen Mobilität bestätigt wird, ist ein Indiz für die Ausbildung von mizellähnlichen Aggregaten oder Tensiddoppelschichten auf der Oberfläche. Der Verlauf der Kurve ist vergleichbar mit einem Verhalten, das in der Literatur bei der Adsorption von Kationtensid auf SiO_2 gefunden wird [117, 142]. Dort wird durch weitere Messungen die Existenz von mizellähnlichen Strukturen gezeigt.

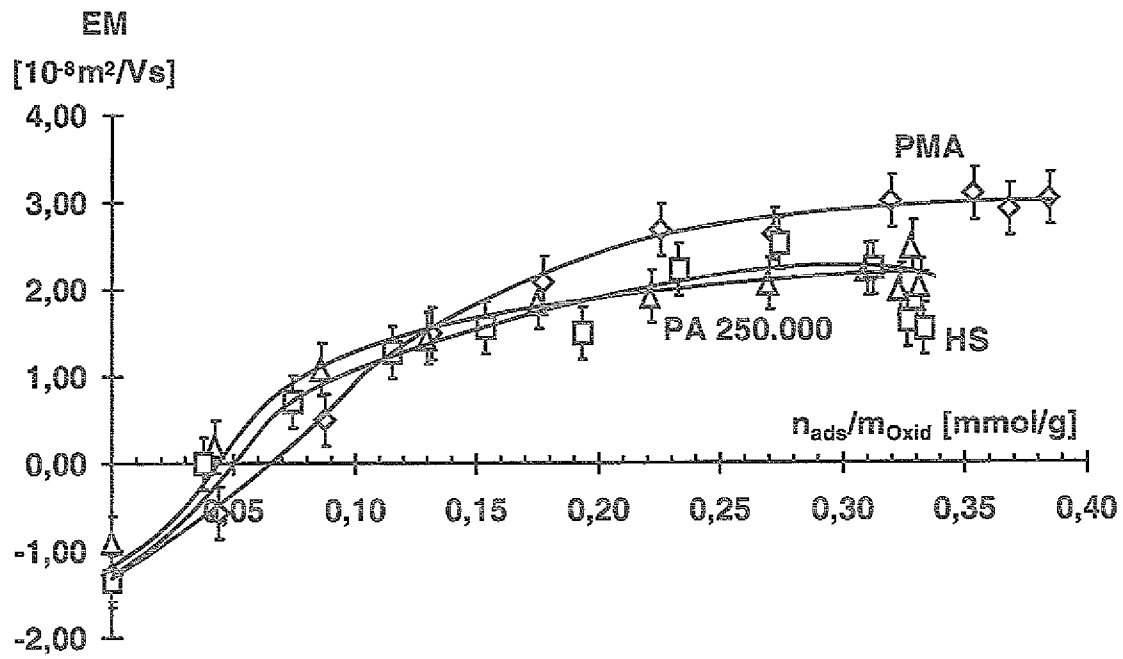


Abb. 5.35: *Elektrophoretische Mobilität von vollständig mit Polysäuren belegtem Aluminiumoxid in Abhängigkeit von der CPC-Adsorption*
(Start-pH 5,2; 0,01 M NaCl).

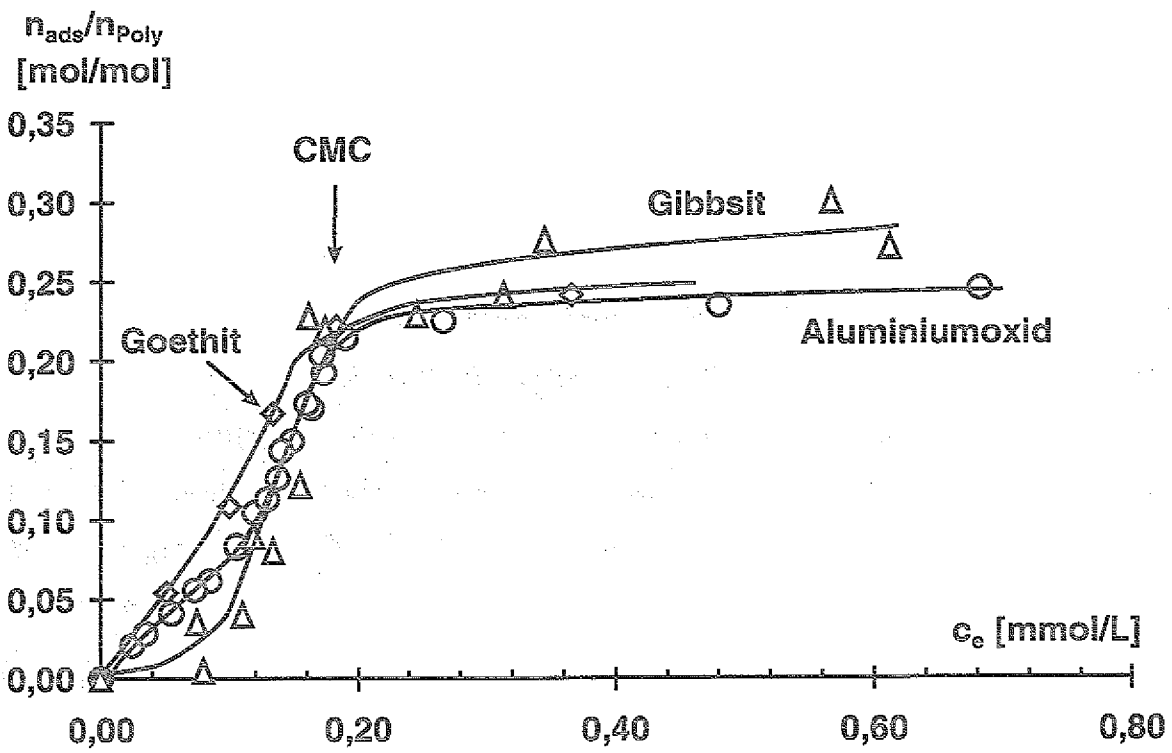


Abb. 5.36: *Adsorption von CPC an unterschiedlichen vollständig mit PMA belegten Oxiden. (0,01 M NaCl, Start-pH 5,2).*

Vergleicht man das Adsorptionsverhalten von CPC an den verschiedenen Oxiden, die alle mit dem gleichen Polyelektrolyt modifiziert sind, wird deutlich, daß die Adsorption bezogen auf den Polyelektrolyten für alle Oxide gleich ist. In Abbildung 5.36 weichen die Adsorptionsisothermen von CPC an mit PMA belegten Oxiden nur geringfügig voneinander ab. Für die Reaktion mit Kationtensiden ist demnach die Art der Oberflächenmodifikation entscheidend, daß heißt, welcher Polyelektrolyt zur Belegung eingesetzt worden ist. Die Eigenschaften des reinen Oxids bestimmen nur die adsorbierte Menge des Modifikationsmittels, sind aber nicht entscheidend für die Adsorption des Tensids.

Kationische Tenside werden effektiv an mit anionischen Polyelektrolyten modifizierten Oberflächen gebunden. Dabei adsorbiert über den reinen Ladungsausgleich hinaus weiteres Tensid an der Oberfläche. Das Verhalten des kationischen Tensids ist vergleichbar mit dem in der Literatur beschriebenen Adsorptionsverhalten von kationischen Tensiden an negativ geladenen Oxidoberflächen.

5.3.2 Adsorption von 2,4-Dichlorphenol an modifiziertem Aluminiumoxid

Bei den bisherigen Untersuchungen standen die ionischen Eigenschaften der Polysäuren im Vordergrund. Dabei haben sich die beiden synthetischen Polyelektrolyte Polyacryl- und Polymethacrylsäure als gute Modelle für die Huminsäure erwiesen. In den Boden werden aber auch nichtionische organische Schadstoffe eingebracht. Bei der Wechselwirkung zwischen diesen und den Bodenkolloiden sind vor allen Dingen die hydrophoben Eigenschaften der Kolloide von Bedeutung.

Die Adsorption von polycyclischen aromatischen Verbindungen an mit Huminsäure belegten Oxiden ist in der Literatur bereits bekannt, da sich gerade diese Moleküle auch sehr gut in situ durch Fluoreszenzspektroskopie nachweisen lassen [44, 43]. Diese Stoffe sind allerdings nur schlecht wasserlöslich und treten deshalb in sehr geringen Konzentrationen im Porenwasser auf. Dagegen können leichter lösliche organische Schadstoffe auch in höheren Konzentrationen im Porenwasser auftreten. Eine interessante Verbindungsklasse sind die Chlorphenole, die hauptsächlich als Fungizide eingesetzt werden. Chlorphenole bieten aufgrund ihrer funktionellen Gruppen auch mehr Bindungsmöglichkeiten als die polycyclischen Aromaten. Zu exemplarischen Untersuchungen wurde das 2,4-Dichlorphenol (2,4-DCP) ausgewählt. Es liegt bei pH 5,2 fast vollständig undissoziiert vor. An folgenden Systemen sind Adsorptionsmessungen mit 2,4-DCP durchgeführt worden:

1. reines Aluminiumoxid,
2. Aluminiumoxid vollständig mit PA belegt,
3. Aluminiumoxid vollständig mit PMA belegt,
4. Aluminiumoxid vollständig mit HS belegt,
5. Aluminiumoxid mit einer Monoschicht SDS belegt (SDS-1) und
6. Aluminiumoxid mit einer Doppelschicht SDS belegt (SDS-2).

Durch die verschiedenen Belegungen des Oxids sollen die unterschiedlichen hydrophilen und hydrophoben Eigenschaften der Huminsäure modelliert werden. Polyacrylsäure und Polymethacrylsäure sind Modellsubstanzen, die aufgrund ihrer Carboxylgruppen die hydrophilen Eigenschaften der Huminsäure widerspiegeln. Demgegenüber wird die Oberfläche durch eine SDS-Monoschicht hydrophobiert. Die SDS-Doppelschicht hat nach außen gerichtet einen hydrophilen Bereich und ist im Inneren hydrophob.

Die Adsorptionsisothermen sind in Abbildung 5.37 dargestellt. An mit PA oder PMA modifizierten und an reinem Al_2O_3 adsorbiert 2,4-DCP nur in geringen Mengen. Die Isothermen für

alle drei Sorbentien fallen zusammen. Die hydrophobe Methylgruppe der Polymethacrylsäure hat somit keine adsorptionsfördernde Wirkung.

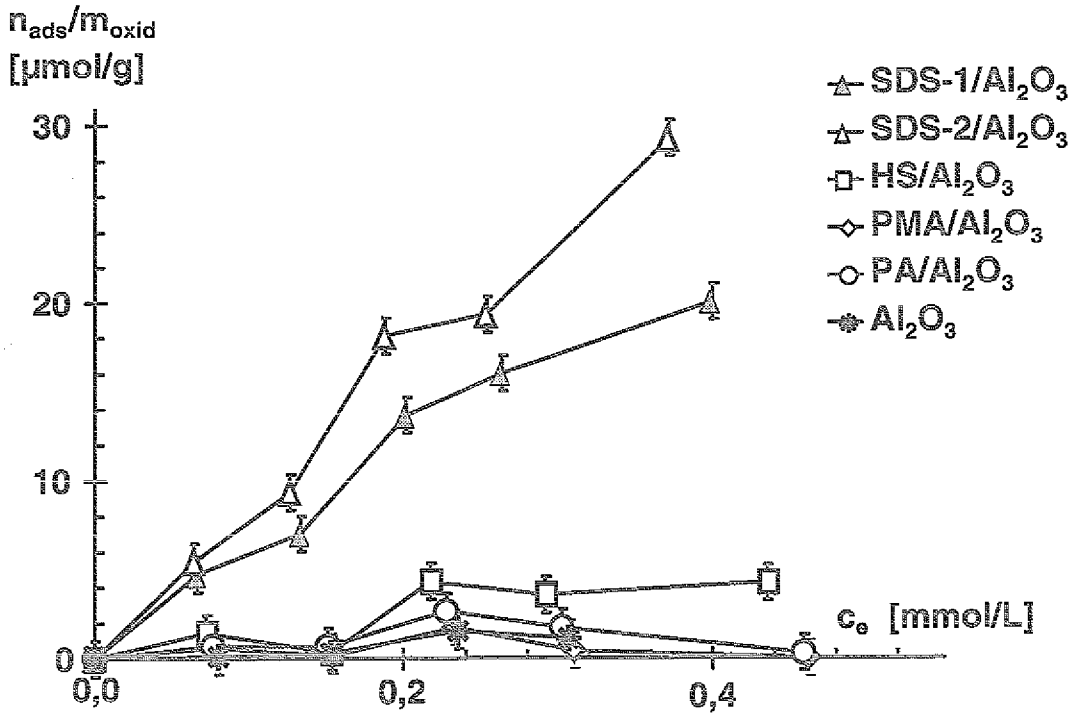


Abb. 5.37: *Adsorption von 2,4-DCP an reinem und unterschiedlich belegtem Aluminiumoxid. Belegung mit PA, PMA, HS (vollständige Belegung mit allen Polysäuren), SDS-1 (Monoschicht) und SDS-2 (Doppelschicht) (0,01 M NaCl, Start-pH 5,2).*

Ist die Oxidoberfläche mit Huminsäure belegt, steigt die adsorbierte Menge bis zu einer Gleichgewichtskonzentration von $2{,}2 \cdot 10^{-4}$ mol/L an und erreicht oberhalb dieser Konzentration mit 4 µmol/g ein Plateau. Die adsorbierte Menge 2,4-DCP ist auch bei mit Huminsäure belegtem Aluminiumoxid noch gering, liegt aber signifikant oberhalb von den Mengen, die an den anderen Polyelektrolyten adsorbieren.

Bei der SDS-Belegung, die dem ersten Plateau entspricht (SDS-1 Monoschicht), nimmt die adsorbierte Menge kontinuierlich mit steigender 2,4-DCP-Konzentration im Überstand zu. Allerdings flacht die Kurve mit zunehmender Adsorption ab. Bei der zweiten SDS-Belegung, der Doppelschicht (SDS-2), ist die Isotherme nahe zu linear. Die adsorbierte Menge liegt immer oberhalb von SDS-1. Allerdings ist sie nicht doppelt so groß, wie man aufgrund der Verdopplung der SDS-Menge in der Adsorptionsschicht vermuten könnte. Dies läßt sich damit erklären, daß bei der zweiten Belegung im Überstand Mizellen vorhanden sind, mit denen die Adsorptionsschicht konkurriert.

Die an den mit SDS modifiziertem Oxid adsorbierte Menge 2,4-DCP ist um ein Vielfaches

höher als die an HS/Al_2O_3 adsorbierte. Alle Alkylketten des Tensids sind ins Innere der Doppelschicht ausgerichtet, wodurch ein hydrophober Bereich im Inneren der Adsorbatschicht entsteht. Bei der hochmolekularen Huminsäure mit ihrem komplexen Aufbau ist eine Anreicherung der hydrophoben Bereiche der Säure an bestimmten Stellen der Adsorbatschicht nur bedingt möglich. Deshalb können organische Schadstoffe nicht so gut adsolubilisiert werden.
Ist die Aluminiumoxidoberfläche mit Polyacrylsäure oder Polymethacrylsäure modifiziert, adsorbiert 2,4-DCP ebenso wie an reinen Oxidoberflächen nicht oder nur in sehr geringen Mengen.
Wie in Abschnitt 5.3.1 festgestellt, reichern sich kationische Tenside an huminsäuremodifizierten Oberflächen an und werden dort immobilisiert. 2,4-DCP wird um ein Mehrfaches besser an mit Tensid modifizierten Oberflächen als an Huminsäurekomplexen gebunden. Aus beiden Ergebnissen zusammen läßt sich schließen, daß die Anreicherung von nichtionischen organischen Schadstoffen im Boden dann stark erhöht ist, wenn auch Kationtensid in den Boden gelangt ist. Dies wird durch Laborexperimente bestätigt, bei denen die adsorbierte Benzolmenge um ein Vielfaches ansteigt, wenn eine Bodenprobe vorher mit Tensidlösung behandelt worden ist [143]. Systematische Modelluntersuchungen fehlen in diesem Umfeld allerdings noch. Die Ergebnisse dieser Arbeit bilden eine Grundlage für solche Untersuchungen.

6 Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden Ergebnisse zum Aufbau der Adsorbatstruktur der Polyelektrolyte Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure und Huminsäure an den Oxiden Gibbsit, Goethit und Aluminiumoxid vorgestellt. Dabei liegt der Schwerpunkt auf der direkten Untersuchung der Adsorbatstruktur unter dem Einfluß verschiedener Parameter wie der Ionenstärke, dem Zusatz zweiwertiger Kationen und der Molmasse. Basierend auf diesen Ergebnissen wird die Wechselwirkung des Kationtensids Cetylpyridiniumchlorid bzw. von 2,4-Dichlorphenol mit polyelektrolytmodifizierten Oxidoberflächen untersucht.

Für die **Adsorption der Polyelektrolyte** an die verschiedenen Oxide werden Isothermen des H-Typs gefunden. Bei niedrigen Elektrolytzusätzen von 0,01 M NaCl ist die maximal adsorbierte Polyelektrolytmenge linear mit der Protonenladungsdichte σ_H korreliert. Mit zunehmender Protonenladungsdichte des Oxids und abnehmender Ladungsdichte des Polyelektrolyts nimmt der Anteil von Schlaufen (loops) und freien Enden (tails) in der Adsorbatschicht zu. Zusammen mit der Adsorption findet eine Umladung der Oxidpartikel über den Ladungsnullpunkt hinaus ins Negative statt. Die Größe der Umladung ist unabhängig vom Oxidtyp, aber abhängig vom adsorbierten Polyelektrolyten. Die Aluminiumoxidoberfläche bewirkt eine zusätzliche Deprotonierung von Carboxylgruppen in direkter Nähe zur Oberfläche. Dieser Effekt ist bei den gering geladenen Polyelektrolyten Polymethacrylsäure und Huminsäure stärker ausgeprägt als bei Polyacrylsäure. Geringe Mengen Polyelektrolyt destabilisieren die Oxidsuspension und erst bei vollständiger Belegung wird die Suspension wieder ladungsstabilisiert.

Eine Erhöhung der zugesetzten **Salzmenge** bewirkt eine Zunahme der maximal adsorbierten Polyelektrolytmenge. Größere Ionenstärken verringern die gegenseitige Abstoßung der negativ geladenen Polyelektrolytsegmente, wodurch Schlaufen und freie Enden in der Adsorbatschicht stabilisiert werden. Zudem zeigt die Steigerung der maximal adsorbierten Menge mit dem Anstieg der Ionenstärke eine spezifische chemische Bindung der Polyelektrolyte an die Oxidoberfläche an.

Polyacrylsäure bildet bei geringen Ionenstärken unabhängig von der **Molmasse** eine flache Konformation auf der Oberfläche aus. Erst bei hohen Salzkonzentrationen verhält sich die Polysäure wie ein neutrales Polymer im schlechten Lösungsmittel und höhere Molmassen adsorbieren besser als kleinere. Unter diesen Bedingungen adsorbiert die Polyacrylsäure dann

in einer geknäuelten Konformation und nicht mehr flach wie bei kleinen Ionenstärken. Außerdem werden die hohen Molmassen an mehrere Oxidpartikel gleichzeitig gebunden, unabhängig von der Ionenstärke.

Die Gegenwart von **Ca^{2+}-Ionen** erhöht die Adsorbatmengen deutlich im Vergleich zu Na^{+}-Ionen bei derselben Ionenstärke. Dies läßt sich größtenteils auf eine spezifische Wechselwirkung von Ca^{2+} mit den Carboxylatgruppen des Polyelektrolyts zurückführen, wodurch deren negative Ladung effektiv neutralisiert wird. Es entstehen so intramolekulare Ca^{2+}-Brücken, die eine stärkere Knäuelung des Polyelektrolyts an der Oberfläche zur Folge haben.

Die Ergebnisse der **kalorimetrischen Messungen** deuten auf eine spezifische chemische Bindung der Polyelektrolyte Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure und Huminsäure an die Oxidoberfläche hin. Dabei adsorbieren die Polyelektrolyte bei geringen Belegungen flach auf der Oberfläche, während höhere Mengen auch Schlaufen und freie Enden ausbilden. Zwischen den verschiedenen Oxidoberflächen lassen sich keine Unterschiede bei der molaren Verdrängungsenthalpie feststellen. Ebenso ist auch kein Einfluß der Ionenstärke oder von zugesetzten Calciumionen auf die Enthalpie erkennbar.

Zur genauen Klärung des Bindungsmechanismus dienen **IR-spektroskopische Untersuchungen** der adsorbierten Polyelektrolyte. Die Messungen belegen die chemische Bindung der Polysäuren an die Aluminiumoxidoberfläche über einen Ligandenaustauschmechanismus. Für die synthetischen Polyelektrolyte Polyacrylsäure und Polymethacrylsäure wird die Bildung eines zweizähnigen Brückenkomplexes mit Aluminiumatomen auf der Oxidoberfläche gezeigt. Dagegen sind genaue Aussagen über die Art des Komplexes zwischen Huminsäure und Aluminiumoxid nicht möglich. Aufgrund der komplexen Zusammensetzung der Huminsäure ist die Auswertung der IR-Spektren äußerst schwierig. Zudem bestätigen IR-Spektren adsorbierter Polyacrylsäure und Polymethacrylsäure die kalorimetrischen Ergebnisse, daß sie bei geringen Belegungen flach und bei höheren Mengen geknäuelt adsorbieren. Dabei ist bei Polyacrylsäure der Anteil der Carboxylgruppen, die als Züge an die Oberfläche gebunden sind, immer größer als bei Polymethacrylsäure.

Ab initio Berechnungen von Modellen für reine Polyacrylsäure bestätigen die experimentell gemessenen Frequenzen der Polysäure. Die Modellierung von adsorbierten Polysäuren dagegen gibt den Trend der Bandenverschiebung wieder, aber eine Unterscheidung zwischen einkernigem Komplex und Brückenkomplex ist aufgrund der Rechnungen nicht möglich.

Das **kationische Tensid Cetylpyridiniumchlorid** wird effektiv an mit anionischen Polyelektrolyten modifizierten Oberflächen gebunden, während an den reinen Aluminium- und Eisenoxidoberflächen keine Adsorption stattfindet. Dabei adsorbiert über den reinen Ladungsausgleich hinaus weiteres Tensid an der Oberfläche. Das Verhalten des kationischen Tensids ist vergleichbar mit dem in der Literatur beschriebenen Adsorptionsverhalten von kationischen Tensiden an negativ geladenen Oxidoberflächen. An allen mit dem gleichen Polyelektrolyt modifizierten Oxidoberflächen lassen sich keine Unterschiede im Verlauf der Adsorptionsisotherme feststellen, d.h. der adsorbierte Polyelektrolyt bestimmt die Eigenschaften des Oxids.

Das **nichtionische 2,4-Dichlorphenol** wird nur in einem geringen Maß an reinem Aluminiumoxid oder mit Polyacrylsäure und Polymethacrylsäure modifiziertem Aluminiumoxid gebunden. Demgegenüber ist die Adsorption an mit Huminsäure belegten Oxidoberflächen aufgrund der hydrophoben Bereiche der Huminsäure erhöht. Die Wirkung von hydrophoben Teilbereichen in der Adsorbatschicht wird unterstrichen durch die hohe Adsorption von 2,4-Dichlorphenol an mit Natriumdodecylsulfat modifiziertem Aluminiumoxid.

Polyacrylsäure und Polymethacrylsäure sind gut als Modellsubstanzen für Huminsäure geeignet, weil sie bei der Adsorption an den untersuchten Oxiden prinzipiell das gleiche Verhalten zeigen wie Huminsäure. Aus dem Vergleich zwischen dem Verhalten der synthetischen Polysäuren und der Huminsäure können wichtige Erkenntnisse über den Aufbau der Adsorbatschicht und den Adsorptionsmechanismus des nativen Polyelektrolyts gewonnen werden. Die elektrophoretischen, kalorimetrischen und IR-spektroskopischen Untersuchungen haben gezeigt, daß sich die Adsorbatstruktur mit zunehmender Belegung von einer flachen zu einer geknäuelten Konformation der Polysäuren auf den Oberflächen ändert. Zusätzlich belegen die IR-Spektren eine chemische Bindung der Polysäuren über einen Ligandenaustauschmechanismus. Die exemplarischen Untersuchungen der Adsorption von 2,4-Dichlorphenol bzw. Cetylpyridiniumchlorid an modifizierten Oxidoberflächen machen zudem deutlich, wie stark Eigenschaften der Oxide durch die Polyelektrolytadsorption verändert werden.

7 Literaturverzeichnis

1 **P. Schachtschabel, H.P. Blume, K.H. Hartge, U. Schwertmann, G. Brümmer und M. Renger,** *Lehrbuch der Bodenkunde*, Enke Verlag, Stuttgart, 13. Aufl., 1992.

2 **U. Schwertmann und R.M. Taylor,** in *Minerals in Soil Environments* (R.C. Dinauer, J. Nagler und J.H. Nauseef, Hrsg.), Soil Science Society of America, Madison Wisconsin, 1977, S 145-180.

3 **G. Sposito,** *The Surface Chemistry of Soils*, Oxford University Press, New York, 1984.

4 **H.L. Bohn, B.L. McNeal und G.A. O'Connor,** *Soil Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, 1985.

5 **M. Schnitzer,** in *Methods of Soil Analysis Vol. 2. Chemical and Microbiological Properties* (A.L. Page Hrsg.), American Society of Agronomy, Madison, 1982, S. 581-594.

6 **F.J. Stevenson,** in *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water* (G. Aiken, D.M. McKnight, R.L. Wershaw und P. MacCarthy, Hrsg.), John Wiley & Sons, New York, 1985, S. 13-52.

7 **W. Ziechmann,** *Huminstoffe und ihre Wirkungen*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 1996.

8 **M.H.B. Hayes,** in *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water* (G. Aiken, D.M. McKnight, R.L. Wershaw und P. MacCarthy, Hrsg.), John Wiley & Sons, New York, 1985, S. 329-361.

9 **J. Gerke und W. Ziechmann,** *Adsorption des kationischen Tensids Laurylpyridiniumchlorid an Huminstoffe, Böden und Komposte,* Chem. Erde **50**, 247-253 (1990).

10 **C.F. Anderson und H. Morawetz,** in *Encyclopedia of Chemical Technology* (Kirk-Othmer, Hrsg.), John Wiley & Sons, New York, 1982, S.495-530.

11 **J. Lyklema,** in *Fundamentals of Interface and Colloid Science*, Academic Press, London, 1995, S. 5.1-5.100.

12 **H.-J. Opgenorth,** in *The Handbook of Environmental Chemistry Vol 3 Part F* (O. Hutzinger, Hrsg.), Springer Verlag, Berlin, 1992, S. 337-350.

13 **M.J. Schwuger und M. Liphard,** *Sodium-Aluminium-Silicates in the Washing Process Part X. Cobuilders and Optical Brightners*, Colloid Polym. Sci. **267**, 336-344 (1989).

14 **H. Spoor,** *Synthetische wasserlösliche Polymere - Stand und Ausblick*, Angew. Makromol. Chem. **123/124**, 1-44 (1984).

15 **J.-M. Séquaris,** in *Surfactant Sciences Series* (M.J. Schwuger, Hrsg.) Vol. 65, Marcel Dekker, New York,1997, S. 225-245.

16 **J. Drzymala und D.W. Fuerstenau,** in *Flocculation in Biotechnology and Separation Systems* (Y.A. Attia, Hrsg.), Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam 1987, S. 45-60.

17 **K.F. Tjipangandjara, Y.-B. Huang, P. Somasundaran und N.J. Turro,** *Correlation of Alumina Flocculation with Adsorbed Polyacrylic Acid Conformation*, Colloids Surf. 44, 229-236 (1990).

18 **J.E. Gebhardt und D.W. Fuerstenau,** *Adsorption at Polyacrylic Acid at Oxide/Water Interfaces*, Colloids Surf. 7, 221-231 (1983).

19 **J.M. Lamarche, A. Foissy, G. Robert, J.C. Reggiani und J. Bernard,** in *Adsorption at the Gas-Solid and Liquid-Solid Interface* (J. Rouquerol und K.S.W. Sing, Hrsg.), Elsevier, Amsterdam, 1982, S. 117-123.

20 **J. Cesarano III, I.A. Aksay und A. Bleier,** *Stability of Aqueous α-Al_2O_3 Suspensions with Poly(methacrylic acid) Polyelectrolyte*, J. Am. Ceram. Soc. **71**, 250-255 (1988).

21 **N.V. Sastry, J.-M. Séquaris und M.J. Schwuger,** *Adsorption of Polyacrylic Acid and Sodium Dodecylbenzenesulfonate on Kaolinite*, J. Colloid Interf. Sci. **171**, 224-233 (1995).

22 **F. Blockhaus, J.-M. Séquaris, H.D. Narres und M.J. Schwuger,** *Adsorption-Desorption Behaviour of Acrylic-Maleic Acid Copolymer at Clay Minerals*, J. Colloid Interf. Sci. **186**, 234-247 (1997).

23 **M.R. Böhmer, O.A. Evers und J.M.H.M. Scheutjens,** *Weak Polyelctrolytes between Two Surfaces: Adsorption and Stabilization*, Macromol. **23**, 2288-2301 (1990).

24 **H.G.M. van de Steeg, M.A. Cohen Stuart, A. de Keizer und B.H. Bijsterbosch,** *Polyelectrolyte Adsorption: A Subtle Balance of Forces*, Langmuir **8**, 2538-2546 (1992).

25 **C.L. Tiller und C.R. O'Melia,** *Natural Organic Matter and Colloidal Stability: Models and Measurements*, Colloids Surf. **73**, 89-102 (1993).

26 **A.W.P. Vermeer, F.A.M. Leermakers und L.K. Koopal,** *Adsorption of Weak Polyelctrolytes on Surfaces with a Variable Charge. Self-Consistent-Field Calculations*, Langmuir **13**, 4413-4421 (1997).

27 **J.L. Zhou, S. Rowland, R.F.C. Mantoura und J. Braven,** *The Formation of Organic Coatings on Mineral Particles under Simulated Estuarine Conditions- A Mechanistic Study*, Wat. Res. **28**, 571-579 (1994).

28 **M. Ochs, B. Cosovic und W. Stumm,** *Coordinative and Hydrophobic Interaction of Humic Substances with Hydrophilic Al_2O_3 and Hydrophobic Mercury Surfaces*, Geochim. Cosmochim. Acta **58**, 639-650 (1994).

29 **J.A. Davis,** *Adsorption of Natural Dissolved Organic Matter at the Oxide/Water Interface*, Geochim. Cosmochim. Acta **46**, 2381-2393 (1982).

30 **E. Tipping,** *The Adsorption of Aquatic Humic Substances by Iron Oxides*, Geochim. Cosmochim. Acta **45**, 191-199 (1981).

31 **E. Tipping und D. Cooke,** *The Effects of Adsorbed Humic Substances on the Surface Charge of Goethite (α-FeOOH) in Freshwaters*, Geochim. Cosmochim. Acta **46**, 75-80 (1982).

32 **R. Kretzschmar, D. Hesterberg und H. Sticher,** *Effects of Adsorbed Humic Acid on Surface Charge and Flocculation of Kaolinite*, Soil Sci. Soc. Am. J. **61**, 101-108 (1997).

33 **A.C. Herrera Ramos und M.B. McBride,** *Goethite Dispersibility in Solutions of Variable Ionic Strength and Soluble Organic Matter Content*, Clays Clay Min. **44**, 286-296 (1996).

34 **B. Gu, J. Schmitt, Z. Chen, L. Liang und J.F. McCarthy,** *Adsorption and Desorption of Natural Organic Matter on Iron Oxide: Mechanisms and Models*, Environ. Sci. Technol. **28**, 38-46 (1994).

35 **Z. Fröbe, S. Fingler, V. Drevenkar und M. Juracic,** *Sorption Behaviour of Some Chlorophenols in Natural Sorbents. 1. Validity of the Partition Model for Sorption of Phenolates*, Sci. Tot. Environ. **155**, 199-213 (1994).

36 **A. Bhandari, J.T. Novak und D.F. Berry,** *Binding of 4-Monochlorophenol to Soil*, Environ. Sci. Technol. **30**, 2305-2311 (1996).

37 **J.C. Pennington und W. H. Patrick, Jr.,** *Adsorption and Desorption of 2,4,6-Trinitrotoluene by Soils*, J. Environ. Qual. **19**, 559-567 (1990).

38 **T.B. Stauffer und W.G. MacIntyre,** *Sorption of Low-Polarity Organic Compounds on Oxide Minerals and Aquifer Material*, Environ. Toxicology Chem. **5**, 949-955 (1986).

39 **G. Sheng, S. Xu und S.A. Boyd,** *Mechanism(s) Controlling Sorption of Neutral Organic Contaminants by Surfactant-Derived and Natural Organic Matter*, Environ. Sci. Technol. **30**, 1553-1557 (1996).

40 **M.B. McBride,** *Environmental Chemistry of Soils*, Oxford University Press, New York, 1994, S. 342-391

41 **K.-H. S. Kung und M.B. McBride,** *Bonding of Chlorophenols on Iron and Aluminum Oxides*, Environ. Sci. Technol. **25**, 702-709 (1991).

42 **H. Eigen,** *Wechselwirkung von Anilinen, Tensiden und ihren Mischungen mit homoionischen Montmorilloniten*, Dissertation Universität Düsseldorf, 1994.

43 **M.A. Schlautman und J.J. Morgan,** *Binding of a Fluorescent Hydrophobic Organic Probe by Dissolved Humic Substances and Organically-Coated Aluminum Oxide Surfaces*, Environ. Sci. Technol. **27**, 2523-2532.

44 **E. M. Murphy, J.M. Zachara, S.C. Smith und J.L. Phillips,** *The Sorption of Humic Acids to Mineral Surfaces and Their Role in Contaminant Binding*, Sci. Tot. Environ. **117/118**, 413-423 (1992).

45 **E. M. Murphy, J.M. Zachara, S.C. Smith, J.L. Phillips und T.W. Wietsma,** *Interaction of Hydrophobic Organic Compounds with Mineral-Bound Humic Substances*, Environ. Sci. Technol. **28**, 1291-1299 (1994).

46 **J.E. Huheey,** *Anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin, 1988, S. 337 ff..

47 **K. Huber,** *Calcium-Induced Shrinking of Polyacrylate Chains in Aqueous Solution*, J. Phys. Chem. **97**, 9825-9830 (1993).

48 **A. Ikegami und N. Imai,** *Precipitation of Polyelectrolytes by Salts*, J. Polymer Sci. **56**, 133-152 (1962).

49 **H. Morawetz,** *Macromolecules in Solution*, John Wiley & Sons, New York, 2. Aufl., 1975, S. 344-396.

50 **F.J. Stevenson,** *Humus Chemistry, Genesis, Composition, Reactions*, John Wiley & Sons, New York, 2. Aufl., 1994.

51 **W. Ziechmann,** in *Humic Substances and Their Role in the Environment* (F.H. Frimmel und R.F. Christman, Hrsg.), John Wiley & Sons, New York, 1988, S. 113-132.

52 **R.L. Wershaw,** *Membrane-Micelle Model for Humus in Soils and Sediments and its Relation to Humification*, U.S. Geological Survey, Open-File Report 91-513, Denver, 1992.

53 **H.-R. Schulten und M. Schnitzer,** *Chemical Model Structures for Soil Organic Matter and Soils*, Soil Sci. **162**, 115-130 (1997).

54 **J.A. Rice und J.-S. Lin,** *Fractal Nature of Humic Materials*, Environ. Sci. Technol. **27**, 413-414 (1993).

55 **H.-R. Schulten und M. Schnitzer,** *A State of the Art Structural Concept for Humic Substances*, Naturwissenschaften. **80**, 29-30 (1993).

56 **R.S. Swift,** in *Humic Substances II- In Search of Structure* (M.H.B. Hayes, P. MacCarthy, R.L. Malcolm und R.S. Swift, Hrsg.), John Wiley & Sons, Chichester, 1989, S. 449-465.

57 **K. Ghosh und M. Schnitzer,** *Macromolecular Structures of Humic Substances*, Soil Sci. **129**, 266-276 (1980).

58 **N. Shinozuka und C. Lee,** *Aggregate Formation of Humic Acids from Marine Sediments*, Marine Chem. **33**, 229-241 (1991).

59 **H.-D. Dörfler,** *Grenzflächen- und Kolloidchemie*, VCH, Weinheim, 1994.

60 **M.J. Rosen,** *Surfactants and Interfacial Phenomena*, John Wiley & Sons, New York, 2. Aufl., 1989.

61 **R.M. Cornell und U. Schwertmann,** *The Iron Oxides*, VCH, Weinheim, 1996.

62 **U. Müller,** *Anorganische Strukturchemie*, B.G. Teubner, Stuttgart, 1992.

63 **Schriftenreihe Pigmente,** *Hochdispersive Metalloxide nach dem Aerosil-Verfahren* Nr. 56, Degussa, 4. Aufl., 1989.

64 **Holleman-Wiberg,** *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, 1985, S. 881.

65 **J.A. Davis und J.D. Hem,** in *The Environmental Chemistry of Aluminium*, (G. Sposito, Hrsg.), CRC Press, Baco Raton, 1989, S. 185-219.

66 **R.M. Taylor,** in *Chemistry of Clays ans Clay Minerals*, (A.C.D. Newman, Hrsg.), Longman Scientific & Technical, Mineralogical Society, 1987, S. 129-201.

67 **A. Breeuwsma,** *Adsorption of Ions on Hematite (α-Fe_2O_3)*, Mededelingen Landbouwhogeschool, Wageningen 73-1, 1973.

68 **N.S. Clarke und P.G. Hall,** *Adsorption of Water Vapour by Iron Oxides. 3. Inelastic Incoherent Neutron Scattering from Water Adsorbed on Magnetite: Evidence for an Icelike Structure*, Langmuir **8**, 645-649 (1992).

69 **G.A. Parks und P.L. de Bruyn,** *The Zero Point of Charge of Oxides*, J. Phys. Chem. **66**, 967-973 (1962).

70 **V. Barrón und J. Torrent,** *Surface Hydroxyl Configuration of Various Crystal Faces of Hematite and Goethite*, J. Colloid Interf. Sci. **177**, 407-410 (1996).

71 **J.D. Russell, R.L. Parfitt, A.R. Fraser und V.C. Farmer,** *Surface Structures of Gibbsite, Goethite and Phosphated Goethite*, Nature **248**, 220-221 (1974).

72 **R. L. Parfitt, J.D. Russell und V.C. Farmer,** *Confirmation of the Surface Structures of Goethite (α-FeOOH) and Phosphated Goethite by Infrared Spectroscopy*, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I **72**, 1082-1087 (1976).

73 **T. Hiemstra und W.H. Van Riemsdijk,** *Physical Chemical Interpretation of Primary Charging Behaviour of Metal (Hydr)Oxides*, Colloids Surf. **59**, 7-25 (1991).

74 **J.B. Peri,** *A Model for the Surface of γ-Alumina*, J. Phys. Chem. **69**, 220-230 (1965).

75 **B.K.G. Theng,** *Formation and Properties of Clay-Polymer Complexes*, Elsevier Publisher, Amsterdam, 1979.

76 **B.J. Fortana,** in *The Chemistry of Biosurface* (M.L. Hair Hrsg.), Marcel Dekker, New York, 1971.

77 **C.H. Giles, T.H. MacEwan, S.N. Nakhwa und D. Smith,** *A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids*, J. Chem. Soc., 3973-3993 (1960).

78 **D.H. Everett,** *Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry*, Pure Appl. Chem. **31**, 579-638 (1972).

79 **D.H. Everett,** Reporting Data on Adsorption from Solution at the Solid/Solution Interface, Pure Appl. Chem. 58, 967-984 (1986).

80 **G. Sposito,** *The Chemistry of Soils*, Oxford University Press, Oxford, 1989.

81 **F. Blockhaus, J.-M. Séquaris, H.D. Narres und M.J. Schwuger,** *Interactions of a Water-Soluble Polymeric Detergent Additive (Polycarboxylate) with Clay Minerals from Soil*, Progr. Colloid Polym. Sci. **101**, 23-29 (1996).

82 **R. Kummert und W. Stumm,** *The Surface Complexation of Organic Acids on Hydrous γ-Al_2O_3*, J. Colloid Interf. Sci. **75**, 373-385 (1980).

83 **W. Stumm,** *The Inner-Sphere Surface Complex*, Adv. Chem. Ser. **244**, 1-32 (1995).

84 **M.A. Cohen Stuart, G.J. Fleer und B.H. Bijsterbosch,** *The Adsorption of Poly(vinylpyrrolidone) onto Silica*, J. Colloid Interf. Sci. **90**, 310-320 (1982).

85 **G.J. Fleer, M.A. Cohen Stuart, J.M.H.M. Scheutjens, T. Cosgrove und B. Vincent,** *Polymers at Interfaces*, Chapman & Hall, London, 1993.

86 **E. Klumpp und M.J. Schwuger,** in *Lehrbuch der Grenzflächenchemie* (M.J. Schwuger, Hrsg.), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1996, S. 223-260.

87 **J.F. Scamehorn, R.S. Schechter und W.H. Wade,** *Adsorption of Surfactants on Mineral Oxide Surfaces from Aqueous Solutions*, J. Colloid Interf. Sci. **85**, 463-478 (1982).

88 **K. Denbigh,** *Prinzipien des chemischen Gleichgewichts*, Steinkopff, Darmstadt, 2. Aufl., 1974.

89 **W. Hemminger und G. Höhne,** *Grundlagen der Kalorimetrie*, Verlag Chemie, Weinheim, 1979.

90 **R. Denoyel, F. Rouquerol und J. Rouquerol,** *Thermodynamics of Adsorption from Solution: Experimental and Formal Assessment of the Enthalpie of Displacement*, J. Colloid Interf. Sci. **136**, 375-384 (1990).

91 **Agrolinzstudie Nr. AL 2/89,** Institut für Radioagronomie (ICG-5), Forschungszentrum Jülich GmbH.

92 **K.M. Haider, M. Spiteller, A. Wais und M. Fild,** *Evaluation of the Binding Mechanism of Anizaline and ist Metabolits in Soil Organic Matter*, J. Environm. Analyt. Chem. **53**, 125-137 (1993).

93 **K. Vermöhlen,** *Untersuchungen zum Adsorptionsverhalten der Kationtenside Cetylpyridiniumchlorid und Cetyltrimethylammoniumbromid an Aerosil*, Diplomarbeit, Universität Münster, 1994.

94 **T. Hiemstra, W.H. van Riemsdijk und M.G.M. Bruggenwert,** *Proton Adsorption Mechanism at the Gibbsite and Aluminium Oxide Solid/Solution Interface*, Netherlands J. Agric. Sci. **35**, 281-293 (1987).

95 **U. Schwertmann und R.M. Cornell,** *Iron Oxides in the Laboratory*, VCH, Weinheim, 1991.

96 **D. Horn,** *Optisches Zweistrahlverfahren zur Bestimmung von Polyelektrolyten in Wasser und zur Messung der Polymeradsorption an Grenzflächen*, Progr. Colloid Polym. Sci. **65**, 251-264 (1978).

97 **K.-H. Wassmer, U. Schröder und D. Horn,** *Characterization and Detection of Polyanions by Direct Polyelectrolyte Titration*, Macromol. Chem. **192**, 553-565 (1991).

98 **A. Bartelt, U. Schröder und D. Horn,** in *Surfactant Sciences Series* (M.J. Schwuger, Hrsg.) Vol. 65, Marcel Dekker, New York,1997, S. 211-224.

99 **A.R. Hoffmann, W.W. Böer und G.W.G. Schwarz,** *Zweiphasen-Titration von Aniontensiden mittels einer verbesserten Rührmethode*, Fette Seifen Anstrichmittel **78**, 367-368 (1976).

100 **M. Arens und G. Schneeweis,** *Zweiphasentitration kationenaktiver Tenside- Gemeinschaftsarbeiten der DFG, 108. Mitteilung: Deutsche Einheitsmethoden zur Untersuchung von Fetten, Fettprodukten, Tensiden und verwandten Stoffen, 81. Mitt.: Analyse von Grenzflächenaktiven Stoffen XIII*, Fat. Sci. Technol. **92**, 26-28 (1990).

101 **A.L. Hayden, O.R. Sammul, G.B. Selzer und J. Carol,** *Infrared Ultraviolet, and Visible Absorption Spectra of some USP and NF Reference Standards and their Derivates*, J. Assoc. Off. Agric. Chem. **45**, 797-900 (1962).

102 **J. Suurkuusk und I. Wadsö,** *A Multichannel Microcalorimetry System*, Chemica Scripta **20**, 155-163 (1982).

103 **S. Chidambaram und S. Gundiah,** *Conformational Transition in Poly(Methacrylic Acid)*, Makromol. Chem. **186**, 223-229 (1985).

104 **M. Schnitzer,** *Chemical, Spectroscopic, and Thermal Methods for the Classification and Characterization of Humic Substances*, Proc. Intern. Meeting on Humic Substances, Padoc, Wageningen, 1972, S. 293-310.

105 **J.-M. Séquaris und P. Kalabokas,** *Application of an Iodide Ion-Sensitive Electrode to the Determination of Anionic Polyelectrolytes and Colloids with Cationic Surfactant*, Analytica Chim. Acta **281**, 341-346 (1993).

106 **K. Vermöhlen, H. Lewandowski, A. Pohlmeier, H. Rützel, J.-M. Séquaris und M.J. Schwuger,** *Ladungsdichtebestimmung von Huminsäure - Methodenvergleich*, Mittl. Dt. Bodenkund. Ges. **83**, 53-56 (1997).

107 **M. De Nobili and M. Contin,** in *Humic Substances in the Global Environment and Implications on Human Health* (N. Senesi und T.M. Miano, Hrsg.), Elsevier Science, Amsterdam, 1994, S. 263-268.

108 **C. Roggelin,** *Analytische Untersuchungen zur Wechselwirkung von Anizalin mit Huminstoffen*, Diplomarbeit, RWTH Aachen, 1996.

109 **K. Ishiduki und K. Esumi,** *Adsorption Characteristics of Poly(acrylic acid) and Poly(vinyl pyrrolidone) on Alumina from Their Mixtures in Aqueous Solution*, J. Colloid Interf. Sci. **185**, 274-277 (1997).

110 **A.W.P. Vermeer,** *Interactions Between Humic Acid and Hematite and their Effects on Metal Ion Speciation*, Dissertation, Universität Wageningen, 1996.

111 **H.W. Walker und S.B. Grant,** *Factors Influencing the Flocculation of Colloid Particles by a Model Anionic Polyelectrolyte*, Colloids Surf. **119**, 229-239 (1996).

112 **N. Shashidhar, J.R. Varner und R.A. Condrate Sr.,** *Adsorption of Polyacrylates on Powders*, Cer. Transact. Westerville **17**, 443-450 (1990).

113 **A. Hild, J.-M. Séquaris, H.-D. Narres und M.J. Schwuger,** *Adsorption of Polyvinylpyrrolidone on Kaolinite*, Colloids Surf. **123-124**, 515-522 (1997).

114 **W. Stumm und J.J. Morgan,** *Aquatic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 3. Aufl., 1996.

115 **J.M. Berg, P.M. Claesson und R.D. Neuman,** *Interactions Between Mica Surfaces in Sodium Polyacrylate Solutions Containing Calciums Ions*, J. Colloid Interf, Sci. **161**, 182-189 (1993).

116 **F. Blockhaus,** *Physikochemische Untersuchungen zur Wechselwirkung von Copolymeren aus Acryl- und Maleinsäure mit Tonmineralien*, Dissertation, Universität Düsseldorf, 1996.

117 **B.H. Bijsterbosch,** *Characterization of Silica Surfaces by Adsorption from Solution. Investigations into the Mechanism of Adsorption of Cationic Surfactants*, J. Colloid Interf. Sci. **47**, 186-198 (1974).

118 **Y. Gao, J. Du und T. Gu,** *Hemimecille Formation of Cationic Surfactants at the Silica Gel-Water Interface*, J Chem. Soc. Faraday Trans 1 **83**, 2671-2679 (1987).

119 **H. Rupprecht und T. Gu,** *Structure of Adsorption Layers of Ionic Surfactants at the Solid/Liquid Interface*, Colloid Polymer Sci. **269**, 506-522 (1991).

120 **M.A Yeskie und J.H. Harwell,** *On the Structure of Aggregates of Adsorbed Surfactants: The Surface Charge Density at the Hemimecelle/Admicelle Transition*, J. Phys. Chem. **92**, 2346-2352 (1988).

121 **M.R. Böhmer, Y El Attar Sofi und A. Foissy,** *Calorimetry of Poly-(Acrylic Acid) Adsorption on TiO_2*, J. Colloid Interf. Sci. **164**, 126-135 (1994).

122 **R. Denoyel, G. Durand, F. Lafuma und R. Audebert,** *Adsorption of Cationic Polyelctrolytes onto Montmorillonite and Silica: Microcalorimetric Study of Their Conformation*, J. Colloid Interf. Sci. **139**, 281-290 (1990).

123 **R. Aveyard und D.A. Haydon,** *An Introduction to the Principles of Surface Chemistry*, Cambridge University Press, Cambridge, 1973.

124 **P. Trens und R. Denoyel,** *Conformation of Poly(ethylene glycol) Polymers at the Silica/Water Interface: A Microcalorimetric Study*, Langmuir **9**, 519-522 (1993).

125 **A. Hild,** *Sorptionsverhalten von Polyvinylpyrrolidon an Schichtsilikaten: Charakterisierung und Eigenschaften der Adsorbatstruktur*, Doktorarbeit, Universität Düsseldorf, 1998.

126 **M. Hesse, H. Meier und B. Zeeh,** *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1991.

127 **E.C. Yost, M.I Tejedor-Tejedor und M.A. Anderson,** *In Situ CIR-FTIR Characterization of Salicylate Complexes at the Goethite/Aqueous Solution Interface*, Environ. Sci. Technol. **24**, 822-828 (1990).

128 **S. Crisp, S. Merson, A.D. Wilson, J.H. Elliott und P.R. Hornsby,** *The Formation and Properties of Mineral-Polyacid Cements*, J. Materials Sci. **14**, 2941-2958 (1979).

129 **M.I Tejedor-Tejedor, E.C. Yost und M.A. Anderson,** *Characterization of Benzoic and Phenolic Complexes at the Goethite/Aqueous Solution Interface Using Cylindrical Internal Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy. Part I. Methodology*, Langmuir **6**, 979-987 (1990).

130 **P.H. McCluskey, R.L. Snyder und R.A. Condrate, Sr.,** *Infrared Spectral Studies of Various Metal Polyacrylates*, J. Solid State Chem. **83**, 332-339 (1989).

131 **J.D. Kubicki, M.J. Itoh, L.M. Schroeter und S.E. Apitz,** *Bonding Mechanisms of Salicylic Acid Adsorbed onto Illite Clay: An ATR-FTIR and Molecular Orbital Study*, Environ. Sci. Technol. **31**, 1151-1156 (1997).

132 **R. Schwarz, K. Heckmann und J. Strnad,** *Adsorption Model of Pyridinium Salts on Quartz*, J. Colloid Interf. Sci. **124**, 50-56 (1988).

133 **P. Wängnerud und G. Olofsson,** *Adsorption Isotherms for Cationic Surfactants on Silica Determined by in Situ Ellipsometry*, J. Colloid Interf. Sci. **153**, 392-398 (1992).

134 **J.J. Kiefer, P. Somasundaran und K.P. Ananthapadmanabhan,** *Interaction of Tetradecyltrimethylammonium Bromide with Poly(acrylic acid) and Poly(methacrylic acid). Effect of Charge Density*, Langmuir **9**, 1187-1192 (1993).

135 **T. Shimizu,** *The Binding of Cationic Surfactants by Various Poly(carboxylic acids)*, Colloids Surf. **94**, 115-123 (1995).

136 **J.-M. Séquaris,** *Binding of a Cationic Surfactant by Polyacrylate, Poly(vinyl sulfate), and Montmorillonite. Tensammetric Measurements in Very Dilute Aqueous Solution*, Langmuir **13**, 653-658 (1997).

137 **K. Hayakawa, J.P. Santerre und J.C.T. Kwak,** *Study of Surfactant-Polyelectrolyte Interactions. Binding of Dodecyl- and Tetradecyltrimethylammonium Bromide by Some Carboxylic Polyelectrolytes*, Macromolecules **16**, 1642-1645 (1983).

138 **K. Hayakawa, und J.C.T. Kwak,** in *Cationic Surfactants* (D.H. Rubingh und P.M. Holland, Hrsg.), Marcel Dekker, New York, 1991, S. 189-248.

139 **E.D. Goddard,** *Polymer- Surfactant Interaction. Part II. Polymer and Surfactant of Opposite Charge*, Colloids Surf. **19**, 301-329 (1986).

140 **M De Nobili, M. Contin und L. Leita,** *Investigation of the Interactions Between Humic Substances and a Cationic Detergent (Cetyltrimethylammonium Bromide)*, Sci. Tot. Environ. **81/82**, 635-642 (1989).

141 **J. Blaakmeer, M.R. Böhmer, M.A. Cohen Stuart und G.J. Fleer,** *Adsorption of Weak Polyelectrolytes on Highly Charged Surfaces. Poly(acrylic acid) on Polystyrene Latex with Strong Cationic Groups*, Macromolecules **23**, 2301-2309 (1990).

142 **Z. Huang, J.-M. Ma und T.-R. Gu,** *Adsorption of Cetyltrimethylammonium Bromide at the Silica Gel/Water Interface*, Acta Chimica Sinica **H2**, 105-114 (1989).

143 **S.A. Boyd, J.-F. Lee und M.M. Mortland,** *Attenuating Organic Contaminant Mobility by Soil Modification*, Nature **333**, 345-347 (1988).

8 Anhang

8.1 ^{13}C-NMR-Spektrum der Huminsäure

^{13}C-NMR-Spektrum der untersuchten Huminsäure, die aus Parabraunerde Merzenhausen (A_p-Horizont) extrahiert wurde.

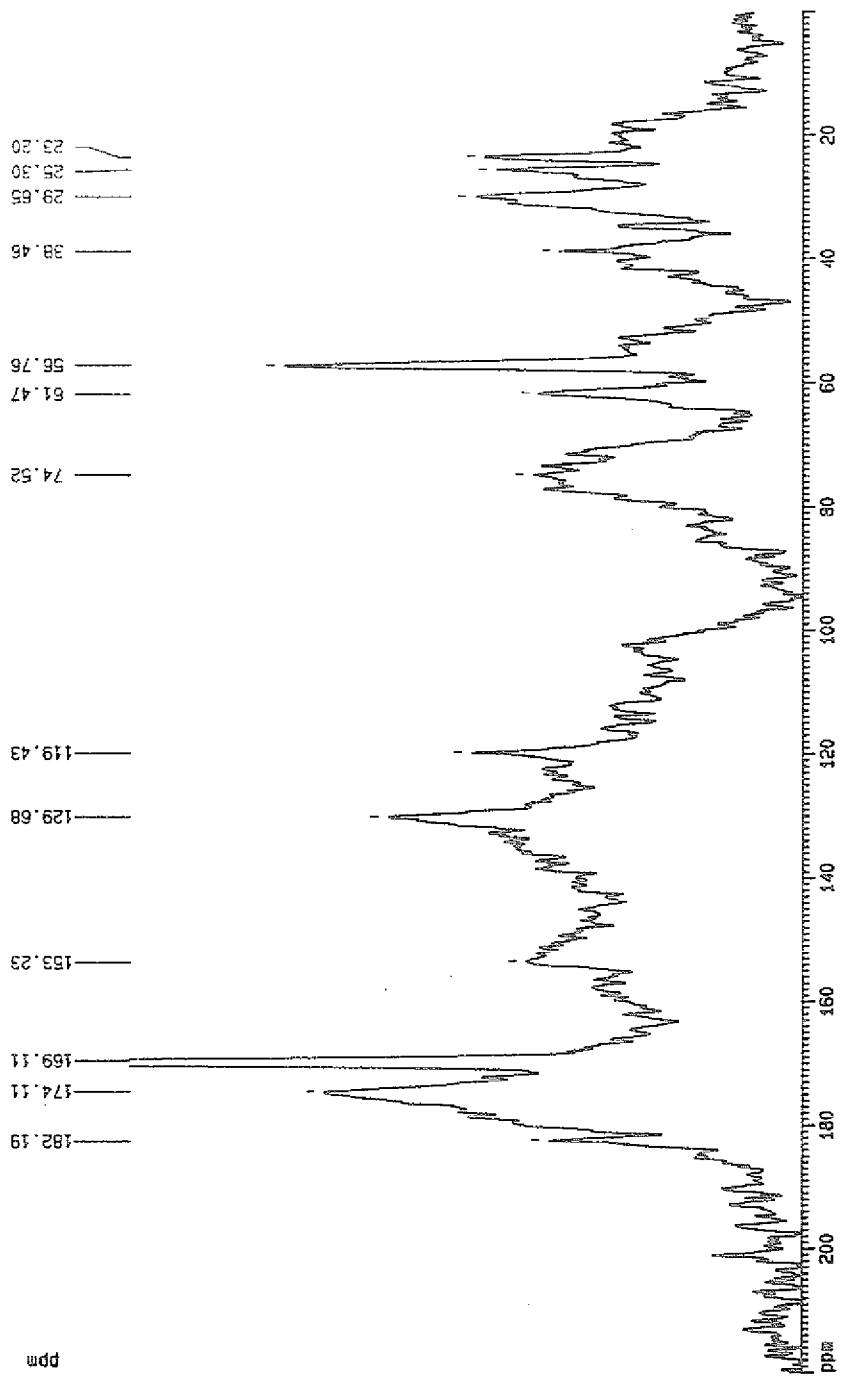


Abb. 8.1: *^{13}C-NMR-Spektrum Huminsäure Merzenhausen*

8.2 Röntgenbeugungsexperimente an den Oxiden Goethit und Gibbsit

Die Röntgenbeugungsdiagramme von Goethit und Gibbsit sind zur Überprüfung der Reinheit der selbst präparierten Oxide angefertigt worden. Sowohl die Reflexe von Goethit (Abb. 8.2) als auch die Reflexe von Gibbsit (Abb. 8.3) stimmen mit denen von Standardsubstanzen überein.

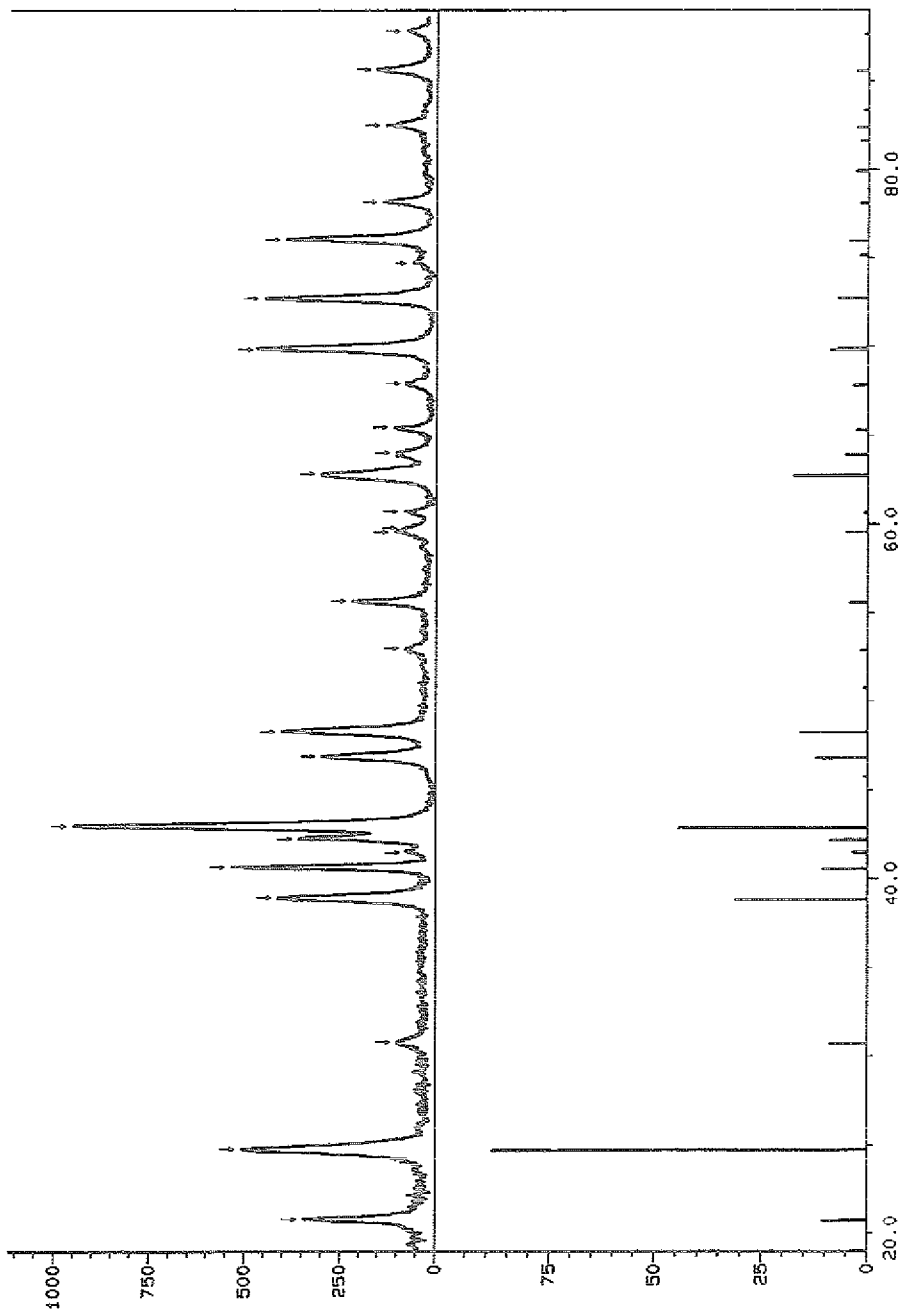


Abb. 8.2: Röntgenbeugungsdiagramm von Goethit

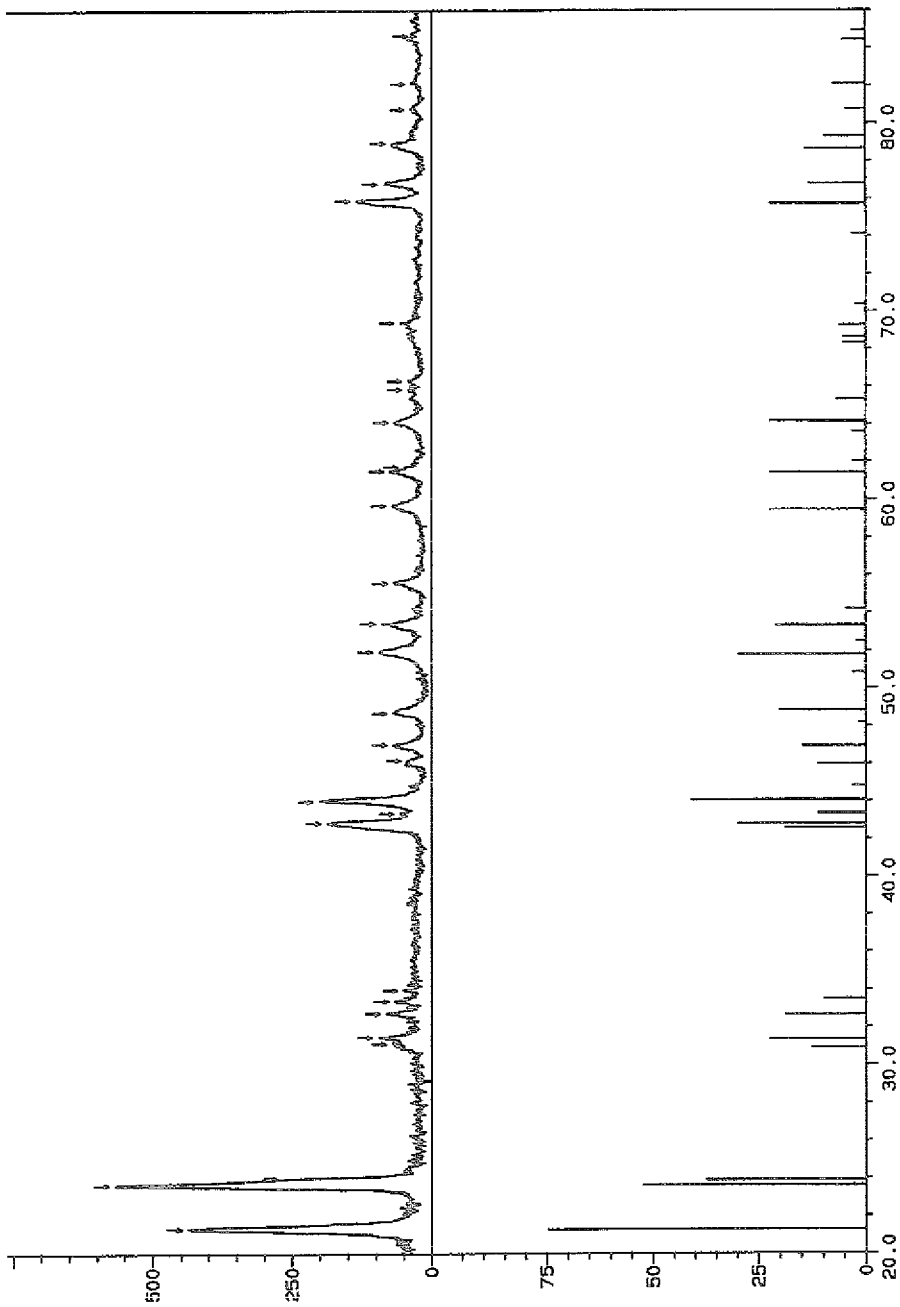


Abb. 8.3: Röntgenbeugungsdiagramm von Gibbsit

8.3 Potentiometrische Kolloidtitration

Die Reaktion, die der potentiometrischen Kolloidtitration zugrunde liegt, ist in Abbildung 8.4 schematisch dargestellt. Huminsäure und das Kationtensid Hexadecylbenzyldimethylammoniumchlorid (HBDACl) reagieren zu einem stöchiometrischen Komplex. Nach der Neutralisierung reagieren am Endpunkt der Titration der Huminsäure/Tensid-Komplex und das überschüssige Kationtensid mit der Membran einer Γ/ISE-Elektrode, wodurch sich deren Gleichgewichtspotential ändert.

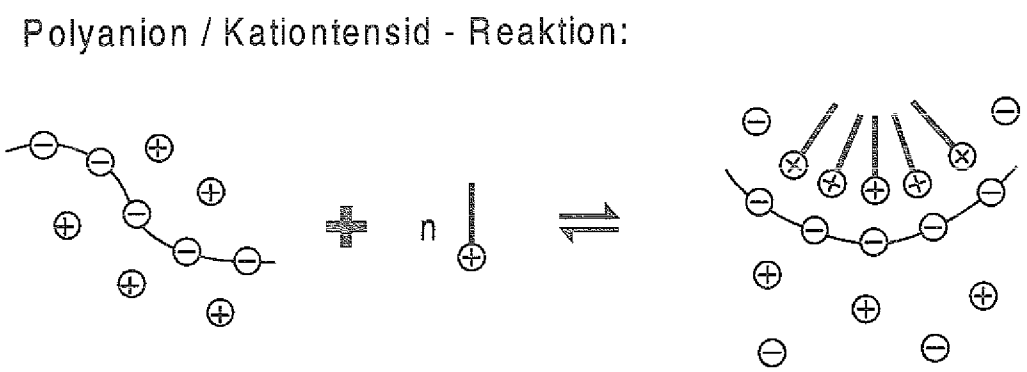


Abb. 8.4: Neutralisierungsreaktion bei der Kolloidtitration

Danksagung

Meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. M. J. Schwuger danke ich für die interessante Themenstellung und die großzügige Förderung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. A. Mewis vom Institut für Anorganische Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Herrn Dr. H.-D. Narres danke ich für seine hilfreiche Unterstützung und die Durchsicht dieser Arbeit.

Für die vielen interessanten Diskussionen und Anregungen zu meiner Arbeit danke ich Herrn Dr. H. Lewandowski und Herrn Dr. J.-M. Séquaris.

Bei Herrn Dr. E. Koglin möchte ich mich für die Durchführung der ab initio Rechnungen und die vielen hilfreichen Diskussionen zur Interpretation der IR-Spektren bedanken.

Meinen Kolleginnen Frau B. Kluge, Frau Dipl.-Ing. P. Viehöver und Frau Dipl. Chem. A. Hild möchte ich ganz herzlich für die gute Zusammenarbeit, ihre praktische Unterstützung bei meinen Versuchen und für die vielen Aufmunterungen zum rechten Zeitpunkt danken.

Allen Mitarbeitern des Instituts für Angewandte Physikalische Chemie danke ich für ihre Kollegialität und die Unterstützung meiner Arbeit.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinem Mann Wolfgang, der mir immer in allen Situationen mit Rat und Tat zur Seite gestanden und durch seine vielfältigen Anregungen und Vorschläge zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Forschungszentrum Jülich

Jül-3570
Juli 1998
ISSN 0944-2952