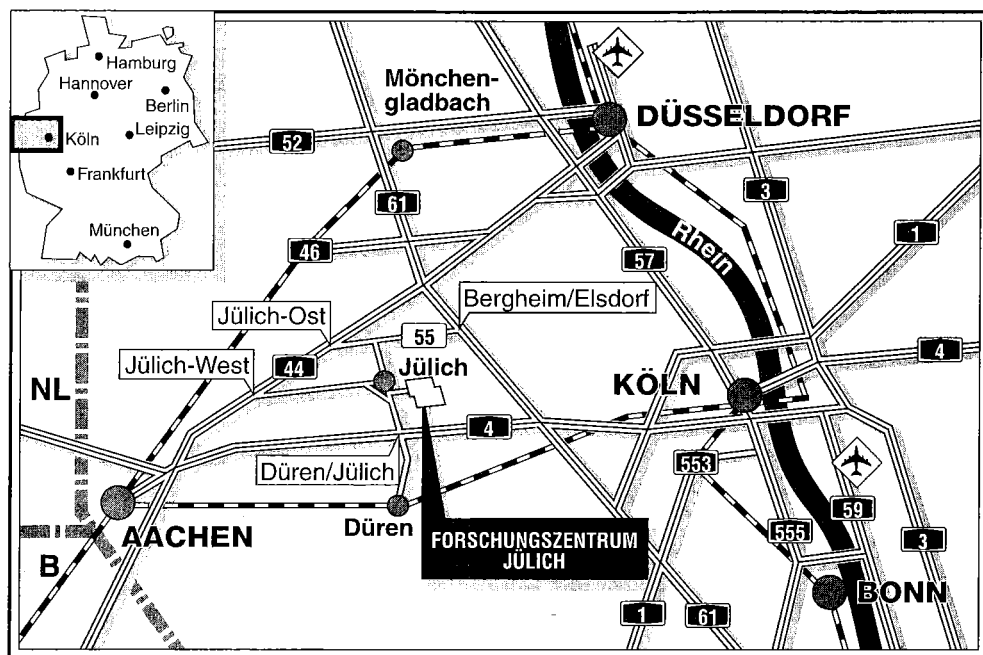


Institut für Angewandte Physikalische Chemie

**Physikochemische Untersuchungen
zur Wechselwirkung von Copolymeren
aus Acryl- und Maleinsäure mit
Tonmineralien**

Fred Blockhaus



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3296

ISSN 0944-2952

Institut für Angewandte Physikalische Chemie Jül-3296

D61 (Diss. Universität Düsseldorf)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon: 02461/61-61 02 · Telefax: 02461/61-61 03 · Telex: 833556-70 kfa d

**Physikochemische Untersuchungen
zur Wechselwirkung von Copolymeren
aus Acryl- und Maleinsäure mit
Tonmineralien**

Fred Blockhaus

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1.0 Einleitung	1
2.0 Problemstellung	5
3.0 Theoretischer Teil	6
3.1 Polyelektrolyte in Lösung	6
3.2 Polymer- und Polyelektrolyt-Adsorption an fest-flüssig Grenzflächen	9
3.3 Polymer-Desorption von fest-flüssig Grenzflächen	16
3.4 Eigenschaften des Kaolinites	19
3.5 Auflösung von Kaolinit in Ab- und Anwesenheit von Adsorptiven	26
4.0 Experimenteller Teil	32
4.1 Verwendete Substanzen	32
4.1.1 Adsorbentien	32
4.1.2 Polycarboxylate	35
4.1.3 Chemikalien	36
4.2 Durchführung der Experimente	37
4.2.1 Titration der Carbonsäuren	37
4.2.2 Kaolinit-Titration	37
4.2.3 Gleichgewichtsisothermen	38
4.2.4 Desorptionsisothermen	40
4.2.5 Untersuchungen zur Kaolinitauflösung	42
4.2.6 Bestimmung des Sedimentvolumens	44
4.3 Methoden	45
4.3.1 Kolorimetrische Polyelektrolyttitration	45
4.3.2 Röntgendiffraktometrie	48
4.3.3 Atomabsorptionsspektroskopie	48
4.3.4 Radiochemische Messungen	49
4.3.5 Potentiometrie	49
4.3.6 Phosphatbestimmung	50
5.0 Ergebnisse und Diskussion	51
5.1 Charakterisierung des Copolymers und des Kaolinites	51

5.1.1	Säure-Base-Eigenschaften des P(70% AS-30% MS))	51
5.1.2	Säure-Base-Eigenschaften des Na-Kaolinites	56
5.2	Adsorptionsuntersuchungen	59
5.2.1	Copolymer-Adsorption an verschiedenen Schichtsilikaten und Parabraunerde	59
5.2.2	Copolymer-Adsorption am Modellschichtsilikat Na-Kaolinit	65
5.2.2.1	Einfluß der chemischen Zusammensetzung in verschiedenen Polycarboxylaten	66
5.2.2.2	Einfluß von pH-Wert und 1:1-Elektrolyt	68
5.2.2.3	Einfluß von 2:1-Elektrolyt	76
5.3	Copolymer-Desorption am Modellschichtsilikat Na-Kaolinit	82
5.3.1	Einfluß von umweltrelevanten Bodenelektrolyten und von Tensiden auf die Desorption des Copolymeren	83
5.3.2	Spezielle Desorptionsuntersuchungen mit Phosphaten	88
5.3.2.1	Adsorptionsisothermen der Phosphate	88
5.3.2.2	Einfluß der Phosphate auf die Copolymer-Adsorption	90
5.3.2.3	Einfluß der Phosphate auf die Copolymer-Desorption	92
5.3.2.4	Bedeutung der Ergebnisse unter umweltrelevanten Gesichtspunkten	101
5.4	Einfluß des Copolymers und anderer Adsorptive auf den Auflösungsprozess von Na-Kaolinit	103
5.4.1	Gleichgewichtsuntersuchungen zur Kaolinitauflösung in Ab- und Anwesenheit des Copolymers	103
5.4.2	Kinetische Untersuchungen zur Kaolinitauflösung in Ab- und Anwesenheit des Copolymers und anderer Adsorptive	109
6.0	Zusammenfassung	121
7.0	Literatur	123
8.0	Anhang	129
8.1	Kompetitionsleichgewicht zwischen P(AS-MS) und Triphosphat	129
8.2	Berechnung der Netto-Protonendichte Q_H des Na-Kaolinites	131
8.3	Beschreibung des Al^{3+} -Ionenaustauschgleichgewichtes zwischen der Carboxylgruppe des P(AS-MS) und den Oberflächenplätzen der Siloxanfläche	136
8.4	Verzeichnis der verwendeten Symbole und Abkürzungen	143

1.0 Einleitung

Organische Polyelektrolyte finden als wasserlösliche "funktionale Polymere" vielfältige Verwendung in sehr unterschiedlichen Bereichen privater Haushalte, der Kommunen, des Gewerbes und der Industrie. Dabei beeinflussen sie als Gelbildner und Fließveränderer die Fließeigenschaften und als Dispergierungs- und Flockungsmittel die Stabilitäts- und Koagulationseigenschaften disperser Systeme ¹. Die Einsatzgebiete liegen dementsprechend in der Papierindustrie, der Textilveredelung, der Kosmetik, der Lack- und Farbenindustrie sowie in der Wasseraufbereitung und der Klärschlammmentwässerung. Außerdem eignen sie sich als Kristallwachstums- und Vergrauungsinhibitor in Waschflotten und Kühlwasserkreisläufen ¹.

Zu der Gruppe der organischen Polyelektrolyte gehören jedoch nicht nur synthetische Polyelektrolyte, sondern auch die Mehrzahl der in der Natur und in den verschiedenen Lebensformen vorkommenden Biopolymere, wie die Proteine, die Nukleinsäuren und die Polysaccharide. Außerdem spielen die Huminstoffe mit ihrem Polyelektrolytcharakter für die Bindung von Umweltchemikalien und für den Aggregationszustand der Bodenkolloide eine wichtige Rolle. Nach Inkrafttreten der Phosphathöchstmengenverordnung Anfang der 80iger Jahre fanden organische Polyelektrolyte auf Basis der Polyacrylsäure auch Eingang in den Reinigungs- und vor allem den Waschmittelbereich ². Dabei wurden in den phosphatreduzierten oder phosphatfreien Waschmitteln die Phosphat-BUILDER wie Triphosphat zunehmend durch ein Buildersystem aus Calciumcarbonat, Zeolith A und Natriumsalzen von Polycarbonsäuren (Polycarboxylate oder PCA) ersetzt ^{3,4}. Bei den in phosphatfreien Waschmittelformulierungen zu 2-5% enthaltenen Polycarboxylaten handelt es sich entweder um Polyacrylate (P(AS)) mit einer niedrigen Molmasse von $M_w \approx 4500$ g/mol oder um die in dieser Arbeit verwendeten Copolymerisate aus 70 Gew.-% Acrylsäure und 30 Gew.-% Maleinsäure (abgekürzt: P(AS-MS), Abb. 1.1) mit einem Gewichtsmittel der Molmasse von $M_w \approx 70000$ g/mol - 90000 g/mol ^{2,5}.

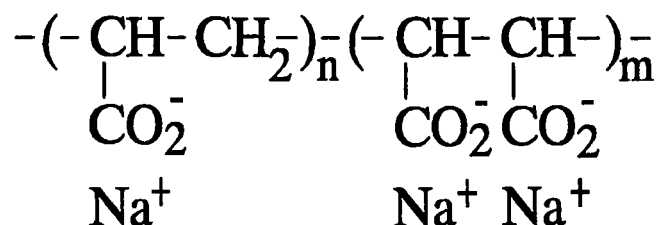


Abb. 1.1: Grundbausteine des untersuchten Copolymers P(AS-MS)

Eine Aufgabe dieser Copolymerisate im Waschprozess besteht in der Dispergierung von Schmutzpartikeln, Calciumcarbonat und Calciumphosphat und damit in der Prävention von Redepositionen dieser Substanzen auf die Textilien. Außerdem setzen die Co-Builder Inkrustationen anorganischer Salze auf den Textilien herab (Kristallwachstumsinhibitor) ^{3,4}, indem sie durch Adsorption an den ausgefällten Metallsalzkeimen deren Weiterwachsen zu einem festen Belag behindern. Zur Gewährleistung dieser Wirkung muß die Wasserhärte allerdings durch Zeolith A reduziert werden, da sich sonst bei einem stöchiometrischen Überschuß an Calciumionen in der alkalischen Waschlösung schwerlösliche Ca^{2+} -Polycarboxylat-Präzipitate ⁶ bilden. In Deutschland belief sich die mengenmäßige Größenordnung für den Einsatz von P(AS-MS) in phosphatfreien Waschmitteln zu Beginn des Jahres 1990 auf ca. 19000 Tonnen pro Jahr, bei einem Marktanteil von über 95% phosphatfreier Waschmittel ^{2,5}. Nach dem Gebrauch in den privaten Haushalten gelangen diese P(AS-MS) dann in der Regel über das Abwasser in die Kläranlagen. Geringe Restmengen finden ihren Weg über die Vorfluter in die Flüsse und anschließend in die Sedimente. Die hohe Affinität des P(AS-MS) zu festen Oberflächen und die im Vergleich zu den im Abwasser gemessenen Copolymerisat-Konzentrationen von einigen mg/l im Überschuß vorliegenden Calciummengen, führen zu einem Eliminationsgrad durch Adsorption und Präzipitation von $\gg 90\%$ in der Kläranlage ^{2,7}. Über den Klärschlamm als Dünger werden die P(AS-MS) dann auf landwirtschaftlich genutzte Ackerflächen aufgetragen. Obwohl toxikologische und ökotoxikologische Studien sowie Untersuchungen zur Schwermetallremobilisierung aus dem Klärschlamm keine Hinweise auf nachteilige Konsequenzen ^{2,7} zeigen, stellt sich dennoch prinzipiell die Frage nach dem Verbleib und dem Verhalten des P(AS-MS) in den Sedimenten und in den Böden. Dies ist insbesondere im Hinblick auf die Resistenz gegenüber aerober und anaerober Biodegradation von Bedeutung ^{2,8}.

Dabei sind in diesem Zusammenhang Prozesse wie Adsorption und Desorption von besonderem Interesse, die für die Mobilität des P(AS-MS) im Bodenkompartment verantwortlich sind, sowie die Bedingungen, unter denen diese Prozesse stattfinden. Entsprechend dem anionaktiven Charakter des Polyelektrolyten sind dies bevorzugt Wechselwirkungen mit in der Bodenlösung befindlichen Kationen oder mit geladenen Oberflächen fester Bodenbestandteile. Trotz der physikochemischen und biologischen Komplexität des Bodens oder des Sedimentes, die eigentlich keine detaillierteren Aussagen über das Verhalten des Copolymerisates in diesen Kompartimenten erlaubt, lassen sich jedoch einige wichtige und in der folgenden Abbildung 1.2 dargestellten Gleichgewichtsreaktionen aufzeigen.

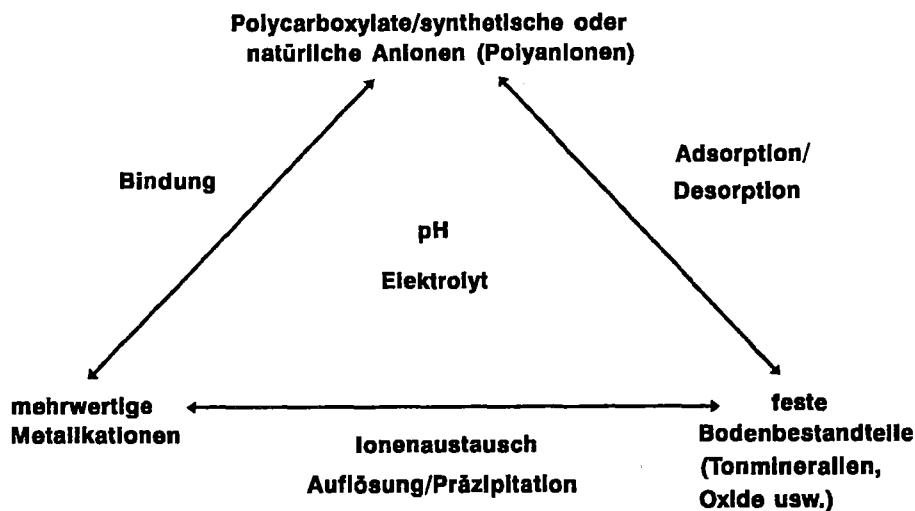


Abb. 1.2: Schematische Darstellung wichtiger Gleichgewichte des P(AS-MS) mit anorganischen Komponenten des Bodenkompartmentes

Für die Wechselwirkungen des P(AS-MS) mit all diesen Komponenten können der pH-Wert und die Art und Konzentration des Elektrolyten als die dominierenden Parameter angesehen werden. Durch sie werden die weitreichenden, elektrostatischen Wechselwirkungen des Polyelektrolyten mit den geladenen Reaktionspartnern signifikant beeinflusst. Zudem treten OH^- -Ionen und andere Anionen in Konkurrenz zum polyanionischen P(AS-MS) um die Bindungsstellen an mehrwertigen Kationen und festen Oberflächen.

Bei den mineralischen Bodenkomponenten spielen speziell die Tonmineralien aufgrund ihrer relativ großen (bis zu $800 \text{ m}^2/\text{g}$) und teilweise mit ionisierten bzw. ionisierbaren funktionellen Gruppen bedeckten Oberflächen sowie ihrer Häufigkeit von 10 Gew.-% - 30 Gew.-% (s. Parabraunerde) in den oberen Bodenhorizonten eine besondere Rolle bei der Immobilisierung von Polyanionen.

Die Wechselwirkungen zwischen Polyanionen, wie u.a. den Polycarboxylaten mit Tonmineralien, wurden bereits in einer Reihe von Publikationen beschrieben⁹⁻¹⁶. Darin konnte der Einfluß bereits geringer Polyanionmengen auf die Stabilität von Tonmineraldispersionen (Dispergierung/Flockulierung) aufgezeigt werden^{15,17,18}. Rheologische und elektrokinetische Messungen wiesen auf die Kanten als Adsorptionsort hin¹⁴. Es wurden eine Reihe von Bindungstypen wie elektrostatische Bindung, Wasserstoffbrückenbindung, Ligandenaustausch usw. postuliert⁹, eine vollständige Aufklärung der beteiligten Bindungsmechanismen blieb jedoch bisher erfolglos. Zudem zeigten die Untersuchungen, daß der pH-Wert sowie die Art und die Konzentration von Elektrolyten bei der Adsorption eine entscheidende Rolle spielen^{9,10}. Detaillierte und quantitative Untersuchungen über den Einfluß der Polyanionladungs-

dichte, des Elektrolyten sowie insbesondere der Oberflächenladungsdichte auf die Adsorption an den Tonmineralien, wie sie für die Adsorption an Oxiden in der Literatur ¹⁹⁻²¹ zu finden sind, wurden in Publikationen bisher nur wenig vorgestellt ^{16,18}. Insbesondere die morphologisch und chemisch komplexe und daher schwierig zu charakterisierende Natur der Tonmineraloberfläche erschwerte eine Beschreibung des Adsorptionsverhaltens.

Die Adsorption von Polymeren bzw. Polyelektrolyten an festen Oberflächen erfolgt über eine Vielzahl von Bindungsstellen, so daß die Polymeradsorption im allgemeinen als "effektiv irreversibel" bezeichnet wird ⁹. Dementsprechend wird in der Literatur immer wieder auf eine fehlende Desorption durch Verdünnung hingewiesen ^{9,22}. Einige Untersuchungen zeigen jedoch, daß durch kleine Moleküle mit einer hohen Affinität zu den gleichen Bindungsstellen Polymere verdrängt werden können. So konnten Polyacrylamide, hydrolysierte Polyacrylamide und Polyacrylsäure durch Phosphate desorbiert werden ^{23,24}, wobei der Hydrolysegrad des Polymers, die Art des Phosphates, die zuvor adsorbierte Polymermenge und die Reihenfolge der Zusammenführung von Polymer und Phosphat eine Rolle spielten. Systematische Untersuchungen mit copolymeren Polycarboxylaten zum Einfluß verschiedener Parameter wie Oberflächenbedeckung, Art und Konzentration des Phosphates, pH-Wert und Reihenfolge der Zugabe des Phosphates sind jedoch bisher nicht bekannt.

Bei den Schichtsilikaten handelt es sich um gering lösliche Substanzen, deren Auflösungserscheinungen (Pufferwirkung des Bodens) wesentliche Prozesse in der Entwicklung des Bodens darstellen. Die durch Zersetzung pflanzlicher und tierischer Matrix gebildeten organischen Di- und Oligocarbonsäuren und Huminstoffe beeinflussen das Auflösungsgleichgewicht, in dem sie als Liganden mit den metallkationischen Bestandteilen der Tonmineralien wechselwirken. Dabei verändern diese Substanzen entweder die Auflösungsrate des Tonminerals durch Wechselwirkungen mit den kationischen, kristallinen Oberflächenionen, oder sie reagieren mit herausgelösten Metallkationen des Tonminerals in der Lösungsphase. So wurde bei der Adsorption von Polyacrylsäure an Kaolinit eine Freisetzung von Al beobachtet ²³. Detailliertere Untersuchungen zum Einfluß synthetischer Polyelektrolyte auf das Auflösungsgleichgewicht von Tonmineralien sind bisher nicht bekannt.

Neben den Adsorptionsprozessen an den Tonmineralien sind insbesondere mehrwertige, gelöste Metallkationen, wie die für die Wasserhärte verantwortlichen Ca^{2+} -Ionen oder die dreiwertigen Metallkationen Al^{3+} und Fe^{3+} , für die Mobilität des Polyelektrolyten im Boden von Bedeutung. Diese bei der Auflösung von Mineralen und Salzen freiwerdenden Metallkationen können aufgrund ihrer spezifischen Wechselwirkung mit den Carboxylatgruppen des P(AS-MS) die Löslichkeit des Copolymerisates stark herabsetzen und so zu einer Immobilisierung des Polycarboxylates führen ^{2,6,25}.

2.0 Problemstellung

Das Ziel dieser Arbeit besteht in der Aufklärung der Wechselwirkungen des in den Boden eingetragenen P(AS-MS) mit den Tonmineralien und Oxiden, sowie gelösten Kationen und Anionen. Dies sollte insbesondere unter dem umweltrelevanten Aspekt der Mobilität des Polyelektrolyten geschehen. Dabei sollten die Untersuchungen unter physikochemisch definierten Bedingungen mit definierten festen und gelösten Bodenkomponenten durchgeführt werden. Als Modellschichtsilikat wird vor allem das Kaolinit wegen seiner großen pH-abhängigen Ladung der Kantenoberfläche, der gut charakterisierbaren Oberfläche und der großen Verbreitung ausgewählt. Im folgenden werden die schwerpunktmäßig zu untersuchenden Prozesse mit den sie bestimmenden Parametern aufgeführt.

1) Adsorptions- bzw. Immobilisierungsverhalten

- Einfluß der Art des Tonminerals
- Einfluß des chemischen Aufbaus des Polyelektrolyten
- Einfluß des pH-Wertes und der Ionenstärke
- Einfluß eines zweiwertigen Kations (exemplarisch anhand des Ca^{2+} -Kations)

2) Desorptions- bzw. Remobilisierungsverhalten

- Einfluß verschiedener anionischer Bodenelektrolyte wie Nitrate, Sulfate, verschiedener Phosphate, Fluorid und Oxalsäure sowie anthropogen eingetragener Substanzen wie Anion- und Niotenside
- Abhängigkeit der Desorption von der Konzentration der obigen Substanzen, vom pH-Wert und von der Polymerbedeckung

3) Auflösungsprozesse beim Kaolinit

- Einfluß des P(AS-MS) auf das Löslichkeitsgleichgewicht von Kaolinit.
- Bestimmung der Auflösungskinetik in Anwesenheit von P(AS-MS)
- Vergleich der Auflösungskinetik in Gegenwart von P(AS-MS) mit der durch umweltrelevante, niedermolekulare Säuren wie Bernstein- und Glutarsäure sowie mit Phosphat

Die Ergebnisse der Arbeit sollen dazu dienen, daß physikochemische Verhalten von P(AS-MS) im Boden besser zu verstehen und auf einer gesicherten Basis die Mobilität dieser Umweltchemikalie in terrestrischen Ökosystemen abschätzen zu können.

3.0 Theoretischer Teil

3.1 Polyelektrolyte in Lösung

Die in dieser Arbeit untersuchten Na-Salze von copolymeren Polycarbonsäuren aus Acryl- und Maleinsäure gehören zu den Polyelektrolyten. Als Polyelektrolyte bezeichnet man Makromoleküle, die bevorzugt in Wasser ionisierbare funktionelle Gruppen tragen. Die Ladungen der funktionellen Gruppen werden durch eine entsprechende Anzahl von Gegenionen kompensiert. Die aus der Überlagerung der elektrischen Felder um die geladenen, funktionellen Gruppen resultierenden intramolekularen (meist abstoßenden) Wechselwirkungen bestimmen zusammen mit der Verteilung der Gegenionen um den Polyelektrolyten dessen Konformation. Im Gegensatz zu den fast vollständig dissoziiert vorliegenden starken Polyelektrolyten, hängt der Ladungszustand bei den schwach sauren Polysäuren vom pH-Wert der Lösung ab.

Potentiometrische Säure-Base-Titration

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

Das Titrationsverhalten von schwachen Polysäuren kann nach einer modifizierten Form der für schwache Monosäuren geltenden Henderson-Hasselbalch-Gleichung beschrieben werden ²⁶:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{\alpha}{1-\alpha} \quad (3.1)$$

K_a : scheinbare Dissoziationskonstante

α : Dissoziationsgrad oder Ionisierungsgrad

wobei für den Ionisierungsgrad die folgende Definition gilt:

$$\alpha = \frac{[\text{B}]}{[\text{B}] + [\text{S}]} \quad (3.2)$$

$[\text{B}]$: Konzentration der konjugierten Base

$[\text{S}]$: Konzentration der Säure

Im Gegensatz zu den Monosäuren, deren Dissoziationsgleichgewicht durch eine diskrete Dissoziationskonstante charakterisiert wird, werden bei schwachen Polysäuren vom Dissoziationsgrad α abhängige, scheinbare Dissoziationskonstanten K_a gefunden. Der Grund liegt in dem mit steigendem Dissoziationsgrad zunehmenden Einfluß der elektrischen Felder durch benachbarte, ionisierte funktionelle Gruppen auf die Entfernung von Protonen (Polyelektrolyt-

effekt), so daß die Deprotonierung erschwert wird. K_a berechnet sich daher als Summe aus einer intrinsischen Dissoziationskonstante K_0 , mit der die Deprotonierung einer isolierten, monomeren funktionellen Gruppe für $\alpha \rightarrow 0$ charakterisiert wird, und aus dem Beitrag $0,43 \Delta G_{el.}/RT$, mit dem die Änderung des elektrostatischen Anteiles der freien Enthalpie des Polyions berücksichtigt wird (Gleichung 3.3).

$$pK_a = pK_0 + 0,43 \frac{\Delta G_{el.}}{RT} \quad (3.3)$$

K_0 : intrinsische Dissoziationskonstante

$\Delta G_{el.}$: elektrostatische, freie Enthalpieänderung

Außer vom Dissoziationsgrad α wird K_a von all denjenigen Faktoren kontrolliert, die das vom Abstand zwischen den Ladungszentren abhängige elektrische Feld um den flexiblen, kettenförmigen Polyelektrolyten beeinflussen. Dazu gehören die Polyelektrolytkonzentration, die chemische Zusammensetzung der Polymerkette bzw. vorhandener Seitenketten, die Taktizität, nicht-elektrostatische Wechselwirkungen zwischen hydrophoben Gruppen oder Wasserstoffbrückenbindungen sowie insbesondere die Natur (z.B. Wertigkeit) und die Konzentration anwesender Elektrolyte. Ein Einfluß nicht-elektrostatischer Wechselwirkungen auf die Dissoziationsgleichgewichte wird im Fall der Polymaleinsäure P(MS) zwischen vizinalen, funktionellen Gruppen gefunden. So ist die Dissoziation der zweiten Carboxylgruppe im Maleinsäure-Monomer durch die Bildung von intramolekularen Wasserstoffbrücken zwischen den vizinalen Carboxylgruppen gehemmt (Abb. 3.1) ²⁷⁻²⁹.

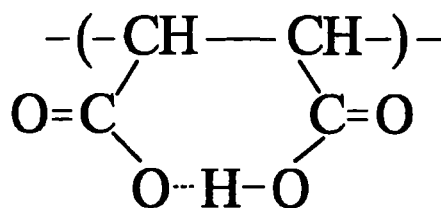


Abb. 3.1: Angenommene Struktur des Monoanions in der Polymaleinsäure

Die Anwesenheit von Elektrolyten erleichtert in der Regel die Deprotonierung schwacher Polysäuren und erhöht damit deren Säurestärke K_a für jeden Dissoziationsgrad. Dies geschieht entweder durch Abschirmung der geladenen, funktionellen Gruppen und damit einer Herabsetzung intramolekularer, elektrostatischer Wechselwirkungen (einwertige bzw. 1:1 Elektrolyte), oder durch die Konkurrenz der Metallkationen des Elektrolyten mit den kovalent gebundenen Protonen um die funktionellen Gruppen (ein- und mehrwertige Elektrolyte) (Näheres s. nächsten Abschnitt).

Einfluß von Elektrolyten auf die Löslichkeit und die Konformation

Der Ionisierungsgrad sowie die Natur und die Konzentration anwesender Elektrolyte bestimmen die Löslichkeit und die Konformation des Polyelektrolyten. Unter Konditionen, bei denen die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den ionisierten funktionellen Gruppen dominieren (ΔG_{el} groß), d.h. bei niedrigen Ionenstärken und/oder hoher Ladungsdichte ($\alpha \rightarrow 1$), versucht der Polyelektrolyt ΔG_{el} herabzusetzen und nimmt eine gestreckte und steife Konformation an (Kettenflexibilität nimmt ab). Der Polyelektrolyt ist unter diesen Konditionen sehr gut löslich. Sein Verhalten ähnelt dem eines neutralen Polymers in einem extrem guten Solvens. Durch Änderungen der Ionenstärke und/oder des Ionisierungsgrades bzw. des pH-Wertes läßt sich die Solvensqualität (Löslichkeit) und die Knäueldimension variieren, entsprechend der Solvens- oder der Temperaturänderung bei neutralen Polymeren. Eine Erhöhung der Konzentration einfacher Elektrolyte führt daher ebenso wie eine Herabsetzung der effektiven Ladungsdichte bzw. des pH-Wertes zu einer Abnahme der intramolekularen, elektrostatischen Abstoßungskräfte. Diese Abschirmung ermöglicht eine Annäherung der geladenen funktionellen Gruppen, so daß der Polyelektrolyt eine geknäueltere Konformation einnehmen kann. Zudem wird durch den Elektrolyten die Solvensqualität erniedrigt, d.h. die Löslichkeit des Polyelektrolyten nimmt ab. Der Polyelektrolyt verhält sich jetzt näherungsweise wie ein neutrales Polymer in einem schlechten Solvens.

Einfache Elektrolyte wie Alkalisalze wechselwirken in der Regel elektrostatisch mit Carboxylgruppen^{26,30}, d.h. sie halten sich in einem bestimmten Volumenbereich entlang der Kette auf. Dagegen wird von mehrwertigen Kationen angenommen, daß sie spezifischer an diskrete, geladene funktionelle Gruppen gebunden werden und deren Ladung effektiver durch die Bildung mehr oder weniger solvatisierter Ionenpaare oder durch Komplexbildung³¹⁻³³ abschirmen. Untersuchungen zur Bindung von mehrwertigen Metallkationen wie Ca^{2+} und Al^{3+} an Carboxylgruppen, d.h. von sogenannten "harten" oder A-Kationen Ca^{2+} und Al^{3+} ³⁴ an den "harten" Sauerstoffdonoratomen (HSAB-Konzept von Pearson), zeigten ein solches Verhalten. Ihre Anwesenheit führt schon in geringeren Konzentrationen, als dies für einwertige Elektrolyte beobachtet wird, zu einer ausgeprägten Konformationsänderung, d.h. zu einer extremen Herabsetzung der Löslichkeit und des hydrodynamischen Volumens (intramolekulare Brückenbildung). Zudem können intermolekulare Metallkationenbrücken zwischen den Polyelektrolyten gebildet werden. Bei Überschreitung eines kritischen, mindestens equimolaren Molverhältnisses von mehrwertigem Metallkation zu Polyelektrolytladung kann es dann zur Bildung sedimentfähiger Flocken und damit zu einer makroskopischen Koagulation kommen. Die Bildung schwerlöslicher Metallsalze mit schwachen Polyelektrolyten ist allerdings vom pH-Wert der Lösung abhängig⁶, da der Ladungszustand der Carboxylgruppe vom pH-Wert beeinflusst wird und das Proton mit dem Ca^{2+} -Ion in Konkurrenz um die Carboxylgruppe tritt.

3.2 Polymer- und Polyelektrolyt-Adsorption an fest-flüssig Grenzflächen

Neutrale Polymere

Die thermodynamische Beschreibung der Adsorption von linearen, flexiblen Polymeren unterscheidet sich grundlegend von derjenigen für niedermolekulare Substanzen durch die große Anzahl von adsorbierbaren Polymersegmenten (Polyfunktionalität) und durch die Vielfalt der möglichen Konformationen, die diese flexiblen Polymersegmente an der Oberfläche einnehmen können. Die Adsorption und die dabei an der Oberfläche eingenommene Konformation wird von den folgenden entropischen und enthalpischen Beiträgen zur freien Adsorptionsenthalpie bestimmt ³⁵:

- a) Die Adsorption an der festen Oberfläche ist mit einer Abnahme der Konformationsentropie der Polymerkette verbunden.
- b) Außer der Konformationsentropie nimmt auch die Translationsentropie des Makromoleküls ab (Entmischung). Bei längeren Polymerketten wird diese Abnahme allerdings durch den großen Entropiegewinn aufgrund der bei der Adsorption freigesetzten, oberflächennahen Lösungsmittel- bzw. Gegenionenmoleküle überkompensiert ^{35,37,38}.
- c) Die gegenseitigen Wechselwirkungen zwischen den Segmenten und den Lösungsmittelmolekülen (Segment-Segment-, Segment-Solvens- und Solvens-Solvens-Wechselwirkungen) bzw. die Lösungsmittelgüte beeinflussen ebenfalls die Adsorption. Dominieren die Segment-Solvens-Wechselwirkungen gegenüber den beiden anderen Wechselwirkungen (gutes Solvens), so wird die Adsorption energetisch ungünstig. Wohingegen im entgegengesetzten Fall (schlechtes Solvens) die Adsorption gefördert wird ³⁶.
- d) Voraussetzung für die Adsorption ist aber vor allem die Überkompensation der Entropieabnahme durch die Adsorptionsenthalpie der vielen Polymersegmente an der Oberfläche. In diesem Zusammenhang wird für die Adsorptionsenthalpie pro Segment ein kritischer Wert postuliert ³⁵, bei dessen Überschreitung die Adsorption erfolgt. Aufgrund der großen Anzahl von adsorbierbaren Polymersegmenten liegt diese Segmentadsorptionsenthalpie nach theoretischen Berechnungen in der Regel bei $\leq 1 \text{ kT}$ ³⁵. Da mit der Polymeradsorption eine Verdrängung von Solvensmolekülen einhergeht, muß der Betrag der Segmentadsorptionsenthalpie größer sein, als der Betrag der Solvensadsorptionsenthalpie. Je nach Art der beteiligten Wechselwirkungskräfte zwischen dem Polymersegment und der Oberfläche werden unterschiedliche Segmentadsorptionsenthalpien erhalten ab (s. Adsorptionsmechanismen).

Die Anreicherung bzw. die Adsorption von Substanzen an Grenzflächen wird durch Adsorptionsisothermen beschrieben, welche den Zusammenhang zwischen freier und adsorbierter Konzentration der Substanz im Gleichgewicht wiedergeben. Im Gegensatz zu den

theoretischen Beschreibungen der Polymeradsorption mit Hilfe statistischer Methoden, läßt sich in der Praxis die Adsorption aus sehr verdünnten Lösungen häufig durch Langmuir-Isothermen (Gleichung 3.4 und 3.5) vom H-Typ ("high-affinity"-Typ) ⁴¹ annähern ⁴².

$$c = K_L \frac{\theta}{1-\theta} \quad (3.4)$$

mit

$$\theta = \frac{n^{\sigma(v)}}{n_{\max.}^{\sigma(v)}} \quad (3.5)$$

- c : Gleichgewichtskonzentration in der Lösung
- K_L : Adsorptionsgleichgewichtskonstante
- θ : Bedeckungsgrad
- $n^{\sigma(v)}$: Grenzflächenüberschuß bzw. Adsorptmenge
- $n_{\max.}^{\sigma(v)}$: maximaler Grenzflächenüberschuß bzw. Adsorptmenge im Sättigungsbereich

Die Vielzahl der möglichen Kontaktpunkte eines Polymeren an der Oberfläche und die dadurch erhöhte Wahrscheinlichkeit der Adsorption weiterer Nachbarsegmente nach der Adsorption eines Segmentes an der Oberfläche (kooperativer Effekt) führt dazu, daß schon sehr geringe Konzentrationen fast vollständig an der Oberfläche adsorbieren. Die Adsorptionsisotherme vom H-Typ zeichnet sich daher durch einen besonders steilen Anstieg im Anfangsbereich und einen schon bei niedrigen Gleichgewichtskonzentrationen auftretenden Plateauwert aus. Die Voraussetzungen für die Langmuir-Adsorptionsisotherme, wie das Fehlen lateraler Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Polymeren, Nichteinbeziehung von elektrostatischen Kräften und eine homogene Oberfläche, sind allerdings bei der Polymeradsorption in der Regel nicht erfüllt. Bei Polymeren niedriger Molmasse ²² sowie bei industriell eingesetzten Polymeren heterogener Molmasse beobachtet man häufig auch "gerundete" Adsorptionsisothermen mit einer geringeren Steigung im Anfangsbereich ^{22,39} (s. Kapitel 3.3).

Die beobachteten maximalen Adsorptmengen für Polymere deuten auf Multischichtadsorptionen hin. Jedoch wird für Polymere allgemein die Struktur der Adsorbatschicht durch ein Modell ³⁹ beschrieben, in dem die Segmente als adsorbierte Segmentsequenzen (Züge), als mit beiden Enden an der Oberfläche adsorbierte Segmentsequenzen (Schlaufen) und als frei in die Lösungsphase hineinreichende Segmentsequenzen (Schwänze) vorliegen (Abb.3.2). Der mengenmäßige Anteil der einzelnen Segmentanordnungen in der Adsorbatschicht hängt von der Lösungsmittelgüte, den Segment-Oberflächen-Wechselwirkungen, der Temperatur, der Molmasse und der Polymerkonzentration ab. Der Einfluß des letzten Parameters auf den Anteil der adsorbierten Segmente an der Gesamtsegmentzahl sowie anderen charakteristischen Größen zur Beschreibung der Adsorbatstruktur entlang der Adsorptionsisotherme ist in Abbildung 3.3 dargestellt.

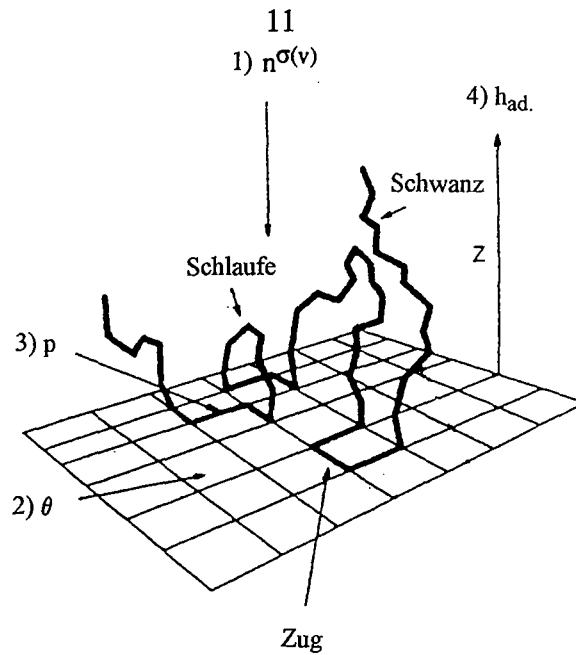


Abb. 3.2: Polymeradsorption: Schematische Darstellung mit den wichtigsten charakteristischen Größen für die Beschreibung der Adsorbatstruktur ⁴⁰.

- 1) Adsorptmenge $n^{\sigma(v)}$
- 2) Bedeckungsgrad θ der Oberfläche durch Monomereinheiten
- 3) Anteil der Züge p pro adsorbierter Polymerkette
- 4) Adsorbatschichtdicke h_{ad} .

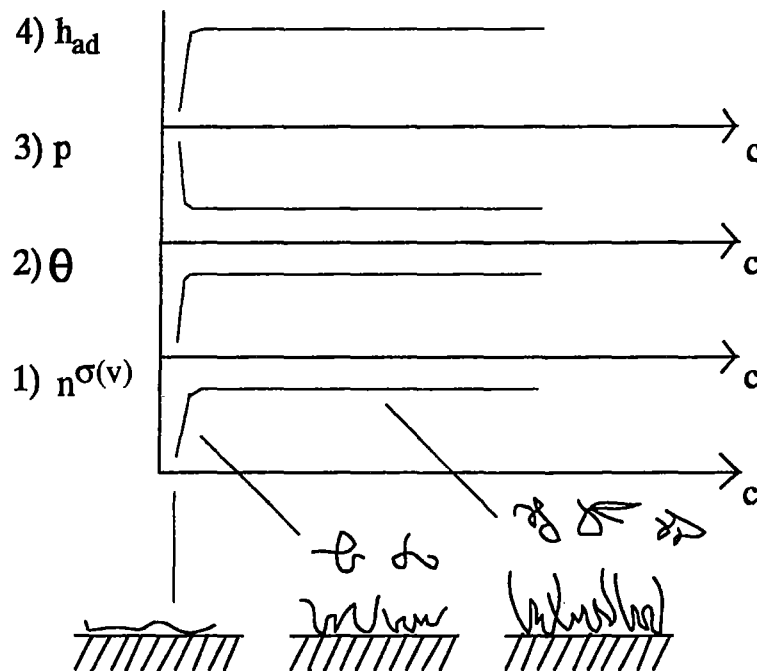


Abb. 3.3: Polymeradsorption: Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Adsorptmenge $n^{\sigma(v)}$, des Bedeckungsgrades θ , des Anteiles an adsorbierten Segmenten p und der Adsorbatschichtdicke h_{ad} , von der Gleichgewichtskonzentration c in der Lösung ⁴⁰.

Der Anstieg der Adsorptmenge mit der Gleichgewichtskonzentration des Polymeren in der Lösungsphase läßt sich nach dieser Vorstellung durch eine Abnahme der adsorbierten Segmente bei gleichzeitiger Zunahme an nicht-adsorbierten Segmenten erklären.

Polyelektrolyte

Im Prinzip sind für die Polyelektrolytadsorption die gleichen Parameter von Bedeutung, wie für die Adsorption neutraler Polymere. Wie bei diesen werden in der Regel ebenfalls Langmuir-Isothermen vom H-Typ beobachtet. Jedoch beeinflussen bei den Polyelektrolyten zusätzlich elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den ionisierten, funktionellen Gruppen die Segmentadsorptionsenthalpie und die Segment-Lösungsmittel-Wechselwirkungen. Die elektrostatischen Wechselwirkungen sind dabei eine Funktion verschiedener Faktoren wie dem pH-Wert und damit der Ladungsdichte des Polyelektrolyten (Dissoziationsgrad), der Oberflächenladungsdichte des Adsorbens, der Elektrolytkonzentration sowie der Valenz des Elektrolyten ^{35,36}. Alle diese Parameter sind allerdings nicht unabhängig voneinander. Für zwei Grenzfälle läßt sich die Adsorption von starken und schwachen Polyelektrolyten mit der Adsorption neutraler Polymere vergleichen. So ähnelt die Polyelektrolytadsorption bei niedriger Ionenstärke und/oder hoher Ladungsdichte der Adsorption neutraler Polymere aus guten Lösungsmitteln. Zudem bestehen Ähnlichkeiten bei der Adsorption von Polyelektrolyten geringer Ladungsdichte und/oder hoher Ionenstärke zur Adsorption neutraler Polymere aus schlechten Lösungsmitteln.

An einer *entgegengesetzt geladenen Oberfläche* beeinflussen vor allem elektrostatische Anziehungskräfte zwischen dem Polyelektrolyten und der Oberfläche die Adsorption. Durch die Adsorption wird die Oberflächenladung neutralisiert bzw. überschritten, so daß eine Ladungsumkehr die Folge ist. Die Adsorptmengen lassen sich daher oft mit der Oberflächenladungsdichte korrelieren ^{19,38}. Die intramolekularen Abstoßungen innerhalb der Kette führen zu einer flachen Konformation der adsorbierten Polyelektrolyte und damit zu relativ dünnen Adsorbatschichten ^{36,38}.

Polyelektrolyte adsorbieren an *neutralen oder gleichsinnig geladenen Oberflächen* und für niedrige Ionenstärken ($c_s < 0,2 \text{ mol/l}$) nicht oder nur in geringem Ausmaß, sofern nicht-elektrostatische Wechselwirkungen die elektrostatischen Abstoßungskräfte überwinden. Bei relativ hoher Ladungsdichte des gelösten Polyelektrolyten erhöhen sich die Solvens-Segment-Wechselwirkungen und damit die Löslichkeit. Gleichzeitig führen intermolekulare, elektrostatischen Abstoßungen zwischen den Polymersegmenten und zwischen den gleichartig geladenen, adsorbierten Polyelektrolyten zu einer Herabsetzung der Adsorption. Die adsorbierten Polyelektrolyte versuchen einen möglichst großen Abstand voneinander einzunehmen und ihre Ladungen behindern zudem noch die Adsorption weiterer herandiffundierender Polyelektrolytmoleküle. Die intramolekularen, elektrostatischen Abstoßungen innerhalb der

Polyelektrolytkette in der Volumenphase und an der Oberfläche führen daneben noch zu einer ausgedehnten, steifen Konformation, so daß eine im Vergleich zu neutralen Polymeren relativ dünne Adsorbatschicht gebildet wird.

In *Dispersionen mit relativ hoher Ionenstärke* ($c_s > 1$ mol/l) wird dagegen ein signifikanter Anstieg der Adsorption mit der Ionenstärke gefunden. Bei hohen Ionenstärken werden die Ladungen des Polyelektrolyten durch die Gegenionen abgeschirmt, so daß die Solvens-Segment-Wechselwirkung und mit ihr die Löslichkeit abnimmt. Außerdem nimmt die elektrostatische Doppelschichtdicke mit zunehmender Ionenstärke ab und der Polyelektrolyt kann sich der Oberfläche leichter nähern. Elektrostatische Abstoßungskräfte zwischen Polymersegment und Oberfläche sowie zwischen den adsorbierten Polyelektrolyten werden zudem bei höheren Elektrolytkonzentrationen herabgesetzt. Die Folge sind größere Adsorptionsmengen. Durch die Reduzierung der intramolekularen, elektrostatischen Abstoßungskräfte nimmt der gelöste und der adsorbierte Polyelektrolyt eine geknäueltere Konformation in der Bulkphase und an der Oberfläche ein. Es werden dickere und mit denen bei neutralen Polymeren vergleichbare Adsorbtschichten mit einer größeren Anzahl von Schlaufen und Schwänzen gebildet. Unter diesen Bedingungen wird auch ein Einfluß der Molmasse auf die Adsorption beobachtet. Die Adsorption starker und schwacher Polyelektrolyte ist bei hoher Ionenstärke und/oder niedriger Ladungsdichte vergleichbar mit der eines neutralen Polymeren aus einem schlechten Solvens ³⁶.

Die Beschreibung der *Adsorption von schwachen Polyelektrolyten* ist komplexer, da für ihr Adsorptionsverhalten neben der für starke Polyelektrolyte wichtigen Ionenstärke und Oberflächenladungsdichte des Adsorbens auch der pH-Wert von Bedeutung ist. Daneben wird auch ein Einfluß der lokalen Umgebung (s. Polyelektrolyteffekt) auf die Adsorption postuliert. Die beiden letzteren Parameter bestimmen die Ladungsdichte (Dissoziationsgrad) des Polyelektrolyten. Für Bedingungen (mittlere pH-Werte, mittlere Ionenstärke), die zwischen diesen beiden Grenzfällen liegen, besteht jedoch im Gegensatz zu den starken Polyelektrolyten eine Abhängigkeit des Ionisierungsgrades (Ladungsdichte) vom pH-Wert und von der lokalen Umgebung. Die Ladungsdichte des Polyelektrolyten kann daher eine Funktion der Oberflächenladungsdichte vom Adsorbens und des Abstandes zur Oberfläche werden.

Einen besonderen Einfluß auf die "Adsorption" von Polyelektrolyten haben insbesondere zwei- und dreiwertige Kationen (Ca^{2+} , Al^{3+}). Im Gegensatz zu der rein elektrostatischen Wechselwirkung zwischen einwertigen Gegenionen und funktionellen Gruppen werden diese Gegenionen vor allem an Carboxylgruppen spezifisch bzw. chemisch gebunden (s. Abschnitt 3.1). Sie reduzieren die Ladungsdichte und die Löslichkeit (Lösungsmittelgüte), in dem sie die funktionellen Gruppen neutralisieren und durch intra- und intermolekulare Brückenbildung die Makromoleküldimension drastischer herabsetzen (Volumenkontraktion), als dies einfache Elektrolyte bewirken. Dementsprechend üben sie daher einen größeren Einfluß auf die Adsorption aus, als dies durch die Kompression der diffusen Doppelschicht zu erwarten wäre.

Untersuchungen weisen insbesondere auf die Metallkation-Polyelektrolyt-Wechselwirkungen in der Lösungsphase und auf die Bedeutung der Konzentrationsverhältnisse von Ca^{2+} bzw. Al^{3+} zu den Polyelektrolytsegmenten hin. Die Wechselwirkungen werden dabei allerdings vom pH-Wert bzw. vom Ionisierungsgrad der funktionellen Gruppe und vom Vorliegen der gelösten Metallkationspezies (Hydrolysekonstante) kontrolliert. Statt Adsorptionsisothermen vom H-Typ werden nicht selten auch Isothermen mit einem Maximum beobachtet^{16,43}, das der mit dieser Metallkationkonzentration maximal präzipitierbaren Polyelektrolytmenge entspricht. Die Adsorption kann aber auch durch eine Reduktion von Oberflächen-Polyanion-Abstoßungskräften durch die Positivierung von negativen Oberflächen durch Ca^{2+} deutlich erhöht werden²¹. Außerdem wird die Funktion von zweiwertigen Kationen als Brücke zwischen dem Polyanion und der Oberfläche diskutiert⁴⁴.

Adsorptionsmechanismen bei neutralen Polymeren und bei Polyelektrolyten

Bei der Adsorption von Polymeren an festen Oberflächen werden die folgenden Mechanismen bzw. Triebkräfte diskutiert^{9,45}:

A) Elektrostatische (Coulomb-) Wechselwirkungen (Ionenaustausch)

Diese Wechselwirkungen bestimmen entscheidend die Adsorption geladener Polyelektrolyten an geladenen Oberflächen, bei denen die Gegenionen von Polyelektrolyt und Oberfläche verdrängt werden. Bei entgegengesetzten Ladungen von Adsorbens und Adsorptiv sind sie für die starke Adsorption verantwortlich.

B) Ionenbrückenbindung

Die Adsorption anionischer Polyelektrolyte an negativen Oberflächen kann durch eine Brückenfunktion mehrwertiger Kationen ermöglicht werden.

C) Koordinative Wechselwirkungen (Ligandenaustausch)

Die Adsorption von einfachen, organischen Säuren, Phosphaten und von Huminstoffen an Schichtsilikaten, Oxiden bzw. Hydroxiden läßt sich adäquat durch die Bildung eines Oberflächenkomplexes beschreiben. Dabei ersetzt der Ligand die Oberflächenhydroxylgruppe und bildet mit dem oberflächenständigen Metallkation eine chemische Bindung⁴⁶. Die Tendenz zur Bildung eines Oberflächenkomplexes kann häufig mit der Bildung eines gleichartigen Komplexes zwischen dem Liganden und dem Metallkation in der Lösungsphase korreliert werden.

D) Wasserstoffbrückenbindungen

Es handelt sich dabei um schwache Wechselwirkungen, aus denen bei Makromolekülen mit ihrer Vielzahl von Bindungsmöglichkeiten insgesamt starke Kräfte resultieren können.

Notwendige Voraussetzung für diese Bindungen sind jedoch Protonenakzeptoren (z.B. Carbonylgruppe) und Protonendonatoren (z.B. Aluminol- und Amidgruppe). Die Bindung über Wasserstoffbrücken erfolgt entweder direkt zwischen den funktionellen Gruppen an der Mineraloberfläche und dem Adsorptiv, oder indirekt über die Hydrathüllen von oberflächengebundenen, austauschbaren Metallkationen.

E) Van der Waals-Wechselwirkungen

Auch hier liegen relativ schwache Wechselwirkungen vor, die jedoch wegen ihrer Additivität bei der Adsorption nicht-ionischer Adsorptive mit großer Molmasse von Bedeutung sein können.

F) Hydrophobe Wechselwirkungen

Die hydrophoben Wechselwirkungen sind eine Folge ungünstiger Wechselwirkungen zwischen Wasser und dem Adsorptiv. Sie sind für die Adsorption hydrophober Substanzen wie Kohlenwasserstoffe an hydrophoben Oberflächen verantwortlich.

G) Entropischer Effekt

Bei der Adsorption polyfunktioneller, flexibler Makromoleküle sind auch entropische Beiträge aufgrund der Verdrängung von Lösungsmittelmolekülen sowie von Gegenionen von großer Bedeutung (s. oben).

3.3 Polymer-Desorption von fest-flüssig Grenzflächen ^{22,36}

Ad- und Desorptionsvorgänge stehen in einem dynamischen Gleichgewicht zueinander. Daher führt im idealen Fall eine Herabsetzung der Gleichgewichtskonzentration zu einer Abnahme der Adsorptmenge entlang der Adsorptionsisotherme (Fall 1, Abb. 3.4). Im Gegensatz dazu ist bei Polymeren selbst nach langer Desorptionszeit und bei großer Verdünnung meist keine oder nur eine geringe Desorption zu beobachten, so daß die Polymeradsorption oft als "effektiv irreversibel" bezeichnet wird ^{9,39}. Die häufig annähernd horizontale Desorptionsisotherme ist daher in der Regel nicht mit der Adsorptionsisotherme vom H-Typ identisch (Fall 2, Abb. 3.4), so daß eine Hysterese erhalten wird.

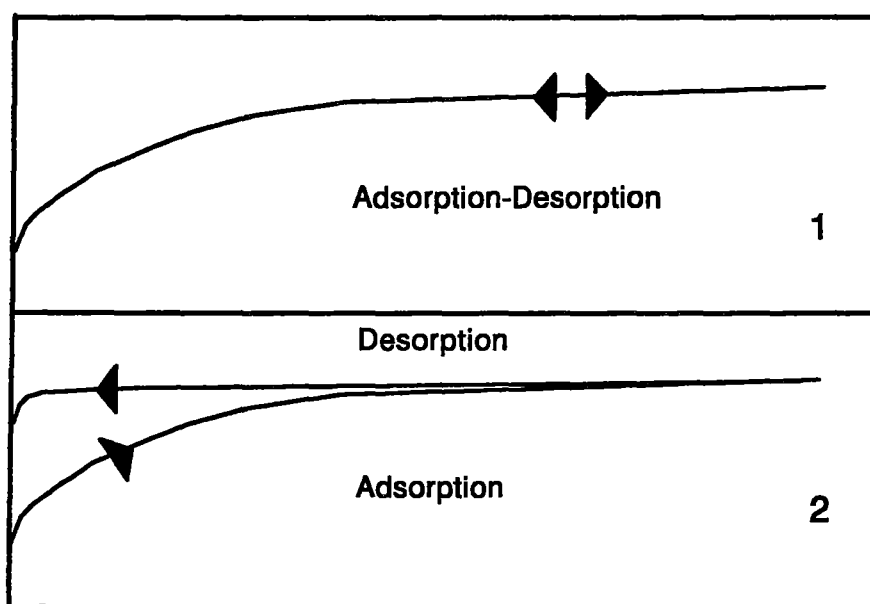


Abb. 3.4: Ad- und Desorptionsverhalten im idealen Fall (1) und bei Polymeren (2).

Ein anschaulicher Grund für dieses Verhalten liegt in der Vielzahl der adsorbierten Polymersegmente, die eine Desorption des Polymers und damit eine simultane Ablösung aller adsorbierten Segmente von der Oberfläche statistisch unwahrscheinlich machen. Demzufolge kann die Polymeradsorption im thermodynamischen Sinn als reversibel bezeichnet werden, bei der eine kinetische Hemmung jedoch häufig die Einstellung "echter" Gleichgewichte verhindert. Zudem ist die Annahme einer irreversiblen Adsorption häufig auch eine Folge der unterhalb der experimentellen Nachweisgrenze liegenden desorbierten Polymermengen.

Es gibt jedoch auch eine Reihe von experimentellen Hinweisen die zeigen, daß schwach gebundene oder kürzerkettige adsorbierte Polymere von der Oberfläche desorbieren bzw. verdrängt werden können. So wurden an Adsorbatschichten neutraler Polymere insbesondere im Sättigungsbereich langsame, dynamische Austauschvorgänge zwischen gelösten und adsorbierten Makromolekülen beobachtet. Diese Prozesse werden auf unterschiedlich fest gebundene Polymermoleküle und auf eine kontinuierliche Reorganisation in der Adsorbatschicht zurückgeführt ⁴⁷.

Sofern keine starken Polymer-Oberflächen-Wechselwirkungen bestehen, erfolgt in verdünnten Lösungen polydispenser, neutraler Polymere gleicher chemischer Zusammensetzung auch eine Fraktionierung der Molmassen an der Oberfläche mit einer bevorzugten Adsorption der größeren Molmassen. Dabei werden die aufgrund ihrer schnelleren Diffusion zuerst adsorbierenden kürzerkettigen Polymere wieder durch längerkettige Makromoleküle verdrängt ^{22,48}. Hier ist die vergleichsweise geringere Abnahme der Translationsentropie eines längerkettigen Polymers gegenüber den Kürzerkettigen von Bedeutung. Durch eine Verdünnung der Dispersion erfolgt demnach keine Desorption der adsorbierten längerkettigen Polymere, da dies nur zu einer Herabsetzung der Konzentration an kürzerkettigen Polymeren in der Lösung führt ⁴⁹. Da es sich in der Regel bei den in Desorptionsuntersuchungen eingesetzten Polymere um heteromolekulare Polymermischungen handelt, ergibt sich die Desorption aus dem Polydispersitätseffekt. Bei der Adsorption von Polyelektrolyten an entgegengesetzt geladenen Oberflächen, bei der die Elektrolytkonzentration den elektrostatischen Beitrag zu den Polyelektrolyt-Oberflächen-Wechselwirkungen beeinflusst, konnte in Abwesenheit eines Elektrolyten keine bevorzugte Adsorption längerkettiger Polyelektrolyten beobachtet werden ⁵⁰. Als kompetitive Moleküle kommen auch Polymere mit anderer chemischer Zusammensetzung in Frage ²².

Obwohl die Desorption des Polymers durch eine Verdünnung der Dispersion mit dem Solvens in der Regel nicht möglich ist, kann die Addition niedermolekularer Moleküle bzw. eines anderen Solvens mit einer hohen Affinität zur Adsorbensoberfläche zu einer vollständigen oder partiellen Desorption führen. Dies ist aus der Adsorptionschromatographie von Polymeren schon länger bekannt ³⁶. Die Solvensmoleküle treten dabei in direkte Konkurrenz mit den Polymersegmenten um dieselben Oberflächenplätze und verdrängen diese aufgrund ihrer im Vergleich zu den Makromolekülsegmenten größeren Affinität zur Oberfläche. Bei der im großen Maße durch elektrostatische Wechselwirkungskräfte dominierten Polyelektrolytadsorption können die Co-Ionen anwesender Elektrolyte um dieselben Oberflächenplätze konkurrieren und bei höherer Affinität die Polyelektrolytsegmente auch verdrängen. Für das Ausmaß der Desorption ist dabei die Konzentration, die Valenz und die Affinität des konkurrierenden Co-Ions von Bedeutung. Zudem beeinflussen die Stärke der Segment-Oberflächen-Wechselwirkungskräfte, die Molmasse des Polyelektrolyten und die Segmentanordnungen, in denen die adsorbierten Polyelektrolytketten vorliegen die Desorption ^{24,51-53}.

Im Zusammenhang mit dem letzten Faktor wird eine Abhängigkeit der Desorption von der Fraktion der direkt an der Oberfläche adsorbierten Segmente gefunden. Von Bedeutung für das Ausmaß der Desorptionen sind aber auch energetisch unterschiedliche Oberflächenplätze. Vollständige oder partielle Desorption kann bei relativ schwachen Polyelektrolyt-Oberflächen-Wechselwirkungen, wie sie an niederenergetischen Oberflächen bestehen, durch drastische Änderung der Adsorptionsbedingungen z.B. durch Herabsetzung der Ionenstärke ⁵⁴ oder Erhöhung des pH-Wertes ⁵⁵ erreicht werden. Die Desorption ist dabei eine Folge der Zunahme der lateralen, elektrostatischen Abstoßungskräfte zwischen den adsorbierten Polyelektrolyten ⁵⁴. Je nach der Stärke der Polyelektrolyt-Oberflächen-Wechselwirkungen wird eine mehr oder weniger ausgeprägte Hysterese beobachtet. Nach einigen Autoren ⁵⁵ erfolgt solange eine Desorption, bis zwischen den lateralen Abstoßungskräften und der mit zunehmender Desorption zunehmenden Desorptionsenergie ein Gleichgewichtszustand erreicht wird (z.B. durch Verstärkung der Polyelektrolyt-Oberflächen-Wechselwirkungen mit abnehmender Ionenstärke).

3.4 Eigenschaften des Kaolinites

Struktur

Kaolinit gehört zu den Alumosilikaten mit einer Zweisechicht- bzw. 1:1 Schichtstruktur und mit sich wiederholenden Struktureinheiten aus einer Siloxanschicht mit tetraedrisch koordiniertem Si und einer Gibbsschicht mit oktaedrisch koordiniertem Al. Beide Schichtlagen sind über O^{2-} -Brücken miteinander verbunden. Der c-Abstand zwischen den sich wiederholenden Struktureinheiten beträgt $7,14 \text{ \AA}$ (Abb. 3.5).

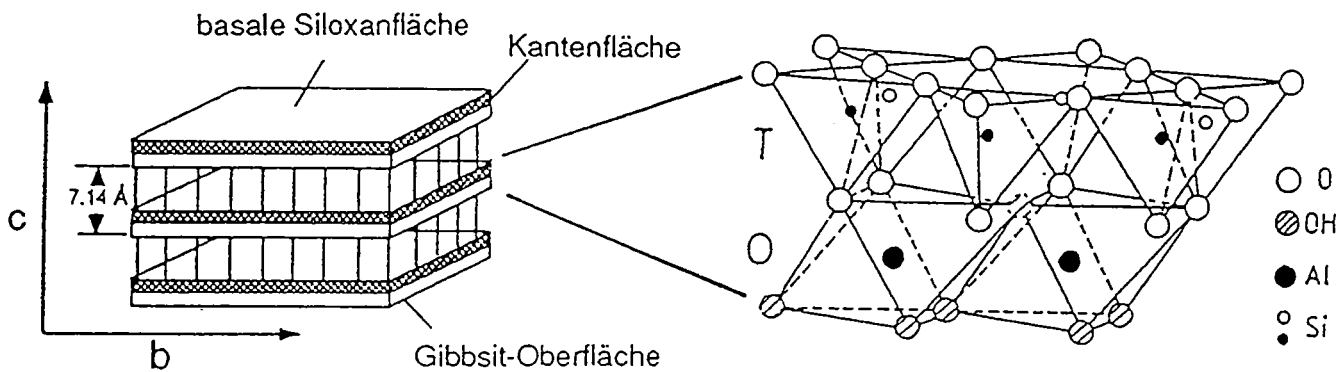


Abb. 3.5: Schematische Darstellung der Kaolinitstruktur entlang der a -Achse
Die linke Seite zeigt den Schichtaufbau der Kaolinitpartikel, die rechte Seite die dreidimensionale Struktur der Tetraederschicht (T) und der Oktaederschicht (O).

Die einzelnen Struktureinheiten im nicht-quellfähigen Kaolinit werden über Wasserstoffbrücken zusammen gehalten.

Oberfläche und Oberflächenladung

Die Kaolinitoberfläche läßt sich in drei morphologisch verschiedene Bereiche einteilen: die Siloxan- und die Gibbsitfläche als basale Oberflächen sowie die ungefähr 10-20% der Kaolinitoberfläche einnehmenden lateralen Kantenflächen⁹. Obwohl die Existenz einer permanenten, negativen Ladung an der Kaolinitoberfläche bis heute kontrovers diskutiert⁵⁶ wird, deuten Kationenaustauschexperimente auf eine geringe Ladung (2-5 meq/100g) hin⁵⁷⁻⁵⁹. Als Ursache für diese permanente Ladung werden isomorphe Substitutionen von Si^{4+} durch Al^{3+} in der Siloxanschicht angenommen⁶⁰. Es wird postuliert, daß die negative Permanentladung auf der basalen Siloxanoberfläche lokalisiert ist^{61,62} und sich dort auch die zur Kompensation dieser Ladung austauschbaren Kationen befinden. Einen Beitrag zur Gesamtladung liefern zudem die pH-abhängigen funktionellen OH-Gruppen an der lateralen Kanten- und an der basalen Gibbsitfläche. So sind an der Kantenoberfläche terminal koordinierte amphotere Silanol- und Aluminolgruppen ($\equiv\text{SiOH}$, $\equiv\text{AlOH}$) und an der Gibbsitfläche nur Aluminolgruppen ($\equiv\text{AlOH}$ und $\equiv\text{Al-OH-Al}\equiv$) lokalisiert. Die Hydroxylgruppen an den Kanten liegen in Abhängigkeit vom pH-Wert in unterschiedlichen Protonierungszuständen vor (Abb.3.6).

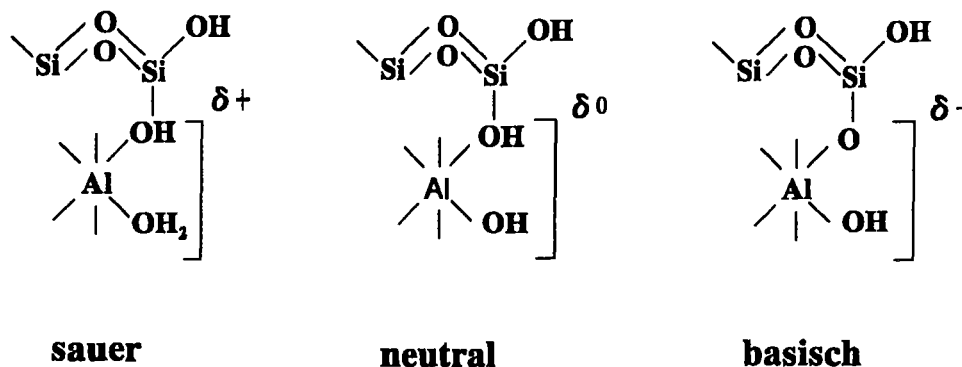


Abb.3.6: Funktionelle OH-Gruppen an der Kantenoberfläche von Kaolinit in Abhängigkeit vom pH (pH nimmt von links nach rechts zu)⁶³

Diese amphoteren Hydroxylgruppen können als Lewissäuren mit Anionen und organischen Komplexbildnern und als Lewisbasen mit potential-bestimmenden Protonen sowie mit spezifisch adsorbierenden Metallkationen reagieren⁶². Die in Abhängigkeit vom pH-Wert auftretenden Protonierungs- und Deprotonierungsgleichgewichte der Aluminol- und Silanol-

gruppen (Gleichung 3.6-3.8) sowie das Ionenaustauschgleichgewicht an den Siloxanplätzen $\equiv\text{XOH}$ (Gleichung 3.9) lassen sich folgendermaßen beschreiben:



Als Folge dieser Protonierungs- bzw. Deprotonierungsreaktionen ändern sich die pH-variablen Ladungen an den Kanten und die Wechselwirkungen zwischen den Kaolinitpartikeln ^{64,65}. Im sauren pH-Bereich und für nicht zu hohe Ionenstärken ($\leq 0,01$ mol/l) führen die attraktiven Kanten-Flächen-Wechselwirkungen zwischen den positiven Kanten und den negativen basalen Oberflächen zur Bildung und zur Sedimentation von Agglomeraten ("Kartenhaus"-Strukturtyp). Im Basischen verhindern elektrostatische Repulsionskräfte zwischen den vorwiegend negativen Kanten und den negativen basalen Flächen eine Koagulation und die Dispersion ist stabil ^{64,65}.

Potentiometrische Charakterisierung der Oberfläche

Die Netto-Gesamtladungsdichte σ_p von Kaolinit in einer nur potential-bestimmende H^+ - und OH^- -Ionen enthaltenden Dispersion entspricht der Summe aus der strukturellen, permanenten Ladungsdichte σ_0 und der variablen, pH-abhängigen Protonenladungsdichte σ_H ⁶²:

$$\sigma_p = \sigma_0 + \sigma_H = \sigma_D \quad (3.10)$$

σ_D : Ladungsdichte in der elektrischen Doppelschicht zur Kompensation der Netto-Gesamtladungsdichte

Dabei wird die durch Adsorption von H^+ - oder OH^- -Ionen induzierte, pH-abhängige Protonenladungsdichte allgemein entsprechend der folgenden Beziehung 3.11 aus der Differenz zwischen den protonierten und den deprotonierten Hydroxylgruppen an der Oberfläche $q_H - q_{OH}$ berechnet:

$$\sigma_H = \frac{F (q_H - q_{OH})}{A_s} \quad (3.11)$$

F : Faradaykonstante

A_s : Adsorbensoberfläche

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

$q_H - q_{OH}$: totale Protonendichte

Eine wichtige charakteristische Größe zur Beschreibung der Gesamtoberflächenladung ist der Ladungsnullpunkt (PZC), an dem die Gesamtoberflächenladung Null wird:

$$\sigma_p = \sigma_D = 0 \quad (3.12)$$

Bei Abwesenheit spezifisch adsorbierender Ionen stimmt dieser durch potentiometrische Titration ermittelbare PZC mit dem durch elektrokinetische Messungen messbaren isoelektrischen Punkt (IEP) überein. Die experimentell bestimmten PZC- und IEP-Werte liegen zwischen pH 1,8-5,0 ^{56,66,67}. Aus theoretischen Berechnungen ergibt sich ein PZC bzw. IEP von 5,5 ⁶⁸ für Kaolinit.

Ein weiterer charakteristischer Punkt ist der sogenannte Protonenladungsnullpunkt (PZNPC), der folgendermaßen definiert ist:

$$\sigma_H = 0 \quad (3.13)$$

Für den Protonenladungsnullpunkt (PZNPC) des Kaolinit werden in der Literatur Werte zwischen pH 7,0-8,0 gefunden ^{56-58,65,66}. Die verhältnismäßig enge Verteilung der mit verschiedenen experimentellen Methoden und verschiedenen Kaoliniten bestimmten PZNPC-Werte zeigt die besondere Eignung dieses Punktes als Bezugspunkt zur Beschreibung der pH-abhängigen Ladungsdichte an der Kaolinitoberfläche. Der PZNPC wird in der Literatur bei pH $\approx 7,5$ angenommen ⁶⁷ und mit dem Ladungsnullpunkt der Kanten gleichgesetzt, d.h. bezogen auf diesen Ladungsnullpunkt ist die Protonendichte an der Kaolinitoberfläche für $pH \leq 7,5$ größer als Null und für $pH \geq 7,5$ kleiner als Null.

Die potentiometrische Säure-Base-Titration erlaubt die Bestimmung der adsorbierten bzw. desorbierten Menge an potential-bestimmenden H^+ - und OH^- -Ionen ⁶⁹, aus der nach dem Massengleichgewicht die totale Protonendichte $q_H - q_{OH}$ an der Kaolinitoberfläche berechnet werden kann (Gleichung 3.14):

$$q_H - q_{OH} = \frac{1}{m} \left(c_a - c_b - [H^+] + [OH^-] \right) \quad (3.14)$$

$q_H - q_{OH}$: totale Protonendichte
 m : Adsorbenskonzentration
 c_a, c_b : zugegebene Mengen des aciden bzw. basischen Titranten
 $[H^+], [OH^-]$: Gleichgewichtskonzentrationen in der Dispersion

Die mit dieser Gleichung erhaltenen totalen Protonendichten lassen sich durch Festlegung des $PZNPC = 7,5$ in absolute Werte überführen. Die Protonendichtekurve stellt für $pH < PZNPC$ eine Summenkurve dar, da während der Titration außer der Protonierung und Deprotonierung der amphoteren Oberflächengruppen auch Ionenaustauschvorgänge stattfinden. Nach einem Modell von Wieland und Stumm^{67,70} lassen sich die Oberflächengleichgewichte von Na^+ -, H^+ - und OH^- -Ionen mit den funktionellen Oberflächengruppen beschreiben, wenn von den folgenden Annahmen ausgegangen wird:

- Netto-Protonendichte Q_H wird durch die pH-abhängigen, amphoteren Oberflächenhydroxylgruppen $\equiv AlOH$ und $\equiv Al-OH-Al\equiv$ bestimmt.
- Ionenaustauschreaktionen mit H^+ , Na^+ und Al^{3+} finden nur an den permanenten, negativen Oberflächenplätzen, den $\equiv XO^-$ -Gruppen an der Siloxanfläche, statt.
- im sauren pH-Bereich kann die Bildung schwacher Oberflächenhydroxylgruppen wie $\equiv AlONa$ und $\equiv AlOAl^{2+}$ an der Gibbsite- und der Kantenfläche vernachlässigt werden⁷¹.
- die Silanolgruppen $\equiv SiOH$ an den Kanten spielen als terminale Liganden nur im alkalischen und im stark sauren pH-Bereich eine Rolle⁷².

Die totale Protonendichte $q_H - q_{OH}$ setzt sich somit für $pH < PZNPC$ aus der pH-abhängigen Netto-Protonendichte Q_H und der Dichte der protonierten, permanent negativ geladenen Oberflächenplätze an der Siloxanfläche $\{ \equiv XOH \}$ zusammen (Gleichung 3.15). Dabei wird angenommen, daß $\{ \equiv AlO^- \} \approx 0$ und damit für die Netto-Protonendichte nur $\{ \equiv AlOH_2^+ \}$ von Bedeutung ist.

$$q_H - q_{OH} \equiv Q_H + \{\equiv XOH\} = \{\equiv AlOH_2^+\} + \{\equiv XOH\} \quad (3.15)$$

- Q_H : Netto-Protonendichte
 $\{\equiv XOH\}$: Konzentration protonierter, permanent negativ geladener Oberflächenplätze auf der Siloxanfläche
 $\{\equiv AlOH_2^+\}$: Konzentration an protonierten Aluminolgruppen an den Kanten- und den Gibbsitflächen

Die Dichte der permanent negativ geladenen Oberflächenplätze auf der Siloxanfläche läßt sich dann wie folgt definieren:

$$\{\equiv XOH\} = EC \cdot \left(\frac{X}{1+X} \right) \quad (3.16)$$

EC : Kapazität des Na^+ - H^+ -Ionenaustausches an der Siloxanfläche mit

$$X = \left(\frac{[H^+]}{K_{NaH,s} \cdot [Na^+]} \right) \quad (3.17)$$

- $[H^+]$, $[Na^+]$: Gleichgewichtskonzentrationen der Spezies in der Lösung
 $K_{NaH,s}$: konditionelle Gleichgewichtskonstante des Na^+ - H^+ -Ionenaustausches an der Siloxanfläche

Die konditionellen Gleichgewichtskonstante $K_{NaH,s}$ wird in der Literatur mit $10^{-3,2}$ angegeben¹¹. Eine Berechnung ist mit Hilfe der folgenden Ionenaustauschgleichung möglich:

$$K_{NaH,s} = \frac{\{\equiv XONa\} \cdot [H^+]}{\{\equiv XOH\} \cdot [Na^+]} \quad (3.18)$$

$\{\equiv XONa\}$: Oberflächenkonzentration an mit Na^+ -gesättigten Plätze auf der Siloxanfläche

Die Austauschkapazität EC läßt sich aus der Steigung der Geraden bei einer Auftragung von Q_H gegen $X/(1+X)$ ermitteln.

Für die pH-Abhängigkeit der Protonierungsreaktion und der Na^+ - H^+ -Ionenaustauschreaktion ergibt sich die in der folgenden Abbildung 3.7 schematisch dargestellte Charakteristik.

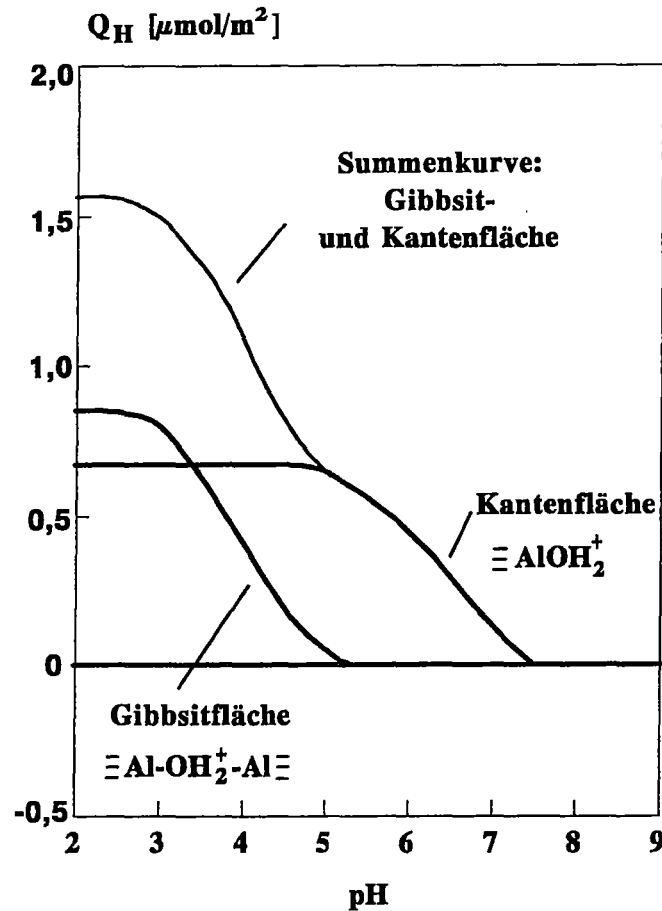


Abb. 3.7: Schematische Darstellung der Netto-Protonendichte Q_H als Summe der Protonierung der Hydroxylgruppen an den Kantenflächen und an der Gibbsitfläche von Kaolinit in Abhängigkeit vom pH-Wert ($I = 0,1 \text{ mol/l NaNO}_3$) ⁶⁷.

Die pH-Abhängigkeit für die Netto-Protonendichte läßt sich in zwei unterscheidbare Bereiche einteilen, denen zwei Arten von chemisch unterschiedlichen, protonierbaren Oberflächenhydroxylgruppen zugeordnet werden können. Ausgehend vom PZNPC = $\text{pH} \approx 7,5$ erfolgt in Richtung niedrigerer pH-Werte zuerst die Protonierung der schwach sauren $\equiv \text{AlOH}$ -Gruppen an den Kanten, bis bei $\text{pH} < 5$ und $I = 0,1 \text{ mol/l}$ eine maximale, konstante Protonendichte erreicht wird. Bei weitergehender Protonierung ($\text{pH} < 5,5$) werden dann auch die stärker sauren $\equiv \text{Al-OH-Al}\equiv$ und $\equiv \text{AlOH}$ -Gruppen an der Gibbsitschicht protoniert, bis schließlich bei $\text{pH} 3$ ebenfalls eine Sättigung erreicht ist.

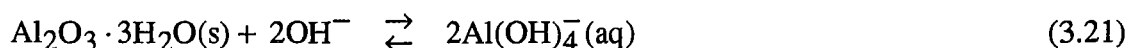
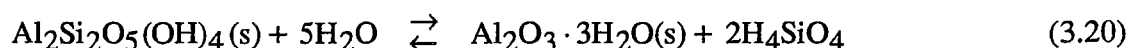
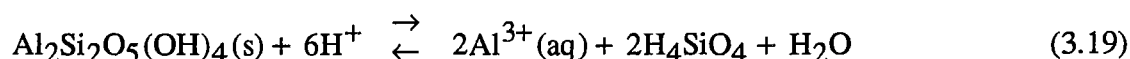
Zum sauren pH-Bereich hin nimmt auch die Protonierung der permanent, negativ geladenen Oberflächenplätze an der Siloxanfläche zu. Bei $\text{pH} < 4$ dominiert $\equiv \text{XOH}$ gegenüber $\equiv \text{XONa}$, während im neutralen pH-Bereich das umgekehrte Verhalten auftritt.

3.5 Auflösung von Kaolinit in Ab- und Anwesenheit von Adsorptiven

Löslichkeitsgleichgewichte von Kaolinit

Kaolinit besitzt wie viele Schichtsilikate und auch Oxide nur eine geringe Löslichkeit im wässrigen Medium, die zudem von der Kristallinität abhängig ist ⁷³. Bei der Auflösung bilden sich in Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung unterschiedliche Si- und Al-Verbindungen, aus denen sich in Nachfolgereaktionen sekundäre, feste Phasen bilden können. Die wichtigsten Löslichkeitsgleichgewichte bei der Kaolinitauflösung lassen sich durch die folgenden Reaktionsgleichungen beschreiben:

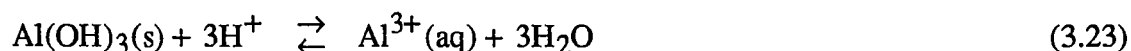
Kaolinit:



amorphes SiO_2 :



Gibbsit:



Bei der Kaolinitauflösung entsteht im schwach sauren und neutralen pH-Bereich das bei niedrigen Konzentrationen gut lösliche $\text{Si}(\text{OH})_4$, das unter gleichgewichtsfernen Bedingungen daher auch als ein "konservativer Marker" für den Zustand der Auflösung dienen kann. Das bei der Auflösung gebildete $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$ liegt aufgrund seines hohen Ionisierungspotentials (hohes Ladungs/Radius-Verhältnis) und seiner Hydrolyseneigung im schwach sauren und neutralen Milieu ($\text{pK}_1 = 4,97$) je nach pH-Wert und Konzentration als Aquokomplex oder in Form verschiedener monomerer oder oligomerer Hydroxospezies vor. Von Bedeutung sind dabei die im sauren pH-Bereich $< 4,5$ - $5,0$ dominierende Al-Spezies $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$, das bei pH-Werten $> 4,5$ -

5,0 vor allem gebildete, schwerlösliche $\text{Al}(\text{OH})_3$ sowie die in geringer Konzentration in der Lösung vorliegenden löslichen $\text{Al}(\text{OH})_2^+(\text{aq})$ - und $\text{Al}(\text{OH})^{2+}(\text{aq})$ -Spezies und die im basischen Milieu vorwiegend vorliegende $\text{Al}(\text{OH})_4^-(\text{aq})$ -Form. In verdünnten Lösungen mit Al-Konzentrationen $< 10^{-3}$ mol/l dominieren monomere Hydrolyseprodukte, während oligomere Al-Spezies (kationische Al-Hydroxo-Komplexe bzw. Polykationen) metastabil sind ⁷⁴. Letztere bilden sich erst durch Kondensation bei genügend hohen Al-Konzentrationen. Bei den kationischen Al-Spezies wird angenommen, daß sie aufgrund ihrer positiven Ladung an negativen Oberflächenplätzen der Kaolinitoberfläche adsorbieren und dort als nicht-kristallines, austauschbares bzw. mobilisierbares Al in einem Adsorptionsgleichgewicht mit der Oberfläche stehen ⁶⁷. Ebenso wird beim schwerlöslichen $\text{Al}(\text{OH})_3$ von einer Oberflächenpräzipitation ausgegangen. Die Bildung einer sekundären Phase in Form von $\text{Al}(\text{OH})_3$ sowie die Adsorption kationischer Al-Spezies an die Kaolinitoberfläche führt zu einem nicht-stöchiometrischen Auftreten der beiden Kaolinitkomponenten Si und Al in der Lösungsphase, obwohl bei der Auflösungsreaktion eine gekoppelte Freisetzung von Al- und Si-Verbindungen angenommen werden kann ^{67,70}. Damit verschiebt sich das Al/Si-Verhältnis in der Lösung ($\text{Al/Si} < 1$)_l gegenüber der festen Kaolinitphase ($\text{Al/Si} = 1$)_s zu kleineren Werten. Die Auflösung wird in diesem Fall als inkongruent bezeichnet. Wenn dagegen die herausgelösten Komponenten sowohl in der festen, als auch in der flüssigen Phase in den gleichen Molverhältnissen (Gleichung 3.19) vorliegen, handelt es sich um eine kongruente Auflösung.

Kinetik und Reaktionsmechanismen des Auflösungsprozesses

Unter natürlichen Bedingungen verläuft die Auflösung sehr langsam und die Gleichgewichtseinstellung liegt in der Größenordnung von einigen Jahren ⁷⁵. Experimentelle Untersuchungen bei niedrigen Temperaturen und unter gleichgewichtsfernen Bedingungen weisen auf den kontrollierenden Einfluß chemischer Oberflächenprozesse bei der Auflösung der Schichtsilikate und Metall-(hydr)oxide hin ⁷⁶. Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt wird dabei die Herauslösung der Mineralbestandteile (oberflächen-kontrolliert) oder die Diffusion dieser Bestandteile in die wässrige Phase (diffusions-kontrolliert) angesehen. Im letzteren Fall hemmen entweder oberflächenpräzipitierte, sekundäre Phasen, oder "ausgelaugte" Schichten an der Oberfläche die Diffusion. Bei der Auflösung von Schichtsilikaten wird in der Anfangsperiode häufig eine für diffusions-kontrollierte Auflösungsprozesse typische parabolische Freisetzungskinetik der Mineralbestandteile beobachtet ^{77,78}, d.h. die Auflösungsgeschwindigkeit R ist eine lineare Funktion von der Wurzel der Zeit. Dieses parabolische Geschwindigkeitsgesetz ist definiert als:

$$R = \frac{d[C]}{dt} = k \cdot \sqrt{t} \quad (3.24)$$

R : Auflösungsrate
 [C] : Konzentration in der Volumenphase
 t : Zeit
 k : Geschwindigkeitskonstante

bzw. in der integrierten Form:

$$[C] = [C_0] + 2 \cdot \sqrt{t} \quad (3.25)$$

[C₀] : Anfangskonzentration in die Volumenphase zu Auflösungsbeginn

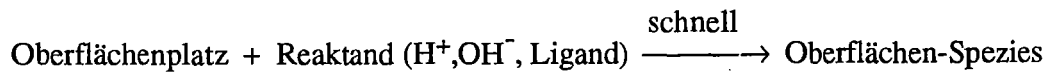
Einige Untersuchungen weisen jedoch darauf hin, daß der parabolische Kinetikverlauf die Folge einer bevorzugten Auflösung sehr kleiner Schichtsilikatpartikel oder sehr aktiver Oberflächenplätze in der Anfangsphase der Auflösung ist ⁷⁸. Eine pseudo-parabolische Kinetik wird ebenfalls erhalten, wenn für die freigesetzten Schichtsilikatbestandteile in der wässrigen Phase ein Sättigungszustand erreicht und/oder eine sekundäre Phase gebildet wird ⁷⁶. Demgegenüber ist nach Vorbehandlung der Kaolinitprobe mit Flußsäure HF oder nach einer anfänglichen scheinbar diffusions-kontrollierten Freisetzung von Mineralkomponenten (parabolischer Kurvenverlauf) oft eine konstante Freisetzungsrates der Schichtsilikatbestandteile, wie sie für einen oberflächen-kontrollierten Auflösungsprozess kennzeichnend ist, zu beobachten ⁷⁶:

$$R = \frac{d[C]}{dt} = k \cdot A_s \quad (3.26)$$

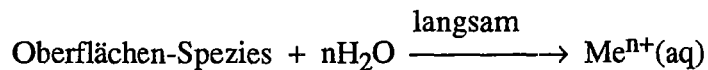
A_s : Adsorbensoberfläche

Nach dem koordinationschemischen Modell ist die Auflösung bei (Hydr)oxiden und Tonmineralien eine Folge der Reaktion von Oberflächenplätzen mit den potential-bestimmenden H⁺- und OH⁻-Ionen, mit H₂O und anderen anionischen und kationischen Adsorptiven (Liganden). Dabei vollzieht sich die Auflösungsreaktion vereinfacht in zwei Schritte:

1) Oberflächenreaktion



2) Herauslösung des Metallkations



Anschaulich wird dies am Beispiel des Auflösungsmechanismus der protonen-beeinflußten Auflösung der Kaolinitkanten in Abb. 3.8 dargestellt.

Aus chemischer Sicht führt in einem schnellen Prozess die Oberflächenprotonierung bzw. die Protonierung der OH- und O-Gruppen in der Nachbarschaft eines zentralen Metallions an der Oberfläche zu einer Polarisierung und damit einer Schwächung der O-Brückenbindungen zwischen den Metallkationen im oberflächennahen Kristallgitter. Daraufhin folgt unter Beteiligung von H₂O in einem langsamen und geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Herauslösung des Metallkations Meⁿ⁺(aq). Der letzte Schritt ist gekoppelt mit der nachfolgenden, schnellen Freisetzung von Si in die Lösungsphase. Im Fall der Tonmineralauflösung werden jedoch statt der erwarteten stöchiometrischen Freisetzung von Al und Si (kongruente Auflösung) im schwach sauren und neutralen pH-Bereich häufig niedrigere Freisetzungsraten für Al, als für Si beobachtet (inkongruente Auflösung). Als Ursachen werden Readsorptionsprozesse kationischer Al-Spezies an den permanent negativ geladenen Oberflächenplätzen auf der Siloxanfläche und Präzipitationsprozesse von gering löslichem Al(OH)₃ vermutet ⁶⁷.

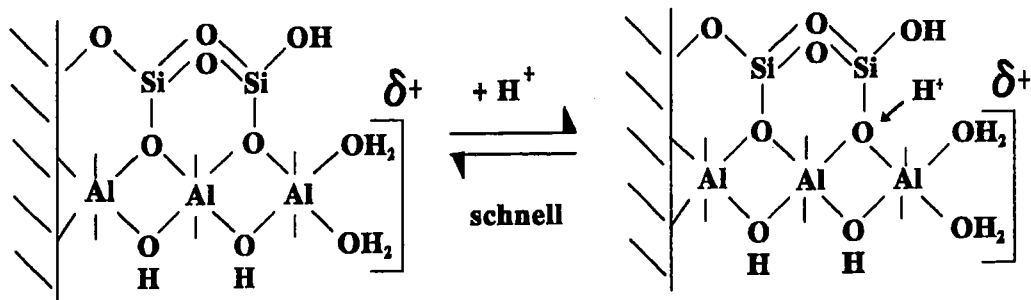
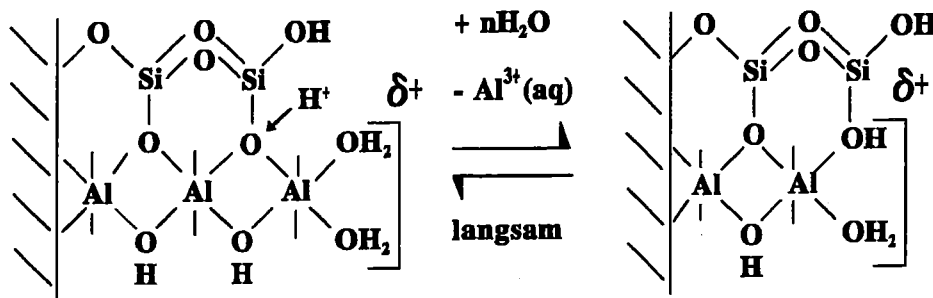
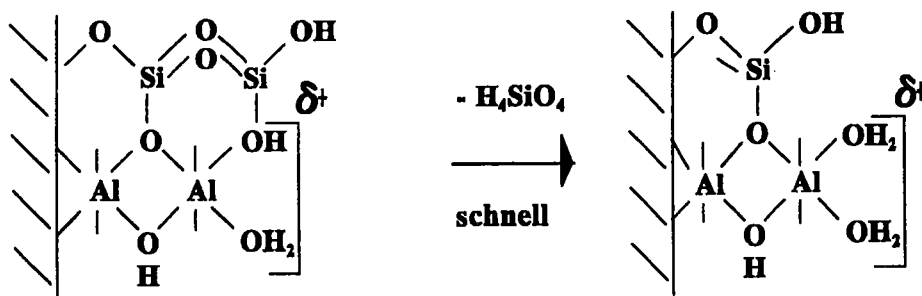
1. Stufe2. Stufe3. Stufe

Abb. 3.8: Schematische Darstellung des protonen-beeinflußten Auflösungsprozesses an den Kaolinitkanten in drei Stufen (1 $\rightarrow$ 3) ⁶⁷.

(Hinweis: a) Änderungen der Oberflächenladungen sind relativ und nicht absolut zu sehen. b) Es findet bei der Auflösung eine Regeneration der ursprünglichen Kantenoberfläche statt.)

Wie bei den Protonen, so können auch komplexbildende Liganden wie die Dicarbonsäuren über die Bildung eines Oberflächenkomplexes zu einer beschleunigten oder auch verzögerten Auflösung führen. Von den niedermolekularen, mehrwertige Kationen komplexierenden Oligocarbonsäuren wie z.B. der Malon-, der Oxal- und der Bernsteinsäure ^{79,80} ist bekannt, daß sie die Auflösung fördern. Diese Liganden bilden mononuklear-monodentate oder chelatartige mononuklear-bidentate Komplexe mit den Oberflächenionen aus. Inhibitorische Einflüsse auf die Auflösung wird bei den Metallkationen Cr^{3+} und Al^{3+} gefunden (Blockierung der Oberflächen-hydroxylgruppen) ⁷⁶. Zudem ist bei Phosphaten nachgewiesen und wird bei Huminstoffen bzw. Makromolekülen postuliert, daß bi- oder multinukleare Oberflächenkomplexe bildende Adsorptive ^{76,81} ebenfalls die Herauslösung von Oberflächenmetallkationen aus dem Gitter erschweren. In Analogie zur Gleichung (3.24) lassen sich daher die folgenden Beziehungen für die experimentell bestimmte Auflösungsrate R in Abhängigkeit von der Oberflächenkonzentration an adsorbierten Protonen und Liganden aufstellen.

$$R_H = k_H \cdot \{\equiv \text{MOH}_2^+\}^n \quad (3.27)$$

$$R_L = k_L \cdot \{\equiv \text{ML}\} \quad (3.28)$$

$\{\equiv \text{MOH}_2^+, \equiv \text{ML}\}$: Oberflächenkonzentration an protonierten Hydroxylgruppen und Ligandkomplexen

Informationen über die Oberflächenprotonierung erhält man aus Säure-Base-Titrationsen (s. Abb. 3.7) oder aus Adsorptionsuntersuchungen.

Unter der Voraussetzung, daß die Adsorption der Protonen und der anderen Liganden unabhängig voneinander stattfinden, ergibt sich die Gesamtauflösungsrate $R_{\text{tot.}}$ aus der Summe der individuellen Beiträge zur Auflösungsrate ⁷⁹:

$$R_{\text{tot.}} = R_H + R_{L1} + R_{L2} + \dots \quad (3.29)$$

Oberflächenkomplexbildende Liganden können $R_{\text{tot.}}$ erhöhen (Förderung der Auflösung) oder erniedrigen (Inhibition der Auflösung). Die protonen-induzierte Auflösung dient dabei als Auflösungsreferenz.

4.0 Experimenteller Teil

4.1 Verwendete Substanzen

4.1.1 Adsorbentien

Für die Untersuchungen wurden fünf verschiedene Tonminerale eingesetzt sowie Parabraunerde (B-Horizont) als Beispiel für einen weitverbreiteten Unterboden. Als Tonminerale wurden die drei nicht-quellfähigen Schichtsilikate Na-Illit, Ca-Kaolinit und Na-Kaolinit und als quellfähige Schichtsilikate Na-Montmorillonit und Ca-Bentonit ausgewählt. Um unter definierten Bedingungen zu arbeiten, erfolgte eine Überführung der Schichtsilikate in die homo-ionische Form und eine Fraktionierung durch Sedimentation nach ihrer Teilchengröße. Die verwendeten Schichtsilikate stellen eine Fraktion mit einem Durchmesser von $< 2 \mu\text{m}$ in Wasser dar. Im Fall des Kaolinites wurden dazu 100 Gramm Kaolinit mit 200 ml einer 1 molaren NaCl-Lösung in 2000 ml dreifach-destilliertem Wasser dispergiert und 2 Stunden lang kontinuierlich gerührt. Der obere Teil der Dispersion, der vor allem Partikel mit einem Durchmesser $< 2 \mu\text{m}$ enthält, wurde dann abgetrennt und zentrifugiert. Danach erfolgte in regelmäßigen Abständen von 2 Stunden eine Dialyse des Sedimentes mit destilliertem Wasser, bis die Konduktivität des Überstandes $< 10 \mu\text{S}$ betrug. Nach einer letzten Zentrifugation der Dispersion wurde das Sediment bei 80°C getrocknet. Das ebenfalls eingesetzte Ca-Kaolinit wurde durch mehrmaliges Dispergieren des Na-Kaolinites in einer CaCl_2 -Lösung mit einer Ca-Konzentration in der Höhe der Kationaustauschkapazität des Na-Kaolinites (siehe Tabelle 4.1) und anschließendem Waschen bis zur Chloridfreiheit hergestellt ⁸².

Soweit dies nicht ausdrücklich vermerkt ist, beziehen sich alle Daten und Ergebnisse auf die luftgetrockneten Tonminerale und gelten für Raumtemperatur.

Die folgende Tabelle 4.1 enthält alle relevanten Daten zu den einzelnen eingesetzten Schichtsilikaten. Da das Ca-Kaolinit aus dem Na-Kaolinit hergestellt wird, kann davon ausgegangen werden, daß seine Eigenschaften im wesentlichen denen des Na-Kaolinites entspricht. Es wird daher nicht in der Tabelle 4.1 aufgeführt.

Tabelle 4.1: Eigenschaften der verwendeten Tonminerale

	Illit (Na-Form)	Kaolinit (Na-Form)	Montmorillonit (Na-Form)	Bentonit (native Form)
Lieferant	Erbslöh Ungarn	Sigma	Süd-Chemie Bayern	Süd-Chemie Bayern
CEC [$\mu\text{eq/g}$]	250	40	1000	900
BET (Gesamt- oberfläche) [m^2/g]	33,5	16,4	88,7 (750-800)	94,2-116 (750-800)
Dichte [g/cm^3]	2,665 ⁸³	2,62 ⁸⁴	2,2-2,7 ⁸³	—
mittlerer Partikeldurch- messer D [m] *	$4 \cdot 10^{-6} \pm 2 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-6} \pm 4 \cdot 10^{-7}$	—	—
mittlere Partikel- höhe h [m] *	$8 \cdot 10^{-8} \pm 5 \cdot 10^{-8}$	$4,0 \cdot 10^{-8}$	—	—
Kantenfläche $A_{s,l}$ [m^2/g]	$1,38 \pm 0,62$	$2,5 \pm 0,8$	<40 ⁹	—
Wassergehalt (Gew. %)	<1	<1	5,4	11
Verunreinigung	Montmorillonit	—	—	Kaolinit Quarz Glimmer

* Abschätzung erfolgt nach rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen

Die totale Kationenaustauschkapazitäten (CEC) wurden durch die Bestimmung der NH_4^+ -Adsorption mit Hilfe ionenselektiver Elektroden ⁸⁵ ermittelt. Die Bestimmung der Oberfläche erfolgte nach der BET-Methode mit N_2 unter Verwendung des Gerätes Sorptomatic Series 1800 von Carlo Erba. Die Fehlerbreite dieser Methode liegt bei 10% ⁸⁶. Die Berechnung der Kantenoberflächen erfolgte unter Annahme einer hexagonalen Form für die plättchenförmigen Partikel und einer Zusammensetzung der Gesamtoberfläche A_s aus den basalen und lateralen Oberflächenanteilen ($A_{s,b}$ und $A_{s,l}$) nach den folgenden Beziehungen ⁸⁴:

$$A_S = A_{S,b} + A_{S,l} \quad (4.1)$$

mit

$$A_{S,l} = \frac{8}{\sqrt{3} \cdot d \cdot D} \quad (4.2)$$

d : Dichte des Schichtsilikates

D : mittlerer Durchmesser der Partikel

$$A_{S,b} = \frac{2}{d \cdot h} \quad (4.3)$$

h : mittlere Höhe der Partikel

Mit Hilfe einer Thermoanalysenapparatur STA 409 von Netzsch wurde aus thermogravimetrischen Messungen bis 393 K der Trocknungsverlust der Schichtsilikate bestimmt.

Die Parabraunerde stammt aus dem B-Horizont (Bodentiefe: 55-98 cm) eines natürlichen Bodens in der Nähe des Ortes Jülich- Merzenhausen, Kreis Düren. Sie enthält die sich durch unterschiedliche Partikeldurchmesser voneinander unterscheidenden Bodenfraktionen : 0,45% Sand, 25,8% Ton und 73,7% Schluff, und besitzt einen maximalen Wasserkapazität von 47,9g H₂O/100g Boden. Die totale Kationenaustauschkapazität CEC beträgt 114 µeq/g. Dieser weitverbreitete braune, sehr schwach humose und schwach feinsandige Lehm besitzt die folgenden chemischen Kenndaten (Tabelle 4.2).

Tabelle 4.2: Chemische Kenndaten zur Zusammensetzung der verwendeten Parabraunerde⁸⁷

Bestandteile	[mg/100g]
P ₂ O ₅	3,5
K ₂ O	9,5
Mg	8,5
B	0,141
Mn	0,65
Fe	16,0
C _{org.}	300,0
Gesamt - N	50,0
CaCO ₃	900,0

4.1.2 Polycarboxylate

Bei den eingesetzten Polycarboxylaten handelte es sich um die Polyacrylsäure P(AS) (Aldrich) und um Natriumsalze von Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymerisaten P(AS-MS) (BASF) mit unterschiedlichen Anteilen der beiden Monomere sowie verschiedener mittlerer Molmasse. Im Fall der Copolymerisate werden Polymere mit Gewichtsanteilen von 70% Acryl- und 30% Maleinsäure (Sokalan®CP5, abgekürzt P(70%AS-30%MS)) sowie mit Gewichtsprozentanteilen von 50% Acryl- und 50% Maleinsäure (CP7 und CP12S, abgekürzt P(50%AS-50%MS)) verwendet. Falls nicht anders erwähnt, ist davon auszugehen, daß das Polycarboxylat P(70%AS-30%MS) mit der Molmasse M_w 92000 g/mol in den Untersuchungen dieser Arbeit verwendet wurde. Aufgrund der Herstellung durch radikalische Polymerisation stellen letztere Polymere technische Produkte mit Ataktizität und großer Polydispersität dar. Die entsprechenden Daten zu diesen Polymeren sind in der Tabelle 4.3 aufgeführt. (Ladungsdichten s. Tabelle 4.4)

Tabelle 4.3: Molmassen der eingesetzten Polycarboxylate

Polycarboxylat	Zahlenmittel M_n [g/mol]	Gewichtsmittel M_w [g/mol]	Polydispersität M_w/M_n
P(AS-MS): 70% AS-30% MS (w/w)			
Na-Form	1630±30	9600±100	5,9±0,2
Na-Form	5700±300	219000±5000	38,6±2,9
Na-Form (CP5)	5300±800	92000±3000	17,9±3,3
P(AS-MS): 50% AS-50% MS (w/w)			
Na-Form (CP7)	—	58000/61000	—
H-Form (CP12S)	—	4000/4100	—
P(AS): 100% AS-0% MS (w/w)			
H-Form	—	2000	—
H-Form	—	250000	—

Die Zahlen- und Gewichtsmittel der Molmassen für die Copolymere wurden aus gelpermeationschromatographischen Messungen mit wässrigen Elutionsmitteln erhalten. Als Vergleichs-

standards dienten dabei Natriumsalze von Polyacrylsäure, die ihrerseits durch LALLS (low-angle laser light scattering, Kleinwinkel-Laserlichtstreuung) und GPC-LALLS-Messungen geeicht wurden ⁸⁸.

Für die Untersuchungen im Spurenbereich wurde ein ¹⁴C-markiertes Radionuklid des Polycarboxylates P(70%AS-30%MS) (Sokalan[®] CP5) eingesetzt. Das am Carboxyl-C-Atom markierte Copolymer ist ein β^- -Strahler mit einer spezifischen Aktivität von 192,4 mbq/g ⁸⁹. Über die mittleren Gewichts- und Zahlenmittel der Molmasse dieser Probe liegen allerdings keine Angaben vor.

4.1.3 Chemikalien

Die eingesetzten Substanzen für die Desorptionsuntersuchungen wie die Phosphate NaH_2PO_4 , $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ und $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Merck), NaF (Merck), Na_2SO_4 (Merck), NaNO_3 (Merck), Natriumdodecylbenzensulfonat $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NaO}_3\text{S}$ (abgekürzt NaDBS, Fluka) sowie Tetraethylglycolmonododecylether $\text{C}_{20}\text{H}_{42}\text{O}_5$ (Fluka) hatten Analysenqualität (p.a.). Dies gilt ebenso für die organischen Säuren Oxalsäure (Merck), Bernsteinsäure (Merck), Glutarsäure (Merck), für die Reagenzien für die Phosphatbestimmung Ammoniummolybdat (Merck) und L(+)-Ascorbinsäure (Merck) sowie für die Reagenzien für die Polyelektrolyttitration Eriochromschwarz T ((Natrium-3-hydroxy-4-(1-hydroxy-2-naphtylazo)-7-nitro-1-naphthalensulfonat) (Serva) und Polybren (3,6-Ionenbromid, Poly((dimethyliminio)-trimethyl(dimethylimino)-hexamethyldibromid) (Aldrich). Letztere Chemikalie besitzt eine Reinheit von mindestens 97% ⁹⁰.

Die kritische Micellkonzentration CMC von Natriumdodecylbenzensulfonat in 0,01 mol/l NaCl liegt zwischen 0,210 mmol/l (Oberflächenspannungsmessungen) und 0,240 mmol/l (Fluoreszenzmessungen) ¹¹.

4.2 Durchführung der Experimente

4.2.1 Titration der Carbonsäuren

Die Charakterisierung der Säure-Base-Eigenschaften der Carbonsäuren erfolgte durch Titration der sauren Form der Carbonsäuren mit der Base NaOH als Titrant. Dazu mußten die Na-Formen der copolymeren Polycarbonsäuren mit Hilfe des Ionenaustauschers Serdolit CG 50 II (Serva) in die saure Form überführt werden.

Die Konzentrationen für die vergleichende der Säure-Base-Eigenschaften der verschiedenen Carbonsäuren betrugen 1118 µeq/l (100 mg/l) für Propion-, Glutar- und Bernsteinsäure sowie für P(AS) M_w 250000 g/mol; 900 µeq/l (80,5 mg/l) für das Copolymer P(70%AS-30%MS) und 914,4 µeq/l (81,8 mg/l) für das Copolymer P(50%AS-50%MS). Für die Untersuchungen zum NaCl-Einfluß auf das Titrationsverhalten von P(70%AS-30%MS) wurden 4494 µeq/l (402 mg/l) eingewogen.

Als Kriterium für die Güte der Meßpunkte galt eine maximale Elektrodendrift von 0,5 mV/Min. Aus den gemessenen Protonenaktivitäten der Blindlösungen und der P(AS-MS)-Lösungen, wie sie sich nach Zugabe eines definierten Titrantvolumens einstellten, läßt sich dann durch Bildung der Differenz die P(AS-MS)-Titrationskurve erstellen. Die gemessenen Aktivitäten wurden dazu in die entsprechenden Konzentrationen umgerechnet.

Der pH-abhängige Wert für den Dissoziationsgrad α wird unter Berücksichtigung der Elektroneutralitätsbeziehung nach der folgenden Gleichung 4.4 berechnet:

$$\alpha = \frac{(c_b + [H^+] - [OH^-])}{c_p} \quad (4.4)$$

c_b : Konzentration des zugegebenen basischen Titranten

$[H^+]$: Protonenkonzentration nach Titrantzugabe

$[OH^-]$: Hydroxidionenkonzentration nach Titrantzugabe

c_p : Polyelektrolytkonzentration in Monomereinheiten

4.2.2 Kaolinit-Titration

Für die automatische Säure-Base-Titration wurden 100 mg Na-Kaolinit in einem thermostatisierten Gefäß unter N_2 -Atmosphäre in 20 ml H_2O mit eingestellten, unterschiedlichen Konzentrationen an NaCl equilibriert. Die Titration der Kaolinitdispersion erfolgte durch Zugabe von jeweils 0,02 ml NaOH oder HCl in beide pH-Richtungen. Unter den gleichen

Bedingungen wurden auch die NaCl-Lösungen mit gleichen Volumina und gleichen Konzentrationen an NaOH und HCl titriert (Blindversuch). Zwischen den einzelnen Titrationspunkten betrug die Equilibrierzeit jeweils konstant 5 Minuten ("Schnelle Titration"). Aus der Differenz des Protonenverbrauchs in der Dispersion und in der Blindlösung lassen sich dann die an der Oberfläche adsorbierten OH^- - und H^+ -Mengen berechnen.

4.2.3 Gleichgewichtsisothermen

Die Adsorptionsisothermen wurden nach dem Batchverfahren aufgestellt. Das eingesetzte Wasser wurde einem Milli-Q-System von Millipore entnommen. Als Grundelektrolyt diente eine 0,01 mol/l NaCl-Lösung mit einer Ionenstärke ähnlich derjenigen, wie sie in der Bodenlösung in gemäßigten Breiten gefunden wird ⁹¹. Zur Einstellung des pH-Wertes sowie zur intrakristallinen Quellung wurden die Schichtsilikate vor der eigentlichen Adsorptionsmessung mit einer entsprechenden 0,01 mol/l NaCl-Lösung mit eingestelltem pH equilibriert (vorkonditioniert). Diese Konditionierungszeit betrug bei dem nicht-quellfähigen Kaolinit 5-6 Stunden, während sie bei den quellfähigen Schichtsilikaten sowie bei Na-Ilit bei einem Tag lag.

Die Dispersionen für die Adsorptionsmessungen wurden durch Mischen von Adsorbens- und Adsorptivgrundlösungen gleicher Volumina, in denen der pH-Wert und die NaCl-Konzentration schon eingestellt waren, erhalten. Die Adsorbenskonzentrationen betrugen bei den Untersuchungen mit Radionukliden 5 g/l (30 mg Adsorbens in 6 ml) und bei den Untersuchungen, in denen das P(AS-MS) durch Polyelektrolyttitration bestimmt wurde, 10 g/l (200 mg Adsorbens in 20 ml). Sämtliche Copolymerlösungen wurden in Polyethylenröhrchen aufbewahrt. Die Dispersionen schüttelten zur Gleichgewichtseinstellung 65 Stunden auf dem Horizontalschüttler der Fa. Janke & Kunkel. Dabei wurden entweder Zentrifugenröhrchen aus Polypropylen bzw. Polycarbonat, oder Polyethylengefäße verwendet.

Nach Einstellung des Equilibriums erfolgte die Phasentrennung durch eine 30 minütige Zentrifugation bei 20000 upm in Polycarbonat- bzw. Polypropylen-Zentrifugenröhrchen. Bei den Zentrifugen mit Festwinkelrotoren handelte es sich um ein Fabrikat der Fa. Kontron sowie im aktiven Bereich um die thermostatisierte Ultrazentrifuge L 5-75 von Beckmann. Zur Copolymer-Bestimmung wurden dann vom Überstand im Fall der Radionuklide 2 mal je 1 ml und für die Polyelektrolyttitration die obersten 10 ml der Gesamtmenge von 20 ml entnommen.

Die genaue Konzentrationsbestimmung erfolgte unter Erstellung von Eichgeraden. Die adsorbierte Polymermenge bzw. der Grenzflächenüberschuß $n^{\sigma(v)}$ ergibt sich nach Konvention ⁹² aus der Differenz zwischen den Konzentrationen der Equilibrierlösung c_j und der Ausgangslösung $c_{0,j}$ entsprechend der folgenden Gleichung 4.5:

$$n^{\sigma(v)} = \frac{(c_{0,j} - c_j)}{m} \quad (4.5)$$

$n^{\sigma(v)}$: Grenzflächenüberschuß bzw. Adsorptmenge

V : Volumen der Dispersion

m : Adsorbenskonzentration

$c_{0,j}; c_j$: Adsorptivkonzentration der Spezies j zu Beginn bzw. am Ende der Equilibrierung

Das P(AS-MS) wird als Mischung aus nicht-markiertem und markiertem Material eingesetzt, wobei das aktive Copolymer dabei in sehr geringen Mengen ("Marker") enthalten ist. Da bei der Adsorption von Polymeren an festen Grenzflächen die Molmasse eine große Rolle spielt und diese im Fall des markierten Materials nicht bekannt ist, wurden Adsorptionsisothermen von dem nicht-markierten und dem gemischten Copolymer an Na-Kaolinit bei pH 4-5 durchgeführt. Die Ergebnisse zeigt die Abbildung 4.1.

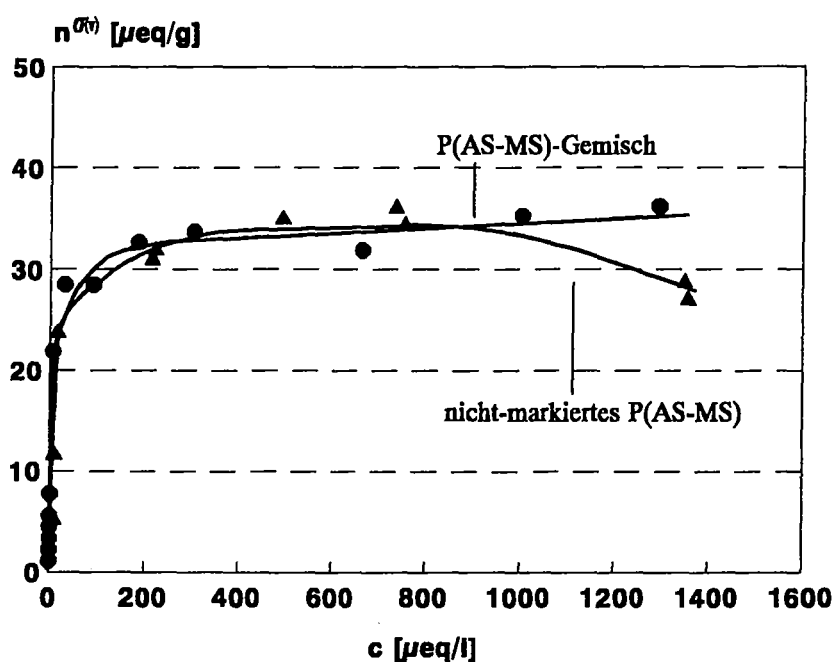


Abb. 4.1: Vergleich der Adsorptionsisothermen von nicht ^{14}C -markierten P(AS-MS) und einem Gemisch aus ^{14}C -markiertem und nicht-markiertem P(AS-MS) an Na-Kaolinit bei pH 4-5
(Kaolinitkonzentration: 10 g/l bei nicht-markiertem P(AS-MS), 5 g/l beim gemischten P(AS-MS))

Danach zeigen sich zwischen dem Gemisch und dem nicht-markiertem Copolymer keine nennenswerten Unterschiede, so daß insgesamt von einem sehr ähnlichen Adsorptionsverhalten für die zwei Proben auszugehen ist.

Die Adsorptions- und Aufbereitungsmethoden zur Erstellung der Phosphatisothermen entsprachen denen des P(AS-MS). Die Gleichgewichtseinstellung für die Desorption betrug ca. 65 Stunden. Ein generelles Problem stellt die Hydrolyse von Di- und Triphosphat zu kürzerkettigen Phosphaten in der Lösungsphase und vor allem auch an der Kaolinitoberfläche dar. Zur Minimierung von Hydrolyseerscheinungen in der Lösungsphase vor Versuchsbeginn wurden die Phosphatlösungen jeweils frisch angesetzt. Unter den gegebenen Bedingungen wie Raumtemperatur, verdünnte Phosphatlösungen und schwach saurer pH ist nur eine geringe Hydrolyse von Tri- und Diphosphat zu erwarten^{93,94}. Auch eine erhöhte Degradierung der Oligophosphate in Anwesenheit von Schichtsilikaten wie Kaolinit^{95,96} ist unter den gewählten Bedingungen (Raumtemperatur, niedrige Kaolinitmengen, feine Kaolinitfraktion von < 2 µm, schwach saure bis neutrale pH-Werte, 65-87 stündiges Schütteln sowie geringe Phosphatkonzentrationen) nicht zu erwarten.

4.2.4 Desorptionsisothermen

In den Untersuchungen zur Desorption von zuvor adsorbiertem P(AS-MS) wurden umweltrelevante Bodenelektrolyte wie Chloride, Nitrate, Sulfate, Fluoride, Phosphate, Oxalsäure oder auf den Boden aufgetragene Substanzen wie Anion- und Niotenside (z.B. in Pestizidformulierungen) eingesetzt. Die fehlende Interferenz von Nitraten, Sulfaten und Niotensid ermöglichte eine direkte Konzentrationsbestimmung des P(AS-MS) mit der kolorimetrischen Polyelektrolyttitration ohne Einsatz von ¹⁴C-markiertem Copolymer. Im Fall des Aniontensides konnte ein additiver Effekt auf die Polyelektrolyttitration festgestellt werden. Daher erfolgte die Ermittlung der P(AS-MS)-Konzentration durch die Bestimmung der Aniontensidmenge mit Hilfe von UV-Derivativspektroskopie-Messungen und anschließender Differenzbildung. Für die UV-Messung gilt ein Fehler von ± 10%. Als UV-Spektrometer diente das UV-VIS-Zweistrahlenspektrometer Uvikon 860 der Fa. Kontron Instruments AG. Die Desorption mit Phosphaten mußte aber mit ¹⁴C-markiertem Copolymer (gemischt mit nicht markiertem Copolymer) durchgeführt werden, da diese in größeren Konzentrationen die Polyelektrolyt-titration störten. Für die Desorptionsuntersuchungen mit Oxalsäure und Natriumfluorid wurde ebenfalls ¹⁴C-markiertes P(AS-MS) verwendet. Im Fall der Desorption verschiedener Adsorptmengen durch Triphosphat wurde für den Anfangsbereich reines ¹⁴C-markiertes P(AS-MS) verwendet, um eine gut nachweisbare Zählrate zu erhalten. Die

Durchführung des Desorptionsuntersuchungen erfolgten nach dem folgenden Schema (Abb. 4.2):

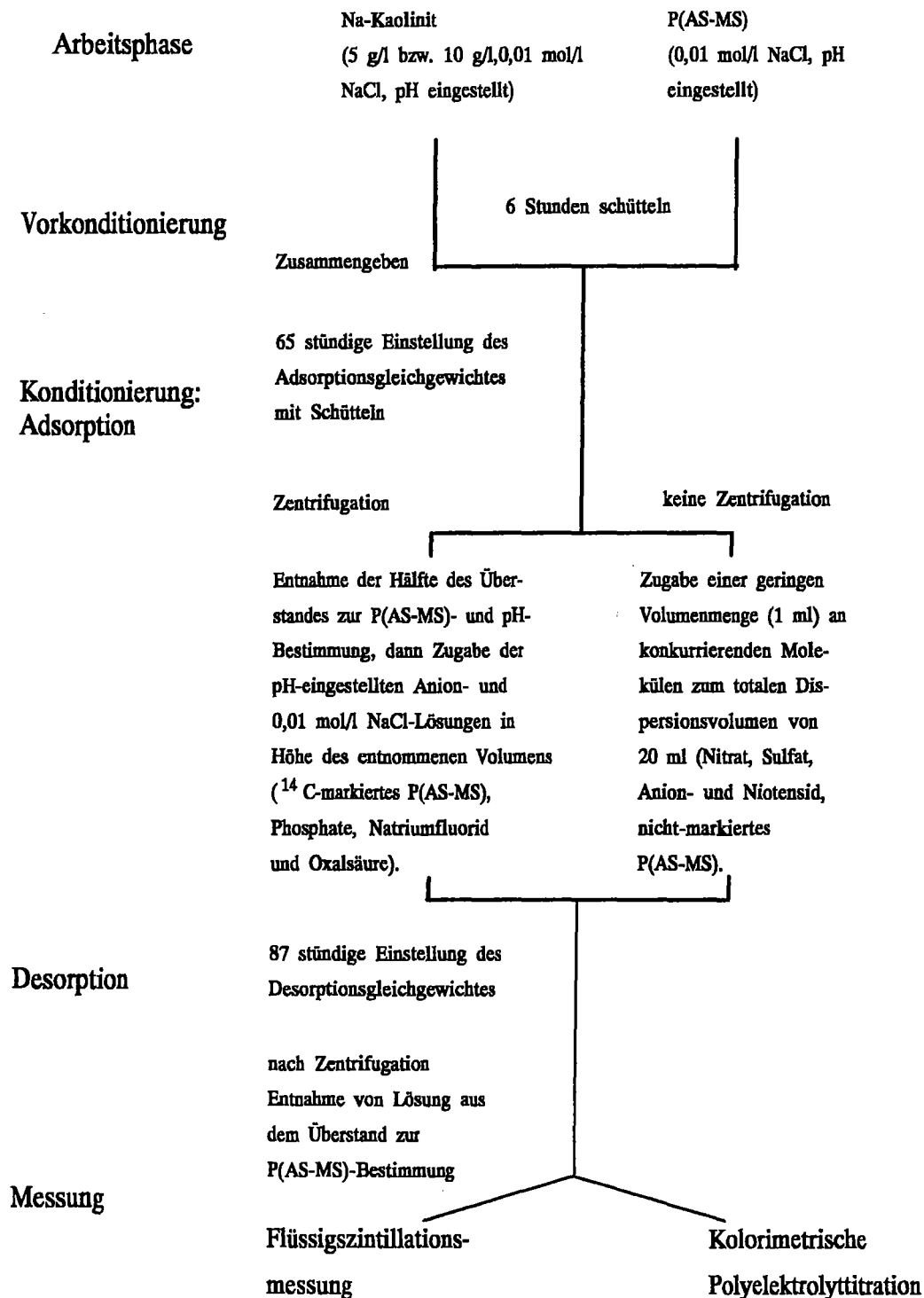


Abb. 4.2: Fließdiagramm des Ablaufs der Desorptionsuntersuchungen

Die ersten Arbeitsabschnitte der Desorptionsuntersuchungen, die Vorkonditionierungs- und Adsorptionsphase, entsprachen denen der Erstellung der Gleichgewichtsisothermen. Im Fall der Desorptionsversuche sollte durch Zugabe kleiner Volumina an konkurrierenden Substanzen zur Dispersion (b) ein möglicher Verdünnungseffekt weitgehend vermieden werden. Es zeigte sich jedoch, daß die dabei erhaltenen Ergebnisse denen nach dem Verdünnungsprinzip (a), d.h. Austausch der Hälfte des Volumens, entsprechen. Bei diesen Desorptionsuntersuchungen stand somit außer der konkurrierenden Substanz auch gelöstes P(AS-MS) im Gleichgewicht mit adsorbiertem P(AS-MS). Die Probenvorbereitung und die Messungen mit dem Flüssigszintillationszähler entsprechen dem Vorgehen im Abschnitt 4.2.3.

In Blindproben, in denen die P(AS-MS)-Konzentrationen in der Lösung auf den halben Wert herabgesetzt wurden, wird unabhängig von der adsorbierten P(AS-MS)-Menge keine Desorption beobachtet. Dies ist eine für die Polymeradsorption typische Beobachtung (s. Kapitel 3.3). Dabei wird dieses Verhalten als Konsequenz der großen Anzahl von Kontakten zwischen dem Polyelektrolyten und der Oberfläche, die eine gleichzeitige Desorption aller Bindungsstellen unwahrscheinlich erscheinen läßt, gedeutet. Dagegen ergibt eine Untersuchung, in der die Hälfte des Überstandes mit dem ^{14}C -markierten Copolymer durch eine Lösung höherer, nicht- ^{14}C -markierter P(AS-MS)-Konzentration ($1006 \mu\text{eq/l} \equiv 900 \text{ mg/l}$) ersetzt wurde, einen prozentualen Austausch von 8,7%. Die Ursache dieses P(AS-MS)-Austausches liegt entweder in der Adsorptionspräferenz der größeren Molmassen gegenüber den kleineren Molmassen, oder im Austausch eines bestimmten Anteils nicht sehr fest an der Oberfläche gebundener Copolymermoleküle (s. Kapitel 3.3).

Weitere Untersuchungen zur Desorption von zuvor adsorbierten Phosphaten durch ^{14}C -markiertes P(AS-MS) erfolgten unter den gleichen Bedingungen wie die analogen Versuche zur Desorption des adsorbierten P(AS-MS) (durch Zugabe eines geringen Volumens von 0,3 ml zu 6 ml Adsorptionsdispersion.).

4.2.5 Untersuchungen zur Kaolinitauflösung

Einige charakteristische Eigenschaften des eingesetzten Kaolinites wie die BET-Oberfläche und den CEC-Wert enthält die Tabelle 4.1. Die pH-abhängigen Protonenkonzentrationen an der Kaolinitoberfläche werden in Kapitel 5.1.2 diskutiert.

Die Auflösungsexperimente wurden analog zu den Adsorptionsuntersuchungen mit unbehandeltem Kaolinit, d.h. nicht mit NaOH oder HF vorbehandeltem Kaolinit, durchgeführt. Damit vermeidet man die Bildung zusätzlicher sekundärer fester Phasen sowie einen Verbleib geringer Restkonzentrationen an Fluorid am Kaolinit. Da das Kaolinit jedoch in der Regel mit zuvor herausgelöstem und anschließend wieder readsorbiertem Al belegt ist, wurde der Versuch unternommen, diese Al-Vorbelegung zu bestimmen. Die Quantifizierung erfolgte

durch Extraktion mit Diphosphat, von dem seine große Affinität zu Al-Spezies bekannt ist, und mit dessen Hilfe das reaktivste und nicht-kristalline Al bestimmt werden kann ^{97,98}. Dazu wurden 300 mg Kaolinit in 15 ml 0,01 mol/l NaCl bei pH $\approx$ 4,5 dispergiert, mit einem gleich großen Volumen einer $1,2 \cdot 10^{-3}$ mol/l Pyrophosphatlösung versetzt und von dieser Dispersion dann eine Extraktionskinetik mit Equilibrierdauern von bis zu 5 Stunden aufgenommen. Anschließend erfolgte eine 30 minütige Zentrifugation bei 20000 upm und die Entnahme der Hälfte des Volumens der Überstände. Die ursprüngliche Belegung des Kaolinites mit Al konnte durch Extrapolation der Kinetikkurven auf den Zeitpunkt Null ($[Al]_{t=0} = Al_{tot.}$) und anschließender Differenzbildung zwischen diesem Wert und dem auf Null extrapolierten Wert für die Si-Kurve ($[Si]_{t=0}$) erhalten werden (Abbildung 4.3). Diese kinetischen Untersuchungen mit Diphosphat als Extraktionsmittel ergaben $94 \pm 9,4 \mu\text{mol Al}^{3+}/10\text{g}$ an der Oberfläche.

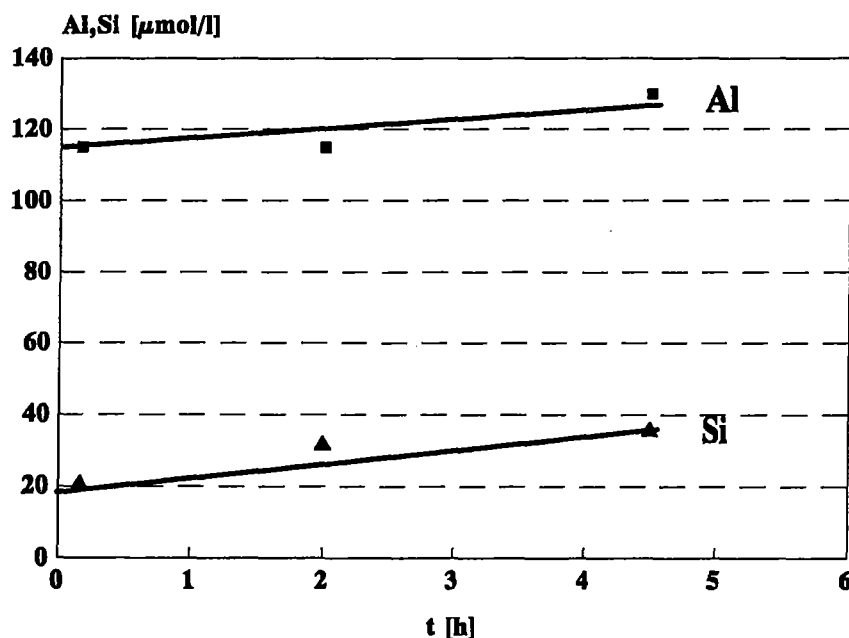


Abb. 4.3: Kinetischer Verlauf der "Al- und Si-Extraktion" durch Diphosphat
(Kaolinitkonzentration: 10 g/l; Diphosphatkonzentration: $1,2 \cdot 10^{-3}$ mol/l)

Die Auflösung des Kaolinites und der Einfluß von Adsorptiven auf diesen Prozess wurde durch die Bestimmung der totalen Al- und Si-Konzentrationen, der Säure- und Polysäurekonzentrationen und durch Messung der pH-Werte in den Lösungen verfolgt. Bei den Proben für diese Untersuchungen handelte es sich um die obere Hälfte der Überstände der zentrifugierten Gleichgewichtsdispersionen, die zur Erstellung der Gleichgewichtsisothermen dienten. Die Durchführung dieser Gleichgewichtsuntersuchungen entsprach dem schon in Kapitel 4.2.3

beschriebenen Verfahren, wonach 10 g/l Kaolinitdispersionen mit nicht-radioaktiv markiertem P(AS-MS) in 0,01 mol/l NaCl hergestellt wurden. Der pH-Wert der Dispersion wurde dabei nicht konstant gehalten und die Schütteldauer variierte im Fall der Kinetikuntersuchungen von 2 Stunden bis annähernd 4000 Stunden. Die Abtrennung der festen Phase erfolgte durch eine 30 minütige Zentrifugation bei 20000 upm.

Für die Messung der $[H^+]$ -Aktivität wurde eine kombinierte Ross-Elektrode (Orion) verwendet. Das Verfahren für die P(AS-MS)-Konzentrationsbestimmung entsprach dem für die Erstellung der Gleichgewichtsisothermen.

Die Gesamtauflösungsraten in den kinetischen Untersuchungen wurden mit Hilfe der linearen Regressionsanalyse aus den Steigungen der linearen Kurvenbereiche ermittelt.

4.2.6 Bestimmung des Sedimentvolumens

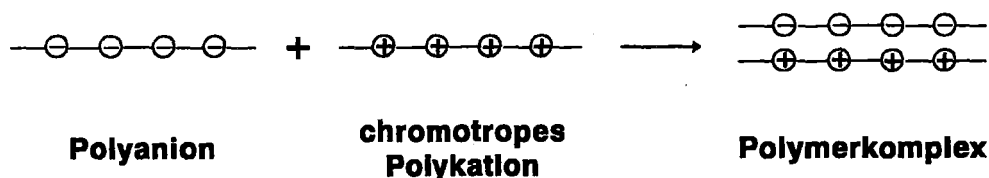
Zur Bestimmung des Sedimentvolumens wurden nach unten konisch zulaufende 10 ml Gefäße verwendet. Die Dispersionskonzentration betrug 10 g/l Na-Kaolinit. Die Dispersionen wurden analog zu den Gleichgewichtsuntersuchungen hergestellt und den gleichen Bedingungen unterzogen (s. Kapitel 4.2.3). Diese Dispersionen wurden dann zur Sedimentation stehen gelassen. Die kinetische Verfolgung der Sedimentation ergab, daß sich nach 50 Stunden ein Gleichgewichtszustand eingestellt hatte.

4.3 Methoden

4.3.1 Kolorimetrische Polyelektrolyttitration

Eine Methode zur Bestimmung der Ladungsdichte und der Konzentration von Polycarbon-säuren ist die Polyelektrolyttitration (Abb. 4.4), die in zwei Reaktionsstufen unterteilt werden kann und bei der in einem ersten Schritt das Polyanion mit einem Polykation titriert wird. Die Indikation des Endpunktes erfolgt dann in einem zweiten Schritt mittels eines metachromatischen Farbstoffes ^{99,100}.

Polyanion - Polykation Reaktion:



Indikator - Reaktion:

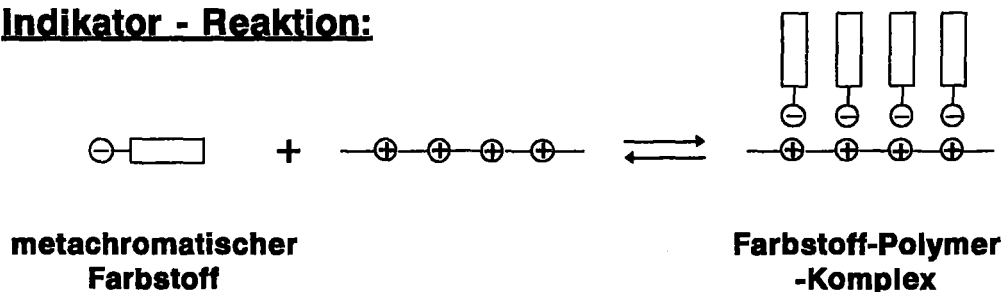


Abb. 4.4: Schematische Darstellung der Mechanismen in der Polyanion-Titration ¹⁰⁰.

Dabei führt die Farbstoff-Polykation-Komplexbildung zu einer charakteristischen, bathochromen Verschiebung der Absorptionsbande des monomeren Farbstoffes im sichtbaren Spektralbereich. Da sich die Farbänderung aus der Wechselwirkung zwischen den gebundenen Farbstoffmolekülen ergibt, muß der chromotrope Polyelektrolyt (Polykation) eine hohe Ladungsdichte, d.h. geringe Abstände (< 1 nm) zwischen den Ladungszentren, aufweisen. An den Komplexbildungsreaktionen Polyanion/Polykation bzw. anionischer Farbstoff/Polykation sind neben elektrostatischen, auch kooperative Wechselwirkungen beteiligt. Der deutlich höhere Kooperativitätskoeffizient der Polymerkomplexbildung gegenüber der Indikator-

reaktion aufgrund der größeren Molmasse bzw. der Vielzahl der Ladungszentren im Polyelektrolyten sichert das Nacheinanderablaufen der beiden gekoppelten Gleichgewichtsreaktionen. Die Messung erfolgte mit einem Zweiwellenlängen-Phototitrator Typ 90 von der Fa. BASF und einem Dosimat Typ 665 von der Fa. Metrohm.

Der Fehler dieser Methode liegt unter $\pm 5\%$. Die Nachweisgrenze liegt zwischen 50 und 100 $\mu\text{g/l}$. Für die Titrationen muß aufgrund der Oxidationsempfindlichkeit des Indikators täglich eine frische Indikatordispersion angesetzt werden. Diese wird durch Dispergierung von 34,6 mg des metachromatischen Farbstoffes Eriochromschwarz T in 1000 ml N_2 -gesättigtem Millipore-Wasser hergestellt, so daß die Konzentration 10^{-6} mol/l beträgt. Sowohl diese Dispersion, als auch die anderen eingesetzten Lösungen werden zur weitgehenden Vermeidung von Polymeradsorptionen an den Wandungen nur in Polypropylen- oder Polyethylengefäßen aufbewahrt. Die eigentlichen Titrationen erfolgen aus dem gleichen Grund in Plexiglas-küvetten, die in der nun nachstehend beschriebenen Reihenfolge mit der zu titrierenden Lösung zu füllen sind. Als erstes werden ca. 50 ml bidestilliertes H_2O mit $\text{pH} = 10$ vorgelegt und zu diesem 1 ml eines $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ -Puffers ($\text{pH}=10-11$) addiert. Der so eingestellte pH-Wert garantiert, daß das Polymer vollständig dissoziiert vorliegt und alle funktionelle Gruppen neutralisierbar sind. Danach werden nacheinander 1 ml einer 0,1 mol/l NaCl-Lösung, X ml einer Polyelektrolytstammlösung und 1 ml der frisch angesetzten Indikatordispersion zugegeben und diese Lösung schließlich auf 100 ml aufgefüllt. Als Titrant dient das Polykation Polybren. Die Polybrenkonzentration beträgt 100 mg/l oder 300 mg/l. Die Titration erfolgt diskontinuierlich. Aus der erhaltenen sigmoiden Titrationskurve wird der graphisch ermittelte Knickpunkt zur Konzentrationsbestimmung verwendet. Die Bestimmung der Polyelektrolytkonzentration in der überstehenden flüssigen Phase nach der Zentrifugation und die Bestimmung der Ladungsdichten erfolgt über Kalibrationsgeraden, die für jede mittlere Molmasse von P(AS-MS) unterschiedliche Steigungen aufweisen und daher eigens für jede Molmasse erstellt werden müssen. Es werden aus den Eichgeraden der verschiedenen Polycarbonsäuren bzw. Polycarboxylate die nachstehenden Ladungsdichten für die Konzentrationsbestimmung gefunden (Tabelle 4.4):

Tabelle 4.4: Mit der kolorimetrischen Polyelektrolyttitration bestimmte Ladungsdichten für verschiedene Polycarbonsäuren

Polycarboxylate*	Ladungsdichte [meq/g]	Korrelationskoeffizient der Eichgeraden r^2
P(AS): 100% AS-0% MS (w/w)		
M _w 2000 g/mol, 219000 g/mol	4,11±0,13 13,89	0,99
P(AS-MS): 70% AS-30% MS (w/w)		
M _w 9600 g/mol : experimentell	9,35±0,14	0,99
M _w 92000 g/mol : experimentell	11,96±0,09	0,999
M _w 219000 g/mol : experimentell	10,48±0,14	0,99
theoretisch:	11,18	
P(AS-MS): 50% AS-50% MS (w/w)		
M _w 58000 g/mol : experimentell	10,70±0,15	0,99
theoretisch	11,61	
M _w 4000 g/mol : experimentell	13,04±0,17	0,999
theoretisch	15,55	

* s. auch Tabelle 4.3

Die Unterschiede in den Ladungsdichten trotz gleicher chemischer Zusammensetzung lassen sich auf den Anteil an Oligomeren, die nicht durch die Polyelektrolyttitration erfasst werden, oder auf Abweichungen in der chemischen Zusammensetzung zurückführen.

Es zeigte sich bei Na₂SO₄, sowie bei NaNO₃ und dem Niotensid keine Interferenz. Phosphate wie Ortho- und Diphosphat stören in höheren Konzentrationen die P(AS-MS)-Bestimmung. Ebenso beeinflusst das Aniontensid NADBS die Titration, indem es in P(AS-MS)-Aniontensid-Mischungen additiv mittitriert wird.

4.3.2 Röntgendiffraktometrie

Bei den röntgendiffraktometrischen Untersuchungen wurden die erhaltenen gelartigen Sedimente mit flüssigem Stickstoff schockgefroren und lagerten anschließend bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die diffraktometrischen Messungen sind sowohl mit suspendierten d.h. feuchten, als auch mit getrockneten Proben durchgeführt worden. Für die Messungen in Suspension wurden die gelartigen Na-Montmorillonit- und Ca-Bentonitsedimente aufgetaut und als dünner Film auf einen Glasobjektträger aufgetragen. Um die Streuverluste möglichst gering zu halten und damit eine ausreichende Signalintensität zu gewährleisten, sollte dieser eine möglichst ebene Oberfläche haben. Zur Herabsetzung des Wasserverlustes durch Verdampfung wurde der Film anschließend mit einer Maylorfolie abgedeckt. Die Untersuchungen an den getrockneten Tonmineral-Filmen erfolgten nach vorsichtigem Abziehen der Maylorfolie und 24 Stunden Trocknen bei Raumtemperatur oder bei $70\text{--}80^{\circ}\text{C}$ im Trockenschrank. Die röntgendiffraktometrischen Messungen wurden an dem Feinstruktur-Röntgengerät ISO-Debyeflex 3000 von der Fa. Rich. Seifert & CO. durchgeführt. Die zu untersuchende Probe blieb während der Messung fixiert in einem horizontal gebauten Probenhalter, während sowohl die Röntgenröhre, als auch der Detektor sich mit der gleichen Winkelgeschwindigkeit auf- und abwärts (Theta/Omega 1:1) bewegten. Die Messung erfolgt nach dem Fokussierungsprinzip von Bragg-Brentano, d.h. das gebeugte Röntgenstrahlbündel wird durch eine geeignete geometrische Anordnung in einem Punkt oder in einer Linie fokussiert. Das Anodenmaterial der Röntgenröhre bestand aus Cu und das Kathodenmaterial aus Ni. Als Detektor diente ein Szintillationszähler. Die Messungen wurden im Winkelbereich $0,5^{\circ} < \phi < 6^{\circ}$, d.h. in der Nähe des Primärstrahles, durchgeführt.

4.3.3 Atomabsorptionsspektroskopie

Mit Hilfe der Graphitrohr-Atomabsorptionsmethode (AAS) erfolgte die Detektion der gelösten Al- und Si-Mengen im Zentrifugationsüberstand. Dabei wurde das AAS-Gerät 3030 von Perkin Elmer verwendet. Als Flammengasgemisch diente ein heißes, reduzierendes Lachgas/Acetylen-Gemisch ($\text{N}_2\text{O-C}_2\text{H}_2$). Die Proben wurden unterschiedlich verdünnt und falls notwendig wurden die für die Auswertung notwendigen Eichlösungen der Probenmatrix, d.h. $0,01\text{ mol/l NaCl}$, angepaßt. Im letzteren Fall beeinflußt NaCl die Messung negativ, da flüchtige Monochloride gebildet werden können. Zur Auswertung diente neben den Eichkurven der Monochromator. Die relativen Fehler liegen zwischen 10-30% bei $N=3\text{--}5$ pro Probe.

4.3.4 Radiochemische Messungen

Die Verwendung von ^{14}C -markiertem P(AS-MS) mit einer Halbwertszeit von 5760 Jahren und einer maximalen Zerfallsenergie von 156 keV ermöglicht Untersuchungen im Spurenbereich (bis ca. 1-2 $\mu\text{g/l}$). Dazu trägt der gemessene relativ geringe natürliche Untergrund von $< 0,35$ Impulse/s bei. Um Fehler bei der Konzentrationsbestimmung durch Autoradiolyseprodukte oder durch Verunreinigungen (z.B. synthesebedingte Nebenprodukte oder nicht reagierte Ausgangsmomere) zu vermeiden, wurde vor dem Einsatz des markierten P(AS-MS) eine Kryodestillation mit flüssigem N_2 zwecks Reinigung durchgeführt. Die destillierbare Menge lag bei ca. 5% der Ausgangsmenge und damit in normaler Größenordnung. Da Verunreinigungen die Autoradiolyse fördern können, wurden zudem die Proben mit filtriertem, hochreinem Millipore- H_2O angesetzt. Das P(AS-MS) wird als Mischung aus nicht-markiertem und markiertem Material eingesetzt, wobei das aktive Copolymer dabei in sehr geringen Mengen als "Marker" fungierte. Die je 1 ml Radionuklid-Proben des zentrifugierten Probenüberstandes wurden dann in zwei 6 ml Zinsser Zählfläschchen aus Polyethylen mit je 2,5 ml "Flüssigszintillationscocktail" Ultima Gold XR von Canberra Packard gegeben und diese Dispersion nun gemischt. Der "Szintillationscocktail" enthielt das gering toxische Lösungsmittel Diisopropylnaphthalin und zeichnete sich durch eine hohe Aufnahmekapazität für wässrige Proben aus. In einem LS 5000 TA Szintillationszähler von Beckmann erfolgte die Messung der Proben nach einer 15 minütigen Abklingzeit. Farbige Proben wie z.B. Huminstoffe, deren Photolumineszenz zu einer herabgesetzten Zählrate führten, wurden verworfen. Für die in den Desorptionsuntersuchungen verwendeten Displacer NaF , Oxalsäure und Phosphate konnten in den untersuchten Konzentrationsbereichen kein Einfluß auf die Zählrate beobachtet werden. Die Proben wurden maximal 10 Minuten bis zu einer Standardabweichung der Zählrate von $\leq 0,5\%$ gemessen. Als Endwert diente jeweils der Mittelwert der beiden Zählfläschchen desselben Überstandes. Eine Quenchkorrektur war nicht erforderlich, da ein konstantes Volumenverhältnis von Probe zu "Flüssigszintillationscocktail" eingehalten wurde. In regelmäßigen Abständen wurden Untergrundbestimmungen durchgeführt, welche die Werte für die Untergrundkorrektur bildeten.

4.3.5 Potentiometrie

Die Säure-Base-Titrationen der Polycarbonsäuren wurden mit dem Metrohm 670 Titroprozessor und 665 Dosimat von Metrohm durchgeführt. Bei der pH-Elektrode handelte es sich um eine Orion pH-Einstabmesskette System <<Ross>> von der Fa. Colora. Die Titrationen fanden unter kontinuierlichem N_2 -Strom statt. Da potentiometrische Messungen

temperaturabhängig sind, sorgte ein kontinuierlicher auf 20°C eingestellter Wasserfluß für konstante Temperaturbedingungen im Kühlmantel bzw. im Reaktionsgefäß. Als Kriterium für die Güte der Meßpunkte kann entweder eine minimale Elektrodendrift als mV/Min., oder eine konstante Zeit zur Messung eines Titrationspunktes verwendet werden.

4.3.6 Phosphatbestimmung

Die Bestimmung der Phosphate erfolgte kolorimetrisch als Ammoniummolybdatophosphat. Dazu wurden 250 ml H_2SO_4 ($(\text{H}_4\text{SO}_4)=25$ Gew. %), 75 ml Ammoniummolybdat-Lösung, hergestellt aus 40 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ in 1 l H_2O gelöst, und 150 ml Ascorbinsäure-Lösung, hergestellt aus 2,6 g L(+)-Ascorbinsäure ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) in 150 ml gelöst, gemischt. Die als Reduktionsmittel eingesetzte Ascorbinsäure mußte täglich frisch angesetzt werden. Zu dieser Lösung wurden dann 25 ml Kaliumantimon(III)-oxidentartrat-Lösung, hergestellt aus 2,7 g $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ in 1 l H_2O gelöst, zugefügt und erneut gemischt. Diese Reaktionslösung wurde täglich frisch angesetzt und gekühlt aufbewahrt ^{101,102}.

Während im Fall von Orthophosphat die Reaktionslösung direkt zur Probe gegeben werden konnte, mußten die Triphosphatproben noch einer Hydrolyse unterzogen werden. Dazu wurde zum Probenvolumina H_4SO_4 im Verhältnis 1/40 ($\text{H}_4\text{SO}_4/\text{Probe}$) zugegeben. Diese Lösung wurde anschließend 30 Minuten lang auf 100°C erhitzt, dann schnell mit Eiswasser abgekühlt gelassen und schließlich mit Natronlauge ($(\text{NaOH})=20$ Gew. %) unter Verwendung von Phenolphthalein neutralisiert. Die Phenolphthaleinlösung wurde aus 1 g Phenolphthalein in 100 ml Ethanol und 100 ml H_2O hergestellt. die Konzentrationsbestimmung erfolgte über Eichgeraden und Blindproben, die der gleichen Prozedur und den gleichen Bedingungen unterworfen wurden. Die Nachweisgrenze lag bei 0,03 mg/l $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Die Messung erfolgte mit einem UVIKON 860 Spektrophotometer von Kontron und in 4 cm QS-Küvetten. Dabei wurde die Absorption von 6 Punkten zwischen $\lambda = 650-880$ nm bestimmt und die Summe der Absorptionswerte als Meßwert genommen.

5.0 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Charakterisierung des Copolymers und des Kaolinites

5.1.1 Säure-Base-Eigenschaften des P(70% AS-30% MS)

Als Polyelektrolyte mit schwach sauren Carboxylgruppen lassen sich Polycarbonsäuren in ihrem Dissoziationsverhalten mit der potentiometrischen Säure-Base-Titration charakterisieren und ihr Ladungszustand, der maßgeblich für das Adsorptionsverhalten an Tonmineralien verantwortlich ist, bestimmen. Dabei ist insbesondere der Einfluß der chemischen Struktur des P(70% AS-30% MS) mit den beiden vizinalen Carboxylgruppen im Maleinsäureanteil (MS-Anteil) und der Einfluß verschiedener Elektrolytkonzentrationen auf die Einstellung der pH-abhängigen Dissoziationsgleichgewichte von besonderem Interesse.

Der Einfluß des Maleinsäureanteils läßt sich durch einen Vergleich des P(70% AS-30% MS) copolymerer Polycarbonsäuren unterschiedlichen MS-Anteilen wie der Polyacrylsäure P(100% AS-0% MS) und dem Copolymer P(50% AS-50% MS) sowie durch einen Vergleich mit den Mono- und Dicarbonsäuren Propionsäure, Glutarsäure und Bernsteinsäure darstellen. Die Auswahl der Mono- und Dicarbonsäuren erfolgte dabei nach den sequenziellen Anordnungen der Carboxylgruppen in diesen Säuren. Den Dissoziationsgrad α als Funktion des pH-Wertes in 0,01 mol/l NaCl für die aufgezählten Carbonsäuren zeigt die Abbildung 5.1.

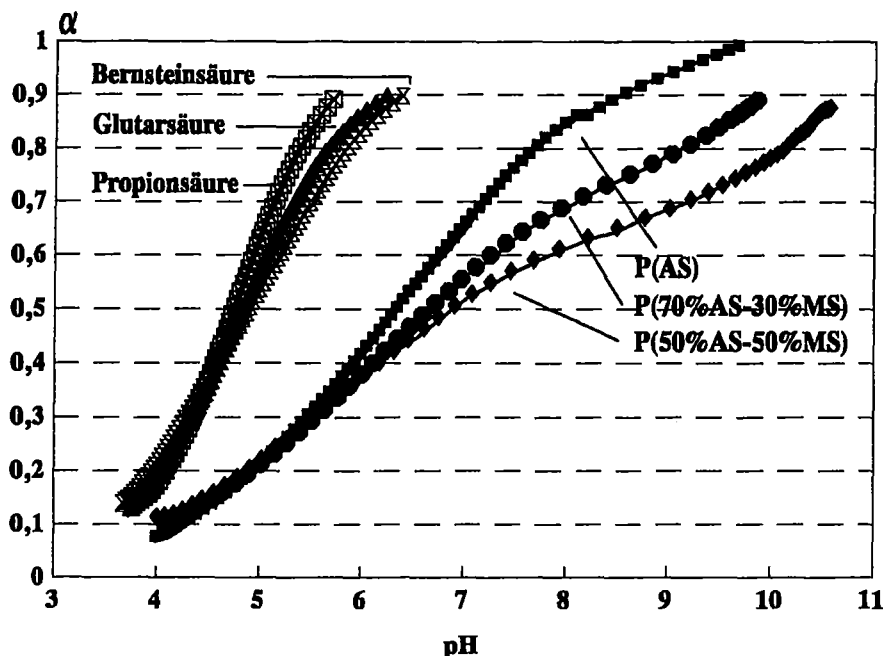


Abb. 5.1: pH-Abhängigkeit der Dissoziationsgrade α verschiedener Poly- und Oligocarbonsäuren in 0,01 mol/l NaCl.

(P(AS) M_w 250000 g/mol; P(70% AS-30% MS) M_w 219000 g/mol;

P(50% AS-50% MS) M_w 58000 g/mol)

Die Dissoziationsgrad/pH-Kurvenverläufe der verschiedenen Carbonsäuren konvergieren für $\alpha \rightarrow 0$ gegen einen annähernd gemeinsamen pH-Wert. Diesem pH-Wert entspricht ein Logarithmus der intrinsischen Dissoziationskonstante pK_0 von $4,5 \pm 0,2$ (s. Kapitel 3.1, Gleichung 3.3). Dieser gemeinsame pH-Wert für $\alpha = 0$ zeigt, daß im schwach sauren pH-Bereich (pH 3,5 - 4,0) bzw. bei niedrigen Dissoziationsgraden ($\alpha < 0,1$) die elektrostatischen und chemischen Einflüsse auf das Dissoziationsverhalten bei allen Carbonsäuren miteinander vergleichbar sind. Im weiteren Verlauf zeigen sich allerdings signifikante Unterschiede zwischen den Mono- und Dicarbonsäuren einerseits und den Polycarbonsäuren andererseits. Die Dissoziationsgrade der letzteren sind gegenüber denen von Mono- und Dicarbonsäuren zu viel höheren pH-Werten verschoben. Dieses Dissoziationsverhalten hat seine Ursache in dem mit fortschreitender Dissoziation zunehmenden elektrostatischen Feld um die Polycarbonsäurekette und die dadurch erschwerte Deprotonierung der funktionellen Gruppen. Dadurch wird ΔG_{el} positiver (Polyelektrolyteffekt).

Eine geringe Verschiebung der Dissoziationsgrade zu höheren pH-Werten wird auch bei den Dicarbonsäuren im Vergleich zur Propionsäure für $\alpha > 0,4-0,5$; d.h. nach Dissoziation von ungefähr der Hälfte der Carboxylgruppen, in der Reihenfolge Propionsäure, Glutarsäure und Bernsteinsäure beobachtet. Für $\alpha < 0,4-0,5$ ist das Dissoziationsverhalten der Mono- und Dicarbonsäuren dagegen nahezu identisch. Die Einführung einer benachbarten Carboxylgruppe im Fall der Glutar- und Bernsteinsäure und der Abstand zwischen den Carboxylgruppen beeinflussen dabei mit zunehmendem Titrationsverlauf das Dissoziationsverhalten dahingehend, daß sie die Deprotonierung zunehmend erschweren. Insbesondere die Einführung einer Carboxylgruppe in vizinaler Stellung führt zu einer erschwerten Entfernung des Protons von der benachbarten Carboxylgruppe. Für dieses auch in der Literatur ²⁷⁻²⁹ beschriebene Dissoziationsverhalten wird die Bildung einer intramolekularen Wasserstoffbrücke nach der Entfernung des ersten der beiden Protonen in vizinaler Stellung postuliert (s. Kapitel 3.1).

Ein vergleichbares, wenn auch ausgeprägteres Verhalten findet sich bei den Polycarbonsäuren. Während im pH-Bereich $4,0 \leq \text{pH} \leq 5,5$ bzw. im Dissoziationsgrad-Bereich $0,1 \leq \alpha \leq 0,3$ die Abhängigkeit des Dissoziationsgrades α vom pH für die Polycarbonsäuren vom MS-Anteil annähernd unabhängig ist, wird für höhere pH-Werte bzw. Dissoziationsgrade ($\alpha \geq 0,3$) eine deutliche Verschiebung der Titrationskurven der copolymeren Polycarbonsäuren (P(AS-MS)) gegenüber der des P(AS) zu höheren pH-Werten beobachtet. Die Verschiebung nimmt dabei mit steigendem MS-Anteil von P(AS), P(70% AS-30% MS) nach P(50% AS-50% MS) zu, d.h. mit dem Titrationsverlauf nimmt die Acidität bei den Polycarbonsäuren gegenüber der Acidität der Mono- und Dicarbonsäuren deutlich ab.

Analog zu den Dicarbonsäuren läßt sich dieses Dissoziationsverhalten auf die Bildung einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung zwischen den beiden vizinalen Carboxylgruppen nach der Entfernung des ersten Protons im MS-Anteil zurückführen. Damit wird die

Deprotonierung nicht nur durch den elektrostatischen Einfluß der umgebenden ionisierten Nachbargruppen, sondern auch durch die Bindung des Protons an die beiden vizinalen Carboxylgruppen erschwert. Das P(AS-MS) enthält eine statistische Verteilung der AS- und MS-Monomere und der Abstände zwischen den Carboxylgruppen in der Kette, wie dies bei den durch radikalische Polymerisation synthetisierten Copolymeren ¹⁰³ zu erwarten ist. Die sich daraus ergebende Vielzahl an möglichen Anordnungen der Carboxylgruppen entlang der Kette erschwert die Interpretation der Dissoziationsgrad/pH-Kurven im Sinne einer genauen Angabe über die Reihenfolge der Deprotonierung der Carboxylfunktionen. Jedoch ist anzunehmen, daß zu Beginn der Titration zuerst die nicht-benachbarten funktionellen Gruppen sowie eine der beiden vizinalen Carboxylfunktionen beteiligt sind (s. Abb. 5.3).

1:1 Elektrolyte beeinflussen den Dissoziationsgrad von Polycarbonsäuren, wie die Abhängigkeit des Dissoziationsgrades von P(70% AS-30% MS) vom pH-Wert für verschiedene NaCl-Konzentrationen in Abbildung 5.2 zeigt.

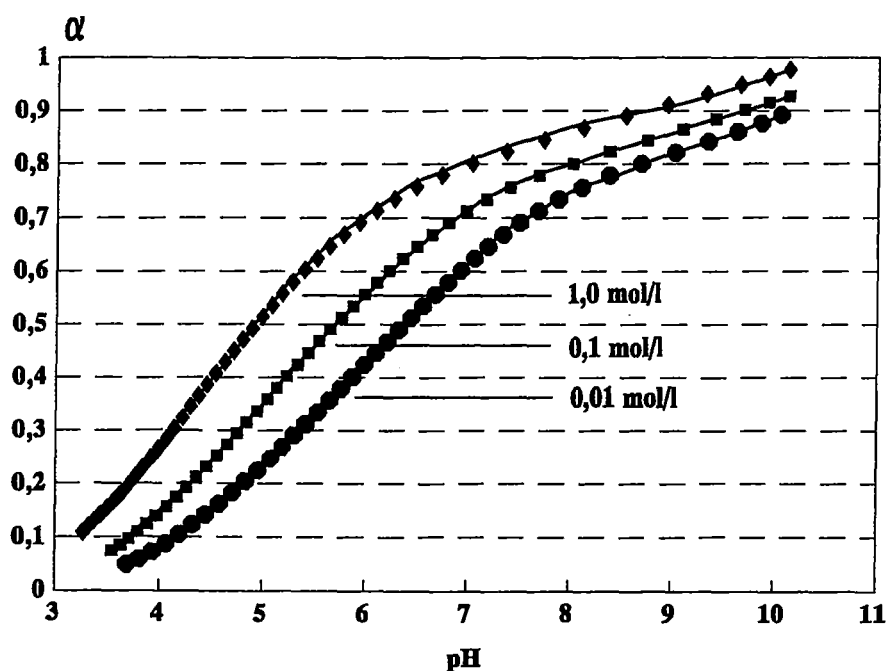


Abb. 5.2: Der Dissoziationsgrad des P(70% AS-30% MS) als Funktion des pH-Wertes für verschiedene NaCl-Konzentrationen.

(Konzentration an P(70%AS-30% MS) M_w 92000 g/mol: 4,49 meq/l $\equiv$ 402 mg/l)

Bei den Dissoziationsgrad/pH-Kurven ist die für Polycarbonsäuren typische Tendenz zu beobachten, wonach der Dissoziationsgrad für einen konstanten pH-Wert mit der NaCl-Konzentration ansteigt ¹⁰⁴. Dabei ist der Einfluß der NaCl-Konzentration nicht im gesamten

pH-Bereich bzw. gesamten Dissoziationsgradbereich gleich groß. Vielmehr zeigt sich eine signifikante Abhängigkeit zwischen pH 3,5-8,0 bzw. $0,0 < \alpha < 0,65$; während die Dissoziationsgrad/pH-Kurven bei pH $> 8,0$ bzw. $\alpha > 0,7$ relativ unabhängig von der NaCl-Konzentration konvergieren und ähnliche Dissoziationsgrade zeigen. Der für niedrigere Dissoziationsgrade zu beobachtende Anstieg der Acidität mit der Ionenstärke hat seine Ursache in der Herabsetzung des elektrostatischen Feldes um das P(AS-MS) durch die Abschirmung der Ladungen. Daneben spielen auch Konkurrenzreaktionen der Na^+ -Ionen mit den Protonen um das Carboxylatanion eine Rolle. Demgegenüber ist der Einfluß des NaCl auf die Entfernung des Protons von der Carboxylgruppe, das an der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung im MS-Monomer beteiligt ist, sehr viel geringer.

Sowohl die Elektrolytkonzentration, als auch die Wechselwirkungen zwischen den vizinalen Carboxylgruppen im MS-Anteil der Polycarbonsäuren beeinflussen entsprechend Gleichung 3.1 (s. Kapitel 3.1) die zu den Dissoziationsgraden α zugehörigen scheinbaren Dissoziationskonstanten pK_a (Abb. 5.3).

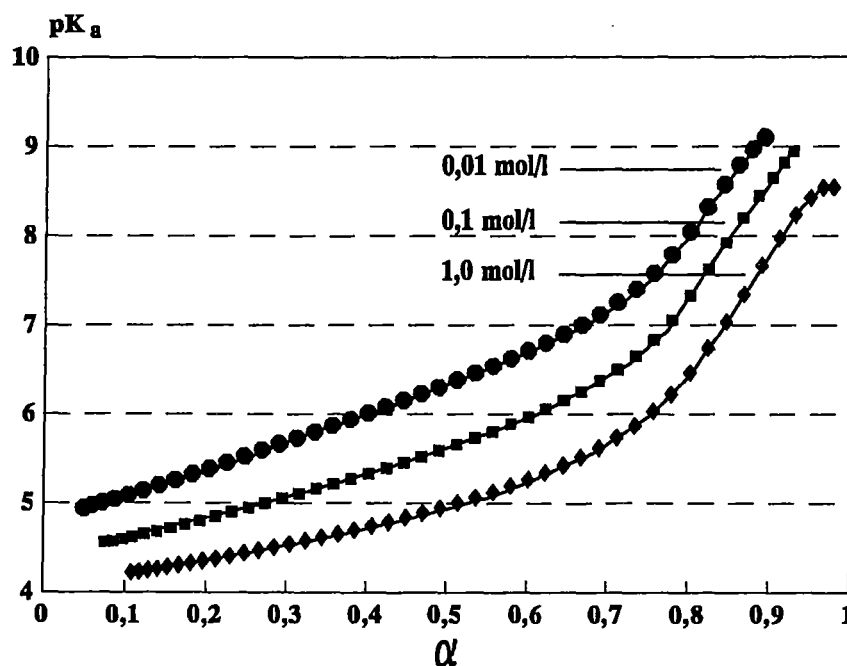


Abb. 5.3: Scheinbare Dissoziationskonstanten pK_a des P(70% AS-30% MS) als Funktion des Dissoziationsgrades für verschiedene NaCl-Konzentrationen (Konditionen s. Abb. 5.2)

In Analogie zum unter Abbildung 5.2 diskutierten, nehmen für alle Dissoziationsgrade α mit zunehmender Elektrolytkonzentration die scheinbaren Dissoziationskonstanten K_a und damit

die Acidität des P(AS-MS) signifikant zu. Der Einfluß des Elektrolyten auf die Dissoziationsgleichgewichte ist jedoch nicht im gesamten Bereich gleich. Dies ergibt sich aus den verschiedenen Steigungen $\Delta pK_a / \Delta \alpha$ in den Bereichen $0,1 \leq \alpha \leq 0,4$ und $\alpha > 0,8$ (s. Abb. 5.3), wie sie in der folgenden Tabelle 5.1 enthalten sind.

Tabelle 5.1: Abhängigkeit der Steigungen $\Delta pK_a / \Delta \alpha$ für unterschiedliche NaCl-Konzentrationen in zwei verschiedenen Titrationsbereichen

NaCl [mol/l]	$\Delta pK_a / \Delta \alpha$ ($0,1 \leq \alpha \leq 0,4$)	r^2	$\Delta pK_a / \Delta \alpha$ ($\alpha > 0,8$)	r^2
0,01	3,07	0,999	11,58	0,996
0,1	2,38	0,998	12,76	0,999
1,0	1,75	0,997	13,57	0,999

Die beiden Dissoziationsgradbereiche unterscheiden sich in der Höhe der Werte für pK_a und im Einfluß des Elektrolyten (pK_a -Wertes mit α bzw. dem $\Delta pK_a / \Delta \alpha$ -Verhältnis). So sind für $\alpha = 0,1-0,4$ die pK_a -Werte niedriger, d.h. die Acidität höher, als für $\alpha > 0,8$. Zudem ist im Anfangsbereich der Einfluß des Elektrolyten auf die Steigungen signifikant größer und die Steigung nimmt mit der Elektrolytkonzentration ab. Dagegen ist zum Titrationsende die Abhängigkeit der Steigung von der Elektrolytkonzentration geringer und die Steigung nimmt mit der NaCl-Konzentration zu. Die Erhöhung der scheinbaren Dissoziationskonstanten K_a bzw. der Acidität und die abnehmende Steigung $\Delta pK_a / \Delta \alpha$ mit zunehmender Elektrolytkonzentration im Anfangsbereich sind aufgrund der verstärkten Abschirmung von benachbarten, geladenen funktionellen Gruppen durch den Elektrolyt und damit einer erleichterten Deprotonierung der Carboxylgruppen zu erwarten. Im Dissoziationsgradbereich $\alpha > 0,8$ lassen sich dagegen die signifikant niedrigeren K_a -Werte auf die erschwerte Entfernung des Protons in der intramolekularen Wasserstoffbrücke zurückführen. Die Ergebnisse zur Elektrolytabhängigkeit der Dissoziation des P(70% AS-30% MS) unterstützen die Hypothese zu Abbildung 5.1, wonach zu Beginn der Titration die "freistehenden" Carboxylgruppen der AS-Monomeren sowie eine der beiden vizinalen Carboxylgruppen des MS-Anteiles deprotoniert werden. Unter Verwendung der pH- und NaCl-Konzentrationsabhängigkeiten des P(AS-MS) ist eine detaillierte Interpretation der durch elektrostatische Wechselwirkungen bestimmten Adsorption an Tonmineralien, wie sie im Kapitel 5.2.2.1 diskutiert wird, möglich.

5.1.2 Säure-Base-Eigenschaften des Na-Kaolinites

Die Adsorption des P(AS-MS) an der Kaolinitoberfläche wird beeinflusst durch die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den beiden Reaktanden. Aus mikroelektrophoretischen Messungen von Kaolinitdispersionen im pH-Bereich 3,0-11,0 und bei NaCl-Konzentrationen $\leq 0,01 \text{ mol/l}$ ^{107,108} geht hervor, daß die elektrokinetisch bestimmte Gesamtladung über den untersuchten pH-Bereich negativ ist. Ähnliche Ergebnisse werden auch für andere Kaolinite beobachtet ^{66,107} und als Hinweis auf die Dominanz der negativen Permanentladung betrachtet ^{60,64,66}.

Bei Kaolinit weist die signifikante Abhängigkeit der elektrophoretischen Beweglichkeit vom pH-Wert auf den relativ großen Beitrag der protonierbaren und deprotonierbaren, funktionellen Gruppen, die sich an den verhältnismäßig großen Kantenoberflächen (10%-20% der Gesamtfläche, s. Kapitel 4.1.1, Tabelle 4.1) und an der basalen Gibbsitfläche befinden, zur Gesamtoberflächenladung hin. Im Gegensatz zu mikroelektrophoretischen Messungen, bei der die Gesamtoberflächenladung bestimmt wird, ermöglicht insbesondere die potentiometrische Säure-Base-Titration eine detailliertere Untersuchung der durch die Adsorption von potentialbestimmenden H^+ - und OH^- -Ionen determinierten Oberflächenladungsdichte. Im Fall des Kaolinites läßt sich der Ladungszustand jedoch nicht direkt aus dem H^+ - bzw. OH^- -Verbrauch in einer Säure-Base-Titration ermitteln, da die H^+ -Ionen nicht nur am Protonierungs- und Deprotonierungsprozesse an den Kanten und der Gibbsitfläche, sondern an Ionenaustauschprozessen an der Siloxanfläche beteiligt sind (s. Kapitel 3.4). Daher läßt sich aus der Säure-Base-Titration direkt nur eine totale Protonendichtekurve für Na-Kaolinit erstellen. Um ausschließlich die für den pH-abhängigen Oberflächenladungszustand maßgebende Adsorption von H^+ - und OH^- -Ionen an den Kanten und der Gibbsitfläche zu erhalten, ist daher eine Korrektur der verbrauchten H^+ - und OH^- -Mengen um die am Ionenaustausch beteiligten H^+ -Mengen notwendig. Diese Umrechnung der aus der Titration direkt erhaltenen Verbrauchs- bzw. Adsorptionswerte, aus der eine totalen Protonendichtekurve erstellt werden kann, auf H^+ - und OH^- -Ionenadsorptionsmengen, die nur die Kantenflächen- und Gibbsitflächenadsorption betreffen, wird in Anhang 8.2 detailliert erläutert.

Ausgehend von einem Modell von Wieland und Stumm (s. Kapitel 3.4) lassen sich dann aus den totalen Protonendichten $q_{\text{H}}-q_{\text{OH}}$ durch Festlegung des PZNPC bei $\text{pH} = 7,5$ und unter Berücksichtigung des Ionenaustausches an der Siloxanfläche (s. Kapitel 3.4) absolute Werte, d.h. die Netto-Protonendichten Q_{H} an den Kanten- und Gibbsitflächen, erhalten (Anhang 8.2). Die Netto-Protonendichten Q_{H} an den Kanten- und den Gibbsitflächen in Abhängigkeit vom pH-Wert für verschiedene NaCl-Konzentrationen sind in der Abbildung 5.4 dargestellt.

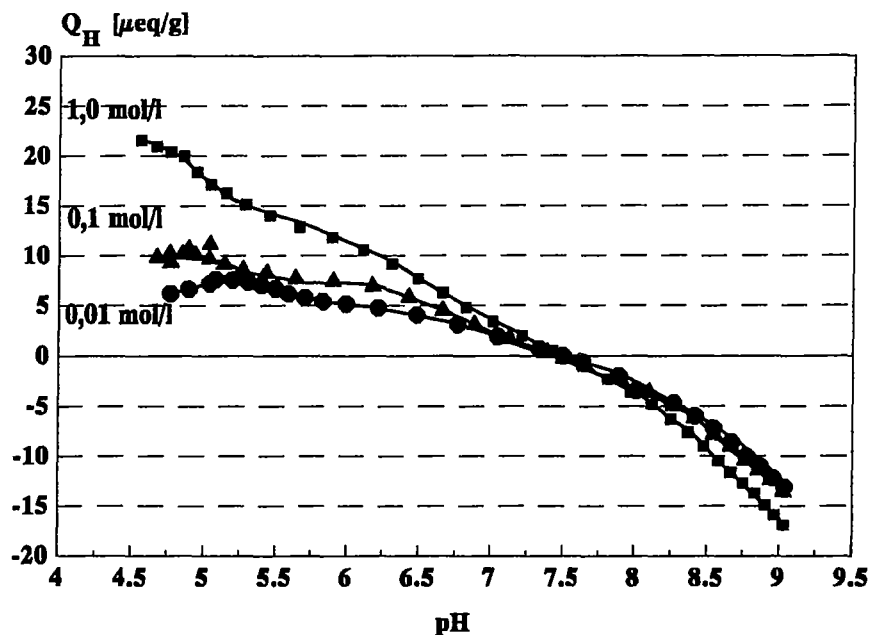


Abb. 5.4: pH-Abhängigkeit der Netto-Protonendichten Q_H von Kaolinit für verschiedene NaCl-Konzentrationen

Wie aus der Abbildung zu entnehmen ist, nimmt für $\text{pH} < 7,5$, d.h. dem Protonennullladungspunkt PZNPC, Q_H ein positives Vorzeichen und damit die Aluminolgruppen an den Kanten- und Gibbsitflächen eine positive Ladung (protoniert) an. Dagegen liegen für $\text{pH} > 7,5$ die funktionellen Gruppen deprotoniert und damit negativ geladen vor, so daß Q_H negativ wird.

Die Netto-Protonendichten zeigen für den gesamten pH-Bereich eine Elektrolytabhängigkeit entsprechend der Gouy-Chapman-Theorie. Danach nimmt im schwach sauren pH-Bereich $< \text{PZNPC}$ ($Q_H = 0$) die positive Netto-Protonendichte mit der Elektrolytkonzentration zu, während für pH-Werte $> \text{PZNPC}$ mit steigender Elektrolytkonzentration die Netto-Protonendichte negativer wird.

Diese auch bei Metalloxiden beobachtete Elektrolytabhängigkeit ergibt sich aus der zunehmenden Abschirmung der Oberflächenladungen mit steigender NaCl-Konzentration und der dadurch ermöglichten Adsorption größerer H^+ - oder OH^- -Mengen an der Oberfläche.

Insbesondere für den Kurvenverlauf der Netto-Protonendichte in 1,0 mol/l NaCl lassen sich unterhalb des PZNPC zwei pH-abhängige Bereiche erkennen. Der erste pH-Bereich erstreckt sich dabei von pH 7,5 nach 5,0 bzw. 5,5; während der zweite pH-Bereich sich dann in Richtung niedrigerer pH-Werte anschließt. Nach dem Modell von Wieland und Stumm beschreibt Q_H im ersten pH-Bereich in erster Linie die Protonierung der schwach sauren

Aluminolgruppen an den Kanten, während der zweite pH-Bereich auf die Protonierung der stärker sauren Aluminolgruppen an der Gibbsitfläche bezogen werden kann. Die Netto-Protonendichten im Fall der beiden Elektrolytkonzentrationen 0,1 mol/l und 0,01 mol/l NaCl zeigen nur andeutungsweise den zweiten pH-Bereich bzw. bei diesen Elektrolytkonzentrationen ist eine Verschiebung des zweiten pH-Bereiches zu niedrigeren pH-Werten zu erwarten (s. Abb. 3.4 für 0,1 mol/l NaNO_3).

Die Netto-Protonendichte Q_H durch positiv geladenen Aluminolgruppen $\equiv\text{AlOH}_2^+$ an den Kantenflächen und für 1,0 mol/l NaCl auch an der Gibbsitfläche betragen im pH-Bereich 4,5-5,0 im Mittel 6-8 $\mu\text{eq/g}$ für 0,01 mol/l NaCl, 10-12 $\mu\text{eq/g}$ für 0,1 mol/l NaCl und 23-25 $\mu\text{eq/g}$ für 1,0 mol/l NaCl. Der für Q_H in 0,01 mol/l NaCl ermittelte Wert wird gestützt durch die unter denselben Bedingungen, am selben Kaolinit und in der gleichen Größenordnung ermittelten Adsorptionsmengen für das spezifisch adsorbierende Orthophosphat (s. Kapitel 5.3.2.1) und für eine Monolage des Aniontensides NaDBS ¹¹.

Mit Hilfe dieser ermittelten Netto-Protonendichten soll in Kapitel 5.2.2 die Abhängigkeit der Adsorption des polyanionischen P(AS-MS) von der positiven Oberflächenladungsdichte des Kaolinites diskutiert werden.

5.2 Adsorptionsuntersuchungen

5.2.1 Copolymer-Adsorption an verschiedenen Schichtsilikaten und Parabraunerde

Der Polyelektrolyttransport im mineralischen Bodenhorizont wird insbesondere durch die Adsorption an den geladenen und reaktiven Oberflächen der Schichtsilikate kontrolliert. Da sich die Schichtsilikate jedoch bezüglich ihrer Oberflächengröße, ihrer Ladungsdichten und Ladungsverteilung und ihrer chemischen Struktur unterscheiden, ist eine Abhängigkeit dieses Transportes sowohl vom Anteil, als auch von der Zusammensetzung der Schichtsilikatfraktion im Boden zu erwarten. Gemäß der vorhergehenden Untersuchungen zu den Ladungszuständen von Polyelektrolyt und Kaolinitoberfläche werden die Adsorptions- und Desorptionsexperimente bei zwei verschiedenen, bodenrelevanten pH-Bereichen durchgeführt: $\text{pH} = 4,5-5,0$ und $\text{pH} \approx 7,0$.

Im pH-Bereich 4,5-5,0 werden für die Adsorption des Copolymers an einer Reihe repräsentativer, homoionischer Schichtsilikate (Vorbehandlung s. Kapitel 4.1.1) Adsorptionsisothermen vom H-Typ beobachtet (Abbildung 5.5).

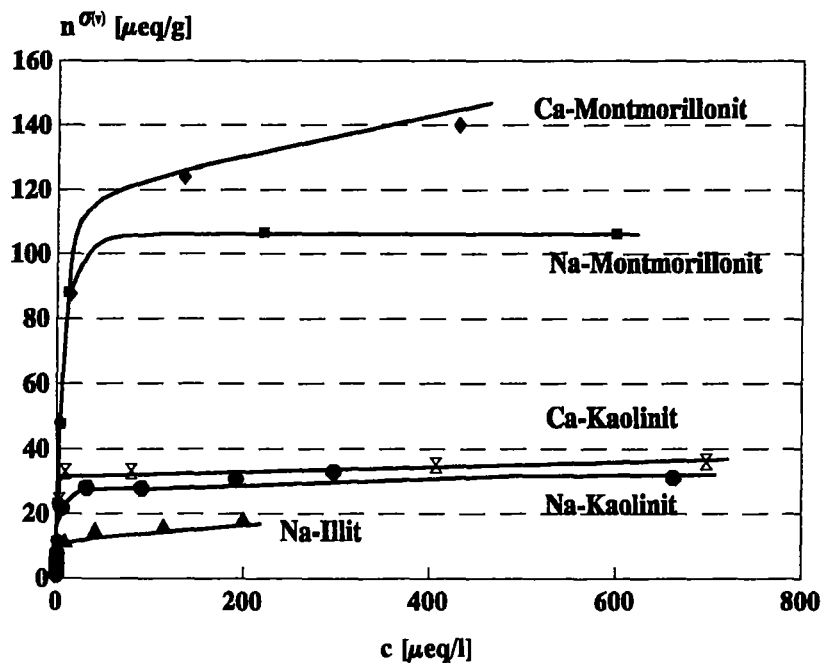


Abb. 5.5: *P(AS-MS)-Adsorptionsisothermen an verschiedenen homoionischen Schichtsilikaten im pH-Bereich 4,5-5,0 (Adsorbentienkonzentration: 5 g/l; NaCl: 0,01 mol/l).*

Die Adsorption des P(AS-MS) an Na-Kaolinit, Na-Illit und Na-Montmorillonit lässt sich jedoch formal durch die Langmuir-Isothermengleichung (s. Kapitel 3.4) mit Hilfe der nicht-linearen Regression annähern. Für die Adsorption an den mit Ca^{2+} -Ionen gesättigten Schichtsilikaten ist eine solche Näherung problematischer, da dieses Kation spezifisch mit Carboxylatgruppen reagieren kann und daher unter Umständen auch Löslichkeitseffekte in Betracht gezogen werden müssen. Diese nach Langmuir berechneten Isothermen und die gemessenen Adsorptionen sind in der Abbildung 5.6 in einer halblogarithmischen Darstellung aufgetragen. Diese Darstellung ermöglicht die Auflösung des Anfangsbereiches der Adsorptionsisotherme vom H-Typ, führt jedoch auch zu scheinbar sigmoid verlaufenden Adsorptionsisothermen.

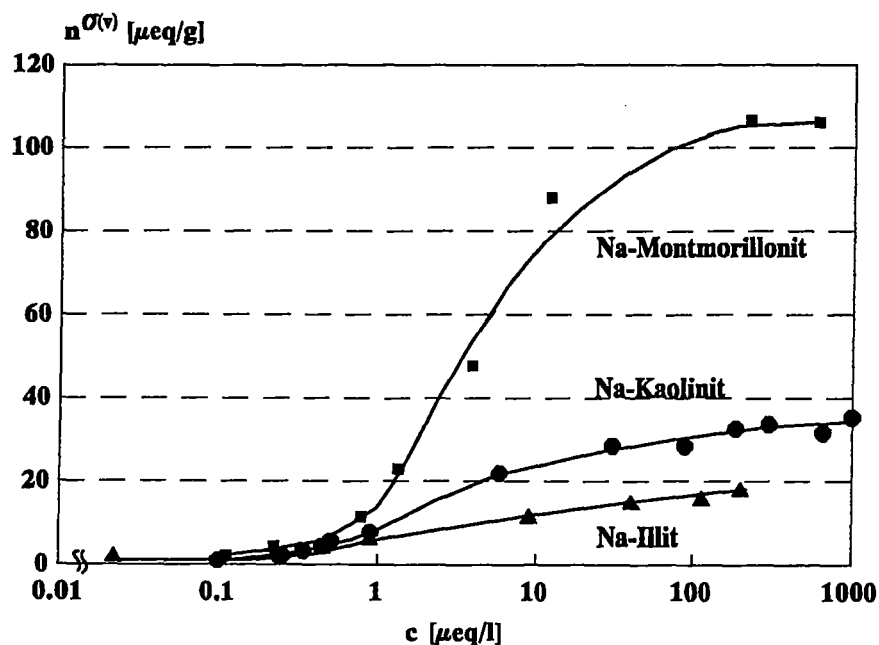


Abb. 5.6: Halblogarithmische Darstellung der P(AS-MS)-Adsorptionsisothermen an unterschiedlichen Schichtsilikaten im pH-Bereich 4,5-5,0 (Konditionen siehe Abb. 5.6; Durchgezogene Kurven: die nach der Langmuir-Isothermengleichung berechneten Adsorptionsisothermen)

Die mit der Isothermengleichung ermittelten Adsorptionsgleichgewichtskonstanten K_L sind in der folgenden Tabelle 5.1 enthalten.

Tabelle 5.1: Adsorptionsgleichgewichtskonstanten K_L (nach Langmuir) für die Copolymer-Adsorption an Na-Kaolinit, Na-Illit und Na-Montmorillonit (pH-Bereich 4,5-5,0)

Adsorbentien (Na-Formen)	Adsorptionsgleichgewichtskonstante K_L [l/eq]
Kaolinit	$2,30 \cdot 10^5 \pm 2,5 \cdot 10^4$
Montmorillonit	$2,60 \cdot 10^5 \pm 4,0 \cdot 10^4$
Illit	$6,00 \cdot 10^5 \pm 3,0 \cdot 10^5$

Aus den Daten geht hervor, daß die K_L -Werte und damit die Affinitäten des Copolymers zu den verschiedenen Schichtsilikatoberflächen in der gleichen Größenordnung liegen. Dies läßt die Annahme zu, daß das Copolymer an allen Schichtsilikatoberflächen an energetisch und chemisch ähnlichen Adsorptionsstellen gebunden ist. Aufgrund der Inhomogenität der Schichtsilikatoberflächen können an der Adsorption die lateralen Kanten- und die basalen Siloxanflächen, sowie im Fall des Kaolinites auch die Gibbsitflächen, beteiligt sein (zur weiteren Diskussion der Daten vgl. Tabelle 5.2).

Für die quellfähigen Montmorillonite ist neben der Adsorption an den äußeren Oberflächen auch eine Interkalierung insbesondere kürzerkettiger Fraktionen des P(AS-MS) in die Zwischenräume möglich, wie sie bei den sich ähnlich an Schichtsilikatoberflächen verhaltenden Humin- und Fulvosäuren bei ausreichend saurem pH-Wert ($\text{pH} < 4$) nachgewiesen werden konnte ¹⁰⁸. Zur Untersuchung, ob ein ähnliches Verhalten auch bei den im schwach sauren Milieu ebenfalls annähernd neutralem Copolymer möglich und für die hohen Adsorptionsmengen an Montmorillonit im Vergleich zu Kaolinit und Illit verantwortlich ist, dienten röntgendiffraktometrische Messungen des Zwischenschichtabstandes von unbeladenen und mit verschiedenen Copolymermengen der Molmassen M_w 9600 und 219000 g/mol beladenen Na- und Ca-Montmorillonitproben.

Ausgehend von einem gestreckt in der Zwischenschicht vorliegenden P(AS-MS) und einem Durchmesser für das hydratisierte Makromolekül von ca. 1 nm, wie dies für die Polyacrylsäure bestimmt wurde ¹⁰⁹, ist bei einer Interkalation eine Aufweitung des Zwischenschichtabstandes im getrockneten Zustand um diesen Betrag zu erwarten. Das bedeutet, daß neben einem $d_{(001)}$ -Reflex um 1nm für den Abstand zwischen unbeladenen Schichtsilikatplättchen ¹¹⁰ noch ein zweiter $d_{(001)}$ -Reflex bei ca. 2 nm auftreten sollte. In den Röntgendiffraktogrammen sowohl der unbeladenen, als auch der beladenen ofengetrockneten Montmorillonitproben (nicht zu sehen) werden zwei $d_{(001)}$ -Reflexe beobachtet. Der eine vom H_2O -Gehalt abhängige ausgeprägte, intensitätsstarke Reflex liegt bei 1,28 nm (Na-Montmorillonit) bzw. 1,48 nm (Ca-Montmorillonit) und entspricht einer bis zwei verbliebenen Wasserlagen ¹¹² in der Zwischenschicht. Der zweite nur gering vom Wassergehalt abhängige breite, intensitätsschwächere

Reflex entspricht 2,46 nm (Na-Montmorillonit) und 2,9 nm (Ca-Montmorillonit) und liegt damit nahe des erwarteten Zwischenschichtabstandes. Ob dieser Reflex jedoch nur auf noch interkaliertes Restwasser ($\sim 4 \text{ H}_2\text{O}$ -Lagen), worauf das Auftreten dieses Reflexes auch bei den unbeladenen Montmorilloniten sowie die Unabhängigkeit von der Molmasse hindeutet, oder auch auf geringe interkalierte Copolymermengen zurückgeführt werden kann, ist jedoch nicht eindeutig zu klären. Damit kann für die Adsorption des Copolymeren an den Montmorilloniten die äußere Oberfläche als der bevorzugte Adsorptionsort angenommen werden.

Die Adsorption des P(AS-MS) an homoionischen Schichtsilikaten wurde auch im neutralen pH-Bereich von pH 6,3-7,2 untersucht (Abbildung 5.7). Zum Vergleich enthält diese Abbildung 5.7 auch die Adsorptionsisotherme an einer heterogen zusammengesetzten und ca. 25% Tonmineralien enthaltenden Parabraunerde aus dem B-Horizont (Nähere Angaben s. Kapitel 4.1.1, Tabelle 4.2) und von nativem Ca-Bentonit.

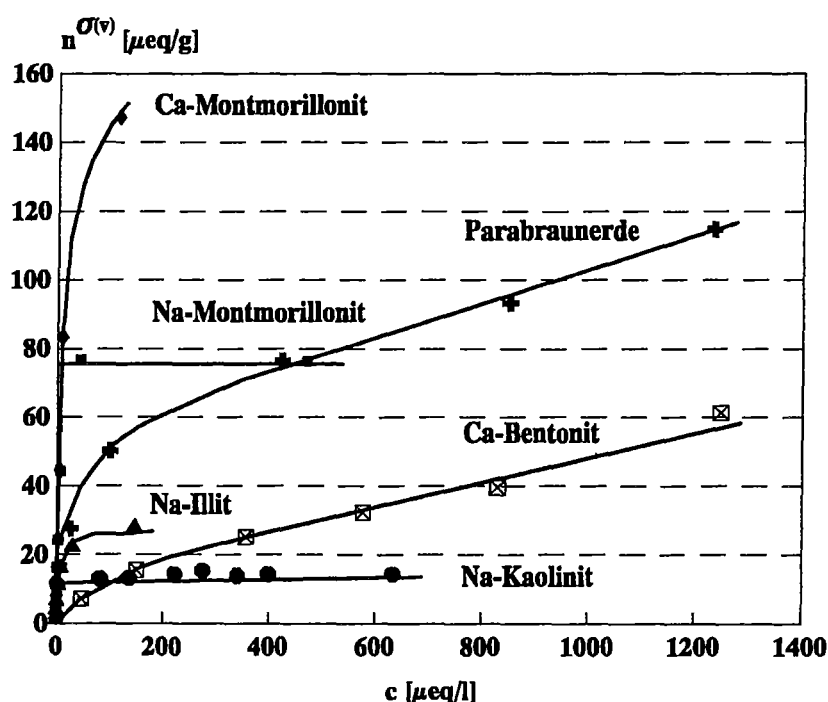


Abb. 5.7: Vergleich der P(AS-MS)-Adsorption an Parabraunerde mit der an verschiedenen Schichtsilikaten im pH-Bereich 6,3-7,2 (Ca-Bentonit und Parabraunerde: 10 g/l; Schichtsilikate: 5 g/l)

Ein Vergleich zwischen den Adsorptionsisothermen an den nicht vorbehandelten und heterogen zusammengesetzten Adsorbentien Parabraunerde und Ca-Bentonit und denen an den homionischen Schichtsilikaten zeigt deutlich, daß die Isothermen von Parabraunerde und Ca-Bentonit keinen H-Typ-Charakter besitzen und kontinuierlich ansteigen ohne ein Plateau zu erreichen. Die niedrigere Steigung im Anfangsbereich der Isothermen dieser beiden Adsorbentien läßt sich als eine Folge von Beimengungen geringer Affinität zum Copolymer zurückführen. Zudem dürften die höheren Adsorptmengen bei der Parabraunerde, dem Ca-Bentonit und dem Ca-Montmorillonit im Vergleich zu den Na-Formen auch eine Folge der Wechselwirkungen des P(AS-MS) mit zweiwertigen Kationen wie dem Calcium (Ca-Bentonit, Parabraunerde, Ca-Montmorillonit) und anderer mehrwertiger Kationen (s. Kapitel 4.1.1; Tabelle 4.2) sein. Die im Gegensatz dazu beobachteten Adsorptionsisothermen an den gereinigten Na-Schichtsilikaten sind vom H-Typ mit ausgeprägten Adsorptionsplateaus.

Die entsprechenden $n^{\sigma(v)}$ -Werte werden mit Ausnahme von Na-Illit in der gleichen Reihenfolge auch im schwach sauren pH-Bereich gefunden (s. Abb. 5.5). Jedoch sind bei einem Vergleich der Abbildungen 5.5 und 5.7 auch deutliche Abhängigkeiten vom pH-Wert zu erkennen. Die Diskussion zum Einfluß des pH-Wertes und der Art des Gegenions (Ca^{2+} -Effekt) wird im Abschnitt 5.2.2.2 und 5.2.2.3 durchgeführt.

Auf die Bedeutung der Kanten für eine solche Copolymer-Adsorption deutet zudem die Korrelation des Platzbedarfes der beobachteten maximalen Adsorptmengen $n^{\sigma(v)}$ mit der geschätzten Kantenoberfläche für die verschiedenen Schichtsilikate hin. Obwohl die Gesamtoberflächen der einzelnen Schichtsilikate teilweise Unterschiede um eine Größenordnung zeigen, liegen die Adsorptmengen bzw. deren Platzbedarf relativ nahe beieinander und lassen sich befriedigend mit den Kantenoberflächen korrelieren. Dies geht aus dem Vergleich der pro m^2 Kantenoberfläche adsorbierten P(AS-MS)-Menge, der von der P(AS-MS)-Adsorptmenge im Sättigungsbereich bedeckten Oberfläche und den Kantenflächen in Tabelle 5.2 hervor. Die für die Berechnungen notwendigen Daten über die Gesamt- und die Kantenoberflächen der Schichtsilikate sind in der Tabelle 4.1 (s. Kapitel 4.0) enthalten. Bei der Kalkulation der maximal bedeckten Oberflächen wird eine vollständige, flache Adsorption der Polyelektrolytkette im Sinne einer "Monoschicht", d.h. ohne die Bildung von Schleifen und Schwänzen, mit zur Oberfläche orientierten Carboxylgruppen zugrunde gelegt.

Tabelle 5.2: Vergleich der vom Copolymer an verschiedenen Schichtsilikaten (Na-Formen) bedeckten maximalen Oberflächen mit deren Kanten- und Gesamtoberflächen.

Adsorbentien (Na-Formen)	Plateauwerte für $n^{\sigma(v)}$ [$\mu\text{eq/g}$]		maximal bedeckte Oberfläche für Plateauwerte* [m^2/g]		Gesamtoberfläche [m ² /g]	Kantenfläche [m ² /g]
	pH 4,5-5,0	pH 6,3-7,2	pH 4,5-5,0	pH 6,3-7,2		
Kaolinit	33	15	$4,2 \pm 0,5$	$1,9 \pm 0,2$	16,4	$2,5 \pm 0,8$
Illit	17	28	$2,25 \pm 0,35$	$3,6 \pm 0,4$	33,5	$1,38 \pm 0,62$
Montmorilonit	106	76	$13,5 \pm 1,5$	$10,0 \pm 1,0$	750-800	< 40

* mittlere Fläche für eine Monomereinheit $-\text{CH}_2\text{-COOH}$: im copolymeren P(AS-MS) $0,22 \text{ nm}^2 \pm 0,025 \text{ nm}^2 \cdot 10^5$

Genauere Übereinstimmungen zwischen der Kantenoberfläche der Schichtsilikate und der durch die adsorbierten Copolymermengen bedeckten Oberflächen sind bei den großen Fehlermöglichkeiten und den breiten Partikelgrößenverteilungen nicht möglich.

Einen weiteren Hinweis auf die Hypothese der Beteiligung der Kanten an der Adsorption liefert die Bestimmung des sogenannten Sedimentvolumens. Die folgende Abbildung 5.8 stellt für Na-Kaolinit die Adsorptionsmenge und das entsprechende Sedimentvolumen in Abhängigkeit von der Copolymer-Gleichgewichtskonzentration in der Dispersion für den schwach sauren pH-Bereich dar.

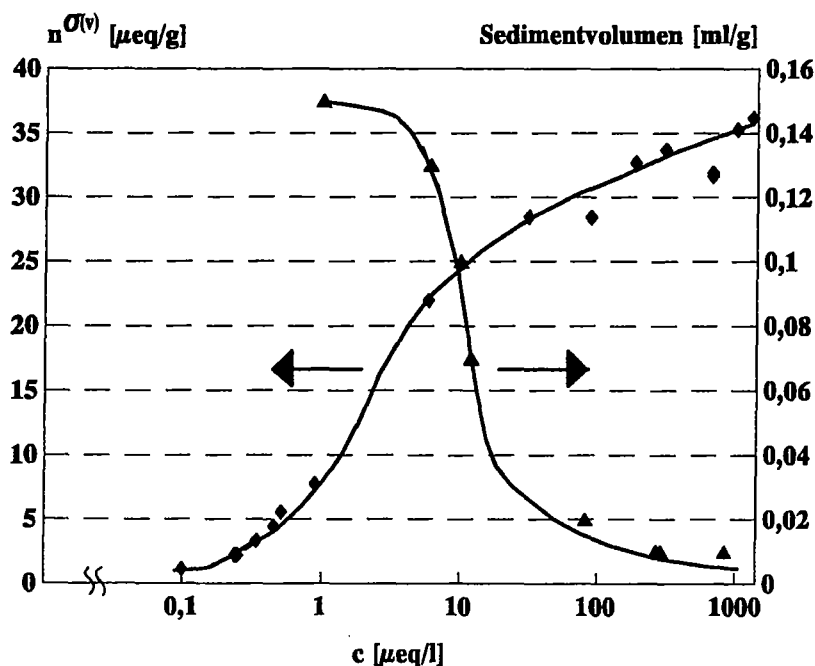


Abb. 5.8: Copolymer-Adsorptionsisotherme und zugehörige Sedimentvolumina für den schwach sauren pH-Bereich

Der Abbildung ist zu entnehmen, daß im schwach sauren pH-Bereich mit dem Erreichen der maximalen Adsorptmenge auch das Sedimentvolumen den niedrigsten Wert annimmt und eine weitere Erhöhung der Gleichgewichtskonzentration nicht zu einer Änderung des Sedimentvolumens führt. In 0,01 mol/l NaCl bestehen in Abwesenheit des Copolymers im sauren pH-Bereich starke Wechselwirkungen zwischen den positiven Kantenflächen und den negativen Basalflächen der Kaolinitpartikel. Aufgrund dieser Kanten-Basalflächen-Wechselwirkungen bilden sich in der Dispersion größere Aggregate, die nach der Sedimentation Sedimente mit großen Volumina bilden ^{64,65}. Durch die Adsorption des Copolymers am Kaolinit und die damit einhergehende Neutralisierung der positiven Kantenladungen werden jedoch diese Aggregate zerstört. Die dabei gebildeten, kleineren Kaolinitpartikelaggregate bzw. einzelnen Kaolinitpartikel gleiten nun während der Sedimentation aneinander vorbei. Statt der großen, voluminösen Sedimente der reinen Kaolinitdispersionen werden dann kleinere und dichter gepackte Sedimentvolumina erhalten. Daneben bewirkt die Adsorption des Copolymers den entgegengesetzten Effekt, d.h. eine Dispergierung bzw. Stabilisierung der Partikel in der Dispersion, so daß die Sedimentation herabgesetzt wird. Für die Adsorption kommen daher insbesondere die Kanten mit ihrer positiven Ladung in Frage.

Hinweise auf die Kantenadsorption des Copolymeren erhält man ebenfalls aus Untersuchungen zur elektrophoretischen Beweglichkeit von unbeladenem und von beladenem Kaolinit ^{14,105}. Dabei wird ein Anstieg der negativen Oberflächenladung mit der Adsorption des ionisierten Copolymers beobachtet, der auf eine Neutralisierung der positiven Kantenladung und auf eine Anreicherung negativer Ladung in der elektrischen Doppelschicht hindeutet.

5.2.2 Copolymer-Adsorption am Modellschichtsilikat Na-Kaolinit

Die Untersuchungen zum Einfluß verschiedener, wichtiger Parameter auf die Adsorption von Polyelektrolyten an geladenen Oberflächen wurden am Kaolinit durchgeführt. In diesem Kapitel wird der Versuch unternommen, den Beitrag der einzelnen Parameter zu diskutieren und besser abzuschätzen. Dazu eignet sich, im Gegensatz zu den anderen beiden Schichtsilikaten Illit und Montmorillonit (s. Kapitel 5.2.1), das Kaolinit als chemisch und kristallographisch gut definiertes 1:1-Schichtsilikat mit einem einfachen Kristallaufbau und fehlender Quellfähigkeit besonders gut als Modell. Von Vorteil ist in diesem Zusammenhang auch die im Vergleich zu den anderen Schichtsilikaten einfachere Charakterisierung der äußeren Oberfläche durch Säure-Base-Titration. Der Einsatz von Parabraunerde und Ca-Bentonit als Adsorbentien eignet sich dagegen aufgrund der Heterogenität dieser Substanzen und den damit verbundenen Interpretationsschwierigkeiten bei den Ergebnissen wenig für die Untersuchung der physikochemischen Aspekte der Ad- und Desorption von Polyelektrolyten (s. Kapitel 5.2.1). Als Polyelektrolyt diente insbesondere das Copolymer P(70%AS-30%MS).

5.2.2.1 Einfluß der chemischen Zusammensetzung in verschiedenen Polycarboxylaten

Von grundlegender Bedeutung für die Adsorption von Polymeren allgemein ist die chemische Zusammensetzung und die Molmasse des Makromoleküles. Dabei können schon geringe Unterschiede im Aufbau signifikante Unterschiede im Adsorptionsverhalten bewirken, wie aus der Literatur⁴² bekannt ist. Für den Einfluß der Molmasse gilt in der Regel, daß aus nicht zu guten Lösungsmitteln und an nicht porösen Oberflächen die maximal adsorbierte Polymermenge mit der Molmasse ansteigt. Die Einflüsse der Molmasse und der chemischen Zusammensetzung des Polycarboxylates auf die Adsorption ist nun in der folgenden Abbildung 5.9 dargestellt. Darin sind die Adsorptionsisothermen der Polycarboxylate P(AS) mit M_w 2000 g/mol, P(70%AS-30%MS) mit M_w 219000 g/mol und P(50%AS-50%MS) mit M_w 58000 g/mol im pH-Bereich 4,0-5,0 dargestellt.

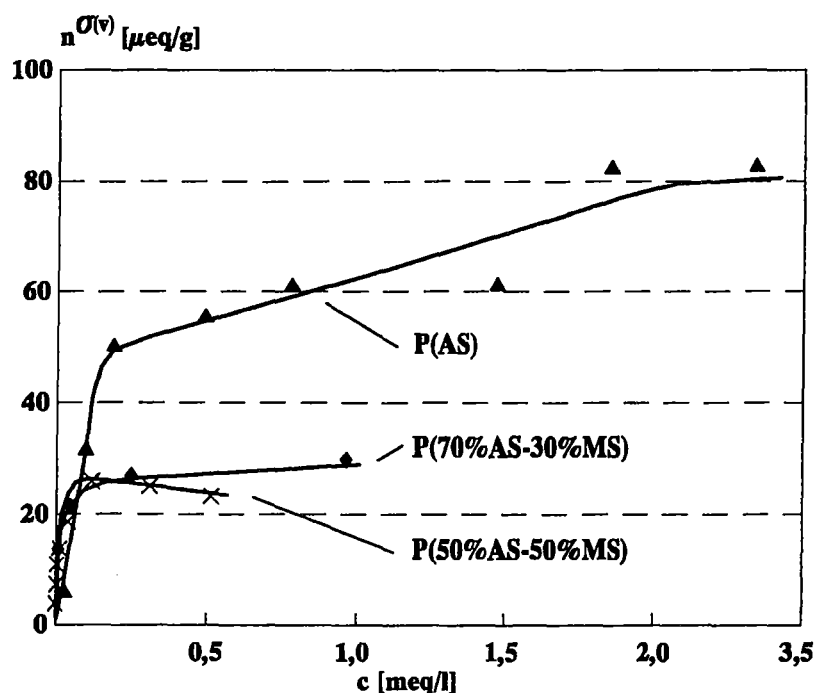


Abb. 5.9: Vergleich der Adsorptionsisotherme von Polyacrylsäure P(AS) mit denen von Copolymeren P(AS-MS) verschiedener Molmasse und Acrylsäure-Maleinsäure-Gewichtsanteile an Na-Kaolinit bei pH 4,5-5,0
(Kaolinitkonzentration: 10 g/l, P(AS) M_w 2000 g/mol¹¹¹, P(70%AS-30%MS) 219000 g/mol, P(50%AS-50%MS) M_w 58000 g/mol)

Aus der Abbildung geht hervor, daß für das P(AS) mit der kleinsten Molmasse von M_w 2000 g/mol die größten Adsorptmengen beobachtet werden. Dagegen sind die Adsorptmengen im Plateaubereich für die beiden Copolymere aus unterschiedlichen Acryl- und Maleinsäureanteilen mit ihren größeren Molmassen von M_w 58000 g/mol und M_w 219000 g/mol, unabhängig vom gewichtsprozentualen Anteil des Maleinsäuremonomers, sehr viel geringer.

Die in dieser Abbildung dargestellten Ergebnisse zeigen, daß hier die Adsorptmenge, entgegen dem Trend, mit der Molmasse abnimmt. Dieses signifikante Verhalten läßt sich auch nicht bei Berücksichtigung der breiten Molmassenverteilung bei den Copolymeren und der unbekannten Molmassenverteilung der P(AS) erklären. Entscheidend für die Adsorption scheint vielmehr der Einfluß des Maleinsäureanteiles zu sein, wobei der Einführung des Maleinsäuremonomers in die Polymerkette eine besondere Bedeutung zukommt. Dagegen ist kein signifikanter Effekt durch den unterschiedlichen gewichtsprozentualen Anteil des Maleinsäuremonomers zu erkennen. Als mögliche Ursache für den beobachteten Einfluß des Maleinsäureanteiles können in diesem pH-Bereich (pH 4,5-5,0) nicht die unterschiedliche Dissoziationsgrad/pH-Abhängigkeiten in der Lösung verantwortlich gemacht werden. Denn sowohl für die reine Polyacrylsäure, als auch für das Na-Salz der Copolymeren werden in 0,01 mol/l NaCl im schwach sauren Milieu (pH-Wert < 5,5) identische Titrationskurven und damit eine nahezu identische Abhängigkeit des Dissoziations- bzw. Ionisierungsgrades vom pH-Wert gefunden (s. Kapitel 5.1.1). Unterschiede im Dissoziationsverhalten zeigen sich erst im neutralen und basischen pH-Bereich. Ein möglicher Grund für diesen Unterschied könnte in der Konformation bzw. in einer eingeschränkten Flexibilität der Polyelektrolyten in der Bulkphase bzw. an der Oberfläche liegen. Es liegen Hinweise aus Untersuchungen an Polymaleinsäure P(MS) in Lösung vor, daß diese Polycarbonsäure im Vergleich zu anderen Polycarbonsäuren aufgrund eingeschränkter innerer Rotationsmöglichkeiten um die C-C-Bindung und die C-COOH-Bindung eine gestrecktere Konformation einnimmt²⁷. So zeigen photonenkorrelationspektroskopische Messungen zur Molmassenabhängigkeit des Translationsdiffusionskoeffizienten von Polycarboxylaten in 0,1 mol/l NaCl und bei pH 8¹¹², daß das Copolymer P(70% AS-30% MS) in einer gestreckteren Konformation vorliegt, als die Polyacrylsäure. In 0,1 mol/l NaCl sind beide Polycarboxylate allerdings nicht vollständig geknäuelte. Unter dem Vorbehalt, daß die bei P(MS) beobachteten Ergebnisse auch auf die untersuchten Copolymere übertragbar sind, würde eine Zurückführung der Unterschiede in den Adsorptmengen auf die verschiedenen Konformationen in der wässrigen Phase auf eine weitgehende Erhaltung der Lösungsphasenkonformation bei der Adsorption hindeuten. Damit wäre der Einfluß der Oberflächenladung auf die Konformation der teilweise entgegengesetzt geladenen, adsorbierten Polyelektrolyte begrenzt und die geringe Adsorptmenge wäre eine Folge einer sterisch behinderten Flexibilität des P(AS-MS).

Die mit der unterschiedlichen Adsorptmenge einhergehende unterschiedliche Struktur in der Adsorbatschicht für die chemisch verschiedenen zusammengesetzten Polycarboxylate läßt sich

durch die Berechnung der Anteile an adsorbierten und nicht-adsorbierten Segmenten beschreiben. Unter der Voraussetzung, daß bei der Adsorption eine Carboxylgruppe des Copolymers nur von einer funktionellen Oberflächengruppe gebunden wird und daß das P(AS-MS) nur an den Kanten adsorbiert, läßt sich aus dem Quotient der protonierbaren Kantenoberflächengruppen und der P(AS-MS)-Adsorptmenge der Anteil der adsorbierten Segmente an der Gesamtzahl der Segmentanordnungen nach der folgenden Gleichung 5.1 abschätzen.

$$p = \frac{Q_{H,tot.}}{n^{\sigma(v)}} \quad (5.1)$$

- p : Anteil der adsorbierten Segmente an der Gesamtzahl aller Segmentanordnungen
 $Q_{H,tot.}$: Gesamtzahl der protonierbaren Oberflächengruppen bzw. totale Netto-Protonendichte an den Kanten- und/oder Gibbsitflächen
 $n^{\sigma(v)}$: Grenzflächenüberschuß bzw. Adsorptmenge

Aus der potentiometrischen Titration des Kaolinites konnte eine Konzentration von 6-8 $\mu\text{eq/g}$ an positiv geladenen Aluminolgruppen am Kaolinit erhalten werden (s. Kapitel 5.1.1, Abb. 5.4). Mit Hilfe dieses Wertes kann für 0,01 mol/l NaCl im pH-Bereich 4,5-5,0 der Anteil an adsorbierten Segmenten p , jeweils bezogen auf die Gesamtzahl aller Segmente pro Makromolekül, für P(AS) zu 0,07-0,1; für P(70%AS-30%MS) zu 0,21-0,28 und für P(50%AS-50%MS) zu 0,24-0,32 abgeschätzt werden.

5.2.2.2 Einfluß von pH-Wert und 1:1-Elektrolyt

Für die Adsorption von Polycarboxylaten am Kaolinit sind nicht nur der chemische Aufbau bzw. die chemische Zusammensetzung und die Molmasse, sondern auch der pH-Wert und die Elektrolytkonzentration von Bedeutung. Bei der Wechselwirkung zwischen dem schwach sauren und zumeist negativ geladenen P(AS-MS) und der geladenen Kaolinitoberfläche sind die weitreichenden elektrostatischen Kräfte von großer Bedeutung. Wie aus Zetapotentialmessungen hervorgeht, besitzt das Kaolinit eine negative Gesamtladung, so daß eine Adsorption eigentlich nicht favorisiert ist. Der Vergleich der Adsorptmengen an verschiedenen Schichtsilikaten mit deren Kantenoberflächen sowie die pH-Abhängigkeit der Adsorption haben jedoch gezeigt, daß eine Adsorption wahrscheinlich an den Kanten stattfindet (s. Kapitel 5.2.1). Dort sind pH-abhängige funktionelle Oberflächengruppen lokalisiert. Die Adsorption ist daher im besonderen abhängig vom pH-Wert und der Elektrolytkonzentration und von der durch diese Variablen beeinflusste Ladungsdichte (Dissoziationsgrad oder Ionisierungsgrad) und Konformation des Copolymers sowie der Ladungsdichte an der Kaolinitoberfläche. Der Einfluß der ersten beiden Parameter auf die Copolymer-Adsorptmenge an Na-Kaolinit ist in

der folgenden Abbildung 5.10 dargestellt. Als Elektrolyt diente NaCl. Die unter natürlichen Bedingungen in der Bodenlösung zu findenden Ionenstärken liegen bei ca. 0,01 mol/l.

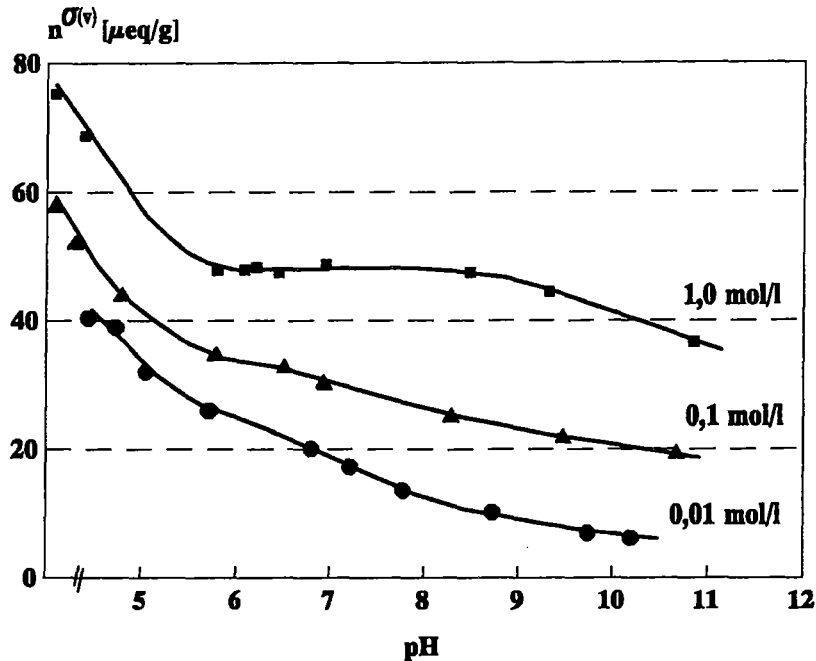


Abb. 5.10: Einfluß von pH-Wert und NaCl-Konzentration auf die Adsorption des Copolymers P(AS-MS) an Na-Kaolinit
(P(AS-MS)-Konzentration im Sättigungsbereich der Isotherme)

Es wird für die drei untersuchten Elektrolytkonzentrationen tendenziell eine ähnliche Abhängigkeit der Adsorptmenge vom pH gefunden. So nehmen für alle Ionenstärken im pH-Bereich 4,0→5,5 die Adsorptmengen besonders signifikant ab. Zu höheren pH-Werten schließt sich dann für niedrige und moderate NaCl-Konzentrationen (0,01 mol/l und 0,1 mol/l NaCl) ein geringe Abnahme der Adsorptmenge bis ca. pH 10 an. Im Unterschied dazu bleibt bei der hohen NaCl-Konzentration von 1,0 mol/l NaCl die Adsorptmenge bis ca. pH 9 konstant und nimmt erst dann etwas ab. Im gesamten untersuchten pH-Bereich liegen die Adsorptmengen für die höheren Elektrolytkonzentrationen immer oberhalb der für niedrigere Konzentrationen. Wie den Säure-Base-Titrations von Copolymer (s. Kapitel 5.1.1, Abb. 5.2) und Kaolinit (s. Kapitel 5.1.2, Abb. 5.4) bei verschiedenen NaCl-Konzentrationen zu entnehmen ist, werden für das Copolymer bzw. die Kaolinitoberfläche bei gleichem pH-Wert, aber unterschiedlicher NaCl-Konzentration verschiedene Dissoziationsgrade bzw. Netto-Protonendichten erhalten. Um die Einflüsse des Dissoziations- bzw. Ionisierungsgrades des Adsorptivs, der Oberflächenladungsdichte des Kaolinites und der NaCl-Konzentration auf die Copolymer-Adsorption zu verstehen, werden daher im folgenden diese Parameter anhand der Abbildungen 5.11 für das

Copolymer, 5.12 für das Kaolinit und 5.13 für die Elektrolytkonzentration diskutiert. So zeigt Abbildung 5.11 den Einfluß des Dissoziations- bzw. Ionisierungsgrades des Copolymers auf die Adsorption.

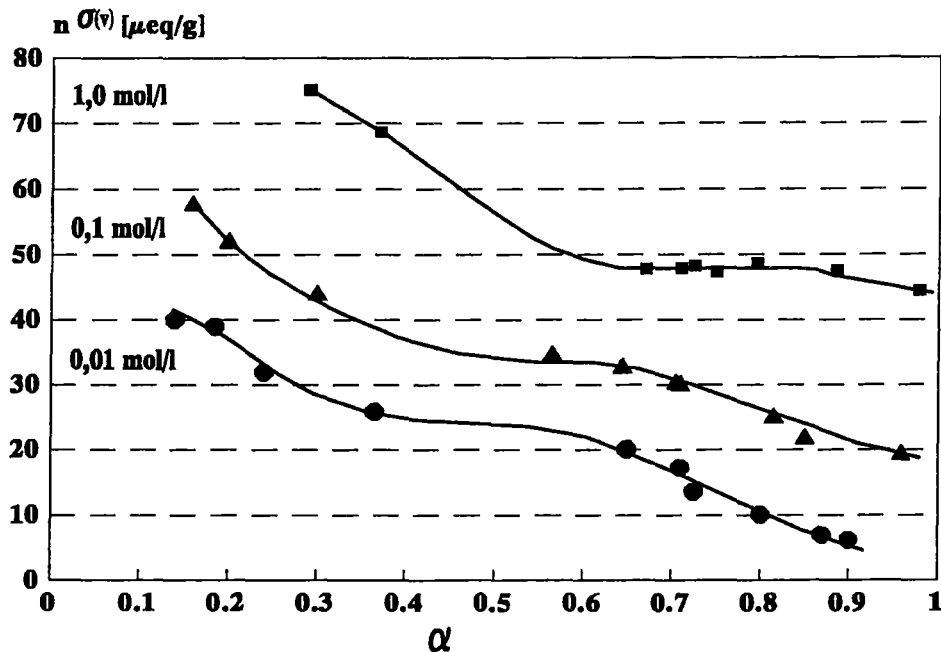


Abb. 5.11: Abhängigkeit der Adsorptmenge vom Dissoziationsgrad des Copolymers für verschiedene NaCl-Konzentrationen (Erläuterungen s. Abb. 5.10).

Die Adsorption nimmt mit zunehmendem Dissoziationsgrad des P(AS-MS) ab. Dabei wird eine signifikante Adsorption für niedrige Dissoziationsgrade ($\alpha < 0,3-0,4$) des P(AS-MS) an dem für diesen entsprechenden pH-Bereich positiven Kanten mit seinen protonierten Aluminolgruppen $\equiv\text{Al-OH}_2^+$ beobachtet. Dafür können anziehende, elektrostatische Wechselwirkungen und unter Umständen auch Wasserstoffbrücken verantwortlich gemacht werden. Mit zunehmendem Dissoziationsgrad von P(AS-MS) nimmt auch dessen negative Ladung zu. Bei gleichzeitig abnehmender positiver Kantenladung führt dies zu einer Abnahme der anziehenden bzw. Zunahme abstoßender Wechselwirkungen und damit zu einer Abnahme von $n^{\sigma(v)}$. Demgegenüber bewirkt die Erhöhung der Elektrolytkonzentration bei gleichem Dissoziationsgrad einen entgegengesetzten Effekt, d.h. eine Zunahme der Adsorption. Die Ursache hierfür liegt in dem Einfluß des Elektrolyten, speziell der Na^+ -Kationen, auf die dissoziiert vorliegenden, negativ geladenen Carboxylatgruppen und auf die Konformation des Copolymers. So geht der Anstieg der NaCl-Konzentration auch mit einer zunehmenden Abschirmung der negativ geladenen Carboxylatgruppen durch die Na^+ -Ionen entlang der Kette einher. Die funktionellen Gruppen können sich weiter annähern und das Copolymer nimmt einen kleineren

Knäueldurchmesser an ¹¹³. Dieser Effekt auf die Dimension des Copolymers dominiert bei 1,0 mol/l NaCl gegenüber dem Einfluß des Dissoziationsgrades. Es erreicht bei 1 mol/l NaCl annähernd seinen minimalen Knäueldurchmesser. Bei dieser hohen Elektrolytkonzentration sind insbesondere Wechselwirkungen nicht-elektrostatistischer bzw. chemischer Natur als dominierende Faktoren der Adsorption anzunehmen. Das in der Lösungsphase stark geknäuelte vorliegende P(AS-MS) adsorbiert bei Gleichgewichtskonzentrationen im Plateaubereich als Knäuel. Das adsorbierte Makromolekül nimmt daher einen geringeren Platz an der Oberfläche ein und liegt in einer Struktur mit einem hohen Anteil an Schlaufen und Schwänzen vor. Die hohe Adsorptionsmenge ist daher eine Folge dieser Adsorptionsstruktur.

Die für alle drei Elektrolytkonzentrationen deutlich stärkeren Anstiege der Adsorptionsmengen bei Ionisierungsgraden des Copolymers von $\alpha < 0,4$ auf das 1,6 bis 2,0 fache gegenüber den Adsorptionsmengen bei einem Ionisierungsgrad von $\alpha = 0,4$ lassen sich jedoch nicht befriedigend mit diesem Knäuelvolumeneffekt deuten, sondern eher durch den Einfluß der Kaolinitoberfläche auf die Adsorption. Daher ist in Abbildung 5.12 die Adsorptionsmenge als Funktion der pH-abhängigen Netto-Protonendichte an der Kaolinitoberfläche für die drei Ionenstärken aufgetragen. Da von einer Adsorption des Copolymers an den Kanten ausgegangen werden kann (s. Kapitel 5.2.1), wurde der Nullpunkt der Netto-Protonendichte $Q_H = 0$ in den Ladungsnullpunkt der Kanten (PZNPC) bei pH = 7,5 gelegt (s. Kapitel 5.1.2).

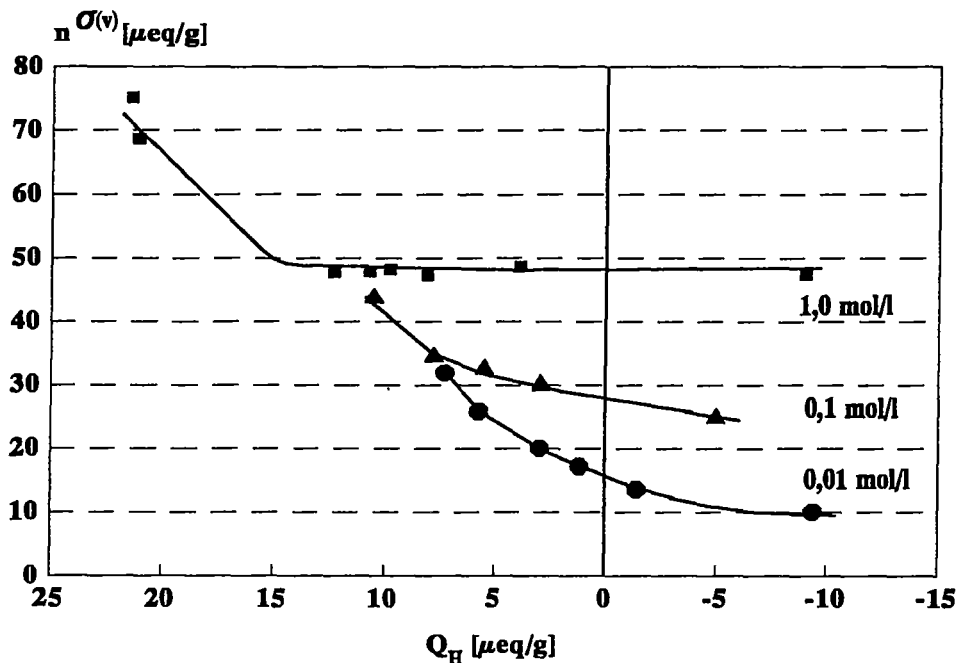


Abb. 5.12: Einfluß der Netto-Protonendichte an der Kanten- und der Gibbsitfläche des Kaolinites auf die Copolymer-Adsorption für verschiedene NaCl-Konzentrationen (Erläuterungen s. Abb. 5.10).

Wie aus der Abnahme der Adsorptmenge mit negativ werdender Oberflächenladungsdichte bei allen drei NaCl-Konzentrationen hervorgeht, wird die Adsorption insbesondere bei Ladungsdichten $Q_H > 0$ durch die Oberflächenladungsdichte beeinflusst. Im Gegensatz dazu ändert sich die Adsorptmenge bei Oberflächenladungsdichten $Q_H < 0$ nur noch gering. Dieser charakteristische Adsorptionsverlauf läßt sich mit dem pH-abhängigen Verhalten des Copolymers an den Kanten, aber auch, wie im Fall von 1,0 mol/l NaCl, an der Gibbsitschicht korrelieren. Es zeigt sich nämlich, daß der signifikante Anstieg der Copolymeradsorption mit dem schwach sauren und neutralen pH-Bereich zusammenfällt, in dem die Protonierung der Kanten- und der Gibbsitfläche (s. Kapitel 5.1.2) und damit die besondere Erhöhung der Oberflächenladungsdichte am Kaolinit stattfindet. Mit zunehmender Netto-Protonendichte nehmen auch die anziehenden, elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den protonierten Aluminolgruppen und den teilweise negativ geladenen Carboxylatgruppen zu. Bei der Adsorption kommt es daher zu einer Neutralisierung der Oberflächenladungen durch das P(AS-MS). Für nicht zu hohe Ionenstärken (und auch Molmassen), die zu einer Abschirmung der Ladungszentren und damit zu einer Knäuelung des P(AS-MS) führen, wird eine annähernd lineare Korrelation zwischen der Oberflächenladungsdichte Q_H und der Adsorptmenge $n^{\sigma(v)}$ gefunden. Dies ist im Fall der Ionenstärke 0,01 mol/l zu beobachten.

Die Abnahme der Adsorptmengen in Richtung negativer Oberflächenladungsdichten bzw. höherer pH-Werte geht einher mit einem kontinuierlichen Übergang von schwach positiven zu schwach negativen Kanten- bzw. Gibbsitflächen und damit zunehmend abstoßender Kräfte zwischen dem P(AS-MS) und der Kaolinitoberfläche.

Eine Adsorption an der basalen Siloxanfläche ist in 0,01 mol/l NaCl nicht zu erwarten, wenn man von der Annahme ausgeht, daß die permanente negative Gesamtladung in erster Linie an der Siloxanfläche $\equiv\text{XOH}$ lokalisiert ist und zudem die siloxanständigen Hydroxylgruppen in dem untersuchten pH-Bereich entweder als $\equiv\text{XOH}$ oder als $\equiv\text{XO}^-$ vorliegen (s. Kapitel 5.1.2). Für hohe Elektrolytkonzentrationen wie 1,0 mol/l NaCl ist eine Adsorption an der Siloxanfläche nicht auszuschließen, da unter diesen Bedingungen elektrostatische Abstoßungen stark herabgesetzt sind.

Die Adsorption von negativ geladenem Copolymer am Kantenladungsnullpunkt und besonders bei negativen Oberflächenladungsdichten deutet auf die Beteiligung nicht-elektrostatischer Kräfte bei der Bindung des Copolymers an der Kaolinitoberfläche hin. Diese Kräfte müssen dazu größer als die elektrostatischen Abstoßungskräfte sein. Dabei sind Wasserstoffbrückenbindungen, Ligandenaustauschreaktionen (s. Kapitel 5.3.2), Van der Waals-Wechselwirkungen und entropische Effekte in Betracht zu ziehen.

Im Gegensatz zum signifikanten Einfluß der Oberflächenladung an den Kanten- und Gibbsitflächen in niedrigen und moderaten Elektrolytkonzentrationen wird für die Adsorption in 1,0 mol/l NaCl eine relativ weitgehende Unabhängigkeit gegenüber der

Kanten- und Gibbsoberflächenladung beobachtet. Nur bei hohen positiven Kanten- und Gibbsoberflächenladungen, d.h. bei starken elektrostatischen Anziehungskräften, zeigt sich eine Änderung der sonst konstanten Adsorptionsmenge mit der Oberflächenladungsdichte. Insbesondere bei der hohen Ladungsdichte von ca. 20 $\mu\text{eq/g}$ werden deutlich höhere Adsorptionen gefunden. Dies läßt sich auf eine mögliche Adsorption des P(AS-MS) auch an der Gibbsoberfläche zurückführen, die bei dieser Ionenstärke zunehmend protoniert wird (s. Abb. 5.8). Die Abnahme bei hohen, negativen Ladungsdichten macht zudem deutlich, daß auch hier wie bei den niedrigeren NaCl-Konzentrationen die elektrostatischen Abstoßungskräfte bei entsprechend hohen negativen Ladungsdichten die nicht-elektrostatischen Anziehungskräfte übersteigen. Diese in einem weiten Ladungsdichtebereich um den Kantenladungsnullpunkt relativ unabhängigen Adsorptionsmengen lassen sich auf den Einfluß der hohen Elektrolytkonzentration auf die Copolymerkonformation in der Lösung zurückführen (s. Diskussion zu Abb. 5.11).

Aus den bisherigen Darstellungen geht hervor, daß der Elektrolytkonzentration eine besondere Bedeutung zukommt. Der Einfluß der NaCl-Konzentration auf die Adsorptionsmengen läßt sich allgemein durch die folgende, empirische Beziehung ausdrücken:

$$n^{\sigma(v)} = a \cdot c_s^b \quad (5.2)$$

$n^{\sigma(v)}$: Adsorptionsmenge

a : Koeffizient

b : Exponent als Maß für die Konzentrationsabhängigkeit

c_s : Elektrolytkonzentration

In einer doppeltlogarithmischen Darstellung kann dieser Zusammenhang nach der folgenden Gleichung 5.3 linearisiert werden:

$$\begin{aligned} \log n^{\sigma(v)} &= \log a + b \cdot \log c_s \\ \left(\text{für } c_s = 1 \text{ wird } \log n^{\sigma(v)} &= \log a \right) \end{aligned} \quad (5.3)$$

Unter Anwendung dieser Beziehung 5.3 auf die Ergebnisse in Abb. 5.11 werden die folgenden in Abbildung 5.13 dargestellten linearen Abhängigkeiten erhalten.

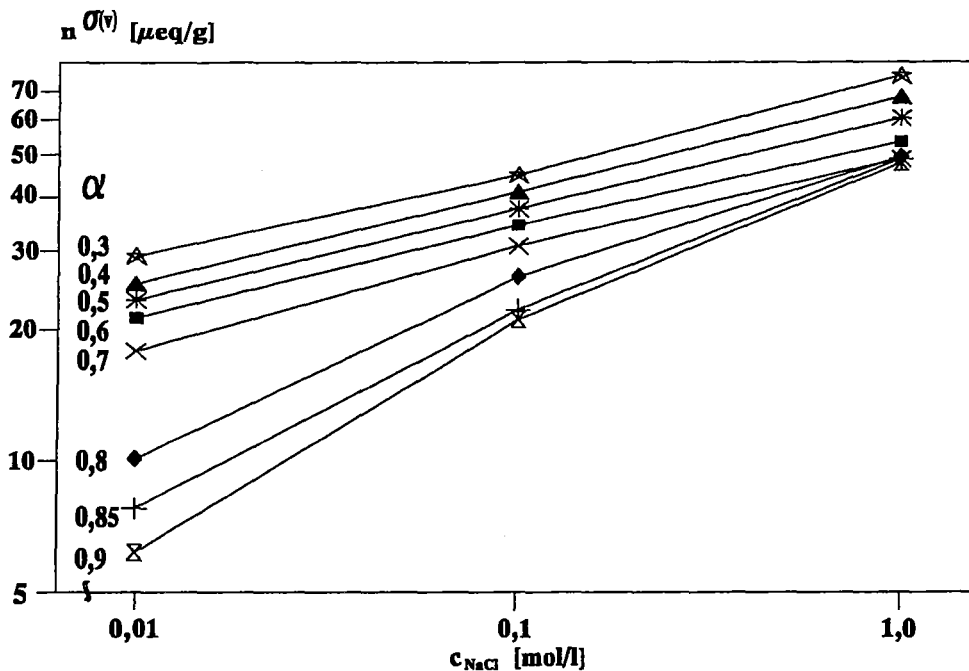


Abb. 5.13: Abhängigkeit der Copolymeradsorptmenge von der NaCl-Konzentration für verschiedene Dissoziationsgrade (α) in einer doppeltlogarithmischen Darstellung

Es zeigt sich entsprechend der bisherigen Diskussion, daß mit steigender Elektrolytkonzentration auch die Adsorptmenge zunimmt. Allerdings zeigen die unterschiedlichen Steigungen der Geraden für verschiedene α = konstant unterschiedlich ausgeprägte Abhängigkeiten. So treten für niedrige und mittlere Dissoziationsgrade ($\alpha < 0,7$) annähernd parallele Geraden mit gleicher Steigung auf. Der Exponent b beträgt hier $1/5$, so daß die Adsorptmenge $n^{\sigma(v)}$ proportional zu $\sqrt[5]{c_s}$ zunimmt. Die geringe Abhängigkeit der Adsorption von der Elektrolytkonzentration ist auf die entgegengesetzten Ladungszustände von P(AS-MS) und Kaolinitoberfläche zurückzuführen. Mit höherem Dissoziationsgrad nimmt jedoch der Einfluß der Elektrolytkonzentration auf die Adsorptmenge stark zu, da der Elektrolyt durch Herabsetzung der dominierenden intra- und intermolekularen Abstoßungen innerhalb der Kette und zwischen Polyelektrolyt und Kaolinitoberfläche die Adsorption erst ermöglicht und fördert. Dies ist den höheren Steigungen der Geraden in der Abbildung 5.13 zu entnehmen. Der Exponent b nähert sich dabei für $\alpha \rightarrow 0,9$ dem Wert $1/2$ und entspricht damit einer Abhängigkeit der Adsorption von $\sqrt{c_s}$. Letzterer Zusammenhang wird in der Regel für die Adsorption von Polyelektrolyten an niederenergetischen bzw. an gleichsinnig geladenen Oberflächen beobachtet¹¹⁴. An hochenergetischen bzw. an entgegengesetzt geladenen Oberflächen ist der Elektrolyteinfluß geringer und entspricht dem hier gefundenen Zusammenhang für $\alpha < 0,7$. Die Adsorptmenge korreliert zudem mit dem ebenfalls mit $\sqrt{c_s}$ zunehmenden

Reziproken der Debyelänge. Wie schon aus Abb. 5.11 und 5.12 für 1,0 mol/l NaCl ersichtlich ist, bleibt die Adsorptmenge $n^{\sigma(v)}$ ab $\alpha > 0,7$ bzw. entsprechend $Q_H < 10 \mu\text{eq/g}$ konstant. Unabhängig vom Dissoziationsgrad konvergieren unter diesen Bedingungen die Geraden in Abb. 5.13. Bei dieser NaCl-Konzentration und bei nicht zu großen Protonenladungsdichten scheinen die elektrostatischen Wechselwirkungen soweit herabgesetzt zu sein, daß sie nur noch von untergeordneter Bedeutung sind und die Konformation des Copolymers in erster Linie die Adsorptmenge bestimmt.

Diese Ergebnisse zeigen den bestimmenden Einfluß der elektrostatischen Wechselwirkungen bei der Copolymer-Adsorption an der Kaolinitoberfläche auf. Dabei spielt im schwach sauren pH-Bereich, in dem der Copolymer-Ionisierungsgrad relativ niedrig und die Netto-Protonendichte der Kanten- und Gibbsitfläche hoch ist, aufgrund der starken Anziehungskräfte neben der NaCl-Konzentration vor allem auch die Oberflächenladung eine entscheidende Rolle. Die Kaolinitoberfläche stellt in diesem pH-Bereich eine hochgeladene Oberfläche dar. Dagegen nehmen im neutralen und noch ausgeprägter im basischen pH-Bereich das P(AS-MS) und die Kaolinitoberfläche negative Oberflächenladungen an, so daß die NaCl-Konzentration einen entscheidenden Einfluß auf die adsorbierte Copolymermenge ausübt. Dabei bewirkt die Abschirmung der Ladungen von Copolymer und Oberfläche durch die Na^+ -Kationen eine Herabsetzung der elektrostatischen Abstoßungskräfte. Im neutralen und schwach basischen pH-Bereich kann man daher von einer niedrig geladenen Oberfläche sprechen. Von Bedeutung für die Adsorption ist dabei auch die Abnahme des Knäueldurchmessers mit steigender NaCl-Konzentration. Im schwach sauren pH-Bereich ist anzunehmen, daß die hohe positive Ladung zu einer mehr oder weniger großen Änderung der Copolymerkonformation an der Oberfläche führt, d.h. der Polyelektrolyt entknäuelte sich in dem Maße, wie es zur Neutralisierung der positiven Oberflächenladungen notwendig ist. Dagegen nimmt das P(AS-MS) mit zunehmendem pH-Wert eine gestreckte Konformation an, welche aufgrund der gleichartigen, abstoßenden Wechselwirkungen mit der Kaolinitoberfläche geringer beeinflusst wird. Mit der an den Kanten und wahrscheinlich an der Gibbsitfläche stattfindenden Adsorption des teilweise negativ geladenen Copolymers ist eine Neutralisierung der an diesen Flächen sich befindenden positiven, funktionellen Oberflächengruppen verbunden. Daneben ist anzunehmen, daß die Anreicherung von negativ geladenen, nicht-adsorbierten Segmenten (Schlaufen und Schwänze) in der elektrischen Doppelschicht zu einer Erhöhung von negativer Ladung an der Oberfläche führt. Als Folge der beiden letztgenannten Effekte ist eine Verschiebung der elektro-phoretischen Beweglichkeit von Kaolinit zu negativeren Werten zu beobachten ¹⁰⁷.

Die dominanten Einflüsse der NaCl-Konzentration und des pH-Wertes bei der P(AS-MS)-Adsorption an Na-Kaolinit ist mit einer elektrostatischen Bindung des Polyanions (Anionenaustausch) entsprechend der folgenden schematischen Darstellung in Abb. 5.14.

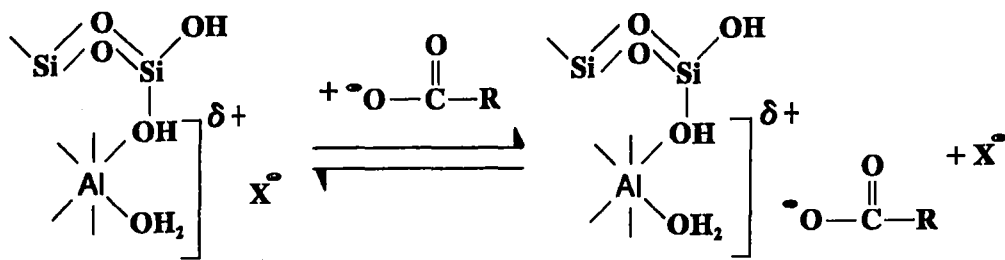


Abb. 5.14: Schematische Darstellung des über coulomb'sche Kräfte am Kaolinit gebundenen P(AS-MS)

Außer diesem Adsorptionsmechanismus aufgrund elektrostatischer Wechselwirkungen zwischen protonierter Oberflächengruppe und anionischem P(AS-MS) müssen insbesondere im schwach basischen pH-Bereich jedoch noch Ligandenaustauschreaktionen, Wasserstoffbrückenbindungen, Van der Waals- Wechselwirkungen und entropische Effekte in Betracht gezogen werden.

5.2.2.3 Einfluß von 2:1- Elektrolyt

Eine physikochemische Beschreibung der Wechselwirkungen von P(AS-MS) mit den Schichtsilikaten unter umweltnäheren Bedingungen als in 1:1-Elektrolytlösungen 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 gelöstem, mobilem Calcium im Porenwasser statt. Je nach der Konzentration an Calciumsalzen, insbesondere Calciumhydrogencarbonat und Calciumsulfat, wird dem Wasser eine bestimmte Wasserhärte zugeordnet. Die Wasserhärte wird in Deutschland üblicherweise in Deutschen Härtegraden angegeben, wobei 1 Deutscher Härtegrad [°d] einer Konzentration von 10,0 mg $\text{CaO/l H}_2\text{O}$ entspricht. Dabei gilt in der Praxis die folgende Einteilung für die Härtegrade:

Tabelle 5.3: Einteilung der Wasserhärtegrade in der Praxis ¹¹⁵

Deutscher Härtegrad [°d]	Ca^{2+} [mmol/l]	Bezeichnung
< 7	< 1,3	weich
7-14	1,3-2,5	mittelhart
14-21	2,5-3,8	hart
> 21	> 3,8	sehr hart

Die Wasserhärte in Deutschland reicht von sehr weichem Wasser von 1 °d (kalkfreie Landschaft um Gotha) bis zu sehr hartem Wasser von 37 °d (Muschelkalklandschaft um Würzburg). Ein für Deutschland mittlerer Härtegrad liegt bei 15,7 °d (Stadt München) ¹¹⁶.

Die Untersuchungen zum Einfluß verschiedener, gelöster Calciummengen auf die Adsorption von P(AS-MS) am Ca-Kaolinit wurden für den schwach sauren und den neutralen pH-Bereich durchgeführt. In Abb. 5.15 sind die Adsorptionsisothermen für pH ≈ 4,5 an Ca-Kaolinit und - zum Vergleich an Na-Kaolinit - dargestellt. Die eingestellten Ca-Ausgangskonzentrationen in der Dispersion liegen zwischen dem Deutschen Härtegrad < 1°d (= 0,04 mmol/l Ca²⁺) und dem Härtegrad 15,7°d (= 2,8 mmol/l Ca²⁺).

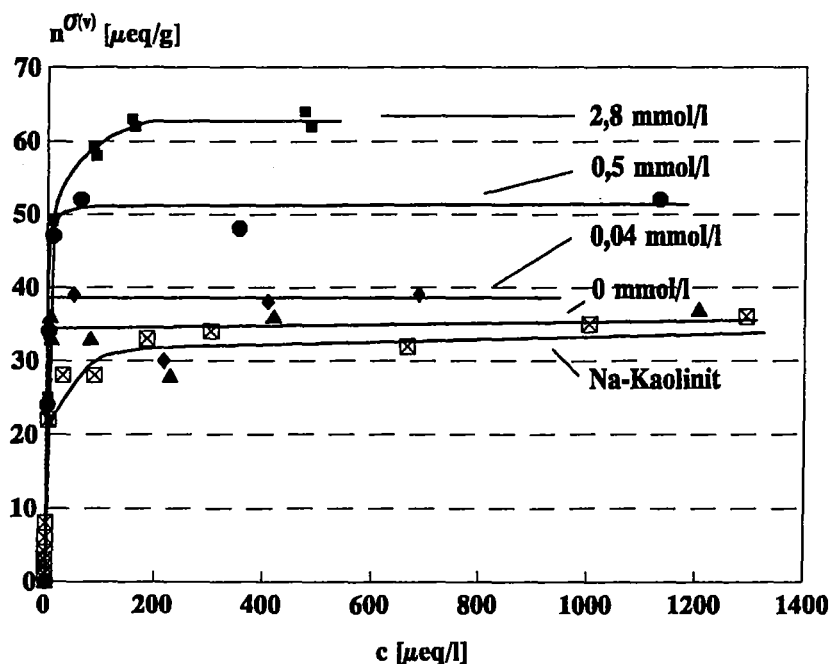


Abb. 5.15: Einfluß unterschiedlicher Calcium-Ausgangskonzentrationen auf die P(AS-MS)-Adsorption an Ca-Kaolinit für pH ≈ 4,5
(Grundelektrolyt NaCl: 0,01 mol/l)

Im Gegensatz zu der Adsorptionsisotherme an Na-Kaolinit, die zum Vergleich auch in Abb. 5.15 eingezeichnet ist, besitzen alle Isothermen an Ca-Kaolinit eine größere Steigung im Anfangsbereich und gehen dann direkt in den Plateauwert über. Die Adsorptionsmengen im Plateaubereich nehmen mit steigender Ca-Ausgangskonzentration zu. Die relativ hohe Grundkonzentration von 0,01 mol/l NaCl ist für den geringen Einfluß der kleinsten CaCl₂-Konzentration auf die Änderung des Plateauwertes verantwortlich zu machen. Das Na⁺-Kation

konkurriert mit dem Ca^{2+} -Kation um die Bindungsstellen am P(AS-MS) und an den Siloxanflächen am Kaolinit.

Da mit steigender Calciumkonzentration auch die Ionenstärke in der Dispersion zunimmt, könnte die Erhöhung der Adsorptmengen auf diesen Ionenstärke-Effekt zurückzuführen sein. Dieser würde zum einen zu einer Erhöhung der Protonenadsorption an den Kanten aufgrund einer erhöhten Abschirmung und damit zu einer Positivierung dieser Kanten führen, womit die Polyelektrolytadsorption erleichtert wird. Zum anderen würden die intramolekularen Abstoßungskräfte zwischen den gleichartig geladenen Carboxylatgruppen herabgesetzt. Die Folge wäre eine verstärkte Knäuelung des Polyelektrolyten in der Volumenphase und die Bildung einer Adsorbatschicht an der Mineraloberfläche mit einem geringen Platzbedarf pro Makromolekül, aufgrund eines hohen Anteiles an Schlaufen und Schwänzen. Doch alle diese aus einer Erhöhung der Ionenstärke resultierenden Effekte können nicht alleine für die Zunahme der Adsorptmenge verantwortlich gemacht werden, wie aus der folgenden Tabelle 5.4 hervorgeht.

Tabelle 5.4: Einfluß des Elektrolyten auf die maximale Adsorptmenge für pH 4,0-5,0

Elektrolyt [mol/l]	$n^{\sigma(v)}$ [$\mu\text{eq/g}$]
0,01 mol/l NaCl	35-40
0,018 mol/l NaCl	40-45
0,01 mol/l NaCl + 0,0028 mol/l CaCl_2	65-70

Wie die Tabelle zeigt, führt die Erhöhung der Elektrolytkonzentration bzw. Ionenstärke von 0,01 mol/l zu 0,018 mol/l NaCl zu erhöhten $n^{\sigma(v)}$ -Werten für den Plateaubereich der Adsorptionsisotherme. Mit diesem Einfluß der Ionenstärke läßt sich jedoch nicht die noch höhere, maximal adsorbierte P(AS-MS)-Menge für die Elektrolytmischung 0,01 mol/l und 0,0028 mol/l CaCl_2 , die von der Ionenstärke der 0,018 mol/l NaCl-Lösung entspricht, erklären. In den unter den gleichen Bedingungen wie die P(AS-MS)-Schichtsilikat-Dispersionen unterworfenen schichtsilikatfreien P(AS-MS)-Vergleichslösungen, konnte keine Herabsetzung der Löslichkeit bei pH 4,0-5,0 bis zur Präzipitation aufgrund spezifischer Wechselwirkungen zwischen Ca^{2+} und den Carboxylatgruppen festgestellt werden.

Unter den vorgegebenen Bedingungen des schwach sauren Milieus konkurriert das Ca^{2+} -Ion mit den H^+ - und den Na^+ -Ionen um die Bindungsstellen an Carboxylatgruppen¹²⁰. Die beobachtete Zunahme der Adsorptmenge mit steigender Ca-Ausgangskonzentration läßt sich somit, entsprechend der obigen Diskussion, nur auf die folgenden, zusätzlichen spezifischen Effekte zurückführen :

- Bildung von Ca^{2+} -Brücken zwischen dem zu ca. 10% negativ geladenen P(AS-MS) und den auf den basalen Siloxanflächen lokalisierten negativen Permanentladungen. Dadurch steigt die zur Verfügung stehende Oberfläche.
- Durch spezifische Wechselwirkungen der Ca^{2+} -Ionen mit den Carboxylatgruppen werden letztere neutralisiert bzw. es entstehen unter Umständen intramolekulare Ca^{2+} -Brücken, die zu einer verstärkten Knäuelung des Polyelektrolyten führen. Dabei wird jedoch die Löslichkeit nicht soweit herabgesetzt, daß eine Präzipitation bzw. Sedimentation erfolgt. Dieses P(AS-MS) besitzt daher an der Oberfläche einen geringeren Platzbedarf bzw. es liegt dort mit einem höheren Anteil an Schlaufen und Schwänzen vor, so daß eine größere Adsorption möglich ist

Während also im schwach sauren Milieu Calcium nur begrenzt mit den Carboxylgruppen wechselwirkt, gewinnen mit steigendem pH-Wert die spezifischen Ca^{2+} -Carboxylatgruppen-Wechselwirkungen gegenüber denen des Protons an Bedeutung. Ursache dafür sind die zunehmende Ionisation des P(AS-MS) und die Abnahme der Protonenkonzentration in der Lösung. Daher nimmt auch die Bindungskapazität des Copolymers gegenüber Ca^{2+} -Ionen zu ¹¹⁸. Entsprechend diesen Veränderungen führt eine Erhöhung der Ca^{2+} -Ausgangskonzentration im pH-Bereich 5,5-7,0 zu einem signifikanteren Anstieg der "Adsorption" des P(AS-MS) an Ca-Kaolinit (Abb. 5.16)

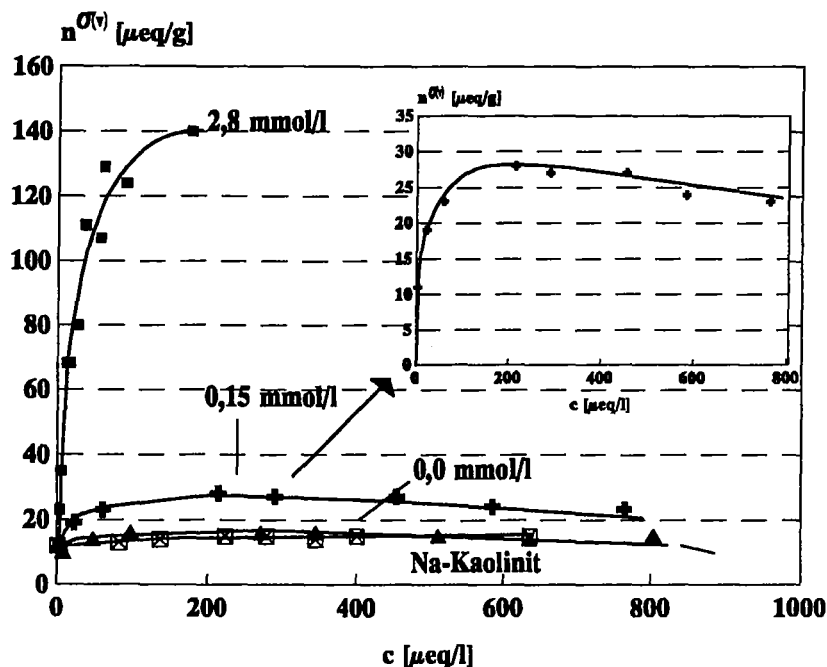


Abb. 5.16: Einfluß der Ca^{2+} -Ausgangskonzentrationen auf die P(AS-MS)-Adsorption an Ca-Kaolinit für den pH-Bereich 5,5-7,0 (Grundelektrolyt NaCl: 0,01 mol/l)

Für die Adsorption an Ca-Kaolinit ohne zusätzlich gelöstes Calcium liegt die Adsorptmenge in der gleichen Größenordnung wie am Na-Kaolinit. Insgesamt steigen auch bei pH 5,5-7,0 mit zunehmender Calciumkonzentration die Adsorptmengen. Jedoch führen im Vergleich zu pH $\approx$ 4,5 vergleichbare Calciumkonzentrationen zu weitaus größeren Immobilisierungen. Schon geringe gelöste Calciumkonzentrationen von 0,15 mmol/l Ca^{2+} bewirken eine Verdoppelung der Adsorptmenge im Vergleich zur Adsorption an Na-Kaolinit im gleichen pH-Bereich.

Im Gegensatz zu den Immobilisierungsisothermen an Ca-Kaolinit oder bei niedrigeren Calciumkonzentrationen zeigt die Immobilisierungsisotherme für 0,15 mmol/l Ca^{2+} kein Plateauwert, sondern ein schwaches, breites Maximum (s. Abb. 5.15). Im Bereich des Maximums liegt Ca^{2+} in einer Ausgangskonzentration von 300 $\mu\text{eq/l}$ und RCOOH in einem Ausgangskonzentrationsbereich von 350-590 $\mu\text{eq/l}$ vor, so daß das $\text{RCOOH}/\text{Ca}^{2+}$ -Verhältnis bei 1-2 und damit im stöchiometrisch equivalenten Bereich liegt. Solche Maxima sind in der Literatur bekannt^{16,43} und werden auf Wechselwirkungen des Calciums mit den in der wässrigen Phase gelösten Polycarbonsäuren, bei der die Löslichkeit des Polyelektrolyten herabgesetzt wird, zurückgeführt (s. Kapitel 3.4). Die geringe Ausprägung des Maximums im Vergleich zu den Ergebnissen in der Literatur ist wahrscheinlich auf die Anwesenheit des NaCl zurückzuführen.

Insbesondere bei einer Ca^{2+} -Konzentration im Überschuß (2,8 mmol/l) ist ein starker Anstieg der "Adsorption" auf ca. 140 $\mu\text{eq/g}$ zu beobachten. Dieser Wert liegt weit über dem, der bei pH $\approx$ 4,5 unter den gleichen Bedingungen gefunden wird (64-71 $\mu\text{eq/g}$). Da im pH-Bereich 5,5-7,0 das P(AS-MS) zu 50-60% ionisiert vorliegt, läßt sich dieser signifikante Effekt nur durch eine deutliche Abnahme der Löslichkeit des P(AS-MS) infolge der Bindung des Calciums erklären. Einen solchen Beitrag der P(AS-MS)/ Ca^{2+} -Wechselwirkung in der Lösungsphase zur "Adsorption" zeigen auch Untersuchungen an Vergleichslösungen ohne Kaolinit. So findet man in Lösungen mit konstanter Polymerkonzentration, aber unterschiedlichen Ca^{2+} -Konzentrationen nach der Zentrifugation signifikant geringere P(AS-MS)-Mengen wieder. Als Ursache kann Präzipitation von Ca^{2+} -P(AS-MS) angenommen werden. Eine anteilmäßige Abschätzung der beiden Immobilisierungsprozesse, Fällung in der wässrigen Phase und Adsorption an der Kaolinitoberfläche, an der Gesamtimmobilisierung, ist jedoch in diesem kritischen pH-Bereich schwer möglich. Schon geringe pH-Änderungen, wie sie bei der Bindung des Calciums an die Carboxylatgruppe auftreten, beeinflussen nämlich entscheidend die gemessene, immobilisierte P(AS-MS)-Menge.

Zusammenfassend sind die möglichen auftretenden Immobilisierungsprozesse für das System Ca^{2+} /P(AS-MS)/Ca-Kaolinit in der folgenden Abbildung 5.17 dargestellt.

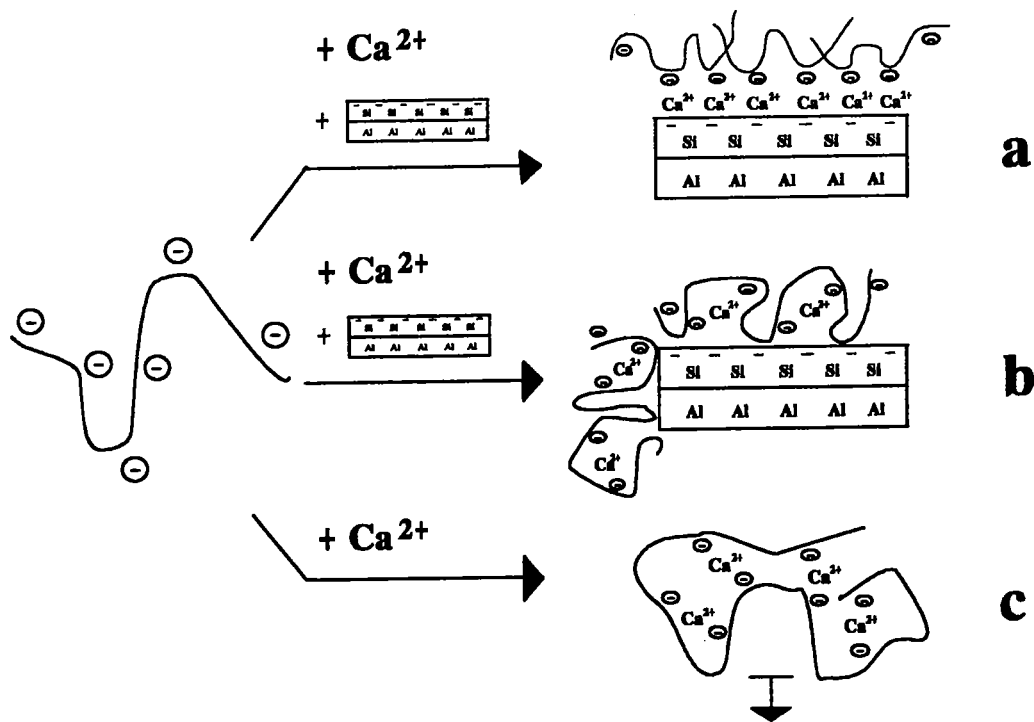


Abb. 5.17: Schematische Darstellung möglicher Immobilisierungsprozesse im System $\text{Ca}^{2+}/\text{P}(\text{AS-MS})/\text{Ca-Kaolinit}$

- a) Adsorption über " Ca^{2+} -Brücken" an der Siloxanfläche
- b) Adsorption von stark geknäueltem P(AS-MS) (intramolekulare Ca^{2+} -Brücken)
- c) Deutliche Herabsetzung der Löslichkeit durch Polymerkontraktion (intramolekulare Ca^{2+} -Brücken und vollständige Ladungsneutralisierung)

5.3 Copolymer-Desorption am Modellschichtsilikat Na-Kaolinit

Die Mobilität des P(AS-MS) im Bodenkompartment wird nicht nur durch Immobilisierungsvorgänge wie die Adsorption an Schichtsilikaten oder die Präzipitation mit gelösten, mehrwertigen Kationen kontrolliert, sondern auch durch kompetitive Prozesse mit anionischen Bodenkomponenten um die Adsorptionsplätze an der Schichtsilikatoberfläche bestimmt. Diese Frage stellt sich insbesondere vor dem Hintergrund, daß die Adsorption von Polymeren als "effektiv irreversibel" bezeichnet wird. Als konkurrierende Anionen sind Bodenelektrolyte unterschiedlicher Ladung und Affinität zur Mineraloberfläche wie Chloride, Nitrate, Sulfate, Fluoride und Phosphate in Betracht zu ziehen. Außerdem können niedermolekulare Carbon-säuren wie z.B. Oxalsäure, die bei der Zersetzung pflanzlicher oder tierischer Organismen entstehen oder über Mikroorganismen bzw. das Wurzelgeflecht in die Bodenlösung gelangen ¹¹⁹, von Bedeutung sein. Von den genannten Bodenelektrolyten werden Phosphate als Ortho- oder Diphosphate auf landwirtschaftlich genutzte Flächen aufgetragen, da die relativ niedrigen, gelösten Konzentrationen (s. Tabelle 5.5) dieses für den Pflanzenstoffwechsel essentiellen Nährsalzes das Pflanzenwachstum limitieren. In Form von Triphosphat $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ gelangt es noch in einigen europäischen Ländern als Builder in Waschmittelformulierungen über den Klärschlamm auf den Boden ¹²⁰. Von Interesse ist auch der Einfluß von Anion- und Niotensiden, die als Dispergier- und Benetzungsmittel in Pflanzenschutzmittelformulierungen durch Versprühen oder über den Klärschlamm auf landwirtschaftlich genutzte Böden gelangen ¹²¹. Einige repräsentative Konzentrationen an anionischen Bodenkomponenten enthält die folgende Tabelle 5.5.

Tabelle 5.5: Repräsentative Konzentrationen wichtiger Anionen in Bodenlösungen von Böden in gemäßigten Breiten

Anionen	Konzentration [mmol/l]
Chlorid	2-20 ¹²²
Sulfat	0,5-5 ¹²²
Fluorid	0,005-0,02 ¹²²
Nitrat	0,003-0,24 ⁷³
Phosphat	0,0001-0,001 ¹²²
niedermolekulare organische Säuren	< 1 ¹¹⁹

Aus Desorptionsexperimenten mit anionischen Bodenelektrolyten definierter Wechselwirkung mit der Oberfläche lassen sich Rückschlüsse auf die Art der Wechselwirkungen des P(AS-MS) mit den Schichtsilikaten ziehen. Außerdem ergeben sich damit auch Hinweise auf die Reversibilität bzw. auf mögliche kinetische Hemmungen im P(AS-MS)-Adsorptionsgleichgewicht.

5.3.1 Einfluß von umweltrelevanten Bodenelektrolyten und von Tensiden auf die Desorption des Copolymer

Ob und wie weit ein Anion zuvor adsorbiertes P(AS-MS) von Kaolinit zu desorbieren vermag, hängt vom Verhältnis der Affinitäten der funktionellen Gruppe des Anions und der Carboxylgruppe zu den gemeinsamen Adsorptionsplätzen und von der Konzentration des Anions ab.

Voraussetzung für die Konkurrenz mit P(AS-MS) ist eine teilweise oder vollständige Identität der Adsorptionsstellen beider Adsorptive. Für die folgenden Anionen: Chlorid ^{123,124}, Nitrat ^{123,124}, Sulfat ¹²⁵, Phosphate ^{14,23,126,127}, Fluorid ¹²⁸, Oxalsäure ¹²⁹ und Aniontensid ¹¹ ist bekannt, daß sie an den positiven Kanten und unter Umständen an der basalen Gibbsitfläche des Kaolinites adsorbieren (s. Kapitel 5.1.2).

Die Desorptionsuntersuchungen umfassen einen Bereich, der teilweise die umweltrelevanten Konzentrationen für die untersuchten Anionen mit einschließt (s. Tabelle 5.5). Für den pH-Bereich 4,0-4,5 und für eine im Sättigungsbereich der Adsorptionsisotherme liegende P(AS-MS)-Adsorptmenge ($n^{\sigma(v)} = 31,4 \mu\text{eq/g}$) sind in der Tabelle 5.6 die Untersuchungsergebnisse enthalten. Darin sind die prozentualen Änderungen der P(AS-MS)-Adsorptmenge in Abhängigkeit von der Anionen- bzw. Tensidkonzentration nach einer Desorptionszeit von 90 Stunden tabelliert. Beim Niotensid handelt es sich um Tetraethylglycolmonododecylether und das Aniontensid ist Natriumdodecylbenzensulfonat NaDBS. Vergleichsuntersuchungen ohne Anionen zeigten keine Desorption. In Tabelle 5.6 und der folgenden Tabelle 5.7 gibt ein negatives Vorzeichen eine Abnahme und ein positives Vorzeichen eine Zunahme der P(AS-MS)-Adsorptmenge an.

Tabelle 5.6: Prozentuale Änderungen** der P(AS-MS)-Adsorptmenge an Kaolinit durch verschiedener kompetitive Substanzen (pH-Bereich 4,0-4,5; $n^{\sigma(v)} = 31,4 \mu\text{eq/g}$)

Displacer	Änderung der adsorbierten Menge [in %]				
c_0 -Displacer [mmol/l]*	0,004	0,040	0,400	4,000	40,000
NaNO ₃	—	+1	+1	+11	—
Na ₂ SO ₄	—	+2	+1	+3	+1
NaH ₂ PO ₄	—	+8	-3	-12	-18
Niotensid	+4	+6	-1	+4	—
Aniontensid	—	+19	+19	—	—

* im Fall des Na₂SO₄ entsprechen die Angaben nicht [mmol/l], sondern der besseren Vergleichbarkeit wegen [meq/l]

** Werte $< \pm 10\%$ erlauben keine eindeutige Aussage, da sie nicht signifikant genug sind.

Ergebnisse aus Desorptionsuntersuchungen im neutralen pH-Bereich mit Oxalsäure (C₂O₄H₂), stellvertretend für die niedermolekulare Carbonsäuren, mit Orthophosphat und mit Fluorid als kompetitive Anionen enthält die Tabelle 5.7. Die P(AS-MS)-Adsorptmenge liegt hier mit $n^{\sigma(v)} = 14,6 \mu\text{eq/g}$ im Sättigungsbereich der Adsorptionsisotherme (pH=7).

Tabelle 5.7: Prozentuale Änderungen* der P(AS-MS)-Adsorptmenge an Kaolinit durch verschiedene kompetitive Anionen (pH-Bereich 6,5-7,0; $n^{\sigma(v)} = 14,5 \mu\text{eq/g}$)

Displacer	Änderung der adsorbierten Menge [in %]			
c_0 -Displacer [mmol/l]*	0,05	0,5	5	50
C ₂ O ₄ H ₂	-10	-23	-18	—
NaF	-8	-12	-23	—
NaH ₂ PO ₄	-8	-12	-18	-32

* Werte $< \pm 10\%$ erlauben keine eindeutige Aussage, da sie nicht signifikant sind.

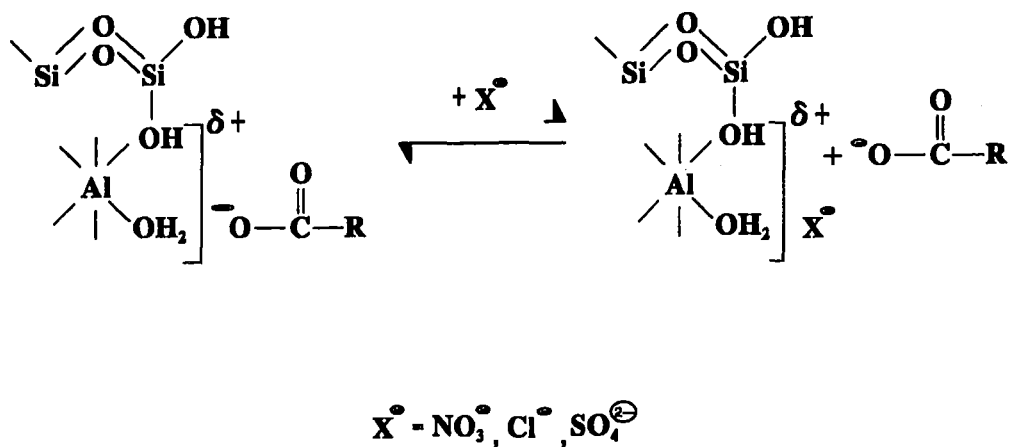
Die Ergebnisse zeigen für den untersuchten Konzentrationsbereich, daß im schwach sauren pH-Bereich Nitrate, Sulfate und Niotenside das P(AS-MS) nicht desorbieren können, während Aniontenside zu einer Erhöhung der P(AS-MS)-Adsorption führen (Tabelle 5.6). Dagegen verdrängen Orthophosphat im schwach sauren und neutralen Milieu und Fluorid und Oxalsäure im neutralen pH-Bereich das Copolymer in signifikanten Mengen von der Oberfläche. Die prozentuale Desorption nimmt dabei mit der Anionkonzentration zu. Ein Vergleich der Desorptionsfähigkeit von Orthophosphat mit der von Fluorid und Oxalat ergibt für die drei Anionen vergleichbare Resultate (Tabelle 5.7).

Aus der Tabelle 5.6 geht hervor, daß P(AS-MS) durch das Niotensid nicht desorbiert wird. Ein Grund dafür liegt sicherlich in der im Vergleich zu den Anionen fehlenden Ladung und der damit einhergehenden Möglichkeit, überall auf der Kaolinitoberfläche zu adsorbieren. Die Adsorption des Niotensides auch an nicht mit den P(AS-MS)-Adsorptionsstellen identischen Adsorptionsplätzen und seine Adsorption vor allem über die vergleichsweise schwachen Wasserstoffbrückenbindungen an Schichtsilikatoberflächen¹³⁰ lassen sich für den geringen Einfluß des Niotensides auf die Desorption verantwortlich machen.

Die Ergebnisse für das Aniontensid deuten dagegen für die beiden Konzentrationen von 0,04 mmol/l und 0,4 mmol/l auf eine Erhöhung der Copolymeradsorption durch das Aniontensid hin. Parallel dazu nimmt die Aniontensidkonzentration in der Lösung ab, so daß eine gleichzeitige Adsorption des Aniontensides stattfindet. Ähnliche Ergebnisse ergeben sich aus Untersuchungen zur kompetitiven Wechselwirkung zwischen der Polyacrylsäure P(AS) und dem gleichen Aniontensid in Anwesenheit von Kaolinit¹¹. Da für beide Adsorptive eine Bindung an den gleichen Adsorptionsstellen, den Kanten, postuliert wird, stehen beide Adsorptive in Konkurrenz zueinander. In der Lösung werden allerdings keine Wechselwirkungen zwischen dem Aniontensid und der P(AS) festgestellt, so daß die erhöhte P(AS-MS)-Adsorption auf eine Zunahme des Dispergierungsgrades und damit auf die Erhöhung der verfügbaren Oberfläche des Na-Kaolinites zurückgeführt werden kann¹³¹.

Für die Diskussion der beobachteten Ergebnisse zur Desorption des P(AS-MS) sind die beiden schematisch in Abb. 5.18 dargestellten möglichen Bindungsmechanismen an der Mineraloberfläche von Bedeutung.

a)



b)

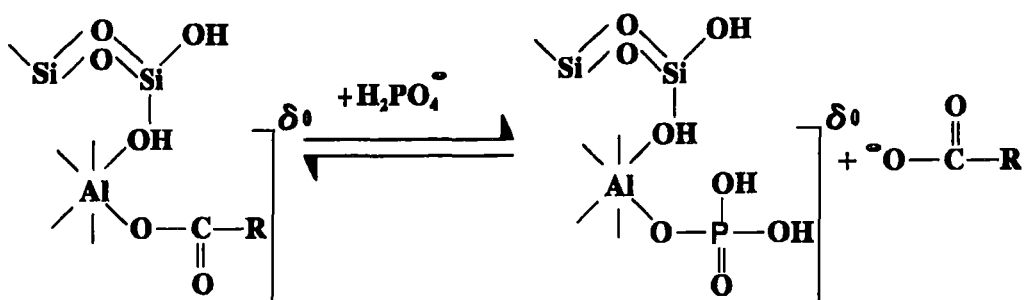


Abb. 5.18: Schematische Darstellung möglicher Bindungsmechanismen des P(AS-MS) an den funktionellen Gruppen der Kaolinitkantenoberfläche
 a) Elektrostatistische Wechselwirkungen (Anionenaustausch).
 b) Chemische Wechselwirkungen (Ligandenaustausch, Bildung eines Oberflächenkomplexes)

Coulomb'sche Anziehungskräfte sind für die Bindung elektrostatisch adsorbierender Anionen an die Oberfläche verantwortlich. Die Anionen treten in diesem Fall in Konkurrenz mit dem P(AS-MS) um den positiven Oberflächenplatz und das Polymer ist verhältnismäßig einfach bei einer ausreichend hohen Anionkonzentration zu verdrängen. Ein chemisch über die Carboxylatgruppe an eine Koordinationsstelle am oberflächenständigen Metallkation (z.B. Al^{3+} , Fe^{3+} usw.) in Hydroxiden, Oxiden und Schichtsilikaten gebundenes P(AS-MS) ist sehr viel fester gebunden und nur in einem Ligandenaustausch mit einem ebenfalls chemisorbierenden Anion (hier: Phosphat) zu verdrängen.

Die Reihenfolge, in der die anionischen Bodenelektrolyte das P(AS-MS) desorbieren bzw. nicht desorbieren folgt der Affinität der Anionen zur Kaolinitoberfläche. Sie stimmt zudem

tendenziell mit der Reihenfolge der Affinität verschiedener Anionen im Boden ¹³² und an Goethit überein ¹²⁹: Phosphat > Sulfat > Chlorid > Nitrat. Elektrostatische Wechselwirkungen alleine können nicht für den Desorptionsprozess verantwortlich gemacht werden, denn im pH-Bereich 4,0-4,5 liegen die Ionenladungen für die Anionen NO_3^- und H_2PO_4^- formal bei -1, obwohl die Einflüsse der beiden Verbindungen auf die P(AS-MS)-Desorption sehr unterschiedlich sind. Auch die höhere Ionenladung von -2 für das SO_4^{2-} führt zu keiner Desorption. Entsprechendes wird ebenfalls für die Oxalsäure mit -1 (bezogen auf eine Carboxylgruppe), für NaF mit -1 und für NaH_2PO_4 mit ca. -1,5 Ladungen im pH-Bereich 6,5-7,0 beobachtet.

Neben dem elektrostatischen Einfluß müssen vielmehr spezifische Wechselwirkungen zwischen den funktionellen Gruppen der Anionen und den Aluminolgruppen an der Kantenoberfläche von Bedeutung sein. Die individuellen Desorptionsfähigkeiten der Anionen werden verständlicher, wenn diese mit den Adsorptionsmechanismen und der Affinität zur Oberfläche korreliert werden. So läßt sich der fehlende Einfluß der Nitrate auf die P(AS-MS)-Desorption auf ihre rein elektrostatisch kontrollierte Adsorption an protonierten, d.h. positiven OH_2^+ -Gruppen von Al- und Fe-Oxiden zurückführen ¹³³. Im Fall der Adsorption des Sulfates an Oxiden und Schichtsilikaten besteht eine kontroverse Diskussion bezüglich der Zuordnung entweder zum Ligandenaustauschmechanismus ¹²⁵ oder zu einer vor allem elektrostatisch bestimmten Bindung. Es wird jedoch allgemein von einer geringeren Affinität des Sulfates im Vergleich zu der des Orthophosphates ausgegangen ¹³⁴. Für Orthophosphat, Fluorid und Oxalsäure, die das P(AS-MS) von der Oberfläche verdrängen können, wird die Bildung eines Oberflächenkomplexes an amorphen Fe- und Al-Hydroxiden und an Schichtsilikaten nach dem Ligandenaustauschmechanismus (s. Kapitel 3.4) unter Beteiligung der randständigen OH_2^+ - oder $\text{OH}-$ Gruppen postuliert ^{126,129,135}. Die ungewöhnlich hohe Affinität des Phosphates zu Oxiden und Schichtsilikaten (s. nächstes Kapitel 5.3.2.1) wird unter anderem auch auf die geometrische Kompatibilität zwischen Orthophosphat und Oberflächenstruktur zurückgeführt ⁶².

Ausgehend von identischen Adsorptionsstellen für P(AS-MS) und die anderen Anionen läßt sich aus den Ergebnissen schließen, daß nur Moleküle mit einer im Vergleich zur Carboxylatgruppe größeren Affinität zur Kantenoberfläche zu einer Desorption führen, insbesondere wenn sie über den Ligandenaustauschmechanismus adsorbieren. Die chemisorbierenden Anionen scheinen daher in der Lage zu sein, die Adsorptionsstellen soweit zu blockieren, daß sie für die Polyelektrolytsegmente nicht mehr bzw. schwerer zugänglich sind.

Die Fähigkeit der Phosphate, aufgrund ihrer hohen Affinität zu den Kanten der Kaolinitoberfläche das P(AS-MS) zu verdrängen, ihr relativ gesicherter Adsorptionsmechanismus und ihr Vorkommen im Boden, läßt sie als kompetitive Anionen zur Untersuchung der Einflußfaktoren auf die Adsorption und Desorption von P(AS-MS) als geeignet erscheinen. Im folgenden wird daher auf die kompetitiven Wechselwirkungen zwischen Phosphaten und P(AS-MS) im Besonderen eingegangen.

5.3.2 Spezielle Desorptionsuntersuchungen mit Phosphaten

5.3.2.1 Adsorptionsisothermen der Phosphate

Für ein besseres Verständnis der kompetitiven Prozesse zwischen P(AS-MS) und den Phosphaten ist die Kenntnis der individuellen Adsorptionsisothermen der beteiligten Reaktanden für einen vergleichbaren Konzentrationsbereich notwendig. Für die Adsorption von Ortho- und Triphosphat sowie P(AS-MS) findet man im pH-Bereich 4,1-5,0 die in der folgenden Abbildung 5.19 dargestellten Ergebnisse.

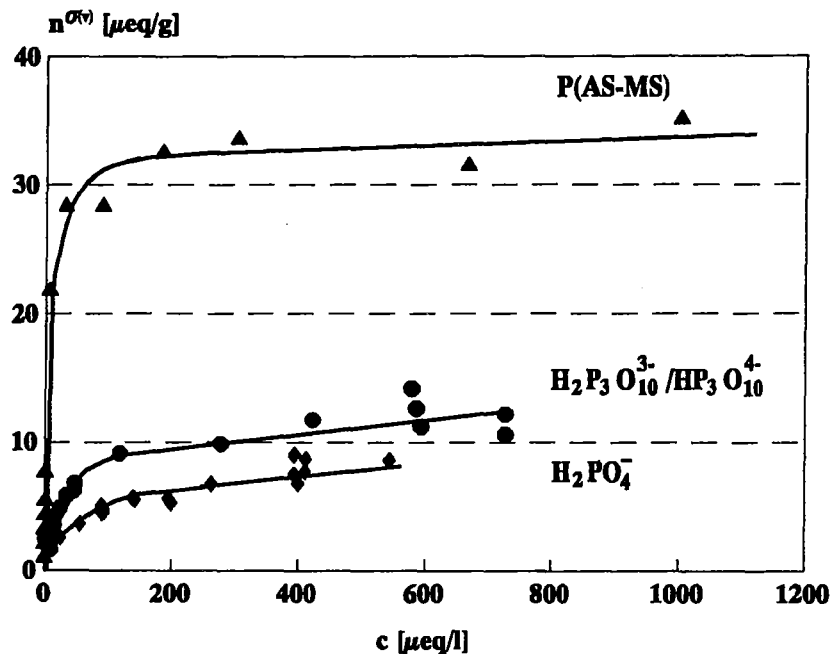


Abb. 5.19: Vergleich der Adsorptionsisothermen von Orthophosphat, Triphosphat und P(AS-MS) an Na-Kaolinit bei pH 4,1-5,0

Die Adsorptionsisothermen der Phosphate lassen sich wie die des P(AS-MS) (s. Kapitel 5.2.1) mit einer Langmuir-Isothermengleichung annähern. Sie unterscheiden sich jedoch in der Steigung im Anfangsbereich, d.h. in ihrer Affinität zum Kaolinit, wobei diese von P(AS-MS) nach Orthophosphat abnimmt. In gleicher Richtung ist auch eine Abnahme der Adsorptionsplateauwerte zu erkennen.

Die maximalen Adsorptionsmengen lassen sich vergleichen und erlauben Rückschlüsse auf die mit Adsorpt bedeckte Oberflächengröße und damit unter Umständen auf den Adsorptionsort an

der Kaolinitoberfläche. So liegt der Wert für die maximal adsorbierte Orthophosphatmenge mit $9,0 \pm 1,0 \text{ } \mu\text{eq/g}$ größenordnungsmäßig in dem gleichen Bereich wie die aus der potentiometrischen Säure-Base-Titration von Kaolinit für diesen pH-Bereich durch H^+ -Adsorption ermittelte Oberflächenkonzentration an Aluminolgruppen von $6\text{--}8 \text{ } \mu\text{eq/g}$ an den Kaolinitkanten (s. Kapitel 5.1.2). Dies deutet darauf hin, daß das Phosphat in diesem Konzentrationsbereich in einer "Monolage" mit sämtlichen an den Kanten vorhandenen reaktiven Hydroxylgruppen reagiert bzw. die Hydroxylgruppen in einem Ligandenaustausch unter Bildung von 1:1 Oberflächenkomplexen verdrängen.

Zum gleichen Ergebnis gelangt man auch bei der Berechnung des Oberflächenplatzes, der durch die maximale Phosphatadsorptionsmenge eingenommen wird. Ausgehend von einem Platzbedarf von $0,24 \text{ nm}^2$ für ein frei rotierbares Phosphation^{136,137} ergibt sich für $9,0 \pm 1,0 \text{ } \mu\text{eq/g}$ Orthophosphat eine belegte Oberfläche von $1,26 \pm 0,14 \text{ m}^2$. Bei einer Gesamtoberfläche von $16,4 \text{ m}^2/\text{g}$ für das Kaolinit entspricht dies $7,8\%$ der Oberfläche. Da das Orthophosphat nur an den Aluminolplätzen und nicht an den Silanolgruppen der Kanten chemisorbiert⁶² ergibt sich in Folge der 1:1 Schichtstruktur des Kaolinites daraus jedoch ein Anteil der Kantenoberfläche von $2 \cdot 7,8\% = 15,6\%$ an der Gesamtoberfläche. Dies liegt in der geschätzten Größenordnung von $15\%\text{--}20\%$ für die Kantenoberfläche (s. auch Kapitel 4.1.1, Tabelle 4.1).

Während ein Orthophosphatmolekül an einer kantenständigen $\equiv\text{Al-OH}$ -Gruppe gebunden wird, kann aus dem Vergleich der maximalen Adsorptionen von Orthophosphat (ca. $8 \text{ } \mu\text{eq/g} = 8 \text{ } \mu\text{mol/g}$) zu Triphosphat (ca. $12 \text{ } \mu\text{eq/g} = 4 \text{ } \mu\text{mol/g}$) auf die Bindung des Triphosphates über zwei Phosphateinheiten geschlossen werden. Im Fall des P(AS-MS) ist nur jede 3. bzw. 4. Carboxylatgruppe an der Oberfläche gebunden, so daß hier die Adsorptionsmenge noch höher liegt.

Ein Vergleich mit Literaturergebnissen¹²⁶ zeigt für die Orthophosphat-Adsorption an Na-Kaolinit eine Isotherme mit zwei Plateaus, die sich durch zwei Langmuir-Isothermen beschreiben lassen. Der Konzentrationsbereich der hier gezeigten Orthophosphatisotherme umfasst nur vollständig den ersten dieser beiden Bereiche. Die hier beobachteten Ergebnisse und Interpretationen lassen sich mit den in der Literatur¹²⁶ beobachteten zwei Plateaubereichen unter der Annahme, daß es für die Phosphate zwei ausgezeichnete Adsorptionsstellen gibt, in Einklang bringen. Der in Abb. 5.19 gezeigte Plateauwert würde für diesen Fall dem 1. Plateau in der Literatur¹²⁶ entsprechen und die Adsorption des Phosphates an den reaktivsten Adsorptionsstellen, den Kanten, beschreiben. Der 2. Plateauwert könnte danach der Adsorption an der Gibbsiteoberfläche zugeordnet werden.

Aus der Langmuir-Isothermengleichung lassen sich nun auch die Adsorptionsgleichgewichtskonstanten K_L der Phosphate und auch die des P(AS-MS) ermitteln (vgl. dazu Abschnitt 5.2.1). Die Berechnungen ergeben die in der Tabelle 5.8 enthaltenen Werte.

Tabelle 5.8: Aus der Langmuir-Isothermengleichung ermittelte Werte für die Adsorptionsgleichgewichtskonstanten K_L

Adsorptiv	K_L [l/eq]
Orthophosphat	$1,05 \cdot 10^4 \pm 2,00 \cdot 10^3$
Triphosphat	$3,30 \cdot 10^4 \pm 1,45 \cdot 10^4$
P(AS-MS)	$2,35 \cdot 10^5 \pm 2,5 \cdot 10^4$

Ein Vergleich der berechneten Adsorptionsgleichgewichtskonstanten für Orthophosphat ($1,05 \cdot 10^4$ [l/eq]) mit dem Literaturwert für die erste Region ($5,9 \cdot 10^4$ [l/eq])¹³⁷ zeigt eine befriedigende Übereinstimmung.

Der Anstieg der Gleichgewichtskonstanten in der Reihenfolge:

$$K_L (\text{Orthophosphat}) < K_L (\text{Triphosphat}) \ll K_L (\text{P(AS-MS)})$$

und die damit einhergehende, zunehmende Isothermensteigung im Anfangsbereich hat ihre Ursache in der zunehmenden Affinität der Adsorptive zur Na-Kaolinitoberfläche von Orthophosphat über Triphosphat nach P(AS-MS). Diese Affinitätszunahme vom Orthophosphat zum P(AS-MS) geht wiederum einher mit der Zunahme der Adsorptivkettenlänge und der daraus resultierenden Möglichkeit der gleichzeitigen Bindung an mehreren bzw. vielen Adsorptionsstellen. Die höhere Affinität der jeweiligen funktionellen Gruppe (Phosphat > Carboxylat) zu den $\equiv \text{Al-OH}$ -Einheiten wird durch diesen "Kettenlängen"-Effekt überdeckt.

5.3.2.2 Einfluß der Phosphate auf die Copolymer-Adsorption

Die Adsorption von Phosphaten führt ähnlich der P(AS-MS)-Adsorption zu einer Veränderung der Oberflächeneigenschaften, so daß eine mit Phosphat vorbelegte Kaolinitoberfläche die Adsorption des P(AS-MS) beeinflusst. Die Ergebnisse aus Untersuchungen zum Einfluß verschiedener zuvor adsorbierter Ortho- und Triphosphatmengen auf die Adsorption von P(AS-MS) für den pH-Bereich 4,0-5,0 sind in der Abbildung 5.20 dargestellt. Darin ist die P(AS-MS)-Isotherme für verschiedene Phosphat-Bedeckungsgrade (in %) aufgetragen.

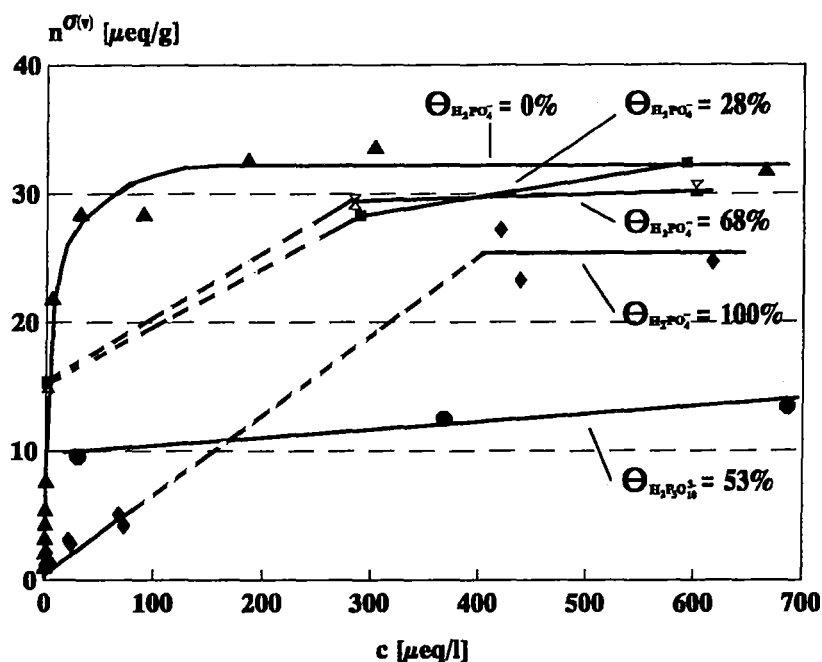


Abb. 5.20: Adsorptionsisothermen von P(AS-MS) an Na-Kaolinit für verschiedene Phosphatbedeckungsgrade bei pH 4,0-5,0

An dem mit Phosphat vorbelegten Kaolinit wird in Abhängigkeit von der Höhe des prozentualen Bedeckungsgrades eine Verschiebung der Adsorptionsisotherme und eine Herabsetzung des Adsorptionsplateaus beobachtet. Sind die Kaolinitoberflächen nur teilweise mit Orthophosphat vorbelegt (Oberflächenbedeckungsgrad $\theta = 28\%$ bzw. 68%), so besitzen die P(AS-MS)-Adsorptionsisothermen im Anfangsbereich einen steilen Anstieg ähnlich dem vom H-Typ, der an der freien Oberfläche beobachtet wird. Die Plateauwerte dieser Adsorptionsisothermen entsprechen annähernd denen für die P(AS-MS)-Adsorption an phosphatfreier Oberfläche. Bei vollständiger Oberflächenbedeckung mit Orthophosphat verschwindet der H-Charakter für niedrige P(AS-MS)-Gleichgewichtskonzentrationen und die Adsorptionsisotherme zeigt bis zum Erreichen eines Sättigungswertes eine geringere Steigung. Letzterer Wert liegt niedriger, als die entsprechenden Plateaus in den anderen Fällen. Im Vergleich zur Adsorption an einer freien bzw. an einer teilweise mit Orthophosphat vorbelegten Kaolinitoberfläche ist die P(AS-MS)-Adsorptmenge an triphosphat-vorbelegter Oberfläche (Bedeckungsgrad $\theta = 53\%$) signifikant niedriger.

Aus den Ergebnissen geht hervor, daß die Carboxylatgruppen des P(AS-MS) in der Lage sind die Phosphatmoleküle von der Oberfläche zu verdrängen. Da aus Literaturergebnissen eine Chemisorption nach dem Ligandenaustauschmechanismus (s. Abschnitt 5.3.1; Abb. 5.16) für

das Phosphat angenommen wird, kann die Bildung einer chemischen Bindung auch für das Carboxylatanion des P(AS-MS) postuliert werden.

Die vergleichbaren Steigungen der Adsorptionsisothermen des P(AS-MS) für die Orthophosphat-Bedeckungsgrade $\theta_{\text{Orthophosphat}} = 0\%$, $\theta_{\text{Orthophosphat}} = 28\%$ und $\theta_{\text{Orthophosphat}} = 68\%$ an der Kantenoberfläche lassen sich dahingehend deuten, daß zu Beginn eine ungehinderte Adsorption an den freien Oberflächenplätzen stattfindet und erst wenn diese besetzt sind, eine Verdrängung der adsorbierten COOH-Gruppen durch H_2PO_4^- -Moleküle eintritt. Das zuvor adsorbierte Phosphat wird fast vollständig durch das P(AS-MS) verdrängt. Sind dagegen die für P(AS-MS) und Orthophosphat gemeinsamen Adsorptionsplätze vollständig mit Orthophosphat belegt, so ist eine Verdrängung durch P(AS-MS) ohne weiteres nicht möglich, wie aus der geringen Anfangssteigung der Isotherme zu entnehmen ist. Als Ursache für diese gehemmte Adsorption kann die Herabsetzung der Zugänglichkeit der gemeinsamen Adsorptionszentren durch die Phosphatvorbelegung angesehen werden (sterischer Grund). Außerdem führt die Vorbelegung der Kantenadsorptionsplätze durch negatives Phosphat zu einer Modifikation der Oberfläche, da die positiven Kantenladungen neutralisiert werden bzw. durch die Phosphatadsorption unter Umständen eine Ladungsumkehr erfolgt. Durch die nun negativere Gesamtoberflächenladung treten zwischen dieser und dem negativ geladenen P(AS-MS) elektrostatische Repulsionskräfte auf, die die Affinität des Polyelektrolyten zur Kantenoberfläche stark herabsetzen. In Übereinstimmung mit der größeren Affinität des Triphosphates zur Oberfläche, erkennbar an dem höheren K_L -Wert im Vergleich zu Orthophosphat (s. Tabelle 5.8), erschwert bzw. verhindert hier das Triphosphat in sehr viel höherem Maße eine P(AS-MS)-Adsorption, als eine vergleichbare Oberflächenbedeckung mit Orthophosphat. Dabei wird am triphosphat-vorbelegten Kaolinit kein konstanter, sondern ein gering ansteigender Plateauwert erhalten.

Für den Fall der zu 100 % mit Orthophosphat vorbelegten Kaolinitoberfläche und unter der Annahme einer P(AS-MS)-Adsorption nach Langmuir ergibt sich diese Tendenz auch aus den graphisch für 50% der maximalen P(AS-MS)-Adsorptmenge abgeschätzten Adsorptionsgleichgewichtskonstanten (s. Kapitel 3.4, Gleichungen 3.29 und 3.30). Die abgeschätzten K_L -Werte betragen an freier Oberfläche ca. $2,35 \cdot 10^5$ [l/eq] und an zur Hälfte mit Orthophosphat vorbelegter Oberfläche ca. $4 \cdot 10^3$ [l/eq] und unterscheiden sich damit um einen Faktor 50 voneinander.

5.3.2.3 Einfluß der Phosphate auf die Copolymer-Desorption

Die im Folgenden vorgestellten Untersuchungen zum Einfluß von Phosphaten auf zuvor adsorbiertes P(AS-MS) befassen sich mit der Abhängigkeit der Desorption von wichtigen

Parametern wie dem pH-Wert, der Art der Phosphatverbindung und deren Konzentration und der Vorbelegung des Kaolinites durch das Copolymer.

P(AS-MS)-Desorption bei $\text{pH} \approx 4,5$

Die Untersuchungen zum Einfluß verschiedener Phosphatverbindungen unterschiedlicher Konzentration auf eine zuvor adsorbierte, konstante P(AS-MS)-Menge im Sättigungsbereich ergaben für $\text{pH} \approx 4,5$ die in der folgenden Abbildung 5.21 dargestellten Ergebnisse. Aus Gründen der Vergleichbarkeit enthält diese Abbildung (s. auch Abb. 5.24) die auf das monomere Phosphat normierten Konzentrationen der einzelnen Phosphatverbindungen, d.h. Phosphat-Equivalente. Die prozentuale Desorption berechnet sich dabei wie folgt:

$$\frac{\text{Betrag an desorbierter P(AS-MS) - Menge}}{\text{Betrag an adsorbierter P(AS-MS) - Menge}} \cdot 100 = \text{Desorption [\%]} \quad (5.5)$$

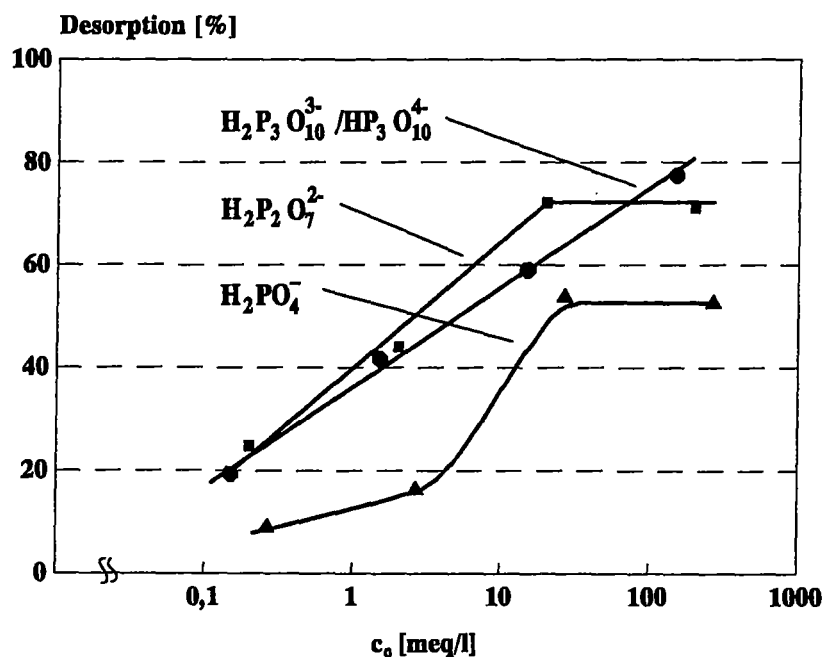


Abb. 5.21: Prozentuale Desorption einer konstanten P(AS-MS)-Adsorptmenge an Kaolinit durch verschiedene Phosphatverbindungen bei $\text{pH} \approx 4,5$
(P(AS-MS)-Adsorptmenge: Sättigungsbereich der Adsorptionsisotherme, s. Abb. 5.19)

Aus der Abbildung 5.21 geht hervor, daß die Phosphate unterschiedliche Desorptionspotentiale besitzen. Für vergleichbare Konzentrationen liegen die prozentualen Desorptionen für NaH_2PO_4 deutlich unterhalb derjenigen für $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ und $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$. Für den signifikanten Unterschied zwischen Orthophosphat einerseits und dem Di- bzw. Triphosphat andererseits ist nicht die Ladungsdichte der individuellen Phosphatverbindungen verantwortlich. Denn im pH-Bereich um 4,5 liegt das NaH_2PO_4 annähernd quantitativ als H_2PO_4^- , das $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ vorwiegend als $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ und das $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ als Gemisch von $\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10}^{3-}$ und $\text{HP}_3\text{O}_{10}^{4-}$ vor^{93,138}, so daß sich für die drei Phosphatanionen eine durchschnittliche Ladungsdichte von ca.-1 pro Phosphoratom ergibt. Vielmehr zeigt ein Vergleich zwischen den Adsorptionsgleichgewichtskonstanten K_L der verschiedenen Phosphatverbindungen (s. Tabelle 5.8) und ihren Fähigkeiten P(AS-MS) zu verdrängen, daß mit zunehmendem K_L -Wert auch das Desorptionspotential zunimmt. Dazu muß allerdings angenommen werden, daß die für niedrige Phosphatkonzentrationen aus den Adsorptionsisothermen erhaltenen K_L -Werte größenordnungsmäßig in den höheren Konzentrationsbereich der Desorptionsuntersuchungen extrapoliert werden können.

Die prozentualen Desorptionen des P(AS-MS) nehmen für die drei Phosphatverbindungen über einen großen Bereich mit der Phosphat-Equivalentkonzentration zu. Zur Desorption des P(AS-MS) sind stöchiometrische Konzentrationsüberschüsse an Phosphat notwendig, da das Polymer über eine Vielzahl von Bindungsstellen an der Kantenoberfläche adsorbiert ist und erst die Ablösung aller Segmente von der Oberfläche zu einer Desorption führt. Während jedoch im Fall von Ortho- und Diphosphat eine maximale prozentuale Desorption um 70% bzw. um 50% erreicht wird, ist bei Triphosphat ein solches Plateau der Desorption nicht zu beobachten.

Die Verdrängung des P(AS-MS) durch das Triphosphat (s. Abb. 5.21) läßt sich formal durch ein Austauschgleichgewicht formulieren. Eine Beschreibung dieses Gleichgewichtes ist unter den folgenden Voraussetzungen möglich:

1. Vollständige Identität der Adsorptionsstellen von P(AS-MS) und Triphosphat.
2. Vollständige Belegung der Adsorptionsstellen durch P(AS-MS) und/oder Triphosphat.
3. Konformation des nicht desorbierten P(AS-MS) bleibt auch bei der Adsorption des Triphosphates erhalten, da die starken ionischen Wechselwirkungen zwischen positiven Oberflächengruppen und negativen Carboxylatgruppen Relaxationsprozesse herabsetzen bzw. verhindern³⁸.
4. Reversibilität der P(AS-MS)-Adsorption, so daß $K_{\text{des. (P(AS-MS))}} = 1/K_L(\text{P(AS-MS)})$

Unter diesen Bedingungen besteht die Möglichkeit das Gleichgewicht formal als Verhältnis der beiden Langmuir-Isothermengleichungen von P(AS-MS) und Triphosphat zu formulieren (Gleichung 5.6). Die genaue Ableitung ist in Anhang 8.1 dokumentiert.

$$K_{\text{ex.}} = \frac{K_{\text{L(Triphos.)}}}{K_{\text{L(P(AS-MS))}}} = K_{\text{L(Triphos.)}} \cdot K_{\text{des.(P(AS-MS))}} \quad (5.6)$$

- $K_{\text{ex.}}$: Gleichgewichtskonstante des Austauschgleichgewichtes
 $K_{\text{L(Triphos.)}}, K_{\text{L(P(AS-MS))}}$: Adsorptionsgleichgewichtskonstanten aus den Langmuir-Isothermengleichungen von Triphosphat und P(AS-MS)
 $K_{\text{des. (P(AS-MS))}}$: Desorptionsgleichgewichtskonstante für P(AS-MS)

Das Austauschgleichgewicht hängt dabei nur von den freien Konzentrationen an Triphosphat und P(AS-MS) und vom Bedeckungsgrad von P(AS-MS) $\theta_{\text{P(AS-MS)}}$ ab (Gleichung 5.7).

$$K_{\text{ex.}} = \frac{[\text{P(AS-MS)}]}{[\text{Triphosphat}]} \cdot \left(\frac{1 - \theta_{\text{P(AS-MS)}}}{\theta_{\text{P(AS-MS)}}} \right)^2 \quad (5.7)$$

- $[\text{P(AS-MS)}], [\text{Triphosphat}]$: P(AS-MS)- bzw. Triphosphat-Konzentration in der Lösung
 $\theta_{\text{P(AS-MS)}}$: Bedeckungsgrad des Kaolinites mit P(AS-MS)

Ausgehend von einer P(AS-MS)-Adsorptmenge im Plateaubereich der Adsorptionsisotherme stellen sich nach Zugabe verschiedener Konzentrationen an $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ unterschiedliche Austauschgleichgewichte mit unterschiedlichen prozentualen Bedeckungsgradanteilen für P(AS-MS) und Triphosphat ein. Mit Hilfe der aus Beziehungen 5.6 und 5.7 erhaltenen Gleichgewichtskonstanten für die Austauschgleichgewichte $K_{\text{ex.}}$ können dann unter Verwendung der Adsorptionsgleichgewichtskonstante $K_{\text{L(Triphos.)}}$ des Triphosphates (s. Tabelle 5.8) die jeweiligen Desorptionsgleichgewichtskonstanten $K_{\text{des.(P(AS-MS))}}$ des P(AS-MS) (s. Anhang 8.1) für verschiedene Austauschgleichgewichtszustände bzw. Bedeckungsgrade für P(AS-MS) oder Triphosphat ermittelt werden. Die Ergebnisse dieser Berechnungen enthält die Abbildung 5.22. Darin ist der Logarithmus der Desorptionsgleichgewichtskonstanten für P(AS-MS) als Funktion des Bedeckungsgrades der Oberfläche mit P(AS-MS) bzw. mit Triphosphat dargestellt.

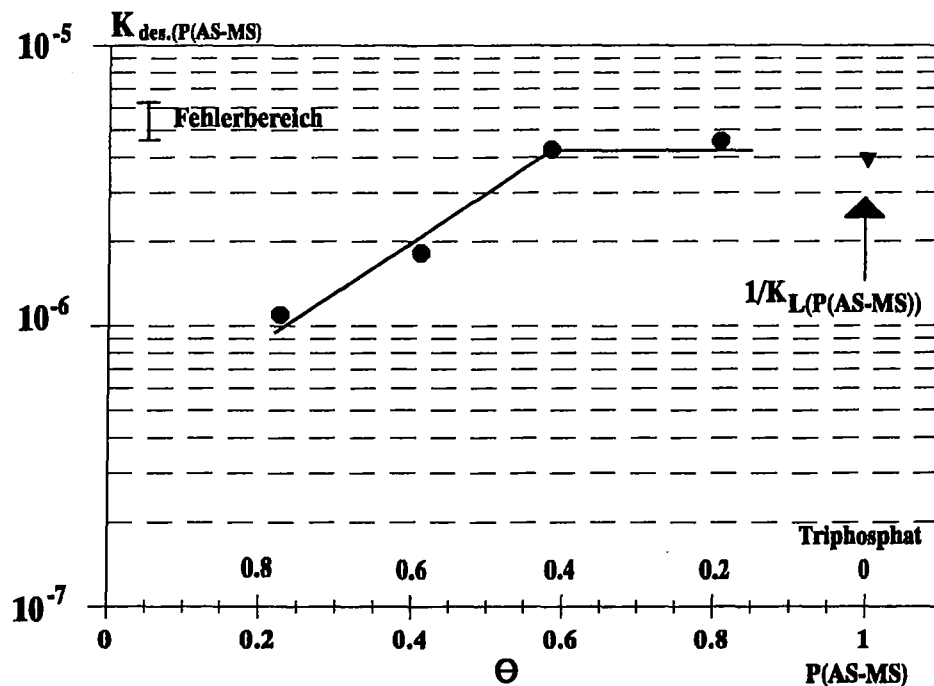


Abb. 5.22: Desorptionsgleichgewichtskonstante $K_{des.}(P(AS-MS))$ als Funktion des Oberflächenbedeckungsgrades von P(AS-MS) bzw. Triphosphat.

Bei hohen P(AS-MS)-Bedeckungsgraden, d.h. $\theta_{P(AS-MS)} > 0,6$ bzw. $\theta_{Triphos.} < 0,4$, ist $K_{des.}(P(AS-MS))$ für P(AS-MS) vergleichbar mit dem Reziprokwert von $K_L(P(AS-MS))$ für P(AS-MS) (s. Tabelle 5.8; Abb. 5.19), der direkt durch Anwendung der Langmuir-Beziehung auf die P(AS-MS)-Adsorptionsisotherme erhaltenen wird. Unter diesen Bedingungen ist die Gleichsetzung $K_{des.}(P(AS-MS)) = 1/K_L(P(AS-MS))$ erfüllt. Die Desorption ist in diesem Fall vollständig und nicht gehemmt.

Für P(AS-MS)-Bedeckungsgrade $\theta_{P(AS-MS)} < 0,6$ nimmt $K_{des.}(P(AS-MS))$ mit abnehmendem θ ebenfalls ab. D.h. die Fähigkeit des Triphosphates zur Verdrängung des P(AS-MS) wird mit abnehmendem Copolymer-Bedeckungsgrad geringer. Dies entspricht einer stärkeren Bindung des P(AS-MS) am Kaolinit mit abnehmenden Belegungen. Die Variation der Desorptionsgleichgewichtskonstanten $K_{des.}(P(AS-MS))$ mit der Bedeckung läßt sich auf die elektrische und chemische Heterogenität der Oberfläche zurückführen. Dabei ist anzunehmen, daß bei niedrigen Triphosphatkonzentrationen zuerst die P(AS-MS)-Polymere von den energetisch weniger aktiven Bindungsstellen verdrängt werden ($K_{des.}(P(AS-MS)) \approx 10^{-5,4}$), während große Triphosphatkonzentrationen notwendig sind, um auch das fester gebundene P(AS-MS) von den hoch energetischen Adsorptionsstellen zu desorbieren ($K_{des.}(P(AS-MS)) \approx 10^{-6}$). In diesem Sinne läßt sich auch die begrenzte prozentuale Desorption für Ortho- und Diphosphat deuten. Beide Phosphatverbindungen besitzen demnach innerhalb des unter-

suchten Konzentrationsbereiches nicht das Potential, einen besonders fest adsorbierten P(AS-MS)-Anteil an energetisch aktiven Adsorptionsplätzen zu desorbieren.

Der Einfluß der Polymer-Bedeckung des Kaolinites auf die Desorption bei $\text{pH} \approx 4,5$ ist in der folgenden Abbildung 5.23 dargestellt.

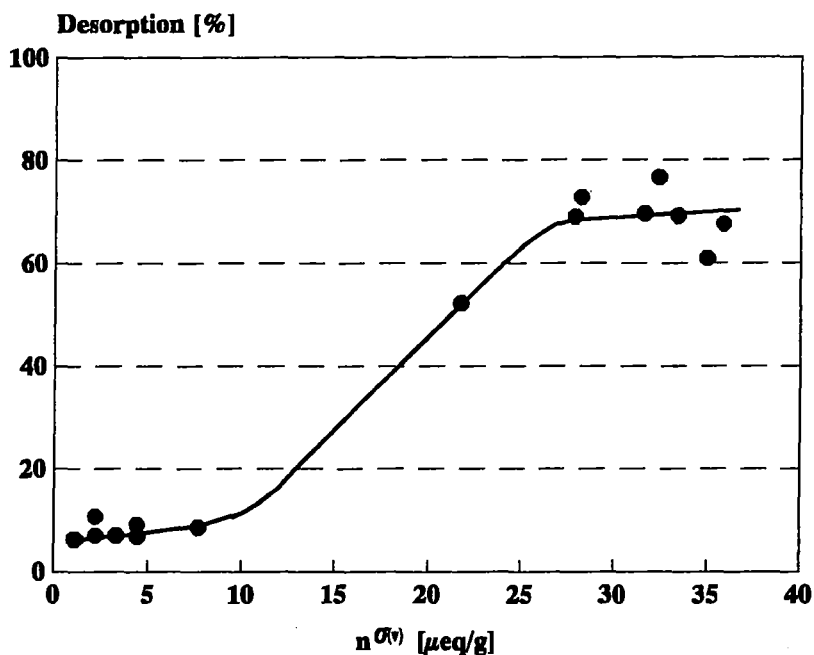


Abb. 5.23: Prozentuale P(AS-MS)-Desorption von Kaolinit durch $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ als Funktion der zuvor adsorbierten P(AS-MS)-Menge bei $\text{pH} \approx 4,5$.
($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$: 150 meq/l)

Die prozentuale Desorption zeigt eine signifikante Abhängigkeit von der Copolymer-Adsorptmenge. Für niedrige adsorbierte P(AS-MS)-Mengen von $n^{\sigma(v)} < 8 \mu\text{eq/g}$ bzw. 0,7 mg/g werden vernachlässigbare Desorptionen erhalten, d.h. die prozentuale Desorption geht gegen Null. Diese kaum desorbierbare P(AS-MS)-Adsorptmenge entspricht ungefähr einer Bedeckung der Kantenoberfläche mit einer "Monoschicht", so daß die Anzahl der Aluminolgruppen der Zahl der Carboxylatgruppen im Adsorpt entspricht (s. Kapitel 5.2.2.1). Das P(AS-MS)-Makromolekül liegt daher in diesem Anfangsbereich in einer flachen und vollkommen gestreckten Konformation mit einer hohen Anzahl von Kontaktpunkten pro adsorbierte Polyelektrolytkette vor, woraus die schlechte Desorbierbarkeit folgt. Es ist daher anzunehmen, daß wesentlich höhere Triphosphatkonzentrationen notwendig sind, um auch bei geringen Vorbelegungen die Desorption zu erhöhen.

Mit zunehmender Adsorptmenge nimmt die prozentuale Desorption zu, bis schließlich ein konstanter Wert von 70% für die Desorption erreicht wird. Die mit der Adsorptmenge im

Plateaubereich im Gleichgewicht stehende P(AS-MS)-Konzentration in der Lösung beeinflusst demnach nicht die Verdrängung, sondern einzig allein die P(AS-MS)-Adsorptmenge scheint hier von Bedeutung zu sein. Bei dieser Vorbelegung im Sättigungsbereich beträgt der Anteil an Zügen nur 0,25-0,3, so daß nur jede 3. bis 4. Carboxylatgruppe an der Oberfläche gebunden ist. Die hohe Desorption läßt sich daher als eine Folge der im Vergleich zu niedrigeren Belegungen geringeren Anzahl von "aktiven" Haftstellen pro Makromolekül interpretieren. Zusammen mit den anderen Desorptionsuntersuchungen (s. Abb. 5.21 und 5.22) läßt sich folgern, daß mehrere Faktoren für das Ausmaß der Desorption des P(AS-MS) entscheidend sind. Es lassen sich im wesentlichen die drei folgenden Hypothesen diskutieren:

1. Heterogene Oberfläche

Aufgrund der heterogenen Oberfläche sind die P(AS-MS)-Makromoleküle unterschiedlich fest adsorbiert, so unter anderem auch an energetisch besonders aktiven Oberflächenplätzen. Eine Desorption dieser an höher energetischen Bindungsstellen adsorbierten Makromoleküle ist nicht möglich bzw. stark erschwert. (Bsp.: s. Abb. 5.21 und 5.24).

2. Heterogene Adsorbatstruktur und homogene Molmasse

Die Konformation des adsorbierten Copolymers ändert sich im Verlauf der Adsorptionsisotherme bzw. mit der Gleichgewichtskonzentration (s. Kapitel 3.4). Im Anfangsbereich der Adsorptionsisotherme bei geringen Adsorptmengen liegt das P(AS-MS) in einer flachen, gestreckten Konformation mit vielen adsorbierten Segmenten pro Makromolekül vor (geringe Desorption). Mit steigender Polymerkonzentration nimmt dann der Anteil der adsorbierten Segmente an der Gesamtsegmentzahl ab, während parallel der Anteil der Schlaufen und Schwänze zunimmt (erhöhte Desorption) (Bsp.: s. Abb. 5.23).

3. Heterogene Molmasse und homogene Adsorbatstruktur

Bei gleicher Adsorbatstruktur ist anzunehmen, daß kürzerkettige adsorbierte Polymere aufgrund ihrer geringeren Anzahl von Bindungsstellen pro Makromolekül leichter desorbiert werden, als längerkettige adsorbierte Polymere. Zu Desorptionsbeginn wird daher die Verdrängung verhältnismäßig kleiner Polymere mit weniger adsorbierten Segmenten von der Oberfläche erwartet, bevor bei höheren Triphosphatkonzentrationen auch größere Molmassen desorbiert werden.

Eine Kombination dieser Erklärungsansätze ist ebenfalls möglich.

P(AS-MS)-Desorption bei pH = 6,5-7,0

In Untersuchungen zum Einfluß verschiedener Phosphatverbindungen unterschiedlicher Konzentration auf eine P(AS-MS)-Adsorptmenge im Sättigungsbereich der Adsorptions-

isotherme im pH-Bereich 6,5-7,0 werden tendenziell ähnliche Ergebnisse wie bei $\text{pH} \approx 4,5$ erhalten (Abb. 5.24).

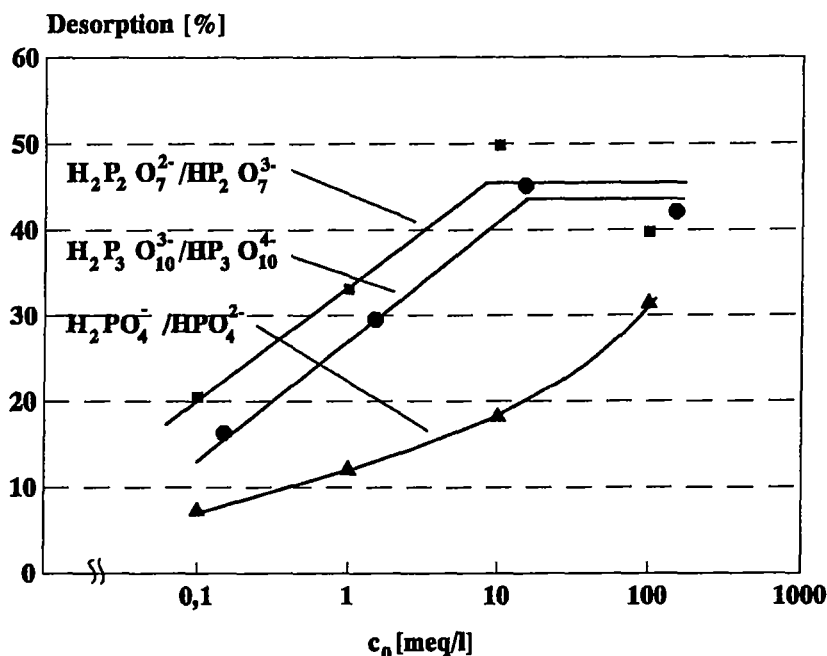


Abb. 5.24: Prozentuale P(AS-MS)-Desorption von Kaolinit durch verschiedene Phosphatverbindungen bei pH 6,5-7,0.
(P(AS-MS)-Adsorptmenge: Sättigungsbereich der Adsorptionsisotherme)

Die maximalen prozentualen Desorptionen liegen allerdings für alle Phosphatverbindungen im neutralen pH-Bereich niedriger, als im schwach sauren Milieu um pH 4,5 (s. Abb. 5.21). Während im neutralen Milieu für eine Triphosphatkonzentration von 150 meq/l eine Desorption von ca. 46% beobachtet wird, beträgt die Desorption im schwach sauren Milieu um pH 4,5 ca. 70%. Ähnlich wie bei $\text{pH} \approx 4,5$ nimmt auch im neutralen pH-Bereich die prozentuale Desorption mit der Phosphatkonzentration zu. Für Di- und Triphosphat werden allerdings Plateaus erreicht.

Die unterschiedlichen prozentualen Desorptionen für gleiche Phosphatkonzentrationen zwischen $\text{pH} \approx 4,5$ und $\text{pH} = 6,5-7,0$ lassen sich auf die pH-abhängigen Ladungszustände von P(AS-MS) und Phosphat einerseits, und von Kaolinit andererseits zurückführen. Zudem ist die Konformation des adsorbierten P(AS-MS) von Bedeutung. Aufgrund größerer intramolekularer Repulsionskräfte des bei $\text{pH} \approx 7,0$ zu ca. 50% dissoziiert vorliegenden P(AS-MS) adsorbiert das Makromolekül auf der annähernd neutralen Kantenoberfläche ($\text{ZPNPC} = 7,5$; s. Abschnitt 5.1.2) in einer flachen, gestreckten Konformation an der Oberfläche¹³⁹. Die damit verbundene vergleichsweise größere Anzahl von Kontaktstellen an der Oberfläche gegenüber $\text{pH} \approx 4,5$ dürfte ebenfalls für die geringere Desorption verantwortlich sein. Ein

weiterer Grund für die erniedrigte prozentuale Desorption liegt in der erhöhten Ladung des im neutralen pH-Bereich insbesondere vorliegenden HPO_4^{2-} gegenüber dem bei $\text{pH} \approx 4,5$ vor allem gebildeten H_2PO_4^- . Daraus resultieren stärkere elektrostatische Repulsionswechselwirkungen mit der negativen Gesamtoberflächenladung bzw. mit den an den Kanten adsorbierten P(AS-MS)-Makromolekülen mit ihren nicht vollständig neutralisierten Segmenten, was eine Annäherung der Phosphate und damit eine Desorption des Copolymers durch die Phosphate erschwert.

Deutlicher als in Abb. 5.21 für $\text{pH} 4,5$ läßt sich in Abb. 5.24 für das $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ und das $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ bei $\text{pH} = 6,5-7,0$ mit dem Erreichen einer prozentualen Desorption zwischen 40% und 50% eine gewisse Unabhängigkeit der Desorption von der Phosphatkonzentration erkennen. Dies zeigt analog zu den unter Abbildung 5.21 diskutierten Ergebnissen, daß ein Teil des Copolymers besonders fest an energetisch aktiven Adsorptionsstellen gebunden ist, und selbst bei der eingesetzten hohen Konzentration von 150 meq/l Triphosphat nicht vollständig desorbiert wird.

Die Abbildung 5.25 zeigt in Analogie zu Abbildung 5.23 für den neutralen pH-Bereich die prozentuale Desorption von unterschiedlich adsorbierten P(AS-MS)-Mengen durch eine konstante $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ -Konzentration von 150 meq/l.

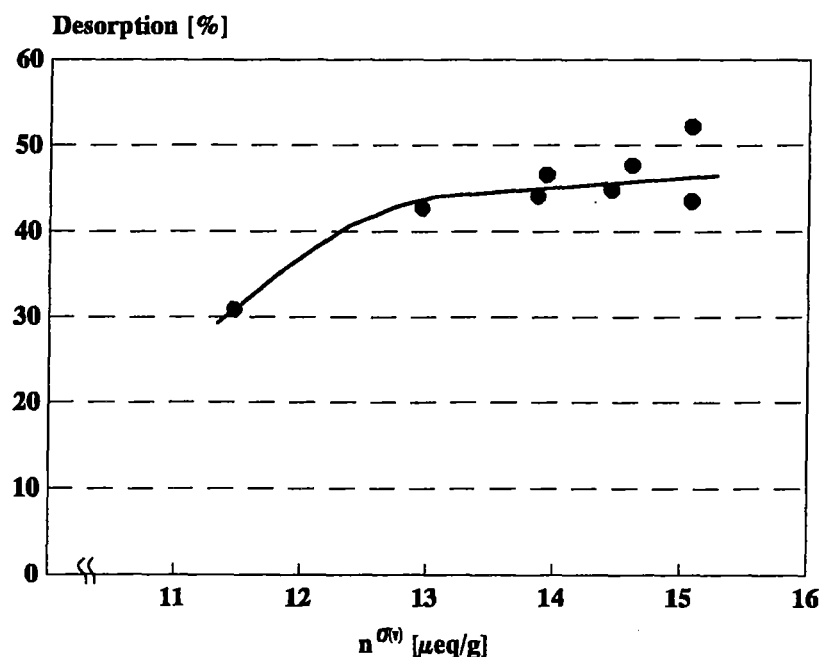


Abb. 5.25: Prozentuale Desorption von P(AS-MS) durch $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ als Funktion der zuvor adsorbierten P(AS-MS)-Menge an Na-Kaolinit im pH-Bereich 6,5-7,0 ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$: 150 meq/l)

Die maximale, prozentuale Desorption ist bei pH 6,5-7,0 mit $46\% \pm 7\%$ signifikant niedriger als bei pH $\approx 4,5$ mit $70\% \pm 8\%$. Ein Vergleich der nach der Desorption am Kaolinit verbleibenden absoluten P(AS-MS)-Adsorptionsmengen zeigt für beide pH-Bereiche jedoch, daß mit $7,8 \mu\text{eq/g}$ - $11,2 \mu\text{eq/g}$ bzw. $0,7$ - $1,0 \text{ mg/g}$ eine vergleichbar große P(AS-MS)-Menge am Kaolinit fixiert bleibt und damit besonders fest gebunden ist.

Für die Adsorption von Phosphaten, Humin- und Fulvonsäuren^{62,140} sowie von Acetat¹⁴¹ an Gibbsit wird ein Ligandenaustauschmechanismus postuliert. Die in den Desorptionsuntersuchungen gezeigte Notwendigkeit zur Desorption des P(AS-MS) einen großen stöchiometrischen Überschuß an chemisorbierenden Triphosphat einzusetzen, deutet auf eine festere Bindung von mehr chemischer Natur zwischen der Carboxylgruppe und der Aluminolgruppe hin. Die Ergebnisse sind vereinbar mit der Bildung eines Oberflächenkomplexes nach dem Ligandenaustauschmechanismus (s. Abb. 5.18b) bei der P(AS-MS)-Adsorption. Desgleichen weist auch die Fähigkeit des P(AS-MS) chemisorbiertes Orthophosphat von der Oberfläche zu verdrängen auf die mögliche Beteiligung eines solchen Mechanismus bei der Adsorption hin. Dieser Ligandenaustauschmechanismus wird neben der elektrostatischen Wechselwirkung einen Beitrag zur Adsorption leisten bzw. letztere überlagern.

5.3.2.4 Bedeutung der Ergebnisse unter umweltrelevanten Gesichtspunkten

Die Untersuchungen haben gezeigt, daß die Mobilität des P(AS-MS) durch kompetitive, anionische Bodenelektrolyte beeinflusst werden kann. Dabei kann durch Vorbelegung des Schichtsilikates mit Anionen das Adsorptionsverhalten des P(AS-MS) am Schichtsilikat verändert oder adsorbiertes P(AS-MS) durch konkurrierende Anionen von der Schichtsilikatoberfläche desorbiert werden. Von Bedeutung sind hierbei Anionen mit einer höheren Affinität zu den Oberflächengruppen als die der Carboxylgruppe zu den gleichen Adsorptionsstellen. Zu dieser Gruppe von anionischen Bodenelektrolyten gehören insbesondere Anionen, die Oberflächenkomplexe mit Oberflächengruppen nach dem Ligandenaustauschmechanismus bilden wie Phosphate, Fluoride und organische Säuren. Die Bedeutung der bisher vorgestellten Ergebnisse zur Adsorption und Desorption von P(AS-MS) am Tonmineral Kaolinit hinsichtlich seiner Mobilität im Boden soll in diesem Abschnitt zusammengefaßt werden:

- Phosphate adsorbieren am Kaolinit unter Bildung einer chemischen Bindung zum oberflächenständigen Al und besitzen daher prinzipiell die Fähigkeit das P(AS-MS) von der Oberfläche zu verdrängen. Allerdings sind dazu sehr hohe Überschüsse an Phosphat erforderlich, da das Polymer über eine Vielzahl direkt adsorbierter Segmente pro Polymer an der Oberfläche gebunden ist. Die zu einer signifikanten P(AS-MS)-Desorption erforderlichen Konzentrationen an Phosphat kommen jedoch in der Bodenlösung nicht vor
- Die in der Bodenlösung zu erwartenden P(AS-MS)-Konzentrationen sind unter den Gesichtspunkten, daß die im Abwasser gefundenen Konzentrationen bei 2-3 mg/l ² liegen und daß das Polymer zu $\geq 90\%$ im Klärschlamm verbleibt bzw. die nicht geklärten Abwasser weiteren Verdünnungsschritten unterliegen (in Gewässern: 0,05 mg/l) geschätzt ⁷, gering. Es kann daher von niedrigen Bedeckungen von Mineraloberflächen, in den das Makromolekül flach adsorbiert und dementsprechend eine große Anzahl von Haftstellen an der Oberfläche besitzt, im Boden ausgegangen werden. Es wird daher nur eine geringe P(AS-MS)-Desorption von der Mineraloberfläche in diesem Adsorptmengenbereich erwartet.
- Außer den Tonmineralien sind für die Mobilität des P(AS-MS) Oxide bzw. Hydroxide der Metalle Fe, Al, Mn, Ti usw. mit ihren zum Teil positiven Oberflächen sowie Huminstoffe im Oberboden (A-Horizont) von Bedeutung.
- Bei der Betrachtung der Immobilisierung des P(AS-MS) durch Adsorption an Mineralien muß zudem die teilweise Bedeckung der Oberfläche mit organischen und anorganischen "Filmen" (Huminstoffe und Oxide) berücksichtigt werden, wodurch die Oberflächeneigenschaften modifiziert werden.

Unter Berücksichtigung dieser umweltrelevanten Bodenbedingungen ist eine weitgehende Immobilisierung des P(AS-MS) durch Adsorption an Mineraloberflächen und durch Präzipitation mit Ca^{2+} -Kationen (s. Abschnitt 5.2.2.3) und Al^{3+} -Kationen zu erwarten. Eine Desorption des P(AS-MS) von Schichtsilikaten ist unter natürlichen Bedingungen vernachlässigbar bzw. nicht favorisiert. Die Fraktion der Tonmineralien kann in diesem Sinne als eine natürliche Barriere für den Transport von P(AS-MS)-Spuren durch das Bodenkompartment betrachtet werden.

5.4 Einfluß des Copolymers und anderer Adsorptive auf den Auflösungsprozess von Na-Kaolinit

Die Untersuchung zur Wechselwirkung zwischen dem P(AS-MS) und Kaolinit sind nicht nur unter dem Gesichtspunkt der Ad- und Desorptionsprozesse des Polyelektrolyten wichtig, sondern auch im Hinblick auf die Stabilität des beteiligten Kaolinit. So beeinflusst die P(AS-MS)-Adsorption die Oberflächeneigenschaften und damit die Wechselwirkungen zwischen den Kaolinitpartikeln und unter Umständen auch den Auflösungsprozess des Kaolinites. Letzteres ist aus Untersuchungen zur Wechselwirkung von Phosphaten, Huminstoffen sowie Oligocarbonsäuren mit Oxiden und Schichtsilikaten bekannt^{79,80,142,143}. Zur Überprüfung der Frage, ob das P(AS-MS) ebenfalls Kaolinitkomponenten (insbesondere Al) mobilisieren kann, dienten mehrere deskriptive Parameter wie die Zusammensetzung der Lösungsphase bezüglich der totalen Konzentrationen der Kaolinitbestandteile Al und Si, die Adsorptivkonzentrationen und die pH-Werte. Die Untersuchungen umfassen den gleichgewichtsfernen Zustand.

5.4.1 Gleichgewichtsuntersuchungen zur Kaolinitauflösung in Ab- und Anwesenheit des Copolymers

Die Kaolinitauflösung wird maßgeblich durch den pH-Wert der Lösung bestimmt. Daher sind in der folgenden Abbildung 5.26 für eine konstante Equilibrierzeit von 65 Stunden die totalen Si- und Al-Konzentrationen in der wässrigen Phase als Funktion des pH-Wertes im pH-Bereich pH = 3,0-7,5 und für 0,01 mol/l NaCl dargestellt.

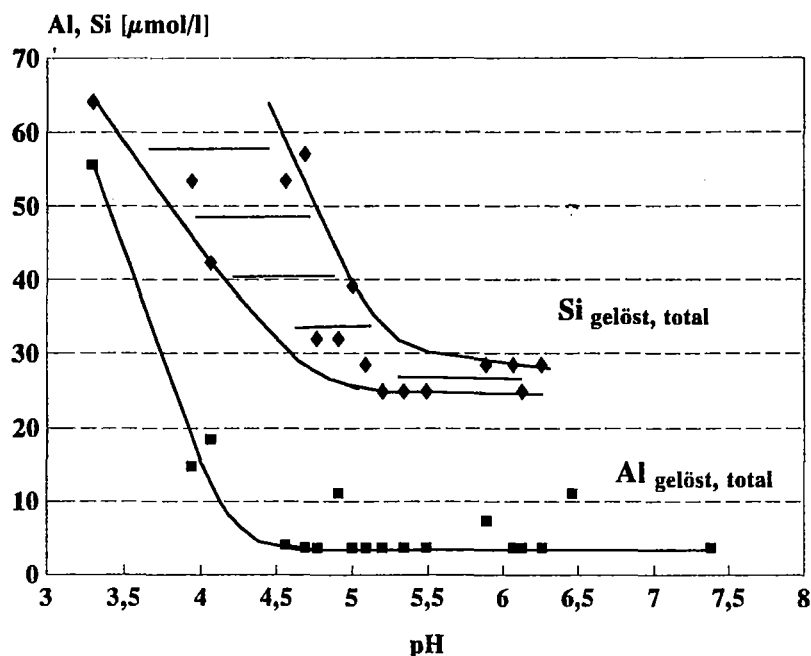


Abb. 5.26: Gelöste, totale Si- und Al-Konzentrationen in einer Kaolinitdispersion als Funktion des pH-Wertes nach einer Equilibrierzeit von 65 Stunden. (0,01 mol/l NaCl, Kaolinitkonzentration: 10 g/l)

Sowohl die Si-, als auch die Al-Werte nehmen mit zunehmendem pH-Wert ab. Die Abnahme der Si-Konzentrationen von pH 3 nach pH 5 ist allerdings geringer, als die entsprechende Abnahme der Al-Werte. Die sehr geringen Al-Konzentrationen im pH-Bereich 4,5-6,5 liegen zudem an der Nachweisgrenze des Analysenverfahrens und stellen daher Maximalwerte dar, so daß die eigentlichen Werte niedriger sein können. Die Si-Werte liegen mit Ausnahme von $\text{pH} \approx 3$ immer signifikant über den Al-Werten.

Ähnliche charakteristische pH-Abhängigkeiten der Freisetzung von Si und Al sind aus der Literatur bekannt ^{67,144}. Da die Kaolinitauflösung bzw. die Freisetzung der Kaolinitbestandteile in die wässrige Phase eine Folge der Protonierung der oberflächenständigen OH-Gruppen ist (s. Kapitel 3.5) und Si als "konservativer Marker" für die Kaolinitauflösung fungiert, läßt sich aus der Abnahme der Si-Konzentrationen mit zunehmendem pH-Wert auf eine abnehmende Auflösung des Kaolinites schließen (s. Kapitel 3.5). Nur bei einem pH-Wert um 3, bei dem das Al als Al^{3+} vorliegt, entsprechen die Al- und Si-Konzentrationen in der Lösung annähernd dem stöchiometrischen Verhältnis in der festen Kaolinitphase von 1 (kongruente Auflösung). Der Grund dafür liegt in der freigesetzten Al^{3+} -Menge, welche den Verlust an gelöstem Al^{3+} durch die Readsorption an den permanent negativ geladenen Oberflächenplätzen der Siloxanfläche (s. Abschnitt 3.5) signifikant übersteigt. Die im Vergleich zu den Si-Konzentrationen deutlich geringeren Al-Werte mit zunehmendem pH sind dann die Folge zunehmender Readsorptions- und Präzipitationsprozesse von bei der Auflösung gebildeten, kationischen oder schwerlöslichen Al-Verbindungen und führen im pH-Bereich 3,0-6,5 zu einer nicht-stöchiometrischen Freisetzung der Kaolinitbestandteile in die Lösungsphase (inkongruente Auflösung).

Der Einfluß verschiedener P(AS-MS)-Konzentrationen auf die mobilisierten Si- und Al-Mengen für eine konstante Equilibrierzeit von 65 Stunden bei pH 3,9-4,3 ist in der folgenden Abbildung 5.27 dargestellt. Die Untersuchungsbedingungen entsprechen denen der Adsorptionsmessungen (s. Kapitel 4.2.3). Beim P(AS-MS) handelt es sich um die beiden Molmassen M_w 9600 g/mol und 219000 g/mol. Zum Vergleich zeigt die Abbildung ebenfalls die Adsorptionsisotherme für P(AS-MS) M_w 219000 g/mol.

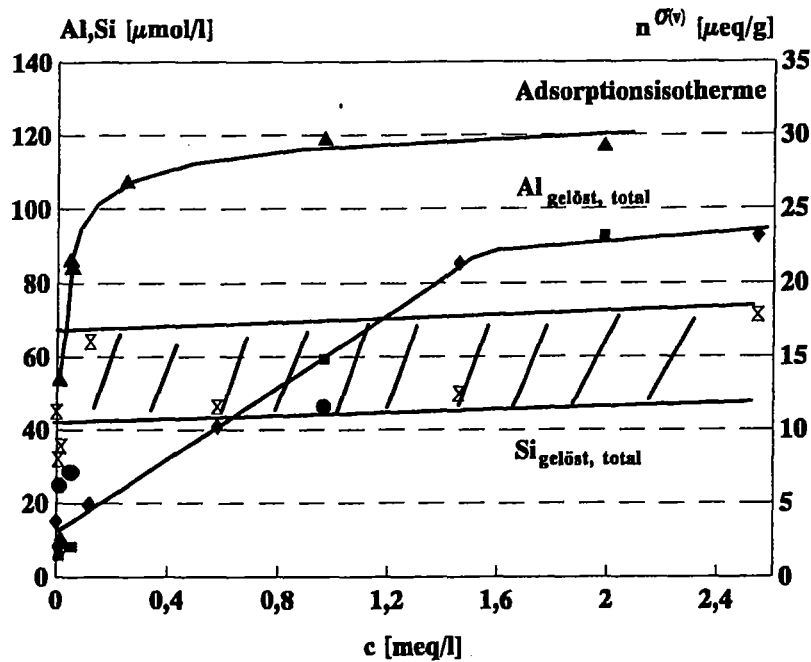


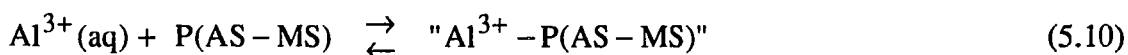
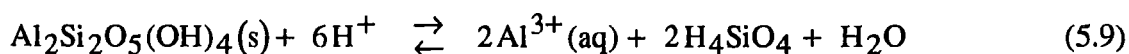
Abb. 5.27: Totale Si- und Al-Konzentrationen in der wässrigen Kaolinitdispersion und Adsorptionsisotherme von P(AS-MS) M_w 219000 g/mol als Funktion der P(AS-MS)-Gleichgewichtskonzentration.

($t = 65$ Stunden, pH 3,9-4,3; $Si_{gelöst, total}$: [x] M_w 9600 g/mol, [•] M_w 219000 g/mol; $Al_{gelöst, total}$: [♦] M_w 9600 g/mol, [■] M_w 219000 g/mol; 0,01 mol/l NaCl).

Im Fall des Si entsprechen die Konzentrationen in Anwesenheit des P(AS-MS), unter Berücksichtigung des Fehlerbereiches von $\pm 10\%$, den Werten in der reinen wässrigen Lösung (s. Abb. 5.26). Zudem zeigt der Verlauf der Si-Konzentrationen einen konstanten und von der P(AS-MS)-Gleichgewichtskonzentration unabhängigen Wert (gestrichelte Fläche). Eine Korrelation der freigesetzten Si-Mengen mit der adsorbierten Polyelektrolytmenge ist ebenfalls nicht gegeben, wie der Vergleich mit der Adsorptionsisotherme des P(AS-MS) zeigt. Die Ergebnisse zum "konservativen Marker" Si deuten damit nicht auf eine Beeinflussung der Kaolinitauflösung durch das P(AS-MS) hin. Genauere und eindeutige Aussagen ermöglichen jedoch nur die Untersuchungen der Auflösungskinetik (s. Kapitel 5.4.3).

In Gegenwart des P(AS-MS) wird ein annähernd linearer Anstieg der Al-Konzentration in der Lösung mit der Gleichgewichtskonzentration des P(AS-MS) bis zum Erreichen eines Plateauwertes um 93 $\mu\text{mol Al/l}$ beobachtet. Aus der Abbildung geht außerdem hervor, daß der Einfluß von P(AS-MS) auf die Gleichgewichtskonzentrationen der beiden Elemente Si und Al von der Molmasse unabhängig ist. Entscheidend sind demnach die Ladungseigenschaften und die davon beeinflussten Bindungseigenschaften des Polyelektrolyten.

Die Anwesenheit des P(AS-MS) führt demnach zu einer Erniedrigung der Aktivität des freien Al und damit zu einer Erhöhung der Al-Löslichkeit. Dabei wird das bei einem pH-Wert um 4,0 vorwiegend als gelöstes $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$ -Kation vorliegende Al durch das im Überschuß vorliegende, gering dissoziierte P(AS-MS) ($\alpha < 10\%$) unter Bildung einer löslichen " Al^{3+} -P(AS-MS)-Spezies", gemäß den beiden folgenden vereinfachten Gleichungen, gebunden:

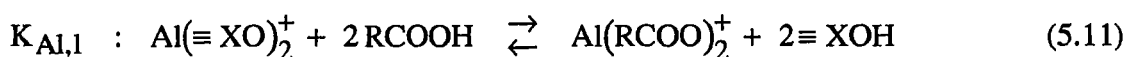


Ein Vergleich der freigesetzten Al-Mengen mit den entsprechenden P(AS-MS)-Konzentrationen in der Lösung zeigt, daß die beobachteten P(AS-MS)-Gleichgewichtskonzentrationen über den $\text{Al}^{3+}/\text{RCOOH}$ -Stöchiometrien von 1:2 oder 1:3 liegen. Dementsprechend ist das Plateau nicht die Folge einer Präzipitation, wie sie bei einer annähernd äquivalenten Al^{3+} - und Carboxylgruppenkonzentration oder bei einem Überschuß von Al^{3+} gegenüber den Carboxylgruppen beobachtet wird. Die maximale Al^{3+} -Konzentration von 93 $\mu\text{mol/l}$ entspricht jedoch der Menge an nicht-kristallinem und daher relativ leicht mobilisierbarem Aluminium (Al_{tot}) von ca. 94 μmol , mit dem die Siloxanoberfläche von 10 g Kaolinit zu Untersuchungsbeginn vorbelegt ist (s. Al-Extraktion mit Diphosphat, Kapitel 4.2.5).

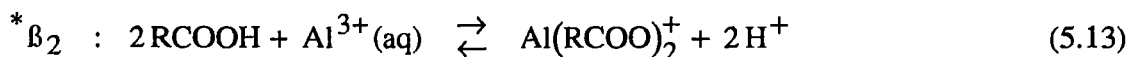
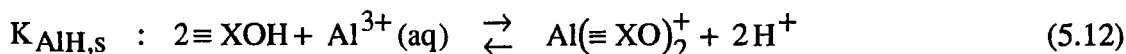
Die Gesamtmenge an mobilisierbarem Al sollte nach der 65 stündigen Gleichgewichtseinstellung allerdings höher liegen und nicht nur der Menge an vorbelegten und daher relativ leicht mobilisierbaren Al^{3+} von 94 $\mu\text{mol/10g}$ an der Siloxanfläche entsprechen, sondern auch die in 65 Stunden Auflösungszeit aus der Kanten- und Gibbsitoberfläche herausgelösten Al-Menge mit einbeziehen (s. Abschnitt 5.4.2). Es wird scheinbar nur das zum Zeitpunkt $t=0$ an der Siloxanfläche immobilisierte Aluminium in die Lösungsphase überführt wird, und nicht das während der Gleichgewichtseinstellung an den Kanten- bzw. der Gibbsitoberfläche herausgelöste Al. Dieser Umstand lässt zwei Interpretationen zu, die jedoch nur durch Messung der Auflösungskinetik (s. Kapitel 5.4.2) geklärt werden können.

- a) Die "effektiv irreversible" Adsorption des P(AS-MS) an den Kanten ver- oder behindert die Herauslösung von Al aus der Kantenoberfläche.
- b) Die Polyelektrolytadsorption beeinflusst nicht die Al-Herauslösung an den Kanten. Die Fraktion an nicht-adsorbierten Segmenten bindet allerdings das freigesetzte Al und verhindert somit die Abdiffusion in die wässrige Phase.

Aufgrund der Korrelation zwischen den Al^{3+} - und den P(AS-MS)-Gleichgewichtskonzentrationen (s. Abb. 5.27) läßt sich die Überführung des Al^{3+} -Kations in die Volumenphase als eine Konkurrenzreaktion zwischen der Siloxanoberfläche und dem P(AS-MS) um das Al^{3+} -Kation formulieren (Gleichung 5.11). Dazu wird angenommen, daß die immobilisierte, nicht-kristalline Al-Menge Al_{tot} von $94 \mu\text{mol Al}^{3+}/10\text{g Kaolinit}$ entweder an den negativ geladenen Oberflächenplätzen auf der Siloxanfläche $\equiv\text{XOH}$ adsorbiert ist, oder als Al^{3+} -P(AS-MS)-Komplex vorliegt. Präzipitationsprozesse sind nicht zu erwarten, da sich die P(AS-MS)-Gleichgewichtskonzentration im Vergleich zur gelösten Al-Menge im Überschuß befindet.



Die Ionenaustauschreaktion kann als eine Konkurrenzreaktion zwischen zwei um das Al^{3+} -Kation konkurrierende Gleichgewichtsreaktionen angesehen werden, deren Verhältnis zueinander die Gleichgewichtslage und damit die Gleichgewichtskonstante $K_{\text{Al},1}$ bestimmt. Bei diesen Prozessen handelt es sich um die mit der Gleichgewichtskonstante $K_{\text{AlH},s}$ beschreibbare Adsorption von $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$ an zwei Oberflächenplätzen $\equiv\text{XOH}$ ^{67,70} auf der Siloxanoberfläche (Gleichung 5.12) und um die durch die Gleichgewichtskonstante $^*\beta_2$ beschreibbare Bindungsreaktion zwischen $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$ und zwei protonierten Carboxylgruppen des P(AS-MS) (Gleichung 5.13) in der wässrigen Phase (Erläuterung s. Anhang 8.3).



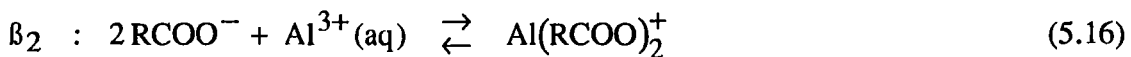
Mit Hilfe dieser Ionenaustauschreaktion läßt sich zudem indirekt die Bindungskonstante β_2 für die Bindung des $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$ durch zwei dissoziierte Carboxylgruppen des P(AS-MS) bestimmen und mit den Bindungskonstanten anderer Carbonsäuren mit Al^{3+} vergleichen. Aus einem solchen Vergleich können dann Rückschlüsse auf die Remobilisierungsfähigkeit verschiedener Carbonsäuren gegenüber Al^{3+} gezogen werden (s. Tab. 5.12). Im folgenden wird daher kurz

auf die Berechnung der Bindungskonstante β_2 eingegangen. Die genaue Kalkulation der Gleichgewichtskonstanten ist im Anhang 8.3 dokumentiert.

Bei bekanntem $K_{AlH,s}$ und berechnetem $K_{Al,l}$ lässt sich dann die Komplexbildungskonstante $^*\beta_2$ nach der folgenden Beziehung 5.14 berechnen.

$$^*\beta_2 = \frac{K_{AlH,s}}{K_{Al,l}} \quad (5.14)$$

Die Bindungsreaktion zwischen dem P(AS-MS) und dem Al^{3+} hängt insbesondere vom Dissoziationsgrad α und damit von der scheinbaren Dissoziationskonstanten K_a der schwachen Polysäure ab und setzt sich aus den beiden Teilschritten, der Deprotonierung und der Reaktion zwischen der dissoziierten Carboxylgruppe und Al^{3+} , zusammen (Gleichungen 5.15 und 5.16).



Die Gleichgewichtskonstante $^*\beta_2$ berechnet sich somit aus der scheinbaren Dissoziationskonstanten K_a und der Bindungskonstanten für die dissoziierten Carboxylgruppen β_2 nach der folgenden Gleichung 5.17.

$$\beta_2 = \frac{^*\beta_2}{K_a^2} \quad (5.17)$$

Aus den experimentellen Daten ergibt sich eine Verteilung von Werten für die Ionenaustausch-Gleichgewichtskonstante. Es kann aber für niedrige P(AS-MS)-Konzentrationen ein oberer Wert für die Ionenaustausch-Gleichgewichtskonstante $K_{Al,l}(a)$ und für hohe P(AS-MS)-Konzentrationen ein unterer Wert $K_{Al,l}(b)$ angegeben werden. Mit Hilfe dieser Konstanten können dann nach den Beziehungen 5.14 und 5.17 die Konstanten $^*\beta_2$ und β_2 berechnet werden. Die ermittelten Werte für $K_{Al,l}$, $^*\beta_2$ und β_2 für einen mittleren pH-Wert der experimentellen Daten in Abbildung 5.29 von 4,07 enthält die folgende Tabelle 5.10:

Tabelle 5.10: Berechnete Gleichgewichtskonstanten der Ionenaustauschreaktion bei pH = 4,07

	$K_{Al,1}$	$^*\beta_2$	K_a [mol/l]	β_2 [l ² /mol ²]
(a)	6,15±1,29	0,155±0,035	9,02 · 10 ⁻⁶	1,19 · 10 ⁹ ±2,5 · 10 ⁸
(b)	0,35±0,03	2,66±0,23	9,02 · 10 ⁻⁶	3,27 · 10 ¹⁰ ±2,8 · 10 ⁹

Die Ursache für die varrierenden Bindungskonstanten könnten in sich ändernden stöchiometrischen Komplexzusammensetzungen oder in Änderungen der P(AS-MS)-Konformation liegen. Zudem sind nicht alle Oberflächenplätze $\{\equiv XO^-\}$ bzw. Carboxylatgruppen $RCOO^-$ energetisch gleich, da z.B. das elektrostatische Feld um diese geladenen Bindungsstellen nicht homogen ist (s. Polyelektrolyteffekt). Es ist daher anzunehmen, daß damit auch die Al^{3+} -Ionen nicht überall gleich fest gebunden sind.

5.4.2 Kinetische Untersuchungen zur Kaolinitauflösung in Ab- und Anwesenheit des Copolymers und anderer Adsorptive

Die Kinetik des Kaolinitauflösungsprozesses in Anwesenheit eines Adsorptivs setzt sich additiv aus dem Beitrag der Protonen bzw. Hydroxidionen und dem Beitrag des Adsorptivs zusammen. Dementsprechend läßt sich der Einfluß des P(AS-MS) auf die Auflösungsgeschwindigkeit durch den Vergleich der Gesamtauflösungsraten in Ab- und Anwesenheit des P(AS-MS) bestimmen (s. Kapitel 3.5, Gleichung 3.28). Als Referenz ist daher die Untersuchung der Kinetik der reinen Kaolinitauflösung notwendig. Zudem läßt sich der fördernde, inhibierende oder indifferente Einfluß von P(AS-MS) auf den Kaolinitauflösungsprozess auch durch vergleichende Untersuchungen mit anderen Adsorptiven charakterisieren.

Di- und Polycarbonsäuren bei pH 4,2-5,1

Für den schwach sauren pH-Bereich von 4,2-5,1 ist in Abbildung 5.28 die Auflösungskinetik von Kaolinit in Ab- und Anwesenheit konstanter P(AS-MS)- und Dicarbonsäure-Konzentrationen anhand der Freisetzung von Si dargestellt.

Der Einsatz der Bernsteinsäure ($HOOCCH_2CH_2COOH$) und der Glutarsäure ($HOOCCH_2CH_2CH_2COOH$) bzw. einer Mischung aus beiden Dicarbonsäuren, in einem Molverhältnis das dem Verhältnis von Acryl- und Maleinsäure im P(AS-MS) entspricht, dient der Untersuchung des Einflusses der Anordnung der Carboxylgruppen entlang der Kette auf die Auflösung.

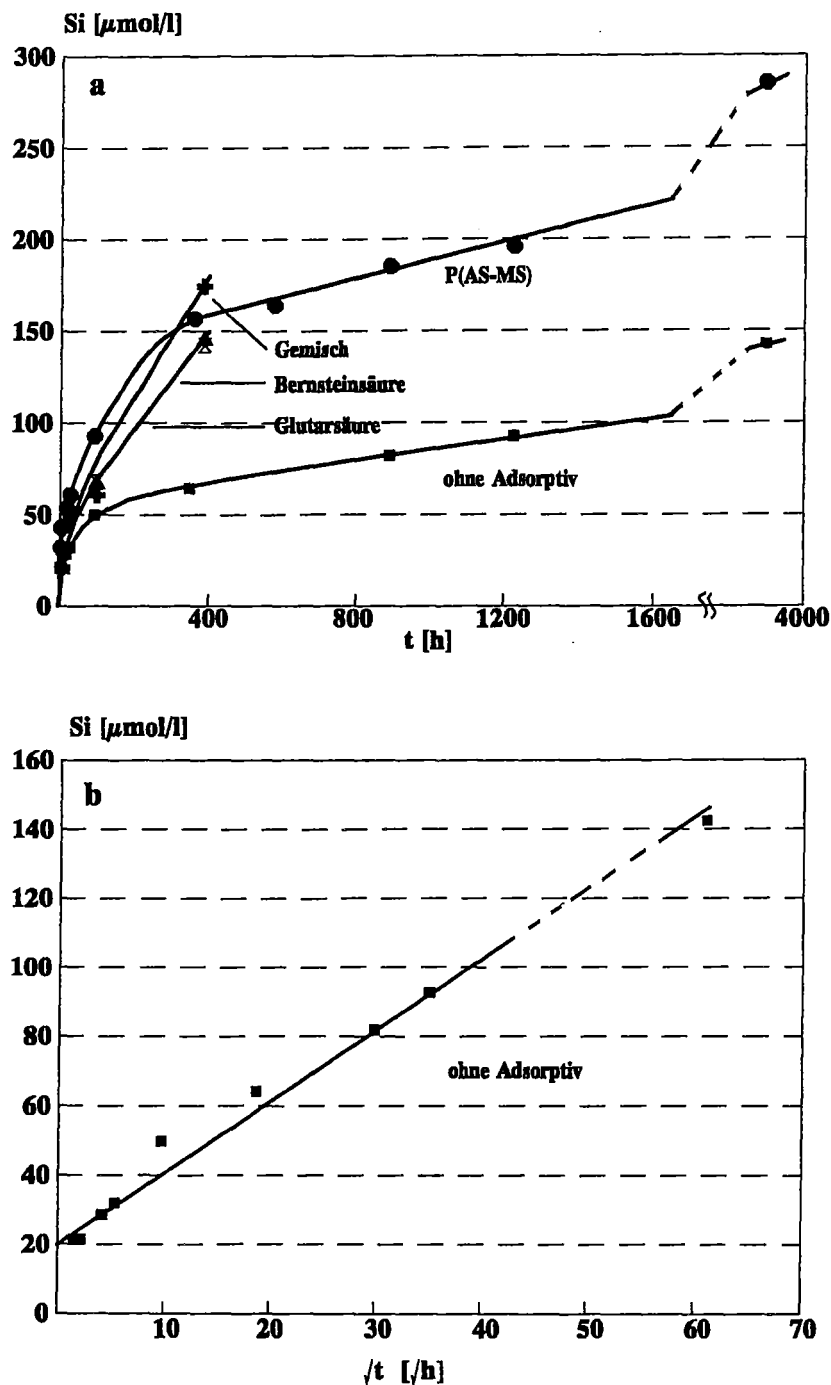


Abb. 5.28: Si-Konzentrationen in Kaolinitdispersionen für den pH-Bereich pH 4,2-5,1
 a) in Ab- und Anwesenheit von P(AS-MS) und Dicarbonsäuren als Funktion der Zeit t
 b) in Abwesenheit eines Adsorptivs als Funktion von $\sqrt{t}$
 (Adsorptivausgangskonzentrationen: 1120-1190 $\mu\text{eq/l}$, P(AS-MS)-Adsorptivmenge im Plateaubereich der Adsorptionsisotherme)

Die Dicarbonsäuren und das P(AS-MS) beeinflussen die Kaolinitauflösung und damit die Si-Freisetzung gleichermaßen, wie aus den näherungsweise übereinstimmenden Kurvenverläufen

der verschiedenen Adsorptive im Zeitintervall $t < 400$ Stunden zu entnehmen ist. Demnach sind die verschiedenen Anordnungen der Carboxylgruppen zueinander in den Di- und Polycarbonsäuren sowie der Polyelektrolytcharakter des P(AS-MS) von untergeordneter Bedeutung für den Einfluß auf die Auflösung. Die Anwesenheit der Carbonsäuren führt jedoch zu erhöhten Si-Konzentrationen im Vergleich zur Kaolinitauflösung ohne Adsorptiv.

Der kinetische Verlauf der Freisetzung des Markers Si zeigt in Ab- und in Anwesenheit von P(AS-MS) und den Dicarbonsäuren einen parabolischen Verlauf. Im allgemeinen deutet dies auf einen diffusions-kontrollierten Prozess hin, bei dem die Si-Konzentration eine lineare Funktion der Wurzel der Zeit ist (s. Abb. 5.28b und Kapitel 3.5). Dieser Verlauf wird in der Literatur als ein Artefakt angesehen, bei dem die höheren Auflösungsraten im Anfangsbereich der Kinetik eine Folge der Heterogenität der Oberfläche und der Partikelradien sind. Zu Untersuchungsbeginn bestimmen danach zuerst die kleineren Partikel oder Oberflächenzentren mit größerer Oberflächenenergie die Auflösungskinetik (s. Kapitel 3.5) ⁷⁸. Solche kinetischen Effekte werden in der Regel bei nicht mit Flußsäure HF vorbehandelten Kaolinitoberflächen beobachtet.

Diese parabolischen Kinetikkurven lassen sich jedoch auch in zwei Zeitperioden t_1 (< 100 Stunden) und t_2 (> 100 Stunden) mit unterschiedlichen Auflösungsraten einteilen. Dabei erfolgt in der ersten Zeitperiode t_1 eine schnelle Freisetzung von Si, während in der darauf folgenden, zweiten Periode t_2 eine langsamere Kinetik beobachtet wird. Die beiden Zeitperioden t_1 und t_2 lassen sich für das Kaolinit in Ab- und Anwesenheit von P(AS-MS) durch eine Regressionsanalyse linearisieren und aus ihrer Steigung können die Bruttoreaten für die Kaolinitauflösung $R_t(\text{Si})$ ermittelt werden (s. Kapitel 3.5). Einen Vergleich der Gesamtauflösungsraten für die beiden Zeitabschnitte in An- und Abwesenheit von P(AS-MS) für den schwach sauren pH-Bereich enthält die Tabelle 5.11.

Tabelle 5.11: Oberflächen-normierte Gesamtauflösungsraten $R_t(\text{Si})$ von Kaolinit für die Zeitperioden t_1 und t_2 in Ab- und Anwesenheit von P(AS-MS) für den pH-Bereich von 4,2-5,1

	Zeitperiode					
	t_1 (< 100 Stunden)			t_2 (> 100 Stunden)		
	Gesamtauf- lösungsrate $R_t(\text{Si})$ [10^{-9} mol/ m ² h]	Korrelations- koeffizient r^2	pH	Gesamtauf- lösungsrate $R_t(\text{Si})$ [10^{-9} mol/ m ² h]	Korrelations- koeffizient r^2	pH
Kaolinit	1,9	0,98	4,6-5,0	0,23	0,997	5,1
Kaolinit+ P(AS-MS)	3,3	0,99	4,2-4,6	0,30	0,976	4,6

Die in dieser Tabelle enthaltenen Gesamtauflösungsraten für t_2 (>100 Stunden) sind mit denen aus der Literatur von $1,38 \cdot 10^{-9} \text{ mol/ m}^2 \text{ h}$ ⁷⁰ (pH = 4,25; 0,1 mol/l NaNO_3 ; 25°C) und von $0,79 \cdot 10^{-9} \text{ mol/ m}^2 \text{ h}$ ⁸⁰ (pH = 4,25; 0,1 mol/l NaNO_3 ; 25°C) größenordnungsmäßig vergleichbar. Genauere Übereinstimmungen sind aufgrund der unterschiedlichen Herkunft, Vorbehandlung und Kristallinität der Proben nicht zu erwarten.

Die geringe Anzahl der Meßpunkte bei den Dicarbonsäuren erlaubt in erster Linie nur tendenzielle Vergleiche mit dem Einfluß von P(AS-MS) bzw. mit der reinen Kaolinitauflösung.

Ein Vergleich der Ergebnisse in Tabelle 5.11 zeigt zudem, daß die Werte der Gesamtauflösungsraten von t_1 ungefähr um eine Größenordnung über den Werten für t_2 liegen. Der Zeitraum t_1 ist durch einen signifikanten Protonenverbrauch bzw. eine pH-Zunahme und durch die Adsorption des Polyelektrolyten (nicht dargestellt) an den Kanten und/oder Gibbssitflächen (s. Kapitel 5.2.1 und 5.2.2) gekennzeichnet, die wesentlichen Variablen sind also nicht konstant. Eine Interpretation der unterschiedlichen Gesamtauflösungsraten wird daher für diesen Zeitraum insbesondere im Hinblick auf die wesentlich höhere Auflösungsrate des Kaolinites in Anwesenheit des P(AS-MS) gegenüber derjenigen in Abwesenheit des Polyelektrolyten erschwert.

Die Zeitperiode t_2 entspricht dem in der Literatur beschriebenen Zeitbereich mit einer Kinetik nullter Ordnung ^{70,72,80}. Zu Beginn dieses Zeitraumes t_2 ist die Adsorption abgeschlossen und der pH-Wert konstant, so daß aus den Gesamtauflösungsraten für t_2 auf den Einfluß des P(AS-MS) geschlossen werden kann.

Die Anwesenheit sowohl des P(AS-MS), als auch der Dicarbonsäuren führt in den beiden Zeitperioden (wenn auch für t_1 stärker als für t_2) zu einer Erhöhung der Gesamtauflösungsraten $R_i(\text{Si})$. Diese erhöhten Auflösungsrate lassen sich auf die höhere Acidität der Lösung in Anwesenheit von P(AS-MS) bzw. von den Dicarbonsäuren (s. Tabelle 5.11) zurückführen. So stimmt der Anstieg der Auflösungsrate um 25% für den Zeitraum t_2 relativ gut mit dem aus kinetischen Untersuchungen zur pH-Wert-Abhängigkeit der Kaolinitauflösung erhaltenen Unterschied von 20% überein ^{67,70}. Dabei muß berücksichtigt werden, daß bei der Adsorption des zu 90% protonierten P(AS-MS) eine Anreicherung von ionisierbaren Carboxylgruppen an der Oberfläche stattfindet. Daraus resultiert eine Anreicherung verfügbarer Protonen an der Oberfläche.

Zudem gibt es keine Hinweise, daß die "effektiv irreversible" Adsorption des P(AS-MS) (s. Kapitel 5.3) über eine Vielzahl von Bindungsstellen an der Oberfläche zu einer Herabsetzung der Gesamtauflösungsrate, d.h. zu einer Inhibition der Auflösung, führt. Letzterer Effekt wäre zu erwarten, da die gleichzeitige Herauslösung mehrerer Al^{3+} -Ionen kinetisch stärker gehemmt ist.

Die Einflüsse des P(AS-MS) und der Dicarbonsäuren auf die Kinetik der Al-Freisetzung, wie sie in Abbildung 5.29 dargestellt sind, unterscheiden sich signifikant von denen auf Si.

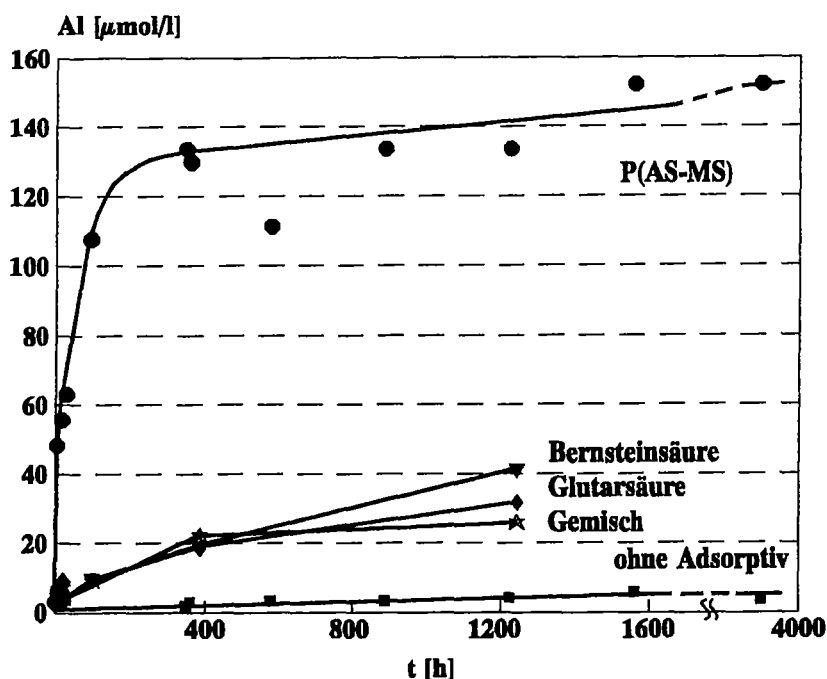


Abb. 5.29: Al-Konzentrationen in Kaolinitdispersionen in Ab- und Anwesenheit von P(AS-MS) und von Dicarbonsäuren als Funktion der Zeit t für den pH-Bereich 4,2-5,1 (Bedingungen: s. Abb. 5.28)

Bei der Kaolinitauflösung in Abwesenheit der Carbonsäuren werden konstant niedrige und nahe der Nachweisgrenze liegende Al-Konzentrationen zwischen 3-6 $\mu\text{mol/l}$ gefunden, da das Löslichkeitsprodukt des $\text{Al}(\text{OH})_3$ überschritten wird. Dabei ist für diese niedrigen, gelösten Al-Mengen außer der geringen Auflösungsrate und der damit verbundenen geringen Freisetzung von Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ und $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ insbesondere die für $\text{pH} > 4,5$ beginnende Bildung von $\text{Al}(\text{OH})_3$ als sekundäre, feste Phase verantwortlich. Wie ein Vergleich dieser Al-Konzentrationen mit den stetig steigenden Si-Konzentrationen in Abbildung 5.28 zeigt, ist der Auflösungsprozess des Kaolinites während des untersuchten Zeitraumes inkongruent ($t_1 < 100$ Stunden: $\text{Al/Si} > 1$; $t_2 > 100$ Stunden: $\text{Al/Si} < 1$).

Die Kinetik der Al-Freisetzen sind bei den Dicarbonsäuren untereinander und dem Gemisch vergleichbar und damit unabhängig vom chemischen Aufbau. Die Al-Konzentrationen zeigen nur einen geringen Anstieg mit der Zeit und betragen nach ca. 1200 Stunden zwischen 25 $\mu\text{mol/l}$ und 40 $\mu\text{mol/l}$. Sie liegen damit immer signifikant niedriger als die Si-Konzentrationen, so daß die Auflösung daher im gesamten untersuchten Zeitraum inkongruent ($\text{Al/Si} < 0,2$) verläuft.

Im Fall des P(AS-MS) läßt sich die Freisetzung von Al in die wässrige Phase analog zum Verlauf der Si-Freisetzung (s. Abb. 5.28) in die beiden Zeiträume t_1 ($t_1 < 100$ Stunden) und t_2

($t_2 > 100$ Stunden) mit ihren unterschiedlichen Freisetzungsraten einteilen. Dabei wird im Zeitraum t_1 in Anwesenheit des P(AS-MS) eine schnelle, annähernd stöchiometrische Freisetzung von Al analog zu Si beobachtet, so daß die Kaolinitauflösung annähernd kongruent ($Al/Si \approx 1$) verläuft. Im Zeitabschnitt t_2 wird die Auflösung dann zunehmend inkongruenter ($Al/Si < 0,8$), da die Kinetikkurve des Al einen Sättigungs- oder Grenzwert von 130-150 $\mu\text{mol/l}$ erreicht, während die Kinetikkurve für Si stetig bis auf 290 $\mu\text{mol/l}$ nach ca. 4000 Stunden ansteigt (s. Abb. 5.28). Dieser Umstand hat seine Ursache darin, daß die P(AS-MS)-Gleichgewichtskonzentration in der Lösung mit $800 \pm 30 \mu\text{eq/l}$ (s. Abb. 5.27) nicht ausreichend hoch genug ist, um das an der Oberfläche befindliche, d.h. schon aus dem Kristallgitter herausgelöste, nicht-kristalline Al^{3+} , vollständig in die wässrige Phase zu überführen.

Die in Anwesenheit von P(AS-MS) und Dicarbonsäuren gegenüber der reinen Kaolinitauflösung erhöhten Al-Konzentrationen in der Lösung sind in ihrem Ausmaß signifikanter als die beim Marker Si (Vergleiche Abb. 5.28) und können daher nicht auf die im Vergleich zur reinen Kaolinitdispersion etwas niedrigeren pH-Werte (pH 4,2-4,8) und der damit verbundenen größeren Freisetzung von Al^{3+} , $Al(OH)^{2+}$ oder $Al(OH)_2^+$ zurückgeführt werden. Die beobachteten Al-Konzentrationen lassen sich bei Annahme eines $Al(RCOO)_2^+$ - oder eines $Al(RCOO)_3$ -Komplexes auch nicht mit den theoretisch zu erwartenden, stöchiometrischen Komplexierungskapazitäten des P(AS-MS) und der Dicarbonsäuren korrelieren.

Der Einfluß der Dicarbonsäuren auf die Al-Löslichkeit ist trotz gleicher Gleichgewichtskonzentrationen und gleicher funktioneller Gruppen im Vergleich zum P(AS-MS) deutlich geringer. Diese Unterschiede lassen sich auf die unterschiedlichen Bindungs- bzw. Stabilitätskonstanten von Di- und Polycarbonsäuren für das Al^{3+} -Kation, wie sie in der folgenden Tabelle 5.12 enthalten sind, zurückführen.

Tabelle 5.12: Vergleich der Stabilitätskonstanten K_1 des Al-Komplexes für die Dicarbonsäure Bernsteinsäure und das P(AS-MS)**

Carbonsäure	Ligandenform	log K_1^*		Literatur
		Literaturwert (Ionenstärke)	Berechnete Werte für $I = 0,01 \text{ mol/l}$	
Bernsteinsäure	H_2L	3,2 (0,5)	4,5	*145
P(AS-MS)	$(H_2L)_n$ ($n \gg 1$)	—	$7,6 \pm 1,8^{**}$	eigene Messung

* aus der Literatur ¹⁴⁵ entnommene und durch Kombination eines semiempirischen Verfahrens ^{146,147} mit der erweiterten Debye-Hückel-Gleichung auf die Ionenstärke $I=0,01 \text{ mol/l}$ umgerechnete log K_1 -Werte

** für P(AS-MS) als polyfunktionellen, zweizähligen Liganden $(H_2L)_n$ und für pH = 4,46 bzw. $pK_a = 5,2$ berechnet

Für P(AS-MS) wird eine signifikant höhere Stabilitätskonstante beobachtet, als für die Dicarbonsäure. Es kann daher angenommen werden, daß hierfür das zusätzliche elektrostatische Feld durch die negativ geladenen Carboxylgruppen entlang der Kette bzw. der Polyelektrolyteffekt verantwortlich ist (s. Kapitel 3.1).

Polycarbonsäure und Triphosphat bei pH 5,5-6,4

Auch für diesen pH-Bereich werden parabolische Kinetikkurven für die Auflösung von Kaolinit in Ab- und Anwesenheit von Adsorptiven beobachtet. Abbildung 5.30 zeigt die Kinetik der Si-Freisetzungen von Kaolinit in Abwesenheit von Adsorptiven und in Anwesenheit annähernd equimolarer Ausgangskonzentrationen an P(AS-MS) und an Triphosphat. Aufgrund seiner bevorzugten Adsorption an den Kanten und seiner Fähigkeit, ähnlich dem P(AS-MS) die Kaolinitpartikel zu dispergieren, eignet sich das Triphosphat zum Vergleich.

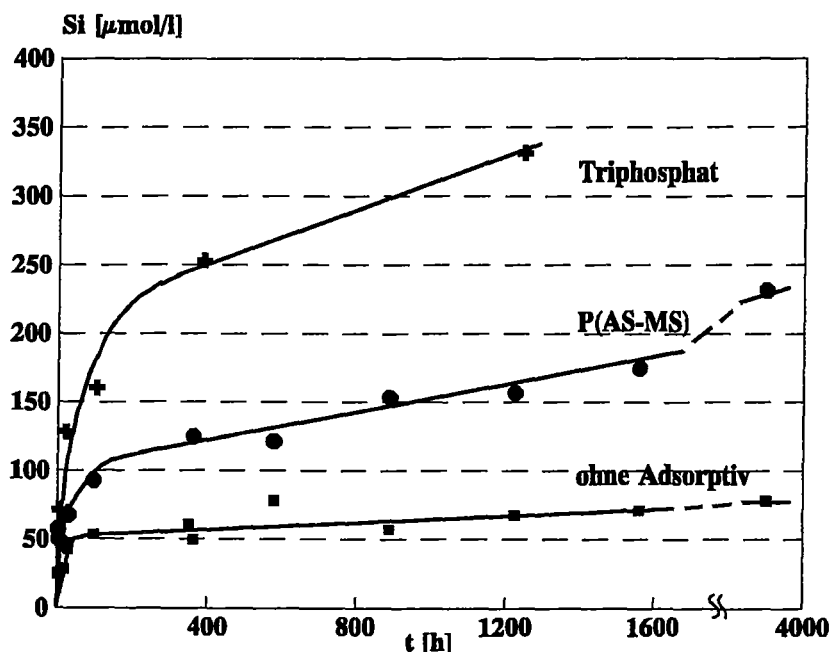


Abb. 5.30: Si-Konzentrationen in Kaolinitdispersionen in Ab- und Anwesenheit von P(AS-MS) und Triphosphat als Funktion der Zeit t .
(Adsorptivausgangskonzentrationen: 1010 $\mu\text{eq/l}$ für P(AS-MS) und 1200 $\mu\text{eq/l}$ für Triphosphat, Adsorptmengen liegen für beide im Plateaubereich der Adsorptionsisotherme, pH-Bereich 5,3-6,4)

Die Kinetikkurven lassen sich in eine schnelle und langsame Kinetik mit den beiden Zeitperioden t_1 und t_2 einteilen (s. auch Abb. 5.28), deren Gesamtauflösungsraten $R_t(\text{Si})$ in der Tabelle 5.13 enthalten sind. Im Fall des Triphosphates ist die Anzahl der Meßpunkte nicht ausreichend für eine solche Berechnung.

Tabelle 5.13: Oberflächen-normierte Auflösungsraten $R_t(\text{Si})$ in Ab- und Anwesenheit von P(AS-MS) für die beiden Zeitintervalle t_1 und t_2 (pH-Bereich 5,3-6,4)

	Zeitperiode					
	$t_1 (< 100 \text{ Stunden})$			$t_2 (> 100 \text{ Stunden})$		
	Gesamtauf- lösungsrate $R_t(\text{Si})$ [$10^{-9} \text{ mol/ m}^2 \text{ h}$]	Korrelations- koeffizient r^2	pH	Gesamtauf- lösungsrate $R_t(\text{Si})$ [$10^{-9} \text{ mol/ m}^2 \text{ h}$]	Korrelations- koeffizient r^2	pH
Kaolinit	2,0	0,99	5,3-5,6	0,08	0,94	6,1-6,4
Kaolinit + P(AS-MS)	2,7	0,96	6,1-6,4	0,20	0,96	6,4

Die Anwesenheit von P(AS-MS) und besonders signifikant die Gegenwart von Triphosphat führen im Vergleich zur reinen Kaolinitauflösung zu erhöhten Si-Konzentrationen (s. auch Abb. 5.28) und erhöhten Gesamtauflösungsraten $R_t(\text{Si})$ in beiden Zeitabschnitten. Unter dem Vorbehalt, daß die Anzahl der Meßpunkte gering ist und daß diese unter Umständen noch nicht vollständig im Kinetikbereich mit dem Zeitgesetz nullter Ordnung der Kinetikkurve liegen, wird bei Anwesenheit des Triphosphates eine deutlich höhere Auflösungsrate gegenüber der des P(AS-MS) beobachtet. Die Gesamtauflösungsraten $R_t(\text{Si})$ sind jedoch insgesamt niedriger, als die entsprechenden Werte für den pH-Bereich um 4,2-5,1 (s. Tabelle 5.11). Diese letzte Tendenz ist im Fall des reinen Kaolinites zum einen eine Folge der niedrigeren Protonenkonzentration in diesem pH-Bereich. Zum anderen müssen für die scheinbar niedrigere Auflösungsrate die folgenden Prozesse als Ursache in Betracht gezogen werden:

- Adsorptionsprozesse des H_4SiO_4 an den Al-Oxidflächen der Kanten- und Gibbsiteoberfläche des Kaolinites im neutralen und insbesondere im basischen pH-Bereich ¹⁴⁸.
- Bildung von $\text{H}_4\text{SiO}_4/\text{Al}(\text{OH})_3$ -Assoziaten (Adsorptions- und Mitfällungsprozesse) im neutralen Medium ¹⁴⁹.

Die erhöhten Si-Auflösungsraten in Gegenwart von P(AS-MS) und Triphosphat lassen folgende Interpretationen zu:

- a) Die P(AS-MS)-Adsorption der bei diesem pH-Wert noch zu mehr als 50% protonierten Carboxylgruppen führt zu einer Anreicherung dissoziierbarer Carboxylgruppen und damit verfügbarer Protonen an der Oberfläche.

- b) Die durch Readsorptionsprozesse des H_4SiO_4 an Metalloxidoberflächen (Gibbsit- und Kantenoberfläche des Kaolinites) und durch die Bildung von schwerlöslichen $\text{H}_4\text{SiO}_4/\text{Al}(\text{OH})_3$ -Assoziaten (Adsorptions- und Mitfällungsprozesse) "scheinbar" herabgesetzten Auflösungsraten können durch P(AS-MS) erhöht werden, indem diese Auflösungsprodukte wieder in die wässrige Phase überführt werden.
- c) Die höheren Auflösungsraten weisen auf eine Beteiligung des P(AS-MS) am oberflächenkontrollierten Auflösungsprozess im Sinne einer Beschleunigung der Auflösung durch Bildung und Herauslösung eines Oberflächenkomplexes hin (s. Kapitel 3.5).
- d) Im neutralen pH-Bereich ist auch eine Komplexierung von H_4SiO_4 durch das P(AS-MS) möglich 150,151.

Die beobachteten Ergebnisse resultieren unter Umständen aus einer Überlagerung der dargestellten Prozesse.

Die unter den gleichen Bedingungen wie in Abbildung 5.30 erhaltenen Al-Konzentrationen sind in der folgenden Abbildung 5.31 in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt.

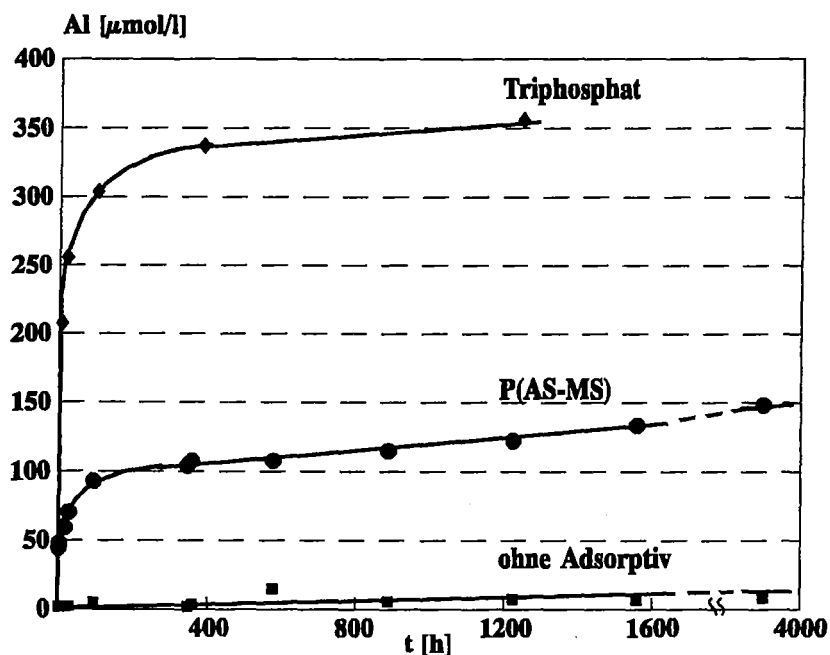


Abb. 5.31: Al-Konzentrationen in Kaolinitdispersionen in Ab- und Anwesenheit von P(AS-MS) und Triphosphat als Funktion der Zeit t .
(pH-Bereich 5,6-6,4; Bedingungen: s. Abb. 5.30)

In der reinen Kaolinitdispersion sind nur konstant niedrige, gelöste totale Al-Konzentrationen zu beobachten, da das in diesem pH-Bereich vorwiegend gebildete $\text{Al}(\text{OH})_3$ eine geringe Löslichkeit besitzt (s. Kapitel 3.5). In Anwesenheit der beiden Adsorptive Triphosphat und P(AS-MS) ergeben sich jedoch höhere Al-Konzentrationen und die Kinetikkurven für die Freisetzung des Al sind ähnlich wie die für Si. So wird zu Auflösungsbeginn (Zeitbereich $t_1 < 100$ Stunden) ebenfalls eine schnelle Freisetzung von Al beobachtet, die dann im Zeitbereich t_2 ($t_2 > 100$ Stunden) in eine langsame Freisetzungskinetik übergeht.

Die Gegenwart von P(AS-MS) führt im Zeitabschnitt t_1 zu einer annähernd stöchiometrischen Kaolinitauflösung ($\text{Al/Si} \approx 1$), wo hingegen in der reinen Kaolinitdispersion im gesamten untersuchten Zeitraum die Auflösung inkongruent verläuft ($\text{Al/Si} < 1$). In der Zeitperiode t_2 verursacht die wesentlich stärker ansteigende Freisetzung von Si gegenüber Al eine inkongruente Kaolinitauflösung ($\text{Al/Si} < 1$) (vgl. Abb. 5.30 und 5.31).

Unter dem Einfluß von Triphosphat verläuft die Auflösung dagegen im untersuchten Zeitbereich inkongruent (Ausnahme: $t = 1250$ Stunden). Dabei ist in der ersten Zeitperiode t_1 eine signifikant höhere Freisetzung von Al gegenüber Si zu beobachten, die dann für $t_2 > 100$ Stunden annähernd konstant bleibt. Die gelöste, totale Al-Konzentration liegt dabei immer oberhalb der gelösten, totalen Si-Konzentration (Ausnahme: $t = 1250$ Stunden).

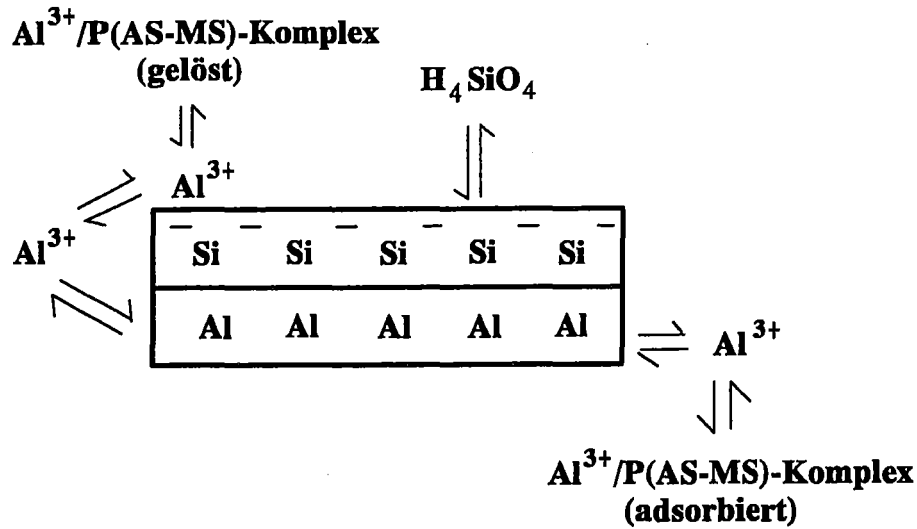
Die abnehmende Überführung von Al in die Lösungsphase im Zeitraum t_2 durch P(AS-MS) und Triphosphat ist nicht, wie vermutet werden könnte, die Folge einer Sättigung der Carboxylat- bzw. Phosphatgruppen der Adsorptive, da die gemessenen oder erwarteten Gleichgewichtskonzentrationen mit ca. $1100 \mu\text{eq/l}$ für Triphosphat und ca. $770 \mu\text{eq/l}$ für P(AS-MS) über den beobachteten Al-Konzentrationen liegen. Bei den vorwiegend in der ersten Periode mit der schnellen Kinetik in die Lösungsphase überführten Al kann angenommen werden, daß es sich um innerhalb des untersuchten Zeitraumes herausgelöstes, nicht-kristallines Al und/oder um zu Untersuchungsbeginn schon an der Kaolinitoberfläche befindliches, nicht-kristallines Al handelt. In diese Richtung deutet zum einen die kongruente Auflösung des Kaolinites im Zeitraum t_1 in Gegenwart des P(AS-MS) sowie zum anderen die höhere Freisetzung von Al gegenüber Si in Anwesenheit von Triphosphat. Im letzteren Fall läßt sich aus der Differenz der Al- und Si-Konzentration für $t = 0$ ($[\text{Al}]_{t=0} = 133 \mu\text{mol/l}$ und $[\text{Si}]_{t=0} = 9 \mu\text{mol/l}$) die an 10 g Kaolinit immobilisierte, nicht-kristalline Al-Menge zu $124 \mu\text{mol}$ bestimmen. In Anbetracht des großen Fehlers, der durch die geringe Anzahl der Meßpunkte im Anfangsbereich der Kinetikkurve entsteht, stimmt dieser Wert größenordnungsmäßig gut mit dem durch Diphosphat bestimmten Wert von $94 \mu\text{mol} \pm 9,4 \mu\text{mol/10g}$ überein (s. Al-Extraktion in Kapitel 4.2.5). Diese in einem schnellen kinetischen Schritt zu Untersuchungsbeginn erfolgte Al-Freisetzung von schon herausgelöstem und an der Oberfläche immobilisiertem Al erklärt die Inkongruenz ($\text{Al/Si} > 1$) der Auflösung in Gegenwart des Triphosphates.

Während im Fall der reinen Kaolinitdispersionen die Bildung des gering löslichen $\text{Al}(\text{OH})_3$ für die konstant niedrigen, gelösten Al-Konzentrationen und damit für die "scheinbare" Auflösungsrate um Null verantwortlich ist, führt die Anwesenheit der beiden Adsorptive zu einer Erhöhung der Al-Löslichkeit insgesamt, in dem sie das gebildete, gering lösliche $\text{Al}(\text{OH})_3$ in die Lösungsphase überführen. Sie erhöhen damit auch die Auflösungsraten in Bezug auf das Al. Die Carboxylgruppen des P(AS-MS) sowie die Phosphatgruppen treten dabei in Konkurrenz mit den OH^- -Ionen um die Koordinationsstellen am Al-Zentralatom und können so die Hydrolyse des Al bzw. die Präzipitation des $\text{Al}(\text{OH})_3$ behindern.

Es zeigt sich, daß die Fähigkeit des Triphosphates nicht-kristallines, austauschbares Al von der Oberfläche zu remobilisieren größer ist, als die des P(AS-MS). Denn obwohl im Zeitbereich t_2 ($t_2 > 100$ Stunden), d.h. nach Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes, die verbleibenden Gleichgewichtskonzentrationen in der Lösung in der gleichen Größenordnung liegen, wird in Anwesenheit des Triphosphates eine um ca. 2,7 fach höhere Al-Konzentration gefunden, als in Gegenwart des P(AS-MS). Daraus ergibt sich der Schluß, daß die Bindungskonstante des Triphosphates gegenüber Al höher liegt, als die des P(AS-MS). Daher erhöht sich unter dem Einfluß des P(AS-MS) und vor allem des Triphosphates die Löslichkeit von Al bzw. von verschiedenen Al-Spezies im schwach sauren und annähernd neutralen pH-Bereich. Allgemein wird für Triphosphat dabei ein weit größerer Einfluß auf die Auflösungserscheinungen des Kaolinites beobachtet, als im Fall des P(AS-MS).

Die in diesem Kapitel 5.4 vorgestellten Ergebnisse führen zu den in der folgenden Abb. 5.32 dargestellten Modellvorstellungen von den Wechselwirkungen zwischen den Kaolinitbestandteilen und dem P(AS-MS) für die beiden pH-Bereiche.

a)



b)

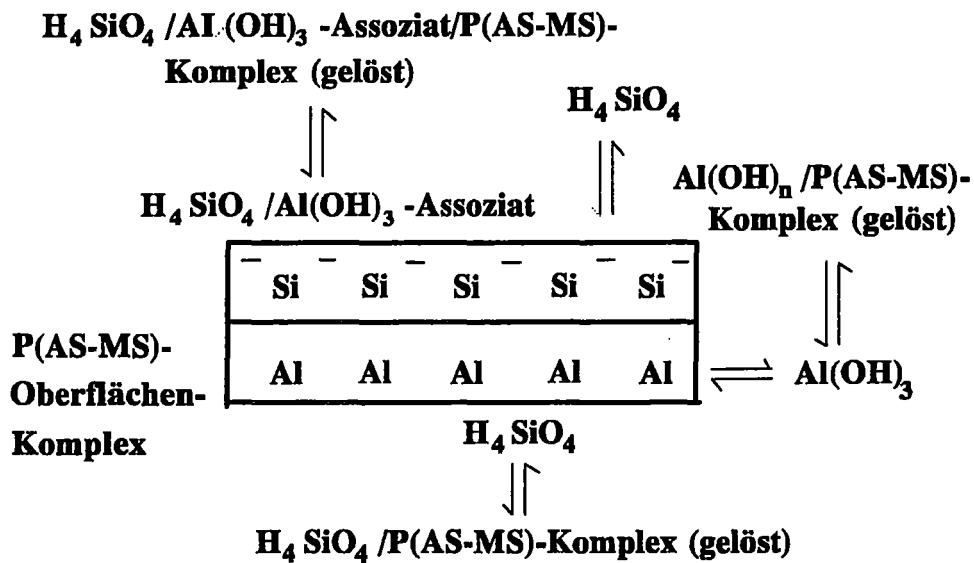


Abb. 5.32: Schematische Darstellung der möglichen Wechselwirkungen zwischen dem P(AS-MS) und den Kaolinitbestandteilen an der Kaolinitoberfläche für
 a) den schwach sauren pH-Bereich und
 b) den neutralen pH-Bereich.

6.0 Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden Ergebnisse zur Wechselwirkung eines als Waschmittelinhaltstoff eingesetzten Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymerisates der mittleren Molmasse von 92000 g/mol mit Schichtsilikaten und polyvalenten Kationen vorgestellt. Dabei stehen Adsorptions-Präzipitations- und Desorptionsprozesse, die für die Mobilität des Polymers im Bodenkompartment von Bedeutung sind, sowie der Einfluß des Polyelektrolyten auf die Auflösung von Schichtsilikaten im Mittelpunkt.

Die **Adsorption** an den verschiedenen Schichtsilikaten wie Na-Montmorillonit, Na-Illit und Na-Kaolinit konnte durch Langmuir-Isothermengleichungen vom H-Typ beschrieben werden. Bei einer niedrigen, umweltrelevanten Ionenstärke von 0,01 mol/l erfolgt die Adsorption bevorzugt an den Kanten, wie aus der Korrelation von Kantenfläche und dem Platzbedarf der maximalen Adsorptmengen sowie aus Sedimentationsvolumenbestimmungen hervorgeht. Im Fall des 1:1 Schichtsilikates Kaolinit deuten die Ergebnisse zudem auch auf eine mögliche Adsorption an der Gibbsitoberfläche.

Die mit steigendem pH-Wert ebenfalls zunehmende Ionisierung des Polyanions und die Zunahme der deprotonierten kanten- und gibbsitständigen OH-Oberflächengruppen setzen die Adsorptmenge an Na-Kaolinit herab. Die Erhöhung der Ionenstärke führt dagegen aufgrund der Abschirmung der negativen Oberflächenladungen von Polyelektrolyt und Kaolinitoberfläche und der stärkeren Knäuelung des Polyelektrolyten zu einem Anstieg der Adsorption. Die Elektrolytabhängigkeit der Adsorptmenge $n^{\sigma(v)}$ nimmt dabei vom schwach sauren pH-Bereich mit $n^{\sigma(v)} \approx 5\sqrt{c_s}$ zum basischen pH-Bereich hin mit $n^{\sigma(v)} \approx \sqrt{c_s}$ zu. Diese starke pH- und Elektrolytabhängigkeit weist auf den dominanten elektrostatischen Beitrag bei der Adsorption hin und ist mit einer Adsorption nach dem Anionenaustauschmechanismus vereinbar.

2:1 Elektrolyte wie Calcium (als CaCl_2) führen im Vergleich zu 1:1 Elektrolyten zu einer überproportionalen "Adsorptions"zunahme. Im neutralen pH-Bereich (pH 5,5-7,0) ist dieser Effekt eine Folge der starken Herabsetzung der **Löslichkeit** in der Volumenphase aufgrund der möglichen Bildung intramolekularer Ca^{2+} -Brücken und effektiver Neutralisierung der negativen Polyelektrolytladungen. Im schwach sauren Medium (pH 4,0-4,5) ist der Ca^{2+} -Einfluß geringer, da die Protonen mit den Ca^{2+} -Kationen um die Bindungsstellen am Polyelektrolyt und am Schichtsilikat konkurrieren. Für die erhöhte Immobilisierung sind ebenfalls eine stärkere Knäuelung des Polycarboxylates an der Oberfläche sowie eine Adsorption über Ca^{2+} -Kationbrücken an der negativen Siloxanfläche in Betracht zu ziehen.

Adsorptionsuntersuchungen mit Polycarboxylaten unterschiedlichen Maleinsäureanteiles im schwach sauren pH-Bereich deuten auf einen sterischen Einfluß bei der Adsorption hin.

Zur Klärung des Bindungsmechanismus und der Reversibilität der sogenannten "effektiv irreversiblen" Adsorption des Copolymers an Kaolinit dienen **Desorptionsuntersuchungen** mit den umweltrelevanten Bodenelektrolyten NaNO_3 , Na_2SO_4 , NaF, Oxalsäure, NaH_2PO_4 ,

$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ bzw. mit den anthropogen in den Boden eingetragenen Stoffen $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, Anion- und Niotensid. Eine Desorption im schwach sauren und neutralen pH-Bereich erfolgte insbesondere durch Anionen (Phosphate, NaF und Oxalsäure), die koordinativ nach dem Ligandenaustauschmechanismus an den gleichen Adsorptionsstellen wie das Copolymer am Kaolinit adsorbieren. Dieser Umstand sowie die zum Erreichen einer signifikanten Desorption hohen Phosphatkonzentrationen weisen auf einen chemischen Beitrag (Ligandenaustauschmechanismus) zur Bindung des Copolymers am Kaolinit hin.

Untersuchungen zum Einfluß unterschiedlicher Konzentrationen der Phosphatverbindungen NaH_2PO_4 , $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ und $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ auf eine konstante, zuvor adsorbierte Polymermenge im Sättigungsbereich ergaben für die beiden oligomeren Phosphate größere Desorptionen mit steigender Konzentration, als für das NaH_2PO_4 . Im Fall des Triphosphates konnte die Desorption durch vom Verhältnis der gelösten Phosphat- und Copolymer-Konzentrationen und von den Bedeckungsgraden abhängige Austauschgleichgewichte mit variierenden Gleichgewichtskonstanten für das Copolymer beschrieben werden. Die mit zunehmender Phosphatkonzentration bzw. steigender Polymerverdrängung ebenfalls zunehmende Desorptionsgleichgewichtskonstante für das Copolymer läßt sich auf die energetisch heterogene Verteilung der Oberflächenplätze zurückführen.

Niedrige prozentuale Desorptionen von $\ll 10\%$ für sehr kleine Polymerbelegungen sowie eine Zunahme der Desorption mit steigender Adsorptmenge bis zu einem maximalen Wert für Adsorptmengen im Sättigungsbereich der Adsorptionsisotherme weisen auf den Einfluß der Konformation des adsorbierten Polyanions auf die Desorption hin. Dabei ist der Anteil der adsorbierten Segmente, welcher mit der Adsorptmenge an Polymer abnimmt, an der Gesamtzahl der Segmentanordnungen pro Makromolekül von Bedeutung.

Neben Adsorptions und Desorptionsprozessen befaßte sich ein dritter Schwerpunkt der Arbeit mit der Frage nach dem Einfluß des Polyelektrolyten auf die *Auflösung der Schichtsilikate*. Messungen der Kaolinitkomponenten Al und Si in der wässrigen Phase ergeben eine signifikante Konzentrationserhöhung, insbesondere von Al, bei Anwesenheit des Copolymers. Im schwach sauren pH-Bereich ($\text{pH} \approx 4,0$) geht aus dem kinetischen Verlauf der Kaolinitauflösung mit Si als Marker hervor, daß das Copolymer die Auflösungsrate nicht zu beeinflussen vermag, d.h. die Auflösung weder inhibiert, noch fördert.

Gleichgewichtsuntersuchungen in diesem pH-Bereich zeigen zudem für im stöchiometrischen Überschuß vorliegendes Polycarboxylat eine Korrelation zwischen der Polymer-Gleichgewichtskonzentration und der gelösten Al^{3+} -Menge. Die beobachtete Zunahme der Al-Konzentration mit der Copolymer-Gleichgewichtskonzentration erreicht dabei einen maximalen Wert, der mit der stets an der Oberfläche befindlichen immobilisierten, nicht-kristallinen Al-Menge übereinstimmt. Diese Überführung des Aluminiums von der Oberfläche in die wässrige Phase durch das Polyanion läßt sich durch ein Ionenaustauschgleichgewicht beschreiben.

7.0 Literatur

1. Spoor, H., *Angew. Makromol. Chem.*, *123/124*, 1-44 (1984)2
2. Opgenorth, H.J., Polymeric Materials Polycarboxylates, in Hutzinger, O. (Hrsg.): *Handbook of environmental chemistry*, Bd. 3, Teil F, Springer, Berlin, (1992)
3. Schwuger, M.J., und Liphard, M., *Colloid Polym. Sci.*, *267*, 336-344 (1989)
4. Kurzendörfer, C.P., Liphard, M., von Rybinski, W., und Schwuger, M.J., *Colloid Polym. Sci.*, *265*, 542-547 (1987)
5. Freeman, M.B., und Bender, T.M., *Environ. Technol.*, *14*, 101-112 (1992)
6. Jekel, M., und Sontheimer, H., *Vom Wasser*, *51*, 81-95 (1978)
7. Stellungnahme des Hauptausschusses "Phosphate und Wasser" der Fachgruppe Wasserchemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker zur Beurteilung der Umweltverträglichkeit von Polycarboxylaten aus Waschmitteln vom 02.02.1990 an das Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit
8. Yeoman, S., Lester, J.N., und Perry R., *Chemosphere*, *21*, 443-450 (1990)
9. Theng, B.K.G., *Formation and Properties of Clay-Polymer Complexes*, *Developments in Soil Science* 9, Elsevier Publishers, Amsterdam, S. 95-108 (1979)
10. Theng, B.K.G., *Clays Clay Min.*, *30*, 1-10 (1982)
11. Sastry, N.V., Sequaris, J.M., und Schwuger M.J., *J. Colloid Interface Sci.*, *171*, 224-233 (1995)
12. Siffert, B., und Espinasse, P., *Clays Clay Min.*, *28*, 281-287 (1980)
13. Nagarajan, M.K., *Tenside Surf. Det.*, *28*, 230-234 (1991)
14. Joyce, J.H., und Worrall, W.E., *Trans. Bri. Ceramic Soc.*, *9*, 211-216 (1970)
15. Miano, F., und Rabaioli, M.R., *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, *84*, 229-237 (1994)
16. Järnström, L., und Stenius, P., *Colloids Surf.*, *50*, 47-73 (1990)
17. Warkentin, B.P., und Miller, R.P., *Soil Sci.*, *85*, 14-18 (1958)
18. Michaels, A.S., und Morelos, O., *Ind. Eng. Chem.*, *47*, 1801-1809 (1955)
19. Gebhart, J. E. und Fuerstenau, D. W., *Colloids Surfaces*, *7*, 221-231 (1983)
20. Girod, G., Lamarche, J.M. und Foissy, A., *J. Colloid Interface Sci.*, *121*, 265-272 (1988)
21. Foissy, A., El Attar, A. und Lamarche, J.M., *J. Colloid Interface Sci.*, *96*, 275-287 (1983)
22. Kawaguchi, M., *Adv. Colloid Interface Sci.*, *32*, 1-41 (1990)
23. Bidwell, J.I., Jepson, W.B., und Toms, G.L., *Clay Minerals*, *8*, 445-459 (1970)
24. Dodson, P.J., und Somasundaran, P., *J. Colloid Interface Sci.*, *97*, 481-487 (1984)
25. Jekel, M., *Dissertation*, Universität Karlsruhe (1978)
26. Mandel, M.: *Polyelectrolytes*, in Mark, H.F., Bikales, N.M., Overberger, C.G., Menges, G., Kroschwitz, J.I. (Hrsg.): *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Bd. 11, 2. Aufl., John Wiley & Sons, New York, (1988)

27. Barone, G. und Rizzo, E., *Gaz. Chim. Ital.*, *103*, 401-411 (1973)
28. Muto, N., Komatsu, T., Nakagawa, T., *Bull. Chem. Soc. Japan*, *46*, 2711-2715 (1973)
29. Eberson, L., *Acta Chem. Scand.*, *13*, 211-223 (Part I), 224-235 (Part II) (1959)
30. Satoh, M., Hayashi, M., Komiyama, J., und Lijima, T., *Polym. Commun.*, *29*, 49-51 (1988)
31. Wall, F.T., und Drenan, J.W., *J. Polymer Sci.*, *7*, 83-88 (1951)
32. Ikegami, A., und Imai, N., *J. Polymer Sci.*, *56*, 133-152 (1962)
33. Huber, K., *J. Phys. Chem.*, *97*, 9825-9830 (1993)
34. Turner, *Geochim. Cosmochim. Acta*, *45*, 855-881 (1981)
35. Fleer, G. J., und Lyklema, J., *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, *17*, 39-56 (1988)
36. Cohen Stuart, M. A., Cosgrove, T., und Vincent, B., *Adv. Colloid Interface Sci.*, *24*, 143-239 (1986)
37. Hesselink, F. Th., Adsorption of Polyelektrolytes from Dilute Solution, in Parfitt G. D. und Rochester C. H. (Hrsg.): *Adsorption from Solution at the Solid/Liquid Interface*, Academic Press, London (1983)
38. Cohen Stuart, M. A., Fleer G. J., Lyklema J., Norde, W., und Scheutjens, J. M. H. M., *Adv. Colloid Interface Sci.*, *34*, 477-535 (1991)
39. Fleer, G.J., Lyklema, J., Adsorption of polymers, in Parfitt, G.D., und Rochester, C.H. (Hrsg.): *Adsorption from Solution at the Solid/Liquid Interface*, Academic Press, London (1983)
40. Takahashi, A., Layer thickness of macromolecules adsorbed on surfaces, in Nagasawa, M. (Hrsg.): *Molecular Conformation and Dynamics of Macromolecules in Condensed Systems*, , *Studies in Polymer Science 2*, Elsevier, Amsterdam (1988)
41. Giles, C.H., MacEwan, T.H., Nakha, S.N., Smith, D.J., *Chem. Soc.*, 3973-3993 (1960)
42. Lipatov, Y. S. und Sergeeva, *Adsorption of Polymers*, Wiley, New York, S. 95ff. (1974)
43. Dupont, L., Foissy, A., Mercier, R., und Mottet, B., *J. Colloid Interface Sci.*, *161*, 455-464 (1993)
44. Sommerauer, A., Sussman, D.L., und Stumm, W., *Kolloid Z.&Z. Polymere*, *225*, 147-154 (1968)
45. Gregory, J., Flocculation by polymers and polyelectrolytes, in Tadros, Th.F. (Hrsg.): *Solid/Liquid Dispersions*, Academic Press, London (1987)
46. Kummert, R., und Stumm, W., *J. Colloid Interface Sci.*, *75*, 373-385 (1980)
47. Pefferkorn, E., Carroy, A. und Varoqui, R., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, *23*, 1997-2008 (1985)
48. Felter, R. E., und Ray, L. N., *J. Colloid Interface Sci.*, *32*, 349-360 (1970)

49. Cohen Stuart, M. A., Scheutjens, J. M. H. M. und Fleer, G. J., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, *18*, 559-573 (1980)
50. Ramachandran, und Somasundaran, P., *J. Colloid Interface Sci.*, *120*, 184-188 (1987)
51. Adam, U.S., und Robb, I.D., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, *79*, 2745-2753 (1983)
52. Bonekamp, B.C., und Lyklema, J., *J. Colloid Interface Sci.*, *113*, 67-75 (1986)
53. Pelton, R.H., *J. Colloid Interface Sci.*, *111*, 475-485 (1986)
54. Greene, B.W., *J. Colloid Interface Sci.*, *37*, 144-153 (1971)
55. Meadows, J., Williams, P.A., Garvey, M.J., Harrop, R.A., und Phillips, G.O., *Colloids Surfaces*, *32*, 275-288 (1988)
56. Ferris, A.P., und Jepson, W.B., *J. Colloid Interface Sci.*, *51*, 245-259 (1975)
57. Flegmann, A.W., Goodwin, J.W., und Ottewil, R.H., *Proc. Br. Ceram. Soc.*, *13*, 31-45 (1969)
58. Bolland, M.D.A., Posner, A.M., Quirk, J.P., *Aust. J. Soil Res.*, *14*, 197-216 (1976)
59. Herrington, T.M., Clarke, A.Q., und Watts, J.C., *Colloids Surfaces*, *68*, 161-169 (1992)
60. Schofield, R.K., und Samson, H.R., *Disc. Faraday Soc.*, *18*, 135-145 (1954)
61. Weiss, A., und Russow, J., *Proceedings: "Proc. Int. Clay Conf."*, Ed. Stockholm, 203-213 (1963)
62. Sposito, G., *The surface chemistry of soils*, Oxford University Press, New York (1984)
63. Pefferkorn, E., Nabzar, L., und Varoqui, R., *Colloid & Polymer Sci.*, *265*, 889-896 (1987)
64. Van Olphen, H., *Clay colloid chemistry*, 2 Aufl., Wiley-Interscience, New York (1977)
65. Rand, B. und Melton, I.E., *J. Colloid Interface Sci.*, *60*, 308-320, 331-336 (1977)
66. Williams, D.J.A., und Williams, K.P., *J. Colloid Interface Sci.*, *65*, 79-87 (1978)
67. Wieland, E., und Stumm, W., *Geochim. Cosmochim. Acta*, *56*, 3339-3355 (1992)
68. Parks, G.A., *Aqueous Surface Chemistry of Oxides and Complex Oxide Minerals*, in Stumm, W. (Hrsg.): *Equilibrium Concepts in Natural Water Systems*, *Adv. Chem. Ser.*, *67*, (1967)
69. Schindler, P.W. und Gamsjäger, H., *Kolloid-Z. & Z. Polymere*, *250*, 759-763 (1972)
70. Wieland, E., *Dissertation Nr. 8532*, ETH Zürich, (1988)
71. Jardine, P.M., Zelazny, L.W. und Parker, J.C., *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, *49*, 862-872 (1985)
72. Carroll-Webb, S.A. und Walther, J.V., *Geochim. Cosmochim. Acta*, *52*, 2609-2623 (1988)
73. Stumm, W., und Morgan, J.J., *Aquatic chemistry*, 2 Aufl., Wiley, New York, S. 542 (1981)
74. Baes, C.F., und Mesmer, R.E., *The Hydrolysis of Cations*, Wiley-Interscience, New York (1976)

75. May, H.M., Kinniburgh, D.G., Helmke, P.A. und Jackson, M.L., *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **50**, 1667-1677 (1986)
76. Stumm, W., und Wollast, R., *Rev. of Geophysics*, **28**, 53-69 (1990)
77. Busenberg, E., Clemency, Ch.V., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **40**, 41-49 (1976)
78. Holdren, G.R., und Berner, R.A., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **43**, 1161-1171 (1979)
79. Furrer, G. und Stumm, W., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **50**, 1847-1860 (1986)
80. Chin, P.-K.F., und Mills, G.L., *Chem. Geol.*, **90**, 307-317 (1991)
81. Grauer, R., und Stumm, W., *Colloid Polymer Sci.*, **260**, 959-970 (1982)
82. Internes Verfahren nach Absprache mit Prof. Dekany
83. Grimm R.E., *Clay Mineralogy*, 2. Aufl., McGraw Hill, New York, S. 466 (1968)
84. Cases, .M., Cunin, P., Poincignon, C. und Yvon, J., *Clay Minerals*, **21**, 55-68 (1986)
85. Busenberg, E., und Clemency, C.V., *Clays und Clay Minerals*, **21**, 213-217 (1973)
86. Sing, K.S.W., *Pure Appl. Chem.*, **54**, 2201-2218 (1982)
87. Agrolinz Studie Nr. AL 2/89, Institut für Radioagronomie (IRA), Forschungszentrum Jülich
88. Interner BASF-Bericht von Dr. Brüssau
89. Angaben der BASF
90. Wassmer K.-H., Schroeder U., und Horn, D., *Makromol. Chem.*, **192**, 553-565 (1991)
91. Bolt G.H., und Bruggenwert M.G.M., *Soil Chemistry, A. Basic Elements*, Bolt G.H. und Bruggenwert M.G.M. (Hrsg.), Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, S. 2 (1976)
92. Everett, D.H., *Pure Appl. Chem.*, **58**, 967-984 (1986)
93. Corbridge, D. E. C, *Phosphorus; An Outline of its Chemistry, Biochemistry and Technology*, 3. Aufl., Elsevier, Amsterdam, S. 119-133 (1985)
94. *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Phosphor Teil C*, 8. Aufl., VCH, Weinheim, S. 227-243 (1965)
95. Dennison S.R., und Toms G.L., *Tappi*, **50**, 502-507 (1967)
96. Al-Kanani T., und MacKenzie A.F., *Can. J. Soil Sci.*, **71**, 327-338 (1991)
97. McKeague, J.A., *Can. J. Soil Sci.*, **47**, 95-99 (1967)
98. Jersak, J.M., und McColl, J.G., *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **53**, 550-555 (1989)
99. Terayama, H., *J. Polym. Sci.*, **8**, 243-253 (1952)
100. Horn, D., *Progr. Colloid & Polymer Sci.*, **65**, 251-264 (1978)
101. Murphy, J., und Riley, J.P., *Anal. Chim. Acta*, **27**, 31-36 (1962)
102. Rump, H.H., und Kirst, H., *Laborhandbuch für die Untersuchung von Wasser, Abwasser und Boden*, VCH, Weinheim, S. 138-141 (1987)
103. Lechner, M.D., Gehrke, K., und Nordmeier, E.H., *Makromolekulare Chemie*, Birkhäuser Verlag, Basel, S. 93 (1993)
104. Mandel M., *Eur. Polym. J.*, **6**, 807-822 (1970)

105. Blockhaus, F., Diplomarbeit, Düsseldorf (1991)
106. Hild, A., Diplomarbeit, Köln (1994)
107. Isfahany, T.M., Dissertation, Wageningen (1992)
108. Schnitzer, M., und Kodama, H., *Science*, *153*, 70-71 (1966)
109. Sasaki, S., und Minakata, A., *Biophys. Chem.*, *11*, 199-216 (1980)
110. Lagaly, G., Stange, H., und Weiss, A., *Kolloid Z.Z.Polymere*, *250*, 675-682 (1972)
111. Persönliche Mitteilung von Dr. N.V.Sastry
112. Interner BASF-Bericht von Dr. Auweter
113. Noda I., Tsuge T., Nagasawa M., *J. Phys. Chem.*, *74*, 710-719 (1970)
114. Fleer, G.J., Adsorption of Polymers, in Somasundaran, P., und Moudgil, B.M. (Hrsg.): *Reagents in Mineral Technology*, Dekker, New York, (1988)
115. *Römpp Chemie Lexikon*, Falbe, J., und Regnitz, M. (Hrsg.), Bd. 3; 9. Aufl., Thieme, Stuttgart (1989)
116. Hollemann - Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 81.-90. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, S. 695 (1976)
117. Sontheimer, H., Albert, G., und Fuchs, F., *Vom Wasser*, *39*, 121-135 (1972)
118. Interner BASF-Bericht von D. Horn (26.01.1984)
119. Drever, J.I., und Vance, G.F., Role of Soil Organic Acids in Mineral Weathering Process, in Pittsmann, E.D., und Lewan, M.D. (Hrsg.): *Organic Acids in Geological Processes*, Springer, Berlin, (1994)
120. Chiaudani, G. und Poltronieri, P., *Ingegneria Ambientale*, *11*, 1-43 (1990)
121. Niessen, H., Pflanzenschutz und Schädlingsbekämpfung,, in: *Formulierhilfsmittel*, Büchel, K.H. (Hrsg.):, Thieme, Stuttgart (1977)
122. Bohn, H.L., McNeal, B.L., und O'Connor, G.A., *Soil Chemistry*, 2. Aufl., Wiley, New York, S. 291 (1988)
123. Parfitt, R.L., *Adv. Agron.*, *30*, 1 (1978)
124. Mott, C.J.B., Anion and ligand exchange, in Greenland, D.J., und Hayes, H.B. (Hrsg.): *The Chemistry of Soil Processes*, John Wiley & Sons, S. 179 (1981)
125. Aylmore L.A.G., Karim M., und Quirk J.P., *Soil Sci.*, *103*, 10-15 (1967)
126. Muljadi D., Posner A.M., und Quirk J.P., *J. Soil Sci.*, *17*, 212-229 (Part I), 230-247 (Part II) (1966)
127. Lyons, J.W., *J. Colloid Sci.*, *19*, 399-412 (1964)
128. Weiss, A., Mehler, A., Koch, G., und Hoffmann, U., *Z. anorg. allg. Chemie*, *284*, 247-271 (1956a)
129. Parfitt, R.L., Fraser, A.R., Russell, J.D., und Farmer, V.C., *J. Soil Sci.*, *28*, 40-47 (1977)
130. Clunie, J.S., und Ingram, B.T., Adsorption of Nonionic Surfactants, in Parfitt, G.D., und Rochester, C.H. (Hrsg.): *Adsorption from Solution at the Solid/Liquid Interface*,

Academic Press, London, (1983)

131. Tadros, Th. F., *J. Colloid Interface Sci.*, **46**, 528-540 (1974)
132. Scott, N.M., *J. Sci. Food Agric.*, **27**, 367-372 (1976)
133. Hingston, F.J., Posner, A.M., und Quirk, J.P., *J. Soil Sci.*, **23**, 177-193 (1972)
134. Lee, L.T., und Somasundaran, P., *J. Colloid Interface Sci.*, **142**, 470-479 (1991)
135. Hingston F.J., Atkinson R.J., Posner A.M., und Quirk J.P., *Nature*, **215**, 1459-1461 (1967)
136. Vissers, D.R., *J. Phys. Chem.*, **72**, 3236-3244 (1968)
137. Chen Y.-S. R., Butler J.N., und Stumm W., *J. Colloid Interface Sci.*, **43**, 421-436 (1973)
138. McGilvery, J. D., und Crowther, J. P., *Canad. J. Chem.*, **32**, 174/85 (1954)
139. Somasundaran, P., und Krishnakumar, S., *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **93**, 79-95 (1994)
140. Parfitt, R.L., Fraser, A.R., und Farmer, V.C., *J. Soil Sci.*, **28**, 297-305 (1977)
141. Ikeda, T., Sasaki, M., Hachiya, K., Astumian, R.D., Yasunaga, T., und Schelly, Z.A., *J. Phys. Chem.*, **86**, 3861-3866 (1982)
142. Ochs, M., Cosovic, B., und Stumm, W., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2**, 639-650 (1994)
143. Tan, K. H., Degradation of Soil Minerals by Organic Acids, in Huang, P. M. und Schnitzer, M. (Hrsg.): *Interaction of Soil Minerals with Natural Organics and Microbes*, SSSA Spec. Pub. Nr. 17, Madison, S. 1-27 (1986)
144. Schulthess, C.P., und Huang, C.P., *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **55**, 34-42 (1991)
145. Martell, A.E., und Smith, R.M., *Critical Stability Constants*, Bd. 6, Plenum Press, New York, S. 336 (1989)
146. Martell, A.E., Motekaitis, R.J., und Smith, R.M., *Environ. Toxicol. Chem.*, **7**, 417-434 (1988)
147. Smith, R.M., Martell, A.E., und Motekaitis, R.J., *Inorg. Chim. Acta*, **99**, 207-216 (1985)
148. Huang, C.P., *Earth Plan. Sci. Lett.*, **27**, 265-274 (1975)
149. Browne, B.A., und Driscoll, C.T., *Science*, **256**, 1667-1670 (1992)
150. Benett, P.C., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**, 1781-1797 (1991)
151. Benett, P.C., und Casey, W., *Chemistry and Mechanisms of Low-Temperature Dissolution of Silicates by Organic Acids*, in Pittsman, E.D., und Lewan, M.D. (Hrsg.): *Organic Acids in Geological Processes*, Springer, Berlin, (1994)
152. Schindler, P.W., Liechti, P., und Westall, J.C., *Neth. J. Agr. Sci.*, **35**, 219 (1987)
153. Persönliche Mitteilung von Dr. J.-M. Sequaris

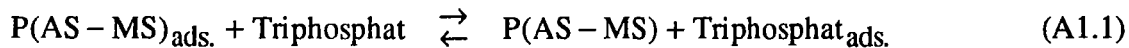
8.0 Anhang

8.1 Kompetitionsleichgewicht zwischen P(AS-MS) und Triphosphat

Zwischen der prozentualen Desorption des P(AS-MS) und der Triphosphatkonzentration besteht im untersuchten Konzentrationsbereich eine lineare Korrelation. Die Desorption des P(AS-MS) durch das Triphosphat lässt sich als ein Austauschgleichgewicht formulieren, wenn die folgenden Voraussetzungen gegeben sind:

1. Vollständige Identität der Adsorptionsstellen von P(AS-MS) und Triphosphat.
2. Vollständige Besetzung der Adsorptionsstellen durch P(AS-MS) und/oder Triphosphat.
3. Konformation des adsorbierten P(AS-MS) bleibt auch bei der Adsorption des Triphosphates erhalten.
4. Reversibilität der P(AS-MS)-Adsorption, so daß $K_{\text{des.}(P(AS-MS))} = 1/K_{L(P(AS-MS))}$

Unter diesen Bedingungen gilt formal:



$$K_{\text{ex.}} = \frac{[P(AS-MS)][\text{Triphosphat}]_{\text{ads.}}}{[P(AS-MS)]_{\text{ads.}}[\text{Triphosphat}]} \quad (\text{A1.2})$$

Dieses Gleichgewicht kann aber auch als Verhältnis der beiden Langmuir-Isothermengleichungen von P(AS-MS) und Triphosphat beschrieben werden (Gleichung A1.3):

$$K_{\text{ex.}} = \frac{K_{L(\text{Triphos.})}}{K_{L(P(AS-MS))}} = K_{L(\text{Triphos.})} \cdot K_{\text{des.}(P(AS-MS))} \quad (\text{A1.3})$$

mit

- | | |
|-----------------------------------|--|
| $K_{L(\text{Triphos.}/P(AS-MS))}$ | : Gleichgewichtskonstanten der Langmuir-Adsorptionsisothermen von Triphosphat und P(AS-MS) |
| $K_{\text{des.}(P(AS-MS))}$ | : Desorptionsgleichgewichtskonstante von P(AS-MS) |
| $K_{\text{ex.}}$ | : Gleichgewichtskonstante des Austauschgleichgewichtes |

und mit der Beziehung

$$\theta_{\text{Triphos.}} = 1 - \theta_{\text{P(AS-MS)}} \quad (\text{A1.4})$$

$\theta_{\text{Triphos.}}, \theta_{\text{P(AS-MS)}}$: Bedeckungsgrad der Oberfläche mit Triphosphat bzw. P(AS-MS)

Für die Langmuir-Adsorptionsisothermengleichungen des Triphosphates und des P(AS-MS) gelten:

$$K_{\text{L(Triphos.)}} = \frac{\theta_{\text{Triphos.}}}{[\text{Triphosphat}](1 - \theta_{\text{Triphos.}})} \quad (\text{A1.5})$$

$$K_{\text{L(P(AS-MS))}} = \frac{\theta_{\text{P(AS-MS)}}}{[\text{P(AS-MS)}](1 - \theta_{\text{P(AS-MS)}})} \quad (\text{A1.6})$$

$[\text{P(AS-MS)}]$; $[\text{Triphosphat}]$: Konzentration von P(AS-MS) bzw. Triphosphat in der Lösung

Die maximal adsorbierte Menge von 62 μeq Triphosphat / 5g Kaolinit ist im Vergleich zu der Ausgangskonzentration an Triphosphat vernachlässigbar. Daher wird die Gleichgewichtskonzentration von Triphosphat der Triphosphatausgangskonzentration gleichgesetzt.

Durch Einsetzen der Beziehungen A1.5 und A1.6 in A1.3 wird die folgende Gleichung erhalten:

$$K_{\text{ex.}} = \frac{\theta_{\text{Triphos.}} [\text{P(AS-MS)}] (1 - \theta_{\text{P(AS-MS)}})}{[\text{Triphosphat}] (1 - \theta_{\text{Triphos.}}) \theta_{\text{P(AS-MS)}}} \quad (\text{A1.7})$$

Mit Hilfe der Gleichung A1.4 läßt sich Gleichung A1.6 vereinfachen, so daß nur noch der Bedeckungsgrad $\theta_{\text{P(AS-MS)}}$ enthalten ist:

$$K_{\text{ex.}} = \frac{(1 - \theta_{\text{P(AS-MS)}}) [\text{P(AS-MS)}] (1 - \theta_{\text{P(AS-MS)}})}{[\text{Triphosphat}] (\theta_{\text{P(AS-MS)}})^2} \quad (\text{A1.8})$$

$$K_{\text{ex.}} = \frac{[\text{P(AS-MS)}]}{[\text{Triphosphat}]} \cdot \left(\frac{1 - \theta_{\text{P(AS-MS)}}}{\theta_{\text{P(AS-MS)}}} \right)^2 \quad (\text{A1.9})$$

Mit Hilfe der letzten Gleichung A1.9 können für verschiedene Triphosphatkonzentrationen die Gleichgewichtskonstanten für die Austauschgleichgewichte K_{ex} berechnet werden. Aus diesen Werten und aus der Adsorptionsgleichgewichtskonstante $K_{\text{L(Triphos.)}}$ der Adsorptionsisotherme für Triphosphat lassen sich dann durch Einsetzen in die Beziehung A1.3 die jeweiligen Desorptionsgleichgewichtskonstanten $K_{\text{des.(P(AS-MS))}}$ für das P(AS-MS) bei verschiedenen Bedeckungsgraden ermitteln.

8.2 Berechnung der Netto-Protonendichte Q_{H} des Na-Kaolinites

Aus den Säure-Base-Titrationsdaten lassen sich nach Gleichung 3.14 (s. Kapitel 3.4) die mit der Kaolinitoberfläche reagierenden H^+ - und OH^- -Ionenmengen bestimmen und unter Bezugnahme auf die Blanktitration als Referenz die totale Protonendichte $q_{\text{H}}-q_{\text{OH}}$ ermitteln. Die Abbildung A2.1 zeigt die Abhängigkeit der totalen Protonendichten $q_{\text{H}}-q_{\text{OH}}$ an der Kaolinitoberfläche vom pH-Wert für verschiedene NaCl-Konzentrationen.

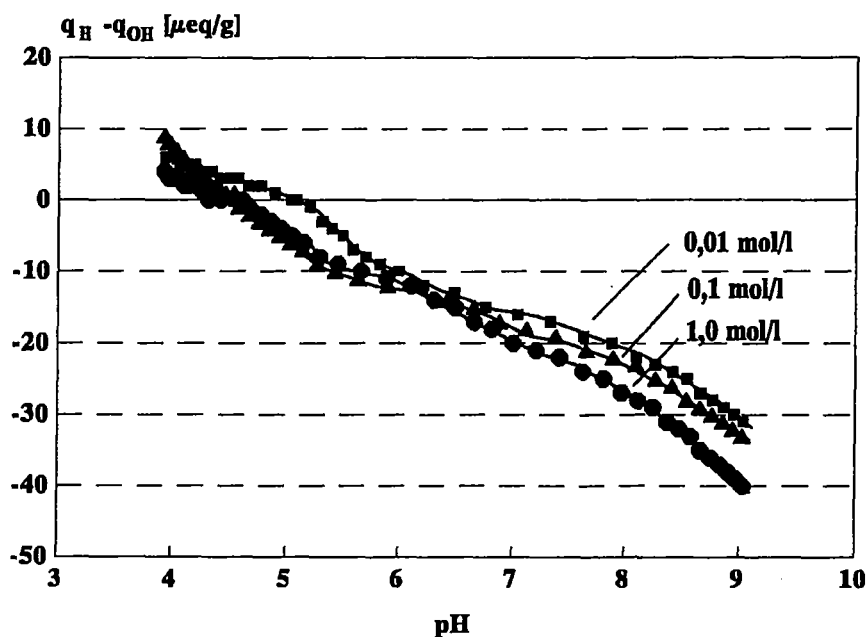


Abb. A2.1: Totale Protonendichte $q_{\text{H}}-q_{\text{OH}}$ an der Kaolinitoberfläche als Funktion des pH-Wertes für verschiedene NaCl- Konzentrationen.

Die totalen Protonendichten werden mit steigendem pH für alle Elektrolytkonzentrationen tendenziell zunehmend negativer, d.h. an der Kaolinitoberfläche nimmt die Protonenkonzen-

tration stetig ab, während die Hydroxidionenkonzentration kontinuierlich zunimmt. Ausnahmen bilden die totalen Protonendichten in 1 mol/l und in 0,1 mol/l NaCl im schwach sauren pH-Bereich, die einander annähernd identisch sind.

Die Protonendichte/pH-Kurven zeigen keinen für alle Elektrolytkonzentrationen gemeinsamen Schnittpunkt, wie er bei Metalloxiden in Anwesenheit nicht-spezifisch adsorbierender Elektrolyte am Ladungsnullpunkt (PZC) gefunden wird. Statt dessen wird im Bereich um pH 7,0 ein Minimum des Elektrolyteinflusses bzw. eine teilweise Überschneidung der Kurven beobachtet. Vergleichbare Ergebnisse aus der Literatur zur Säure-Base-Titration von Kaolinit zeigen ebenfalls eine geringe Elektrolytabhängigkeit um den Neutralpunkt^{107,152}. Daher kann angenommen werden, daß der Ladungsnullpunkt der Kanten (PZNPC) dieses Kaolinites um den Neutralpunkt liegt. Für pH-Werte unterhalb dieses Bereiches ist dementsprechend von einer insgesamt positiven Kantenladung und für pH-Werte oberhalb von einer negativen Kantenladung auszugehen.

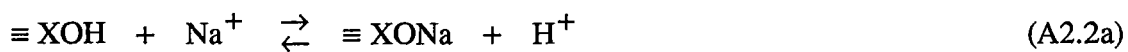
Aufgrund des fehlenden Intersektionspunktes und damit eines absoluten Ladungsnullpunktes stellen die Protonendichten jedoch nur relative und nicht absolute Werte dar.

Der Verlauf der totalen Protonendichten in Abhängigkeit von der Konzentration des indifferenten Elektrolyten NaCl zeigt im pH-Bereich $\text{pH} > 7,0$ einen Anstieg der Adsorptionskapazität für Hydroxidionen mit dem pH. Dabei wird mit steigender Elektrolytkonzentration die negative Protonendichte zunehmend stärker von den Kationen abgeschirmt, womit ein Anstieg der Adsorptionskapazität der Oberfläche für Hydroxidionen verbunden ist.

Ein analoges Verhalten, d.h. eine mit steigender Elektrolytkonzentration und damit mit steigender Abschirmung der positiven Ladungszentren durch indifferente Anionen zunehmende positive Protonendichte, wird jedoch im schwach sauren pH-Bereich $\text{pH} < 7,0$ nicht beobachtet. Statt dessen nimmt die Protonendichte mit steigender Elektrolytkonzentration ab. Dies läßt sich dadurch erklären, daß parallel zur Protonenadsorption an den Kanten- und Gibbsitflächen $\text{Na}^+ \text{-} \text{H}^+$ -Ionenaustauschvorgänge an der Siloxanfläche $\equiv \text{XOH}$ stattfinden. Für den schwach sauren pH-Bereich stellen die totalen Protonendichte/pH-Kurven daher Summenkurven aus Adsorptions- und Ionenaustauschprozessen mit Protonen dar. Während im basischen Milieu die geringe H^+ -Konzentration einen bevorzugten Ionenaustausch von Protonen gegen Na^+ -Kationen verhindert, konkurrieren mit abnehmendem pH-Wert jedoch die Protonen zunehmend mit den Na^+ -Kationen um die negativen Plätze an der Siloxanoberfläche. Die Erhöhung der Elektrolytkonzentration führt daher insgesamt zu zwei entgegengesetzten Effekten, nämlich der Erhöhung der Protonenadsorption an den Kanten und der Gibbsitfläche (Abschirmung durch Elektrolyt) und der Erniedrigung der Protonenkonzentration an der Siloxanfläche (Erhöhung des Ionenaustausches mit Na^+). Aufgrund der Dominanz des letzteren Effektes nimmt im schwach Sauren die totale Protonendichte mit steigender NaCl-Konzentration ab.

Die anteilmäßige Beteiligung der Protonen an den beiden Prozessen und damit Netto-Protonendichte im schwach sauren pH-Bereich läßt sich nun nach einem Modell von Wieland ^{67,70} bestimmen. Dazu wird der PZNPC der Kanten in den pH-Wert 7,5 gelegt, so daß aus den relativen Werten für die totale Protonendichte absolute Werte werden. Die Berücksichtigung des Ionenaustauschprozesses erfolgt im pH-Bereich < 7,5.

Für die Ermittlung der Netto-Protonendichte, d.h. der Oberflächenprotonierung an den Kanten- und der Gibbsitefläche, muß zuerst die totale Anzahl der permanent negativ geladenen Oberflächenplätze $\equiv\text{XOH}$ an der Siloxanfläche bestimmt werden. Es gilt nach Gleichung 3.9 (s. Kapitel 3.4):



mit der Gleichgewichtskonstante des Ionenaustausches $K_{\text{NaH,s}}$ zwischen Na^+ - und H^+ -Ionen von

$$K_{\text{NaH,s}} = \frac{\{\equiv\text{XONa}\} \cdot [\text{H}^+]}{\{\equiv\text{XOH}\} \cdot [\text{Na}^+]} = 10^{-3,2} \quad (\text{A2.2b})$$

$\{\equiv\text{XOH}\}, \{\equiv\text{XONa}\}$: Konzentration der an den permanent negativ geladenen Oberflächenplätzen auf der Siloxanfläche adsorbierten H^+ - oder Na^+ -Ionen

$[\text{H}^+], [\text{Na}^+]$: Gleichgewichtskonzentrationen an Na^+ - oder H^+ -Ionen in der Lösung

Des weiteren gelten für die Massenbilanzen für H^+ -Ionen, Na^+ -Ionen und $\equiv\text{XOH}$ folgende Beziehungen:

H^+ -Ion :

$$q_{\text{H}} - q_{\text{OH}} \equiv Q_{\text{H}} + \{\equiv\text{XOH}\} = \{\equiv\text{AlOH}_2^+\} + \{\equiv\text{XOH}\} \quad (\text{A2.3})$$

$q_{\text{H}} - q_{\text{OH}}$: totale Protonendichte an der Oberfläche

Q_{H} : Netto-Protonendichte an den Kanten- und Gibbsiteflächen

$\{\equiv\text{AlOH}_2^+\}$: Oberflächenkonzentration an protonierten Aluminolgruppen an den Kanten- und den Gibbsiteflächen

Na⁺-Ion :

$$Na^+ : [Na^+]_{tot.} = [Na^+]_{aq} + m \cdot \{ \equiv XONa \} \quad (A2.4a)$$

[Na⁺]_{tot.} : Gesamtkonzentration an Na⁺-Ionen

[Na⁺]_{aq} : Konzentration an Na⁺-Ionen in der Lösungsphase

m : Adsorbensmenge

wobei sich die Gleichung A2.4a aufgrund der relativ hohen Na⁺-Konzentration von $I \geq 0,01 \text{ mol/l}$ vereinfacht zu

$$[Na]_{tot.} \cong [Na^+]_{aq} \quad (A2.4b)$$

$\equiv XOH$:

$$EC = \{ \equiv XOH \} + \{ \equiv XONa \} \quad (A2.5)$$

EC : Kapazität des Na⁺-H⁺-Ionenaustausches an den Oberflächenplätzen auf der Siloxanfläche

Durch Umformung der Gleichung A2.2b nach

$$\{ \equiv XOH \} = \{ \equiv XONa \} \cdot \left(\frac{[H^+]}{K_{NaH,s} \cdot [Na^+]} \right) \quad (A2.6a)$$

und Einsetzen dieser Gleichung A2.6a in Gleichung A2.3 ergibt sich

$$q_H - q_{OH} = Q_H + \{ \equiv XONa \} \cdot \left(\frac{[H^+]}{K_{NaH,s} \cdot [Na^+]} \right) \quad (A2.6b)$$

Aus A2.6a in A2.5 wird folgende Gleichung erhalten

$$EC = \{\equiv XONa\} \cdot \left(1 + \frac{[H^+]}{K_{NaH,s} \cdot [Na^+]} \right) \quad (A2.7)$$

Durch Umformung der Gleichung A2.7 nach $\{\equiv XONa\}$ und anschließenden Einsetzen in A2.6a wird schließlich

$$q_H - q_{OH} = Q_H + EC \cdot \left(\frac{X}{1+X} \right) \quad (A2.8a)$$

mit

$$X = \frac{[H^+]}{K_{NaH,s} \cdot [Na^+]} \quad (A2.8b)$$

erhalten.

Durch Auftragung der $q_H - q_{OH}$ -Werte gegen die $(X/(1+X))$ -Werte lässt sich dann aus der Steigung des linearen Bereiches der Kurve (nicht zu sehen) die Austauschkapazität EC bestimmen. Die Austauschkapazitäten EC betragen in 0,01 mol/l NaCl 18-19 $\mu\text{eq/g}$, in 0,1 mol/l NaCl 28 $\mu\text{eq/g}$ und in 1,0 mol/l NaCl 39,5 $\mu\text{eq/g}$. Mit Hilfe der berechneten EC-Werte, der NaCl-Konzentrationen ($[Na]_{\text{tot.}}$), der Gleichgewichtskonstante $K_{NaH,s}$ und der Werte für die totale Protonendichte mit den entsprechenden Protonenkonzentrationen in der umgebenden wässrigen Phase wird schließlich nach Gleichung A2.8a die Netto-Protonendichte Q_H berechnet. Die erhaltenen Netto-Protonendichtekurven für verschiedene NaCl-Konzentrationen zeigt Abb. 5.4 (s. Kapitel 5.1.2).

Als Gleichgewichtskonstante für den Ionenaustausch $K_{NaH,s}$ wird der für verschiedene Na^+ -Konzentrationen bestimmte Wert von $10^{-3,2}$ eingesetzt¹¹, der damit nahe beim Literaturwert von $10^{-2,9}$ liegt¹⁵².

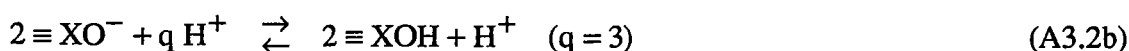
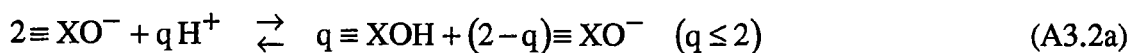
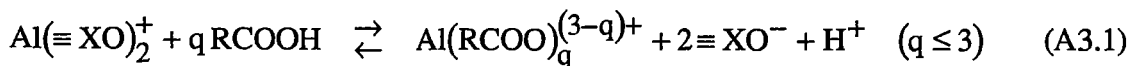
8.3 Beschreibung des Al^{3+} -Ionenaustauschgleichgewichtes zwischen der Carboxylgruppe des P(AS-MS) und den Oberflächenplätzen der Siloxanfläche

Berechnung der Gleichgewichtskonstante für den Ionenaustausch

Die Überführung des bei einem pH-Wert um 4,0 vorwiegend als Al^{3+} -Kation¹⁵ an der negativ geladenen Siloxanfläche des Kaolinites immobilisierten, nicht-kristallinen Al in die Volumenphase durch P(AS-MS) läßt sich durch ein Ionenaustauschgleichgewicht formulieren. Dazu muß angenommen werden, daß dieses nicht-kristalline Al^{3+} -Ion entweder durch das gelöste P(AS-MS), oder durch die Oberflächenplätze komplexiert wird und damit nicht an nicht-adsorbierten Segmenten (Schlaufen, Schwänzen) von an der Kanten- und der Gibbsitfläche adsorbiertem P(AS-MS) gebunden ist oder als freies, nicht-komplexiertes Al^{3+} -Kation vorliegt. Die letztere Annahme kann im untersuchten Konzentrationsbereich weitgehend vorausgesetzt werden, da das P(AS-MS) hier im Überschuß vorliegt.

Unter diesen Voraussetzungen kann die Gleichgewichtsreaktion durch die folgende Beziehung A3.1 beschrieben werden:

Massenwirkungsausdruck:



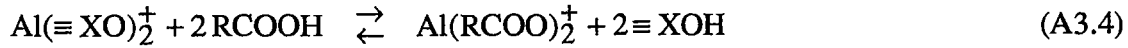
$$K_{\text{Al},1} = \frac{\{\equiv \text{XO}^-\}^2 [\text{Al}(\text{RCOO})_q^{(3-q)+}] [\text{H}^+]^q}{\{\text{Al}(\equiv \text{XO})_2^+\} [\text{RCOOH}]^q} \quad (\text{A3.3})$$

$K_{\text{Al},1}$: Gleichgewichtskonstante des Ionenaustausches bzw. Selektivitätskoeffizient

Aufgrund der nicht bekannten Aktivität der Komplexbildner, stellen die hier behandelten Konstanten keine thermodynamisch definierten Konstanten, sondern mittlere konditionelle Gleichgewichtskonstanten dar. Diese gelten nur für bestimmte pH-Werte und Ionenstärken.

Unter Verwendung der experimentellen Daten im annähernd linearen Bereich der Al-Ionenaustauschkurve (s. Abb. 5.27) läßt sich für die Gleichgewichtskonstante des Ionenaustausches

$K_{Al,l}$ ein Näherungswert berechnen. Dabei müssen für die Wechselwirkung des Al^{3+} mit dem Polyelektrolyten in Abhängigkeit vom stöchiometrischen Konzentrationsverhältnis von Al^{3+} zu RCOOH verschiedene Al^{3+} /RCOOH-Komplexe wie $Al(RCOO)_2^+$ oder $Al(RCOO)_3$ in Betracht gezogen werden. Der Massenwirkungsausdruck für die Spezies $Al(RCOO)_2^+$ lautet:



$$K_{Al,l} = \frac{[Al(RCOO)_2^+]\{\equiv XOH\}^2}{\{Al(\equiv XO)_2^+\}[RCOOH]^2} \quad (A3.5)$$

Massenbilanz:

$$Al_{tot.} = [Al(RCOO)_2^+] + \{Al(\equiv XO)_2^+\} \quad (A3.6)$$

$$[RCOOH]_{tot.} = [RCOOH] + 2[Al(RCOO)_2^+] \quad (A3.7)$$

$$\{\equiv XOH\}_{tot.} \equiv CEC = EC + 2\{Al(\equiv XO)_2^+\} \quad (A3.8)$$

wobei:

- $Al_{tot.}$: Gesamtkonzentration bzw. Konzentration des zu Beginn der Gleichgewichtseinstellung an der Kaolinitoberfläche immobilisierten, nicht-kristallinen Al
- $\{Al(\equiv XO)_2^+\}$: Gleichgewichtskonzentration an oberflächengebundenen Al^{3+} -Ionen auf der Siloxanfläche
- $[Al(RCOO)_2^+]$: Gleichgewichtskonzentration an carboxylgruppengebundenen Al^{3+} -Ionen
- $[RCOOH]_{tot.}$: Gesamtkonzentration an Carboxylgruppen im Gleichgewichtszustand
- $[RCOOH]$: Gleichgewichtskonzentration an freien Carboxylgruppen
- $\{\equiv XOH\}_{tot.}$: totale Konzentration an Oberflächenplätzen auf der Siloxanfläche
- CEC : totale Kationenaustauschkapazität des Kaolinites, insbesondere durch Austausch an der Siloxanfläche der äußeren Kaolinitoberfläche
- $\{\equiv XOH\}$: Oberflächenkonzentration der mit H^+ - oder Na^+ -Ionen neutralisierten, permanent negativ geladenen Siloxanplätze im Gleichgewichtszustand
- q, n : stöchiometrische Koeffizienten

Die sich nach Einsetzen der Beziehungen A3.6-A3.8:

$$K_{Al,1} = \frac{\left[Al(RCOOH)_2^+\right] \left(CEC - \left(Al_{tot.} - \left[Al(RCOO)_2^+\right]\right)\right)^2}{\left(Al_{tot.} - \left[Al(RCOO)_2^+\right]\right) \left([RCOOH]_{tot.} - 2\left[Al(RCOO)_2^+\right]\right)^2} \quad (A3.9)$$

und unter Verwendung der folgenden Konzentrationen:

$Al_{tot.} = 94 \mu\text{mol}/10\text{g Na-Kaolinit}$ (s. Kapitel 4.2.5)

$CEC = 400 \mu\text{eq}/10\text{g Na-Kaolinit}$ (s. Kapitel 4.1.1)

ergebenden und in diese Gleichung einzusetzenden Konzentrationen für die einzelnen Spezies sind in der folgenden Tabelle A3.1 aufgeführt.

Tabelle A3.1: Konzentrationen zur Bestimmung von $K_{Al,1}$

$[RCOOH]_{tot.}$	$[Al(RCOO)_2^+]$	$K_{Al,1}$
$[\mu\text{eq}/l]$	$[\mu\text{mol}/l]$	
52,0	8,2	7,44
115,0	19,6	4,86
576,0	40,8	0,38
964,0	59,3	0,32

Die berechneten $K_{Al,1}$ -Werte für den Ionenaustausch sind nicht konstant, sondern zeigen mit steigender P(AS-MS)-Gleichgewichtskonzentration eine Tendenz zu niedrigeren Werten. Dies könnte bedeuten, daß sich in dem untersuchten P(AS-MS)-Gleichgewichtskonzentrationsbereich die stöchiometrische Zusammensetzung des $Al^{3+}/P(AS-MS)$ -Komplexes ändert und/oder eine Konformationsänderung des P(AS-MS) stattfindet. Außerdem sind unter Umständen auch energetische Heterogenitäten auf der Siloxanoberfläche und damit unterschiedlich stark gebundene Al^{3+} -Ionen in Betracht zu ziehen. Zudem führt der für jede Carboxylgruppe unterschiedliche elektrostatische Einfluß von benachbarten ionisierten Carboxylgruppen auf die Komplexbildungsreaktion zu einem Spektrum von Bindungskonstanten.

Entsprechend den Daten in Tabelle A3.1 lassen sich für die Bereiche niedriger und hoher P(AS-MS)-Gleichgewichtskonzentration je ein Mittelwert bilden. Diese Mittelwerte können dann näherungsweise als "Grenzwerte" aufgefaßt werden. Für $[RCOOH]_{tot.} < 150 \mu\text{eq}/l$ wird ein Wert von $K_{Al,1}(a) = 6,15 \pm 1,29$ und für $[RCOOH]_{tot.} > 500 \mu\text{eq}/l$ ein niedriger Wert von $K_{Al,1}(b) = 0,35 \pm 0,03$ berechnet. Unter der Annahme, daß ein $Al(RCOO)_3$ -Komplex gebildet wird, erhält man $K_{Al,1}(a) = 0,865 \pm 0,235$ für $[RCOOH]_{tot.} < 150 \mu\text{eq}/l$ und $K_{Al,1}(b) =$

$0,0215 \pm 0,0035$ für $[\text{RCOOH}]_{\text{tot.}} > 500 \text{ } \mu\text{eq/l}$. Die Gleichgewichtskonstanten erlauben die Berechnung theoretischer Gleichgewichtskurven für den Ionenaustausch. Es zeigt sich, daß die berechneten Gleichgewichtskurven für den $\text{Al}(\text{RCOO})_3$ -Komplex (nicht zu sehen) mit den gemessenen Werten nur im untersten P(AS-MS)-Gleichgewichtskonzentrationsbereich einigermaßen übereinstimmen, jedoch einen viel steileren Anstieg aufweisen. Im folgenden wird daher nur vom $\text{Al}(\text{RCOO})_2^+$ -Komplex ausgegangen. Potentiometrische Titrationsuntersuchungen zur Bildung der $\text{Al}^{3+}/\text{RCOOH}$ -Komplexe weisen ebenfalls auf eine solche Komplexstöchiometrie hin ¹⁵³. Ein Vergleich der mit Hilfe der beiden $K_{\text{Al,I}}$ -Werte berechneten Gleichgewichtskurven für die Bildung des $\text{Al}(\text{RCOO})_2^+$ -Komplexes mit der gemessenen Kurve zeigt die Abbildung A3.1.

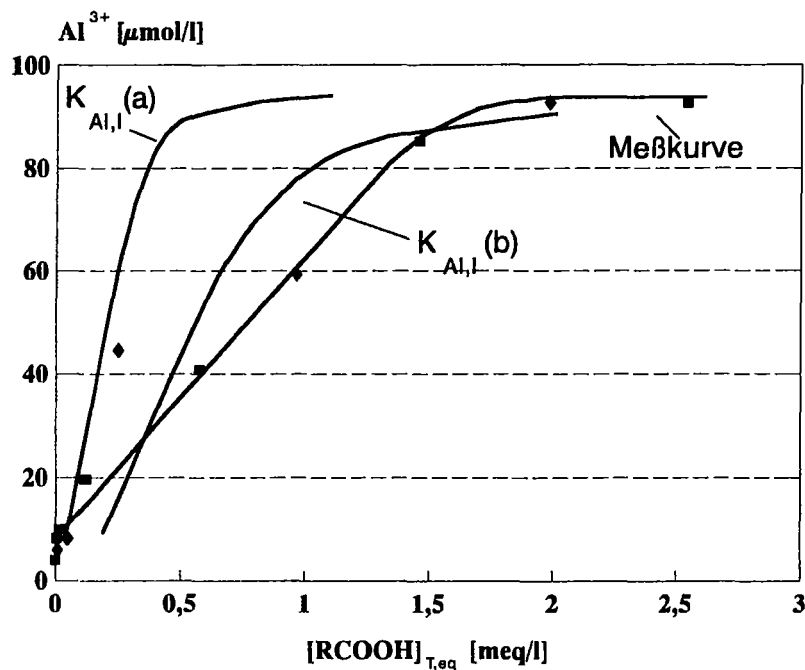


Abb. A3.1: Konzentrationen an gelöstem Al in Anwesenheit verschiedener P(AS-MS)-Gleichgewichtskonzentrationen für pH 3,9-4,3
 ([$\diamond$, $\blacksquare$] gemessene Werte für M_w 9600 und 219000 g/mol (Symbol s. Abb. 5.29
 $K_{\text{Al,I}}(a)$ und $K_{\text{Al,I}}(b)$ berechnete Gleichgewichtskurven bei Bildung des
 $\text{Al}(\text{RCOO})_2^+$ -Komplexes)

Die Gleichgewichtskonstante des Ionenaustauschgleichgewichtes $K_{\text{Al,I}}(b)$ beschreibt den Ionenaustausch im gesamten untersuchten P(AS-MS)-Gleichgewichtskonzentrationsbereich

besser, als $K_{Al,1(a)}$. Die berechnete Abhängigkeit für $K_{Al,1(b)}$ zeigt jedoch eine etwas größere Steigung im annähernd linearen Anstiegsbereich.

Berechnung der Bindungskonstanten des $Al^{3+}/RCOOH$ -Komplexbildungsgleichgewichtes

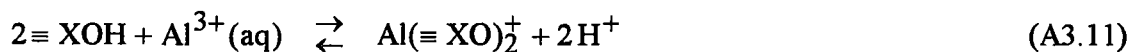
Das Ionenaustauschgleichgewicht ($T=20^{\circ}C$; $I=0,01$ mol/l $NaNO_3$) setzt sich aus dem Adsorptionsgleichgewicht von H^+ , Na^+ und Al^{3+} an den permanent negativ geladenen Oberflächenplätzen der Siloxanfläche und dem Komplexbildungsgleichgewicht von H^+ und Al^{3+} an den Carboxylgruppen des P(AS-MS) in der Volumenphase zusammen. Die Adsorptionsreaktion läßt sich dabei durch die Adsorptionsgleichgewichtskonstante $K_{AlH,s}$ beschreiben, während die Komplexbildungsreaktion durch die Komplexbildungskonstante $^*\beta_2$ bestimmt wird. Damit ergibt sich über die Gleichgewichtskonstante $K_{Al,1}$, die sich als Verhältnis der Gleichgewichtskonstanten $K_{AlH,s}$ und $^*\beta_2$ formulieren läßt, die Möglichkeit die Komplexbildungskonstante $^*\beta_2$ zu bestimmen:

$$^*\beta_2 = \frac{K_{AlH,s}}{K_{Al,1}} \quad (A3.10)$$

Im folgenden werden die beiden Gleichgewichtsprozesse an der Kaolinitoberfläche und in der Volumenphase näher erläutert.

Siloxanfläche

Die Al-Gleichgewichtskonzentration in der Lösungsphase wird im pH-Bereich $< 4,5$ durch den folgenden Massenwirkungsausdruck des Adsorptionsgleichgewichtes kontrolliert ^{67,70}:



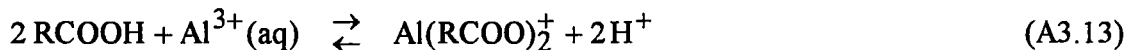
$$K_{AlH,s} = \frac{\{Al(\equiv XO)_2^+\} [H^+]^2}{\{\equiv XOH\}^2 [Al^{3+}]} = 0,9247 \quad (A3.12)$$

$[H^+]$, $[Al^{3+}]$: Konzentrationen des Protons und des Al^{3+} -Kations in der Volumenphase

Die Gleichgewichtskonstante $K_{AlH,s}$ für $I = 0,01$ mol/l berechnet sich aus einer in der Literatur angegebenen Gleichgewichtskonstante für $I = 0,1$ mol/l $NaNO_3$ ($T = 20 \pm 2^{\circ}C$; $0,01$ mol/l $NaNO_3$).

Volumenphase

Die Ergebnisse zur Berechnung von $K_{Al,1}$ (s. oben) deuten ebenso wie Ergebnisse aus Titrationsuntersuchungen zur Komplexierung des Al^{3+} durch die Carboxylgruppen des P(AS-MS) für den untersuchten Konzentrationsbereich des Polyelektrolyten auf eine Beteiligung von zwei Carboxylgruppen¹⁶. Die Wechselwirkungen zwischen dem Al^{3+} und dem P(AS-MS) in der Volumenphase lassen sich somit folgendermaßen beschreiben:



$$^*\beta_2 = \frac{[\text{Al}(\text{RCOO})_2^+][\text{H}^+]^2}{[\text{RCOOH}]^2[\text{Al}^{3+}]} \quad (\text{A3.14})$$

$^*\beta_2$: Brutto-Komplexbildungskonstante unter Beteiligung von zwei protonierten Liganden

Die Wechselwirkung der Carboxylgruppe des P(AS-MS) mit dem Al^{3+} wird vor allem durch Coulomb'sche Attraktionskräfte bestimmt (s. Kapitel 3.1), so daß der Al^{3+} - H^+ -Austausch vom Dissoziationsgrad α und dem dadurch kontrollierten elektrischen Feld in der Umgebung der Polyelektrolytkette abhängt. Daher muß außer der Komplexbildungsreaktion auch die Dissoziationsreaktion mit einbezogen werden. Das Dissoziationsgleichgewicht läßt sich für schwache Polysäuren nach der folgenden Beziehung (s. Kapitel 3.1) formulieren:



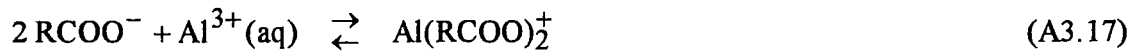
$$K_a = \left(\frac{[\text{RCOO}^-][\text{H}^+]}{[\text{RCOOH}]} \right) = \left(\frac{\alpha}{(1-\alpha)} [\text{H}^+] \right) \quad (\text{A3.16})$$

K_a : scheinbare Dissoziationskonstante

α : Dissoziationsgrad bzw. Ionisierungsgrad (Berechnung s. Kapitel 3.1)

$[\text{RCOO}^-]$: Konzentration von ionisierten Carboxylgruppen

Die eigentliche Komplexierung des Al^{3+} erfolgt dann in einem zweiten Reaktionsschritt unter Beteiligung von zwei Carboxylgruppen.



$$\beta_2 = \frac{[\text{Al}(\text{RCOO})_2^+]}{[\text{RCOO}^-]^2 [\text{Al}^{3+}]} \quad (\text{A3.18})$$

β_2 : Brutto-Komplexbildungskonstante unter Beteiligung von zwei Liganden

Mit den aus den Gleichungen A3.16 und A3.18 erhaltenen Gleichgewichtskonstanten K_a für die Dissoziation und β_2 für die Al^{3+} -Komplexierung läßt für einen bestimmten pH-Wert bzw. Dissoziationsgrad die Gleichgewichtskonstante $^*\beta_2$ für den Al^{3+} - H^+ -Austausch in der Volumenphase berechnen:

$$\beta_2 = \frac{^*\beta_2}{K_a^2} \quad (\text{A3.19})$$

8.4 Verzeichnis der verwendeten Symbole und Abkürzungen

A_s	Adsorbensoberfläche	[m ² /g]
$A_{s,b}$	basale Adsorbensoberfläche	[m ² /g]
$A_{s,l}$	laterale Adsorbensoberfläche	[m ² /g]
$c_{0,j}$	Ausgangskonzentration der Spezies j	[mol/l]
c_j	Gleichgewichtskonzentration der Spezies j	[mol/l]
c_p	Polyelektrolytkonzentration	[mol/l]
c_s	Elektrolytkonzentration	[mol/l]
c_a, c_b	Konzentration des zugegebenen aciden bzw. basischen Titranten	[mol/l]
CEC	totale Kationenaustauschkapazität des Schichtsilikates	[eq/g]
d_{001}	Montmorillonit-Zwischenschichtabstand	[nm]
d	Schichtsilikatdichte	[kg/m ³]
D	Partikeldurchmesser	[m]
EC	Kapazität des Na ⁺ -H ⁺ -Ionenaustausches an der Siloxanfläche	[eq/g]
F	Faradaykonstante	[F]
ΔG_{el}	Änderung der elektrischen Freien Enthalpie	[J/g]
h	Partikelhöhe	[m]
$h_{ad.}$	Adsorbatschichtdicke	[m]
IEP	pH(isoelektrischer Punkt)	
I	Ionenstärke	[mol/l]
k	Geschwindigkeitskonstante	[1/h]
$k_{H,L}$	Geschwindigkeitskonstanten der protonen- oder ligandenbeschleunigten Auflösung	[1/h]
K_a	scheinbare Dissoziationskonstante	[mol/l]
K_0	intrinsische Dissoziationskonstante	[mol/l]
$K_{NaH,s}$	Gleichgewichtskonstante des Na ⁺ -H ⁺ -Ionenaustausches an der Oberfläche	
$K_{AlH,s}$	Gleichgewichtskonstante des Al ³⁺ -H ⁺ -Ionenaustausches an der Oberfläche	
K_L	Gleichgewichtskonstante für die Langmuir-Adsorptionsisotherme	[l/eq]
$K_{des.}$	Gleichgewichtskonstante der P(AS-MS)-Desorption	
$K_{Al,l}$	Gleichgewichtskonstante des Al ³⁺ -Ionenaustausches zwischen der Oberfläche und dem P(AS-MS)	
$K_{ex.}$	Gleichgewichtskonstante des P(AS-MS)-Triphosphat-Austausches	
m	Adsorbenskonzentration	[g/l]
$n^{\sigma(v)}$	Grenzflächenüberschuß bzw. Adsorptmenge	[eq/g]
$n^{\sigma(v)}_{max.}$	maximaler Grenzflächenüberschuß bzw. Adsorptmenge im Sättigungsbereich	[eq/g]

p	Anteil adsorbierter Segmente an der Gesamtzahl der Segmentanordnungen	
PZC	pH(Nullladungspunkt)	
PZNPC	pH(Protonennullladungspunkt der Kanten)	
q_H, q_{OH}	an den Oberflächengruppen adsorbierte Menge an H^+ - bzw OH^- -Ionen	[eq/g]
$q_H - q_{OH}$	totale Protonendichte an der Gesamtoberfläche	[eq/g]
Q_H	Netto-Protonendichte an den Kanten- und Gibbsitflächen	[eq/g]
$Q_{H,tot.}$	totale Netto-Protonendichte an den Kanten- und Gibbsitflächen	[eq/g]
R	Auflösungsrate	[mol/m ² h]
$R_{H,L}$	Raten der protonen- oder liganden-beschleunigten Auflösung	[mol/m ² h]
$R_{tot.}$	Gesamtauflösungsrate	[mol/m ² h]
$R_t(Si)$	experimentelle Auflösungsrate aus der Freisetzung von Si	[mol/m ² h]
t	Zeit	[1/s]
V	Volumen	[m ³]
α	Dissoziationsgrad bzw. Ionisierungsgrad	
$^*\beta_2$	Brutto-Komplexbildungskonstante unter Beteiligung von protonierten Liganden	
β_2	Brutto-Komplexbildungskonstante unter Beteiligung von dissoziierten Liganden	[l ² /mol ²]
θ	Bedeckungsgrad	
ϕ	Goniometerwinkel	[°]
σ_p	Netto-Gesamtladungsdichte	[C/m ²]
σ_0	strukturelle, permanente Ladungsdichte	[C/m ²]
σ_H	variable, pH-abhängige Ladungsdichte (Protonenladungsdichte)	[C/m ²]
σ_D	Ladungsdichte in der elektrischen Doppelschicht	[C/m ²]
[j]	Konzentration der Spezies j in der Lösung	[mol/l]
[j] _{tot.}	Gesamtkonzentration der Spezies j in der Lösung	
(j)	Aktivität der Spezies j in der Lösung	[mol/l]
{j}	Oberflächenkonzentration der Spezies j	[mol/g]
{≡j}	oberflächenständige Gruppen j	

Ergebnisse dieser Arbeit sind bislang in folgende Veröffentlichungen eingeflossen :

F. Blockhaus, H.D. Narres und J.-M. Séquaris,
"Wechselwirkungen von synthetischen Polymeren (Polycarboxylaten) mit der Tonmineral-
Wasser-Grenzfläche", Berichte der Deutschen Ton- und Tonmineralgruppe e.V. (E.E. Kohler,
Hrsg.), 250-259 (1994)

F. Blockhaus, J.-M. Séquaris, H.D. Narres and 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)

F. Blockhaus, J.-M. Séquaris, H.D. Narres and M.J. Schwuger,
Adsorption/Desorption behaviour of acrylic/maleic acid copolymers at clay minerals, J. Colloid
Interface Sci., in Druck

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Angewandte Physikalische Chemie (IPC) des Forschungszentrums Jülich unter der Leitung von Prof. M.J. Schwuger angefertigt.

Meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. M.J. Schwuger, danke ich sehr für die interessante Themenstellung und die großzügige Förderung meiner Doktorarbeit.

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

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

Mein ganz besonderer Dank gilt meinem Betreuer Herrn Dr. J.M. Sequaris für die gute Zusammenarbeit und viele fruchtbare Diskussionen und Anregungen.

Bei Frau C. Walraff und Herrn W. Hilgers (ZCH) bedanke ich mich für die Durchführung der potentiometrischen Säure-Base-Titrationen und der AAS-Messungen.

Der BASF AG möchte ich an dieser Stelle für die Bereitstellung der Substanzen und ihre hilfreiche Unterstützung der Arbeit danken, ohne der diese Arbeit nicht zustande gekommen wäre.

Weiterhin gilt mein Dank allen Kollegen, insbesondere Frau DC A. Hild und Herrn DC W. Backhaus, und allen Mitarbeiter/innen für ihre Kollegialität und ihre vielfältigen Hilfestellungen im Laboralltag.

Schließlich möchte ich meiner Familie für ihre Unterstützung und manchmal auch für ihre Ablenkung zur rechten Zeit danken.

Jül-3296
November 1996
ISSN 0944-2952