



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

***Hydrophob modifizierte Polyacrylsäuren:  
Wechselwirkungen mit Bodenmineralen  
und organischen Schadstoffen***

*Frauke Baßmann*





***Hydrophob modifizierte Polyacrylsäuren:  
Wechselwirkungen mit Bodenmineralen  
und organischen Schadstoffen***

*Frauke Baßmann*

**Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3975**

ISSN 0944-2952

Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre

Institut 7: Angewandte Physikalische Chemie Jül-3975

D 61 (Diss., Düsseldorf, Univ., 2002)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

☎ 02461/61-5220 · Telefax: 02461/61-6103 · e-mail: [zb-publikation@fz-juelich.de](mailto:zb-publikation@fz-juelich.de)

## **Hydrophob modifizierte Polyacrylsäuren: Wechselwirkungen mit Bodenmineralen und organischen Schadstoffen**

Hydrophob modifizierte Polyacrylsäuren (HMPAA) können effizient rheologische Eigenschaften von Flüssigkeiten auf wässriger Basis in vielen industriellen Anwendungen und Formulierungen kontrollieren. Da ein Eintrag dieser Polymertenside in terrestrische Ökosysteme nicht ausgeschlossen werden kann, wird der Einfluß ihrer amphiphilen Eigenschaften auf die Sorption an Bodenmineralen (Aluminiumoxid, Montmorillonit) sowie auf die Bindung von organischen Schadstoffen untersucht. Zusätzlich werden einige der hydrophob modifizierten Polyacrylate (HMPA) gezielt als Modellsubstanzen für native amphiphile Makromoleküle (u.a. Huminsäuren) der organischen Bodensubstanz eingesetzt. Sie helfen, das komplexe Verhalten der heterogenen Huminsäuren bezüglich der Immobilisierung und des Transports von Xenobiotika zu verstehen.

Mehrere HMPA, mit einem Modifizierungsgrad bis zu 30%, werden durch Derivatisierung von Polyacrylsäure ( $M_w$  50.000 g/mol) mit Octylamin (C8), Hexadecylamin (C16) sowie 2-Phenylethylamin (C2Ph) synthetisiert und charakterisiert. Eine Abschirmung der polyanionischen Ladung der HMPA bei niedrigem pH, hohen Elektrolytkonzentrationen und in Gegenwart divalenter Kationen führt zur Ausbildung hydrophober Mikrodomänen, die mit Hilfe der Fluoreszenz-Sonden-Technik detektiert werden. Die Existenz hydrophober Aggregate bei Polyamphiphilen mit hohem Modifizierungsgrad (30% C8) oder langen Alkylseitenketten (10% C16) ist dagegen unabhängig vom pH, der Ionenstärke und der Art des Elektrolyten. Je hydrophober das Polymer, desto schwerer sind die Carboxylgruppen der HMPA, aufgrund von Konformationsänderungen und lokal auftretenden hydrophoben Mikrodomänen, zu dissoziieren.

Mit Hilfe fluoreszenzspektroskopischer Untersuchungen von Pyren läßt sich die Gleichgewichtsbindungskonstante dieses typischen unpolaren organischen Schadstoffes in hydrophob modifizierte Polyacrylate bei pH 5,5 und 8,5 sowie bei Anwesenheit verschiedener Elektrolyte bestimmen. Amphiphile Makromoleküle erhöhen die Löslichkeit und somit die Mobilität von Pyren in wässrigen Medien signifikant durch die Ausbildung hydrophober Mikrodomänen. Diesbezüglich weisen die synthetischen Polymere 10% C16, 20% C8 und 30% C8 eine gute Vergleichbarkeit mit Huminsäuren auf.

Die adsorbierte Menge von HMPA an entgegengesetzt geladenem Aluminiumoxid nimmt bei zunehmendem Modifizierungsgrad, längerer Alkylseitenkette und Zusatz polyvalenter Kationen aufgrund von Aggregation und somit kompakteren Strukturen der Polymere zu. Steigende pH-Werte führen zu einer verminderten Adsorption an der Oberfläche, die mit einer Knäuelaufweitung und geänderten Ladungsverhältnissen an der Aluminiumoxidoberfläche zu erklären ist. Elektrokinetische Untersuchungen, Lichtstreuexperimente und Sedimentationsversuche zeigen, daß die modifizierten Oxidpartikel bei zunehmender Polymerkonzentration einen „Dispersions-Agglomerations-Redispersions Prozeß“ durchlaufen.

Das Sorptionsverhalten der HMPA an die lateralen Kanten des Montmorillonits ist mit dem Bindungsverhalten der Polymere an Aluminiumoxid vergleichbar. Eine Adsorption an die negativ geladenen Siloxanflächen ist allein bei stark hydrophoben Polymeren und durch  $Ca^{2+}$ -Brücken wahrscheinlich. Unterschiedliche kolloidchemische Meßmethoden zeigen, daß Montmorillonit-Dispersionen bei bodenrelevantem pH und einer NaCl-Konzentration von 0,01 M Heterokoagulate bilden. Bei hohen Polymerbelegungen dispergieren sie aufgrund der elektrostatischen Stabilisierung in einzelne Montmorillonitplättchen.

Die Adsorptions- und Stabilisierungseigenschaften der synthetischen C8-Polymere in Gegenwart von Aluminiumoxid und Montmorillonit sind denen der Huminsäure ähnlich.

An Aluminiumoxid gebundene synthetische und natürliche Makromoleküle verstärken mit zunehmender Hydrophobie der Adsorbatschicht die Immobilisierung von Pyren, 2,4-Dichlorphenol (2,4-DCP), Dodecyltrimethylammoniumbromid (DTAB) und Natriumdodecylsulfat (SDS). Niedrige DTAB- und SDS-Konzentrationen wirken synergistisch auf die Adsorption von 2,4-DCP an mit HMPA belegten Aluminiumoxiden durch Steigerung der Hydrophobie der Adsorbatschicht. Höhere Tensidkonzentrationen führen jedoch zu einer Abnahme der adsorbierten Schadstoffmenge durch konkurrierende Solubilisierung des Schadstoffes in den Tensidmizellen der Volumenphase.



## **Hydrophobically modified poly(acrylic acids): Interactions with soil minerals and organic pollutants**

Hydrophobically modified poly(acrylic acids) (HMPAAs) can efficiently control the rheological behaviours of water-based liquids in many industrial applications and formulations. The influence of their amphiphilic properties on sorption at soil minerals (alumina, montmorillonite) and on the binding of organic pollutants are studied. Indeed, an entry of these poorly biodegradable polymeric surfactants into terrestrial ecosystems cannot be excluded. Furthermore tailored hydrophobically modified poly(acrylates) (HMPAs) can be used as models for native amphiphilic macromolecules (e.g. humic acids) of the soil organic matter. They help us to understand the complex behaviour of the heterogeneous humic acids with regard to the immobilisation and transport of xenobiotics.

HMPAs with a degree of grafting of up to 30% are synthesised and characterised from a 50,000 g/mol poly(acrylic acid) precursor by using octylamine (C8), hexadecylamine (C16) and phenylethylamine (C2Ph). Hydrophobic microdomains are generally detected by using the fluorescence probe technique under low pH and high electrolyte concentration conditions or in the presence of divalent cations which shield the polyanionic charges of HMPAs. For a high degree of grafting (30% C8) or a long alkyl chain length (10% C16), the presence of hydrophobic microdomains is independent of pH, ionic strength and the nature of the electrolyte. A depressed dissociation of carboxyl groups with higher hydrophobicity of the polymer can be related to conformational changes with the occurrence of local hydrophobic microdomains.

The equilibrium binding constants of pyrene, a typical apolar organic pollutant, in hydrophobically modified poly(acrylates) are detected at pH 5.5 and 8.5 as well as under various electrolyte conditions by using fluorescence spectroscopic studies. Through the occurrence of hydrophobic microdomains, amphiphilic macromolecules significantly increase the solubility and thus the mobility of pyrene in aqueous solutions. The synthetic polymers 10% C16, 20% C8 and 30% C8 thus show binding capacities comparable to the humic acids.

The adsorbed amount of HMPA on oppositely loaded alumina increases with an increasing degree of modification and longer alkyl side chain length as well as in the presence of polyvalent cations. This is due to the aggregation and consequently more compact structures of the polymers. An increase of pH values leads to a coil expansion and modified charge ratios at the alumina surface that diminish the adsorption on the surface. A “dispersion-agglomeration-redispersion process” is detected for the modified oxide particles with increasing polymer concentration by using electrokinetic methods, light scattering techniques and sedimentation experiments.

The sorption behaviour of HMPA on the lateral edges of montmorillonite is comparable to the binding behaviour of the polymers on alumina. An adsorption on the negatively charged siloxane surface is only possible with strongly hydrophobic polymers and  $\text{Ca}^{2+}$ -bridges. Dispersions of montmorillonite form heterocoagulates under soil-relevant pH and ionic strength conditions (0.01 M NaCl), detected by different colloid chemical methods. They disperse into individual montmorillonite plates at high polymer concentration due to an electrostatic stabilisation.

The adsorption and stability properties of the synthetic C8 polymers on alumina and montmorillonite are comparable to these of humic acids.

Increasing the adsorbed layer hydrophobicity of synthetic and native macromolecules bound on alumina reinforces the immobilisation of pyrene, 2,4-dichlorophenol (2,4-DCP), dodecyltrimethylammonium bromide (DTAB) and sodium dodecyl sulfate (SDS). Low DTAB and SDS concentrations synergistically affect the adsorption of 2,4-DCP on alumina particles loaded with HMPA derivatives by a further increase of the adsorbed layer hydrophobicity. Higher surfactant concentrations lead to a decrease of the amount of adsorbed pollutant due to a competing solubilisation of the xenobiotic in the bulk phase surfactant micelles.



**Inhaltsverzeichnis**

<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Motivation und Zielsetzung</b> .....	<b>7</b>
<b>3</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b> .....	<b>8</b>
3.1	Verhalten der Adsorptive in Lösung.....	8
3.1.1	Hydrophob modifizierte Polyacrylsäuren .....	8
3.1.2	Huminstoffe.....	13
3.1.3	Tenside .....	16
3.2	Bestimmung der Verteilungskonstanten von Pyren zwischen wäßriger und mizellarer Phase in Lösungen amphiphiler Makromoleküle .....	21
3.3	Struktur und Oberflächeneigenschaften der Adsorbentien.....	25
3.3.1	Aluminiumoxid .....	25
3.3.2	Montmorillonit .....	27
3.4	Wechselwirkungen amphiphiler Makromoleküle an fest-flüssig Grenz- flächen.....	30
3.4.1	Ad- und Desorptionsverhalten .....	30
3.4.2	Bindungsmechanismen von natürlichen und synthetischen amphiphilen Makromolekülen an Bodenminerale .....	31
3.4.3	Konformation eines adsorbierten Makromoleküls.....	32
3.4.4	Spezifische Immobilisierungsmechanismen in Gegenwart von $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen.....	33
3.5	Stabilität kolloidaler Dispersionen.....	36
3.5.1	Elektrochemische Doppelschicht von Kolloiden .....	36
3.5.2	Elektrostatische Wechselwirkung zwischen kolloidalen Teilchen .....	38
3.5.3	Stabilisierung und Aggregation polymergeschützter Kolloide .....	40
<b>4</b>	<b>Experimentelles</b> .....	<b>44</b>
4.1	Verwendete Substanzen.....	44
4.1.1	Hydrophob modifizierte Polyacrylate (HMPA).....	44
4.1.2	Huminsäure .....	48
4.1.3	Tenside .....	48
4.1.4	Organische Schadstoffe.....	49
4.1.5	Eigenschaften von Aluminiumoxid C und Na-Montmorillonit .....	49

4.2	Durchführung der Experimente .....	51
4.2.1	Solubilisierung von Pyren in wäßrigen Polymerlösungen .....	51
4.2.2	Adsorptionsversuche .....	51
4.2.2.1	Adsorption von amphiphilen Makromolekülen .....	52
4.2.2.2	Adsorption an den binären Systemen Mineraloxid / amphiphiles Makromolekül.....	52
4.2.2.3	Adsorption von 2,4-DCP an die ternären Systeme Mineraloxid / amphiphiles Makromolekül / Tensid.....	55
4.3	Analytik.....	56
4.3.1	Fluoreszenzspektroskopie .....	56
4.3.2	Kolorimetrische Polyelektrolyttitration.....	56
4.3.3	UV-Spektroskopie .....	57
4.3.4	Bestimmung des Gesamt-Kohlenstoffgehaltes (TOC).....	58
4.3.5	Atomabsorptionsspektrometrie (AAS).....	58
4.3.6	Potentiometrische Bestimmungsmethode (ionenselektive Ca <sup>2+</sup> -Elektrode) .....	58
4.4	Kolloid- und grenzflächenchemische Meßmethoden .....	59
4.4.1	Potentiometrie .....	59
4.4.1.1	Charakterisierung der Polycarboxylate .....	59
4.4.1.2	Charakterisierung des Aluminiumoxids.....	59
4.4.2	Elektrokinetische Untersuchungen.....	59
4.4.3	Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS).....	60
4.4.4	Trübungsmessungen.....	61
4.4.5	Untersuchungen des Sedimentationsverhaltens .....	62
<b>5</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>63</b>
5.1	Charakterisierung der Ausgangssubstanzen .....	63
5.1.1	Hydrophob modifizierte Polyacrylate (HMPA).....	63
5.1.1.1	Modifizierungsgrad .....	63
5.1.1.2	Säure-Base-Eigenschaften.....	65
5.1.1.3	Ladungsdichte – ein Methodenvergleich .....	70
5.1.1.4	Hydrophobe Eigenschaften .....	71
5.1.1.5	Größe der Polymeraggregate.....	82
5.1.2	Huminsäure: Ladungsdichte und Aggregatgröße.....	84
5.1.3	Aluminiumoxid C: Säure-Base-Eigenschaften .....	86
5.2	Bindung von unpolaren organischen Schadstoffen an gelöste amphiphile Makromoleküle .....	88

---

5.3	Adsorptionsverhalten von amphiphilen Makromolekülen an Aluminium-oxid C und Na-Montmorillonit .....	97
5.3.1	Adsorption von amphiphilen Makromolekülen an Aluminiumoxid C .....	97
5.3.2	Adsorption von amphiphilen Makromolekülen an Na-Montmorillonit.....	114
5.4	Adsorption von polaren bzw. unpolaren organischen Schadstoffen und Tensiden an die binären Systeme Mineraloxid / amphiphiles Makromolekül .....	129
5.4.1	Bindung von unpolaren organischen Schadstoffen.....	129
5.4.2	Bindung von polaren organischen Schadstoffen.....	131
5.4.3	Bindung von kationischen und anionischen Tensiden .....	135
5.5	Adsorption von polaren organischen Schadstoffen an die ternären Systeme Mineraloxid / amphiphiles Makromolekül / Tensid .....	140
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>144</b>
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>147</b>

## Verzeichnis der Symbole und Abkürzungen

### A Physikalische Kenngrößen (in Klammern: Einheiten)

a	Partikelradius (m, nm)
$A_s$	Adsorbensoberfläche ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )
$\alpha$	Dissoziationsgrad / Ionisierungsgrad
[B]	Konzentration der Base ( $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )
$\beta_i$	Stabilitäts- oder Aggregationskonstante ( $[\text{l} \cdot \text{mol}^{-1}]^i$ )
c	Konzentration ( $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , $\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ )
$c_A$ , $c_B$	Konzentration des sauren oder basischen Titranten ( $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )
cac	kritische Aggregationskonzentration ( <i>critical aggregation concentration</i> ) ( $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )
$c_i$	Konzentration des geladenen Teilchens i ( $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )
cmc	kritische Mizellbildungskonzentration ( <i>critical micelle concentration</i> ) ( $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )
$c_S$	Adsorbenskonzentration ( $\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ )
$c_0$	Ausgangskonzentration ( $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )
CEC	Kationenaustausch-Kapazität ( $\text{eq} \cdot \text{g}^{-1}$ )
$[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}]$	Konzentration der Alkylseitenketten ( $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )
$\chi_{\text{Alkylseitenketten}}$	Gewichtsfraction der Alkylseitenketten der HMPA ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
d	Schichtdicke (m, nm)
$d_{(H)}$	hydrodynamischer Durchmesser (m, nm)
$d_Z$	mittlere intensitätsgerichtete Partikeldurchmesser (m, nm)
D	Diffusionskoeffizient ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )
$\varepsilon$	relative Dielektrizitätskonstante
$\varepsilon_0$	elektrische Feldkonstante ( $\text{C} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ )
$f_{\text{OC}}$	Stoffmengenanteil des organischen Kohlenstoffs
F	Faradaykonstante ( $\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
$\Delta G_{\text{el}}$	elektrostatische, freie Reaktionsenthalpie ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
$\Delta G_{\text{mix}}$	freie Reaktionsenthalpie (Mischungsterm) ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
$[\text{H}^+]$	Konzentration der Protonen ( $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )
[HMPA]	Konzentration der HMPA ( $\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ )
$\Delta H_{\text{mix}}$	Reaktionsenthalpie (Mischungsterm) ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
$\eta$	Viskosität ( $\text{Pa} \cdot \text{s}$ )

i.e.p.	isoelektrischer Punkt
I	Ionenstärke ( $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )
I <sub>I</sub> , I <sub>III</sub>	relative Fluoreszenzintensität der Bande I und III des Fluoreszenz-Emissionsspektrums
k	Boltzmann-Konstante ( $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ )
K	Betrag des Streulichtvektors
K <sub>app</sub>	scheinbare ( <i>apparent</i> ) Dissoziationskonstante
K <sub>app</sub> <sup>0,5</sup>	scheinbare Dissoziationskonstante K <sub>app</sub> bei einem Dissoziationsgrad $\alpha$ von 0,5
K <sub>eq</sub>	Gleichgewichtsbindungskonstante
K <sub>i</sub>	Gleichgewichtsbindungskonstante mit der Laufzahl i
K <sub>OC</sub>	Gleichgewichtsbindungskonstante, bezogen auf den totalen Kohlenstoffgehalt ( $1 \cdot (\text{gC})^{-1}$ )
K <sub>S</sub>	Dissoziationskonstante
K <sub>V</sub>	Gleichgewichtsverteilungskonstante
K <sub>0</sub>	intrinsische (wahre) Dissoziationskonstante
$\kappa^{-1}$	Kehrwert des Debye-Hückel Parameters, „Dicke der diffusen Doppelschicht“ (m, nm)
L	Löslichkeit ( $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )
$\lambda$	Wellenlänge (m, nm)
$\lambda_{\text{em}}$	Emissionswellenlänge (m, nm)
$\lambda_{\text{ex}}$	Anregungswellenlänge (m, nm)
$\lambda_{(0-0)}$	Wellenlänge der (0-0)-Bande (m, nm)
M	Molmasse ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
M <sub>Monomer</sub>	Molmasse der HMPA-Monomere ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
M <sub>w</sub>	Massenmittel der Molmasse ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
$\mu$	elektrophoretische Mobilität ( $\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )
n	Wellenlängenexponent
<i>n</i>	empirischer Faktor
OD	optische Dichte
[OH <sup>-</sup> ]	Konzentration der OH <sup>-</sup> -Ionen ( $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )
p.z.c.	Ladungsnullpunkt ( <i>point of zero charge</i> )
p.z.s.e.	Ladungsnullpunkt ( <i>point of zero salt effect</i> )
pH	pH-Wert ( $\text{pH} = -\log a(\text{H}^+)$ )
pH <sub>p.z.c.</sub>	pH-Wert am Ladungsnullpunkt (p.z.c.)
pK	Gleichgewichtsexponent ( $\text{pK} = -\log K$ )

PI	Polydispersitätsindex
[Py] <sub>frei</sub>	freie Pyren-Konzentration ( $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )
[Py] <sub>gebunden</sub>	Konzentration an gebundenem Pyren ( $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )
[Py] <sub>m</sub>	Pyren-Konzentration in der mizellaren Phase ( $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )
[Py] <sub>total</sub>	Pyren-Gesamtkonzentration ( $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )
[Py] <sub>w</sub>	Pyren-Konzentration in der wäßrigen Phase ( $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )
[Py(C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub> )]	Konzentration der Aggregate von Pyren mit einer Alkylseitenkette ( $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )
[Py-HMPA]	Konzentration des in den HMPA gebundenen Pyrens ( $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )
q <sub>H</sub> , q <sub>OH</sub>	an der Adsorbensoberfläche adsorbierte Menge an H <sup>+</sup> - und OH <sup>-</sup> -Ionen ( $\text{eq} \cdot \text{g}^{-1}$ )
q <sub>H</sub> -q <sub>OH</sub>	totale Protonendichte des Adsorbens ( $\text{eq} \cdot \text{g}^{-1}$ )
Q	Ladungsdichte ( $\text{eq} \cdot \text{g}^{-1}$ )
r	Korrelationskoeffizient
R <sub>Py</sub>	= [Py] <sub>gebunden</sub> / [Py] <sub>frei</sub> , Konzentrationsverhältnis zwischen gebundenem und freiem Pyren
R <sub>DCP</sub>	= [2,4-DCP] <sub>gebunden</sub> / [2,4-DCP] <sub>frei</sub> , Konzentrationsverhältnis zwischen gebundenem und freiem 2,4-DCP
R	= I <sub>336,5</sub> /I <sub>333,5</sub> , Intensitätsverhältnis der relativen Intensitäten des Fluoreszenz-Anregungsspektrums bei 336,5 nm und 333,5 nm
R <sub>min</sub>	minimale Werte des Intensitätsverhältnisses R
R <sub>max</sub>	maximale Werte des Intensitätsverhältnisses R
ρ <sub>Alkylseitenkette</sub>	Dichte des inneren hydrophoben Teils des Polymeraggregats ( $\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ )
[S]	Konzentration der Säure ( $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )
ΔS <sub>mix</sub>	Reaktionsentropie (Mischungsterm) ( $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
σ <sub>H</sub>	Protonenladungsdichte ( $\text{C} \cdot \text{m}^{-2}$ )
T	Temperatur (K)
τ	Verzögerungszeit (s)
V <sub>m</sub>	molares Volumen ( $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
x <sub>Alkylseitenkette</sub>	Molmassenanteil der Alkylseitenketten
ψ <sub>0</sub>	Oberflächenpotential (V, mV)
ψ <sub>δ</sub>	Potential an der äußeren Helmholtz-Ebene (V, mV)
z <sub>i</sub>	Wertigkeit des geladenen Teilchens i
ξ	Zetapotential (V, mV)

**B Nomenklatur und Substanzbezeichnung**

0-0, PA	Polyacrylat, „Ausgangspolymer“
5-C8	} Polyacrylat, gefropft mit Octylamin; Modifizierungsgrad: 5 %, 10 %, 20 %, 30 %
10-C8	
20-C8	
30-C8	
10-C16	Polyacrylat, gefropft mit Hexadecylamin; Modifizierungsgrad: 10 %
10-C2Ph	Polyacrylat, gefropft mit 2-Phenylethylamin; Modifizierungsgrad: 10 %
Aldrich-HS	Aldrich-Huminsäure
DCC	N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid
2,4-DCP	2,4-Dichlorphenol
DOM	gelöste organische Substanz ( <i>dissolved organic matter</i> )
DTAB	Dodecyltrimethylammoniumbromid
HMPAA	hydrophob modifizierte Polyacrylsäure
HOC	hydrophobe organische Komponenten ( <i>hydrophobic organic compounds</i> )
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidon
PAA	Polyacrylsäure
PAK	polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
SOM	organische Substanz in Böden ( <i>soil organic matter</i> )
SDS	Natriumdodecylsulfat
$\equiv\text{AlOH}$	Aluminolgruppe
$\equiv\text{SiOH}$	Silanolgruppe
$\equiv\text{XO}^-$	Siloxanfläche

**C Meßmethoden**

AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
PCS	Photonenkorrelationsspektroskopie
TOC	Gesamt-Kohlenstoffgehalt ( <i>total organic carbon</i> )

**D Mathematische Symbole und Zeichen**

=	gleich	$ a $	Betrag von a
$\rightarrow$	nähert sich, strebt gegen (konvergiert)	$e^a$	Exponentialfunktion zur Basis e
<	kleiner als	$\log a$	dekadischer Logarithmus von a
>	größer als	$\Sigma$	Summe
$\gg$	sehr groß im Vergleich zu	$\partial a$	partiell Differential von a



## 1 Einleitung

Organische synthetische Polymere finden schon seit Jahrzehnten vielfältig Verwendung. Nach der Entdeckung ihrer makromolekularen Struktur Ende der 20er Jahre des vorigen Jahrhunderts kamen immer mehr Kunststoffe, Fasern und Elastomere auf den Markt [1]. Der weltweit meistgebrauchte Kunststoff ist Polyethylen, gefolgt von Polyvinylchlorid und Polypropylen [2]. Der Anteil wasserlöslicher Polymere, wie z.B. Polyacrylsäure und Polymethacrylsäure, an den zur Zeit erhältlichen synthetischen Polymeren ist zwar relativ klein, sie finden jedoch vielfältige Verwendung in Industrie, Umwelt, Haushalt und medizinischen Applikationen und sind daher von signifikanter kommerzieller Relevanz [3].

In den letzten dreißig Jahren hat eine neue Klasse von wasserlöslichen synthetischen Polymeren, die sogenannten hydrophob modifizierten Polymere, immer mehr an Bedeutung gewonnen. Es handelt sich hierbei meist um Block- oder Pfropfcopolymere, die hauptsächlich hydrophile Gruppen und einen kleineren Anteil an assoziierenden hydrophoben Gruppen besitzen [4]. Da sich diese neuartigen amphiphilen Polymere durch eine Kombination aus den charakteristischen Eigenschaften der Polymere und Tenside auszeichnen, werden sie auch als Polymertenside bezeichnet [5]. Diese wasserlöslichen Polymere aggregieren mizellähnlich in der Volumenphase aufgrund intra- oder intermolekularer Wechselwirkungen der hydrophoben, meist aliphatischen, Gruppen [6]. Ein Vorteil der hydrophob modifizierten Polymere gegenüber gewöhnlichen wasserlöslichen Polymeren liegt in ihrer effektiven Viskositätssteigerung durch die Ausbildung stabiler dreidimensionaler Netzwerke bei niedrigen Konzentrationen, ohne hohe Molmassen zu besitzen [7]. Solche „assoziativen Verdicker“ kontrollieren effizient die rheologischen Eigenschaften von Flüssigkeiten auf wässriger Basis in vielen industriellen Anwendungen oder Formulierungen, beispielsweise bei Farben und Lacken, Papier, Bohrflüssigkeiten, Ölgewinnung und Kosmetika sowie Zahnpflegeprodukten [3, 4, 8]. Aufgrund ihrer amphiphilen Natur werden die Polymertenside ebenfalls in pharmazeutischen und kosmetischen Bereichen als Stabilisierungsmittel kolloidaler Dispersionen [9], z.B. von Emulsionen, Liposomen oder (Nano-)Partikeln, sowie als Dispersionsmittel für Pigmente und Farbstoffe [10] eingesetzt. Bei hydrophoben Partikeln agiert das Copolymer als Dispersionsmittel durch Verankerung der hydrophoben Polymersegmente an der festen Oberfläche sowie durch Ausdehnung der geladenen, hydrophilen Gruppen in die Volumenphase. Ob als Verdicker oder Stabilisierungsmittel, für jede spezielle Anwendung ist die Synthese eines auf die jeweiligen Anforderungen abgestimmten Polymeren möglich. Im Zusammenhang mit rheologischen Fragestellungen zeichnen sich die assoziierenden Polymere durch variierbare Verhältnisse der hydrophilen und hydrophoben Gruppenanteile sowie wählbare Molmassen aus. Als Dispersionsmittel lassen sich die Copolymere in ihrem veränderbaren strukturellen Aufbau auf die zu stabilisierenden Partikel exakt einstellen.

Oberflächenaktive Substanzen – Tenside – können Assoziationsstrukturen mit den amphiphilen Polymeren bilden [4]. Die Bedingungen für die Bildung solch einer Struktur sind sowohl abhängig von der Art des Polymeren als auch von der Natur des Tensids. Es entsteht, abhängig von den eingesetzten Polymer- und Tensidkonzentrationen, ein dynamisches Netzwerk aus gemischten Mizellen entlang der Polymerketten. Dabei enthält eine Mizelle sowohl Tenside als auch Teile eines Polymeren oder Teile mehrerer Polymere. Ein Tensid-Zusatz führt unter bestimmten Bedingungen folglich zu einer signifikanten Steigerung der Viskosität wäßriger Polymertensid-Lösungen.

Die zur Zeit bekanntesten assoziierenden Makromoleküle sind hydrophob modifizierte Polymere wie Polyoxyethylene (HMPOE), Polyacrylamide, Polyacrylsäuren (HMPAA) und Cellulose Komponenten sowie Blockcopolymeren auf Ethylenoxid- und Propylenoxid-Basis (z.B. Pluronic<sup>®</sup>, Synperionic<sup>®</sup> oder Polaxamer<sup>®</sup>). Ältere Studien galten meist den nichtionischen assoziierenden Polymeren [11-13], jedoch ist in den letzten Jahren das Interesse an amphiphilen Polyelektrolyten wie den hydrophob modifizierten Polyacrylsäuren (HMPAA) stark gestiegen [7, 8, 14, 15]. HMPAA sind Copolymere aus Polyacrylsäure (PAA) und gepfropften N-Alkylacrylamid-Einheiten [16]. Die Eigenschaften des ionischen Verdickers HMPAA werden nicht nur durch die hydrophobe Assoziation, sondern auch durch den elektroviskosen Effekt bestimmt. Neben den vielfach untersuchten rheologischen Fragestellungen von wäßrigen HMPAA-Lösungen, wie Steigerung der Viskosität [8, 16] und Gelbildung [17], existieren neuere Studien über die stabilisierende Wirkung der amphiphilen HMPAA auf Emulsionen [18-20]. Die Assoziationsprozesse der hydrophoben Polyelektrolyte werden mittlerweile durch Monte Carlo Rechnungen simuliert [21, 22]. Desweiteren wurde die Eignung des Dispersionsmittels HMPAA für hydrophobe kolloidale Dispersionen mit Hilfe von Sorptionsexperimenten an hydrophoben Oberflächen untersucht [23, 24]. Tensid-Zusätze führen, unabhängig davon, ob es sich hierbei um nichtionische [25], kationische [26] oder anionische Tenside [27] handelt, aufgrund von Mischmizellbildung zu einer signifikanten Steigerung der Viskosität wäßriger HMPAA-Lösungen. Kooperative hydrophobe Effekte wirken selbst der elektrostatischen Repulsion zwischen anionischen Tensiden und negativen Polyelektrolyten entgegen [27].

Die wasserlöslichen hydrophob modifizierten Polyacrylsäuren gelangen nach Anwendung in Industrie und Haushalt ins Abwasser und werden mit diesem in die Kläranlagen transportiert. Nur geringe Restmengen finden ihren Weg über die Vorfluter in die Flüsse und Sedimente. Wasserlösliche Polymere sollten biologisch abbaubar sein, ansonsten gelangen sie als Umweltchemikalie in die Gewässer. Ein biologischer Abbau durch Abspaltung der als Amide gebundenen hydrophoben Alkylseitenketten zum Stammpolymer, der reinen Polyacrylsäure, ist denkbar, wird aber eventuell durch die Assoziation der hydrophoben Gruppen erschwert (sterische Hinderung). Das Rückgrat (*backbone*) der Polycarboxylsäure (PCA) ist jedoch

kaum biologisch abbaubar [28]. Die PCA werden in den Kläranlagen durch ihre hohe Affinität zu festen Oberflächen und durch die Präzipitation als Calciumsalze zu über 90 % mit dem Belebtschlamm abgetrennt [28, 29]. Der Rest, die niedermolekularen Anteile des Produktes ( $M_w < 1000$  g/mol), werden biologisch abgebaut [30, 31], so daß die Polycarboxylsäuren praktisch vollständig aus dem Abwasser eliminiert werden und nicht in Flüsse und Meere gelangen. Da die Polycarboxylsäuren nach der Schlammfäulung im Faulschlamm verbleiben und dieser zum großen Teil als Dünger auf landwirtschaftlich genutzte Flächen aufgebracht wird, stellt sich jedoch die Frage nach dem Verbleib und dem Verhalten der HMPA in Böden. In diesem Zusammenhang sind Prozesse wie Adsorption und Desorption von besonderem Interesse, die für die Mobilität der HMPA im Bodenkompartment verantwortlich sind.

Böden besitzen als Basis der terrestrischen Ökosysteme unter anderem entscheidende Regelungsfunktionen. Sie beeinflussen den Wasserhaushalt einer Landschaft und sind darüber hinaus wirkungsvolle Filter-, Puffer- und Transformatorsysteme, die gelöste und suspendierte Nährstoffe sowie Schmutz- und Schadstoffe aus natürlichen Quellen und aus anthropogenen Emissionen zu binden vermögen [32]. Eingetragene Fremdstoffe sollten jedoch die Bodenfunktionen nicht nachhaltig stören. Sie dürfen weder im Boden akkumulieren, noch in die Pflanzen übergehen sowie ins Grundwasser gelangen. Detaillierte Aussagen über den Einfluß biogener und anthropogener Schadstoffe auf die Bodenfunktionen sind allein möglich, wenn die physikochemischen Wechselwirkungen zwischen der komplexen mineralischen und organischen Bodenmatrix sowie den Fremdstoffen verstanden werden.

Die am häufigsten in der Erdkruste vorkommenden Mineraloxide sind Silicium- (58 Massen-%), Aluminium- (15 Massen-%) und Eisenoxide (7 Massen-%) [32]. So enthalten beispielsweise die in Mitteleuropa vorkommenden Ackerböden im Oberboden als mineralische Bestandteile hauptsächlich Tonminerale und Oxide bzw. Hydroxide des Aluminiums und Eisens als charakteristische Verwitterungsneubildungen [33]. Die kolloidalen Formen der Oxide und Hydroxide zeichnen sich durch ihre variable Ladung [34] und die quellfähigen Tonminerale durch ihre großen Oberflächen [35] aus.

Neben den anorganischen Komponenten enthält der Boden auch organische Substanzen, die durch den chemischen Zerfall sowie den mikrobiellen Abbau und Umbau von pflanzlichen oder tierischen Materialien entstehen [32]. Die stofflichen Neubildungen, die sogenannten Huminstoffe, sind ein Spezifikum des Oberbodens. Sie bilden mit ca. 65-75 % den Hauptteil des gesamten organischen Kohlenstoffhaushaltes in terrestrischen Böden und aquatischen Sedimenten [36] und sind aufgrund ihrer chromophoren Struktureinheiten hauptverantwortlich für ihre Färbung. Durch die Vielzahl an möglichen Reaktionen während des Zerfalls, Abbaus und Umbaus der Ausgangsmaterialien (Humifizierungsprozeß [37]), entsteht ein heterogenes Gemisch an Huminstoffen, dessen Struktur und Zusammensetzung insbesondere vom Ort der Genese und damit auch u.a. vom Ausgangsmaterial und Klima abhängig ist [38, 39].

Aus diesem Grund sind die organischen Substanzen in ihrer Wirkungsweise besser definiert, als in ihrem eigentlichen strukturellen Aufbau [38]. Die Huminstoffe besitzen neben ihren hydrophoben aromatischen Bereichen polare funktionelle Gruppen, hauptsächlich aus Carboxyl- und Phenolgruppen bestehend. Zusätzlich enthalten sie Alkylketten, die die verschiedenen Struktureinheiten miteinander verbinden und dem Makromolekül ein hohes Maß an Flexibilität verleihen [40, 41]. Huminstoffe sind demnach amphiphil und können sogar als polyelektrolytische Makroionen definiert werden [42, 43].

Direkte Untersuchungen der Kontaminanten-Wechselwirkungen an den komplexen natürlichen Systemen der heterogenen Böden und Aquifermaterialien führen oft zu schwer interpretierbaren Ergebnissen [44] und erschweren die Aufklärung von Bindungsmechanismen. Zum Beispiel sind bisher, aufgrund der chemischen und strukturellen Vielfalt des organischen Bodenmaterials, Sorptionsprozesse von Schadstoffen an die gelöste oder gebundene organische Bodensubstanz wenig verstanden und somit kontrovers diskutiert [45, 46]. Zusätzlich wird eine detaillierte physikochemische Prozeßaufklärung der Kontaminanten in Böden durch eine Vielzahl an unterschiedlichsten mineralischen Bodenbestandteilen erschwert.

Es ist jedoch möglich, mit fundamentalen Kenntnissen der Wechselwirkungen auf molekularer Ebene, die Reaktionen zu verstehen und die aus *Modellsystemen* gewonnenen Informationen auf die komplexe Bodenmatrix zu extrapolieren [47].

#### *Modelle der anorganischen Bodensubstanz: Oxide und Tonminerale*

Es existieren viele Studien, die sich mit der Sorption von Huminstoffen an einzelne Oxide [48-52] und Tonminerale [53-56], unter dem Einfluß des pH-Wertes, der Ionenstärke und der Art des zugesetzten Elektrolyten, beschäftigen. Als Hauptbindungsmechanismus des natürlichen Makromoleküls an die Bodenkomponenten wird der Ligandenaustausch vorgeschlagen [57-60], wobei aufgrund der Komplexität und Heterogenität der natürlichen amphiphilen Substanz, ein gleichzeitiges Auftreten mehrerer Bindungsmechanismen wahrscheinlich ist [61].

#### *Modelle der Huminstoffe: Polycarboxylsäuren (PCA)*

Da eine eindeutige Aufklärung der Sorptionsprozesse durch die chemische und strukturelle Vielfalt der einzelnen Huminstoffe schwierig ist, erfolgt die physikochemische Prozeßaufklärung der Wirkungsweise der organischen Substanz in Böden in den letzten Jahren vermehrt mit Hilfe von Modellsubstanzen. In der Literatur gebräuchliche Modelle der nativen Huminstoffe sind verschiedenste Polymerderivate der Polycarboxylsäuren, z.B. Polyacryl-, Polymethacryl- und Polymaleinsäuren [62-65]. Detaillierte Untersuchungen ihrer Sorptions- und Stabilisierungseigenschaften an mineralischen Oberflächen sind hinreichend bekannt [66-70]. Modelltheoretische Berechnungen versuchen den Einfluß der Ladungsdichte des Polyelektrolyten bzw. der Oberfläche auf die Adsorption vorherzusagen [71-74]. Die Gruppe der Polycarboxylsäuren beschreibt als Vergleichssubstanz der Huminstoffe jedoch nur den Poly-

elektrolytcharakter der nativen Substanz, die hydrophoben Bereiche des natürlichen amphiphilen Makromoleküls werden hierbei vernachlässigt. Es ist anzunehmen, daß hydrophob modifizierte Polyacrylsäuren (HMPAA) als *neue Modellsubstanzen* für die natürliche organische Substanz geeigneter sind.

In der vorliegenden Arbeit werden die HMPAA daher unter zwei verschiedenen Gesichtspunkten untersucht.

### 1. *HMPAA als in den Boden eingetragene Umweltchemikalie*

Hier steht die Aufklärung der physikochemischen Wechselwirkungen zwischen dem Polyelektrolyten und den mineralischen Bodenkomponenten im Vordergrund. Die in den Boden eingetragenen Polymere werden primär die Stabilität des Bodengefüges beeinflussen, da sie durch Adsorption den Flockungs- und Dispergierungszustand von Böden prägen. In der Landwirtschaft werden Polyacrylsäurederivate als sogenannte Bodenverbesserungsmittel den huminstoff-armen Böden künstlich zugeführt, da sie aufgrund ihres Flockungsvermögens die Krustenbildung vermindern und die Infiltration fördern [75, 76]. Das Bindungsverhalten von Polyelektrolyten wird durch ihre Kettenlänge, ihre Ladungsdichte - besonders in Kombination mit der Ladungsdichte der Mineraloberfläche - sowie der Ionenstärke der Lösung bestimmt [68]. Anionische Polyelektrolyte können im Grenzfall sogar an negativ geladenen Partikeln adsorbiert sein, wenn starke Hydrophobie zu einer Überkompensation der Ladungseffekte führen [77].

Eine besondere Rolle werden in den Boden eingebrachte HMPAA auch in Bezug auf die Mobilität und Bioverfügbarkeit von Xenobiotika spielen. Detaillierte Studien des Sorptionsverhaltens ausgewählter, wichtiger Schadstoffe – PAK und Chlorphenole – sowie verschiedener anthropogener, synthetischer Tenside an gelösten und an Bodenmineralen gebundenen hydrophob modifizierten Polyacrylsäuren sollen den Einfluß der HMPAA klären.

### 2. *HMPAA als neue Modellsubstanz für Huminstoffe*

Mit Hilfe der genau definierten amphiphilen Struktur der hydrophob modifizierten Polyacrylsäuren soll untersucht werden, ob es möglich ist, Sorptions- und Stabilisierungsprozesse der Huminstoffe an Bodenmineralen, sowie ihre Wechselwirkungen zwischen Schadstoffen und anthropogenen Tensiden, sowohl an der gelösten als auch an der gebundenen organischen Substanz, zu simulieren und ihre Bindungsmechanismen aufzuklären.

Die in dieser Arbeit zu betrachtenden Wechselwirkungen der verschiedenen Systeme sind in der folgenden Abbildung 1-1 schematisch dargestellt.

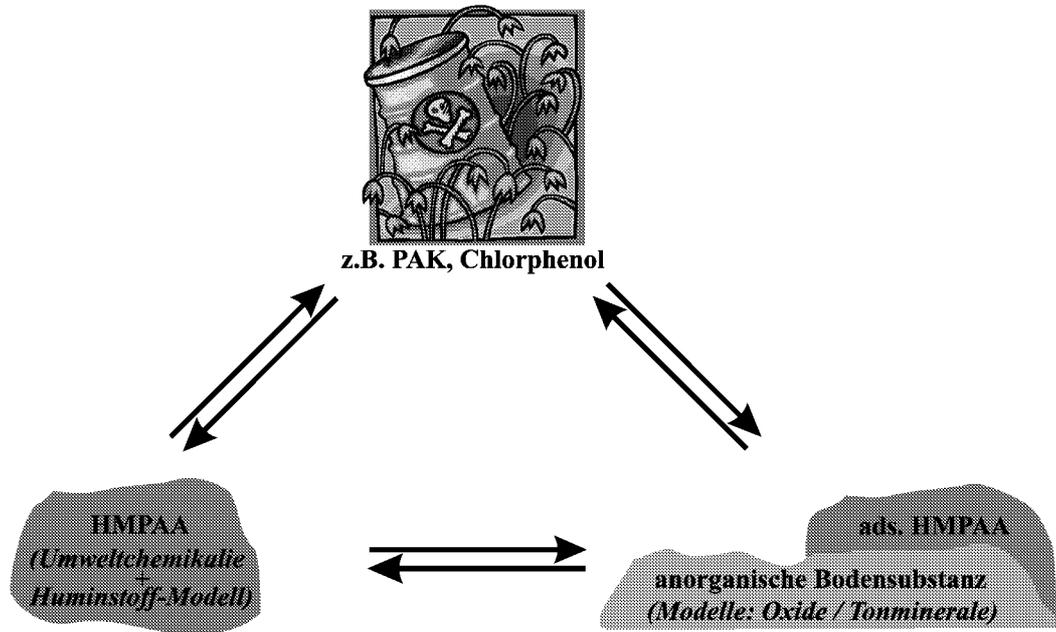


Abb.1-1: Schematische Darstellung der möglichen Wechselwirkungen im System Schadstoff / HMPAA / unbelegte und HMPAA-belegte anorganische Bodensubstanz

## 2 Motivation und Zielsetzung

Das Interesse an hydrophob modifizierten Polyacrylsäuren (HMPAA), die als anionische Verdicker und Stabilisierungsmittel Verwendung finden, ist in den letzten Jahren stark gestiegen. Bedingt durch ihren vermehrten industriellen Einsatz resultiert ein möglicher Eintrag in die Umwelt. Aufgrund ihrer hohen Wasserlöslichkeit und schlechten biologischen Abbaubarkeit stellt sich die Frage nach ihrem Verbleib und Verhalten in Böden und Sedimenten. Die eingetragenen Polymere werden sowohl den Flockungs- und Dispergierungszustand der Böden prägen, als auch in gelöster und gebundener Form in Bodenlösungen und Böden Einfluß auf den Transport und die Immobilisierung von Xenobiotika nehmen.

Ein Ziel dieser Arbeit besteht daher in der detaillierten Aufklärung der physikochemischen Wechselwirkungen zwischen den HMPAA und den mineralischen Bodenkomponenten. Zusätzlich wird das Sorptionsverhalten verschiedener Schadstoffe und Tenside an gelösten und an Bodenmineralen gebundenen HMPAA untersucht.

Neben den mineralischen Komponenten enthalten die Böden native amphiphile Makromoleküle. Aufgrund der Komplexität und Heterogenität dieser organischen Huminstoffe (z.B. Huminsäuren) gestaltet sich die Aufklärung ihrer Bindungsmechanismen an Bodenminerale schwierig. Ebenso werden ihre Wechselwirkungen mit Schadstoffen kontrovers diskutiert.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist daher eine systematische Untersuchung des umweltrelevanten Verhaltens der nicht einheitlich charakterisierten und in ihrer Struktur weitgehend unbekanntes Huminsäure mit Hilfe von Modellsubstanzen verschiedener, genau definierter, hydrophob modifizierter Polyacrylate (HMPA).

Für detaillierte Studien der Oberflächenreaktionen werden aus der komplexen Bodenmatrix Aluminiumoxid und Montmorillonit als relevante mineralische Bodenkomponenten sowie als Fremdstoffe Pyren, 2,4-Dichlorphenol und die Tenside Natriumdodecylsulfat und Dodecyltrimethylammoniumbromid ausgewählt. Es werden Untersuchungen zu folgenden Themenbereichen durchgeführt:

- *Hydrophile und hydrophobe Eigenschaften der synthetisierten HMPA*
- *Bindung von unpolaren organischen Schadstoffen an gelöste Makromoleküle*
- *Adsorption amphiphiler Makromoleküle an Bodenminerale*
- *Adsorption von polaren bzw. unpolaren organischen Schadstoffen und Tensiden an die binären Systeme Mineraloxid / amphiphiles Makromolekül*
- *Adsorption von polaren organischen Schadstoffen an die ternären Systeme Mineraloxid / amphiphiles Makromolekül / Tensid*

### 3 Theoretische Grundlagen

#### 3.1 Verhalten der Adsorptive in Lösung

##### 3.1.1 Hydrophob modifizierte Polyacrylsäuren

Hydrophob modifizierte Polyacrylsäuren gehören zu einer neuen Klasse von Polymeren, den hydrophob assoziierenden Polymeren [78] bzw. den Polymertensiden. Es sind Copolymere bestehend aus einem großen Anteil an wasserlöslichen Monomeren und sehr hydrophoben Comonomeren. Ihre Herstellung erfolgt über mizellare Polymerisation [11, 13] oder durch Modifikation eines „Ausgangspolymeren“ [12, 16, 79]. Die Derivatisierung von Polyacrylsäure als „Ausgangspolymer“ mit langkettigen Aminen führt zu einem amphiphilen Polymer mit folgender Struktur:

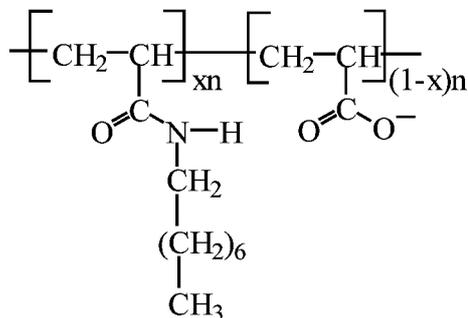


Abb. 3.1-1: Strukturbeispiel eines hydrophob modifizierten Polyacrylats (HMPA)

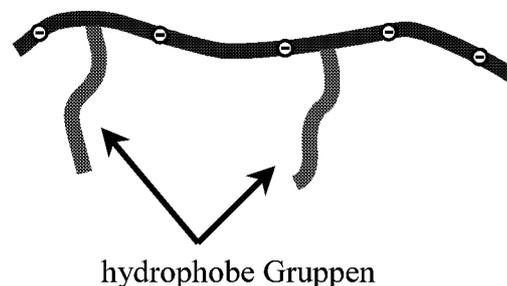


Abb. 3.1-2: Schematische Darstellung der HMPA

HMPA vereint zwei Eigenschaften, die das Polymer sehr interessant für industrielle Anwendungen werden lassen. Es trägt kettenständige ionische Gruppen, ist somit wasserlöslich und gehört demnach zur Gruppe der Polyelektrolyte [1]. Hinzu kommen lange hydrophobe Seitenketten, die in wässrigen Lösungen assoziieren und mizellare Cluster bilden [80]. HMPA wird der Gruppe der Polymertenside zugeordnet, da es die Eigenschaften von Polymeren und Tensiden vereint [5]. Bei niedrigen Polymerkonzentrationen findet eine Assoziation der Alkylseitengruppen über intramolekulare hydrophobe Wechselwirkungen statt. Die Bildung von intermolekularen hydrophoben Mikrodomänen wird bei steigender HMPA-Konzentration immer wahrscheinlicher (siehe Abb. 3.1-3).

Diese Assoziation ist reversibel und gibt den Polyelektrolyten interessante rheologische Eigenschaften [80], die effektiv kontrollierbar sind. Das Maß der Ausbildung hydrophober Mikrodomänen ist nicht nur abhängig von der Polymerkonzentration, sondern auch von dem Grad der Modifikation und der Alkylkettenlänge. Je höher der Modifizierungsgrad der Po-

lyacrylsäure und je länger die Alkylseitenketten sind, desto größere Bereiche an mizellaren Clustern werden gebildet [8].

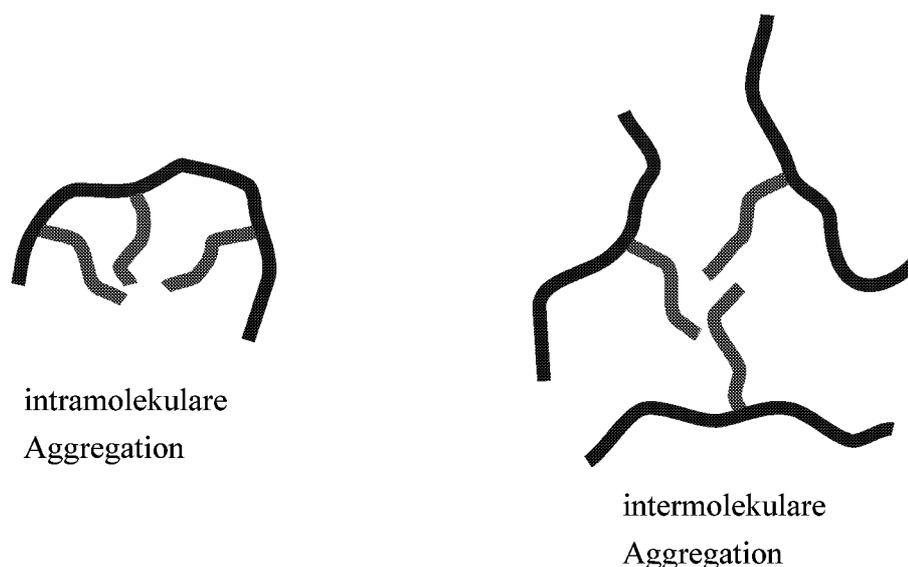


Abb. 3.1-3: Schematische Darstellung der intra- und intermolekularen Aggregation der HMPA

Die Existenz hydrophober Mikroaggregate des amphiphilen Polymeren wird ebenfalls durch den pH-Wert und von der Natur und Konzentration der zugesetzten Elektrolyte beeinflusst. HMPA ist ein Polyelektrolyt, d.h. sie ist eine schwache Polysäure mit ionisierbaren Carboxylgruppen (Polycarboxylsäure). Ihr Dissoziationsgleichgewicht und damit ihre Ladungsdichte ist abhängig vom pH-Wert und zugesetzten Salzen [68, 81]. Die lokal starken elektrischen Felder der geladenen, funktionellen Gruppen nehmen Einfluß auf die Konformation des Polymeren in der Lösung. Bei niedrigen pH-Werten und hohen Salzkonzentrationen kommt es zu einer Ladungsabschirmung. Eine effektive Aggregation der Alkylseitenketten ist somit möglich und HMPA liegt in einer geknäuelten Konformation vor [8]. Mit steigendem pH und sinkender Salzkonzentration nimmt die effektive Ladungsdichte des Polymeren zu. Aufgrund elektrostatischer Repulsion streckt sich die Polymerkette, bis im alkalischen Medium, bei vollständiger Deprotonierung, die Kettenflexibilität stark abnimmt und eine meist gestreckte und rigide Konformation des Polymeren auftritt.

Die Konformation von HMPA in wäßrigen Lösungen ist demnach abhängig von zwei Faktoren: der Hydrophobie der Alkylseitenketten und der Ladungsdichte der Polyelektrolytkette; wobei die Ladungsdichte vom pH-Wert sowie der Natur und Konzentration des Elektrolyten beeinflusst wird. Beide Eigenschaften lassen sich durch unterschiedliche Meßmethoden charakterisieren bzw. bestimmen.

### Hydrophobe Eigenschaften

Die Charakterisierung hydrophober Eigenschaften amphiphiler Makromoleküle ist mit Hilfe der sogenannten Fluoreszenz-Sonden-Technik möglich [82]. HMPA bilden, wie weiter vorne ausgeführt, hydrophobe Mikrodomänen durch eine Assoziation der Alkylseitengruppen. Unpolare, aromatische Kohlenwasserstoffe mit einer geringen Löslichkeit in Wasser, z.B. Pyren ( $L = 6 \cdot 10^{-7} \text{ M}$  [83]), werden bevorzugt in den hydrophoben Bereichen der aggregierten Amphiphile solubilisiert. Die spektroskopischen Eigenschaften des solubilierten Stoffes können sich dabei ändern. Darauf beruht das Prinzip der „Sonde“. Pyren hat sich durch seine photo-physikalischen Eigenschaften als solche bewährt. Im besonderen ist hier auf seine lange Fluoreszenzlebenszeit hinzuweisen (400 ns in hydrophoben Medien gegenüber 200 ns in Wasser) [84]. Hinzu kommt, daß Pyren einer der wenigen Kohlenwasserstoffe ist, welcher eine signifikante Schwingungsfeinstruktur in seinem Monomer-Fluoreszenz-Spektrum in Lösung zeigt [84].

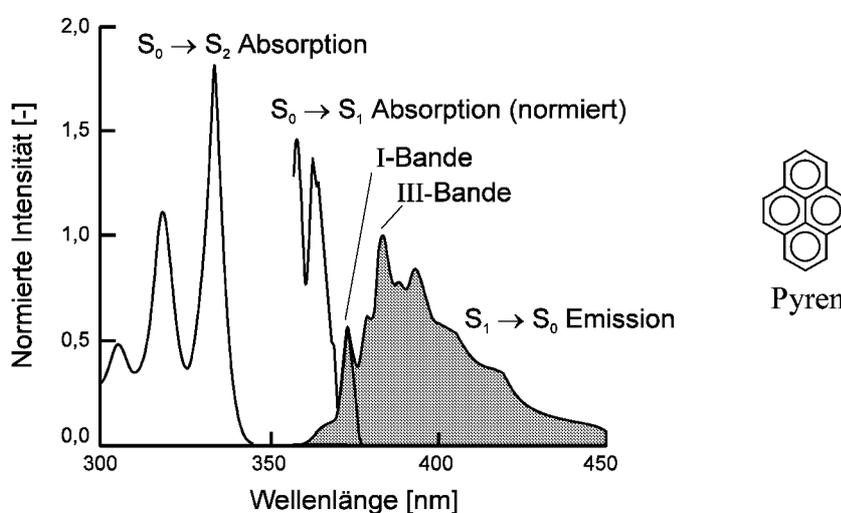


Abb. 3.1-4: Absorptions- und Fluoreszenz-Emissionsspektrum von Pyren in Cyclohexan (nach [82])

Die Schwingungsfeinstruktur des Fluoreszenz-Emissionsspektrums von Pyren reagiert sehr empfindlich auf die Polarität seiner Mikroumgebung. Das Verhältnis der Fluoreszenzintensität der energetisch höchsten Schwingungsbande ( $I_I$  bei  $\lambda \approx 372 \text{ nm}$ ) zu der Fluoreszenzintensität der dritthöchsten Schwingungsbande ( $I_{III}$  bei  $\lambda \approx 383 \text{ nm}$ ) korreliert mit der Polarität des Solvens [84]. Trotz langjähriger und breiter Anwendung der Fluoreszenz-Sonden-Technik, z.B. bei der Untersuchung von Tensid- [85-87], Tensid / Polymer- [88], Polymer-Tensid- [89-91], sowie Tensid / Polymer-Tensid-Systemen [26] sind die zugrundeliegenden molekularen Prozesse noch nicht voll verstanden [82]. Es wird angenommen, daß der schwache, obwohl nicht symmetrie-verbotene, Übergang der 0-0-Bande (I-Bande) eine eindeutige Intensitätser-

höhung in polaren Lösungsmitteln zeigt (Ham-Effekt, gefunden bei aromatischen Kohlenwasserstoffen) [84]. Die III-Bande ist jedoch stark und erlaubt, damit ändert sich die Intensität nur minimal mit der Polarität der Umgebung. Aus diesem Grund ist das  $I_I/I_{III}$ -Verhältnis von Pyren für eine relative Messung der Polarität des Lösungsmittels geeignet. So beträgt das  $I_I/I_{III}$ -Verhältnis für Kohlenwasserstoffe ca. 0,6, für Ethanol ergibt sich 1,1 und für Wasser liegt es um 1,6 [85], d.h. das  **$I_I/I_{III}$ -Verhältnis sinkt mit steigender Hydrophobie der Mikroumgebung von Pyren.**

### Ladungsdichte

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

Das Titrationsverhalten kann für schwache niedermolekulare Säuren nach der Henderson-Hasselbalch-Gleichung beschrieben werden [1, 92].

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

mit  $K_S$ : Dissoziationskonstante  
 $\alpha$ : Dissoziationsgrad oder Ionisierungsgrad

Für den Dissoziationsgrad  $\alpha$  gilt:

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

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

Im Gegensatz zu den niedermolekularen Säuren, deren Dissoziationsgleichgewicht durch eine diskrete Dissoziationskonstante  $K_S$  bestimmt wird, werden bei schwachen Polysäuren vom Dissoziationsgrad  $\alpha$  abhängige, scheinbare (*apparent*) Dissoziationskonstanten  $K_{\text{app}}$  gefunden. Eine scheinbare Dissoziationskonstante  $K_{\text{app}}$  tritt bei Polysäuren auf, da bei fortschreitender Deprotonierung der Carboxylgruppen die Konzentration negativer Ladungen in unmittelbarer Nachbarschaft der Säuregruppen immer größer wird. Die Entfernung eines weiteren Protons wird erschwert (Polyelektrolyteffekt). Die erhöhte Konzentration an negativen Gruppen erniedrigt die Dissoziation weiterer Carboxylgruppen und somit auch die Säurestärke [1].  $K_{\text{app}}$  setzt sich demnach zusammen aus der Summe der intrinsischen (wahren) Dissoziationskonstante  $K_0$ , mit der die Deprotonierung einer isolierten, monomeren funktionellen Gruppe für  $\alpha \rightarrow 0$  charakterisiert wird, und dem Beitrag der elektrischen Arbeit  $\Delta G_{\text{el}}$ , die zu-

sätzlich erforderlich ist, um ein Proton von der Oberfläche des Polyanion zu entfernen [93, 94].

$$\text{pK}_{\text{app}} = \text{pK}_0 + 0,43 \frac{\Delta G_{\text{el}}}{R \cdot T} \quad (3.3)$$

mit  $K_0$ : intrinsische Dissoziationskonstante  
 $\Delta G_{\text{el}}$ : elektrostatische, freie Enthalpieänderung

Um einen Eindruck von der Größe des elektrischen Beitrages zu bekommen, der Einfluß auf die scheinbare Dissoziationskonstante  $K_{\text{app}}$  nimmt, wird nach der modifizierten Henderson-Hasselbalch-Gleichung für Polysäuren pH gegen  $\log [(1-\alpha)/\alpha]$  aufgetragen [93, 95].

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{app}} - n \cdot \log \frac{1-\alpha}{\alpha} \quad (3.4)$$

mit  $K_{\text{app}}$ : scheinbare Dissoziationskonstante  
 $\alpha$ : Dissoziationsgrad oder Ionisierungsgrad  
 $n$ : empirischer Faktor

Die Steigung  $n$  reflektiert den elektrostatischen Beitrag der Polysäure [93]. Monosäuren zeigen erwartungsgemäß einen Wert von eins, da hier kein Polyelektrolyteffekt vorliegt. Bei Polysäuren liegt  $n$  jedoch zwischen eins und zwei [95].

$K_{\text{app}}$  wird nicht nur durch rein elektrostatische Effekte beeinflusst, sondern auch von all denjenigen Faktoren, die auf das vom Abstand zwischen den Ladungszentren abhängige elektrische Feld um den flexiblen, kettenförmigen Polyelektrolyten Einfluß nehmen. Dazu gehören die Polyelektrolytkonzentration, die chemische Zusammensetzung der Polymerkette bzw. vorhandene Seitenketten, die Taktizität, nichtelektrostatische Wechselwirkungen zwischen hydrophoben Gruppen oder H-Brückenbindungen, sowie insbesondere die Natur (z.B. Wertigkeit) und Konzentration anwesender Elektrolyte.

Die scheinbare Dissoziationskonstante  $K_{\text{app}}$  sinkt mit zunehmendem Modifizierungsgrad der Polyelektrolyte und mit steigender Alkylseitenkettenlänge [96-98]. Dies hat zwei Gründe. Zum einen sinkt die lokale Dielektrizitätskonstante aufgrund des hydrophoben Effektes, damit steigen die Coulomb'schen Anziehungskräfte zwischen Proton und Carboxylatgruppe und die Dissoziation wird erschwert [95, 99]. Zum anderen führen die hydrophoben Wechselwirkungen zwischen den hydrophoben Gruppen zu einer Aggregation des Polymeren in Lösung. Die assoziative Anordnung der Polymere führt zu einer Erhöhung der effektiven Ladungsdichte. Elektrostatische Repulsionskräfte erschweren hier die Dissoziation der Carboxylgruppen. [97].

Durch eine Auftragung des negativen Logarithmus der scheinbaren Dissoziationskonstante  $K_{\text{app}}$  gegen den Dissoziationsgrad  $\alpha$ , läßt sich die intrinsische Dissoziationskonstante  $K_0$  durch Lösung von Mandel's empirischer Gleichung berechnen [100].

$$\text{p}K_{\text{app}} = \text{p}K_0 + a\alpha + b\alpha^2 \quad (3.5)$$

$K_0$  ist ein limitierender Wert für  $K_{\text{app}}$  bei  $\alpha \rightarrow 0$  und wird deshalb als charakteristische Konstante der Polysäuren benutzt [100]. Der elektrostatische Beitrag wird durch diese Berechnung eliminiert.  $K_0$  wird allein durch die chemische Umgebung beeinflusst. Zum Beispiel induziert eine zunehmende Hydrophobie um die Carboxylgruppen einen Anstieg der  $\text{p}K_0$ -Werte, da die Dielektrizitätskonstante sinkt [93].

### 3.1.2 Huminstoffe

Huminstoffe gehören mit zu den am meist verbreiteten organischen Materialien auf der Erde. Sie kommen nicht nur in Böden, sondern auch in natürlichen Gewässern, im Abwasser, in Komposthaufen, marinen Sedimenten, Torfmooren, kohlenstoffhaltigem Schiefer, Braunkohle oder verschiedenen anderen Depots vor. Die Kohlenstoffmenge der organischen Substanz in Böden (SOM = *soil organic matter*) von  $30 - 50 \cdot 10^{14}$  kg übersteigt bei weitem die gesamte Kohlenstoffmenge in lebenden Mikroorganismen (Biomasse) von ca.  $5 \cdot 10^{14}$  kg [42]. Die Huminstoffe entstehen durch den chemischen Zerfall und mikrobiellen Abbau sowie durch Neuaufbau von pflanzlichen oder tierischen Materialien [32]. Ihr Hauptentstehungsweg wird nach neuesten Erkenntnissen über Kondensationen der zuvor in Polyphenole und Chinone zerfallenen Biopolymere (Lignin) beschrieben. Die sogenannte *Polyphenol-Theorie* hat die veraltete klassische *Lignin-Protein-Theorie*, die die Huminstoffentstehung allein über Abbauprozesse beschreibt, abgelöst [42]. Es bilden sich heterogene Gemische an polydispersen Makromolekülen, deren Zusammensetzung u.a. vom Ort der Genese abhängig ist [38, 39]. Durch die große Anzahl möglicher Reaktionen bei der Entstehung ist es nicht möglich, eine einheitliche Struktur der Neubildungen zu bestimmen. Deshalb wurden im Laufe der Zeit verschiedene zwei- und dreidimensionale Modelle entwickelt. 1964 existierte die Vorstellung von starren kugelförmigen Partikeln [101]. Fast ein Jahrzehnt später wurde, unter Berücksichtigung der flexiblen Natur und ellipsoidalen Form der Huminstoffe, eine zufällig geknäuelte Polymerkonformation vorgeschlagen [102, 103]. Weitere Experimente zeigten, daß die organische Substanz eine makromolekulare Struktur besitzt, die durch Veränderung der Konzentration und der vorliegenden pH-Werte bzw. den Ionenstärken des Mediums beeinflusst wird [41, 104]. Zeitgleich wurde der Huminstoff nicht mehr als einzelnes definiertes Molekül, sondern durch eine Assoziation von Molekülen aus unterschiedlichen natürlichen Quellen beschrieben [105]. Neuere Studien favorisieren eine Huminstoffstruktur bestehend aus einem Netzwerk querverbundener einzelner Einheiten (siehe Abb. 3.1-5) [106].

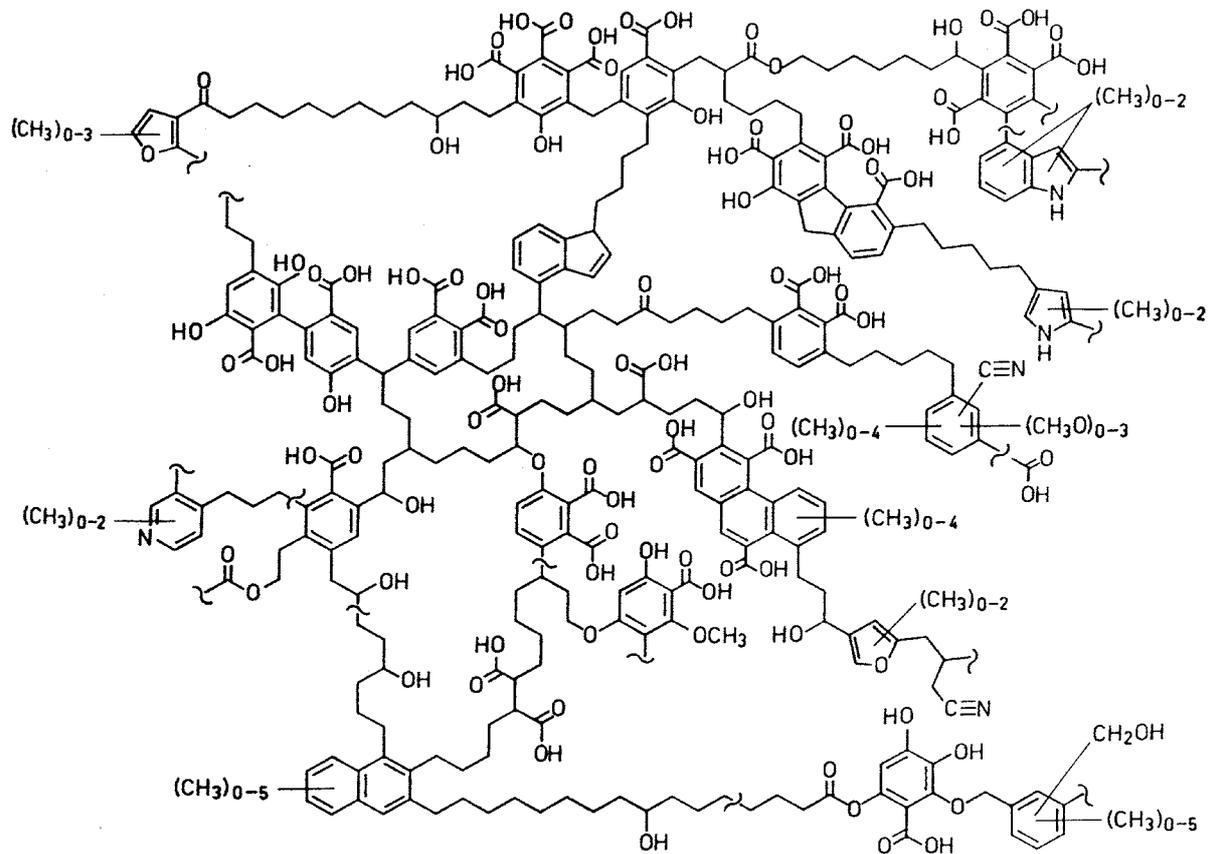


Abb. 3.1-5: 2D-Struktur der Huminstoffe (nach[107])

Die komplexen Makromoleküle besitzen neben ihren hydrophoben Bereichen polare funktionelle Gruppen, hauptsächlich aus Carboxyl- und Phenylgruppen bestehend.

Die amphiphile Natur der Huminstoffe läßt eine alternative Strukturbeschreibung zu. Durch intermolekulare hydrophobe Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Amphiphilen bildet sich eine mizell- oder membranähnliche Struktur (siehe Abb. 3.1-6) [108, 109]. In neueren Studien wird das mizellähnliche Modell, mit seinen hydrophilen ionisierten äußeren Gruppen und hydrophoben inneren Bereichen, unter Anwendung chromatographischer Methoden, bestätigt [110, 111], wobei die Interpretation dieser Ergebnisse von anderen Arbeitsgruppen in Frage gestellt wird [112].

Die Ergebnisse anderer Studien weisen darauf hin, daß eine spontane Aggregation der Huminstoffe nicht nur inter- sondern auch intramolekular stattfinden kann [113, 114]. Im letzteren Fall falten und knäueln sich die Polymere, ähnlich der Form von Knoten, an einem Strang. Das Innere dieser „Knoten“ ist relativ hydrophob, während ihr Äußeres einen hydrophilen Charakter aufweist. Diese Struktur ist derjenigen der Tensidmizellen sehr ähnlich, obwohl hier die Anordnung durch intramolekulare Bindungskräfte und durch die Polydispersität des Materials herbeigeführt wird. Der Begriff „pseudomizellar“ ist deshalb besser geeignet, die Struktur der Huminstoffe zu beschreiben [40].

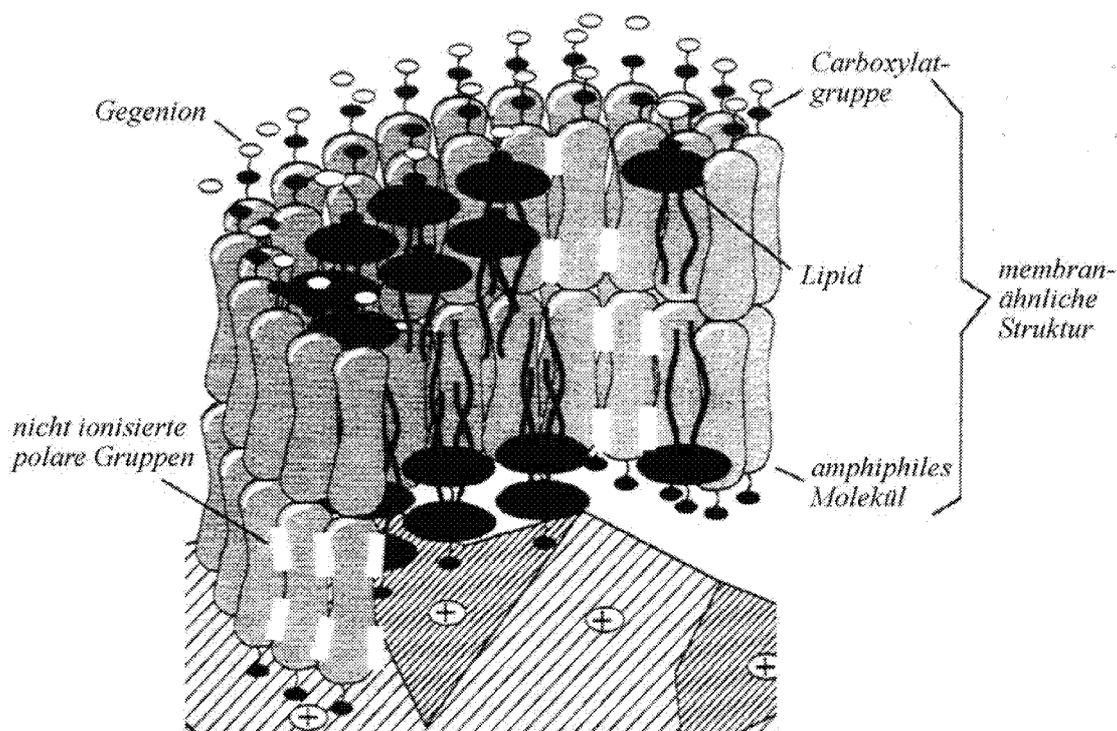


Abb. 3.1-6: 3D-Struktur der Huminstoffe (nach [108])

Die Komplexität der organischen Substanz führt zu nicht einheitlichen Strukturaufklärungen, denn die Isolierung und Charakterisierung der einzelnen Moleküle des heterogenen Gemisches an Makromolekülen ist schwierig. Es hat sich eine Einteilung der Huminstoffe, basierend auf den unterschiedlichen Lösungseigenschaften der Komponenten in Säuren und Laugen, durchgesetzt. Sie werden in Humine, Huminsäuren und Fulvosäuren unterteilt (siehe Abb. 3.1-7).

Humine stellen den in allen Lösungsmitteln und bei allen pH-Werten unlöslichen Rückstand der Extraktion dar. Fulvosäuren sind sowohl im basischen als auch im sauren pH-Bereich löslich, während Huminsäuren bei pH-Werten  $< 2$  präzipitieren. Letztere besitzen, aufgrund ihres höheren Anteils an aromatischen Bausteinen, hydrophobere Eigenschaften als Fulvosäuren. Diese Unterfraktionen sind weiterhin sehr heterogen in Molmasse und Struktur. Je nach Fundort und angewandter Trenntechnik variieren die Molmassen der Huminsäurefraktion von einigen tausend bis zu einigen hunderttausend Gramm pro Mol [42].

Das chemische Verhalten der amphiphilen Huminsäuren wird hauptsächlich durch die funktionellen Säure- und Phenolgruppen bestimmt und ist in vieler Hinsicht den Eigenschaften synthetischer Polyelektrolyte ähnlich [115]. Huminsäuren sind polyelektrolytische Makroionen [42, 43], deren Konformation vom vorliegenden pH und von der Natur bzw. der Konzentration des Elektrolyten abhängig ist. Die Ausbildung „pseudomizellarer“ Aggregate wird bei niedrigen pH-Werten, hohen Ionenstärken und in Gegenwart von polyvalenten Kationen durch Ladungsabschirmung begünstigt [45, 116].

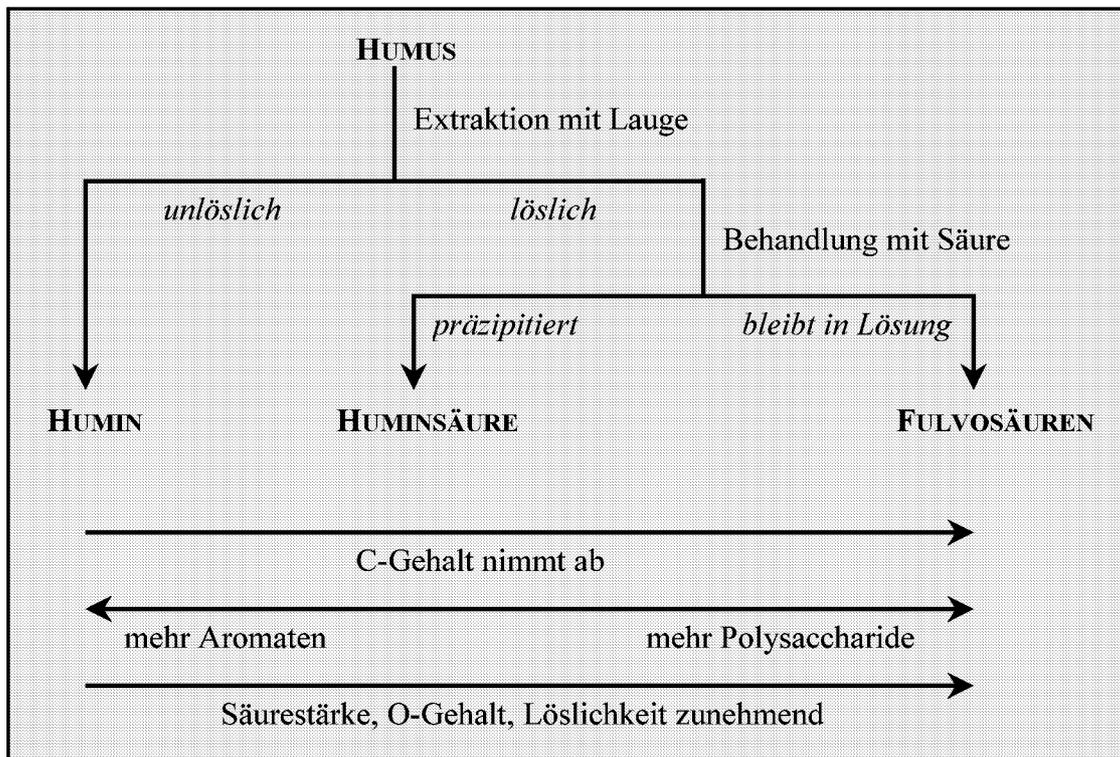


Abb. 3.1-7: Schema der Fraktionierung von Humus (nach [42]) und allgemeine Eigenschaften der einzelnen Fraktionen (nach [32])

### 3.1.3 Tenside

Tenside sind grenzflächenaktive Substanzen, die sowohl einen gut wasserlöslichen Molekülteil, die hydrophile Kopfgruppe, als auch einen gut ölverträglichen, den hydrophoben Schwanz, besitzen [117]. Der Klassifizierung der Tenside liegt die Ladungsstruktur der Kopfgruppe zugrunde (siehe Abb. 3.1-8).

Tensidtyp	Beispiel	Tensidtyp	Beispiel
Aniontensid	$R_1\text{-SO}_3^- \text{Na}^+$	Niotensid	$R_1\text{-O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$
Kationtensid	$\left[ \begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{R}_1\text{-N}^+\text{-R} \\   \\ \text{R} \end{array} \right] \text{X}^-$ X: Halogenid	Amphotensid	$\begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{R}_1\text{-N}^+\text{-CH}_2\text{COO}^- \\   \\ \text{R} \end{array}$

Abb. 3.1-8: Klassifizierung der Tenside auf der Grundlage der Ladungsstruktur ihrer Kopfgruppe (nach [118])

Tenside kommen heute in zahlreichen Anwendungen zum Einsatz und sind mit einer Produktion von ca. 770.000 Tonnen im Jahr [119], allein in der Bundesrepublik Deutschland, der mengenmäßig größte Stoffstrom organischer Verbindungen [120, 121]. Als Hauptwirtschaftszweig ist der Wasch- und Reinigungssektor (~ 40 %) zu nennen. Weitere wichtige Einsatzgebiete sind die Industriezweige für Textilien und Fasern (~20 %), Kosmetik und Pharmazie (~10 %) sowie Bergbau, Flotation und Ölförderung (~10 %) [122]. Die grenzflächenaktiven Substanzen sind in der Lage, Assoziationskolloide, sogenannte Mizellen, zu bilden. Die spontane Aggregation der Tenside geschieht oberhalb einer bestimmten Konzentration, der kritischen Mizellbildungskonzentration ( $cmc = \text{critical micelle concentration}$ ) [117]. Ab dieser Grenzkonzentration ist die Mizelle die thermodynamisch stabile Form des Tensids, die im Gleichgewicht mit ihren Einzelmolekülen in der Volumenphase steht [123]. Mit der Existenz dieser Assoziationskolloide sind die Solubilisierungseigenschaften verbunden, die z.B. bei den Wasch-, Reinigungs- und Färbeprozessen eine dominante Rolle spielen [124]. Unter Solubilisation wird die Fähigkeit der mizellaren Tensidlösungen verstanden, Substanzen, die in dem benutzten Dispersionsmittel (meist Wasser) unlöslich sind, in Lösung zu bringen. Die Art und Weise der Solubilisation hängt von der Wechselwirkung zwischen oberflächenaktiver Substanz und Solubilisat ab. Es bestehen experimentelle Hinweise, daß unpolare Moleküle im Inneren der Mizelle eingebaut werden (siehe Abb. 3.1-9 ①), was zu einem „Aufquellen“ der Kugelmizellen führt. Amphiphile Moleküle, wie langkettige Alkohole, werden an äußeren und inneren Bereichen der sogenannten Palisadenschicht angereichert (siehe Abb. 3.1-9 ②), während polare oder polarisierbare Kohlenwasserstoffe an der Oberfläche der Mizelle adsorbiert sein können (siehe Abb. 3.1-9 ③) [125].

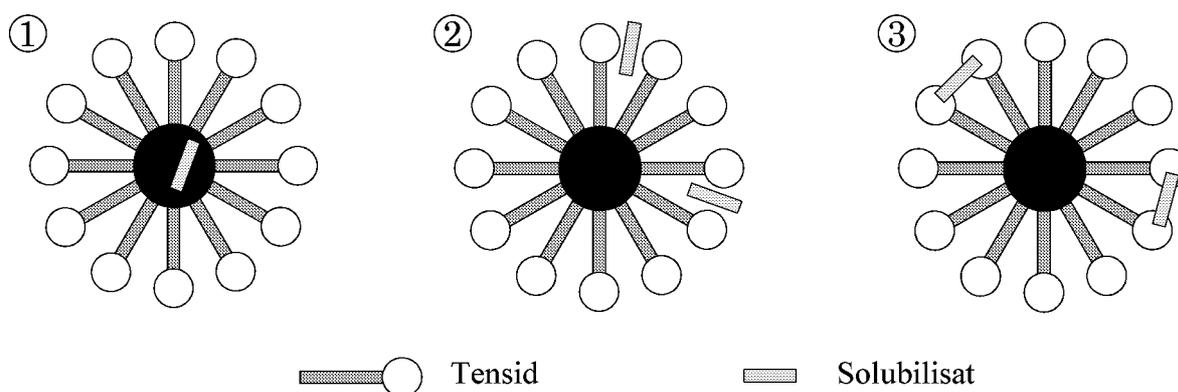


Abb. 3.1-9: Schematische Darstellung der möglichen Wechselwirkungen zwischen Tensid und Solubilisat (nach [124])

Die Molekülstruktur der zu solubilisierenden Stoffe nimmt nicht nur Einfluß auf die Art und Weise der Solubilisation, sondern auch auf die Solubilisierungskinetik. Allgemein gilt, daß mit steigender Molekülgröße des Solubilisats die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung abnimmt [126].

Mit steigender Tensidkonzentration führt eine spontane Mizellbildung zu einer Veränderung der Konzentrationsabhängigkeit aller kolligativen Eigenschaften [127]. So ist es möglich, die kritische Mizellbildungskonzentration der oberflächenaktiven Substanz unter anderem aus Ober- und Grenzflächenspannungsmessungen sowie bei ionischen Tensiden mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen zu ermitteln. Eine weitere Möglichkeit die Ausbildung von Tensidmizellen zu detektieren, ist die Anwendung der Fluoreszenz-Sonden-Technik (vgl. Kap. 3.1.1). Die Sonde Pyren besitzt eine geringe Wasserlöslichkeit ( $6 \cdot 10^{-7}$  M) [83]. Oberhalb der cmc nimmt dagegen die Löslichkeit signifikant zu. Pyren wird in den inneren hydrophoben Bereichen der Mizellen solubilisiert. Dabei ändert sich die Schwingungsfineinstruktur des hydrophoben Markers. Es besteht ein scharfer Grenzwert für die Aufnahme des Solubilisats, er entspricht der kritischen Mizellbildungskonzentration (siehe Abb. 3.1-10).

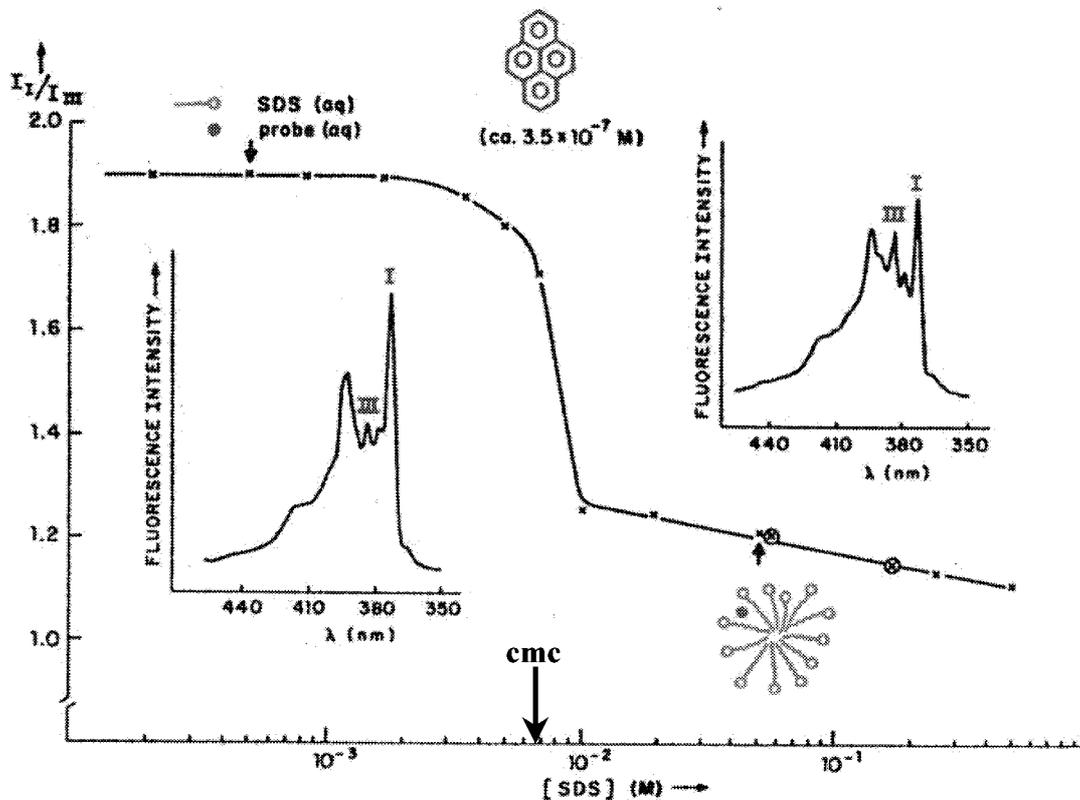


Abb. 3.1-10: Detektion der kritischen Mizellbildungskonzentration (cmc) von SDS mittels Pyren als Fluoreszenz-Sonde (nach [85]) (SDS = Na-Dodecylsulfat)

Die spontane Aggregation ionischer Tenside, bei einer bestimmten Grenzkonzentration (cmc), kann unter anderem durch Salzzusätze oder niedrigere pH-Werte zu kleineren Tensidkonzentrationen verschoben werden (siehe Abb. 3.1-11). Die Gegenionassoziation an der hydrophilen Kopfgruppe führt zu einer Kompression der elektrischen Doppelschicht und somit zu verbesserten grenzflächenaktiven Eigenschaften der ionischen Tenside.

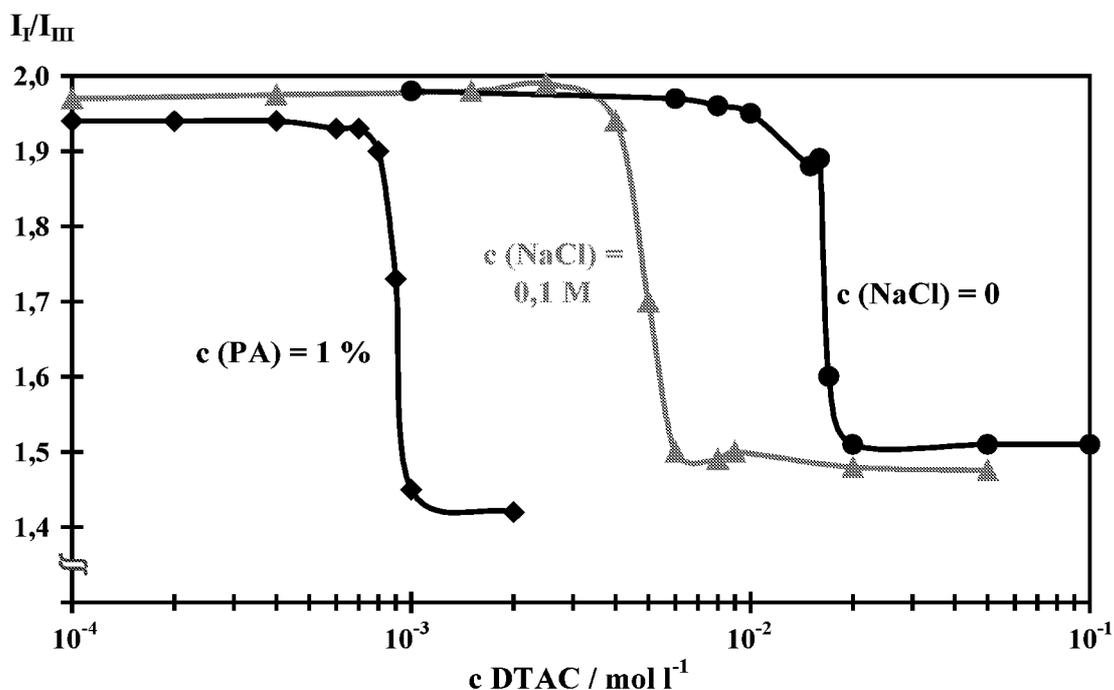


Abb. 3.1-11:  $I_V/I_{III}$ -Verhältnis als Funktion der DTAC-Konzentration in Wasser, in 0,1 M NaCl und in der Gegenwart von 1 % Polyacrylat (PA) (nach [26]) (DTAC = Dodecyltrimethylammoniumchlorid)

Bei einem Zusatz von Polyelektrolyten mit entgegengesetzter Ladung kommt es zu einer starken elektrostatischen Anziehung zwischen der geladenen Kopfgruppe des Tensids und der Polymerkette. Diese Assoziation wird als Ionenaustauschprozeß beschrieben [128, 129]. Die Gegenionen des Polyelektrolyten werden durch das ionische Tensid ersetzt. Zusätzlich wird die Wechselwirkung durch einen kooperativen Effekt der Alkylketten der gebundenen Tensidmoleküle verstärkt [128, 130]. Mit steigender Tensidkonzentration bilden sich mizellähnliche Cluster entlang der Polyelektrolytkette (*necklace model*) [131] (siehe Abb. 3.1-12).

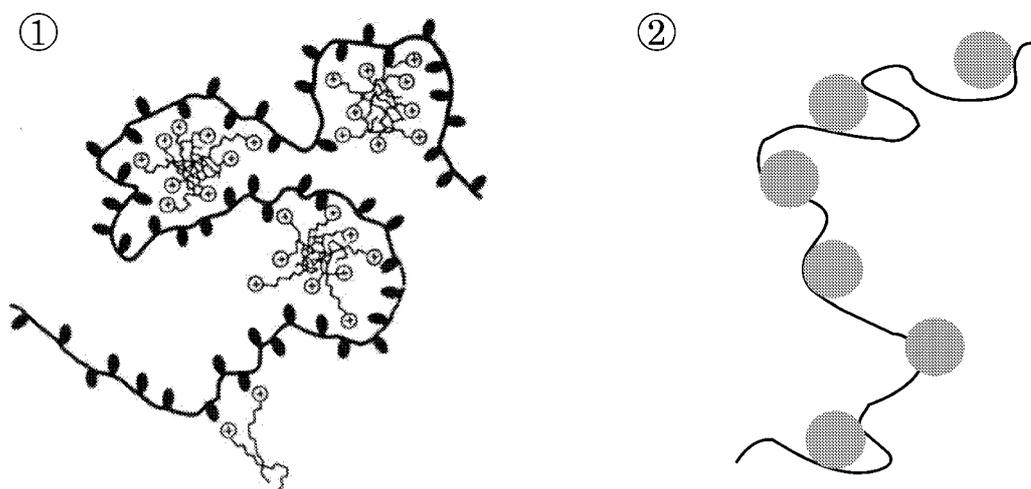
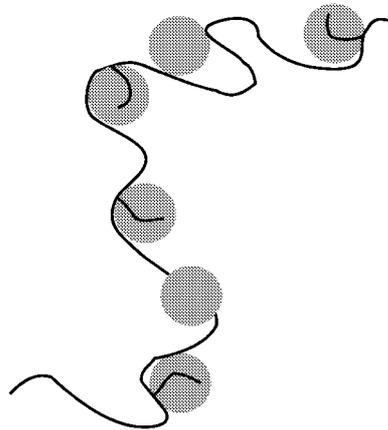


Abb. 3.1-12: Schematische Darstellungen der mizellähnlichen Clusterbildung entlang eines Polyions mit entgegengesetzt geladenen Tensidmolekülen (nach [131])

Der Assoziationsprozeß findet aufgrund der elektrostatischen Anziehung schon bei kleinsten Tensidkonzentrationen statt, ein bis drei Größenordnungen unterhalb der cmc des Tensids (siehe Abb. 3.1-11). Besitzen jedoch das ionische Tensid und der Polyelektrolyt die gleiche Ladung, wird eine Komplexbildung durch elektrostatische Repulsionskräfte verhindert [132].

In Gegenwart von hydrophob modifizierten Polyionen zeigen Tenside allgemein eine Ausbildung mizellähnlicher Cluster entlang einer Polymerkette, unabhängig von ihrer Ladung. Detaillierte Untersuchungen speziell in Anwesenheit von hydrophob modifizierten Polyanionen zeigen, daß neben kationischen [26] (vgl. Abb. 3.1-13) und nichtionischen [25] Tensiden auch anionische [27] grenzflächenaktive Substanzen sogenannte Mischmizellen an der Polymerkette bilden.



*Abb. 3.1-13: Schematische Darstellung der Mischmizellbildung zwischen hydrophob modifizierten Polyanionen und kationischen Tensiden*

Kooperative hydrophobe Effekte wirken selbst der elektrostatischen Repulsion zwischen anionischen Tensiden und negativen Polyelektrolyten entgegen [27] und führen so zur Aggregation von Tensiden weit unterhalb ihrer eigentlichen cmc.

### 3.2 Bestimmung der Verteilungskonstanten von Pyren zwischen wäßriger und mizellarer Phase in Lösungen amphiphiler Makromoleküle

In wäßrigen Lösungen bilden amphiphile Substanzen hydrophobe Bereiche aus, in denen unlösliche Komponenten solubilisiert werden können. Der physikalisch-chemische Mechanismus der Solubilisierung entspricht dem Verteilungsgleichgewicht eines Stoffes zwischen zwei schwer mischbaren Phasen [124]. Die Verteilung von unpolaren Schadstoffen in die hydrophoben Mizellbereiche der Tensidlösungen werden schon lange untersucht [126, 133]. Ebenfalls wird seit langer Zeit die Solubilisierung wasserunlöslicher Komponenten in die hydrophoben Mikrodomänen der amphiphilen Makromoleküle beobachtet [5, 134]. Mit Hilfe der Fluoreszenzspektroskopie können Verteilungskoeffizienten von Pyren, einem typischen Vertreter der hydrophoben organischen Schadstoffe, in gelöste amphiphile Polymere bestimmt werden. In der Literatur werden zwei verschiedene Bestimmungsmethoden vorgeschlagen:

#### 1. Methode nach Wilhelm [135]

Die Berechnung der Verteilungskonstanten von Pyren in die hydrophoben Bereiche der amphiphilen Makromoleküle erfolgt durch die Aufnahme von Fluoreszenz-Anregungsspektren. Die Wellenlänge des anregenden Lichtes wird hierbei verändert und die Emissionsintensität der Probe gegen die jeweilige Anregungswellenlänge aufgetragen. Ein Anregungsspektrum mit konstanter Intensität des anregenden Lichtes entspricht einem Absorptionsspektrum der gleichen Substanz [136].

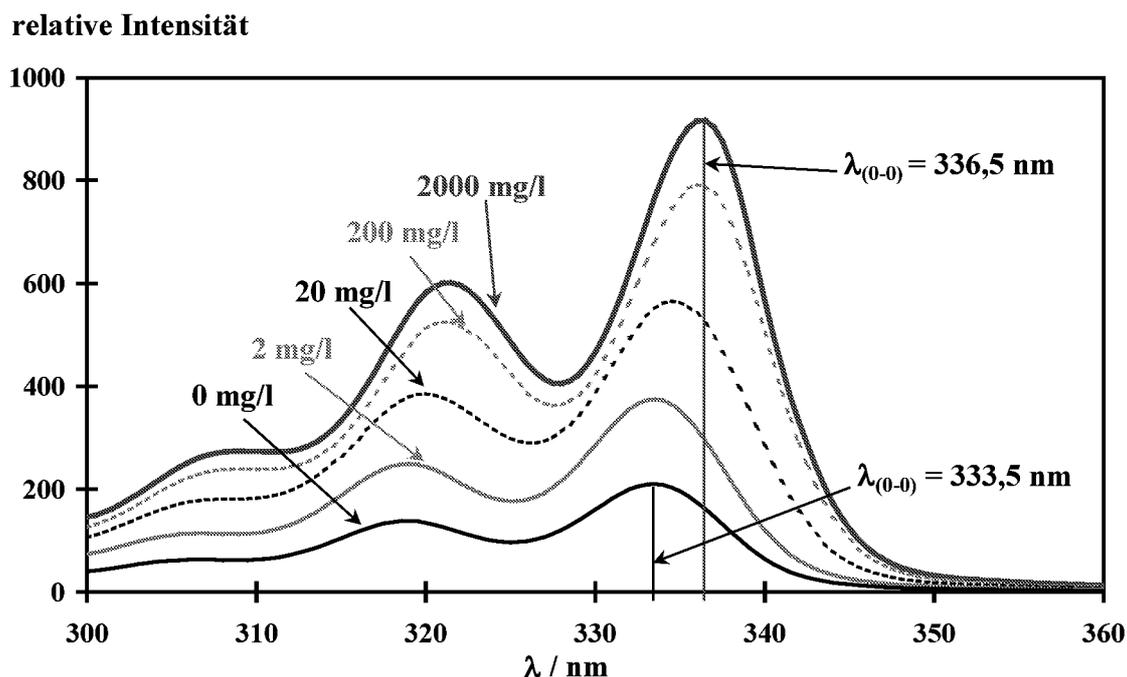


Abb. 3.2-1: Fluoreszenz-Anregungsspektren von Pyren bei verschiedenen HMPA-Konzentrationen (HMPA: 30% modifiziert mit Octylamin (30-C8),  $\lambda_{em} = 390 \text{ nm}$ , Pyren-Konzentration:  $0,3 \mu\text{M}$ , NaCl-Konzentration:  $0,01 \text{ M}$ , pH 5,5)

Bei steigender Polymerkonzentration zeigt das Fluoreszenz-Anregungsspektrum von Pyren eine Rotverschiebung der (0-0)-Bande [137, 138] von 333,5 nm in Gegenwart von reinem Wasser nach 336,5 nm bei Anwesenheit von hydrophoben Umgebungen des amphiphilen Moleküls (siehe Abb. 3.2-1).

Wird nun das Intensitätsverhältnis  $I_{336,5}/I_{333,5}$  gegen den Logarithmus der Konzentration des Polymeren aufgetragen, ergibt sich ein sigmoidaler Kurvenverlauf (siehe Abb. 3.2-2).

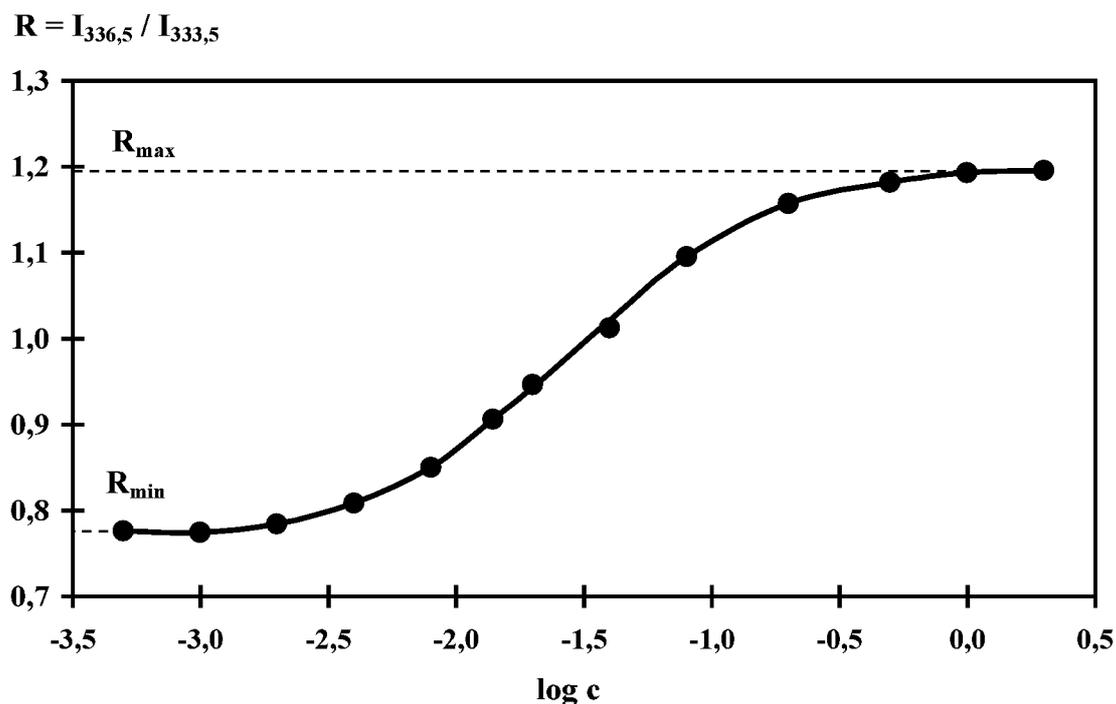


Abb. 3.2-2: Intensitätsverhältnis  $I_{336,5}/I_{333,5}$  als Funktion des Logarithmus der 30-C8-Konzentration (vgl. Abb. 3.2-1) ( $\lambda_{em} = 390 \text{ nm}$ , Pyren-Konzentration:  $0,3 \mu\text{M}$ , NaCl-Konzentration:  $0,01 \text{ M}$ , pH 5,5)

Bei niedrigen Polymerkonzentrationen nimmt das Intensitätsverhältnis  $I_{336,5}/I_{333,5}$  charakteristische Werte für Pyren in wässriger Lösung an ( $R_{min}$ ), während bei hohen Konzentrationen die Intensitätsverhältnisse in den hydrophoben Mikrodomänen gebundenes Pyren beschreiben ( $R_{max}$ ).

Vorausgesetzt, daß es sich bei der Pyren-Bindung in die hydrophoben Bereiche um ein simples Verteilungsgleichgewicht zwischen der Mizellaren und der wässrigen Phase handelt, dann gilt folgendes:

$$\frac{[\text{Py}]_m}{[\text{Py}]_w} = \frac{R - R_{\min}}{R_{\max} - R} = \frac{K_V \cdot \chi_{\text{Alkylseitenkette}} \cdot c}{\rho_{\text{Alkylseitenkette}}} \quad (3.6)$$

- mit  $[\text{Py}]_m$ : Pyren-Konzentration in der mizellaren Phase  
 $[\text{Py}]_w$ : Pyren-Konzentration in der wäßrigen Phase  
 R: Intensitätsverhältnis  $I_{336,5}/I_{333,5}$   
 $K_V$ : Gleichgewichtsverteilungskonstante  
 c: HMPA-Konzentration  
 $\chi_{\text{Alkylseitenkette}}$ : Gewichtsfraktion der Alkylseitenketten der HMPA  
 $\rho_{\text{Alkylseitenkette}}$ : Dichte des inneren hydrophoben Teils des Polymeraggregats

Durch Auftragung von  $(R - R_{\min})/(R_{\max} - R)$  als Funktion der Polymerkonzentration  $c$  ergibt sich eine Gerade mit der Steigung  $K_V$ , der gesuchten Gleichgewichtsverteilungskonstante.

Es ergeben sich Verteilungskoeffizienten von Pyren zwischen den hydrophoben Mikrodomänen verschiedener Makromoleküle und dem Wasser in einer Größenordnung von  $10^5$  [135, 138]. Sie sind vergleichbar mit den Verteilungskoeffizienten von Pyren zwischen konventionellen Tensidmizellen und Wasser [133, 135].

## 2. Methode nach Zana [89]

Zana berechnet die Verteilungskoeffizienten von Pyren in die hydrophoben Bereiche amphiphiler Makromoleküle mit Hilfe der  $I_I/I_{III}$ -Verhältnisse der Fluoreszenz-Emissionsspektren der hydrophoben Schadstoffe. Im Gegensatz zu Wilhelm geht er nicht von einer simplen Gleichgewichtsverteilung zwischen zwei nicht miteinander mischbaren Phasen aus. Seine Ergebnisse zeigen eine Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von der molaren Fraktion des Pyrens in den Mikrodomänen, ähnlich der Verteilung zwischen Mizellen konventioneller Tenside und der Lösungsphase. Bei dieser Methode wird eine Bedingung an das System der wäßrigen amphiphilen Makromoleküle gestellt: Ihre kritische Aggregationskonzentration ( $c_{ac} = \text{critical aggregation concentration}$ ) muß Null sein.

## 3. Entwicklung einer modifizierten Auswertungsmethode

Sowohl die Voraussetzung der simplen Verteilung von Pyren zwischen pseudomizellarer und wäßriger Phase als auch die Annahme einer kritischen Aggregationskonzentration von Null bei amphiphilen Polymeren sind nicht haltbar [139]. In der vorliegenden Arbeit wird aus diesen Gründen eine andere Auswertung zur Beschreibung der Bindungsaffinitäten von Pyren in die hydrophoben Bereiche der synthetischen Amphiphile entwickelt. Die Solubilisierung wird als Aggregation von Pyren und den Alkylseitenketten betrachtet. Somit sind Bestimmungen von mehreren Stabilitäts- oder Aggregationskonstanten  $\beta_i$  möglich. Nähere Ausführungen

sind in Kapitel 5.2 nachzulesen. Die Stabilitätskonstanten verhalten sich zu den von Wilhelm und Zana ermittelten Verteilungskonstanten proportional:

$$K_V = \frac{\beta_i}{|V_m|^i} \quad (3.7)$$

mit  $K_V$ : Verteilungskonstante  
 $\beta_i$ : Aggregationskonstante  
 $V_m$ : molares Volumen der Alkylseitenketten

### 3.3 Struktur und Oberflächeneigenschaften der Adsorbentien

#### 3.3.1 Aluminiumoxid

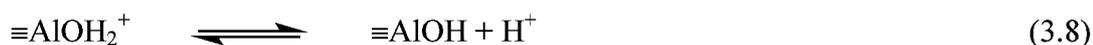
Die am häufigsten in der Erdkruste vorkommenden Mineraloxide sind Siliciumoxid (58 Massen-%), Aluminiumoxid (15 Massen-%) und Eisenoxide (7 Massen-%) [32]. Quarz ist ein primäres Oxid in Gesteinen und Böden. Die Oxide und Hydroxide des Al und Fe sind überwiegend charakteristische Verwitterungsneubildungen, also sekundärer Entstehung. Das synthetische Aluminiumoxid C wird als Vertreter der Oxide als Adsorbens für die nachfolgenden physikochemischen Sorptionsuntersuchungen eingesetzt.

Aluminiumoxid C, durch Hydrolyse von gasförmigem  $\text{AlCl}_3$  in der Knallgasflamme synthetisiert, ist ein hochdisperses, hydrophiles Oxid, das keine innere Oberfläche besitzt [140]. Es liegt in der thermodynamisch instabilen  $\gamma$ -Form vor, wobei die Sauerstoffionen eine kubisch dichteste Kugelpackung bilden, deren Oktaeder- und Tetraederlücken statistisch mit Aluminiumionen besetzt sind (spinell-ähnlich) [140, 141]. Die  $\gamma$ -Form wird kristallographisch in die  $\gamma$ - und die  $\delta$ -Gruppe unterteilt. Aluminiumoxid C ist ausschließlich der  $\delta$ -Gruppe zuzuordnen, einer Hochtemperaturform, in der die Aluminiumionen von Oktaeder- auf Tetraederplätze umgruppiert werden.

Die Aluminiumionen der Oxidoberfläche sind koordinativ nicht gesättigt. Sie besitzen unbesetzte Atomorbitale und können deshalb als *Lewissäuren* mit Anionen und organischen Komplexbildnern reagieren. In wässrigen Medien adsorbieren sie Wassermoleküle [77]. Durch anschließende Dissoziation eines Protons, entstehen chemisorbierte oberflächenständige OH-Gruppen (Aluminolgruppen  $\equiv\text{AlOH}$ ) [142].

Neben den Metallionen sind auch die Sauerstoffionen an der Oberfläche nicht vollständig koordiniert. Sie besitzen freie Elektronenpaare und können so als *Lewisbasen* mit potentialbestimmenden Protonen sowie mit spezifisch adsorbierten Metallkationen reagieren [35].

Sowohl die *Lewissäure*-Eigenschaften der Aluminiumionen als auch die *Lewisbase*-Eigenschaften der Sauerstoffionen führen in wässrigen Lösungen zu vollständig hydratisierten Aluminiumoxidoberflächen. Die Hydroxylgruppen auf der Oberfläche zeigen ein amphoterer Verhalten [77, 143], das wie folgt beschrieben werden kann:



In Abwesenheit von spezifisch adsorbierenden Ionen wird die Gesamtladung der Oberfläche des Aluminiumoxids allein durch die Bindung von  $H^+$ - oder  $OH^-$ -Ionen bestimmt. Die Gesamtladung ist gleich der pH-abhängigen Protonenladungsdichte  $\sigma_H$ , die wiederum aus der Differenz zwischen den protonierten und den deprotonierten Hydroxylgruppen ( $q_H - q_{OH}$ ) an der Oberfläche berechnet werden kann.

$$\sigma_H = \frac{F \cdot (q_H - q_{OH})}{A_s} \quad (3.10)$$

mit 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

Mit Hilfe der potentiometrischen Säure-Base-Titration ist ( $q_H - q_{OH}$ ) und damit auch die Protonenladungsdichte  $\sigma_H$  bestimmbar, wobei nach dem Massenwirkungsgesetz gilt [35, 144]:

$$q_H - q_{OH} = \frac{1}{c_s} \cdot (c_A - c_B - [H^+] + [OH^-]) \quad (3.11)$$

mit  $q_H - q_{OH}$ : totale Protonendichte  
 $c_s$ : Adsorbenskonzentration  
 $c_A, c_B$ : zugegebene Menge des aciden bzw. basischen Titranten  
 $[H^+], [OH^-]$ : Gleichgewichtskonzentration in der Dispersion

Von besonderem Interesse ist in diesem Zusammenhang der Punkt, an dem die Oberflächenladung Null wird, d.h. gleich viele positive wie negative Gruppen auf der Oberfläche zu finden sind. Dieser pH-Wert wird als p.z.c. (*point of zero charge*), also als Ladungsnullpunkt bezeichnet [35, 77]. In Abwesenheit von spezifisch adsorbierenden Ionen ist dieser Punkt für Oxide charakteristisch und kann wie folgt experimentell bestimmt werden: Bei wiederholter Titration von Aluminiumoxid mit unterschiedlichen Elektrolytkonzentrationen schneiden sich die Titrationskurven bei einer Auftragung von  $q_H - q_{OH}$  gegen pH in einem Punkt. Der zugehörige pH-Wert entspricht dem Ladungsnullpunkt der Aluminiumoxidoberfläche, der aufgrund seiner Bestimmungsmethode auch als *point of zero salt effect* (p.z.s.e.) bezeichnet wird [35]. Formal wird dieser Punkt durch folgende Gleichung definiert:

$$\left( \frac{\partial \sigma_H}{\partial I} \right)_T = 0 \quad (\text{pH} = \text{p.z.s.e.}) \quad (3.12)$$

mit I: Ionenstärke  
T: Temperatur

In der Literatur wird für Aluminiumoxid ein Ladungsnullpunkt von 8,3 angegeben [145]. Ein p.z.c von 8,3 bedeutet, daß bei pH-Werten kleiner als 8,3 die Oberflächenladung des Aluminiumoxids durch die Protonierungsreaktion positiv ist. Bei pH-Werten über 8,3 liegt die Oberfläche durch Deprotonierung negativ vor.

In Abwesenheit von spezifisch adsorbierenden Ionen kann der Ladungsnullpunkt bzw. p.z.s.e. von Oxiden nicht nur durch potentiometrische Säure-Base Titrations, sondern auch durch elektrokinetische Messungen bestimmt werden [77]. Denn in diesem besonderen Fall entspricht p.z.s.e. dem isoelektrischen Punkt des Oxides, dem pH, an dem das Zetapotential Null wird. Bei einer spezifischen Adsorption am p.z.c. von Kationen verschieben sich die pH-Werte am Ladungsnullpunkt und am isoelektrischen Punkt in entgegengesetzte Richtungen. Am p.z.c. wird ein Sinken und am i.e.p. ein Anstieg des pH-Wertes gemessen [146-148]. Erfolgt jedoch eine Chemisorption von Anionen, wird der pH-Wert am Ladungsnullpunkt erhöht [149, 150] und am isoelektrischen Punkt erniedrigt [151].

### 3.3.2 Montmorillonit

Zu den wichtigsten Alumosilicaten, die bei der Verwitterung entstehen, gehören die Tonminerale („sekundäre Silicate“) [32]. Sie sind ein wesentlicher Bestandteil vieler Böden und Sedimente. Illit bildet neben Ca-Bentonit und Kaolin in Mitteleuropa den größten Teil der Tonmineralfraktion. Der als Adsorbens ausgewählte Montmorillonit ist der Hauptbestandteil des Bentonits. Die wichtigsten chemischen und physikalischen Eigenschaften der Tonminerale bestehen in ihrer großen spezifischen Oberfläche (Schichtstruktur), in ihrer Fähigkeit Ionenaustauschprozesse durchzuführen und, bei einigen Vertretern, in ihrer hohen Wasseraufnahmekapazität.

Montmorillonit zeichnet eine Dreischicht- bzw. 2:1-Schichtstruktur aus, die sich aus wiederholenden Einheiten von zwei Tetraeder (T)-Schichten und einer Oktaeder (O)-Zwischenschicht zusammensetzt. Hierbei bestehen die T-Schichten aus mit Sauerstoff koordinierten Si-Tetraedern und die zwischen zwei T-Schichten liegende O-Schicht aus mit Sauerstoff oktaedrisch koordiniertem Aluminium ( $Al^{3+}$ ) (siehe Abb. 3.3-1). Die an der Basisfläche des Schichtsilicats befindliche Sauerstoffatom-Schicht wird Siloxanoberfläche genannt [35].

Neue Studien zeigen, daß die Teilchen des dioktaedrischen Smectits (Durchmesser  $< 2 \mu m$ ) jedoch eher „Papierfetzen“ gleichen als richtigen, regelmäßig besetzten Kristallen [152]. Der Montmorillonit besteht aus Quasikristallen, die gegeneinander versetzt und nicht zwingend parallel übereinander gelagert sind [153, 154].

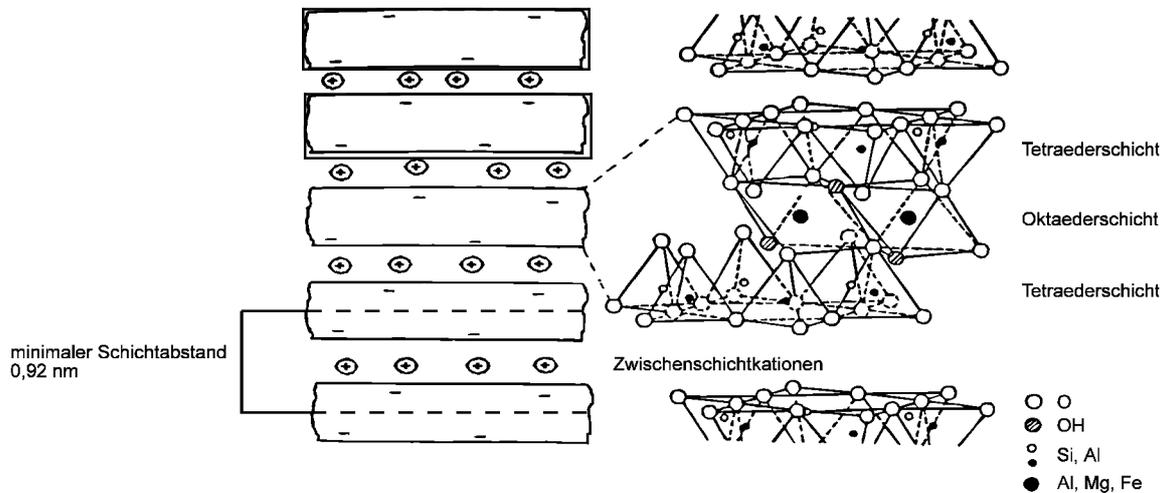


Abb. 3.3-1: Struktur der 2:1-Schichtstruktur von Montmorillonit, bestehend aus einer  $[(Al,Fe,Mg)(O,OH)_6]$ -Oktaederschicht und zwei negativ geladenen Silicatschichten aus  $[(Si,Al)O_4]$ -Tetraedern [152]

Dreischichtminerale unterliegen bei ihrer Genese einer starken isomorphen Substitution. Sowohl die  $Si^{4+}$ -Ionen der T-Schichten können gegen  $Al^{3+}$ -Ionen, als auch die  $Al^{3+}$ -Ionen der O-Schicht z.B. gegen  $Mg^{2+}$ - und  $Fe^{2+}$ -Ionen ersetzt werden [35]. Als Folge dieser isomorphen Substitution resultiert eine pH-unabhängige, permanente, negative Ladung, die besonders an den Basisflächen der T-Schichten lokalisiert ist (Siloxanfläche,  $\equiv XO^-$ ), auch „constant basal surface charge“ (CBSC) genannt [155]. Die negative Ladung der einzelnen Silicatschichten wird durch eingebrachte Zwischenschichtkationen (besonders  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  und  $Na^+$ ) kompensiert (z.B.  $\equiv XONa$ ). Der minimale Schichtabstand beträgt 0,92 nm [156]. Durch Hydratation der gebundenen Kationen kommt es bei den quellfähigen Schichtsilicaten zur Wassereinlagerung zwischen den Schichten und somit zur Schichtaufweitung (innerkristalline Quellung) [157-159]. Die Zwischenschichtkationen sind hierbei mobilisierbar, so daß sie innerhalb der Zwischenschichten beweglich und in einem Elektrolyt gegen äußere Kationen austauschbar sind. Quellbarer Montmorillonit kann nicht nur reversibel Wasser einlagern, sondern abhängig vom umgebenden Medium auch andere Substanzen wie Polyvinylpyrrolidon, Alkohole, Pyridin, etc. einlagern [157, 160, 161]. Die Einlagerung von organischen Substanzen in die Zwischenschichten wird Interkalation genannt.

Die Gesamtladung von Montmorillonit zeigt neben der permanent negativ geladenen Siloxanoberfläche ( $\equiv XO^-$ ) auch eine vom pH-Wert der umgebenden Lösung sowie von der Wertigkeit und der Konzentration der gelösten Elektrolyte abhängige Ladung an den lateralen Kanten [155]. Die amphoteren Silanol- und Aluminolgruppen ( $\equiv SiOH$ ,  $\equiv AlOH$ ) sind an den Kanten terminal koordiniert. Die pH-abhängigen Reaktionen der Aluminol- und Silanolgruppen

(Gleichungen 3.13-3.15) sowie das Ionenaustauschgleichgewicht an den Siloxanplätzen (Gleichungen 3.16, 3.17) lassen sich wie folgt beschreiben:



Das reaktive Verhalten der Aluminolgruppen des Montmorillonits und einer vollständig hydratisierten Aluminiumoxidoberfläche sind identisch (vgl. Kap. 3.3.1). Eine Simulation der Aluminolgruppen an den Kanten des Montmorillonits ist demnach mit Aluminiumoxid möglich.

Insgesamt zeigt Montmorillonit allerdings nur eine geringe Abhängigkeit der Gesamtladung vom pH-Wert, da der konstante Schichtladungsanteil der Siloxanflächen bei weitem überwiegt [158].

### 3.4 Wechselwirkungen amphiphiler Makromoleküle an fest-flüssig Grenzflächen

#### 3.4.1 Ad- und Desorptionsverhalten

Wasserlösliche Makromoleküle zeichnen sich gegenüber Monomeren durch ihre flexible Polymerkette und ihre Polyfunktionalität aus. Polyelektrolyte adsorbieren mit ihren zahlreichen funktionellen Gruppen an Oberflächen und nehmen dort verschiedene Konformationen ein. Ad- und Desorptionsvorgänge stehen in einem dynamischen Gleichgewicht zueinander. Jedoch ist bei Polymeren trotz hoher Verdünnung der Lösung und langen Reaktionszeiten nur eine geringe Desorption zu beobachten, da hierzu alle Polymersegment-Oberflächen-Bindungen gleichzeitig gespalten werden müssten. Einzelne Segmente dagegen stehen analog zu den Monomeren im Gleichgewicht mit der Lösung und desorbieren, doch ist die Adsorption bezogen auf die gesamte Polymerkette „effektiv irreversibel“ [56, 162].

Die Anreicherung bzw. die Adsorption von Substanzen an Grenzflächen bei einer konstanten Temperatur wird durch Adsorptionsisothermen beschrieben, welche den Zusammenhang zwischen freier und gebundener Konzentration der Substanz im Gleichgewicht wiedergeben. Nach der Klassifizierung von Giles, Smith und Huitson werden die Isothermen für die Adsorption aus verdünnter Lösung in vier Hauptklassen unterteilt [163, 164].

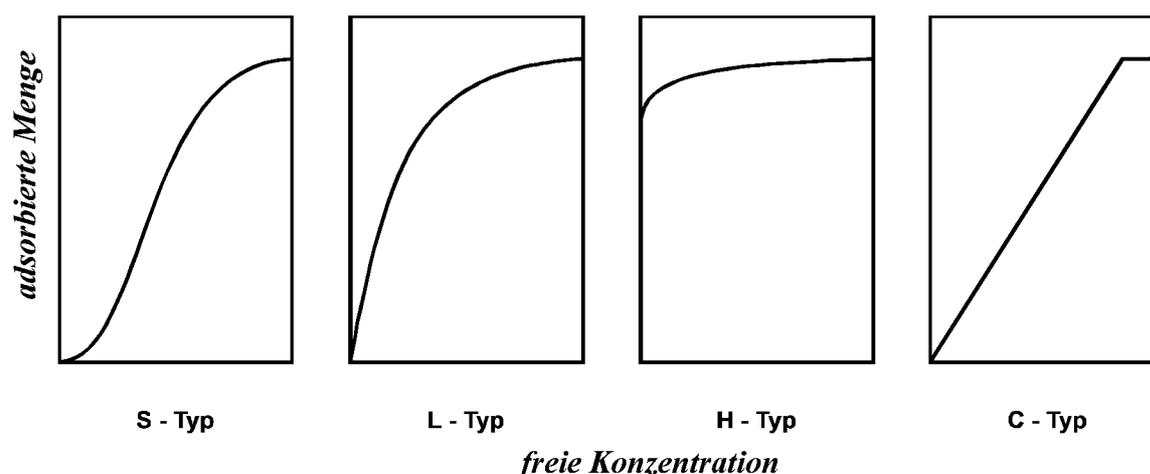


Abb. 3.4-1: Die vier verschiedenen Hauptklassen der Adsorptionsisothermen nach Giles, Smith und Huitson [163]

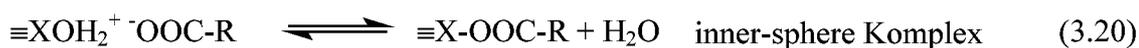
Die vier Hauptklassen werden durch den S- (*co-operation*), L- (*Langmuir*), H- (*high affinity*) und C- (*constant partition*) Typ beschrieben. Die unterschiedlichen Anfangssteigungen der Adsorptionsisothermen erlauben eine qualitative Aussage über den Bindungsmechanismus und eine quantitative Aussage über die Bindungsaffinität des Adsorptivs zum Adsorbens [56, 163, 164]. Der H-Typ, in Wirklichkeit nur eine Variante des L-Typs, wird besonders häufig

bei Polymeradsorptionen beobachtet. Die gelösten Makromoleküle besitzen eine so hohe Affinität zum Adsorbens, daß sie aus verdünnter Lösung praktisch vollständig adsorbiert werden, und deshalb die Restkonzentration in der Lösung nur noch sehr gering ist [165].

### 3.4.2 Bindungsmechanismen von natürlichen und synthetischen amphiphilen Makromolekülen an Bodenminerale

Im Gegensatz zu der komplexen, undefinierten Gesamtstruktur der Huminsäure, sind ihre reaktiven funktionellen Gruppen wohl bekannt. Sie liefern daher die Grundlage für das Verständnis, wie Huminsäure mit den mineralischen Bodenteilchen reagiert. Da die natürliche organische Substanz hauptsächlich Carboxylatgruppen als funktionelle Gruppen aufweist, sind ihre Bindungsmechanismen an den Bodenmineralen vergleichbar mit denen der hydrophob modifizierten Polycarboxylsäuren HMPA.

Die wichtigste Reaktion bei den Adsorptionsprozessen von Polycarboxylaten an die Bodenkomponenten ist der *Ligandenaustausch* [33, 68, 166]. Hierbei entstehen sogenannte „Oberflächenkomplexe“ unter Bildung einer chemischen Bindung („*inner-sphere*“-Komplex) zwischen den Carboxylatgruppen und den kristallinen Oberflächenmetallionen [35, 77, 167]:



Die Reaktion findet verstärkt im sauren bis neutralen pH-Bereich statt [51, 52, 60, 69], da die vorhergehende Protonierung der Oberflächenhydroxylgruppen den Ligandenaustausch erleichtert [33]. Im basischen Medium stehen die OH<sup>-</sup>-Ionen in direkter Konkurrenz zu den Carboxylatgruppen und erschweren so die spezifische Adsorption.

Weitere - aber weniger bedeutende - Adsorptionsmechanismen sind:

- *Dispersionswechselwirkungen*: Obwohl diese Art der van der Waals Wechselwirkung relativ schwach ist, besitzen sie eine signifikante Bedeutung bei der Adsorption von unpolaren Komponenten großer Molmassen an Bodenbestandteilen, da sie additiv sind. Die Dispersionswechselwirkungen werden besonders effektiv, wenn der pH-Wert niedrig und die Ionenstärke hoch genug ist, um die negativ geladenen funktionellen Gruppen des Makromoleküls abzuschirmen [33].
- Die *Wasserstoffbrückenbindung* zwischen den Carboxylatgruppen der Polyelektrolyte und den Oberflächenhydroxylgruppen [33].
- Der *Anionenaustausch*, wo einwertige, an die  $\equiv\text{XOH}_2^+$ -Gruppe gebundene Anionen, z.B. Cl<sup>-</sup> oder NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, gegen die Carboxylatgruppe der Polyelektrolyte ausgetauscht werden [33].

- *Hydrophobe Wechselwirkung bzw. der Entropie-Effekt*: Die Zusammenlagerung hydrophober Gruppen führen durch Desolvatisierung der einzelnen Moleküle zu einer Entropiezunahme [56, 168].

### 3.4.3 Konformation eines adsorbierten Makromoleküls

Bei Makromolekülen wird allgemein die Struktur der Adsorbatschicht durch ein Modell beschrieben, bei dem das Adsorptiv in verschiedene Segmentarten unterteilt wird (vgl. Abb. 3.4-2):

- **Kettenzüge (trains)**; fest an der Oberfläche gebundene Polymersegmente.
- **Schleifen (loops)**; sie reichen in das Volumen der flüssigen Phase und sind beidseitig durch Kettenzüge begrenzt.
- **Kettenenden (tails)**; sie reichen weit in die Volumenphase hinein [169].

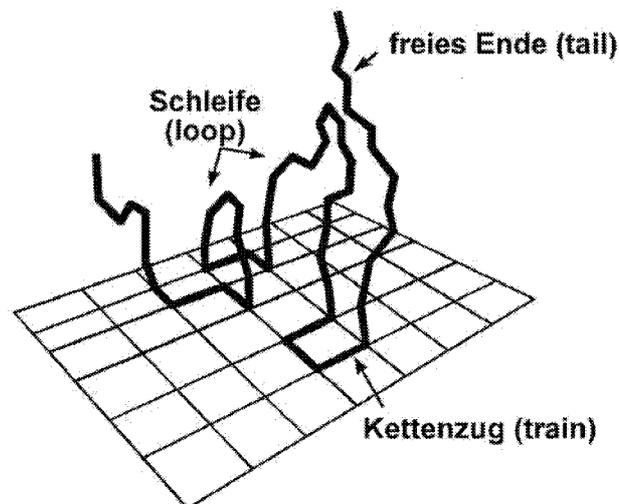


Abb. 3.4-2: Schematische Darstellung wichtiger Segmentarten der Adsorbatstruktur (nach [170])

Bei Makromolekülen wird die Orientierung des Adsorptivs auf der Oberfläche durch die Lösungsmittelgüte, die Segment-Oberflächen-Wechselwirkung, die Temperatur, die Molmasse und die Polymerkonzentration bestimmt. Die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Polyelektrolyten und einer geladenen Oberfläche werden zusätzlich durch den vorliegenden pH-Wert und somit von der Ladungsdichte des Polyelektrolyten (Dissoziationsgrad  $\alpha$ ), der Natur- sowie der Konzentration des Elektrolyten (Ionenstärke) und der Oberflächenladung des Adsorbens beeinflusst (siehe Abb. 3.4-3). In der schematischen Darstellung wird zur Vereinfachung die Ladung der Oberfläche als konstant angesehen.

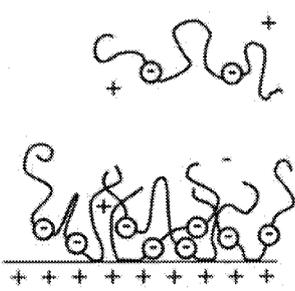
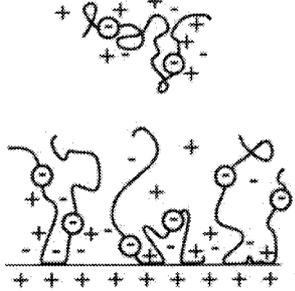
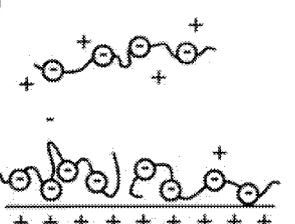
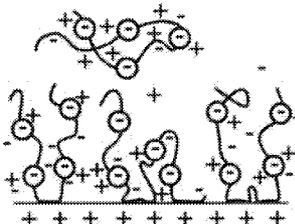
	niedrige Ionenstärke	hohe Ionenstärke
niedriger Dissoziationsgrad $\alpha$ (saurer pH-Bereich)	a) 	c) 
hoher Dissoziationsgrad $\alpha$ (basischer pH-Bereich)	b) 	

Abb. 3.4-3: Schematische Darstellung der Konformation der adsorbierten Polyelektrolyte bei unterschiedlichen Polymerladungsdichten und Ionenstärken (nach [169])

Bei niedrigen Dissoziationsgraden  $\alpha$  (saurer pH-Bereich) und geringen Ionenstärken bilden sich in der Adsorbatschicht Schlaufen und Enden (Abb. 3.4-3 a). Hohe Dissoziationsgrade  $\alpha$  (basischer pH-Bereich) induzieren, aufgrund der hohen Ladungsdichte des Polymeren, intramolekulare Repulsionskräfte innerhalb der Polymerkette und führen zu einer flachen Konformation der adsorbierten Polyelektrolyte (Abb. 3.4-3 b) [171, 172]. In Gegenwart von hohen Elektrolytkonzentrationen kommt es zu einer Abschirmung der Polyelektrolytladungen, so daß die adsorbierte Menge und die Konformation des Polymeren auf der Oberfläche unabhängig vom Dissoziationsgrad  $\alpha$  wird (Abb. 3.4-3 c). Es werden dickere Adsorbtschichten mit einer größeren Anzahl von Schlaufen und freien Enden gebildet, vergleichbar mit der Adsorption eines neutralen Polymeren aus einem schlechten Solvens [169]. Die schematischen Darstellungen (Abb. 3.4-3) beschreiben den Einfluß von pH und Ionenstärke allein auf die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Polymer und Oberfläche. Die gezeigten Konformationsänderungen sind jedoch auf spezifisch adsorbierte Polyelektrolyte übertragbar.

#### 3.4.4 Spezifische Immobilisierungsmechanismen in Gegenwart von $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen

Divalente Kationen nehmen einen besonderen Einfluß auf die adsorbierte Menge und die Konformation des Polyelektrolyten auf der Oberfläche. Sie bestimmen die Orientierung des Makromoleküls sowohl im gebundenen als auch im gelösten Zustand.

Werden Polycarboxylsäure-Lösungen (z.B. HMPA oder Huminsäure) mit  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen versetzt, ist die Wechselwirkung zwischen der Carboxylatgruppe und dem Gegenion nicht mehr nur rein elektrostatisch. Es entstehen Komplexbindungen zwischen  $\text{Ca}^{2+}$  und zwei benachbarten Carboxylat-Liganden [173]. Divalente Kationen bilden im Gegensatz zu monovalenten Kationen intramolekulare  $\text{RCOO}^- \text{-Ca}^{2+} \text{-OOCR}$  Brücken aus, die eine Kontraktion der Knäuel-Dimension als Folge haben [173, 174]. Bei steigender Polymerkonzentration werden auch intermolekulare  $\text{Ca}^{2+}$ -Brücken immer wahrscheinlicher. Es entstehen komplexe Polymerkoagulate.

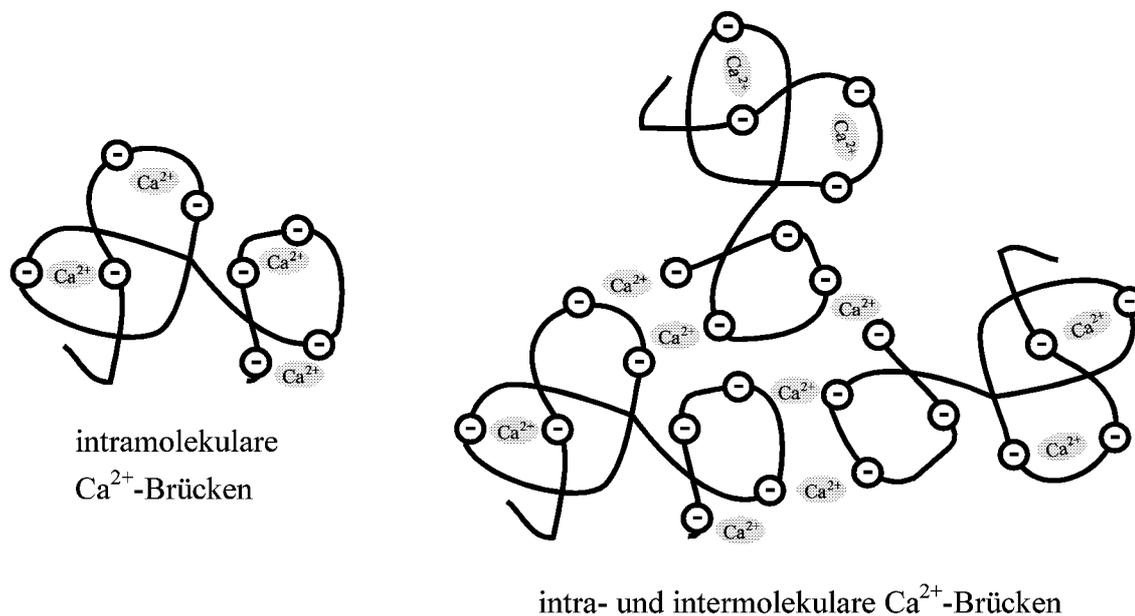


Abb. 3.4-4: Schematische Darstellung der intra- und intermolekularen  $\text{Ca}^{2+}$ -Verbrückung von Polyanionen

Durch die Abschirmung der hydrophilen Gruppen wird die Löslichkeit der Polymerkoagulate in der Volumenphase soweit herabgesetzt, daß es zu einer Präzipitation des nunmehr hydrophoben Polymerkolloids kommen kann [175, 176].

Bei der Adsorption von Polyelektrolyten an Bodenmineralen induzieren die intramolekularen  $\text{Ca}^{2+}$ -Brücken höhere Adsorptionskonzentrationen des Polymeren, denn die Kontraktion der Knäuel-Dimension führt zu einem geringeren Platzbedarf der Makromoleküle auf der Oberfläche. In diesem Fall co-adsorbiert  $\text{Ca}^{2+}$  mit dem Polymeren am Adsorbens [177, 178]. Zusätzlich werden die sonst repulsiven Schlaufen und Enden des Polyelektrolyten durch intra- und intermolekulare Verbrückung mit den divalenten Kationen stabilisiert [48, 63]. Ebenfalls wird an negativen Oberflächen, durch Bildung ternärer Oberflächenkomplexe, eine Adsorption der Carboxylatgruppen möglich [68]. Intermolekulare  $\text{Ca}^{2+}$ -Verbrückungen führen zur Bindung von Polycarboxylaten an deprotonierten Aluminolgruppen ( $\text{RCOO}^- \text{-Ca}^{2+} \text{-OAl}\equiv$ ) [35, 49] sowie an basalen Siloxanflächen ( $\text{RCOO}^- \text{-Ca}^{2+} \text{-OX}\equiv$ ) [179-181]. In der folgenden Abbildung (Abb. 3.4-5) sind alle möglichen elektrostatischen Wechselwirkungen, intra- und

intermolekularen  $\text{Ca}^{2+}$ -Verbrückungen sowie ternären Komplexe bei der Polyelektrolytadsorption an Oberflächen schematisch dargestellt.

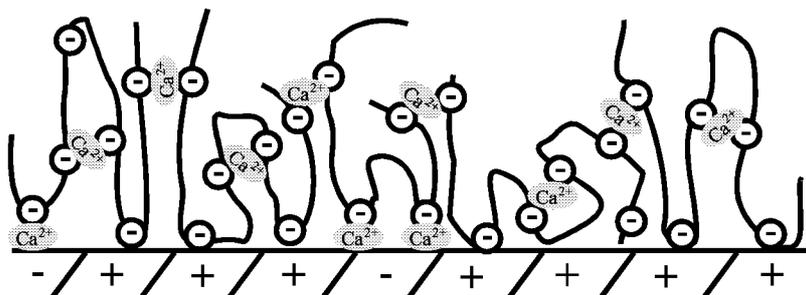


Abb. 3.4-5: Schematische Darstellung der spezifischen Wechselwirkungen des divalenten Kations  $\text{Ca}^{2+}$  in der Adsorbatschicht (Co-adsorption und ternäre Komplexe)

### 3.5 Stabilität kolloidaler Dispersionen

Kolloidale Dispersionen sind Zweiphasensysteme, bei denen die eine Phase in der anderen fein verteilt vorliegt. Die untere Größengrenze für die disperse Phase liegt bei 1 nm; die obere bei 500 nm [118].

#### 3.5.1 Elektrochemische Doppelschicht von Kolloiden

Befinden sich Mineraloxide und Tonminerale in wäßriger Lösung, so werden ihrer Oberflächenladung entgegengesetzt geladene Ionen an die Phasengrenze fest-flüssig wandern und eine elektrochemische Doppelschicht ausbilden. Den Aufbau der elektrochemischen Doppelschicht beschreibt, neben weiteren Vorstellungen, das Sternmodell als eine Überlagerung von einem starren (Helmholtz-Schicht) und einem diffusen Bereich (Gouy-Chapman) [182] (siehe Abb. 3.5-1 a). Die starre Doppelschicht wird in zwei Unterschichten aufgeteilt. An der Festkörperoberfläche kann eine spezifische Adsorption von Gegenionen (besonders von Anionen) aus der flüssigen Phase erfolgen. Die Ebene durch die Schwerpunkte dieser adsorbierten Ionen wird als innere Helmholtz-Fläche bezeichnet [183]. Die hydratisierten Gegenionen sind elektrostatisch in einem größeren Abstand an die Oberfläche gebunden und bilden die sogenannte äußere Helmholtz-Ebene. Mit größer werdendem Abstand von der Festkörperoberfläche führt die thermische Bewegung der Ladungsträger zunehmend zu ungeordneten Strukturen (diffuse Schicht) [184]. Das Potential verändert sich hier exponentiell, im Gegensatz zum linearen Verlauf zwischen Oberfläche und äußerer Helmholtz-Ebene.

Informationen über den Ladungszustand der elektrochemischen Doppelschicht der Kolloide sind bisher nur aus elektrokinetischen Messungen des Zetapotentials bzw. der elektrophoretischen Mobilität zu erhalten. Das Zetapotential entspricht dabei dem Potential in der Scherebene eines im elektrischen Feld wandernden geladenen Kolloidteilchens. Diese Scherebene liegt zwischen der mitwandernden, fixierten Lösungsmittelschicht des Kolloids und der ruhenden, umgebenden Lösung. Über ihre genaue Lage in der elektrochemischen Doppelschicht besteht Unklarheit. Es wird jedoch angenommen, daß für glatte Oberflächen und bei Abwesenheit organischer oligo- oder polymerer Moleküle, die Scherebene unmittelbar hinter dem starren Teil der Doppelschicht liegt und für theoretische Berechnungen approximativ mit der äußeren Helmholtz-Ebene gleichgesetzt werden kann [185-187]. Die Ergebnisse von Untersuchungen am Schichtsilicat Montmorillonit bestätigen diese Annahme [188].

Eine Adsorption von geladenen Molekülen wird vom Potential der Kolloide je nach Vorzeichen unterstützt, geschwächt oder aufgehoben und ruft dabei eine meßbare Veränderung der Potentialverteilung in der elektrochemischen Doppelschicht hervor.

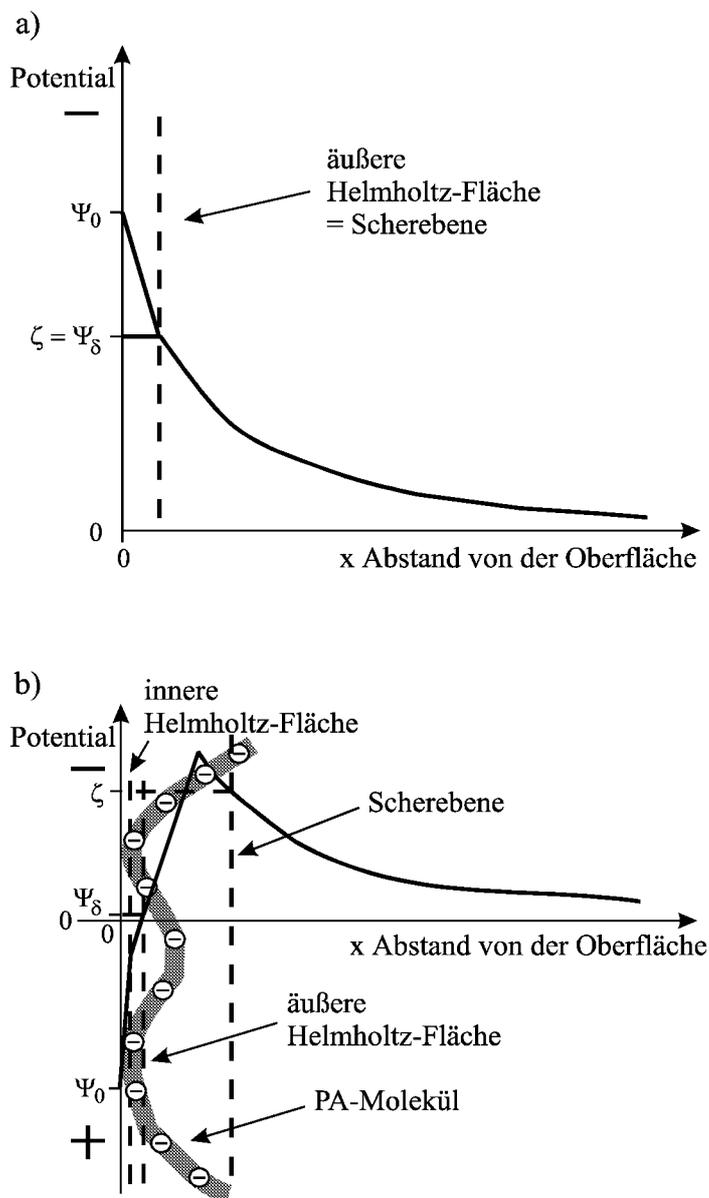


Abb. 3.5-1: Änderung des elektrischen Potentials  $\psi$  mit dem Abstand von der Oberfläche nach dem Sternmodell der elektrochemischen Doppelschicht (nach [143, 183, 187])

a) z.B. Montmorillonit

b) z.B. Aluminiumoxid mit Polyelektrolytadsorption (PA)

mit  $\Psi_0$ : Oberflächenpotential

$\Psi_\delta$ : Potential an der äußeren Helmholtz-Ebene

$\zeta$ : Zetapotential

Bei der Adsorption von anionischen Polyelektrolyten an positiv geladenen Feststoffoberflächen sind zwei gegenläufige Effekte zu beobachten (vgl. Abb. 3.5-1 b). Zum einen führt die spezifische Adsorption der negativen Polymere zu Ladungsveränderungen und dadurch zu

stark negativen Zetapotentialen, zum anderen wird die Scherebene durch die Polymeradsorption in das Lösungsmittelinnere verschoben und erniedrigt damit den Betrag des Zetapotentials. Der Scherebeneneffekt hat jedoch keinen großen Einfluß auf die Potentialveränderung, nur die negative Ladung des adsorbierten Polymeren ist ausschlaggebend für Änderungen bei elektrophoretischen Messungen. Bei einem Zetapotential von Null ist der sogenannte isoelektrische Punkt (i.e.p.) erreicht. Positiv geladene Oberflächen können durch die Adsorption von negativ geladenen Polymeren sogar umgeladen werden; in diesem Zusammenhang wird von einer „Superäquivalent-Adsorption“ gesprochen [185].

Mit Hilfe der Mikroelektrophorese ist die experimentelle Bestimmung der Zetapotentiale möglich. Es wird die relative Bewegung von geladenen, dispergierten Partikeln gegenüber einem stationären Dispersionsmittel in einem elektrischen Feld gemessen. Aus der Wandergeschwindigkeit  $v$  und der elektrischen Feldstärke  $E$  läßt sich die elektrophoretische Mobilität  $\mu$  sowie nach der Smoluchowski-Näherung auch das Zetapotential  $\zeta$  bestimmen [152, 185]:

$$\zeta = \mu \cdot \frac{\eta}{\epsilon_0 \epsilon} \quad (\text{mit } a \gg \kappa^{-1}) \quad (3.21)$$

mit  $\zeta$ : Zetapotential

$\mu$ : elektrophoretische Mobilität

$\eta$ : Viskosität des Mediums

$\epsilon_0$ : elektrische Feldkonstante

$\epsilon$ : relative Dielektrizitätskonstante

$\kappa^{-1}$ : Dicke der elektrochemischen Doppelschicht ( $\kappa$  = Debye-Hückel Parameter)

$a$ : mittlerer Partikelradius

Die elektrophoretische Mobilität läßt Aussagen über die Stabilität einer Dispersion zu. Stabile Dispersionen liegen bei stark negativen oder stark positiven Zetapotentialen vor. Es handelt sich hierbei um die sogenannte elektrostatische Stabilisierung. Eine Annäherung der Partikel ist aufgrund ihrer identischen und hohen Oberflächenladung nicht möglich. Niedrige Zetapotentiale werden dagegen bei instabilen Dispersionen gefunden, in denen die Kolloide zur Aggregation neigen [189].

### 3.5.2 Elektrostatische Wechselwirkung zwischen kolloidalen Teilchen

Die kolloidale Verteilung der in einer kontinuierlichen Phase dispergierten Teilchen ist nur stabil, solange die Teilchen durch abstoßende Kräfte auseinander gehalten werden. Bei der elektrostatischen Stabilisierung wirken primär die langreichweitigen Abstoßungskräfte zwischen den diffusen Ionenschichten an den geladenen Oberflächen. Da zwischen den Teilchen auch die kurzreichweitigen attraktiven van der Waals Kräfte wirken, werden die Dispersionen

unter bestimmten Bedingungen instabil. Der Einfluß beider Kräfte auf die Stabilität wird durch die DLVO-Theorie beschrieben, die Derjaguin und Landau [190] sowie Verwey und Overbeek [191, 192] unabhängig voneinander entwickelt haben. Es ergibt sich eine umso stabilere Dispersion,

- je höher der Gehalt an potentialbestimmenden Ionen [193],
- je geringer die Ionenstärke [193],
- je niedriger die Wertigkeit der Gegenionen (Schulze-Hardy-Regel) [118] ist.

Instabile disperse Systeme haben immer das Bestreben, den Zustand minimaler Energie einzunehmen, sich also zu entmischen [118]. Im peptisierten Zustand haben sich die Montmorillonit-Schichtsilicatplättchen weitgehend voneinander getrennt und sind von diffusen Ionenschichten umgeben, so daß kolloidale Dispersionen entstehen. Die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den entgegengesetzt geladenen negativen Siloxanflächen und den positiven lateralen Kanten führt zu einer Anziehung der Partikel. Es bilden sich voluminöse „Kartenhausstrukturen“ [152, 189] mit großen innerkristallinen Hohlräumen (siehe Abb. 3.5-2). Diese Kartenhausstrukturen sind sowohl von der Feststoffkonzentration als auch von dem pH-Wert und der Elektrolytkonzentration abhängig [152].

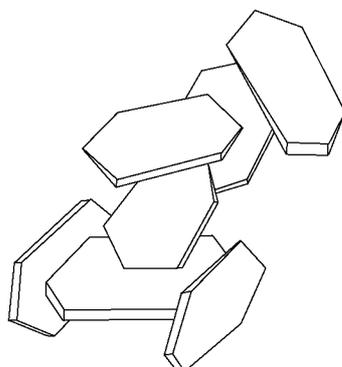


Abb. 3.5-2: „Kartenhausstruktur“ von Montmorillonit (Kante / Fläche Wechselwirkungen) (nach [152])

Diese willkürlich gebildeten voluminösen Aggregate sedimentieren und lagern sich zu einem lockeren Sediment zusammen, dessen Hohlräume mit Lösungsmittel gefüllt sind (vgl. Abb. 3.5-3).

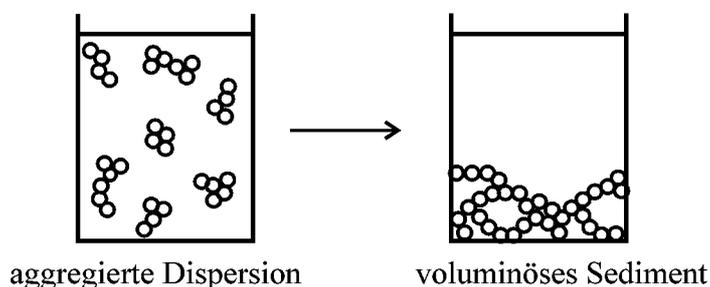


Abb. 3.5-3: Sedimentationsverhalten einer aggregierten (instabilen) Dispersion (nach [156])

Aluminiumoxid-Dispersionen hingegen sedimentieren nur äußerst langsam, da die starke elektrostatische Repulsion der positiven Oberflächenladung eine Agglomeration, durch die van der Waals Kräfte bei niedrigen Salzkonzentrationen, nicht zuläßt. Die Teilchen solch stabiler Dispersionen sind bei der Sedimentation leicht gegeneinander verschiebbar und ordnen sich zu dicht gepackten Strukturen [152]. Sie kommen jedoch, solange noch Dispersionsmittel vorhanden ist, nicht in direkten Kontakt miteinander, vielmehr bleiben sie durch die diffusen Ionenschichten getrennt.

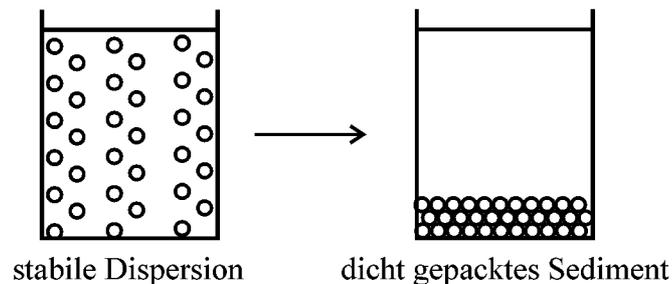


Abb. 3.5-4: Sedimentationsverhalten einer peptisierten (stabilen) Dispersion  
(nach [156])

### 3.5.3 Stabilisierung und Aggregation polymergeschützter Kolloide

Makromoleküle können in vielfältiger Weise mit kolloidalen Teilchen in Wechselwirkung treten, indem sie Dispersionen entweder stabilisieren oder destabilisieren. Welcher der beiden Effekte eintritt, ist eine Frage der eingesetzten Polymerkonzentration und der Ladungsverhältnisse zwischen Polymer und Kolloidteilchen. Zum Beispiel wird bei einer Polyelektrolytadsorption an entgegengesetzt geladenen Partikeln mit steigender Polymerkonzentration ein „Dispersions-Aggregations-Redispersions Prozeß“ beobachtet [194].

#### Die Aggregation

Adsorbieren Polyelektrolyte im Bereich *sehr kleiner Konzentrationen* an entgegengesetzt geladene Oberflächen, so kann die Aggregation der Kolloide nach zwei Mechanismen ablaufen:

#### 1. Mosaikhaftung (Ladungsneutralisation) [195]

Ein Polyelektrolyt mit einer hohen Ladungsdichte absorbiert flach auf der entgegengesetzt geladenen Oberfläche [196]. Durch die Ladungsneutralisation auf der Partikeloberfläche kommt es zu einer Verminderung der elektrostatischen Repulsion zwischen den dispergierten Teilchen. Die elektrothoretische Mobilität wird reduziert. Die Polyelektrolyte sind in der Lage, die Adsorptionsbereiche umzuladen, da sie eine höhere Ladungsdichte gegenüber dem Partikel besitzen [197]. Bei einer optimalen Konzentration beschleunigen die elektrostati-

schen Attraktionskräfte zwischen den bedeckten und nicht bedeckten Partikeloberflächen die Heterokoagulation [198] (siehe Abb. 3.5-5).

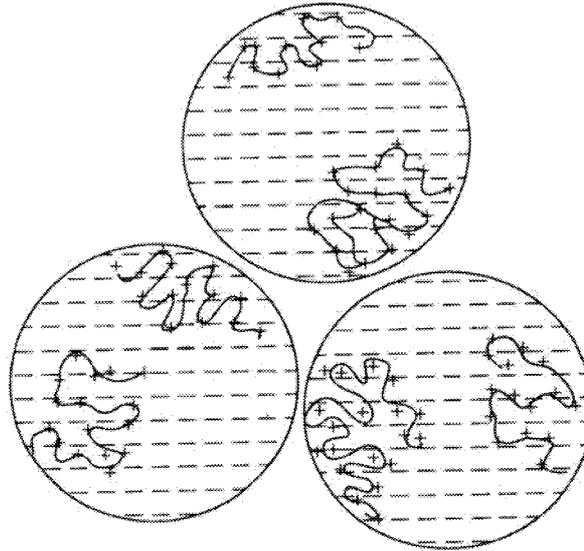


Abb. 3.5-5: Mosaikhaftung von Polykationen an Kolloidteilchen (nach [195])

## 2. Polymerbrücken [199, 200]

Die Adsorption eines Makromoleküls kann gleichzeitig an der Oberfläche verschiedener Partikel erfolgen [199, 200] (siehe Abb. 3.5-6). Voraussetzungen hierfür sind eine ausreichend hohe Molmasse des Polymeren [201, 202] und eine hohe Partikelkonzentration [203], so daß die Polymerverbrückungen zwischen den Teilchen schneller ablaufen als die Relaxation des Polyelektrolyten auf der Oberfläche. Die Aggregation über Polymerbrücken wird auch Flockung genannt [56].

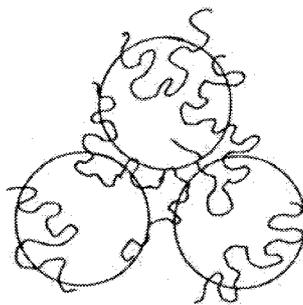


Abb. 3.5-6: Flockung durch Polymerbrücken zwischen Kolloidteilchen (nach [197])

## Die Stabilisierung

Adsorbieren Polyelektrolyte im Bereich *mäßiger Konzentration* an entgegengesetzt geladenen Partikeln, so wird die Oberfläche umgeladen und die Adsorptionsschichtdicke nimmt signifikant zu. Es kommt hierbei zu einer Überlagerung von elektrostatischer Repulsion und sterischer Stabilisierung (*elektrosterische Stabilisierung*) [152].

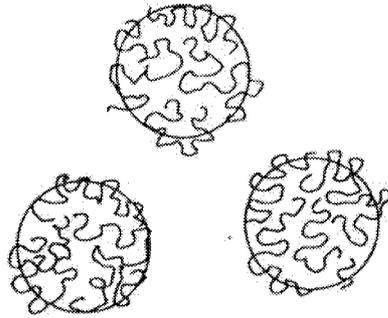


Abb. 3.5-7: Elektrosterische Stabilisierung durch Polyelektrolytadsorption an Kolloidteilchen (Ladungen nicht gezeichnet; nach [197])

Die Wechselwirkung sterisch stabilisierter Teilchen wird wie folgt beschrieben [204]: Nähern sich zwei Partikel, die mit einer Polymerschicht der Dicke  $d$  umgeben sind auf den Abstand  $R$ , der ein- bis zweifachen Schichtdicke  $d$ , so überlappen bzw. verzahnen sich zunächst ihre adsorbierten Schichten.

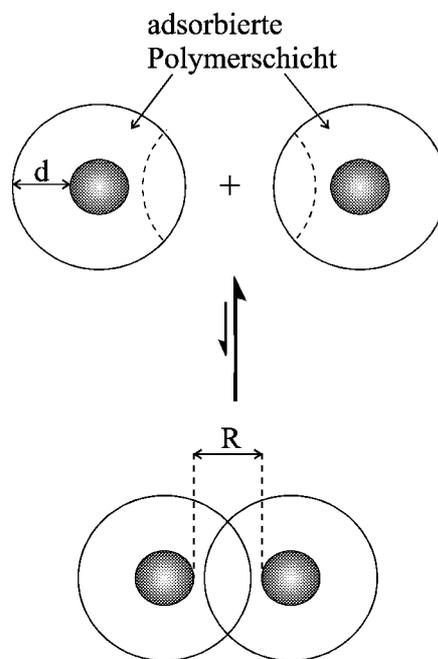


Abb. 3.5-8: Schematische Darstellung der Wechselwirkung zwischen adsorbierten Polymerschichten (nach [193])

Zunächst kommt es im Überlappungsbereich nur zu einer Zunahme der Segmentkonzentration. Dadurch tritt ein osmotischer Wechselwirkungsterm auf. Bei stärkerer Verzahnung findet jedoch eine Stauchung der Moleküle statt. Die hierdurch verursachte Konformationsänderung der adsorbierten Polymere ist verantwortlich für den sogenannten elastischen Anteil der sterischen Hinderung. Sowohl osmotische (positive Mischungsenthalpie) als auch entropische

(Volumenrestriktion) Effekte führen zu einer sterischen Stabilisierung der kolloidalen Partikel [205].

Die freie Enthalpie der sterischen Wechselwirkung im Bereich der Verzahnung (Mischungsterm)  $\Delta G_{\text{mix}}$  ist für das Stabilitätsverhalten der Dispersion maßgebend.

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}} \quad (3.22)$$

Ein gutes Lösungsmittel verhindert die Überlappung und erhöht die Stabilität der Dispersion ( $\Delta G_{\text{mix}}$  ist positiv); ein schlechtes Lösungsmittel fördert die Verzahnung und Flockung tritt ein ( $\Delta G_{\text{mix}}$  ist negativ) [152].

Adsorbieren Polyelektrolyte im Bereich *hoher bis sehr hoher Konzentrationen* an entgegengesetzt geladene Partikel, so tritt je nach der sich in der Lösung befindlichen freien Polymerkonzentration *Verarmungsflockung* oder *Verarmungsstabilisierung* ein [193].

Kommen sich zwei Teilchen näher als der zweifache Durchmesser eines Polymerknäuels, so findet kein Polymer im Zwischenraum mehr Platz. Bei weiterer Annäherung nimmt die freie Energie des Systems ab, da Lösungsmittel aus der Zwischenschicht verdrängt wird und so die Polymerlösung verdünnt. Eine Anziehung bzw. Aggregation der Teilchen resultiert (*Verarmungsflockung = depletion flocculation*).

Nähern sich zwei Teilchen, so muß freies Polymer aus dem Zwischenraum der Partikel gegen einen Konzentrationsgradienten in die Volumenphase hinausgedrängt werden. Die freie Energie des Systems nimmt zu, daraus resultiert eine Abstoßung der Teilchen (*Verarmungsstabilisierung = depletion stabilization*).

Während es bei geringen Konzentrationen an freiem Polymer in Lösung eher zur Verarmungsflockung kommt, tritt Verarmungsstabilisierung erst bei höheren Polymerkonzentrationen in der Volumenphase ein.

Das Aggregationsverhalten und die Stabilität von polymerbelegten Bodenmineralen kann unter Anwendung der Photonen-Korrelations-Spektroskopie [193] und mit Hilfe von Trübungsmessungen [118] direkt bestimmt werden. Durch Untersuchung von Sedimentationsvolumina, die unter dem Einfluß der Gravitation aus aggregierten Teilchen erhalten werden, sind ebenfalls Aussagen über die von den dispergierten Teilchen gebildete Aggregatstruktur möglich [158, 189].

## 4 Experimentelles

Bei allen Versuchen wird gereinigtes Wasser aus einer Millipore Ionenaustauscher-Anlage verwendet (Fa. Millipore). Die eingesetzten Chemikalien haben, soweit nicht anders vermerkt, p.A.-Qualität.

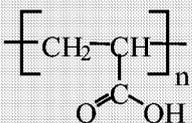
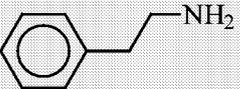
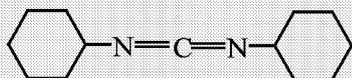
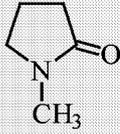
### 4.1 Verwendete Substanzen

#### 4.1.1 Hydrophob modifizierte Polyacrylate (HMPA)

Verschiedene hydrophob modifizierte Polyacrylate (HMPA), mit einem Modifizierungsgrad bis zu 30%, werden durch Derivatisierung von Polyacrylsäure ( $M_w$  50.000 g/mol) [8, 16] mit Octylamin (C8), Hexadecylamin (C16) sowie 2-Phenylethylamin (C2Ph) synthetisiert.

#### Materialien

Tabelle 4.1-1: Bei der Synthese von hydrophob modifizierten Polyacrylaten eingesetzte Substanzen

Substanz	Abkürzung	Struktur	Lieferant
Polyacrylsäure ( $M_w$ 50.000 g/mol)	PAA		Polyscience
N-Octylamin	C8		Fluka
Hexadecylamin	C16		Merck
2-Phenylethylamin	C2Ph		Merck
N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid	DCC		Aldrich
N-Methyl-2-pyrrolidon	NMP		Fluka

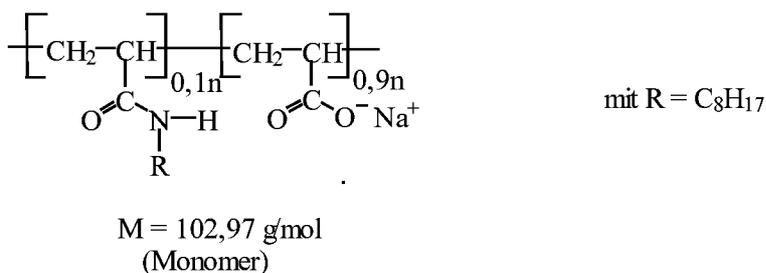
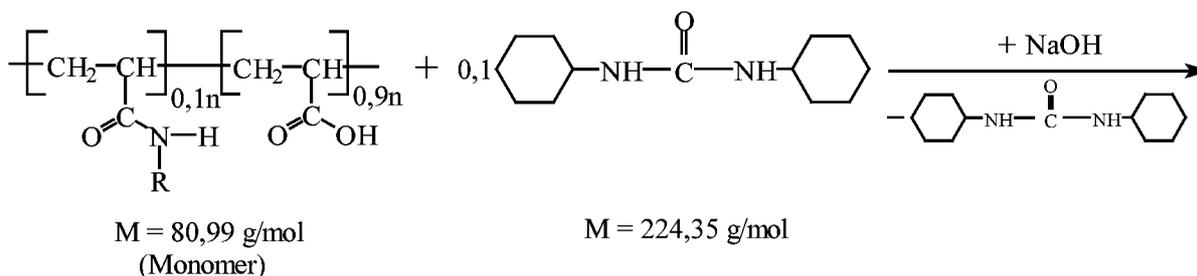
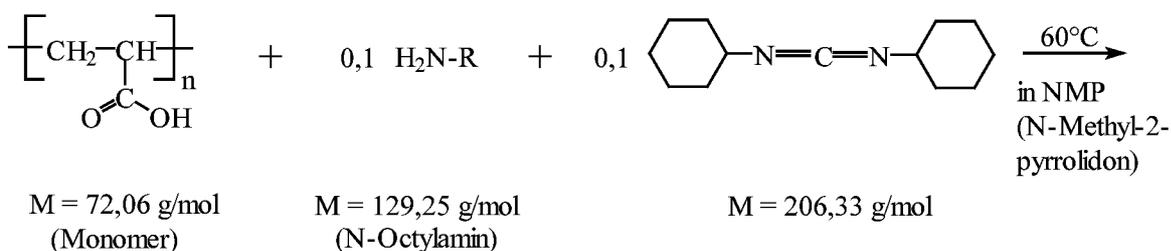
#### Nomenklatur

Ein Produkt mit dem Namen 10-C8 bezeichnet ein Polyacrylat mit der Molmasse von 50.000 g/mol, das zu 10 % mit Octylamin gepfropft ist (molare Prozentangabe der modifizierten Monomereinheiten).

Synthese

Die unterschiedlichen Modifizierungsgrade werden durch Variation der stöchiometrischen Mengen des eingesetzten Alkyl- oder Phenylalkylamins erhalten. Durch den Einsatz verschiedener Amine werden HMPA mit unterschiedlichen Alkyl- oder Phenylalkylseitenketten synthetisiert. Die folgende Vorschrift beschreibt exemplarisch die Synthese von 10-C8.

Gelöst in dem organischen Solvens N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) reagiert die Polyacrylsäure mit Octylamin unter Einsatz von Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) als Kupplungsreagenz [206, 207].

*Reaktionsgleichung**Versuchsbeschreibung*

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Innenthermometer werden 5,04 g (0,07 mol) Polyacrylsäure (PAA) in 150 ml N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) unter Rühren bei 60°C in Lösung gebracht. 0,91 g (7,00 mmol) N-Octylamin werden zunächst in 15 ml NMP gelöst und anschließend zu der PAA-Lösung gegeben. Nach dem Erhalt einer homogenen Lösung werden 1,52 g (7,35 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid in 15 ml NMP gelöst und lang-



Tabelle 4.1-2: Liste der synthetisierten hydrophob modifizierten Polyacrylate ( $M_w$  50.000 g/mol)

C8-Derivate	C16-Derivate	C2Ph-Derivate
5-C8 $M_{\text{Monomer}} = 98,51 \text{ g/mol}$		
10-C8 $M_{\text{Monomer}} = 102,97 \text{ g/mol}$	10-C16 $M_{\text{Monomer}} = 114,19 \text{ g/mol}$	10-C2Ph $M_{\text{Monomer}} = 102,06 \text{ g/mol}$
20-C8 $M_{\text{Monomer}} = 111,90 \text{ g/mol}$		
30-C8 $M_{\text{Monomer}} = 120,82 \text{ g/mol}$		

Zusätzlich erfolgt eine Behandlung der Polyacrylsäure unter den gleichen Synthesebedingungen, jedoch ohne die Zugabe des Alkylamins. Die so erhaltene Vergleichssubstanz wird im Folgenden als „Ausgangspolymer“ 0-0 ( $M_{\text{Monomer}} = 94,05 \text{ g/mol}$ ) bezeichnet.

Eine der wichtigsten charakteristischen Eigenschaften der HMPA ist ihr Modifizierungsgrad. Dieser ist mit Hilfe der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und der Elementaranalyse bestimmbar. Eine detaillierte Diskussion der erhaltenen Ergebnisse erfolgt in Kapitel 5.1.1.1. Die folgende Tabelle zeigt die Ergebnisse der Elementaranalyse.

Tabelle 4.1-3: Elementaranalysen der synthetisierten HMPA

Probe	C / %	H / %	N / %
0-0	32,9	5,6	< 0,1
5-C8	35,1	5,1	0,6
10-C8	38,9	6,4	1,2
20-C8	45,6	6,8	2,5
30-C8	49,1	7,3	3,5
10-C16	42,0	6,5	1,2
10-C2Ph	38,9	5,0	1,3
Fehler $\pm$	1,0	0,2	0,1

Die Elementaranalysen wurden von der Zentralabteilung für Chemische Analyse des Forschungszentrums Jülich durchgeführt.

### 4.1.2 Huminsäure

Als organische Substanz wird in der vorliegenden Arbeit die kommerzielle Aldrich-Huminsäure (Aldrich, Code: H1,675-2) eingesetzt. Einige Arbeiten bestreiten das repräsentative Verhalten der kommerziellen Huminsäure bezüglich des organischen Kohlenstoffs im Boden [209, 210], da die Aldrich-Huminsäure aus Kohle gewonnen wird. Neue Studien hingegen zeigen eine große Vergleichbarkeit der Eigenschaften der Aldrich-Huminsäure mit den natürlichen Huminsäuren in Böden oder Bodenlösungen [211, 212].

Die Elementaranalyse der Aldrich-Huminsäure ergibt folgendes:

Tabelle 4.1-4: Elementaranalyse von Aldrich-Huminsäure

<b>C-Gehalt / %</b>	$41,5 \pm 0,5^{1)}$
<b>H-Gehalt / %</b>	$4,3 \pm 0,2^{1)}$
<b>N-Gehalt / %</b>	$0,8 \pm 0,2^{1)}$
<b>Molmasse / g mol<sup>-1</sup></b>	$> 3000^{2)}$

<sup>1)</sup> Die Elementaranalyse wurde von der Zentralabteilung für Chemische Analyse des Forschungszentrums Jülich durchgeführt.

<sup>2)</sup> [213]

### 4.1.3 Tenside

Die Eigenschaften der verwendeten Tenside Natriumdodecylsulfat und Dodecyltrimethylammoniumbromid sind in Tabelle 4.1-5 aufgeführt.

Tabelle 4.1-5: Eigenschaften der verwendeten Tenside

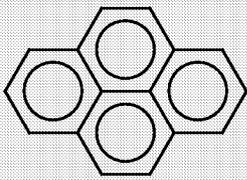
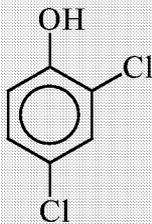
	<b>Natriumdodecylsulfat</b>	<b>Dodecyltrimethylammoniumbromid</b>
<b>Abkürzung</b>	SDS	DTAB
<b>Molmasse / g mol<sup>-1</sup></b>	288,38	308,35
<b>Struktur</b>	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-\text{O}-\text{SO}_3^- \text{Na}^+$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{Br}^- \\   \quad   \\ \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-\text{N}^+ \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$
<b>Lieferant</b>	Fluka	Fluka
<b>cmc / mM</b>	$5,0^{1)}$	$9,0^{2)}$

<sup>1)</sup> [214]    <sup>2)</sup> [215]

#### 4.1.4 Organische Schadstoffe

Die organischen Schadstoffe Pyren und 2,4-Dichlorphenol (2,4-DCP) finden in der vorliegenden Arbeit Verwendung. Ihre Eigenschaften sind in Tabelle 4.1-6 dargestellt.

Tabelle 4.1-6: Eigenschaften der verwendeten organischen Schadstoffe

	Pyren	2,4-DCP
<b>Molmasse / g mol<sup>-1</sup></b>	202,26	163,00
<b>Struktur</b>		
<b>Löslichkeit in Wasser / M</b>	$6 \cdot 10^{-7}$ <sup>1)</sup>	$27,6 \cdot 10^{-3}$ <sup>2)</sup>
<b>pK-Wert</b>		7,90 <sup>3)</sup>
<b>Lieferant</b>	Aldrich	Merck

<sup>1)</sup> [83]    <sup>2)</sup> [216]    <sup>3)</sup> [217]

#### 4.1.5 Eigenschaften von Aluminiumoxid C und Na-Montmorillonit

Als Adsorbentien werden das Mineraloxid Aluminiumoxid C und das Tonmineral Na-Montmorillonit verwendet.

*Aluminiumoxid C*, im folgenden nur noch als Aluminiumoxid bezeichnet, wird großtechnisch auf der Grundlage des AEROSIL-Verfahrens hergestellt. Das hochdisperse Oxid entsteht durch die Hydrolyse des gasförmigen Aluminiumtrichlorids in der Knallgasflamme. Die Partikel besitzen keine innere Oberfläche, sie agglomerieren zu extrem lockeren Strukturen. Es ist durchaus möglich, daß sehr große Agglomerate auftreten, die sich in einem flüssigen System durch intensives Dispergieren in ein mehrfaches der Primärteilchengröße (ca. 13 nm) zerteilen lassen [140]. Tabelle 4.1-7 gibt einen kurzen Überblick über die Eigenschaften des Aluminiumoxids.

Tabelle 4.1-7: Eigenschaften von Aluminiumoxid C (nach [140])

	<b>Aluminiumoxid C</b>
<b>Hersteller</b>	Degussa AG
<b>mittlere Primärteilchengröße / nm</b>	13
<b>BET-Oberfläche (N<sub>2</sub>-Methode) / m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup></b>	100 ± 15
<b>pH-Wert am isoelektrischen Punkt</b>	9

Zur Reinigung werden 80 g Aluminiumoxid in zwei Liter Wasser einen Tag lang dispergiert. Das Wasser wird insgesamt fünfmal, jeweils nach dem Zentrifugieren der Dispersion (20.000 upm, 30 min.; Sorvall<sup>®</sup>), erneuert (Dispersionszeit: ein Tag). Die anschließende Trocknung mit Hilfe der Gefriertrocknungsanlage dauert ca. 48 h.

Der verwendete *Na-Montmorillonit* ist eine gereinigte Fraktion des Ca-Bentonits der Fa. Südchemie. Nach dem Entfernen der organischen Beimengungen, werden die austauschfähigen Kationen vollständig durch Natriumionen ersetzt und die Grobfraction durch Sedimentation abgetrennt [218]. Durch die Anwendung dieses Verfahrens werden reine homoionische Schichtsilicate erhalten, deren Teilchengrößen kleiner als 2 µm sind. Die Tabelle 4.1-8 zeigt die Eigenschaften des Montmorillonits.

Tabelle 4.1-8: Eigenschaften von Na-Montmorillonit

	<b>Na-Montmorillonit</b>
<b>Teilchengröße / µm</b>	< 2
<b>BET-Oberfläche (N<sub>2</sub>-Methode) / m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup></b>	96 <sup>1)</sup>
<b>Gesamtoberfläche / m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup></b>	750 <sup>2)</sup>
<b>Kationenaustausch-Kapazität (CEC) / meq g<sup>-1</sup></b>	0,875 <sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> [160]    <sup>2)</sup> [219]

## 4.2 Durchführung der Experimente

Die Ionenstärke  $I$  beträgt bei allen Sorptionsversuchen 0,01 M. Sie berechnet sich aus der Konzentration  $c$  und der Wertigkeit  $z$  für alle geladenen Teilchen  $i$  in der Lösung nach folgender Formel [220]:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad (4.1)$$

Somit ergibt sich für NaCl eine Elektrolytkonzentration von 0,01 M und für CaCl<sub>2</sub> eine Konzentration von 3,3 mM. Diese Ca<sup>2+</sup>-Konzentration entspricht 18,7 Grad deutscher Härte [221]. Grundsätzlich werden die Polymer-Stammlösungen zwei Tage vor den Sorptionsmessungen angesetzt und in Gegenwart des Hintergrundelektrolyten equilibriert. Einen Tag zuvor werden die gewünschten pH-Werte (z.B. 5,5 oder 8,5) mit Hilfe von HCl-Lösungen eingestellt. Die Polyelektrolytlösungen sind in Glasgefäßen bei Lagerung im Kühlschrank über mehrere Wochen stabil.

### 4.2.1 Solubilisierung von Pyren in wäßrigen Polymerlösungen

Die Sorptionsmessungen erfolgen *in situ*. Die Pyren-Stammlösung (0,5 mM) wird in absolutem Ethanol angesetzt. Sie ist lichtempfindlich und kann maximal, auch bei kühler und dunkler Lagerung, nur wenige Wochen verwendet werden. Der Probenansatz erfolgt in verschraubbaren, dichten Glasreagenzgläsern, da hier die Adsorption von Pyren an den Wänden sehr gering ist. Um Meßfehler zu minimieren, werden bei allen Versuchen sogenannte Blindlösungen unter den gleichen Bedingungen angesetzt und vermessen. Diese Proben enthalten nur Pyren in wäßriger Lösung, ohne einen Polymerzusatz. 3 µl der Pyren-Stammlösung werden in die Reagenzgläser pipettiert. Anschließend wird mit Hilfe eines Argonstroms das Ethanol verdampft. Nun erfolgt die Zugabe der Polymerlösungen (0,5 mg/l – 20 g/l) mit einem Volumen von 5 ml. Zur Gleichgewichtseinstellung equilibrieren die Proben 12 h auf einem Überkopfschüttler (Fa. Heidolph). Die Emissions- bzw. Anregungsspektren von Pyren werden mit Hilfe eines Fluoreszenzmeßgerätes bestimmt.

### 4.2.2 Adsorptionsversuche

Die Aluminiumoxid- und Montmorillonit-Dispersionen sind mindestens vier Tage vor Beginn der Adsorptionsversuche in Wasser anzusetzen. Erst zwei Tage später erfolgt die Zugabe des Elektrolyten. Die Einstellung der gewünschten pH-Werte unter Einsatz von HCl oder NaOH kann speziell bei Aluminiumoxid-Dispersionen bis zu einer Woche dauern. Die Lösungen werden in Glasgefäßen und zur längeren Haltbarkeit im Kühlschrank aufbewahrt.

#### 4.2.2.1 Adsorption von amphiphilen Makromolekülen

Bei den Adsorptionsversuchen ist das Gleichgewicht schon innerhalb weniger Stunden erreicht [62, 160, 168], dennoch werden alle Proben 65 Stunden lang bei Raumtemperatur geschüttelt (Horizontalschüttler, Fa. Janke & Kunkel). Das Volumen der Dispersionen beträgt insgesamt 30 ml. Für Messungen der elektrophoretischen Mobilität und der Lichtstreuung werden 2,5 ml bzw. 5 ml des Reaktionsgemisches entnommen. Die Dispersionen werden anschließend 45 min bei 20.000 upm in 50 ml Polyallomerröhrchen zentrifugiert (Sorvall®). Die Zentrifugation ist gegenüber der Filtration zu bevorzugen, da so Substanzverluste der Polyelektrolyte durch eine Adsorption am Filter vermieden werden. Von der überstehenden wäßrigen Phase wird ein Volumen von 20 ml entnommen. Mit dieser Probe ist die Analyse der Gleichgewichtskonzentration mittels Polyelektrolyttitration (bei Huminsäure auch mittels TOC und UV-Spektroskopie) möglich. Zu Vergleichszwecken werden bei allen Versuchen Blindlösungen (Polymerkonzentration 0 g/l) unter den gleichen Bedingungen angesetzt.

Bei den Untersuchungen des Adsorptionsgleichgewichts an *Aluminiumoxid* beträgt die Adsorbensmenge 7,5 g/l. Die Konzentrationen der zugesetzten makromolekularen Lösungen werden zwischen 100 mg/l und 5 g/l variiert. Bei den Messungen an *Montmorillonit* wird eine Schichtsilikatkonzentration von 1 g/l vorgelegt und der Polymer-Bereich liegt zwischen 5 mg/l und 1 g/l.

#### 4.2.2.2 Adsorption an den binären Systemen Mineraloxid / amphiphiles Makromolekül

Vor den eigentlichen Adsorptionsversuchen der Schadstoffe und Tenside an den binären Systemen Mineraloxid / amphiphiles Makromolekül werden zunächst verschiedene Modifizierungen des Aluminiumoxids mit den entsprechenden Polymeren hergestellt. Die Durchführung der Aluminiumoxid-Belegungen und der anschließenden Wasch- und Reinigungsprozesse wird anhand des Fließschemas (Abb. 4.2-1) verdeutlicht. Durch die Waschvorgänge wird vorhandenes freies Polymer aus der Suspension vollständig entfernt. Die Reinigungsstufen sind ebenfalls als Desorptionsstufen betrachtbar.

Nach fünf Waschvorgängen liegt die Konzentration der adsorbierten 0-0- und 10-C8-Polymere an der Oxidoberfläche im Sättigungsbereich der Adsorptionsisothermen (0,1 g Polymer / g Aluminiumoxid). Bei 10-C16 werden Belegungen von 0,1 g/g und 0,6 g/g hergestellt.

Für einen Vergleich von HMPA- mit Huminsäure-modifizierten Aluminiumoxidoberflächen erfolgt zusätzlich eine Oxidbelegung mit konstanter Kohlenstoffkonzentration der Polymere auf der Oberfläche. Ausgewählt werden 21 mgC pro Gramm Aluminiumoxid. Dieser Wert entspricht einer 80 %igen Oxidbelegung mit dem „Ausgangspolymeren“ 0-0. Die einzelnen

Modifizierungen liegen somit weit unterhalb der Sättigungsbereiche der Adsorptionsisothermen, so daß aufgrund der vollständigen Polymeradsorption keine Wasch- und Reinigungsprozesse nötig sind.

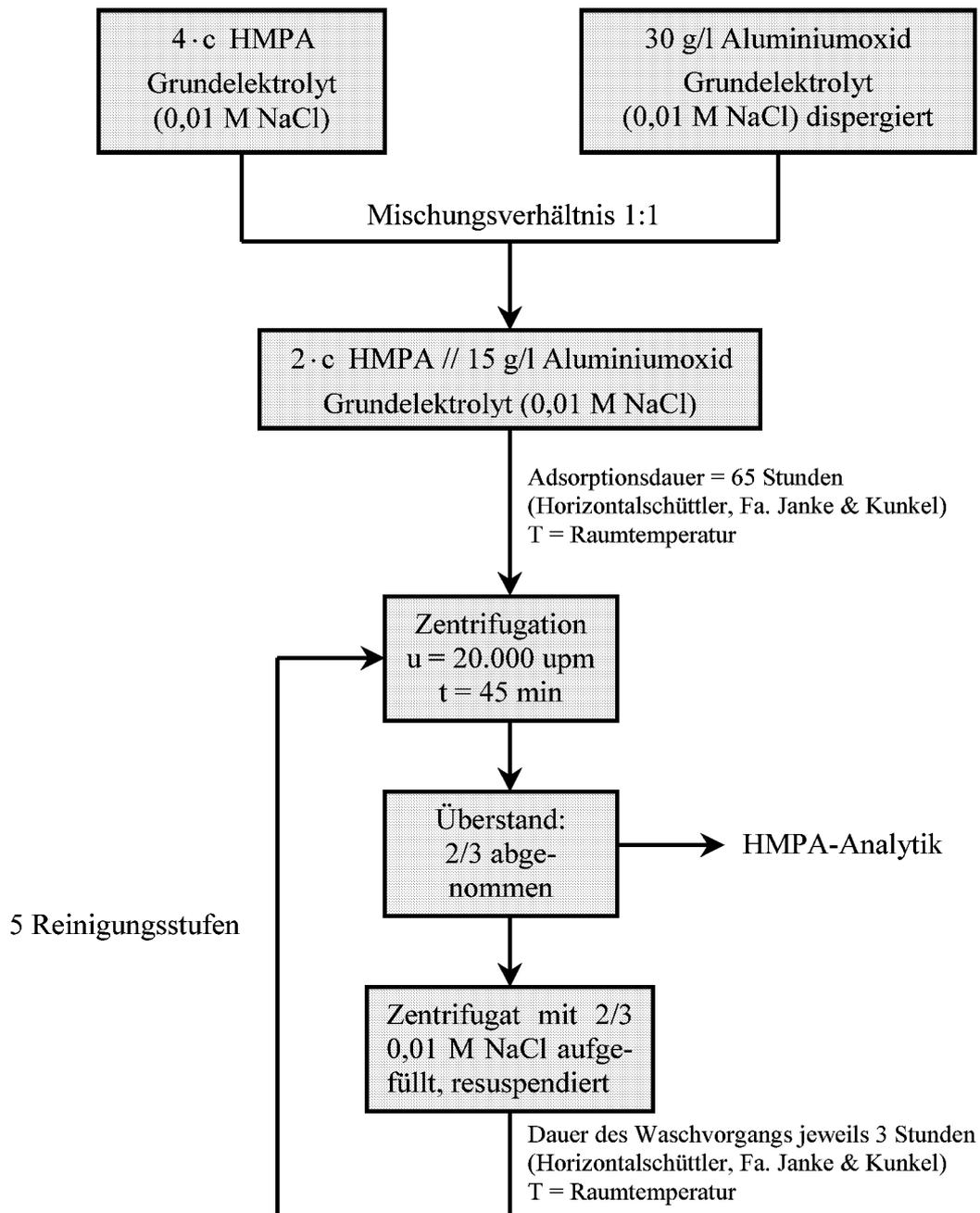


Abb. 4.2-1: Allgemeines Fließschema zur Durchführung der Aluminiumoxid-Belagungen und anschließender Wasch- und Reinigungsprozesse

### Adsorption von Pyren

In verschließbare Glasreagenzgläser werden 3 µl der Pyren-Stammlösung (0,5 mM) pipettiert und anschließend das Ethanol mit Hilfe eines Argonstroms verdampft (vgl. Kap. 4.2.1). Daraufhin erfolgt die Zugabe von 5 ml der polymermodifizierten Aluminiumoxid-Dispersionen mit Konzentrationen von 100, 200 und 500 mg/l. Zur Einstellung der Gleichgewichtskonzentration werden die Proben 12 h im Überkopfschüttler (Fa. Heidolph) equilibriert. Die Pyren-Verteilung zwischen der wäßrigen Phase und der hydrophoben Adsorbatschicht wird mit Hilfe von Fluoreszenz-Anregungsspektren bestimmt (siehe Kap. 3.2).

### Adsorption von 2,4-DCP

Zu 5 ml der Adsorbensdispersion (15 g/l) werden in 16 ml Polyallomerzentrifugenröhrchen 4,5 ml 0,01 M NaCl und 0,5 ml der 10 mM 2,4-DCP-Stammlösung gegeben. Ein konstanter pH-Wert wird durch Zugabe von 10 µl eines 2 M Essigsäure/Acetat-Puffers erreicht (pH 5,0). Die Proben schütteln 24 h im Überkopfschüttler (Fa. Heidolph) und anschließend erfolgt die Zentrifugation (20.000 upm, 45 min.; Sorvall®). Zur Bestimmung der Gleichgewichtskonzentration werden 5 ml des Überstandes filtriert (konditionierter 45 µm-Filter) und mittels UV-Spektroskopie vermessen. Die 2,4-DCP-Stammlösung ist maximal zwei Wochen verwendbar.

### Adsorption von SDS und DTAB

In 16 ml Polyallomerröhrchen werden 5 ml der polymerbelegten Aluminiumoxid-Dispersionen (15 g/l) mit 5 ml SDS- oder DTAB-Lösungen verschiedener Konzentrationen versetzt. Durch die Zugabe von 10 µl eines Essigsäure/Acetat-Puffers (pH 5,0; 2 M) werden konstante pH-Werte von 5,5 eingestellt. Zur Gleichgewichtseinstellung schütteln die Proben 24 h. Danach erfolgt die Abtrennung des Feststoffs durch Zentrifugation (20.000 upm, 45 min.; Sorvall®). Mit Hilfe von TOC-Messungen wird die Tensid-Konzentration in den Überständen bestimmt. Tensidbestimmungen mittels TOC oder Zwei-Phasen-Titration [222, 223] liefern identische Tensidkonzentrationen. Da TOC-Messungen schneller und einfacher durchführbar sind, wird diese Methode bevorzugt. Die Tensid-Stammlösungen sind nur wenige Tage stabil.

### **4.2.2.3 Adsorption von 2,4-DCP an die ternären Systeme Mineraloxid / amphiphiles Makromolekül / Tensid**

Zu 5 ml polymerbelegter Aluminiumoxid-Dispersion (15 g/l) werden in 16 ml Polyallomer-röhrchen 4,5 ml Tensidlösungen unterschiedlicher Konzentration und 10 µl eines Essigsäure/Acetat-Puffers (pH 5,0; 2 M) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird bei pH 5,5 45 min. im Überkopfschüttler equilibriert. Anschließend erfolgt die Zugabe von 0,5 ml der 10 mM 2,4-DCP-Stammlösung. Nach einer Schüttelzeit von 24 h werden die Proben zentrifugiert (20.000 upm, 45 min.; Sorvall®) und 5 ml des Überstandes filtriert (konditionierter 45 µm Filter). Die Gleichgewichtskonzentration von 2,4-DCP wird mittels UV-Spektroskopie bestimmt.

## 4.3 Analytik

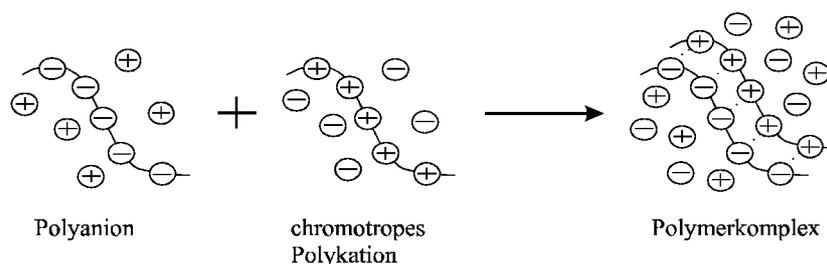
### 4.3.1 Fluoreszenzspektroskopie

Die *in situ* Fluoreszenzbestimmungen der Pyren-Konzentrationen erfolgen mit Hilfe eines Luminescence Spectrometers LS 50 der Firma Perkin Elmer. Die Messungen werden in temperierbaren 1 cm Quarzküvetten bei einer Temperatur von 25°C durchgeführt. Die Proben, die Aluminiumoxid-Dispersionen enthalten, werden unter leichtem Rühren vermessen. Die *Emissionsspektren*, bei einer Anregungswellenlänge von  $\lambda_{\text{ex}} = 310$  nm, werden in einem Wellenlängenbereich von 355 – 455 nm detektiert. Zur Auswertung dient das Intensitätsverhältnis der Fluoreszenzschwingungsbanden von Pyren ( $I_{\text{I}(-372 \text{ nm})}/I_{\text{III}(-383 \text{ nm})}$ ). Bei den *Fluoreszenz-Anregungsspektren* wird eine Emissionswellenlänge von  $\lambda_{\text{em}} = 390$  nm gewählt, und der Meßbereich liegt zwischen 300 und 360 nm. Die Auswertungsmethoden dieser Meßdaten werden in Kapitel 3.2 und 5.2 vorgestellt. Die Spaltbreiten liegen bei 5 nm (Anregung) und 2,5 nm (Emission). Die Abtastgeschwindigkeit beträgt 100 nm/min.

### 4.3.2 Kolorimetrische Polyelektrolyttitration

Die Polyelektrolyttitration, mit deren Hilfe HMPA- und Huminsäure-Konzentrationen bestimmt werden können, ist in zwei Reaktionsstufen zu unterteilen. Zuerst wird das Polyanion mit einem Polykation titriert, dann erfolgt im zweiten Schritt die Indikation des Endpunktes mittels eines metachromatischen Farbstoffes.

#### Polyanion-Polykation Reaktion:



#### Indikator-Reaktion:

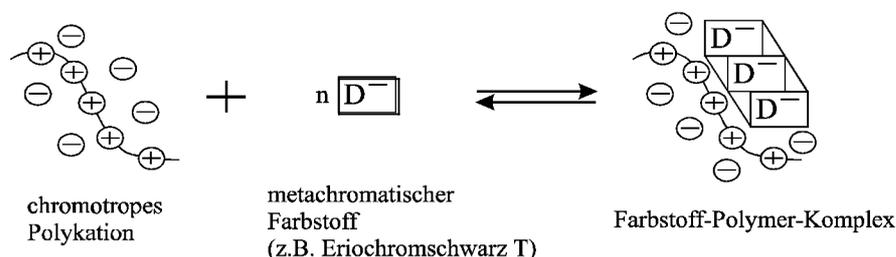


Abb. 4.3-1: Schematische Darstellung der Mechanismen der Polyanion-Titration (nach [224])

Sowohl die Polymerkomplexbildungsreaktion als auch die Indikator-Reaktion erfolgen aufgrund kooperativer Wechselwirkungen der entgegengesetzt geladenen Reaktionspartner [225]. Der deutlich höhere Kooperationskoeffizient 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 Farbstoff-Polykation-Komplexbildung führt zu einer charakteristischen, bathochromen Verschiebung der Absorptionsbande des monomeren Farbstoffes im sichtbaren Spektralbereich. Das Polykation muß eine hohe Ladungsdichte, d.h. geringe Abstände ( $< 1$  nm) zwischen den Ladungszentren, aufweisen, da sich die Farbänderung aus der Wechselwirkung zwischen den gebundenen Farbstoffmolekülen ergibt. Die anionischen und kationischen Polyelektrolyte reagieren unabhängig von der Molmasse stöchiometrisch mit einer eins zu eins Korrespondenz zwischen positiven und negativen Ladungszentren [225]. Daher liefert die Polyelektrolyttitration direkt die theoretische Ladungsdichte eines unbekanntem Polyelektrolyten, wenn als Titriermittellösung ein Polyelektrolyt bekannter Struktur verwendet wird.

Die Messung erfolgt mit einem Fotoelektrischen Titrator Typ 90 von der Fa. BASF (Zwei-strahl-Differenz-Verfahren [LED (635 nm), LED (565 nm)]) und einem Dosimat Typ 665 der Fa. Metrohm. Die Titration wird in Polypropylengefäßen durchgeführt. Es werden ca. 50 ml Millipore-Wasser ( $\text{pH} = 10$ ) vorgelegt und dann 1 ml eines  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ -Puffers (0,01 mol/l,  $\text{pH}$  10-11) dazugegeben. Der so eingestellte  $\text{pH}$ -Wert garantiert, daß das Polymer vollständig dissoziiert vorliegt. Danach werden nacheinander  $x$  ml der zu untersuchenden Polyelektrolyt-Lösung, 1 ml einer 0,1 mol/l EDTA-Lösung und 1 ml der jeden zweiten Tag frisch hergestellten 0,075 mmol/l Eriochromschwarz T-Lösung zugegeben. Anschließend wird diese Lösung mit Millipore-Wasser ( $\text{pH} = 10$ ) auf ca. 100 ml aufgefüllt. Als Titrant dient das Polykation 3,6-Ionenbromid [Polybren, Fa. Aldrich] (30 mg/l). Die Titration erfolgt diskontinuierlich. Anhand vorher aufgenommener Kalibrationsgeraden der Polyelektrolyte, lassen sich die Konzentrationen des Polymeren direkt aus den Titrationskurven ermitteln. Der Fehler dieser empfindlichen Meßmethode (0,1 – 60 mg/l HMPA) liegt bei  $\pm 5$  %.

### 4.3.3 UV-Spektroskopie

Der Phenolring des 2,4-DCP ist UV-aktiv und zeigt ein Absorptionsmaximum bei 283 nm. Diese Bande dient zur Bestimmung der Gleichgewichtskonzentration des organischen Schadstoffes durch Absorptionsmessungen (UV-Gerät: Uvikon 860, Kontron Instruments). Die Messungen erfolgen in 1 cm Quarzküvetten nach dreimaligem Spülen mit der zu messenden Lösung. 2,4-DCP adsorbiert an den Polyallomerzentrifugenröhrchen. Um eine Verfälschung der Meßwerte zu minimieren, wird mit Hilfe einer Blindlösung (0,5 mM 2,4-DCP) bei jeder Meßreihe neu kalibriert. Anhand der vorgenommenen Kalibration kann die registrierte Schadstoffabsorption in die Konzentration umgerechnet werden.

Die Huminsäure besitzt ebenfalls UV-aktive Gruppen. Zur Bestimmung ihrer Gleichgewichtskonzentration werden die Wellenlängen 254 nm und 436 nm gewählt. Nach der Aufnahme einer Kalibrationsgeraden kann auch hier die gemessene Huminsäureabsorption direkt in die Konzentration umgerechnet werden.

#### 4.3.4 Bestimmung des Gesamt-Kohlenstoffgehaltes (TOC)

Die Bestimmung des totalen organischen Kohlenstoffgehaltes (TOC = *total organic carbon*) der Tensid- und Huminsäure-Proben erfolgt unter Verwendung eines Rosemount DC 190 Analysators. Nach einer Kalibration mit Kaliumhydrogenphthalat (Fa. Merck) wird eine Kalibrationsgerade mit verschiedenen Tensid- und Huminsäurelösungen aufgenommen. Über einen Autosampler werden 100 µl Lösung in das Gerät eingespritzt ( $n = 5$ ). Die Genauigkeit des Gerätes liegt bei  $\pm 0,1$  ppm C.

#### 4.3.5 Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)

Die  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentrationen im Überstand werden nach der Zentrifugation der Proben mit Hilfe der AAS-Flammenmethode in einem 180-80 Polarized Zeeman Atomic Absorption Spectrophotometer der Firma Hitachi bestimmt. Als Kathodenlampe dient eine Hollow Ca/Mg-Lampe der Firma Photron. Die Flamme besteht aus einem Luft / Acetylen-Gemisch. Bei diesem Flammengemisch wird im Gegensatz zur Lachgas/Acetylen-Flamme eine große spektrale Spaltbreite verwendet (2,6 nm). Die Ca-Resonanzlinie befindet sich bei 422,7 nm [226]. Nach vorheriger Dreipunktkalibration mittels  $\text{Ca}^{2+}$ -Standardlösungen (Fa. Merck) von 1 mg/l, 2 mg/l und 3 mg/l erfolgt die Messung der Probelösungen. Alle Lösungen, sowohl Standards als auch Meßlösungen, müssen mit 10 ml  $\text{HNO}_3$  (konz. Suprapur) pro Liter versetzt werden. Der Meßfehler liegt bei  $\pm 10$  %.

#### 4.3.6 Potentiometrische Bestimmungsmethode (ionenselektive $\text{Ca}^{2+}$ -Elektrode)

Die Konzentration an freien  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen wird bei den reinen Polymerlösungen *in situ* gemessen. In Gegenwart von Aluminiumoxid oder Montmorillonit erfolgt eine  $\text{Ca}^{2+}$ -Bestimmung im Überstand der Proben nach der Zentrifugation. Die Messungen werden unter Verwendung einer polymermembran-ionenselektiven  $\text{Ca}^{2+}$ -Elektrode (Fa. Metrohm) und einer Ag/AgCl-Referenzelektrode (Fa. Metrohm) mit Hilfe des Titroprozessors 670 (Fa. Metrohm) durchgeführt. Die Equilibrierzeit der einzelnen Messungen beträgt fünf Minuten. Nach einer Kalibration mit  $\text{CaCl}_2$ -Lösungen in einem Konzentrationsbereich von 0,1 – 5 mM, kann die registrierte Meßspannung der  $\text{Ca}^{2+}$ -Lösung in die entsprechende Konzentration umgerechnet werden.

## 4.4 Kolloid- und grenzflächenchemische Meßmethoden

### 4.4.1 Potentiometrie

Die potentiometrischen Säure-Base-Titrationen erfolgen mit dem Titroprozessor 670 der Fa. Metrohm. Es werden verschiedene pH-Glaselektroden und eine Ag/AgCl-Referenzelektrode (Fa. Metrohm) verwendet, die vor jeder Meßreihe mit unterschiedlichen Puffern kalibriert werden. Die Glasreaktionsgefäße sind konstant auf 20°C thermostatisiert. Die Titration findet unter einem kontinuierlichen Argon-Strom statt, um Störungen durch CO<sub>2</sub> zu vermeiden. Während der Messungen wird ständig gerührt.

#### 4.4.1.1 Charakterisierung der Polycarboxylate

Die Säure-Base-Eigenschaften der hydrophob modifizierten Polyacrylate und der Na-Form der Huminsäure werden durch Titration mit 0,05 M HCl ermittelt. Es werden 25 ml Carboxylat-Lösung ( $c = 200$  mg/l HMPA;  $c = 400$  mg/l Na-Humat) mit einer NaCl-Konzentration von 0,01 M vorgelegt. Die Zugabe des Titranten erfolgt bei HMPA in 50 µl und in Gegenwart von Na-Humat in 30 µl Schritten. Die Titration von HMPA wird mit Hilfe einer Orion Ross-pH-Elektrode durchgeführt. Bei Na-Humat kommt eine kombinierte Glaselektrode der Firma Metrohm zum Einsatz. Für die Meßpunkte gilt ein maximaler Elektrodendrift von 0,5 mV/min oder eine Zeitkontrolle von 215 s bei HMPA und 300 s bei Na-Humat.

#### 4.4.1.2 Charakterisierung des Aluminiumoxids

Für die Säure-Base-Titration wird eine 7,5 g/l Aluminiumoxid-Dispersion von 25 ml jeweils mit drei unterschiedlichen Konzentrationen an NaCl (0,01 M; 0,1 M; 1 M) equilibriert. Die Titration erfolgt durch Zugabe von 20 µl einer 0,05 M NaOH- oder 0,05 M HCl-Lösung in beide Richtungen. Die Blindversuche (Titration der NaCl-Lösungen) werden unter den gleichen Bedingungen durchgeführt, jedoch sind hierbei 5 µl Schritte bei der Zugabe des Titranten einzuhalten. Die Equilibrierzeit zwischen den einzelnen Titrationspunkten beträgt fünf Minuten. Bei der hier verwendeten pH-Elektrode handelt es sich um eine kombinierte Mikro-Glaselektrode der Fa. Metrohm. Die an der Oberfläche adsorbierten OH<sup>-</sup> und H<sup>+</sup>-Mengen lassen sich aus der Differenz des Protonenverbrauchs in der Aluminiumoxid-Dispersion und in der Blindlösung berechnen (vgl. Kap. 3.3.1).

### 4.4.2 Elektrokinetische Untersuchungen

Die Messungen werden mit dem Mikroelektrophoresegerät Laser Zee Meter, Modell 501 der Fa. PEN KEM durchgeführt. Die Mikroelektrophorese mißt die Wanderungsgeschwindigkeit

ten der kolloidalen Partikel im elektrischen Feld. Das Gerät erfaßt die mittlere Geschwindigkeit einer ganzen Teilchenwolke. Nach interner Berechnung über die Smoluchowski-Näherung (Software Z-Trac der Fa. Collotec) liefert das Gerät die Zetapotentiale. Die elektro-phoretischen Mobilitäten werden über eine Umrechnung mit Hilfe der Smoluchowski-Gleichung erhalten. Die Aluminiumoxid- und Montmorillonit-Konzentrationen der Proben betragen 50 mg/l oder 100 mg/l. Um die Meßfehler gering zu halten, wird jede Probe dreimal mit je drei Ablesungen vermessen und dann der Mittelwert errechnet. Der Fehler der Methode liegt bei  $\pm 5\%$ .

#### 4.4.3 Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS)

Die Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS) mißt mit Hilfe der Lichtstreuung die Brownsche Molekularbewegung von Partikeln in Lösung und ermittelt über die Geschwindigkeiten der Partikelbewegungen und des daraus resultierenden Diffusionskoeffizienten die Partikelgröße im Submikronbereich [227]. Für kugelförmige Teilchen gilt die Stokes-Einstein-Gleichung:

$$d_{(H)} = \frac{kT}{3\pi\eta D} \quad (4.2)$$

mit  $d_{(H)}$ : hydrodynamischer Durchmesser  
 k: Boltzmann-Konstante  
 T: absolute Temperatur  
 $\eta$ : Viskosität  
 D: Diffusionskoeffizient

Der gemessene Partikeldurchmesser beschreibt, wie sich das Teilchen in der Flüssigkeit bewegt und wird als „Stokes Durchmesser“ oder als hydrodynamischer Durchmesser bezeichnet [227]. Kleinere Teilchen weisen eine höhere Diffusionsgeschwindigkeit auf als größere. Die zeitlichen Schwankungen der Streulichtintensität sind somit größenabhängig und können mit Hilfe eines Korrelators in eine Autokorrelationsfunktion umgerechnet werden. An diese gemessene Autokorrelationsfunktion wird eine theoretische Korrelationsfunktion  $g(\tau)$  nach Gleichung 4.3 angepaßt.

$$g(\tau) = e^{-2DK^2\tau} \quad (4.3)$$

mit D: Diffusionskoeffizient  
 K: Betrag des Streulichtvektors  
 $\tau$ : Verzögerungszeit

Die Auswertung der Autokorrelationsfunktion, d.h. die Anpassung der theoretischen Korrelationsfunktion  $g(\tau)$ , wird mit der Kumulantenanalyse durchgeführt. Bei dieser Auswertung wird die normierte (Subtraktion der Basislinie) und logarithmierte Autokorrelationsfunktion  $g(\tau_i)$  gleich einem quadratischen Term gesetzt [228]:

$$\log(g(\tau_i) - \text{Basislinie}) = a + b \cdot \tau_i + \frac{1}{2} \cdot c \cdot \tau_i^2 \quad (4.4)$$

Aus den Konstanten  $b$  und  $c$  wird der mittlere intensitätsgerichtete Partikeldurchmesser  $d_z$  berechnet. Bei monodispersen Proben (d.h. eng verteilt) ergibt sich eine Gerade ( $c = 0$ ). Ist die Probe nicht monodispers, dann weicht die semilogarithmische Darstellung deutlich von der Linearität ab. In solchen Fällen ermöglicht die Erhöhung der Fit-Ordnung eine bessere Beschreibung der experimentellen Daten. Die Varianz der Partikelverteilung ist ein dimensionsloses Maß für die Verteilungsbreite und wird mit Hilfe des Polydispersitätsindex PI ausgedrückt [228]:

$$\text{PI} = \frac{2 \cdot c}{b^2} \quad (4.5)$$

Die Kumulantenanalyse wird auch als monomodale Analysenmethode bezeichnet, da nur ein mittlerer Teilchendurchmesser berechnet wird.

PCS-Messungen finden Anwendung zur Bestimmung des Aggregationsverhaltens von Polymeren in Lösungen und von Aluminiumoxid- oder Montmorillonit-Dispersionen. Die Messungen werden hauptsächlich mit Hilfe des Malvern ZetaSizer 4 durchgeführt, der sowohl mit einem 5 mW He-Ne-Laser als auch mit einem Argon-Ionen-Laser (max. 280 mW; Fa. Lexel) ausgestattet ist. Wenige Polymeraggregatgrößen werden unter Anwendung des Zetasizer 3000HS (Malvern Instruments GmbH, Dr. R. Nitzsche) ermittelt. Der Meßwinkel beträgt konstant 90°. Die Polymerkonzentrationen in den Meßlösungen variieren von 1 – 10 g/l. Die Konzentrationen der Aluminiumoxid-Dispersionen liegen bei 0,1 g/l und die der Montmorillonit-Dispersionen bei 0,2 g/l.

#### 4.4.4 Trübungsmessungen

Montmorillonit-Dispersionen absorbieren Licht entweder *spezifisch* oder durch Streuprozesse (*unspezifische* Absorption) [229]. In einem Wellenlängenbereich von 450 – 700 nm wird die Schwächung des einfallenden Lichtes bei Tonmineraldispersionen geringer Konzentrationen (bis 6 g/l) nur durch Streuprozesse hervorgerufen [229, 230]. Experimentell wird die Intensitätserniedrigung über die optische Dichte (OD) bestimmt. Zwischen OD und der Wellenlänge  $\lambda$  besteht für streuende Partikel folgende Beziehung [231]:

$$OD = K\lambda^n \quad (4.6)$$

Hierbei ist  $n$  der sogenannte Wellenlängenexponent und  $K$  ein komplexer Faktor ( $\rightarrow$  Partikelvolumen, Refraktionsindex). Verändert sich  $n$  mit der Wellenlänge nur wenig und liegt zwischen 4 und 0, so spricht dies für eine unspezifische Lichtabsorption [231]. Der Wellenlängenexponent  $n$  ist abhängig von der durchschnittlichen Partikelgröße und beschreibt im Falle des anisometrischen Montmorillonits die Dimension der Hauptachse  $a$  des Partikels [229, 232]. Mit Hilfe von Trübungsmessungen ist somit das Aggregationsverhalten von Montmorillonit-Dispersionen bestimmbar.

Die Absorptionmessungen (UV-Gerät: Uvikon 860, Kontron Instruments) der Montmorillonit-Dispersionen werden in 1 cm Quarzküvetten bei folgenden Wellenlängen durchgeführt: 450, 500, 550, 600, 650 und 700 nm. Die Schichtsilicatkonzentration beträgt 0,1 g/l. Die Herstellung der Dispersionen wird in Kapitel 4.2.2.1 beschrieben.

#### 4.4.5 Untersuchungen des Sedimentationsverhaltens

Das Sedimentationsverhalten wird unter Verwendung von verschraubbaren Glasreagenzgläsern (6 ml) bestimmt. Die Dispersionskonzentration von Aluminiumoxid beträgt 7,5 g/l und von Montmorillonit 1 g/l. Die Herstellung der Dispersionen wird in Kapitel 4.2.2.1 beschrieben. Es wird eine Sedimentationszeit von sieben Tagen eingehalten.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

### 5.1 Charakterisierung der Ausgangssubstanzen

#### 5.1.1 Hydrophob modifizierte Polyacrylate (HMPA)

##### 5.1.1.1 Modifizierungsgrad

Eine der wichtigsten charakteristischen Eigenschaften der HMPA ist ihr Modifizierungsgrad. Er beschreibt den Anteil der hydrophoben Seitengruppen nach der Derivatisierung der Polyacrylsäure mit verschiedenen Alkyl- oder Phenylalkylaminen und kann mit Hilfe der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie und der Elementaranalyse bestimmt werden. Die zwei folgenden Abbildungen zeigen die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des „Ausgangspolymeren“ 0-0 und einer zu 30 % mit Octylamin derivatisierten Polyacrylates.

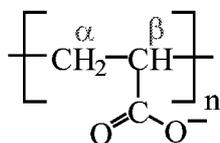
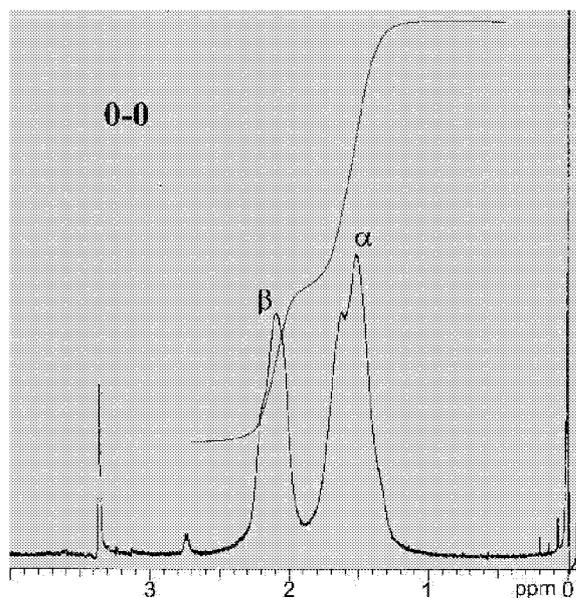


Abb. 5.1-1:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des „Ausgangspolymeren“ 0-0

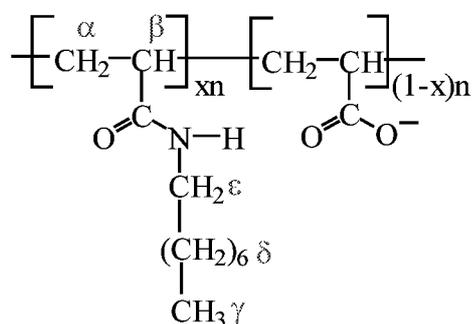
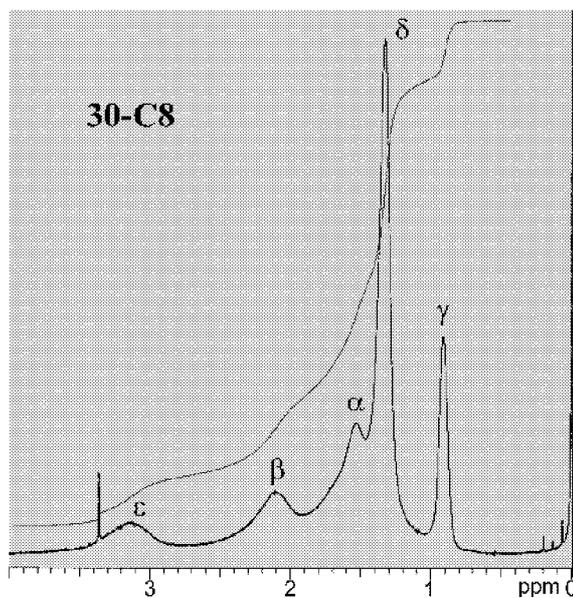


Abb. 5.1-2:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 30-C8

In beiden  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren lassen sich die einzelnen Protonensignale eindeutig zuweisen. Der Peak  $\alpha$  entspricht der  $\text{CH}_2$ -Gruppe der Polymerkette, und dem Peak  $\beta$  kann die  $\text{CH}$ -Gruppe zugeordnet werden. Die Methylprotonen der Alkylseitenkette sind durch Peak  $\gamma$  gekennzeichnet. Das Protonensignal  $\delta$  entspricht den Methylengruppen der Alkylseitenkette, wobei die direkt in der Nachbarschaft der Amidgruppe gelegene Methylengruppe durch den Peak  $\varepsilon$  gekennzeichnet ist. Das wohl breite Resonanzsignal des Protons des  $\text{NH}$ -Gruppe verschwindet im Rauschpegel. Durch die integrative Auswertung der Peaks ist der Modifizierungsgrad der verschiedenen synthetisierten HMPA bestimmbar (siehe Tabelle 5.1-1).

Mit Hilfe der Elementaranalyse läßt sich der prozentuale Anteil an Kohlenstoff-, Stickstoff- und Wasserstoff-Atomen in den Polymeren ermitteln. Somit sind ebenfalls Rückschlüsse auf die Anzahl der hydrophoben Seitengruppen der HMPA möglich. Die durch die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und Elementaranalyse erhaltenen experimentellen Modifizierungsgrade der HMPA sind in der folgenden Tabelle im Vergleich zu den theoretisch erwarteten Werten aufgeführt.

Tabelle 5.1-1: Modifizierungsgrade  $x$  der synthetisierten HMPA

HMPA	Modifizierungsgrad $x$ / %		
	theoretisch	$^1\text{H-NMR}$	Elementaranalyse
<b>5-C8</b>	5	5,0	5,0
<b>10-C8</b>	10	10,0	10,0
<b>20-C8</b>	20	20,0	21,6
<b>30-C8</b>	30	30,3	33,0
<b>10-C16</b>	10	10,1	11,3
<b>10-C2Ph</b>	10	10,8	10,9

Die prozentualen Anteile der hydrophoben Seitengruppen der HMPA zeigen sowohl bei der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie als auch bei der Elementaranalyse gute Übereinstimmungen mit den theoretisch zu erwartenden Modifizierungsgraden. Die Ergebnisse der Elementaranalyse liefern jedoch zum Teil etwas größere Modifizierungswerte als die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie. Diese Abweichungen können zum einen aus den doch recht großen absoluten Meßfehlern der Elementaranalyse ( $\text{C} \pm 1,0$  %,  $\text{N} \pm 0,1$  %) oder zum anderen durch Verunreinigungen der HMPA mit dem Lösungsmittel  $\text{N-Methyl-2-pyrrolidon}$  (NMP) resultieren.

Die Ergebnisse der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und der Elementaranalyse zeigen, daß die Derivatisierung der Polyacrylsäure mit Alkyl- oder Phenylalkylaminen immer zu 100 % verläuft und somit die theoretisch erwarteten Modifizierungsgrade erreicht werden.

### 5.1.1.2 Säure-Base-Eigenschaften

Durch Anwendung der potentiometrischen Säure-Base-Titration lassen sich Polycarbonsäuren als Polyelektrolyte mit schwach sauren Carboxylgruppen in ihrem Dissoziationsverhalten charakterisieren. Damit sind Aussagen über den Ladungszustand der HMPA möglich, die eine detaillierte Interpretation der durch elektrostatische Wechselwirkungen bestimmten Adsorption an mineralischen Bodenkomponenten zulassen. Der Dissoziationsgrad  $\alpha$  ist als Funktion des pH-Wertes in Abbildung 5.1-3 aufgetragen.

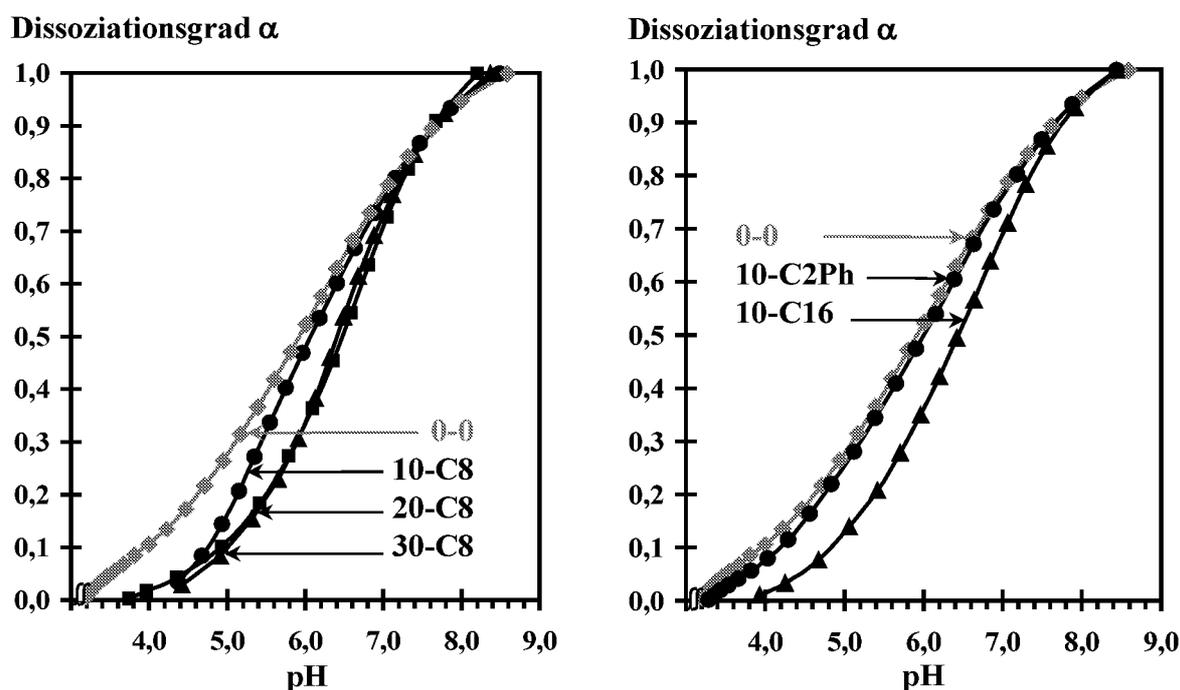


Abb. 5.1-3: Dissoziationsgrad  $\alpha$  von HMPA als Funktion des pH-Wertes (HMPA-Konzentration: 200 mg/l, NaCl-Konzentration: 0,01 M)

Der Dissoziationsgrad  $\alpha$  nimmt mit steigendem pH bei allen untersuchten HMPA kontinuierlich zu. Im pH-Bereich von 4 – 7,5 sind die Kurven der hydrophob modifizierten Polyacrylsäuren zu niedrigeren Dissoziationsgraden  $\alpha$  hin verschoben als das unmodifizierte „Ausgangspolymer“ 0-0. Je höher der Grad der Modifizierung und je länger die Alkylseitenkette der HMPA, desto niedrigere Dissoziationsgrade  $\alpha$  liegen bei gleichem pH vor. Eine Ausnahme bildet jedoch 10-C2Ph, deren Kurvenverlauf mit dem der reinen Polyacrylsäure vergleichbar ist.

Bei steigendem pH-Wert werden die Carboxylgruppen der HMPA stetig deprotoniert. Je weiter die Deprotonierung jedoch fortgeschritten ist, desto größer wird die Anzahl negativer Ladungen in unmittelbarer Nachbarschaft der Säuregruppen. Eine erschwerte Entfernung der Protonen findet aufgrund der elektrostatischen Anziehung statt (Polyelektrolyteffekt). Eine detaillierte Interpretation der Säure-Base-Eigenschaften der HMPA wird mit Hilfe der folgen-

den Abbildung (Abb. 5.1-4) möglich. Aufgetragen ist hier der negative Logarithmus der scheinbaren Dissoziationskonstanten  $pK_{app}$  in Abhängigkeit vom Dissoziationsgrad  $\alpha$ .

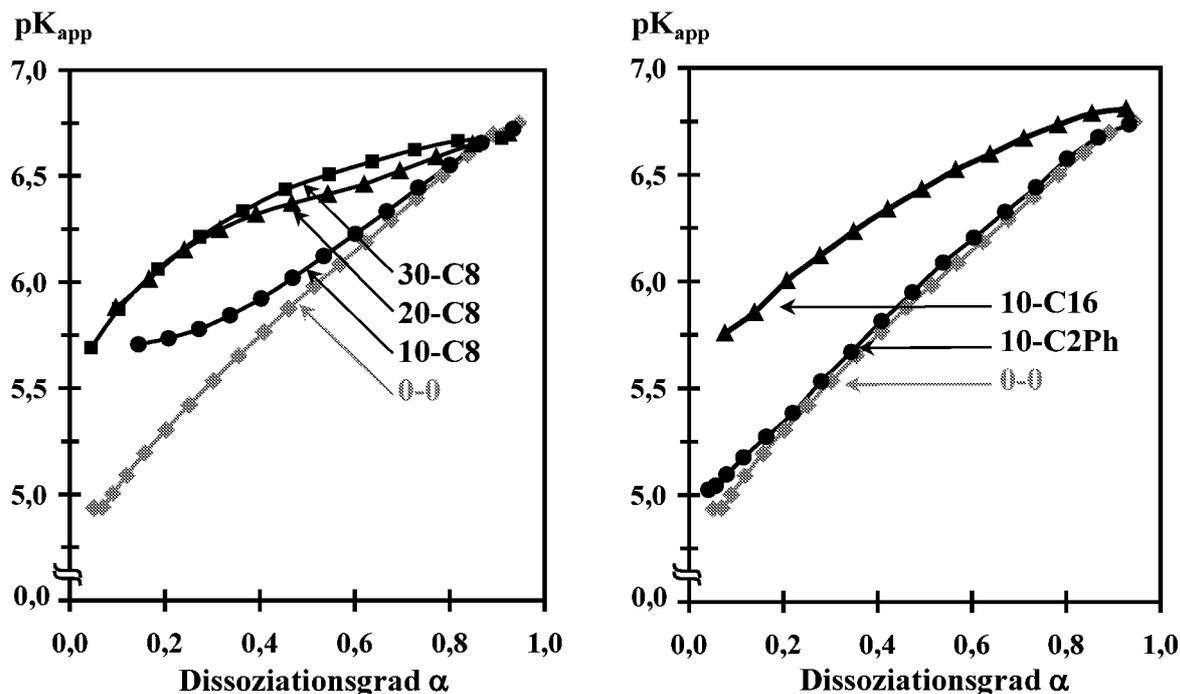


Abb. 5.1-4:  $pK_{app}$  von HMPA als Funktion des Dissoziationsgrades  $\alpha$  (HMPA-Konzentration: 200 mg/l, NaCl-Konzentration: 0,01 M)

Je höher der Grad der Modifizierung oder je länger die Alkylseitenkette ist, desto größere Werte nimmt der  $pK_{app}$ -Wert der HMPA im Vergleich zum „Ausgangspolymeren“ 0-0 bei gleichem Dissoziationsgrad  $\alpha$  an. Trotz scheinbar größer werdendem Abstand der Ladungszentren durch die Modifizierung, nimmt die scheinbare Dissoziationskonstante  $K_{app}$  im Bereich von  $0 < \alpha < 0,8$  mit steigender Hydrophobie der Polysäure ab. Hierfür gibt es zwei Gründe: Zum einen wird der Abstand der Ladungszentren nicht größer durch vorhandene Alkylseitenketten, sondern effektiv kleiner, da sich durch hydrophobe Wechselwirkungen der Ketten kompakte Aggregatstrukturen in Lösung ausbilden. Zum anderen sinkt die lokale Dielektrizitätskonstante durch den hydrophoben Effekt und die Dissoziation der Carboxylgruppe wird erschwert (vgl. Kap. 3.1.1).

Ist der Dissoziationsgrad  $\alpha$  größer als 0,8, so spielt die Hydrophobie nur noch eine untergeordnete Rolle. Durch die hohe Ladungsdichte an der Polymerkette kommt es zu einer Aufweitung der Knäuelstruktur. Das Polymer bildet langsam eine rigide, gestreckte Form. Aus diesem Grund nimmt der  $pK_{app}$ -Wert bei Dissoziationsgraden  $\alpha$  oberhalb von 0,8 bei allen HMPA-Molekülen fast den gleichen Wert an.

Allgemein haben Alkylketten einen größeren Einfluß auf das Dissoziationsverhalten von HMPA als Phenylgruppen, da die  $pK_{app}$ -Werte von 10-C2Ph auch mit steigendem Dissoziationsgrad  $\alpha$  mit denen des „Ausgangspolymeren“ 0-0 identisch sind.

Die Dissoziation der HMPA wird demnach nicht nur durch einen elektrostatischen Beitrag, sondern auch durch hydrophobe Effekte bestimmt. Die intrinsische Dissoziationskonstante  $K_0$  läßt sich nach Gleichung 3.5 berechnen [100], wobei der elektrostatische Beitrag eliminiert ( $\alpha \rightarrow 0$ ) und somit  $K_0$  allein durch die chemische Umgebung beeinflusst wird.

*Tabelle 5.1-2: Intrinsische Dissoziationskonstanten  $pK_0$  von HMPA  
(HMPA-Konzentration: 200 mg/l, NaCl-Konzentration: 0,01 M)*

HMPA	$pK_0$	Korrelation
<b>0-0</b>	$4,79 \pm 0,01$	0,9998
<b>5-C8</b>	$5,42 \pm 0,02$	0,9991
<b>10-C8</b>	$5,55 \pm 0,04$	0,9977
<b>20-C8</b>	$5,78 \pm 0,04$	0,9933
<b>30-C8</b>	$5,63 \pm 0,02$	0,9974
<b>10-C16</b>	$5,59 \pm 0,01$	0,9998
<b>10-C2Ph</b>	$4,90 \pm 0,01$	0,9997

$$pK_0 (PAA) = 4,6 [93]$$

$pK_0$  wird mit zunehmendem Modifizierungsgrad der HMPA kontinuierlich größer. Bei 10-C2Ph ist jedoch kaum ein Einfluß der hydrophoben Seitenkette zu erkennen, da ihr  $pK_0$ -Wert mit dem der reinen Polyacrylsäure („Ausgangspolymer“ 0-0) vergleichbar ist.

Die charakteristische Konstante der Polysäuren zeigt hier deutlich den hydrophoben Effekt der Alkylgruppen. Eine zunehmende Hydrophobie um die Carboxylgruppen induziert einen Anstieg der  $pK_0$ -Werte, d.h. die Säurestärke nimmt ab. Dies ist ein Effekt, der auch schon in der Literatur diskutiert wurde [93].

Um nun aber auch einen Eindruck von der Größe des elektrischen Beitrages zu gewinnen, der mit dem hydrophoben Effekt zusammen auf die scheinbare Dissoziationskonstante  $K_{app}$  großen Einfluß nimmt, wird nach der modifizierten Henderson-Hasselbalch-Gleichung für Polysäuren der pH-Wert gegen  $\log [(1-\alpha)/\alpha]$  aufgetragen (siehe Abb. 5.1-5 und vgl. Glg. 3.4).

Mit steigender Hydrophobie des Polyelektrolyten verschiebt sich die Kurve zu höheren pH-Werten. Die Kurven sind annähernd linear und weisen bei unterschiedlichem Modifizierungsgrad oder längerer Alkylseitenkette verschiedene Steigungen auf.

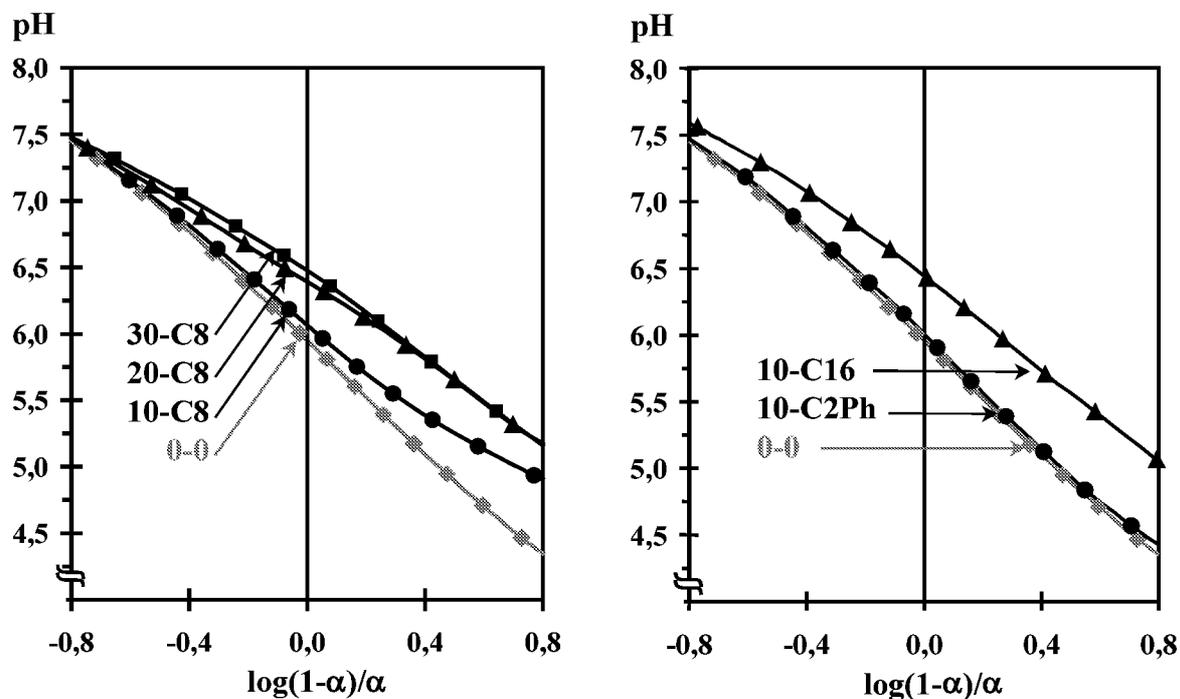


Abb. 5.1-5: Dissoziationsverhalten von HMPA: Auftragung nach der modifizierten Henderson-Hasselbalch-Gleichung (HMPA-Konzentration: 200 mg/l, NaCl-Konzentration: 0,01 M)

Durch eine Linearisierung im Bereich  $-0,8 < \log(1-\alpha)/\alpha < 0,8$  ist die Steigung  $n$  und der Achsenabschnitt  $\text{pK}_{\text{app}}^{0,5}$  bei  $\alpha = 0,5$  ( $\text{pK}_{\text{app}}^{0,5}$ ) berechenbar (vgl. Glg. 3.4).

Tabelle 5.1-3: Steigung  $n$  und Achsenabschnitt  $\text{pK}_{\text{app}}^{0,5}$  von HMPA nach der Henderson-Hasselbalch-Gleichung (HMPA-Konzentration: 200 mg/l, NaCl-Konzentration: 0,01 M)

HMPA	$n$	$\text{pK}_{\text{app}}^{0,5}$	Korrelation
0-0	$2,03 \pm 0,02$	$5,93 \pm 0,01$	0,9995
5-C8	$1,77 \pm 0,02$	$6,17 \pm 0,01$	0,9991
10-C8	$1,67 \pm 0,04$	$6,11 \pm 0,02$	0,9969
20-C8	$1,43 \pm 0,02$	$6,37 \pm 0,01$	0,9991
30-C8	$1,47 \pm 0,04$	$6,43 \pm 0,02$	0,9975
10-C16	$1,63 \pm 0,03$	$6,40 \pm 0,01$	0,9984
10-C2Ph	$2,04 \pm 0,02$	$5,98 \pm 0,01$	0,9995

Die Steigung  $n$  fällt signifikant mit zunehmendem Modifizierungsgrad der HMPA von 2,0 auf 1,4. Entgegengesetzt verhält sich der Referenzwert  $pK_{app}^{0,5}$ , er wird größer.

Die Steigung  $n$  reflektiert den elektrostatischen Beitrag der Polysäure zur Dissoziation. Monosäuren zeigen einen Wert von eins, wohingegen Polymethacrylsäure Werte von zwei annimmt [95]. Je mehr Carboxylgruppen durch hydrophobe Seitengruppen ersetzt werden, desto ähnlicher wird die Polysäure, hier HMPA, in ihrem rein elektrostatischen Verhalten der Monosäure ( $n \rightarrow 1$ ). Denn der Abstand der verbleibenden Carboxylgruppen müßte durch eine Modifizierung mit Alkylseitengruppen größer werden, wodurch der Polyelektrolyteffekt unterdrückt würde, d.h. die  $pK_{app}$ -Werte müßten sinken. Tatsächlich führt jedoch der zunehmende hydrophobe Effekt zu einer „Verdünnung“ des elektrostatischen Beitrags. Denn durch die sich ausbildende kompakte Aggregatstruktur und durch die zusätzlich sinkende Dielektrizitätskonstante, kommt es zu einem Anstieg der  $pK_{app}^{0,5}$ -Werte mit steigender Polymer-Hydrophobie.

Zusammenfassend läßt sich nach der Betrachtung der potentiometrischen Säure-Base-Titration sagen, daß das Dissoziationsverhalten der HMPA sehr stark von der Konkurrenz zwischen den elektrostatischen (Coulomb-) Wechselwirkungen der Säuregruppen und den hydrophoben Effekten der Alkylseitenketten abhängig ist. Je mehr hydrophobe Seitengruppen am Polymer vorhanden sind, desto stärker werden die hydrophoben Effekte und führen durch Senkung der lokalen Dielektrizitätskonstante und durch effektive Ladungsdichte-Erhöhung in Folge von Aggregation zu kleineren Dissoziationskonstanten der HMPA. Die Säurestärke nimmt somit bei zunehmendem Modifizierungsgrad ab.

Die in den folgenden Kapiteln dargestellten Sorptionsexperimente werden bei Anfangs-pH-Werten von 5,5 und 8,5 durchgeführt. Tabelle 5.1-4 gibt eine Übersicht der Dissoziationsgrade  $\alpha$  der HMPA bei den entsprechenden pH-Werten.

*Tabelle 5.1-4: Dissoziationsgrade  $\alpha$  der HMPA bei pH 5,5 und 8,5  
(HMPA-Konzentration: 200 mg/l)*

HMPA	$\alpha_{pH\ 5,5}$	$\alpha_{pH\ 8,5}$
<b>0-0</b>	0,40	1,00
<b>5-C8</b>	0,32	1,00
<b>10-C8</b>	0,34	1,00
<b>20-C8</b>	0,20	1,00
<b>30-C8</b>	0,21	1,00
<b>10-C16</b>	0,23	1,00
<b>10-C2Ph</b>	0,40	1,00

Bei pH 5,5 zeigt sich deutlich der Einfluß der Hydrophobie der Polymere auf den Dissoziationsgrad  $\alpha$ . Mit zunehmendem Modifizierungsgrad oder bei steigender Alkylkettenlänge wird der Dissoziationsgrad  $\alpha$  signifikant kleiner. Im stark alkalischen Milieu (pH 8,5) liegen jedoch alle Polyelektrolyte vollständig ionisiert vor, unabhängig von der Hydrophobie der HMPA.

### 5.1.1.3 Ladungsdichte – ein Methodenvergleich

Durch Anwendung der potentiometrischen Säure-Base-Titration sind Aussagen über das Dissoziationsverhalten und damit auch über die pH-abhängige Ladungsdichte der HMPA möglich. Eine Charakterisierung der Gesamtacidität der verschiedenen Polyelektrolyte ist jedoch auch mit Hilfe der Elementaranalyse und der Polyelektrolyttitration möglich. In Tabelle 5.1-5 sind die Ergebnisse der Ladungsdichtebestimmung verschiedener HMPA mit den drei unterschiedlichen Methoden einander gegenübergestellt.

Tabelle 5.1-5: Ladungsdichtebestimmung verschiedener HMPA – Methodenvergleich

HMPA	Elementar-analyse* / meq g <sup>-1</sup>	Säure-Base-Titration / meq g <sup>-1</sup>	Polyelektrolyt-titration / meq g <sup>-1</sup>
<b>0-0</b>	9,13	9,00	10,62
<b>5-C8</b>	8,17	8,90	8,07
<b>10-C8</b>	7,34	7,70	8,53
<b>20-C8</b>	6,60	6,90	6,27
<b>30-C8</b>	5,30	5,40	5,06
<b>10-C16</b>	6,84	7,00	<b>5,24</b>
<b>10-C2Ph</b>	7,67	7,40	8,90

\* Bestimmung mit Hilfe des C/N-Verhältnisses bei bekannter Monomerstruktur

Die ermittelten Ladungsdichten der einzelnen HMPA sind vergleichbar, unabhängig von der eingesetzten Analysenmethode. Allgemein zeigt sich eine Abnahme der Gesamtacidität mit steigendem Modifizierungsgrad. Bei 10-C16 nimmt jedoch die mit Hilfe der Polyelektrolyttitration bestimmte Ladungsdichte um ca. 2 meq/g kleinere Werte an, als die Gesamtaciditäten, die durch die Anwendung der Säure-Base-Titration oder die Elementaranalyse ermittelt worden sind.

Je mehr hydrophobe Seitengruppen am Polymer vorhanden sind, desto weniger geladene Gruppen existieren an der Polyelektrolytkette und somit sinkt die Ladungsdichte der HMPA. Die ionisierbaren Carboxylgruppen werden bei der Derivatisierung durch polare, aber in dem untersuchten pH-Bereich nicht ionisierbare Amidgruppen substituiert.

Die Polyelektrolyttitration stellt zwar eine sehr einfache, schnelle und empfindliche Meßmethode zur Bestimmung der Gesamtacidität dar, wird jedoch ungenau bei leicht assoziierenden Polymeren (z.B. 10-C16). Bilden sich Polymeraggregate in der Volumenphase, so wird die Zugänglichkeit der Carboxylgruppen für den Titranten durch die sterische Hinderung stark eingeschränkt. Eine stöchiometrische eins zu eins Korrespondenz zwischen den positiven Ladungszentren des zur Analyse eingesetzten Polykations und den negativen Carboxylatgruppen der HMPA ist nicht mehr möglich. Die Voraussetzung der Polyelektrolyttitration zur direkten Bestimmung der Ladungsdichte ist somit nicht mehr erfüllt. Indirekt liefert jedoch die Polyelektrolyttitration den Beweis für eine Aggregation der amphiphilen Polyelektrolyte mit langen Alkylseitenketten (10-C16) in der Volumenphase.

Bei höheren Konzentrationen liefern Anwendungen der Säure-Base-Titration oder die Elementaranalyse genaue Ergebnisse der Gesamtaciditäten amphiphiler Polyelektrolyte.

#### 5.1.1.4 Hydrophobe Eigenschaften

Die Konformation der amphiphilen Polymere in wäßriger Lösung wird maßgeblich über die assoziierenden Eigenschaften der hydrophoben Seitenketten bestimmt. Mit Hilfe der Fluoreszenz-Sonden-Technik ist das Auftreten von hydrophoben Aggregaten detektierbar und somit eine Charakterisierung der hydrophoben Eigenschaften der HMPA möglich.

##### Einfluß der Polymerkonzentration

Die Abbildung 5.1-6 zeigt das  $I_I/I_{III}$ -Verhältnis der Fluoreszenz-Sonde Pyren in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration.

Mit steigender HMPA-Konzentration sinkt das  $I_I/I_{III}$ -Verhältnis von 1,78 auf Werte um 1,05. Die 10-C8 Kurve fällt signifikant ab einer Polymerkonzentration von 0,3 g/l. Je größer der Modifizierungsgrad oder je länger die Alkylseitenkette, desto kleinere HMPA-Konzentrationen sind ausreichend, um das  $I_I/I_{III}$ -Verhältnis von Pyren zu senken. Zum Vergleich ist das  $I_I/I_{III}$ -Verhältnis in Abhängigkeit von der SDS-Konzentration gezeichnet (nach [160]). Hier fällt das  $I_I/I_{III}$ -Verhältnis steil bei einer Konzentration von 2,5 g/l SDS von 1,87 auf Werte um 1,15.

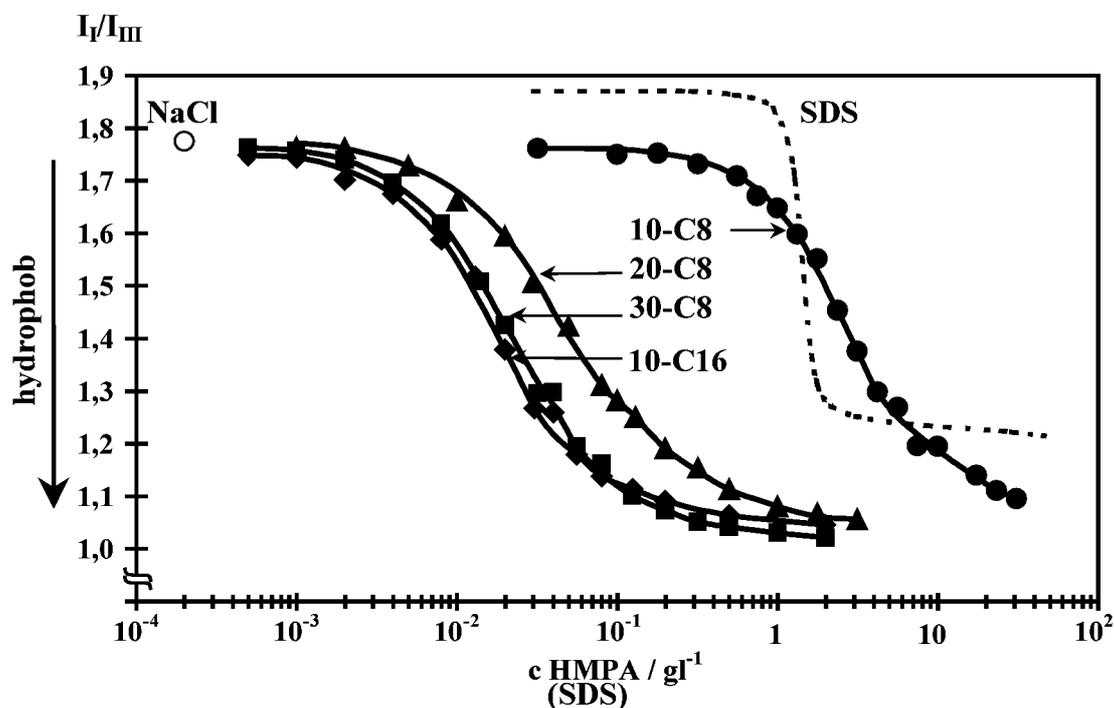


Abb. 5.1-6:  $I_I/I_{III}$ -Verhältnis von Pyren in Abhängigkeit von der HMPA- bzw. SDS-Konzentration [nach 160] (Pyren-Konzentration:  $0,3 \mu\text{M}$ , NaCl-Konzentration:  $0,01 \text{ M}$ , pH 5,5)

Eine Abnahme des  $I_I/I_{III}$ -Verhältnisses signalisiert eine Zunahme der Hydrophobie der Mikro-umgebung von Pyren. Es ist anzunehmen, daß eine Assoziation von 20-C8, 30-C8 und 10-C16 bei sehr niedrigen Polymerkonzentrationen über intramolekulare Wechselwirkungen stattfindet. Die Ausbildung intermolekularer Mikrodomänen wird bei steigender HMPA-Konzentration immer wahrscheinlicher. Bei 10-C8 liegt ein nur sehr geringer Modifizierungsgrad mit relativ kurzer Alkylseitenkette vor. Wechselwirkungen mit kurzer Reichweite sind aufgrund des großen Abstandes der Alkylketten sehr unwahrscheinlich. Erst ab relativ hohen Polymerkonzentrationen sind intermolekulare hydrophobe Wechselwirkungen der Alkylseitenketten möglich, die eine Aggregation des Polyelektrolyten induzieren. Eine eindeutige Unterscheidung zwischen intra- und intermolekularen Wechselwirkungen ist mit der Fluoreszenz-Sonden-Technik jedoch nicht möglich.

SDS zeigt eine spontan einsetzende Mizellbildung über intermolekulare Wechselwirkungen der hydrophoben Kettenglieder ab einer genau definierten Grenzkonzentration (cmc), zu erkennen an einem steilen Abfall der Kurve in Abbildung 5.1-6. Eine vergleichbare kritische Aggregationskonzentration (cac) der amphiphilen Polymere ist aufgrund des sigmoidalen Kurvenverlaufs, der sich über zwei Dekaden erstreckt, schwer bestimmbar [139]. Die cac wird über intermolekulare Wechselwirkungen der Polymere definiert, jedoch ist der Übergang bei amphiphilen Makromolekülen zwischen möglichen intra- und intermolekularen Assoziationen fließend. Es ist anzunehmen, daß bei HMPA mit hohen Modifizierungsgraden oder langen Alkylseitenketten hydrophobe Bereiche schon bei kleinsten Polymerkonzentrationen

über intermolekulare Wechselwirkungen gebildet werden, die jedoch kaum erfaßbar sind, da die Sonde Pyren nicht vollständig in den sehr kleinen Mizell-Volumen-Fractionen solubiliert wird. Die Sonde „fühlt“ somit zum Teil noch wäßrige Umgebungen. Zusätzlich erschwert, ganz im Gegensatz zu den monodispersen kleinen amphiphilen Molekülen, die Polydispersität der Polymere eine exakte Bestimmung der  $cac$ .

### Einfluß des pH-Wertes

Die vorangegangene Abbildung 5.1-6 macht deutlich, daß eine Assoziation der HMPA bzw. die Ausbildung hydrophober Mikrodomänen mit steigender Polymerkonzentration, aber auch mit höherem Modifizierungsgrad oder längerer Alkylseitenkette zunimmt. Die Existenz hydrophober Mikroaggregate der amphiphilen Polymere wird jedoch ebenfalls stark durch den in der Volumenphase vorliegenden pH-Wert bestimmt (Abb. 5.1-7).

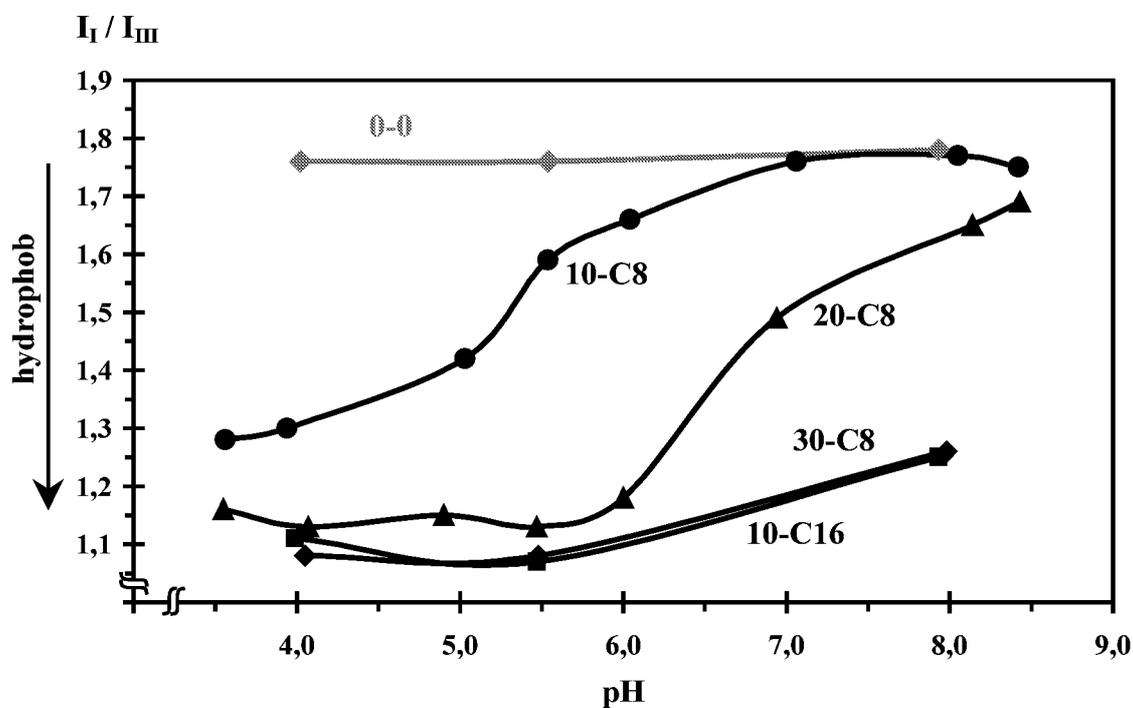


Abb. 5.1-7:  $I_I/I_{III}$ -Verhältnisse von Pyren mit verschiedenen HMPA, abhängig vom pH-Wert (HMPA-Konzentration: 200 mg/l, Pyren-Konzentration: 0,3  $\mu$ M, NaCl-Konzentration: 0,01 M)

Das „Ausgangspolymer“ 0-0 weist über den gesamten pH-Bereich hohe  $I_I/I_{III}$ -Werte auf, wohingegen 30-C8 und 10-C16 kontinuierlich niedrige  $I_I/I_{III}$ -Verhältnisse zeigen. 10-C8 und 20-C8 werden im sauren Milieu durch niedrige  $I_I/I_{III}$ -Verhältnisse charakterisiert, die jedoch mit zunehmendem pH steigen und im stark alkalischen den Wert einer reinen NaCl-Lösung annehmen.

Das „Ausgangspolymer“ 0-0 zeigt über den gesamten pH-Bereich einen hydrophilen Charakter, typisch für einen reinen Polyelektrolyten. Die konstant niedrigen  $I_{\text{I}}/I_{\text{III}}$ -Verhältnisse bei 30-C8 und 10-C16 verdeutlichen den konstant hydrophoben Charakter der Polymere. Denn ist der Grad der Modifizierung hoch oder sind die Seitenketten lang, so kommt es zur Ausbildung von hydrophoben Mikrodomänen, unabhängig vom pH-Wert. Bei 10-C8 und 20-C8 werden bei niedrigen pH-Werten hydrophobe Effekte der Alkylseitenketten durch Ladungsschirmung der Polyelektrolytladung möglich. Im alkalischen wird die Konformation dieser beiden amphiphilen Polymere jedoch dominant durch den lokal starken Polyanion-Charakter der geladenen Carboxylatgruppen bestimmt; sie nehmen eine rigide, gestreckte Form an, die eine Ausbildung von hydrophoben Mikrodomänen nicht zuläßt.

Die beiden in Abbildung 5.1-7 nicht dargestellten HMPA 5-C8 und 10-C2Ph sind in ihren Eigenschaften dem reinen Polyacrylat („Ausgangspolymer“ 0-0) sehr ähnlich. Bei niedrigen pH-Werten wird nur eine geringe Tendenz zur Ausbildung hydrophober Mikroaggregate deutlich. Bei 5-C8 ist der Modifikationsgrad zu niedrig und damit der Abstand der Alkylseitenketten zu groß, eine Assoziation der hydrophoben Ketten kann nicht stattfinden. Das Verhalten von 10-C2Ph zeigt, daß Phenylgruppen aufgrund ihrer Unflexibilität eine geringere Tendenz zur Aggregation zeigen als Alkylgruppen.

Die Charakterisierung hydrophober Eigenschaften wurde in den vorangegangenen Abbildungen mit Hilfe der Fluoreszenz-Sonden-Technik ermöglicht. Die Sonde Pyren wird in den hydrophoben Mikrodomänen der HMPA unter Veränderung ihrer Schwingungsfineinstruktur solubilisiert. Es stellt sich hierbei die Frage, ob Pyren als Sonde eventuell sogar die Bildung hydrophober Mikroaggregate der HMPA induziert. Um dieser Frage nachzugehen, werden die hydrophoben Eigenschaften mit den Säure-Base Eigenschaften aus Kapitel 5.1.1.2 verglichen (Abb. 5.1-8 und Abb. 5.1-9). Jedes der beiden Diagramme wurde in den vorangegangenen Abschnitten betrachtet und ausführlich diskutiert (vgl. Abb. 5.1-7 und Abb. 5.1-4). In Abbildung 5.1-8 ist auf dem Ordinatenabschnitt jedoch nicht der pH-Wert (wie in Abb. 5.1-7) sondern der pH-abhängige, aus der potentiometrischen Säure-Base-Titration berechnete Dissoziationsgrad  $\alpha$  aufgetragen. Der Übersicht halber wird der Vergleich von hydrophoben und Säure-Base Eigenschaften nur anhand von drei ausgewählten Polymeren diskutiert: an dem „Ausgangspolymer“ 0-0, 10-C8 und 10-C16.

Mit Hilfe der potentiometrischen Säure-Base-Titration ist die Ausbildung von kompakten Strukturen der HMPA abhängig vom Dissoziationsgrad  $\alpha$  bestimmbar. Bei einer Aggregation der hydrophoben Seitenketten der Polymere, nehmen die  $pK_{\text{app}}$ -Werte aufgrund der veränderten Ladungsstruktur und der sinkenden Dielektrizitätskonstante zu, im Vergleich zum unmodifizierten Polyelektrolyt („Ausgangspolymer“ 0-0) bei gleichem Dissoziationsgrad  $\alpha$ . Wenn die Sonde Pyren die Ausbildung hydrophober Mikrodomänen tatsächlich induziert, dann müßten die hydrophoben Eigenschaften der Polymere mit Hilfe der Fluoreszenz-

Sonden-Technik im Vergleich zur Säure-Base-Titration bei höheren Dissoziationsgraden  $\alpha$  detektiert werden.

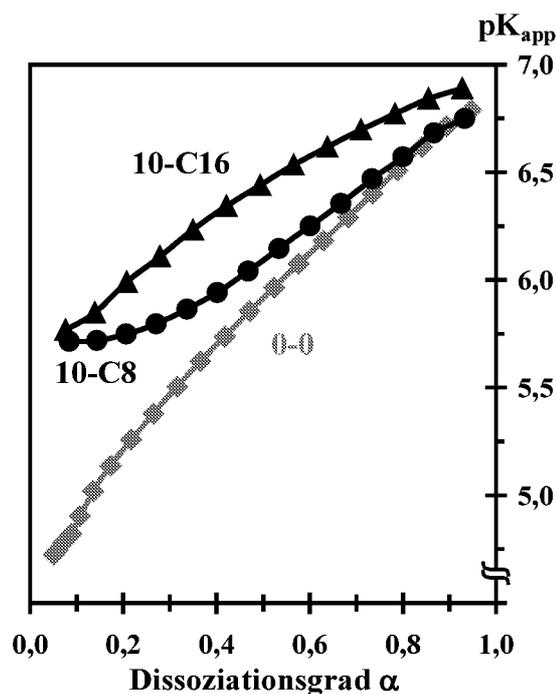
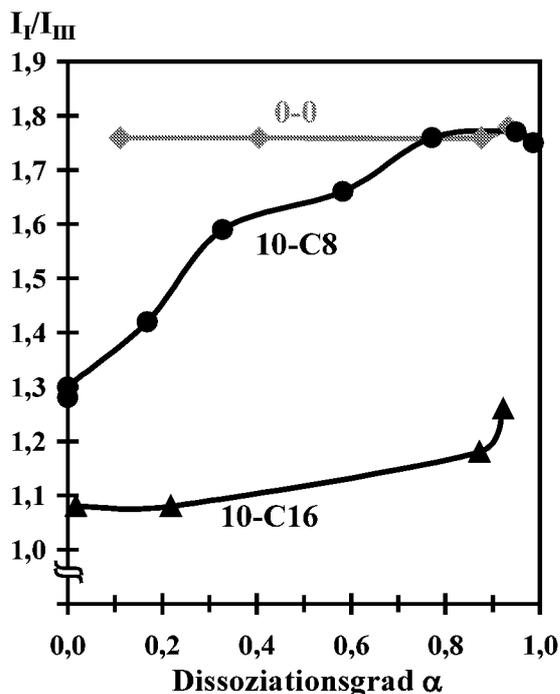


Abb. 5.1-8:  $I_I/I_{III}$ -Verhältnis von Pyren in Abhängigkeit vom HMPA Dissoziationsgrad  $\alpha$  (Pyren-Konzentration:  $0,3 \mu M$ )

Abb. 5.1-9:  $pK_{app}$  in Abhängigkeit vom HMPA Dissoziationsgrad  $\alpha$

(HMPA-Konzentration:  $200 \text{ mg/l}$ , NaCl-Konzentration:  $0,01 \text{ M}$ )

Das „Ausgangspolymer“ 0-0 zeigt aufgrund fehlender hydrophober Seitenketten, über den gesamten Bereich des Dissoziationsgrades  $\alpha$ , keine Aggregation (hohe  $I_I/I_{III}$ -Verhältnisse). Die bei allen Dissoziationsgraden  $\alpha$  niedrigen  $I_I/I_{III}$ -Verhältnisse von 10-C16 zeigen eine Ausbildung hydrophober Mikrodomänen, unabhängig vom Dissoziationsgrad  $\alpha$ . Ob Pyren die Ausbildung hydrophober Mikroaggregate induziert, kann somit bei Betrachtungen des „Ausgangspolymeren“ 0-0 und 10-C16 nicht festgestellt werden.

Die  $I_I/I_{III}$ -Verhältnisse von Pyren in Gegenwart von 10-C8 nehmen, bei Dissoziationsgraden  $\alpha$  kleiner als 0,8, signifikant ab. Ebenso werden die  $pK_{app}$ -Werte von 10-C8 bei Dissoziationsgraden  $\alpha$  unterhalb von 0,8 in einem geringeren Ausmaß kleiner, als bei dem „Ausgangspolymeren“ 0-0. Die Ausbildung hydrophober Mikrodomänen von 10-C8 wird sowohl mittels der Fluoreszenz-Sonden-Technik als auch mit Hilfe der Säure-Base-Titration unterhalb eines identischen „Grenzwertes“  $\alpha$  von 0,8 detektiert. Da bei Anwendung der Fluoreszenz-Sonde Pyren die Aggregation des 10-C8 Polymeren nicht zu höheren Dissoziationsgraden  $\alpha$  verschoben worden ist, kann ausgeschlossen werden, daß Pyren die Bildung von hydrophoben Mikrodomänen in Gegenwart von 10-C8 induziert.

### Einfluß der Ionenstärke

Das Maß der Ausbildung hydrophober Mikroaggregate ist nicht nur abhängig von der Polymerkonzentration, dem Grad der Modifizierung oder der Alkylseitenkettenlänge und dem pH-Wert, sondern wird auch von Ionenstärke des zugesetzten Elektrolyten beeinflusst. Die Abbildung (Abb. 5.1-10) stellt das  $I_I/I_{III}$ -Verhältnis von Pyren als Funktion des pH-Wertes in Anwesenheit des 10-C8 Polymeren bei unterschiedlichen NaCl-Ionenstärken dar.

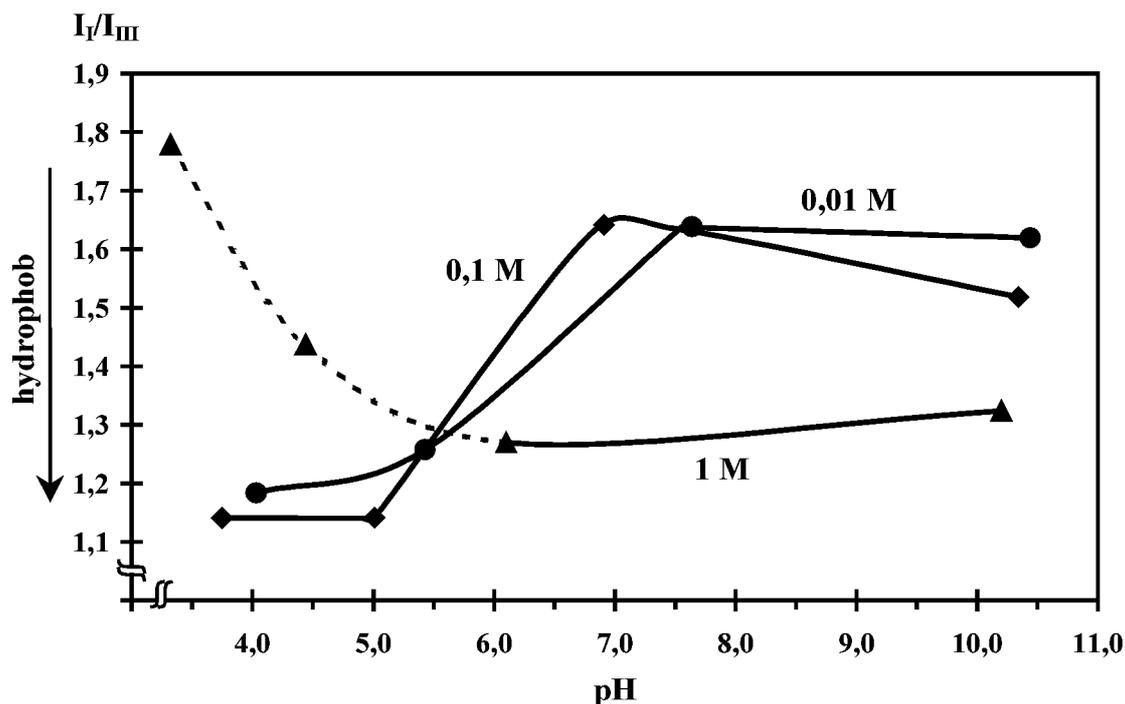


Abb. 5.1-10:  $I_I/I_{III}$ -Verhältnis von Pyren in Abhängigkeit vom pH-Wert in Anwesenheit von 10-C8 bei unterschiedlichen NaCl-Ionenstärken (HMPA-Konzentration: 1 g/l, Pyren-Konzentration: 1  $\mu$ M)

In Anwesenheit von 0,01 M und 0,1 M NaCl zeigt 10-C8 bei niedrigen pH-Werten kleine  $I_I/I_{III}$ -Verhältnisse, die mit zunehmendem pH signifikant ansteigen, was dem bisher gezeigten Verhalten entspricht. In Gegenwart von hohen Ionenstärken (1 M NaCl) ist ein entgegengesetzter Kurvenverlauf zu finden: Bei niedrigen pH-Werten liegen die  $I_I/I_{III}$ -Verhältnisse im Bereich von wässrigen Lösungen ohne HMPA und erreichen sehr geringe Werte im alkalischen Milieu.

Bei Anwesenheit von 0,01 M und 0,1 M NaCl resultiert die zunehmende Hydrophobie von 10-C8, bedingt durch eine effektive Ladungsabschirmung der Carboxylatgruppen, nur aus der Reduktion des pH-Wertes. Der Einfluß des monovalenten Kations ( $\text{Na}^+$ ) auf die Hydrophobie von 10-C8 wird erst bei Ionenstärken von 1 M sichtbar. Im alkalischen Milieu zeigt das Polymer sehr niedrige  $I_I/I_{III}$ -Verhältnisse. Die Aggregation bzw. Ausbildung hydrophober Mikrodomänen, trotz vollständig ionisierter Carboxylgruppen, wird durch eine effektive La-

dungsabschirmung mit Hilfe der Kationen ( $\text{Na}^+$ ) möglich. Im sauren Milieu kommt es jedoch zu einem unerwarteten Anstieg des  $I_I/I_{III}$ -Verhältnisses. Bei niedrigen pH-Werten wird die Ladungsabschirmung durch die  $\text{H}^+$ - und  $\text{Na}^+$ -Gegenionen so signifikant, daß es zu einer Präzipitation des Polymeren kommt. Das  $I_I/I_{III}$ -Verhältnis steigt daraufhin deutlich (gestrichelte Kurve), da die Volumenphase nur noch aus freiem Pyren in wäßriger Lösung besteht. Durch einen starken Intensitätsverlust der Emissionsbanden von Pyren wird deutlich, daß das in den hydrophoben Bereichen des Polymeren solubilisierte Pyren mit ausgefällt wurde.

Die hydrophoben Eigenschaften von 20-C8 werden durch eine Erhöhung der Ionenstärke ähnlich beeinflusst wie bei dem in Abbildung 5.1-10 dargestellten 10-C8 Polymer. Das Aggregationsverhalten aller weiteren HMPA (0-0, 30-C8 und 10-C16) ist unabhängig von der gewählten Ionenstärke des Elektrolyten. Das „Ausgangspolymer“ 0-0 kann auch bei hohen Salzkonzentrationen keine hydrophobe Mikrodomänen bilden, da keine Alkylseitenketten vorhanden sind, die miteinander wechselwirken könnten. Bei 30-C8 und 10-C16 existieren über den gesamten pH-Bereich, aufgrund des hohen Modifizierungsgrades und der langen Alkylseitenketten, hydrophobe Domänen unabhängig von der Ionenstärke. Bei niedrigeren pH-Werten dominiert, vergleichbar mit 10-C8, der Präzipitationsprozeß.

### Einfluß des Elektrolyten

Die Existenz hydrophober Mikrodomänen der HMPA wird nicht nur durch die Polymerkonzentration, den Modifizierungsgrad oder die Alkylseitenkettenlänge, den pH-Wert und die Ionenstärke, sondern ebenfalls von der Art des Elektrolyt-Kations beeinflusst. Welche Rolle die spezifischen Eigenschaften von divalenten Kationen ( $\text{Ca}^{2+}$ ) gegenüber monovalenten Kationen ( $\text{Na}^+$ ) auf die Hydrophobie der amphiphilen Polymere spielen, wird anhand der folgenden Tabelle diskutiert.

*Tabelle 5.1-6: Einfluß der Elektrolytart auf die  $I_I/I_{III}$ -Verhältnisse von Pyren bei pH 5,5 und pH 8,5 in Gegenwart verschiedener HMPA bei Ionenstärken von  $I = 0,01 \text{ M}$*

HMPA 200 mg/l	$I_I/I_{III}$ pH 5,5		$I_I/I_{III}$ pH 8,5	
	0,01 M NaCl	3,3 mM $\text{CaCl}_2$	0,01 M NaCl	3,3 mM $\text{CaCl}_2$
0-0	1,76	1,54	1,78	1,45
10-C8	1,59	1,16	1,75	1,21
20-C8	1,13	1,05	1,69	1,06
30-C8	1,07	1,05	1,25	1,02
10-C16	1,08	1,06	1,26	1,12

Bei gleicher Ionenstärke von  $\text{Na}^+$ - und  $\text{Ca}^{2+}$ -Chlorid-Elektrolyt ( $I = 0,01 \text{ M}$ ) nehmen die  $I_I/I_{III}$ -Verhältnisse aller HMPA kleinere Werte in Gegenwart des divalenten Kations, unabhängig vom pH-Wert, an.

Wird  $\text{Ca}^{2+}$  als Elektrolyt zugesetzt, ist die Wechselwirkung zwischen dem Kation und der Carboxylatgruppe nicht mehr nur rein elektrostatisch, sondern es entstehen Komplexbindungen zwischen  $\text{Ca}^{2+}$  und zwei benachbarten Carboxylat-Liganden [173]. Das heißt, das divalente Kation bildet im Gegensatz zu dem monovalenten  $\text{Na}^+$  intramolekulare  $\text{RCOO}^-\text{Ca}^{2+}\text{COO}^-$  Brücken aus, die aufgrund der effektiven Ladungsabschirmung eine Kontraktion der Knäuel-Dimension zur Folge haben. Eine Verstärkung der hydrophoben Eigenschaften der modifizierten Polyacrylate wird bei zunehmendem Modifizierungsgrad oder längeren Alkylseitenketten nicht nur durch intramolekulare Brücken, sondern auch durch die Ausbildung intermolekularer  $\text{Ca}^{2+}$ -Brücken immer wahrscheinlicher.

Das  $I_I/I_{III}$ -Verhältnis in Anwesenheit von 10-C2Ph ist nicht aussagekräftig (in Tabelle 5.1-6 nicht mit aufgeführt), da ein  $\text{CaCl}_2$ -Zusatz die Löslichkeit des Polymeren so weit herabsetzt, daß das hydrophobe Kolloid vollständig präzipitiert.

Das Maß der Ausbildung hydrophober Mikroaggregate ist letztendlich von vielen Faktoren abhängig, z.B. von der Polymerkonzentration, dem Grad der Modifizierung, der Alkylseitenkettenlänge, ebenso vom pH-Wert und der Art des zugesetzten Elektrolyten und seiner Ionenstärke. Wie sich das Zusammenwirken mehrerer Faktoren, hier die Polymerkonzentration, der pH-Wert und die Natur des Elektrolyten, auf die Hydrophobie eines 10-C16 Moleküls auswirkt, wird in der folgenden Abbildung dargestellt.

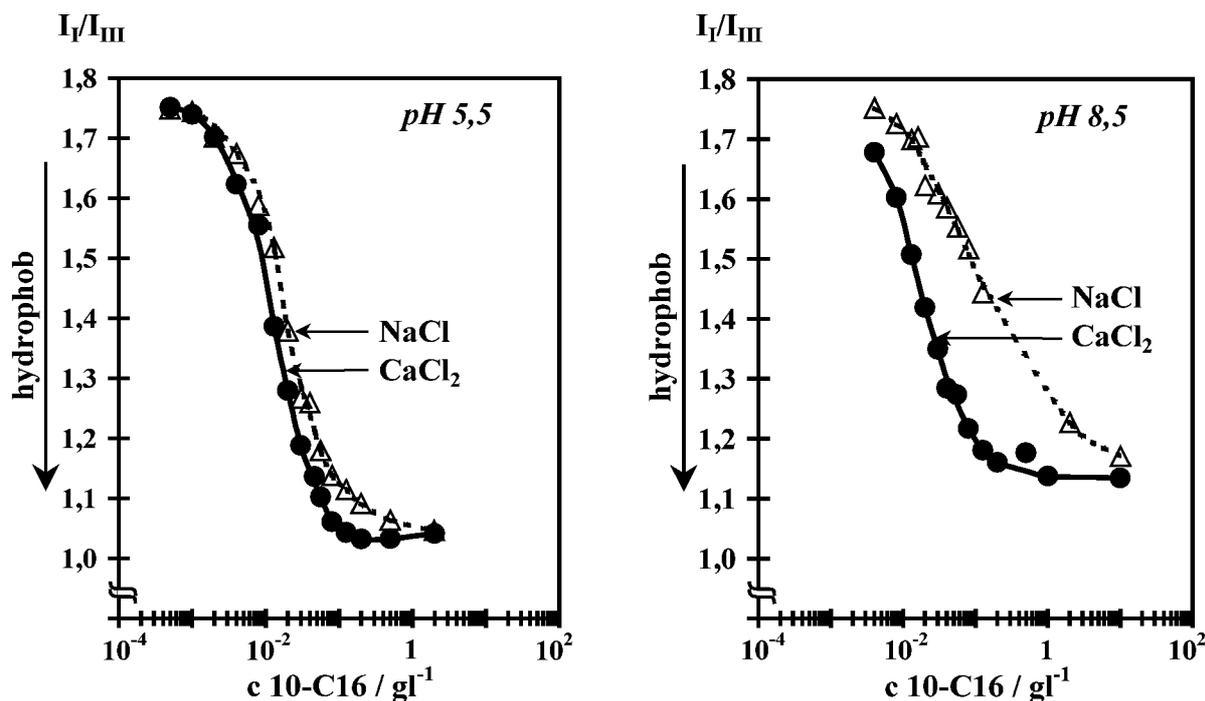


Abb. 5.1-11:  $I_I/I_{III}$ -Verhältnis von Pyren in Abhängigkeit von der 10-C16 Konzentration bei pH 5,5 und 8,5 sowie in Gegenwart von  $\text{NaCl}$  und  $\text{CaCl}_2$  (Pyren-Konzentration:  $0,3 \mu\text{M}$ ,  $\text{NaCl}$ - und  $\text{CaCl}_2$ -Ionenstärke:  $I = 0,01 \text{ M}$ )

Bei steigender Polymerkonzentration sinkt das  $I_I/I_{III}$ -Verhältnis von Pyren in Gegenwart von 10-C16 signifikant. Bei pH 5,5 zeigt sich unabhängig vom eingesetzten Elektrolyten ein vergleichbarer Verlauf der  $I_I/I_{III}$ -Kurven. In Gegenwart von NaCl und bei pH-Werten von 8,5 werden jedoch höhere  $I_I/I_{III}$ -Verhältnisse erreicht, wobei ein  $Ca^{2+}$ -Zusatz anstelle von  $Na^+$ -Gegenionen die Kurve deutlich zu niedrigeren HMPA-Konzentrationen verschiebt.

Die Bildung hydrophober Mikrodomänen von 10-C16 ist bei einem pH-Wert von 5,5 weitgehend unabhängig von der Art des zugesetzten Elektrolyten. Selbst zugesetzte divalente Kationen verstärken die Hydrophobie nur marginal, da allein die langen Alkylseitenketten durch ihre Wechselwirkungen mit kurzer Reichweite zu großen hydrophoben Bereichen aggregieren. Bei pH 8,5 ist der Polyelektrolyt jedoch vollständig ionisiert. Schwach elektrostatisch gebundene, monovalente Kationen können die Knäuelaufweitung des Polymeren und damit die Abnahme der Hydrophobie durch die elektrostatische Repulsion der geladenen Carboxylgruppen nicht verhindern. Ein Zusatz divalenter Kationen induziert jedoch eine verstärkte Bildung hydrophober Mikrokoagulate trotz vollständiger Ionisierung des Polyelektrolyten durch eine effektive Ladungsabschirmung der Carboxylatgruppen durch  $Ca^{2+}$ -Gegenionen sowie durch die Ausbildung von  $Ca^{2+}$ -Brücken zwischen benachbarten Carboxylatgruppen.

Der Einfluß divalenter Kationen auf die Ausbildung hydrophober Bereiche ist bei 10-C16 aufgrund der langen Alkylseitenketten doch sehr gering. Bei einer Betrachtung von HMPA mit kürzeren Alkylseitenketten wird der Elektrolyt-Einfluß von  $Ca^{2+}$ -Kationen auf die Aggregation des Polymeren deutlicher (Abb. 5.1-12).

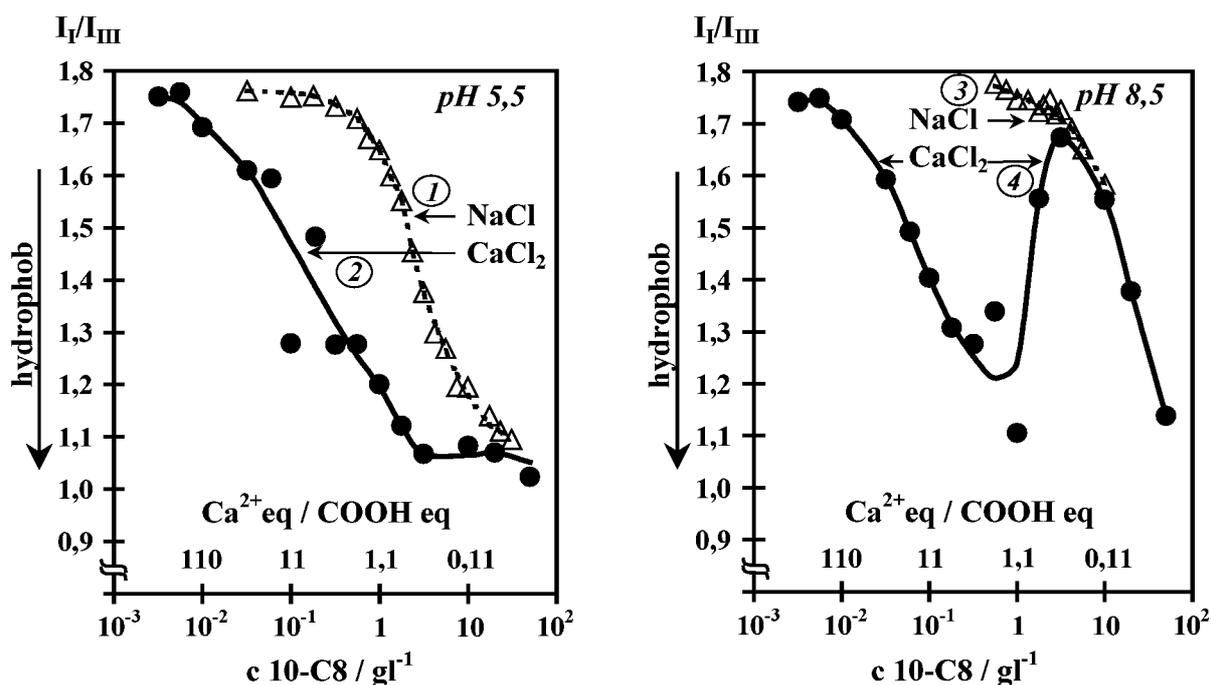


Abb. 5.1-12:  $I_I/I_{III}$ -Verhältnis von Pyren in Abhängigkeit von der 10-C8-Konzentration bzw. des  $Ca^{2+} \text{ eq} / COOH \text{ eq}$ -Verhältnisses bei pH 5,5 und 8,5 sowie in Gegenwart von NaCl und  $CaCl_2$  (Pyren-Konzentration:  $0,3 \mu\text{M}$ , NaCl- und  $CaCl_2$ -Ionenstärken:  $I = 0,01 \text{ M}$ )

Mit steigender Polymerkonzentration sinkt das  $I_I/I_{III}$ -Verhältnis von Pyren in Gegenwart von 10-C8 signifikant, mit einer Ausnahme: bei pH 8,5 unter  $\text{CaCl}_2$ -Einfluß (Kurve ④). Die Kurve ④ zeigt einen deutlichen Sprung bei einer 10-C8-Konzentration von 3 g/l zu höheren  $I_I/I_{III}$ -Werten und fällt dann erneut. Die bei Anwesenheit von NaCl sigmoidal verlaufenden Kurven verschieben sich bei kleineren pH-Werten (vgl. pH 8,5 ③ → pH 5,5 ①) zu niedrigeren 10-C8-Konzentrationen. Ein  $\text{CaCl}_2$ -Zusatz läßt die Abnahme der  $I_I/I_{III}$ -Werte bei noch geringeren HMPA-Konzentrationen beginnen (vgl. ① (NaCl, pH 5,5) mit ② ( $\text{CaCl}_2$ , pH 5,5) oder ④ ( $\text{CaCl}_2$ , pH 8,5)).

Der Vergleich von Kurve ① mit Kurve ③ zeigt, daß in Gegenwart von NaCl eine effektive Aggregation der Alkylseitenketten nur bei niedrigen pH-Werten möglich ist. Mit steigendem pH wird die Ausbildung hydrophober Mikrodomänen durch die Knäuelaufweitung, aufgrund elektrostatischer Repulsionskräfte der negativen Carboxylatgruppen, erschwert. Nicht nur niedrige pH-Werte, sondern auch  $\text{CaCl}_2$ -Zusätze verstärken die Hydrophobie von 10-C8 deutlich. Bei niedrigen Polymerkonzentrationen kommt es durch den  $\text{Ca}^{2+}$ -Zusatz zu einer vollständigen Ladungskompensation der Polyanionkette. Durch eine zusätzliche Ausbildung von  $\text{Ca}^{2+}$ -Brücken zwischen benachbarten Carboxylatgruppen entstehen unabhängig vom pH hydrophobe Mikrokoagulate (siehe Kurve ② und ④). Steigt die 10-C8-Konzentration über 1 g/l, wird das  $\text{Ca}^{2+} \text{ eq} / \text{COOH eq}$ -Verhältnis kleiner als eins. So kann bei einem pH von 8,5 die anionische Ladung der Carboxylatgruppen nicht mehr vollständig kompensiert werden. Eine Knäuelaufweitung mit sinkender Hydrophobie ist die Folge (siehe sprunghaften Anstieg in Kurve ④). Bei Polymerkonzentrationen über 3 g/l verlaufen die  $I_I/I_{III}$ -Kurven in Gegenwart von NaCl und  $\text{CaCl}_2$  bei pH 8,5 deckungsgleich (vgl. Kurve ③ und ④). Die Konzentration der divalenten Kationen ist im Verhältnis zu den Carboxylatgruppen nun so gering, daß die  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen keinen Einfluß mehr auf das Aggregationsverhalten von 10-C8 nehmen.

Da das  $\text{Ca}^{2+} / \text{COOH}$ -Verhältnis maßgeblich die Hydrophobie der HMPA bestimmt, wird mit Hilfe der potentiometrischen Bestimmungsmethode (ionenselektive Elektrode für  $\text{Ca}^{2+}$ ) die an HMPA tatsächlich gebundene Menge an  $\text{Ca}^{2+}$  bestimmt. In der Abbildung 5.1-13 ist das  $\text{Ca}^{2+}_{\text{gebunden}} \text{ eq} / \text{COOH eq}$ -Verhältnis als Funktion der 10-C8-Konzentration in Abhängigkeit vom pH-Wert dargestellt.

Unabhängig vom pH zeigt sich der gleiche Kurvenverlauf für das  $\text{Ca}^{2+}_{\text{gebunden}} \text{ eq} / \text{COOH eq}$ -Verhältnis mit steigender 10-C8-Konzentration. Bei kleineren HMPA-Konzentrationen bleibt das  $\text{Ca}^{2+}_{\text{gebunden}} \text{ eq} / \text{COOH eq}$ -Verhältnis konstant. Erst ab Polymerkonzentrationen von 1 g/l ist ein signifikanter Abfall der Kurve zu beobachten. Im alkalischen Medium werden maximal  $\text{Ca}^{2+}_{\text{gebunden}} \text{ eq} / \text{COOH eq}$ -Verhältnisse um 1,2, bei pH 5,5 jedoch nur um 0,7 erreicht.

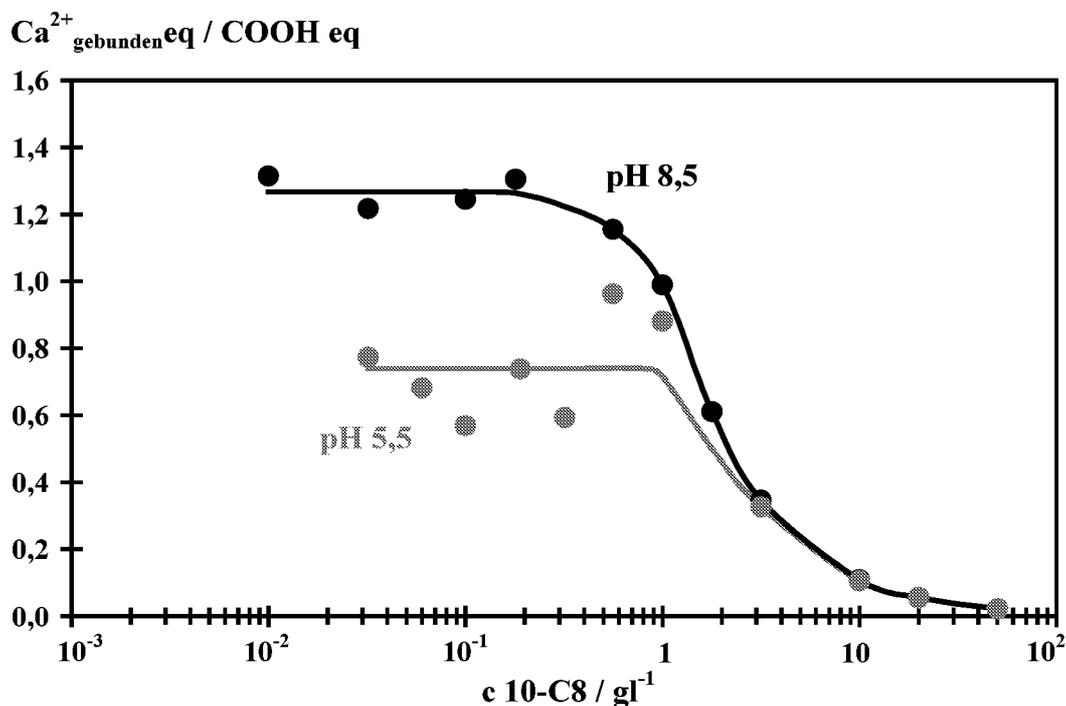


Abb. 5.1-13:  $\text{Ca}^{2+}$  gebunden eq / COOH eq-Verhältnis als Funktion der 10-C8-Konzentration bei pH 5,5 und 8,5

Bei niedrigen Polymerkonzentrationen und einem pH von 8,5 kompensiert die gebundene Menge an  $\text{Ca}^{2+}$  vollständig die Ladung der Carboxylatgruppen des Polyelektrolyten ( $\text{Ca}^{2+}$  gebunden eq /  $\text{COO}^-$  eq  $\approx 1$ ). Trotz der  $\text{Ca}^{2+}$  gebunden eq / COOH eq-Verhältnisse von 0,7 bei pH 5,5 und niedrigen 10-C8-Konzentrationen, erfolgt die Ladungskompensation ebenfalls vollständig. Hier konkurrieren die Gegenionen  $\text{H}^+$  und  $\text{Ca}^{2+}$  um ihre Bindungsstellen. Mit steigender 10-C8-Konzentration nimmt jedoch auch die Anzahl der nicht komplexierten Carboxylatgruppen zu. Ab einer Konzentration von 1 g/l 10-C8 sind zwar alle divalenten Kationen an die Carboxylatgruppen gebunden, aber aufgrund der stöchiometrischen Mengenverhältnisse sind die Äquivalentkonzentrationen der  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen deutlich kleiner als die der möglichen negativen Bindungsstellen. Die in Abbildung 5.1-12 diskutierten hydrophoben Eigenschaften von 10-C8 unter Ca-Einfluß bei pH 8,5 werden somit bestätigt. Bei niedrigen Polymerkonzentrationen dominiert der Ca-Brücken-Effekt, der für die verstärkte Hydrophobie des Polyamphiphilen verantwortlich ist. Mit steigender HMPA-Konzentration wird der Ca-Effekt bei pH 8,5 vernachlässigbar, somit bestimmen die Carboxylgruppen alleine die Ladungseigenschaften und damit auch die Strukturen des Polymeren.

In diesem Kapitel wurde gezeigt, daß die Existenz hydrophober Mikrodomänen der HMPA allgemein von vielen Faktoren abhängig ist. Die Polymerkonzentration, der Grad der Modifizierung oder die Alkylseitenkettenlänge, sowie der pH-Wert, die Ionenstärke und die Art des eingesetzten Elektrolyten nehmen alle Einfluß auf die Assoziation der hydrophoben Seitenketten und somit auf die Konformation der amphiphilen Polymere.

### 5.1.1.5 Größe der Polymeraggregate

Die Konformation der amphiphilen Polymere in wäßrigen Lösungen wird maßgeblich durch die Assoziation der hydrophoben Seitenketten, aber auch durch die Ladungsdichte der kettenständigen ionischen Gruppen beeinflusst. Durch die Anwendung der Fluoreszenzspektroskopie mit der Sonde Pyren kann nur die Existenz von hydrophoben Bereichen detektiert werden. Mit Hilfe der Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS) lassen sich jedoch die mittleren intensitätsgerichteten Teilchendurchmesser  $d_z$  verschiedener HMPA oder der entstehenden Polymeraggregate bestimmen.

In Tabelle 5.1-7 sind die Teilchendurchmesser  $d_z$  verschiedener HMPA bei einer Konzentration von 10 g/l in Abhängigkeit von zwei pH-Werten aufgeführt.

*Tabelle 5.1-7: Teilchendurchmesser  $d_z$  verschiedener HMPA bei pH 5,5 und 8,5 (HMPA-Konzentration: 10 g/l, NaCl-Konzentration: 0,01 M)*

HMPA 10 g/l	$d_z$ / nm	
	pH 5,5	pH 8,5
0-0	nicht meßbar	
5-C8	nicht meßbar	
10-C8	170 ± 70	530 ± 2
20-C8	160 ± 5	990 ± 1
30-C8	990 ± 30	1420 ± 10
10-C16	640 ± 2	1740 ± 20
10-C2Ph	nicht meßbar	

Der Teilchendurchmesser der Polymere steigt signifikant mit zunehmendem Modifizierungsgrad, längerer Alkylseitenkette und größer werdenden pH-Werten. Der Polyindex weist bei allen HMPA auf eine breite Verteilung hin (0,5-1,0), die Polymere sind polydispers. Die Durchmesser von dem „Ausgangspolymer“ 0-0, 5-C8 und 10-C2Ph sind zu klein, um mit dem zur Verfügung stehenden Meßgerät bestimmt zu werden.

Der Partikeldurchmesser steigt mit zunehmender Hydrophobie der amphiphilen Polymere, denn die Ausbildung hydrophober Mikrodomänen und speziell die Polymeraggregatbildung wird durch intermolekulare Wechselwirkungen der Alkylseitenketten verstärkt. Mit steigendem pH kommt es zu einer Aufweitung der Knäuel-Dimensionen aufgrund der elektrostatischen Repulsion der Carboxylatgruppen. Ein „Auseinanderreißen“ der Polymeraggregate wird durch die hydrophoben Effekte der Alkylseitenketten jedoch verhindert.

Die Ausbildung von Polymeraggregaten wird deutlich durch den Modifizierungsgrad, die Alkylseitenkettenlänge sowie den pH-Wert bestimmt. Welchen Einfluß die Polymerkonzentration jedoch auf die Größe der Polymerassoziate hat, zeigt die Tabelle 5.1-8.

Tabelle 5.1-8: Teilchendurchmesser der HMPA bei 1 g/l und 10 g/l  
(NaCl-Konzentration 0,01 M, pH 5,5)

HMPA pH 5,5	$d_z$ / nm	
	1 g/l HMPA	10 g/l HMPA
10-C8	20	170 ± 70
20-C8	25 ± 0,1	160 ± 5
30-C8	30	990 ± 30
10-C16	630 ± 2	640 ± 2

10-C8, 20-C8 und 30-C8 besitzen bei einer Konzentration von 1 g/l sehr kleine mittlere intensitätsgerichtete Durchmesser, die jedoch mit steigender Polymerkonzentration signifikant zunehmen. Hingegen ist der Teilchendurchmesser von 10-C16 unabhängig von der Konzentration des Polyelektrolyten.

10-C16 bildet aufgrund der assoziierenden Eigenschaften seiner langen Alkylseitenketten komplexe Polymeraggregate, unabhängig von der Polymerkonzentration. Die C8-Polymere hingegen besitzen kürzere Alkylseitenketten und assoziieren somit erst bei hohen HMPA-Konzentrationen deutlich.

Das Maß der Ausbildung der Polymeraggregate ist nicht nur allein abhängig von der Hydrophobie des Polymeren, der Polymerkonzentration und dem pH-Wert, sondern auch von der Natur des zugesetzten Elektrolyten. Welchen Einfluß die spezifischen Eigenschaften von divalenten Kationen ( $\text{Ca}^{2+}$ ) gegenüber monovalenten Kationen ( $\text{Na}^+$ ) auf die Konformation der amphiphilen Polymere in Lösung nehmen, wird anhand der Tabelle (Tabelle 5.1-9) diskutiert. Bei Zusatz von divalenten Kationen steigt der mittlere intensitätsgerichtete Teilchendurchmesser von 10-C8 signifikant.

Wird  $\text{Ca}^{2+}$  als Elektrolyt zugesetzt, entstehen Komplexbindungen zwischen dem divalenten Kation und zwei Carboxylat-Liganden. Intermolekulare  $\text{RCOO}^- \text{-Ca}^{2+} \text{-OOCR}$ -Brücken sind verantwortlich für die steigenden Durchmesser des Polymeren, wobei intramolekulare  $\text{Ca}^{2+}$ -Brücken grundsätzlich nicht auszuschließen sind.

Tabelle 5.1-9: Teilchendurchmesser von 10-C8 in Gegenwart von NaCl und CaCl<sub>2</sub>  
(HMPA-Konzentration: 1 g/l, NaCl- und CaCl<sub>2</sub>-Ionenstärke: I = 0,01 M)

HMPA 1 g/l		d <sub>Z</sub> / nm	
		0,01 M NaCl	3,3 mM CaCl <sub>2</sub>
10-C8	pH 5,5	20	100 ± 0,1
10-C8	pH 8,5	20	130 ± 5

Die Ergebnisse der Lichtstreuexperimente zeigen, daß die Existenz von Polymeraggregaten in wäßrigen Lösungen vom Modifizierungsgrad, der Alkylseitenkettenlänge, der Polymerkonzentration sowie vom pH-Wert und der Art des Elektrolyten abhängig ist. Sie bestätigen somit die mit Hilfe der Fluoreszenz-Sonden-Technik unter verschiedenen Einflüssen betrachtete Assoziation hydrophober Seitengruppen (vgl. Kap. 5.1.1.4).

### 5.1.2 Huminsäure: Ladungsdichte und Aggregatgröße

Die Konformation der Huminsäure in wäßrigen Lösungen wird ähnlich der amphiphilen Polymere durch intra- und intermolekulare Wechselwirkungen hydrophober Gruppen, aber auch durch den Ladungszustand verschiedener ionisierbarer funktioneller Gruppen beeinflusst. Mit Hilfe der potentiometrischen Säure-Base-Titration ist die Ladungsdichte der Huminsäure bestimmbar. Die Abbildung 5.1-14 zeigt die Abhängigkeit der Ladungsdichte der Aldrich-Huminsäure in seiner Natriumform (Na-Humat) vom pH-Wert.

Die Ladungsdichte der Huminsäure steigt mit zunehmendem pH und beschreibt einen sigmoidalen Kurvenverlauf.

Viele Veröffentlichungen behandeln die Säure-Base-Gleichgewichte von Huminsäure-Lösungen [233-237], aber bis jetzt existiert noch keine einheitliche Interpretation der erhaltenen Ergebnisse [238]. Denn Huminsäure ist eine sehr komplexe, heterogene Polysäure mit zahlreichen ionisierbaren funktionellen Gruppen, wie Carboxyl-, Phenol-, Thiol-, Alkohol- und Aminogruppen. Gruppen der selben chemischen Natur (z.B. Carboxylgruppen) können unterschiedliche Aciditäten besitzen, da sie sich an unterschiedlichen Positionen und somit in einer differenten Umgebung im Molekül befinden. Da die Huminsäure verschiedene ionisierbare Gruppen mit unterschiedlichen pH-Abhängigkeiten besitzt, können inter- und intramolekulare Wechselwirkungen (z.B. H-Brücken) entstehen, die die Dissoziation stark beeinflussen. Da Huminsäure polydispers ist, wird die Diskussion der Ergebnisse zusätzlich erschwert. Aufgrund der Heterogenität und Komplexität der Huminsäure wird hier auf eine detaillierte Interpretation der Ergebnisse der Säure-Base-Titration verzichtet.

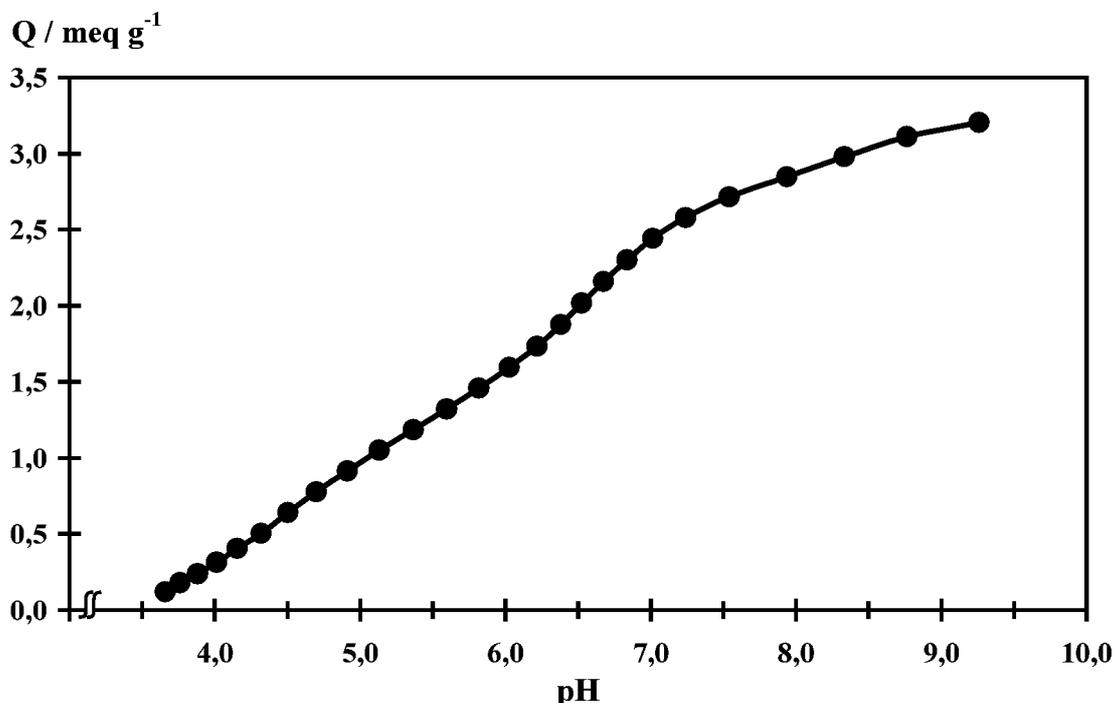


Abb. 5.1-14: Ladungsdichte von Na-Humat als Funktion des pH-Wertes (Aldrich-HS-Konzentration: 400 mg/l, NaCl-Konzentration: 0,01 M)

Die Bestimmung der Gesamtacidität der Huminsäure ist mit Hilfe der potentiometrischen Säure-Base- und der Polyelektrolyttitration möglich. In der folgenden Tabelle sind die Ladungsdichten der vollständig ionisierten Huminsäure bei pH 9-10 nach beiden Methoden einander gegenübergestellt.

Tabelle 5.1-10: Methodenvergleich – Gesamtacidität der Huminsäure

	Säure-Base-Titration / meq g <sup>-1</sup>	Polyelektrolyttitration / meq g <sup>-1</sup>
<b>Aldrich-HS</b>	3,2	2,3

Mit Hilfe der Polyelektrolyttitration ergibt sich ein kleinerer Wert der Ladungsdichte als bei Anwendung der Säure-Base-Titration.

Die Polyelektrolyttitration stellt zwar eine einfache und schnelle Alternative zur Bestimmung der Gesamtacidität dar, sie wird jedoch ungenau bei leicht assoziierenden Polymeren (vgl. 10-C16 Kap. 5.1.1.3). Die Polyelektrolyttitration und die Säure-Base-Titration liefern indirekt den Beweis für eine Aggregation der Huminsäure in der Volumenphase.

Die Konformation der Huminsäure wird nicht nur durch den Ladungszustand verschiedener ionisierbarer funktioneller Gruppen beeinflusst, sondern auch durch intra- und intermolekulare Wechselwirkungen hydrophober Gruppen. Eine Bestimmung der hydrophoben Eigenschaften der Makromoleküle ist mit Hilfe der Fluoreszenz-Sonden-Technik nicht möglich, da Huminsäure die Emissionsbanden des Pyrens löscht und somit die Spektren nicht auswertbar sind. Mit Hilfe der PCS sind jedoch die mittleren intensitätsgerichteten Durchmesser der Aggregate des natürlichen amphiphilen Makromoleküls, zurückzuführen auf spontane Assoziation der Huminsäure über intra- oder intermolekulare Wechselwirkungen [113], bestimmbar.

Bei einer Konzentration von 1 g/l ist der Teilchendurchmesser der Huminsäure pH-unabhängig.

*Tabelle 5.1-11: Teilchendurchmesser der Huminsäure in Abhängigkeit vom pH-Wert (Aldrich-HS-Konzentration: 1 g/l, NaCl-Konzentration: 0,01 M)*

1 g/l Aldrich-HS	$d_z / \text{nm}$
pH 5,5	$180 \pm 1$
pH 8,5	$200 \pm 4$

Eine geringe Aufweitung der Knäuel-Dimension des Polymeraggregats, bedingt durch elektrostatische Repulsion der geladenen funktionellen Gruppen, wird bei dieser Konzentration beobachtet. Eine niedrige Gesamtacidität führt zu einer geringen pH-Abhängigkeit der Partikeldurchmesser der Huminsäure.

Die hier durchgeführten Untersuchungen zeigen, daß die amphiphile Huminsäure eine geringe Ladungsdichte im Vergleich zu synthetischen HMPA besitzt.

### 5.1.3 Aluminiumoxid C: Säure-Base-Eigenschaften

Eine Adsorption wird nicht nur durch die Ladungseigenschaften der Polyelektrolyte, sondern auch durch die Oberflächenladung des Adsorbens beeinflusst. An der amphoteren Aluminiumoxidoberfläche herrscht ein Gleichgewicht von protonierten, deprotonierten und ungeladenen Hydroxylgruppen. Der Ladungsnulldpunkt (p.z.c.) (vgl. Kap. 3.3.1) und die pH- und elektrolytabhängige Ladungsdichte sind durch Anwendung der Säure-Base-Titration bei unterschiedlichen Ionenstärken bestimmbar. In Abbildung 5.1-15 wird die Ladungsdichte der Aluminiumoxidoberfläche als Funktion des pH-Wertes dargestellt.

Bei steigendem pH nimmt die positive Ladungsdichte der Aluminiumoxidoberfläche bei allen Ionenstärken signifikant ab. Der Ladungsnulldpunkt (p.z.c.) liegt für Aluminiumoxid bei einem pH-Wert von 8,4, denn bei pH-Werten größer als 8,4, kommt es zu einer Umladung der Ad-

sorbensoberfläche, sie wird negativ. Im pH-Bereich  $< \text{p.z.c.}$  wird die positive Ladungsdichte mit steigender NaCl-Konzentration größer, während für pH-Werte  $> \text{p.z.c.}$  die Ladungsdichte mit steigender NaCl-Konzentration negativer wird.

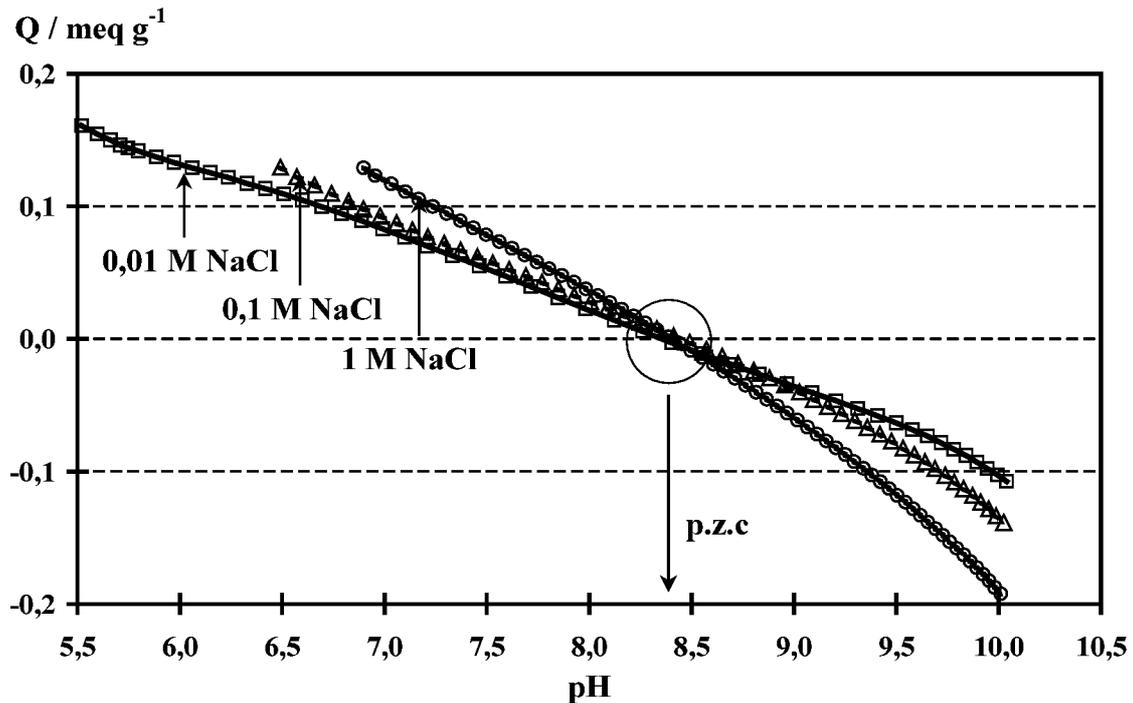


Abb. 5.1-15: pH-Abhängigkeit der Ladungsdichte von Aluminiumoxid für verschiedene NaCl-Konzentrationen

Der ermittelte p.z.c. für die Aluminiumoxidoberfläche zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem in der Literatur angegebenen Wert von 8,3 [145]. Für pH-Werte kleiner als 8,4 ergibt sich eine positive Oberflächenladung des Aluminiumoxids, d.h. die Aluminolgruppen sind überwiegend protoniert. Für pH-Werte größer als 8,4 liegen die funktionellen Gruppen vorwiegend deprotoniert und damit hauptsächlich negativ geladen vor. Die Ladungsdichte zeigt bei pH-Werten kleiner oder größer als p.z.c. eine Abhängigkeit von der Ionenstärke. Mit größer werdender Elektrolytkonzentration nimmt die Abschirmung der Oberflächenladung zu. Dadurch wird eine stärkere Adsorption von  $\text{H}^+$ - oder  $\text{OH}^-$ -Ionen an der Oberfläche möglich.

Die folgenden Adsorptionsversuche werden bei einem pH-Wert von 5,5 oder auch 8,5 durchgeführt. Bei einem pH von 5,5 beträgt die positive Oberflächenladungsdichte von Aluminiumoxid  $0,16 \text{ meqg}^{-1}$ , wohingegen bei pH 8,5 der Ladungsnullpunkt vorliegt und deshalb gleich viele positive wie negative Gruppen auf der Oberfläche zu finden sind. Die hier bestimmten Protonenladungsdichten ermöglichen somit eine detaillierte Diskussion der Polyelektrolytadsorption an dem Adsorbens Aluminiumoxid.

## 5.2 Bindung von unpolaren organischen Schadstoffen an gelöste amphiphile Makromoleküle

Pyren ist ein typischer Vertreter eines hydrophoben organischen Schadstoffes, der eine hohe Affinität für gelöste organische Stoffe (DOM = *dissolved organic matter*) in Gewässern, Grundwasser oder Bodenlösungen besitzt [239]. Eine detaillierte Untersuchung der Bindungskapazität von Pyren in die hydrophoben Bereiche organischer, amphiphiler Makromoleküle ist von großem Interesse, da somit Aussagen über den Transport, die Bioverfügbarkeit und die Toxizität des Schadstoffes möglich sind.

Wilhelm und Zana veröffentlichten zwei unterschiedliche Methoden zur Bestimmung der Verteilungskoeffizienten zwischen Pyren und synthetischen amphiphilen Makromolekülen (vgl. Kap. 3.2). In der vorliegenden Arbeit wird eine modifizierte Auswertungsmethode zur Beschreibung der Bindungsaffinität von Pyren in die hydrophoben Bereiche der Polymere entwickelt. Die Methode von Wilhelm, die gebundenen Pyrenmengen mit Hilfe der Rotverschiebung der (0-0)-Bande des Fluoreszenz-Anregungsspektrums des Schadstoffes zu berechnen, wird aufgegriffen. Wilhelm geht in seiner weiterführenden Interpretation von einer simplen Gleichgewichtsverteilung des Pyrens zwischen mizellarer Phase und Wasser aus, die zu einer einzigen Verteilungskonstante führt. Hier wird jedoch angenommen, daß es sich bei der Sorption von Pyren in die Amphiphile um eine Aggregation von Pyren und den Alkylseitenketten handelt. Somit ist eine Bestimmung mehrerer Stabilitäts- oder Aggregationskonstanten  $\beta$  möglich. Es gelten die folgenden Aggregatbildungsgleichungen und Gleichgewichtsbeziehungen:



$$K_1 = \frac{[\text{Py}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})]}{[\text{Py}]_{\text{frei}} \cdot [\text{C}_n\text{H}_{2n+1}]} = \beta_1 \quad (5.2)$$

und



$$\beta_2 = K_1 \cdot K_2 \quad (5.4)$$

etc.

$$\beta_i = K_1 \cdot K_2 \dots \cdot K_i \quad (5.5)$$

mit

- $[\text{Py}]_{\text{frei}}$ : freie Konzentration an Pyren
- $[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}]$ : Konzentration der Alkylseitenketten
- $[\text{Py}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})]$ : Konzentration der Aggregate von Pyren mit einer Alkylseitenkette
- $\beta_1 \dots \beta_i$ : Stabilitäts- oder Aggregationskonstanten
- $K_1 \dots K_i$ : Gleichgewichtsbindungskonstanten

Unter der Bedingung  $[C_n H_{2n+1}] \gg [Py]$  gilt:

$$[Py]_{\text{total}} = [Py]_{\text{frei}} + \beta_1 [Py]_{\text{frei}} [C_n H_{2n+1}] + \beta_2 [Py]_{\text{frei}} [C_n H_{2n+1}]^2 + \dots + \beta_i [Py]_{\text{frei}} [C_n H_{2n+1}]^i \quad (5.6)$$

$$\Leftrightarrow F_L = \frac{[Py]_{\text{total}}}{[Py]_{\text{frei}}} = 1 + \beta_1 [C_n H_{2n+1}] + \beta_2 [C_n H_{2n+1}]^2 + \dots + \beta_i [C_n H_{2n+1}]^i \quad (5.7)$$

$$\text{mit } [Py]_{\text{frei}} = [Py]_{\text{total}} - [Py]_{\text{gebunden}}, \quad (5.8)$$

$$[Py]_{\text{gebunden}} = [Py]_{\text{total}} \cdot \frac{R - R_{\min}}{R_{\min} - R_{\max}} \quad (5.9)$$

$$\text{und } R = \frac{I_{336,5}}{I_{333,5}} \quad (5.10)$$

Die Berechnung von R erfolgt mit Hilfe der Rotverschiebung der (0-0)-Bande des Fluoreszenz-Anregungsspektrums (siehe Abb. 3.2-1 und 3.2-2)

$$\text{sowie } [C_n H_{2n+1}] = [HMPA] \cdot \left( \frac{x_{\text{Alkylseitenkette}}}{M_{\text{Monomer}}} \right) \quad (5.11)$$

[HMPA]: Konzentration der Polymere

$x_{\text{Alkylseitenkette}}$ : Molmassenanteil der Alkylseitenketten

$M_{\text{Monomer}}$ : Molmasse der HMPA-Monomere

Zur Speziierung von Pyren werden nun Konzentrationsreihen der amphiphilen Polymere mit einer konstanten Pyren-Konzentration ( $[Py]_{\text{total}} = 0,3 \mu\text{M}$ ) versetzt und mit Hilfe der Rotverschiebung der (0-0)-Bande des Fluoreszenz-Anregungsspektrums Werte für  $F_L$  ermittelt. Die Bestimmung der Stabilitätskonstanten  $\beta$  erfolgt anschließend graphisch über die Linearisierungsmethode nach Leden [240]. Es gilt Gleichung 5.7:

$$F_L = 1 + \beta_1 [C_n H_{2n+1}] + \beta_2 [C_n H_{2n+1}]^2 + \dots + \beta_i [C_n H_{2n+1}]^i \quad (5.7)$$

$$\Leftrightarrow F'_L = \frac{F_L - 1}{[C_n H_{2n+1}]} = \beta_1 + \beta_2 [C_n H_{2n+1}] + \beta_3 [C_n H_{2n+1}]^2 + \dots + \beta_i [C_n H_{2n+1}]^{i-1} \quad (5.12)$$

Durch Auftragung von  $(F_L - 1)/[C_n H_{2n+1}]$  gegen die Konzentration der Alkylseitenketten ergibt sich bei sehr kleinen Konzentrationen von  $C_n H_{2n+1}$  ( $[C_n H_{2n+1}] \rightarrow 0$ ) eine Gerade mit der Steigung  $\beta_2$  und dem Achsenabschnitt  $\beta_1$  (Korrelationskoeffizient:  $r(F'_L)$ ). Wird zunächst  $\beta_1$  von  $F'_L$  subtrahiert und dann durch die Konzentration der Alkylseitenketten dividiert, ergibt sich bei sehr kleinen Konzentrationen von  $C_n H_{2n+1}$  erneut eine Gerade, deren Steigung die Stabilitätskonstante  $\beta_3$  ist und deren Achsenabschnitt den vorigen  $\beta_2$ -Wert bestätigt (siehe Glg. 5.13).

$$F''_L = \frac{F'_L - \beta_1}{[C_n H_{2n+1}]} = \beta_2 + \beta_3 [C_n H_{2n+1}] + \dots + \beta_i [C_n H_{2n+1}]^{i-2} \quad (5.13)$$

Dieses Verfahren läßt sich theoretisch zur Bestimmung unendlich vieler Stabilitätskonstanten durchführen. Praktisch ergibt sich jedoch nach wenigen Prozeduren eine „Endfunktion“, die von der Alkylseitenkettenkonzentration unabhängig wird (*Mittelwert*). Alle höheren Aggregationskonstanten nehmen somit den Wert Null an.

Leider ist es bei der hier angewandten Methode nicht möglich, zwischen  $\text{Py}(\text{L}_n)$ -Aggregaten (intramolekulare Alkylseitenkettenanordnung) und „klassischen“  $\text{PyL}_n$ -Aggregaten (intermolekulare Alkylseitenkettenanordnung) zu unterscheiden (mit  $\text{L} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ) [241, 242].

Die Stabilitätskonstanten  $\beta_1$  der Aggregate von Pyren und HMPA werden mit Hilfe dieser Auswertung bei zwei verschiedenen pH-Werten bestimmt.

*Tabelle 5.2-1: Logarithmus der Stabilitätskonstanten  $\beta_1$  für Pyren-HMPA-Aggregate bei pH 5,5 und 8,5 (NaCl-Konzentration: 0,01 M)*

HMPA	$\log \beta_1$	
	pH 5,5	pH 8,5
<b>5-C8</b>	$1,32 \pm 0,05$ ( $r (F'_L): 0,58$ )	$0,94 \pm 0,08$ ( <i>Mittelwert</i> )
<b>10-C8</b>	$1,97 \pm 0,04$ ( $r (F'_L): 0,97$ )	$1,07 \pm 0,04$ ( <i>Mittelwert</i> )
<b>20-C8</b>	$3,89 \pm 0,01$ ( $r (F'_L): 0,89$ )	$2,65 \pm 0,02$ ( <i>Mittelwert</i> )
<b>30-C8</b>	$4,01 \pm 0,02$ ( $r (F'_L): 0,98$ )	$3,53 \pm 0,03$ ( <i>Mittelwert</i> )
<b>10-C16</b>	$4,09 \pm 0,04$ ( $r (F'_L): 0,96$ )	$3,77 \pm 0,04$ ( <i>Mittelwert</i> )

Die Aggregationskonstante  $\log \beta_1$  steigt signifikant bei beiden pH-Werten und zunehmendem Modifizierungsgrad oder längerer Alkylseitenkette an.

$\log \beta_1$  steigt bei längerer Alkylseitenkette der HMPA aufgrund zunehmender van der Waals Attraktionskräfte zwischen den hydrophoben Polymerketten und dem unpolaren Pyren. Der Schadstoff wird somit stabiler gebunden. Ein Anstieg der Stabilitätskonstante  $\log \beta_1$  mit zunehmendem Modifizierungsgrad oder bei niedrigerem pH ist jedoch erstaunlich, da zum einen die Aggregation von Pyren unabhängig von der Konzentration der Alkylseitenketten sein müßte, denn bei der Auswertung wird gegen  $[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}]$  normiert, und zum anderen ist die Gleichgewichtsbeziehung pH-unabhängig (vgl. Glg. 5.1). Es ist anzunehmen, daß die Bin-

dung von Pyren zusätzlich durch einen kooperativen Effekt und zwar durch die Hydrophobie der Mikroumgebung beeinflusst wird. Mit zunehmenden Modifizierungsgraden und niedrigeren pH-Werten führt der „polyhydrophobe Effekt“ somit aufgrund verstärkter Bildung hydrophober Cluster der HMPA in der Volumenphase zu stabileren Pyren-Alkylseitenketten-Aggregaten. Die Stabilitätskonstante  $\beta_1$  ist somit direkt von der Existenz oder der Ausbildung hydrophober Mikrodomänen der HMPA abhängig.

Die Bestimmung höherer Stabilitätskonstanten der Pyren-HMPA-Aggregate ist bei pH 5,5 möglich, denn hier ist die „Endfunktion“ erst mit der Umformung nach  $F_L'$  erreicht. Es werden Aggregationskonstanten  $\log \beta_2$  ermittelt, die die Stabilität der Aggregate von Pyren und zwei Alkylseitenketten beschreiben.

Tabelle 5.2-2: Logarithmus der Stabilitätskonstanten  $\beta_1$  und  $\beta_2$  für Pyren-HMPA-Aggregate (NaCl-Konzentration: 0,01 M, pH 5,5)

HMPA pH 5,5	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$
<b>5-C8</b>	$1,32 \pm 0,05$ ( $r (F_L')$ : 0,58)	$3,59 \pm 0,16$ (Mittelwert)
<b>10-C8</b>	$1,97 \pm 0,04$ ( $r (F_L')$ : 0,97)	$4,83 \pm 0,05$ (Mittelwert)
<b>20-C8</b>	$3,89 \pm 0,01$ ( $r (F_L')$ : 0,89)	$6,90 \pm 0,17$ (Mittelwert)
<b>30-C8</b>	$4,01 \pm 0,02$ ( $r (F_L')$ : 0,98)	$7,98 \pm 0,08$ (Mittelwert)
<b>10-C16</b>	$4,09 \pm 0,04$ ( $r (F_L')$ : 0,96)	$8,39 \pm 0,05$ (Mittelwert)

Die Stabilitätskonstanten  $\log \beta_1$  und  $\log \beta_2$  steigen beide mit zunehmendem Modifizierungsgrad oder längerer Alkylseitenkette.  $\log \beta_2$  ist bei allen HMPA um den Faktor  $\sim 2$  größer als die  $\log \beta_1$ -Werte.

Die Aggregatstabilität von Pyren mit den Alkylseitenketten der HMPA nimmt erwartungsgemäß mit steigender Alkylseitenkettenzahl zu. Es ist anzunehmen, daß die Existenz der Aggregate von Pyren und drei oder mehr Alkylseitenketten sehr unwahrscheinlich ist, da die Stabilitätskonstanten ab  $\beta_3$  den Wert Null annehmen.

Bei pH 8,5 ist die „Endfunktion“ schon mit der Umformung nach  $F'_L$  erreicht. Es ist wahrscheinlich, daß hier Aggregate von Pyren und zwei oder mehr Alkylseitenketten der HMPA nicht existieren. Denn aufgrund der elektrostatischen Repulsion der Carboxylatgruppen, kommt es zu einer Knäuelaufweitung der Polymercluster und damit zu größeren Abständen zwischen den einzelnen hydrophoben Seitengruppen. Eine Bildung von Pyren-Aggregaten mit mehreren Alkylseitenketten wird somit unwahrscheinlich.

Die Aggregationskonstanten von Pyren und dem „Ausgangspolymer“ 0-0 sowie 10-C2Ph sind nicht bestimmbar, da aufgrund fehlender hydrophober Mikrodomänen der Polymere in der Volumenphase Pyren nicht gebunden wird (vgl. Kap. 5.1.1.4).

Die ermittelten Stabilitätskonstanten  $\beta_1$  der Aggregation zwischen Pyren und den Alkylseitenketten werden mit Hilfe der folgenden Beziehungen in Gleichgewichtsbindungskonstanten, bezogen auf den totalen Kohlenstoffgehalt der Polymere, umgerechnet. Es ergibt sich der sogenannte  $K_{OC}$ -Wert.

Die Assoziation von Pyren und den HMPA kann allgemein durch die folgende Gleichgewichtsreaktion beschrieben werden:



$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{Py} - \text{HMPA}]}{[\text{Py}]_{\text{frei}} \cdot [\text{HMPA}]} \quad (5.15)$$

mit  $[\text{Py} - \text{HMPA}] = [\text{Py}(\text{C}_n \text{H}_{2n+1})]$

und Gleichung 5.11

gilt dann:

$$\begin{aligned} K_{OC} &= \frac{K_{\text{eq}}}{f_{OC}} = \frac{[\text{Py} - \text{HMPA}]}{[\text{Py}]_{\text{frei}} \cdot [\text{HMPA}]} \cdot \frac{1}{f_{OC}} = \frac{[\text{Py}(\text{C}_n \text{H}_{2n+1})]}{[\text{Py}]_{\text{frei}} \cdot [\text{C}_n \text{H}_{2n+1}]} \cdot \frac{x_{\text{Alkylseitenkette}}}{M_{\text{Monomer}}} \cdot \frac{1}{f_{OC}} \\ &= \frac{\beta_1}{f_{OC}} \cdot \frac{x_{\text{Alkylseitenkette}}}{M_{\text{Monomer}}} \end{aligned} \quad (5.16)$$

mit  $K_{OC}$ : Gleichgewichtsbindungskonstante, bezogen auf den totalen Kohlenstoffgehalt

$K_{\text{eq}}$ : Gleichgewichtsbindungskonstante

$f_{OC}$ : Stoffmengenanteil des organischen Kohlenstoffs der HMPA

$[\text{Py} - \text{HMPA}]$ : Konzentration des in den HMPA gebundenen Pyrens

$[\text{C}_n \text{H}_{2n+1}]$ : Konzentration der Alkylseitenketten (Def. siehe Glg. 5.11)

$x_{\text{Alkylseitenkette}}$ : Molmassenanteil der Alkylseitenketten

$M_{\text{Monomer}}$ : Molmasse der HMPA-Monomere

$K_{OC}$ -Werte der Sorption von Pyren in native amphiphile Makromoleküle (Humin- und Fulvosäuren) lassen sich mit Hilfe der hier entwickelten Auswertungsmethode nicht bestimmen, denn bei Anwesenheit von Huminstoffen kommt es zu einer statischen (nichtfluoreszierender Grundzustandskomplex) Fluoreszenzlöschung. Eine quantitative Auswertung der (0-0)-Intensitäten des Anregungsspektrums von Pyren ist somit nicht möglich. Da jedoch die Fluoreszenzlöschung mit steigender Huminstoffkonzentration proportional zunimmt, kann mit Hilfe der Stern-Volmer-Auftragung eine  $K_{OC}$ -Wert-Bestimmung der Bindung von Pyren in die hydrophoben Bereiche der Huminstoffe erfolgen [243]. Auf diese Art sind die in Abbildung 5.2-1 (S. 92) zitierten Literaturwerte bestimmt worden.

Die berechneten Gleichgewichtsbindungskonstanten  $K_{OC}$  von Pyren in HMPA-Lösungen zeigt Tabelle 5.2-3. In der folgenden Abbildung (Abb. 5.2-1) sind die ermittelten  $K_{OC}$ -Werte graphisch in Abhängigkeit vom Modifizierungsgrad der HMPA dargestellt. Die in der Literatur ermittelten  $K_{OC}$ -Werte der Pyren-Huminstoff-Bindung [211, 243-251] sind zum Vergleich auf der Sekundärachse aufgetragen.

Tabelle 5.2-3: Bindungskonstanten  $K_{OC}$  von Pyren in HMPA-Lösungen bei pH 5,5 und 8,5 (NaCl-Konzentration: 0,01 M)

HMPA	$K_{OC} / 10^3 \text{ ml/gC}$	
	pH 5,5	pH 8,5
<b>5-C8</b>	0,03 ± 0,00	0,02 ± 0,00
<b>10-C8</b>	0,30 ± 0,03	0,04 ± 0,00
<b>20-C8</b>	32,44 ± 0,92	1,87 ± 0,66
<b>30-C8</b>	50,79 ± 2,37	16,94 ± 1,36
<b>10-C16</b>	54,39 ± 5,03	26,40 ± 2,42

Die  $K_{OC}$ -Werte der HMPA steigen signifikant mit zunehmendem Modifizierungsgrad oder längerer Alkylseitenkette. Sie liegen stets höher als bei alkalischen pH-Werten. Die Bindungskonstanten von 10-C16, 20-C8 und 30-C8 sind vergleichbar mit den dargestellten Werten aus der Literatur für die Sorption von Pyren an Huminstoffe (HS: Huminsäure, FS: Fulvosäure).

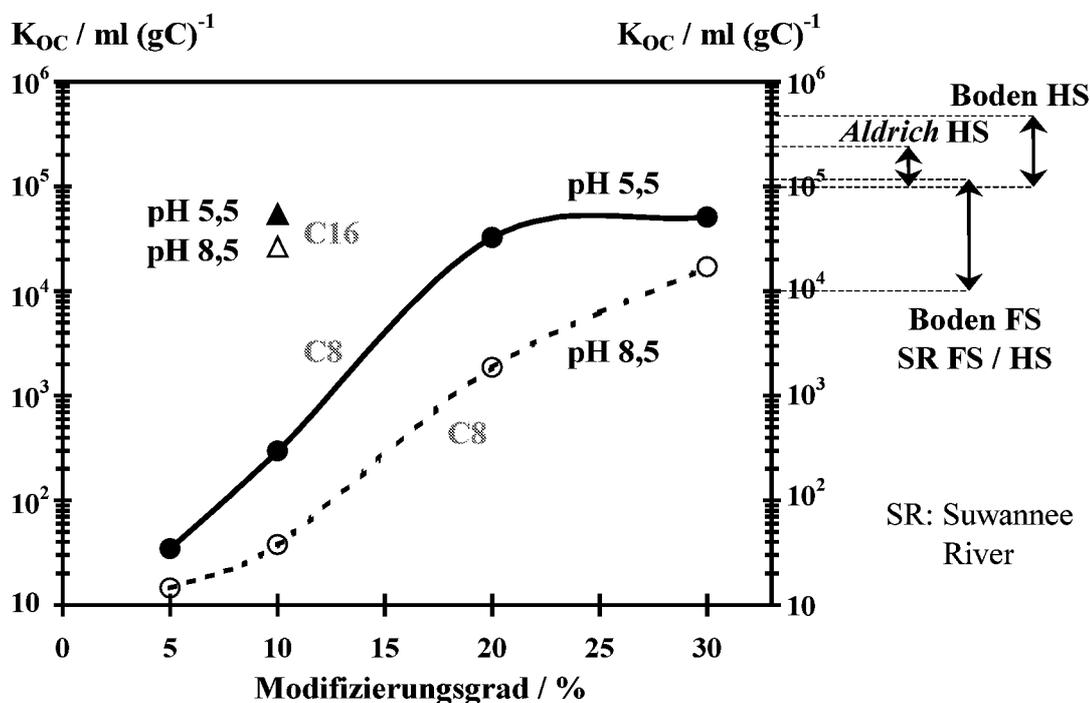


Abb. 5.2-1: Bindungskonstanten  $K_{OC}$  von Pyren in HMPA- und Huminstoff (HS / FS)-Lösungen [211, 243-251] bei pH 5,5 und 8,5 (NaCl-Konzentration: 0,01 M)

Die berechneten Bindungskonstanten  $K_{OC}$  sind direkt abhängig von den Stabilitätskonstanten  $\beta_1$  (siehe Glg. 5.16). Somit ist zu erwarten, daß die Ausbildungen hydrophober Mikrodomänen der HMPA, induziert durch niedrige pH-Werte, steigende Modifizierungsgrade oder längere Alkylseitenketten, die Bindungsbildung zwischen Pyren und den hydrophoben Bereichen der Amphiphile verstärkt. 10-C16, 20-C8 und 30-C8 erhöhen somit deutlich die Löslichkeit von Pyren in wäßrigen Medien. Ihre  $K_{OC}$ -Werte sind mit denen der Huminstoffe vergleichbar. Die Ergebnisse in Gegenwart der gelösten synthetischen Polymere 10-C16, 20-C8 und 30-C8 bestätigen, daß die Bindungsaffinität von Pyren in wäßrigen Huminsäurelösungen durch ihre aliphatischen Strukturen [252] signifikant beeinflusst wird. Die HMPA sind folglich als Modellsustanzen nativer amphiphiler Makromoleküle geeignet.

Die Bindungsaffinität von Pyren in hydrophobe Bereiche der HMPA ist abhängig von der Hydrophobie der Polymere in der Volumenphase und wird somit nicht nur von dem Grad der Modifizierung oder der Alkylseitenkettenlänge und dem pH-Wert, sondern auch von der Art des zugesetzten Elektrolyten beeinflusst. Welche Rolle die spezifischen Eigenschaften von divalenten Kationen ( $Ca^{2+}$ ) gegenüber monovalenten Kationen ( $Na^+$ ) auf die Aggregation von Pyren und HMPA haben, wird anhand der Tabelle 5.2-4 diskutiert.

Bei gleicher Ionenstärke von  $Na^+$ - und  $Ca^{2+}$ -Chlorid-Ionen ( $I = 0,01$  M) nehmen die Stabilitätskonstanten  $\log \beta_1$  von Pyren in 10-C8 und 10-C16 größere Werte in Gegenwart des divalenten Kations an.

Tabelle 5.2-4: Stabilitätskonstanten  $\log \beta_1$  von Pyren-10-C8- und 10-C16-Aggregaten bei Anwesenheit von NaCl und CaCl<sub>2</sub> bei pH 5,5 und 8,5 (Pyren-Konzentration: 0,3  $\mu$ M, NaCl- und CaCl<sub>2</sub>-Ionenstärken:  $I = 0,01$  M)

HMPA	log $\beta_1$ pH 5,5		log $\beta_1$ pH 8,5	
	0,01 M NaCl	3,3 mM CaCl <sub>2</sub>	0,01 M NaCl	3,3 mM CaCl <sub>2</sub>
<b>10-C8</b> (c ≤ 1 g/l)	1,97 ± 0,04 ( $r (F'_L)$ : 0,97)	3,43 ± 0,27 ( $r (F'_L)$ : 0,66)	0,94 ± 0,08 (Mittelwert)	3,59 ± 0,01 ( $r (F'_L)$ : 0,96)
<b>10-C16</b>	4,09 ± 0,04 ( $r (F'_L)$ : 0,96)	4,24 ± 0,04 ( $r (F'_L)$ : 0,98)	3,77 ± 0,04 (Mittelwert)	4,26 ± 0,02 ( $r (F'_L)$ : 0,98)

Wird Ca<sup>2+</sup> als Elektrolyt im Überschuß im Vergleich zu den Carboxylatgruppen zugesetzt, steigt die Hydrophobie der 10-C8-Polymere in der Volumenphase (Messung mit Hilfe der Fluoreszenz-Sonden-Technik, siehe Kap. 5.1.1.4) durch die Ausbildung intra- oder intermolekularer RCOO<sup>-</sup>-Ca<sup>2+</sup>-OOCR-Brücken und somit auch die Bindungsaffinität von Pyren. Der Einfluß divalenter Kationen auf die Sorption von Pyren in die hydrophoben Bereiche von 10-C16 ist aufgrund der langen Alkylseitenketten sehr gering.

Eine Umrechnung der Aggregationskonstanten  $\beta_1$  von Pyren in HMPA-Lösungen in Gleichgewichtsbindungskonstanten, bezogen auf den totalen organischen Kohlenstoffgehalt, ergibt die in Tabelle 5.2-5 aufgeführten Werte.

Tabelle 5.2-5: Bindungskonstanten  $K_{OC}$  von Pyren in 10-C8 und 10-C16 bei Anwesenheit von NaCl und CaCl<sub>2</sub> bei pH 5,5 und 8,5 (Pyren-Konzentration: 0,3  $\mu$ M, NaCl- und CaCl<sub>2</sub>-Ionenstärke :  $I = 0,01$  M)

HMPA	$K_{OC} / 10^3 \text{ ml/gC}$ pH 5,5		$K_{OC} / 10^3 \text{ ml/gC}$ pH 8,5	
	0,01 M NaCl	3,3 mM CaCl <sub>2</sub>	0,01 M NaCl	3,3 mM CaCl <sub>2</sub>
<b>10-C8</b> (c ≤ 1 g/l)	0,30 ± 0,03	9,17 ± 5,14	0,04 ± 0,00	13,26 ± 0,16
<b>10-C16</b>	54,39 ± 5,03	76,74 ± 7,32	26,40 ± 2,42	81,27 ± 3,02

Die Gleichgewichtskonstante  $K_{OC}$  steigt signifikant mit zunehmender Kettenlänge und durch Zusatz multivalenter Kationen. Bei HMPA mit kurzer Seitenkette ist der Ca-Einfluß jedoch nur bei niedrigen Polymerkonzentrationen zu erkennen. Der  $K_{OC}$ -Wert steht in einem direkten Zusammenhang mit  $\beta_1$  und ist somit abhängig von der Ausbildung hydrophober Bereiche der Polymere, in die Pyren binden kann.

Die Wechselwirkungen von hydrophoben organischen Komponenten in wäßrigen Lösungen mit Huminstoffen unter dem Einfluß des pH-Wertes und der Art des Elektrolyten sind schon ausgiebig untersucht worden [40, 244, 253]. Trotzdem sind die Mechanismen noch wenig verstanden und kontrovers diskutiert [45]. Einige Untersuchungen ergeben, ähnlich den synthetischen HMPA, eine Erhöhung der  $K_{OC}$  bei niedrigen pH-Werten und bei Zusatz polyvalenter Kationen. Eine Erklärung hierfür ist die Verteilung von Pyren in die verstärkt ausgebildeten hydrophoben Mikroumgebungen der „pseudomizellaren“ Struktur der Huminstoffe [114]. Die hier postulierten Eigenschaften der natürlichen amphiphilen Makromoleküle sind mit denen der hydrophob modifizierten Polyacrylsäure vergleichbar.

Als Ergebnis dieses Kapitels läßt sich zusammenfassen, daß amphiphile Makromoleküle durch die Ausbildung hydrophober Mikrodomänen die Löslichkeit von Pyren in wäßrigen Medien deutlich erhöhen. Die Mobilisierung und somit der Transport der hydrophoben organischen Schadstoffe in Gewässern, Grundwasser oder Bodenlösungen wird zusätzlich durch niedrige pH-Werte und divalente Kationen verstärkt. Da die Bindungsaffinität von Pyren in komplexe natürliche organische Substanzen durch ihre aliphatischen Gruppen signifikant beeinflusst wird [252], sind die synthetischen Polymere 10-C16, 20-C8 und 30-C8 als Modellsubstanzen nativer amphiphiler Makromoleküle geeignet.

### 5.3 Adsorptionsverhalten von amphiphilen Makromolekülen an Aluminiumoxid C und Na-Montmorillonit

Eine detaillierte Untersuchung des Adsorptionsverhaltens von amphiphilen Makromolekülen an Bodenmineralen ist von großem Interesse, da natürliche organische Substanzen an Bodenbestandteile sorbieren und somit die physikochemischen Eigenschaften der fest / flüssigen Grenzflächen beeinflussen.

Aluminiumoxid und Montmorillonit werden als Vertreter der Mineraloxide und Tonminerale ausgewählt, da diese zum einen im mineralischen Bodenhorizont häufig vorkommen und zum anderen beide bei bodenrelevantem pH eine entgegengesetzte Oberflächenladung aufweisen.

Um die Adsorption der synthetischen und natürlichen Polymere an den beiden verschiedenen Bodenkomponenten vergleichen zu können, werden die Untersuchungen bei Feststoffgehalten durchgeführt, die einer Adsorbensoberfläche von  $750 \text{ m}^2/\text{l}$  Suspension entsprechen.

#### 5.3.1 Adsorption von amphiphilen Makromolekülen an Aluminiumoxid C

Die Adsorption von Polyelektrolyten an Aluminiumoxid wird maßgeblich über elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Polymer und Oberfläche bestimmt. Es ist jedoch anzunehmen, daß bei amphiphilen Makromolekülen auch die hydrophoben Seitengruppen einen großen Einfluß auf die Bindung an Festsubstanzen zeigen. Zunächst werden die *Sorptionseigenschaften* der Polymere und ihre Konformation auf der Oberfläche, sowie die *Ladungseigenschaften* der kolloidalen Partikel und ihre *Stabilität* in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration diskutiert.

##### Einfluß der Polymerkonzentration

###### *Sorptionseigenschaften*

Die Abbildung 5.3-1 zeigt die Adsorptionsisothermen verschiedener HMPA und der Aldrich-HS bei pH 5,5 und der bodenrelevanten Ionenstärke von 0,01 M NaCl.

Bei allen Polyelektrolyten ist ein typischer H-Isothermenverlauf [163] zu beobachten, d.h. bis zur Sättigung der Oberfläche wird die gesamte gelöste Polymermenge adsorbiert. Vorhandene geringe Polymergleichgewichtskonzentrationen sind mit der hier gewählten Meßmethode nicht bestimmbar. Mit steigendem Modifizierungsgrad der HMPA nimmt die maximal adsorbierte Menge der Polymere deutlich zu. 10-C16 zeigt trotz hoher Belegung kein Plateau. Die Bindungsaffinität der Aldrich-HS ist mit den Sorptionswerten von 20-C8 vergleichbar.

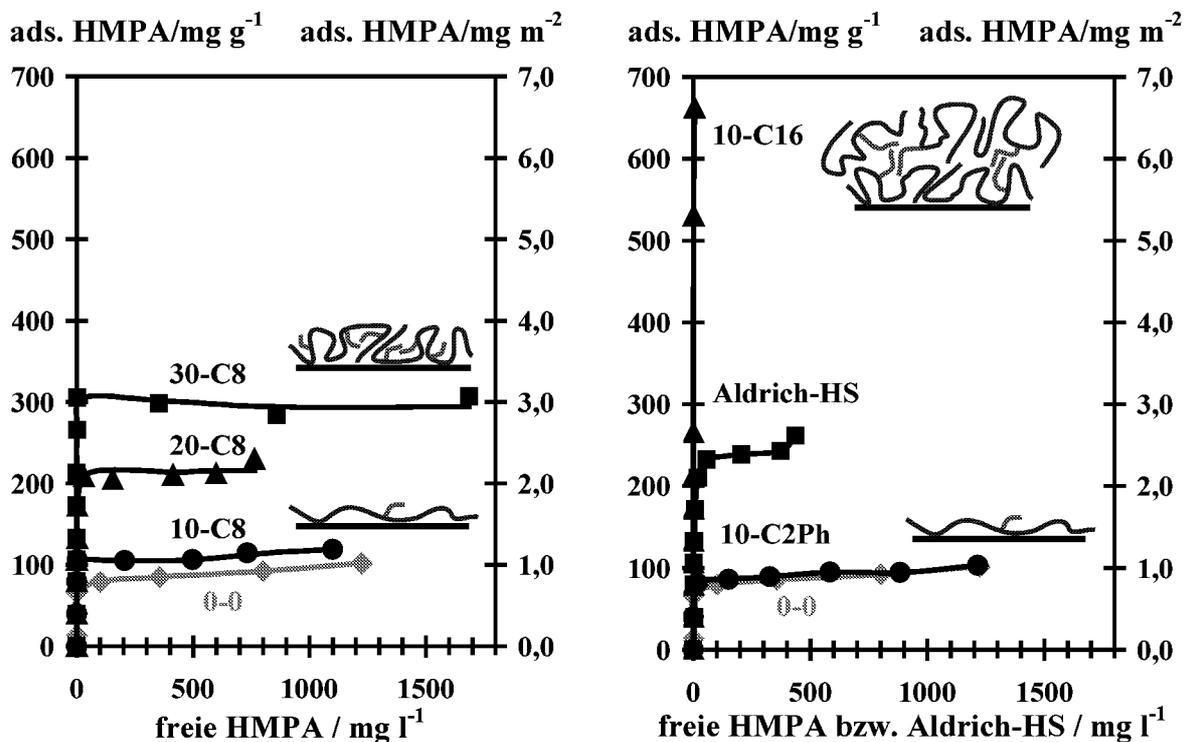


Abb. 5.3-1: Adsorption von HMPA und Aldrich-HS an Aluminiumoxid (Aluminiumoxid-Konzentration: 7,5 g/l, NaCl-Konzentration: 0,01 M, pH 5,5)

Der bei den hier durchgeführten Versuchen eingehaltene pH von 5,5 ist kleiner als der pH am Ladungsnullpunkt des Aluminiumoxids ( $\text{pH}_{\text{p.z.c.}} = 8,4$ ), somit liegen die Aluminolgruppen ( $\equiv\text{AlOH}$ ) hauptsächlich protoniert vor. Folglich werden elektrostatische Attraktionskräfte zwischen den reaktiven Hydroxylgruppen auf der Oberfläche und den zum Teil ionisierten Carboxylgruppen der HMPA (z.B. 0-0:  $\alpha = 0,4$  bei pH 5,5) auftreten. Diese Wechselwirkungen bleiben jedoch nicht nur elektrostatischer Natur (Anionenaustausch) (vgl. Glg. 5.18), sondern sie werden chemisch (vgl. Glg. 5.19) durch den folgenden Ligandenaustauschmechanismus [67-70, 254]:



Das „Ausgangspolymer“ 0-0, 10-C8 und 10-C2Ph werden somit in Form einer Monoschicht fest auf der Oberfläche binden. Bei steigendem Modifizierungsgrad der HMPA zeigt sich, trotz geringer werdender Ladungsdichte der Polymere, eine 2-3fach höhere maximal adsorbierte Menge an Aluminiumoxid. Dies ist auf eine Aggregation der Polymere auf der Oberfläche durch hydrophobe Effekte der Alkylseitenketten zurückzuführen. Hervorgerufen durch die Knäuelung der Polymere ergibt sich eine insgesamt dichtere Anordnung der HMPA auf der Oberfläche und somit ein geringerer Platzbedarf. Bei der Adsorption von 10-C16 wird

auch bei hohen Polymerkonzentrationen auf der Oberfläche kein „Plateau-Wert“ der Isotherme ermittelt. PCS-Messungen lassen, durch eine Kombination aus intra- und intermolekularen Wechselwirkungen der langen Alkylseitenketten, auf eine Ausbildung komplexer Polymeraggregate allein in der Volumenphase schon bei kleinsten 10-C16 Konzentrationen schließen (0,02 - 10 g/l  $\Rightarrow$   $d_z$ : 685 nm). Eine Adsorption einzelner 10-C16-Moleküle ist somit sehr unwahrscheinlich. Es binden voluminöse Polymeraggregate auf der Aluminiumoxidoberfläche, außerdem ist die Entstehung von Multischichten nicht auszuschließen.

Eine Desorption der Makromoleküle von der Aluminiumoxidoberfläche wird durch den Ligandenaustausch zwischen den Carboxylgruppen der HMPA und den Aluminolgruppen und der dadurch entstehenden festen chemischen Bindung ( $\equiv\text{Al-OOCR}$ ) erschwert. Allein 10-C16 zeigt bei hohen Belegungen auf Aluminiumoxid eine Desorption. Bei einer Belegung von 0,7 g 10-C16 pro Gramm Adsorbens stellt sich bei Desorptionsversuchen eine konstante Gleichgewichtskonzentration in der Volumenphase von 100 mg/l 10-C16 ein. Primär sind die hydrophoben Effekte und die van der Waals Wechselwirkungen der langen Alkylseitenketten für die hohe Adsorption dieses Polymeren auf der Oxidoberfläche verantwortlich (Polymeraggregate und Multischichtstruktur). Die Bindungsenergien für van der Waals Wechselwirkungen (4-8 kJ/mol) sind im Vergleich zu kovalenten Bindungen ( $\equiv\text{Al-OOCR}$ ,  $\sim$  400 kJ/mol) um zwei Größenordnungen kleiner und somit sehr leicht aufzubrechen. Es können 10-C16 Moleküle desorbiert werden, die aufgrund der Aggregat- oder Multischichtstruktur auf der Oberfläche keine oder nur wenige Haftstellen zum Adsorbens aufweisen.

Die Aldrich-HS adsorbiert in hohen Mengen an die Aluminiumoxidoberfläche, vergleichbar mit dem synthetischen Makromolekül 20-C8. Trotz vieler verschiedener funktioneller Gruppen der Huminsäure ist der Hauptbindungsmechanismus die Ligandenaustauschreaktion zwischen den Carboxylat- und den Aluminolgruppen analog zu den Polycarboxylsäuren [51, 167]. Es ist anzunehmen, daß zusätzliche stark ausgeprägte Assoziationen der unpolaren Gruppen der Huminsäure zu einer Aggregation in der Adsorbatschicht und somit zu einem geringeren Platzbedarf der Makromoleküle auf der Oberfläche führen. Die Huminsäure ist nicht nur eine komplexe und heterogene Polysäure, sondern sie ist zusätzlich polydispers. Messungen mit Hilfe der Gelchromatographie zeigen eine stärkere Bindungsaffinität der höheren Molekulargewichtsfractionen von Huminsäure an Aluminiumoxid und bestätigen somit das „polydisperse Mischungsverhalten“ des natürlichen Makromoleküls [255, 256].

### *Ladungseigenschaften*

Mit Hilfe elektrokinetischer Messungen sind die Ladungseigenschaften der polymerbelegten Aluminiumoxidpartikel und somit auch ihre Stabilität bestimmbar. Indirekt sind ebenfalls

Aussagen über die zuvor postulierten Bindungsmechanismen der Makromoleküle an der Oberfläche und ihre Adsorbatstruktur möglich. Abbildung 5.3-2 zeigt die elektrophoretische Mobilität verschiedener polymerbelegter Aluminiumoxidpartikel in Abhängigkeit von den adsorbierten HMPA-Konzentrationen.

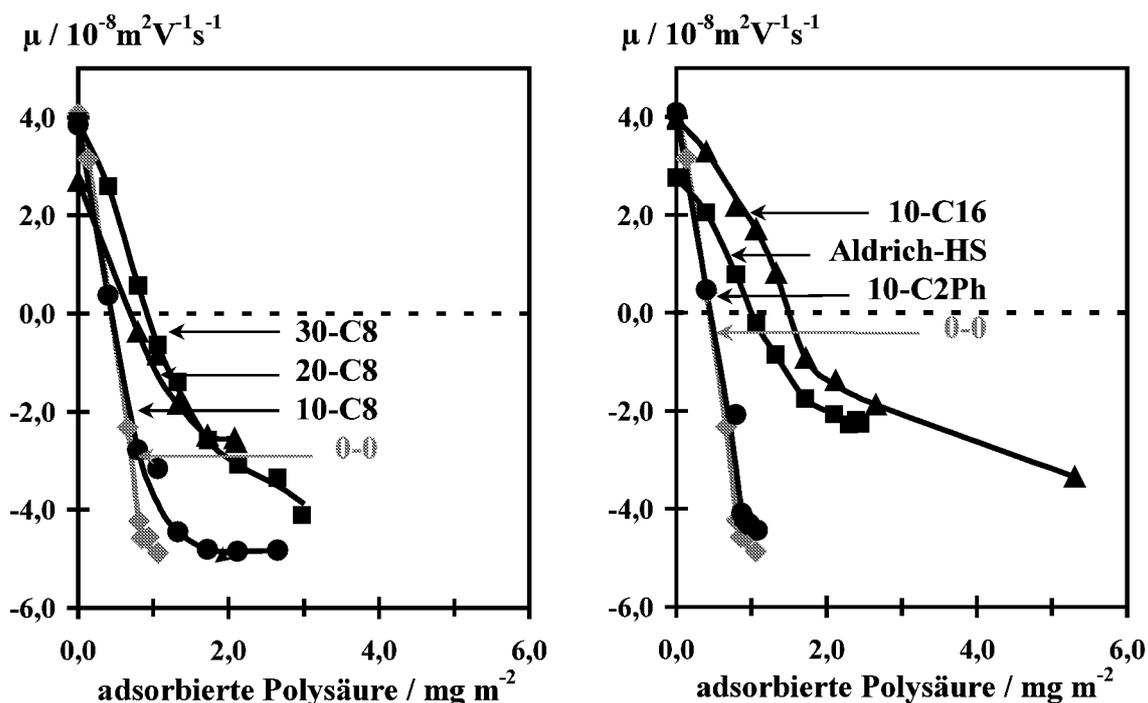


Abb. 5.3-2: Elektrophoretische Mobilität  $\mu$  verschiedener polymerbelegter Aluminiumoxidpartikel als Funktion der adsorbierten Polyelektrolyt-Konzentration (NaCl-Konzentration: 0,01 M, pH 5,5)

Bei allen untersuchten polymerbelegten Aluminiumoxidpartikeln fällt die elektrophoretische Mobilität bei steigender gebundener Polymerkonzentration signifikant von positive auf negative Werte. Die Konzentrationen der Polymere am isoelektrischen Punkt ( $\mu = 0 \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) der modifizierten Aluminiumoxidoberflächen steigen mit zunehmendem Modifizierungsgrad oder längerer Alkylseitenkette der HMPA. Die Ladungseigenschaften der mit Aldrich-HS belegten Aluminiumoxide sind mit denen der 30-C8 modifizierten Partikel vergleichbar.

Die positive Ladung des reinen Aluminiumoxids bei pH 5,5 ( $\text{pH} < \text{pH}_{\text{p.z.c.}}$ ) wird durch die spezifische Adsorption negativer Polyelektrolyte kompensiert. Mit zunehmendem Modifizierungsgrad steigt die zur Ladungskompensation benötigte Polymerkonzentration, da die Ladungsdichte des Polyelektrolyten aufgrund steigender Substitution der Carboxylgruppen durch Alkylseitengruppen in der Volumenphase abnimmt. Besitzen die Polymere lange Alkylseitenketten, so kommt es zu einer sterischen Abschirmung der Carboxylatgruppen. Hier führen ebenfalls nur höhere Polymerkonzentrationen zu einer vollständigen Ladungskompensation der Oberfläche. Bei zunehmender Polymerkonzentration ist durch einen Überschuss der

negativen Ladung in der Adsorbatschicht sogar eine Umladung der Oberfläche möglich ( $\rightarrow$  „Superäquivalent-Adsorption“).

Die elektrophoretische Mobilität des Aluminiumoxids wird demnach maßgeblich durch die Ladungsdichte der negativen Carboxylatgruppen der gebundenen Polymere bestimmt. Eine detaillierte Interpretation der elektrokinetischen Messung wird somit durch eine Auftragung der elektrophoretischen Mobilität  $\mu$  des Oxides gegen die tatsächlich adsorbierten negativen Carboxylatgruppen der Polyelektrolyte, berechnet mit Hilfe des Dissoziationsgrades  $\alpha$  bei einem pH von 5,5, möglich (siehe Abb. 5.3-3).

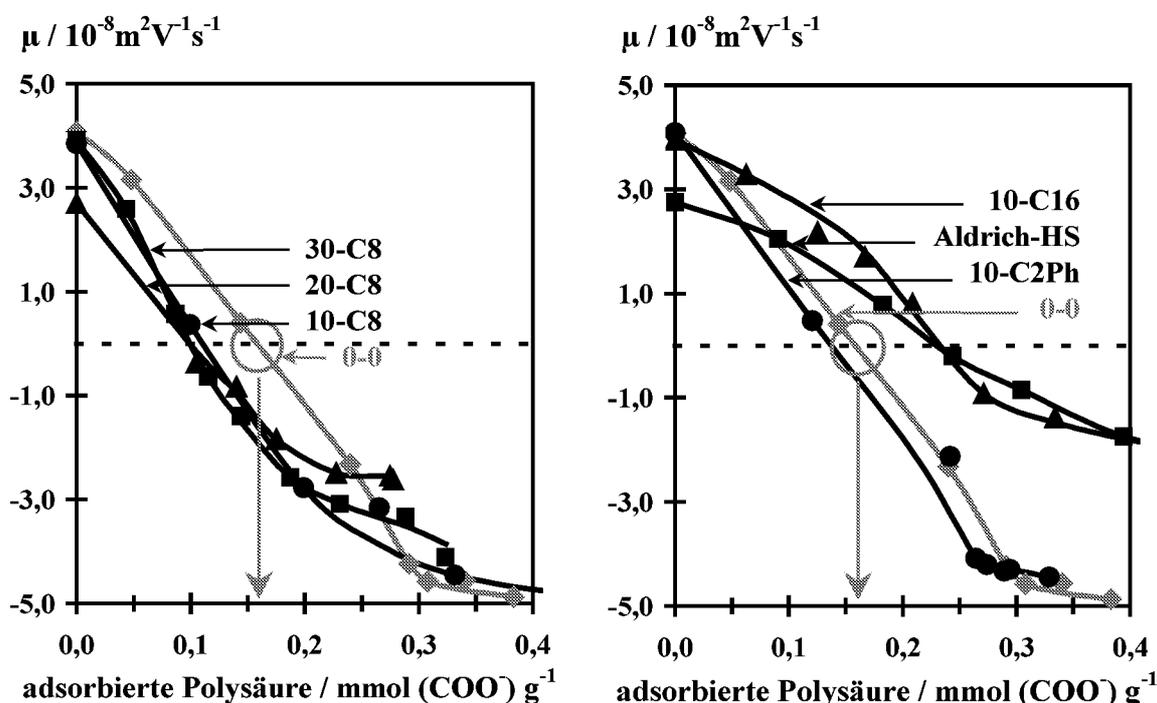


Abb. 5.3-3: Elektrophoretische Mobilität  $\mu$  verschiedener polymerbelegter Aluminiumoxide in Abhängigkeit von den adsorbierten Carboxylatgruppen der Polysäuren (NaCl-Konzentration: 0,01 M, pH 5,5)

In Gegenwart des „Ausgangspolymeren“ 0-0 zeigt Aluminiumoxid einen Oberflächenladungsnulldpunkt bei einer adsorbierten Polymermenge von 0,16 mmol Carboxylatgruppen pro Gramm. Dies entspricht einer Polymer-Ladungsdichte von  $-0,16$  meq HMPA pro Gramm Aluminiumoxid. Bei steigendem Modifizierungsgrad der HMPA verschiebt sich der isoelektrische Punkt des Oxids zu kleineren adsorbierten Carboxylatmengen, wohingegen bei ähnlichen Modifizierungsgraden mit längerer Alkylseitenkette die gebundene Carboxylatkonzentration am Oberflächenladungsnulldpunkt zunimmt. Die elektrophoretischen Mobilitäten der mit Aldrich-HS modifizierten Aluminiumoxide sind mit denen der 10-C16 belegten Partikel vergleichbar.

0,16 mmol Carboxylatgruppen des „Ausgangspolymeren“ 0-0 kompensieren durch die spezifische Adsorption die positive Oberflächenladung des Aluminiumoxids vollständig

( $\equiv -0,16$  meq PA / g Aluminiumoxid). Dieser Wert entspricht exakt den titrierten Aluminolgruppen von  $+0,16$  meq pro Gramm Aluminiumoxid (vgl. Kap. 5.1.3). Folglich herrscht am isoelektrischen Punkt folgendes Gleichgewicht:



Die Carboxylatgruppen vom „Ausgangspolymeren“ 0-0 und die Aluminolgruppen reagieren stöchiometrisch mit einer eins zu eins Korrespondenz zwischen negativen und positiven Ladungszentren.

Die aufgrund des Dissoziationsgrades  $\alpha$  berechneten, gebundenen Carboxylatmengen der Polymere 10-C8, 20-C8 und 30-C8 am i.e.p. des belegten Aluminiumoxids sind nicht ausreichend (ca.  $-0,10$  meq  $\text{COO}^-$  pro g Aluminiumoxid), um die positiven Aluminolgruppen zu neutralisieren ( $+0,16$  meq / g Aluminiumoxid). Eine zusätzliche Deprotonierung der Carboxylgruppen bei der Annäherung an die Oberfläche würde den isoelektrischen Punkt bei den theoretisch zu geringen adsorbierten  $\text{COO}^-$ -Konzentrationen erklären. Modelltheoretische Berechnungen (self-consistent-field calculations) der Ladungsverhältnisse bei der Adsorption von schwach sauren Polysäuren auf Oberflächen mit variabler Ladung zeigen, daß sich Polyelektrolyte und Oxidoberflächen gegenseitig beeinflussen [71]. Berechnungen bei pH-Werten  $< 7$  und Ionenstärken von  $0,01$  M bestätigen die zusätzliche Deprotonierung der Polysäuren über ihren  $\alpha$ -Wert in der Volumenphase hinaus. Der Energiegewinn durch die dann folgende Ligandenaustauschreaktion zwischen Carboxylat- und Aluminolgruppe könnte die zusätzliche Deprotonierung erklären. Gegen diese Theorie spricht jedoch, daß mit steigender Hydrophobie der HMPA der Logarithmus der scheinbaren Dissoziationskonstante  $\text{pK}_{\text{app}}$  zunimmt und dadurch die Carboxylgruppen schwerer zu deprotonieren sind (vgl. Kap. 5.1.1.2). Ein Grund für die sinkende Dissoziationskonstante  $\text{K}_{\text{app}}$  bei zunehmendem Modifizierungsgrad der HMPA ist die gleichzeitig abnehmende Dielektrizitätskonstante. Die Volumenphase nimmt ebenfalls Einfluß auf die Adsorbensoberfläche und ihre Ladungseigenschaften. Sinkende Dielektrizitätskonstanten bzw. hydrophobere Umgebungen reduzieren die elektrophoretische Mobilität des Oxids durch ansteigende Gegenionassoziationskonstanten [257], somit werden geringere Carboxylatmengen zur Ladungskompensation der Oberfläche benötigt.

Die gebundenen Carboxylatmengen von 10-C16 am isoelektrischen Punkt des belegten Aluminiumoxids sind zu hoch (ca.  $-0,24$  meq  $\text{COO}^-$  / g Aluminiumoxid). Sie müßten zu einer Überkompensation der positiven Aluminolgruppen führen ( $+0,16$  meq / g Aluminiumoxid). Über kurzreichweitige Wechselwirkungen der langen Alkylseitenketten bilden sich allein schon in der Volumenphase komplexe Polymeraggregate, die bei der Adsorption auf der Oberfläche jedoch nicht „aufbrechen“. In der Adsorbatstruktur ist demnach aufgrund intra- und intermolekularer Wechselwirkungen die Zugänglichkeit einiger Carboxylatgruppen stark eingeschränkt (sterische Hinderung), so daß sie sowohl keine Ligandenaustauschreaktion eingehen und auch keinen Einfluß auf die Gesamtoberflächenladung nehmen. Größere Mengen an 10-C16 müssen folglich zur Ladungskompensation an der Oberfläche adsorbieren.

Die Ladungseigenschaften des mit Aldrich-HS belegten Aluminiumoxids sind mit denen der 10-C16 modifizierten Oxide vergleichbar. Aufgrund hydrophober Effekte und Dispersionswechselwirkungen der unpolaren Gruppen der Huminsäure bilden sich Aggregate nicht nur in der Volumenphase, sondern auch auf der Oxidoberfläche. Zur Ladungskompensation auf der Oberfläche wird eine erhöhte adsorbierte Huminsäuremenge, aufgrund sterischer Hinderung der Carboxylatgruppen, benötigt.

### *Aggregatstabilität*

Indirekt werden durch Anwendung der elektrokinetischen Messungen die zuvor bei der Untersuchung der Adsorptionsisothermen postulierten Adsorbatsstrukturen, wie die Monoschicht vom „Ausgangspolymeren“ 0-0 sowie die Aggregation von 10-C16 und Aldrich-HS, auf der Aluminiumoxidoberfläche bestätigt. Aussagen über die Stabilität der Suspensionen sind mit Hilfe der bestimmten Ladungseigenschaften der Kolloide allein nicht möglich, denn die Stabilität wird durch ein komplexes Wechselspiel von Anziehungs- (z.B. Dispersionswechselwirkungen) und Abstoßungskräften (elektrostatisch) zwischen kolloidalen Partikeln bestimmt (DLVO-Theorie). Mit Hilfe von PCS-Messungen ist das Aggregationsverhalten der Aluminiumoxid / Polymer-Suspensionen und ihre Stabilität direkt bestimmbar. Die folgende Abbildung (Abb. 5.3-4) zeigt die mittleren intensitätsgerichteten Partikeldurchmesser  $d_z$  in Abhängigkeit von der adsorbierten Polymerkonzentration.

Der Teilchendurchmesser von Aluminiumoxid liegt bei 200 nm und steigt bei zunehmender Polymerkonzentration signifikant. Nach Erreichen eines maximalen Partikeldurchmessers fällt  $d_z$  auf den Ausgangswert des reinen Aluminiumoxids zurück. Mit steigendem Modifizierungsgrad wird die Verteilung des maximalen Partikeldurchmessers zunehmend breiter. Bei 10-C16 modifizierten Aluminiumoxidpartikeln ist bei hohen Polymerbelegungen kein Abfall des Partikeldurchmessers auf den Ausgangswert des reinen Aluminiumoxids zu beobachten.

Die aufgetragenen mittleren intensitätsgerichteten Durchmesser der Partikel zeigen nur einen Aggregations-„Trend“, denn zum einen handelt es sich um monomodale Auswertungsmethoden (vgl. Kap. 4.4.3) mit relativ hohen Polyindices, und zum anderen liegt die obere Meßgrenze durch einsetzende Sedimentation um 3-5  $\mu\text{m}$ .

Aluminiumoxid ist in Abwesenheit der Polysäuren, aufgrund der elektrostatischen Repulsion seiner positiven Oberflächenladung, stabilisiert (elektrostatische Stabilisierung) und somit ein hochdisperses Oxid. Bei spezifischer Adsorption negativer Polyelektrolyte erfolgt eine Ladungskompensation und der Partikeldurchmesser steigt, da eine Aggregation der kolloidalen Partikel durch Dispersionswechselwirkungen möglich wird. Nimmt die gebundene Polyelektrolytkonzentration kontinuierlich zu, kommt es zu einer Umladung der Oberfläche, sie wird stark negativ. Die zunehmende elektrostatische und sterische (elektrosterische) Stabilisierung der Adsorbatschicht überführt das Aggregat wieder in eine stabile Dispersion, erkennbar an den kleiner werdenden  $d_z$ -Werten. Da die Polyelektrolyte an einer entgegengesetzt geladenen

Oberfläche adsorbieren, handelt es sich hier um typischen „Dispersions-Agglomerations-Redispersions Prozeß“ [194].

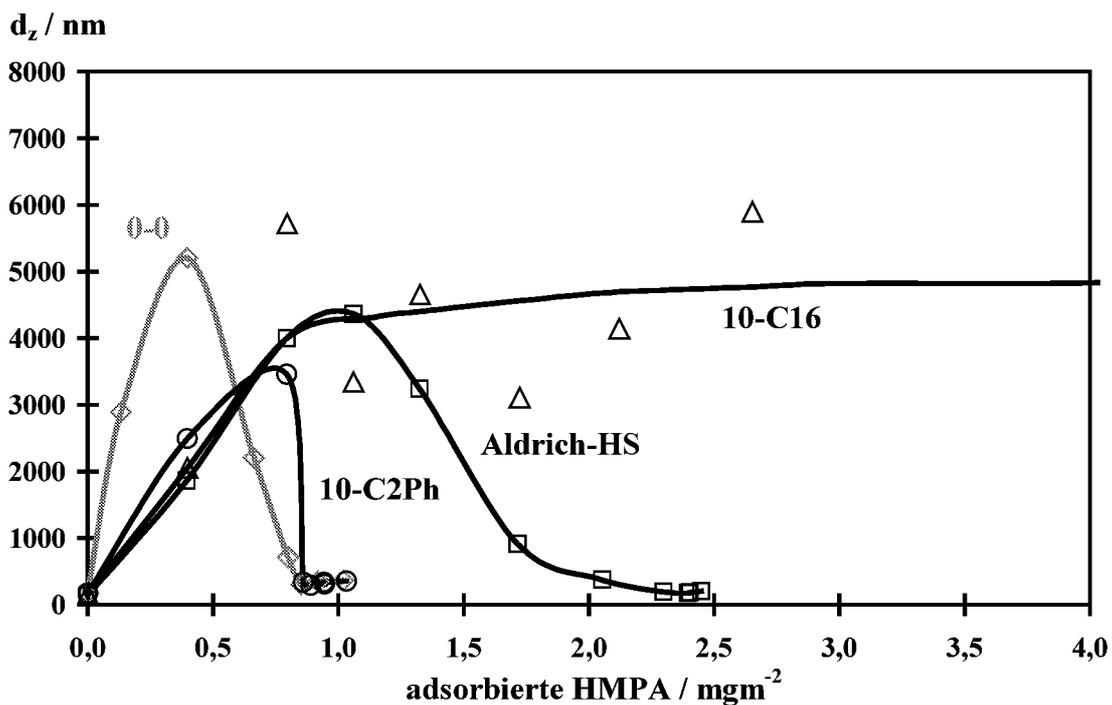
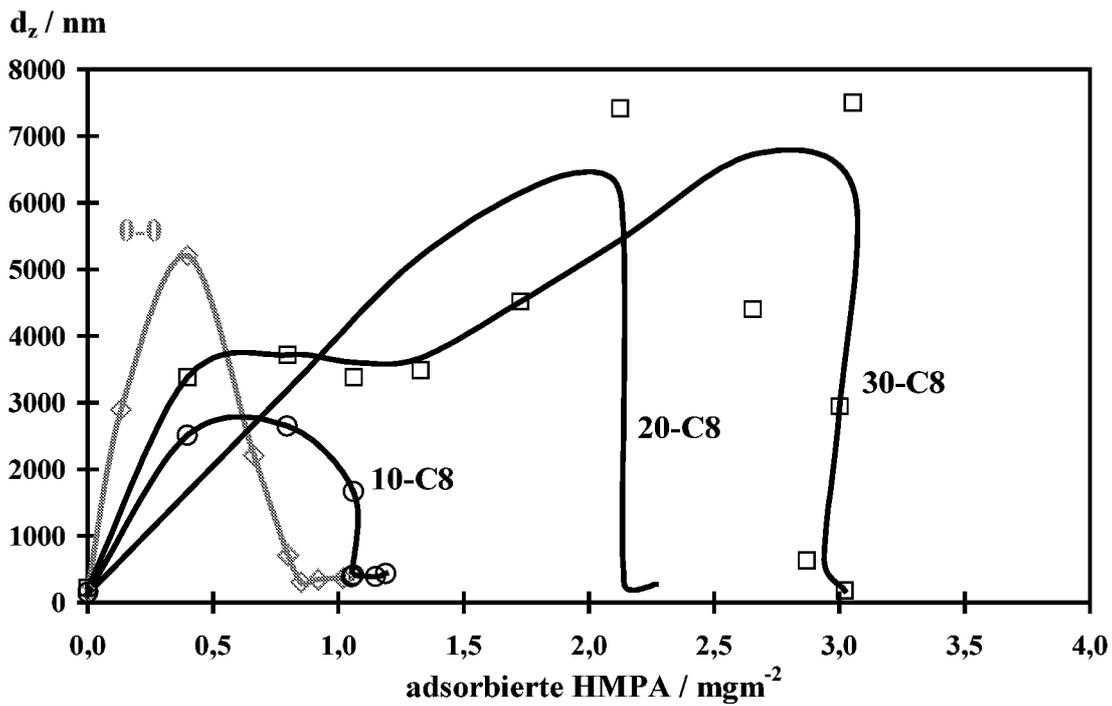


Abb. 5.3-4: Partikeldurchmesser  $d_z$  von verschiedenen polymerbelegten Aluminiumoxiden als Funktion der adsorbierten Polysäure-Konzentration (NaCl-Konzentration: 0,01 M, pH 5,5)

Das mit dem „Ausgangspolymeren“ 0-0 belegte Aluminiumoxid zeigt einen typischen „Dispersions-Agglomerations-Redispersions-Verlauf“, denn die maximale Koagulation der Partikel wird bei einer gebundenen Polymermenge von  $0,5 \text{ mg/m}^2$  exakt am Ladungsnullpunkt der Aluminiumoxidpartikel erreicht (vgl. Abb. 5.3-2).

Bei HMPA-modifizierten Aluminiumoxiden beginnt die maximale Aggregation der Kolloide ebenfalls am isoelektrischen Punkt der Partikel (vgl. Abb. 5.3-2 und Abb. 5.3-4), allerdings wird mit steigender Polymerkonzentration zunächst kein Redispersionsmechanismus induziert. Der Partikeldurchmesser bleibt konstant, bis letztendlich bei maximal adsorbierten Polymermengen kleinere Durchmesser ermittelt werden. Die Agglomeration wird in diesem Fall nicht nur allein durch eine Ladungskompensation hervorgerufen, sondern andere Effekte nehmen auch noch zusätzlichen Einfluß. Eine Aggregation von positiv geladenen Partikeln in Wechselwirkung mit negativen Polyelektrolyten könnte ebenfalls sowohl durch eine Polymerverbrückung [200], als auch durch eine Mosaikhaftung [195] entstehen. Bei einer Polymerverbrückung sind große Molmassen der Polyelektrolyte und bei der Mosaikhaftung eine höhere Ladungsdichte des Polymeren gegenüber dem Partikel Voraussetzungen, die hier beide nicht erfüllt sind. HMPA sind keine reinen Polyelektrolyte. Sie besitzen zusätzliche hydrophobe Eigenschaften, die zu einer Aggregation der Polymere in der Lösung und auf der Oberfläche führen. Daher ist anzunehmen, daß die zunächst entstehende Agglomeration durch Ladungskompensation bei steigender Polymerkonzentration auf der Oberfläche durch hydrophobe Wechselwirkungen der in die Volumenphase hineinragenden Kettenenden verschiedener Partikel stabilisiert wird (siehe Abb. 5.3-5). Bei weiter steigender Polymerkonzentration auf der Aluminiumoxidoberfläche erfolgt auch hier eine Redispersion durch elektrosterische Stabilisierung, vergleichbar mit dem „Ausgangspolymeren“ 0-0 belegten Aluminiumoxid.

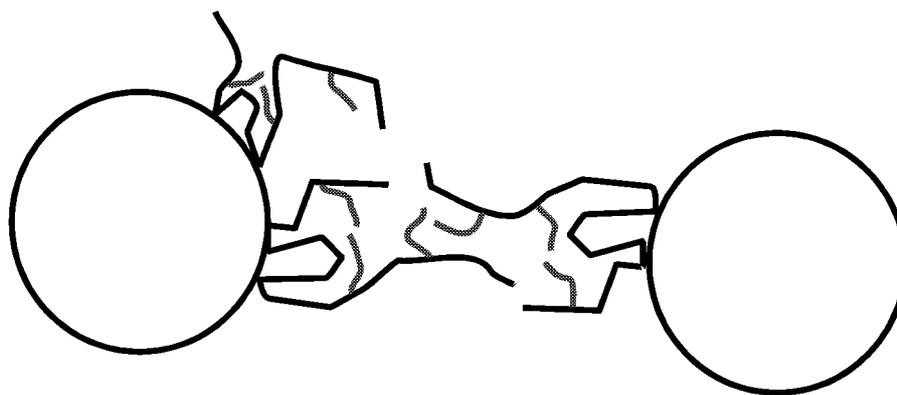


Abb. 5.3-5: Schematische Darstellung der Agglomeration HMPA-belegter Aluminiumoxidpartikel

Bei 10-C16 modifiziertem Aluminiumoxid setzt der Agglomerationsmechanismus schon vor dem Erreichen des isoelektrischen Punktes ( $1,5 \text{ mg/m}^2$ ) und damit vor der vollständigen Ladungskompensation ein. PCS-Messungen zeigen, daß 10-C16 über intra- und intermolekulare Wechselwirkungen, auch schon bei kleinsten Polymerkonzentrationen, komplexe Aggregate

in der Volumenphase bildet (vgl. Kap. 5.1.1.5). Es ist anzunehmen, daß bei einer Adsorption an Aluminiumoxid diese Polymeraggregate nicht „aufbrechen“, sondern erhalten bleiben. Ein 10-C16 Cluster wird also nicht nur an einem Aluminiumoxidpartikel adsorbieren, sondern bei niedrigen Polymerkonzentrationen viele Feststoffpartikel gleichzeitig binden. Es entstehen wahrscheinlich riesige, komplexe Polymer-Aluminiumoxid-Aggregate, die bei steigender Polymerkonzentration auch aufgrund auftretender Multischichtadsorption immer größere Dimensionen annehmen.

Aluminiumoxid modifiziert mit Aldrich-HS folgt dem für Polyelektrolyte typischen „Dispersions-Agglomerations-Redispersions Prozeß“, denn auch hier wird die maximale Koagulation der Partikel am Ladungsnullpunkt der Aluminiumoxidpartikel erreicht ( $1 \text{ mg/m}^2$ ). Der breitere Kurvenverlauf von  $d_z$  in Abhängigkeit von der adsorbierten Huminsäure-Menge schließt hydrophobe Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Partikeln, ähnlich wie bei den HMPA-belegten Aluminiumoxiden, nicht aus.

Im allgemeinen stabilisieren hohe Konzentrationen an synthetischen und natürlichen amphiphilen Makromolekülen die Dispersionen von Aluminiumoxid, wohingegen bei geringen Polymerkonzentrationen Agglomeration eintritt. HMPA mit langen Alkylseitenketten (C16) zeigen keine stabilisierenden Eigenschaften.

Die folgenden Sedimentationsversuche visualisieren das Stabilitäts- und Flockungsverhalten der mit amphiphilen Makromolekülen belegten Aluminiumoxide. Die Sedimentationszeit beträgt jeweils sieben Tage.

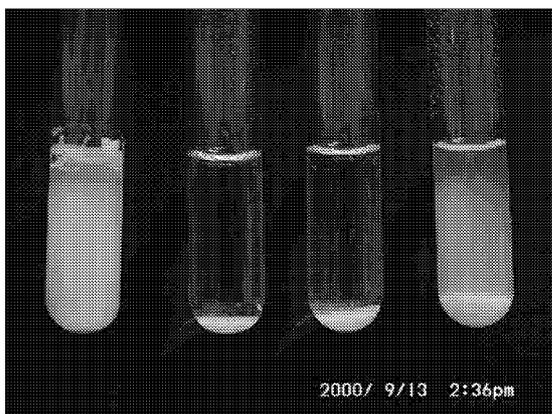


Abb. 5.3-6: **0-0** (0; 0,4; 0,8; 1,0  $\text{mg/m}^2$ ),  
0,4  $\text{mg/m}^2 = \text{i.e.p.}$   
(Aluminiumoxid-Konzentration: 7,5 g/l, NaCl-Konzentration: 0,01 M, pH 5,5)

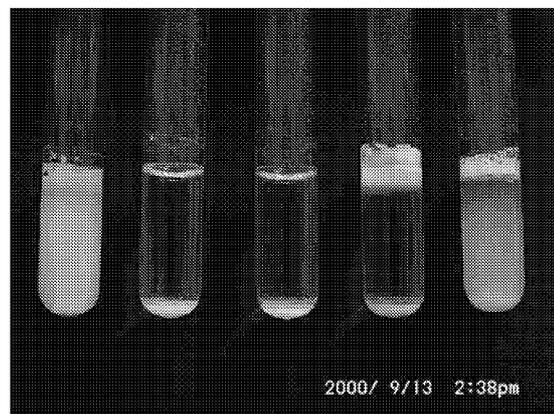


Abb. 5.3-7: **20-C8** (0; 0,4; 1,0; 2,1;  
2,3  $\text{mg/m}^2$ ), 0,7  $\text{mg/m}^2 = \text{i.e.p.}$   
(Aluminiumoxid-Konzentration: 7,5 g/l, NaCl-Konzentration: 0,01 M; pH 5,5)

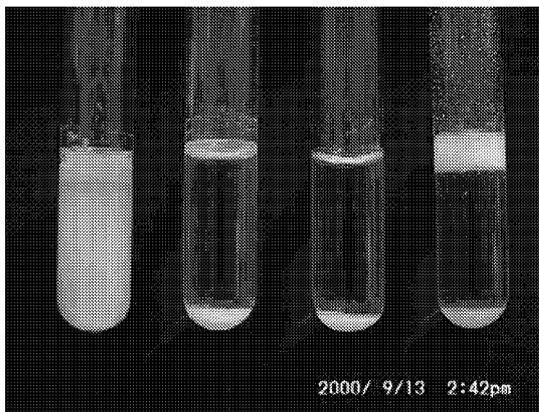


Abb. 5.3-8: **10-C16** (0; 0,4; 1,0; 6,6 mg/m<sup>2</sup>), 1,5mg/m<sup>2</sup> = i.e.p. (Aluminiumoxid-Konzentration: 7,5 g/l, NaCl-Konzentration: 0,01M, pH 5,5)

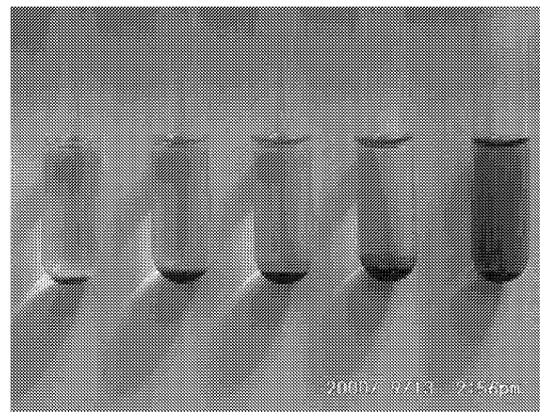


Abb. 5.3-9: **Aldrich-HS** (0,4; 1,1; 2,1; 2,3; 2,6 mg/m<sup>2</sup>), 1,1 mg/m<sup>2</sup> = i.e.p., (Aluminiumoxid-Konzentration: 7,5 g/l, NaCl-Konzentration: 0,01M, pH 5,5)

In den ersten drei Abbildungen (Abb. 5.3-6, 5.3-7 und 5.3-8) ist deutlich zu erkennen, daß es sich bei Aluminiumoxid um ein hochdisperses Oxid handelt, das selbst nach sieben Tagen Sedimentationszeit noch eine stabile Dispersion bildet. Bei niedrigen Polymerkonzentrationen am oder um den isoelektrischen Punkt der belegten Aluminiumoxidpartikel entstehen dichte, leicht sedimentierende Agglomerate, die bei steigender Polymerkonzentration redispersieren und stabile Dispersionen bilden. Mit 10-C16 belegtes Aluminiumoxid (Abb. 5.3-8) zeigt unabhängig von der HMPA-Konzentration keine Redispersierung. Die Sedimentationsversuche bestätigen das mit Hilfe der PCS untersuchte Stabilitäts- und Aggregationsverhalten der mit amphiphilen Makromolekülen modifizierten Aluminiumoxide.

Bei 20-C8 und 10-C16 modifiziertem Aluminiumoxid ist bei hohen adsorbierten Polymermengen ein der Sedimentation entgegengesetztes Verhalten festzustellen, es schwimmt auf. Durch Anlagerung von Gasblasen an spezifisch schwerere Stoffe als Wasser können diese zum Aufschwimmen gebracht werden. Die Anlagerung der Gasblasen erfolgt um so leichter, je kleiner die Blasen sind und desto hydrophober und entstabilisierter die Partikeloberfläche ist. Das Aufschwimmen partikulärer Stoffe wird auch als Flotation bezeichnet [258]. In der Praxis werden häufig sogenannte Kollektoren zugegeben, die spezifisch an die funktionellen Gruppen der Partikeloberfläche binden (elektrostatische Wechselwirkung oder Ligandenaustausch) und nach der Adsorption dem Wasser hydrophobe Molekülteile entgegenrichten [77]. Geeignet sind somit amphiphile Substanzen wie 20-C8 und 10-C16.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß amphiphile Makromoleküle an Aluminiumoxid mit zunehmendem Modifizierungsgrad und längerer Alkylseitenkette aufgrund hydrophober Wechselwirkungen auf der Oberfläche aggregieren und dadurch in größeren Mengen adsor-

bieren. Bei 10-C16 ist sogar eine Multischichtbildung wahrscheinlich. Stabilitäts- und Aggregationseigenschaften der polymerbelegten Aluminiumoxide können durch einen „Dispersions-Agglomerations-Redispersions Prozeß“ beschrieben werden, wobei die Agglomeration durch die Ladungskompensation und hydrophobe Effekte sowie die Redisperion durch elektrosterische Stabilisierung bestimmt wird. Die synthetischen C8-Polymere zeigen bei Adsorptions- und Stabilisierungseigenschaften eine gute Vergleichbarkeit mit dem natürlichen amphiphilen Makromolekül Aldrich-HS, während bei den elektrokinetischen Eigenschaften 10-C16 und Aldrich-HS ein ähnliches Verhalten aufweisen.

### Einfluß des pH-Wertes

Da die Adsorption von Polyelektrolyten an Aluminiumoxid maßgeblich über elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Polymer und Oberfläche bestimmt wird, werden die Sorptionseigenschaften der Polymere und ihre Konformation auf der Oberfläche stark durch den vorliegenden pH-Wert beeinflusst. In der folgenden Abbildung 5.3-10 ist der gebundene HMPA-Anteil an Aluminiumoxid bei den pH-Werten 5,5 und 8,5 dargestellt. Die HMPA-Ausgangskonzentration bei den Adsorptionsversuchen beträgt 1 g/l.

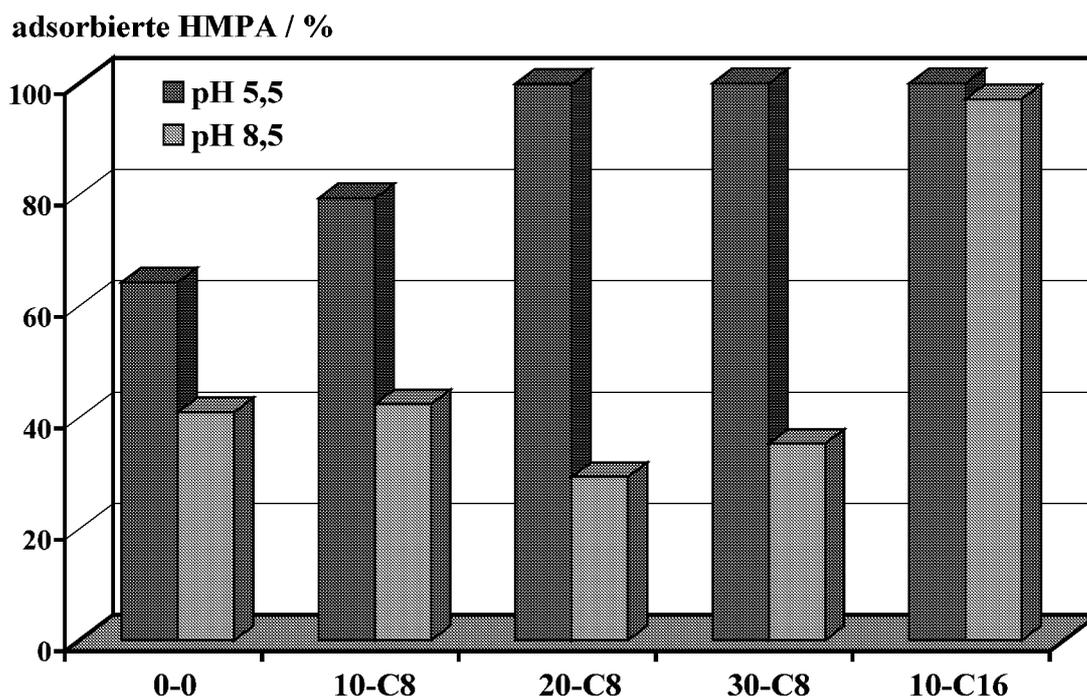


Abb. 5.3-10: Adsorbierte Anteile der HMPA an Aluminiumoxid bei pH 5,5 und 8,5 (HMPA-Ausgangskonzentration  $c_0$ : 1 g/l, Aluminiumoxid-Konzentration: 7,5 g/l, NaCl-Konzentration: 0,01 M)

Bei pH 5,5 steigt mit zunehmendem Modifizierungsgrad oder längerer Alkylseitenkette der Anteil der adsorbierten HMPA-Menge an Aluminiumoxid. Im alkalischen Milieu ist die gebundene Polymermenge an Aluminiumoxid geringer im Vergleich zu pH 5,5 und unabhängig vom Modifizierungsgrad. Bei 10-C16 zeigt sich eine Adsorptkonzentration unabhängig vom pH.

Bei pH 5,5 binden das „Ausgangspolymer“ 0-0 und 10-C8 flach über eine Ligandenaustauschreaktion in Form einer Monoschicht auf der Oberfläche (Abb. 5.3-1), wohingegen mit steigendem Modifizierungsgrad und längerer Alkylseitenkette dichte Polymeraggregate aufgrund hydrophober Wechselwirkungen auf der Aluminiumoxidoberfläche mit einem geringeren Platzbedarf entstehen können. Trotz geringerer Ladungsdichte nimmt die gebundene Polymermenge bei steigender Hydrophobie des Polymeren zu.

Im alkalischen Milieu bei einem pH von 8,5 liegen die Polyelektrolyte vollständig ionisiert vor und nehmen deswegen bevorzugt eine rigide, gestreckte Konformation sowohl in der Volumenphase als auch auf der Oberfläche ein. Es ist anzunehmen, daß in Folge der elektrostatischen Repulsion der Carboxylatgruppen, trotz steigendem Modifizierungsgrad, eine Aggregation durch hydrophobe Wechselwirkungen auf der Oberfläche erschwert wird. Die rigiden, gestreckten Polymere haben einen größeren Platzbedarf auf der Oberfläche als Polymeraggregate bei pH 5,5. Deshalb resultieren viel kleinere und konstante Adsorptmengen am Oxid. Mit zunehmender Alkylseitenkettenlänge steigt die adsorbierte Polymermenge, da sich bei 10-C16 aufgrund der langen Alkylseitenkette pH-unabhängige komplexe Polymeraggregate über inter- und intramolekulare Wechselwirkungen sowohl in der Volumenphase als auch auf der Oberfläche bilden. Eine Adsorption wird aber nicht nur durch die Ladungseigenschaften der Polyelektrolyte, sondern auch durch die Oberflächenladung des Adsorbens beeinflusst. An der amphoteren Aluminiumoxidoberfläche herrscht ein Gleichgewicht von protonierten, deprotonierten und ungeladenen Hydroxylgruppen. Bei einem pH von 8,5 liegt der Ladungsnullpunkt des Aluminiumoxids vor ( $\text{pH}_{\text{p.z.c.}} = 8,4$ ; siehe Kap. 5.1.3), d.h. sowohl gleich viele positive wie negative Gruppen sind auf der Oberfläche zu finden. Im alkalischen Medium ist die gebundene Polymermenge am Oxid viel kleiner als im sauren, da die Bindung negativ geladener Polyelektrolyte nicht mehr durch elektrostatische Attraktionskräfte verstärkt wird. Die Ligandenaustauschreaktion findet aufgrund der geringeren Protonierung der Aluminolgruppe nur noch erschwert statt (vgl. Kap. 3.4.2) und die Carboxylatgruppen konkurrieren mit den OH<sup>-</sup>-Ionen aus der Volumenphase um die Bindungsstellen.

In der Literatur wird beschrieben, daß die Adsorptkonzentration von Huminsäure an Aluminiumoxid ebenfalls mit steigendem pH bei konstanter Ionenstärke sinkt [48, 49, 179].

Natürliche und synthetische amphiphile Makromoleküle zeigen ein sehr ähnliches Adsorptionsverhalten, da sowohl die Konformation der Polysäuren auf der Oberfläche als auch ihr Bindungsmechanismus (Ligandenaustausch) vergleichbar durch den vorliegenden pH beeinflusst werden.

### Einfluß des Elektrolyten

Die Adsorptionsmenge der amphiphilen Makromoleküle wird nicht nur durch die Polymerkonzentration, den Grad der Modifizierung oder die Alkylseitenkettenlänge bestimmt, sondern ebenfalls deutlich durch den pH-Wert. Welchen Einfluß die spezifischen Eigenschaften von divalenten Kationen ( $\text{Ca}^{2+}$ ) gegenüber monovalenten Kationen ( $\text{Na}^+$ ) auf den Bindungsmechanismus der Polyelektrolyte an die Aluminiumoxidoberfläche nehmen, wird anhand der Abbildung 5.3-11 diskutiert.

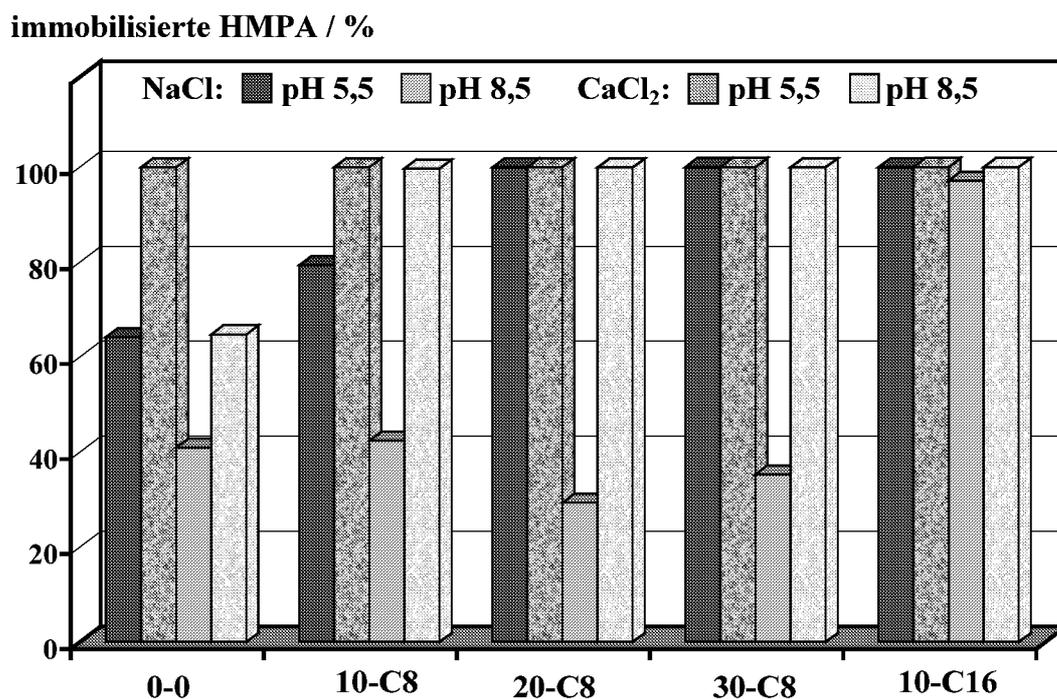


Abb. 5.3-11: Immobilisierte Anteile der HMPA in Gegenwart von Aluminiumoxid bei pH 5,5 und 8,5 sowie in Anwesenheit von NaCl und CaCl<sub>2</sub> (HMPA-Ausgangskonzentration  $c_0$ : 1 g/l, Aluminiumoxid-Konzentration: 7,5 g/l, NaCl- und CaCl<sub>2</sub>-Ionenstärke:  $I = 0,01 \text{ M}$ )

An Aluminiumoxid werden bei pH 5,5 und gleicher Ionenstärke von  $\text{Na}^+$ - und  $\text{Ca}^{2+}$ -Chlorid-Ionen ( $I = 0,01 \text{ M}$ , mit 0,01 M NaCl und 3,3 mM CaCl<sub>2</sub>) HMPA mit hohen Modifizierungsgraden oder langer Alkylseitenkette vollständig immobilisiert, unabhängig von der Art des zugesetzten Elektrolyten. Jedoch erhöhen divalente Kationen die Adsorption der niedrig modifizierten HMPA deutlich im Vergleich zu  $\text{Na}^+$ . Bei pH 8,5 beeinflusst  $\text{Ca}^{2+}$  die Immobilisierung der Polyelektrolyte auffällig, denn im Vergleich zu den monovalenten Kationen kommt es hier zu einem signifikanten Anstieg der Adsorption. Nur die Immobilisierung von 10-C16 in Gegenwart von Aluminiumoxid zeigt sich unabhängig von der pH- und Elektrolyt-Wahl, sie ist quantitativ.

Die Anwesenheit von divalenten Kationen führt zur Ausbildung spezifischer Immobilisierungsmechanismen der HMPA.  $\text{Ca}^{2+}$  bildet im Gegensatz zu dem monovalenten  $\text{Na}^+$ -Kation Brücken aus, die sowohl zu einer intra- oder intermolekularen Verbrückung der Polysäuren ( $\text{RCOO}^- \text{-Ca}^{2+} \text{-OOCR}$ ) als auch zu einer intermolekularen Komplexbindung zwischen HMPA und den oberflächenständigen deprotonierten Aluminolgruppen ( $\text{RCOO}^- \text{-Ca}^{2+} \text{-OAl}\equiv$ ) führen kann (vgl. Kap. 3.4.4). Diese  $\text{Ca}^{2+}$ -Brücken induzieren somit eine verstärkte Adsorption des Polymeren auf der Aluminiumoxidoberfläche durch Kontraktion der Knäuel-Dimension und dem damit verbundenen geringeren Platzbedarf, durch Stabilisierung der sonst repulsiven Schlaufen und Enden des Polyelektrolyten sowie fester Polymerbindung auch an negativen Stellen des Adsorbens (ternärer Komplex). Gleichzeitig kann ein  $\text{Ca}^{2+}$ -Zusatz durch Abschirmung der hydrophilen Gruppen jedoch die Löslichkeit des amphiphilen Makromoleküls herabsetzen. Folglich ist anzunehmen, daß die Immobilisierung der HMPA nicht nur durch spezifische Adsorptionsprozesse an Aluminiumoxid (Ligandenaustausch) und der Ausbildung ternärer Komplexe hervorgerufen wird, sondern eine Polymerkoagulation in der Volumenphase zu einer Präzipitation des hydrophoben Polymerkolloids führt. Diese Ausfällung ist sowohl auf eine Phasenseparation (Wasser / HMPA) als auch auf eine unspezifische Adsorption an der Grenzfläche HMPA / Aluminiumoxid zurückzuführen.

Für eine detaillierte Interpretation des Adsorptionsverhaltens der Polyelektrolyte in Gegenwart von  $\text{CaCl}_2$  an Aluminiumoxid ist es somit unumgänglich, zunächst das Präzipitations- bzw. Phasenseparationsverhalten der amphiphilen Makromoleküle, induziert durch divalente Kationen, allein in der Volumenphase unter den gleichen Bedingungen (Präparation, Probenaufarbeitung, Analyse) zu bestimmen (siehe Abb. 5.3-12).

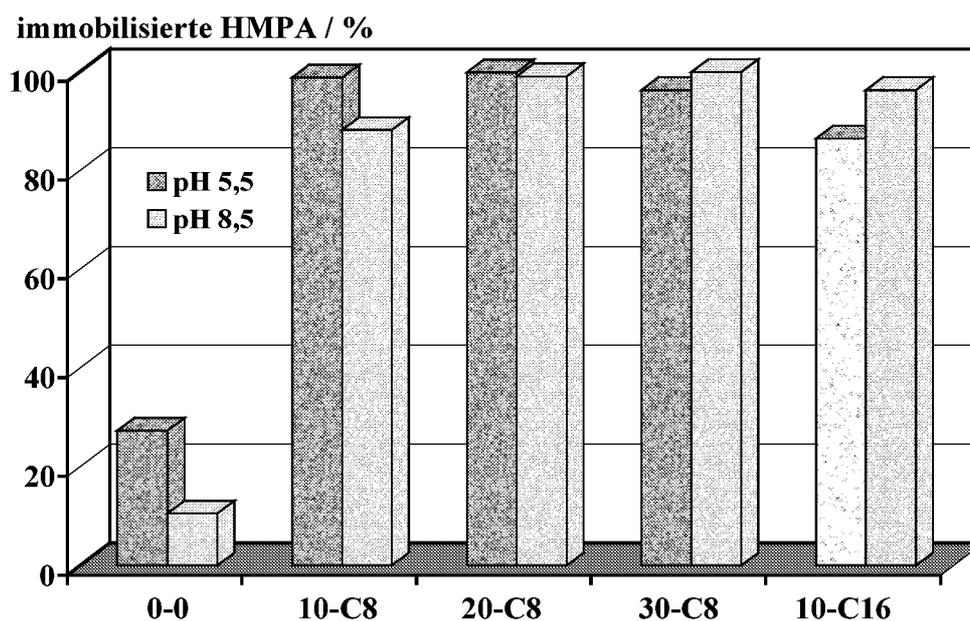


Abb. 5.3-12: Immobilisierte Anteile der HMPA in Gegenwart von  $\text{CaCl}_2$  bei pH 5,5 und 8,5 (HMPA-Ausgangskonzentration  $c_0$ : 1 g/l,  $\text{CaCl}_2$ -Konzentration: 3,3 mM)

In Anwesenheit des divalenten Kations  $\text{Ca}^{2+}$  kommt es, durch Zentrifugation beschleunigt (vgl. Kap. 4.2.2.1), zu einer vollständigen Präzipitation und Sedimentation der amphiphilen Polymere, unabhängig vom pH. Das „Ausgangspolymer“ 0-0 fällt nur zu geringen Anteilen aus, wobei bei pH 5,5 die Phasenseparation um den Faktor zwei größer ist.

Die Sedimentation der Kolloide wird durch die Hydrophobie beeinflusst, welche wiederum maßgeblich durch das Äquivalentverhältnis von  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen zu den Carboxylgruppen der Polysäuren ( $\text{Ca}^{2+}\text{eq} / \text{COOH eq}$ ) bestimmt wird (vgl. Kap. 5.1.1.4). Mit Hilfe der Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) ist die im Präzipitat gebundene Ca-Konzentration an dem immobilisierten Polyelektrolyten sowie in der Adsorbatschicht HMPA / Aluminiumoxid indirekt ermittelbar. Tabelle 5.3-1 stellt die kalkulierten Ergebnisse der Äquivalentverhältnisse der total eingesetzten Konzentrationen von  $\text{Ca}^{2+}$  und COOH den bestimmten Äquivalentverhältnissen der gebundenen bzw. immobilisierten Mengen von  $\text{Ca}^{2+}$  und COOH gegenüber.

*Tabelle 5.3-1:  $\text{Ca}^{2+}\text{eq} / \text{COOH eq}$ -Verhältnisse der HMPA-Präzipitate ohne und mit Aluminiumoxid bei den pH-Werten 5,5 und 8,5 (HMPA-Konzentration: 1 g/l, Aluminiumoxid-Konzentration: 7,5 g/l,  $\text{CaCl}_2$ -Konzentration: 3,3 mM)*

HMPA 1 g/l	$\text{Ca}^{2+}_{\text{total}}\text{eq} / \text{COOH}_{\text{total}}\text{eq}$ (berechnet)	$\text{Ca}^{2+}_{\text{gebunden}}\text{eq} / \text{COOH}_{\text{immobilisiert}}\text{eq}$ (gemessen)			
		ohne	mit	ohne	mit
		Aluminiumoxid		Aluminiumoxid	
		pH 5,5		pH 8,5	
0-0	0,9	nicht meßbar	0,4	nicht meßbar	0,8
10-C8	1,1	0,5	0,3	1,0	1,1
20-C8	1,2	0,3	0,0	1,0	1,1
30-C8	1,5	0,3	0,0	0,9	1,0
10-C16	1,2	0,4	0,1	1,0	1,0

Aufgrund der eingesetzten Mengen nehmen die Äquivalentverhältnisse  $\text{Ca}^{2+}_{\text{total}} / \text{COOH}_{\text{total}}$  bei allen HMPA einen Wert größer als eins an, nur bei dem „Ausgangspolymeren“ 0-0 liegt das Verhältnis bei 0,9. Bei pH 5,5 sind im HMPA-Präzipitat  $\text{Ca}^{2+}_{\text{gebunden}}\text{eq} / \text{COOH}_{\text{immobilisiert}}\text{eq}$ -Verhältnisse um 0,4 zu finden. In Anwesenheit von Aluminiumoxid nehmen die Verhältnisse jedoch unerwartet mit steigendem Modifizierungsgrad oder längerer Alkylseitenkette signifikant ab. Im Gegensatz hierzu liegen die  $\text{Ca}^{2+}_{\text{gebunden}}\text{eq} / \text{COOH}_{\text{immobilisiert}}\text{eq}$ -Verhältnisse der Präzipitate bei pH 8,5 um den Wert eins, sowohl ohne als auch bei Anwesenheit von Aluminiumoxid und zeigen sich unabhängig von dem Modifizie-

rungsgrad oder der Alkylseitenkette des Polymeren. Die Äquivalentverhältnisse  $\text{Ca}^{2+}_{\text{gebunden}} / \text{COOH}_{\text{immobilisiert}}$  des 0-0-Präzipitats sind aufgrund der Meßungenauigkeit der AAS-Methode ( $\pm 10\%$ ) nicht bestimmbar.

#### *Ohne Aluminiumoxid*

In Anwesenheit von  $\text{Ca}^{2+}$  ist eine Phasenseparation aller HMPA-Lösungen unabhängig vom pH zu beobachten (siehe Abb. 5.3-12), da der Überschuß an divalenten Kationen im Verhältnis zu der totalen Konzentration an Carboxylgruppen zu einer Ladungskompensation der negativen Gruppen der Polysäuren führt ( $\text{Ca}^{2+}_{\text{total eq}} / \text{COOH}_{\text{total eq}} \geq 1$ ). Durch die Bildung intra- und speziell intermolekularer Ca-Brücken wird die Löslichkeit der nunmehr komplexen, hydrophoben Kolloide so weit herabgesetzt, daß es zu einer Koagulierung der Polymere kommt. Bei pH 5,5 sind keine detaillierten Aussagen über die Bindungsstöchiometrie der divalenten Kationen möglich, da die Carboxylatgruppen zum Teil protoniert vorliegen. Ist der Polyelektrolyt bei pH 8,5 vollständig ionisiert, ist eine eins zu eins Korrespondenz zwischen den immobilisierten Carboxylatgruppen und den tatsächlich gebundenen  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen-Äquivalenten zu beobachten (2:1-Komplexe,  $\text{RCOO}^- \cdot \text{Ca}^{2+} \cdot \text{OOCR}$ ). Im Gegensatz zur quantitativen Präzipitation der HMPA in Anwesenheit von  $\text{Ca}^{2+}$  ist bei dem „Ausgangspolymeren“ 0-0, aufgrund der zu geringen Konzentration an divalenten Kationen, die Ladungskompensation und auch die Ausfällung im Zentrifugat des Polyelektrolyten gering ( $\text{Ca}^{2+}_{\text{total eq}} / \text{COOH}_{\text{total eq}} = 0,9$ ).

#### *Mit Aluminiumoxid*

Bei der Adsorption von HMPA an Aluminiumoxid sinkt bei pH 5,5 die im Präzipitat gebundene Konzentration an  $\text{Ca}^{2+}$  signifikant mit zunehmendem Modifizierungsgrad oder längerer Alkylseitenkette, sie geht gegen Null ( $\text{Ca}^{2+}_{\text{gebunden eq}} / \text{COOH}_{\text{immobilisiert eq}} \rightarrow 0$ ). In diesem besonderen Fall konkurrieren die  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen nicht nur mit den  $\text{H}^+$ -Gegenionen, sondern auch mit den hauptsächlich protonierten Aluminolgruppen auf der Oberfläche (Ligandenaustauschreaktion) um eine Bindung mit den Carboxylatgruppen. Der Energiegewinn einer kovalenten chemischen Bindungsbildung ( $\sim 400$  kJ/mol) ist um eine Größenordnung höher als die einer ionischen Wechselwirkung ( $\sim 40$  kJ/mol) und somit stärker favorisiert. Die Adsorptionsmenge zeigt sich demnach unabhängig von der Art des Elektrolyten (siehe Abb. 5.3-11). Jedoch ist bei pH 8,5 bei der Adsorption an Aluminiumoxid eine eins zu eins Äquivalent-Korrespondenz zwischen den gebundenen divalenten Kationen und den immobilisierten Carboxylgruppen, also ein 2:1-Komplex  $\text{RCOO}^- \cdot \text{Ca}^{2+} \cdot \text{OOCR}$  an der Aluminiumoxidoberfläche, zu finden. Das Verhältnis beschreibt das komplexe Adsorptionsverhalten eher tendenziell, denn im alkalischen Milieu können auch ternäre Komplexbindungen zwischen HMPA und den deprotonierten Aluminolgruppen entstehen ( $\text{RCOO}^- \cdot \text{Ca}^{2+} \cdot \text{OAl} \rightleftharpoons$ ), die rechnerisch nicht mit berücksichtigt werden. Es ist anzunehmen, daß ein Zusatz divalenter Kationen im Gegensatz zu  $\text{Na}^+$  die Adsorption des vollständig ionisierten Polymeren bei pH 8,5, aufgrund von Ca-Brücken und der Bildung ternärer Komplexe, verstärkt.

Die Aldrich-HS zeigt in Gegenwart des divalenten Kations  $\text{Ca}^{2+}$  eine vollständige Immobilisierung (100 %) ohne und bei Anwesenheit des Adsorbens Aluminiumoxid, unabhängig vom pH-Wert und vergleichbar mit den synthetischen amphiphilen Makromolekülen. Die Huminsäure neigt aufgrund ihrer Heterogenität grundsätzlich zur Präzipitation. Es ist anzunehmen, daß ein Überschuß an  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen ( $\text{Ca}^{2+}_{\text{total}}/\text{eq} / \text{Säuregruppen}_{\text{total}}/\text{eq} = 2,5$ ) zu einer signifikanten Verknäuelung bzw. Aggregation der Huminsäure führt, wodurch eine Ausfällung der hydrophoben Kolloide resultiert. Bei einer Adsorption an Aluminiumoxid zeigen Aldrich-HS und HMPA die gleichen Bindungsmechanismen. So führt ein  $\text{Ca}^{2+}$ -Zusatz auch bei der Huminsäure zu einer verstärkten Adsorption aufgrund der sich bildenden kompakteren Strukturen und ternären Komplexen auf der Oberfläche. In der Literatur wird die pH-unabhängige Präzipitation von Huminsäure durch Zusatz polyvalenter Kationen [40] sowie der signifikante Anstieg der Adsorption an Oxiden in Gegenwart von divalenten Kationen [49, 52, 179] bestätigt.

Im allgemeinen führt ein Zusatz divalenter Kationen, unabhängig vom pH, zu einer verstärkten Bindung synthetischer und amphiphiler Makromoleküle auf der Aluminiumoxidoberfläche, die bei der quantitativen Erfassung von der Präzipitation der hydrophoben Polymerkolloide überlagert wird.

Dieses Kapitel macht deutlich, daß die Adsorption amphiphiler Makromoleküle an Aluminiumoxid durch viele Faktoren maßgeblich beeinflußt wird. Die Bindung wird bei steigender Polymerkonzentration, zunehmendem Modifizierungsgrad oder längerer Alkylseitenkette und Zusatz polyvalenter Kationen aufgrund von Aggregation und folglich kompakteren Strukturen der Polymere verstärkt. Steigende pH-Werte führen zu einer Knäuelaufweitung und somit zu einer verminderten Adsorption an der Oberfläche. Die Beschreibung der Stabilitäts- und Aggregationseigenschaften der polymerbelegten Aluminiumoxide bei zunehmender Konzentration des Amphiphilen erfolgt durch einen „Dispersions-Agglomerations-Redispersions Prozeß“. Aldrich-HS zeigt im Bezug auf Adsorptions- und Stabilisierungseigenschaften eine gute Vergleichbarkeit mit dem synthetischen Polymer 20-C8, während bei den elektrokinetischen Eigenschaften 10-C16 ein ähnliches Verhalten aufweist.

### 5.3.2 Adsorption von amphiphilen Makromolekülen an Na-Montmorillonit

Die Adsorption von Polyelektrolyten an Aluminiumoxid erfolgt durch elektrostatische Attraktionskräfte und Ausbildung chemischer Bindungen sowie durch hydrophobe Wechselwirkungen der Polymerseitenketten. Im Gegensatz zu der positiven Oberflächenladung des Aluminiumoxids weist Montmorillonit eine hauptsächlich negative Gesamtladung auf. Eine detaillierte Untersuchung der Sorptionseigenschaften der Polymere an dem Schichtsilicat, unter Einfluß der Polymerkonzentration, des pH-Wertes und der Art des Elektrolyten, ist somit von großem Interesse.

## Einfluß der Polymerkonzentration

## Sorptionseigenschaften

Die folgende Abbildung (Abb. 5.3-13) zeigt die Adsorptionsisothermen verschiedener HMPA bei pH 5,5 und der bodenrelevanten Ionenstärke von 0,01 M NaCl.

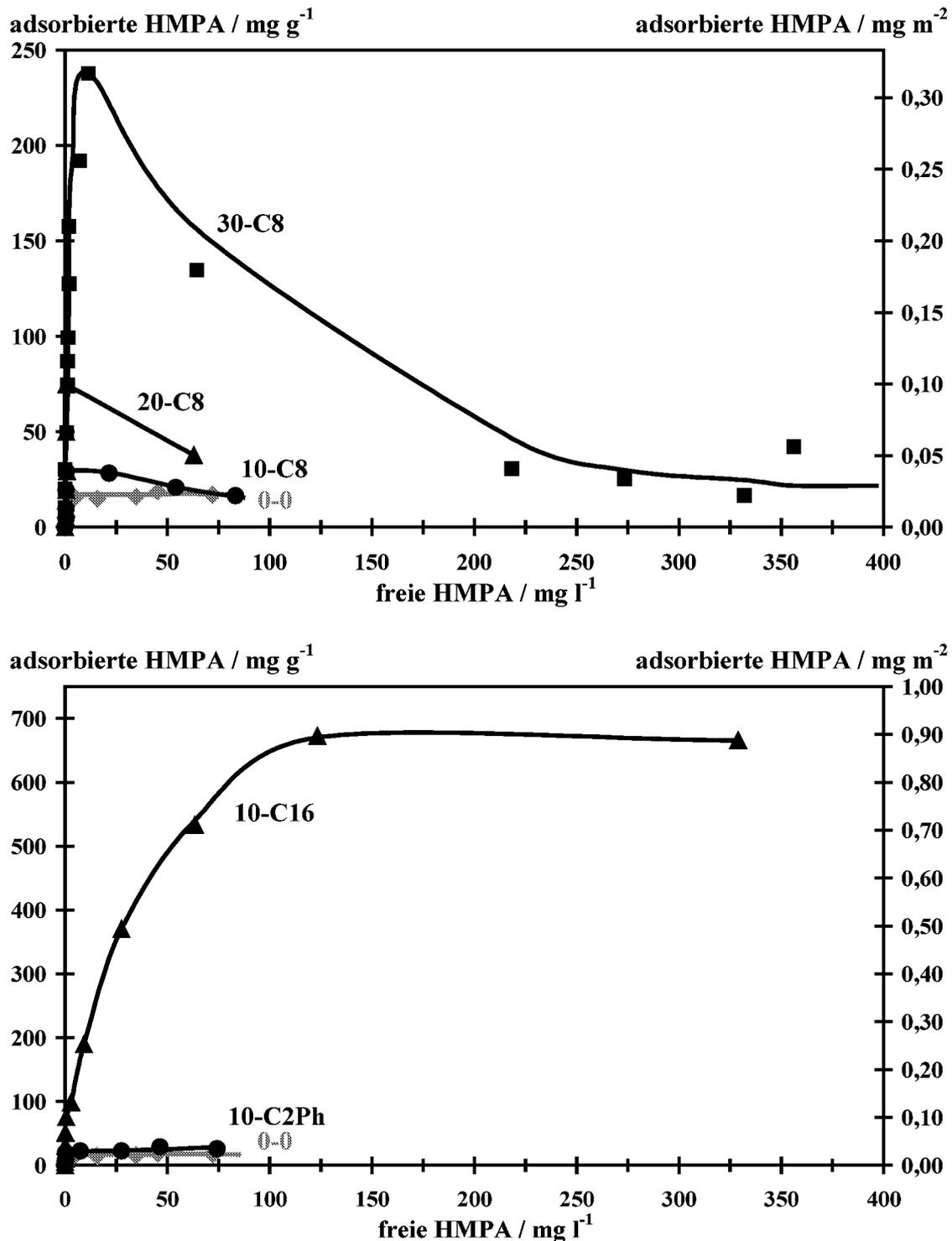


Abb. 5.3-13: Adsorption von HMPA an Montmorillonit (Montmorillonit-Konzentration: 1 g/l, NaCl-Konzentration: 0,01 M, pH 5,5)

Das „Ausgangspolymer“ 0-0 10-C2Ph zeigen einen für Polyelektrolyte typischen H-Isothermenverlauf [163]. Mit steigendem Modifizierungsgrad nimmt die maximal adsorbierte Menge der Polymere signifikant zu, jedoch fallen die Isothermen nach Erreichen der Sättigung der Oberfläche auf eine Adsorptionsmenge von  $0,02 \text{ mg/m}^2$  zurück. Besonders deutlich ist dieses am Kurvenverlauf von 20-C8 und 30-C8 zu beobachten. Bei der Adsorption von 10-C16 an Montmorillonit entspricht der Isothermenverlauf dem Langmuir-Typ [163] und zeigt eine im Vergleich zu den anderen HMPA extrem hohe maximal adsorbierte Menge von  $0,9 \text{ mg/m}^2$ .

Das „Ausgangspolymer“ 0-0, 10-C8 und 10-C2Ph adsorbieren nur in sehr geringen Mengen an die Montmorillonitoberfläche aufgrund der elektrostatischen Repulsion zwischen den zum Teil negativ geladenen Gruppen der Polysäuren und der negativen Siloxanfläche ( $\equiv\text{XO}^-$ ).

Attraktive Wechselwirkungen existieren allein zwischen den positiven Kanten des Montmorillonits, dessen Kantenflächen jedoch weit weniger als 5 % der Gesamtoberfläche einnehmen, und den Carboxylatgruppen. Der Bindungsmechanismus ist hier vergleichbar mit dem von anionischen Polyelektrolyten an Aluminiumoxid. Denn an den lateralen Kanten des Schichtsilicats befinden sich ebenfalls Aluminolgruppen, die mit den Carboxylatgruppen einen Ligandenaustausch eingehen. Mit steigendem Modifizierungsgrad der HMPA zeigt sich eine höhere maximal adsorbierte Menge an Montmorillonit, zurückzuführen auf eine Polymeraggregation durch hydrophobe Wechselwirkungen der Alkylseitenketten und kompakteren Strukturen der Makromoleküle auf der Oberfläche. Röntgendiffraktometrische Untersuchungen des getrockneten „Sediments“ bestätigen, daß sowohl eine Interkalation in die Zwischenschichten des Montmorillonits als auch eine polymerinduzierte höhere Taktoidalordnung im Montmorillonit, aufgrund elektrostatischer Repulsionskräfte, bei allen HMPA ausgeschlossen werden kann. Eine Abschätzung der Anteile der belegten Kantenflächen an der Gesamtoberfläche des Montmorillonits ist unter folgenden Voraussetzungen somit möglich: Der Platzbedarf der HMPA-Moleküle auf der Aluminiumoxidoberfläche (0-0:  $0,8 \text{ mg pro m}^2$  Aluminiumoxid) sowie an den Kanten des Montmorillonits ist identisch (0-0:  $0,02 \text{ mg pro m}^2$  Montmorillonit mit maximaler Belegung von  $0,8 \text{ mg/m}^2$ ). Man erhält so einem prozentualen Anteil der Kanten von 2,5 % an der Totaloberfläche des Montmorillonits von  $750 \text{ m}^2/\text{g}$ ; dies entspricht den Literaturwerten von  $\ll 5\%$  Kantenfläche [67, 259]. Mit steigendem Modifizierungsgrad nimmt unter den oben angegebenen Randbedingungen die Kantenfläche an der Gesamtoberfläche rein rechnerisch signifikant zu. Bei 30-C8 werden Werte von 10 % erreicht (30-C8:  $3 \text{ mg pro m}^2$  Aluminiumoxid;  $0,3 \text{ mg pro m}^2$  Montmorillonit). Da die Kantenfläche von Montmorillonit jedoch unverändert bei Werten  $\ll 5\%$  liegen muß, ist anzunehmen, daß die höher modifizierten amphiphilen Moleküle nicht allein an die lateralen Aluminolgruppen binden, sondern zusätzliche Wechselwirkungen mit der Siloxanfläche eingehen. Die treibende Kraft liegt wahrscheinlich in der Entropiezunahme durch Verdrängung der auf der Oberfläche fest gebundenen Wassermoleküle durch die hydrophoben Polymere.

Das Abfallen der Isothermen (bis auf 10-C16) nach Erreichen der Sättigung der Oberfläche auf eine Adsorptionsmenge von  $0,02 \text{ mg/m}^2$  stützt die Hypothese der zusätzlichen Physisorption der Polymere auf der Siloxanoberfläche. Ab einer bestimmten Grenzkonzentration ( $c_{ac}$ ) bilden freie amphiphile Makromoleküle in der Volumenphase Cluster über hydrophobe Wechselwirkungen der Alkylseitenketten. Es ist anzunehmen, daß für ein „Aufbrechen“ der in der Volumenphase gebildeten, stabilen Polymeraggregate mehr Energie benötigt wird, als bei der schwachen Adsorption an der Oberfläche gewonnen wird. Wobei eine Adsorption an den positiven Kanten weiterhin möglich ist, da durch den Energiegewinn der Chemisorption an den lateralen Aluminolgruppen eine negative freie Reaktionsenthalpie resultiert.

10-C16 bindet in größeren Mengen an Montmorillonit, vergleichbar der Adsorptionskonzentration von Neutralpolymeren, z.B. Polyvinylpyrrolidon an Schichtsilicate [260-262]. Eine Bindung von kompakten, hydrophoben Polymeraggregaten, aufgrund hydrophober Effekte der langen Alkylseitengruppen, an den lateralen Kanten (anfänglicher H-Isothermenverlauf) und an der negativen Siloxanfläche (anschließender L-Isothermenverlauf) ist somit wahrscheinlich. PCS-Messungen lassen auf eine Ausbildung komplexer Polymeraggregate allein in der Volumenphase, schon bei kleinsten Konzentrationen schließen (vgl. Kap. 5.3.1). Es ist anzunehmen, daß 10-C16 in Form von voluminösen Polymeraggregaten auf der Montmorillonitoberfläche bindet.

Detaillierte Studien in der Literatur zeigen, daß Huminsäure ähnlich schwach an Montmorillonit adsorbiert, wie die synthetischen amphiphilen Polymere 10-C8 und 20-C8. Bei pH-Werten um 3 und in Abhängigkeit von der gewählten NaCl-Konzentration ergeben sich Adsorptionsmengen zwischen 50 und 130 mg/g [263]. Durch die Komplexität und Heterogenität der natürlichen amphiphilen Substanz, ist ein gleichzeitiges Auftreten mehrerer Bindungsmechanismen wahrscheinlich [61]. Indirekt wird bestätigt, daß es sich bei dem Ligandenaustausch zwischen den Polysäuregruppen und den Aluminolgruppen des Montmorillonits um den Hauptbindungsmechanismus handelt [58], analog dem Adsorptionsverhalten kleiner organischer Moleküle [56, 264]. Es wird angenommen, daß zusätzliche hydrophobe Wechselwirkungen, demnach entropische Effekte, sowie schwache physikalische Kräfte eine nicht spezifische Adsorption an der Oberfläche induzieren. Eine verstärkte Adsorption hydrophoberer Fraktionen der Huminsäure an Montmorillonit stützt die These auftretender Bindungen von hydrophoben Huminsäurestrukturen [265].

### *Ladungseigenschaften*

Mit Hilfe elektrokinetischer Messungen sind die Ladungseigenschaften der polymerbelegten Montmorillonitpartikel charakterisierbar. Im Durchschnitt liegen die elektrophoretischen Mobilitäten zwischen  $-2,2 \pm 0,1 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  für Montmorillonit und  $-2,9 \pm 0,1 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  für

HMPA-modifizierten Montmorillonit. Für Huminsäure-belegten Montmorillonit ergeben sich vergleichbar geringe Abnahmen der elektroforetischen Mobilität [266].

Bei Montmorillonit bestimmt die negativ geladene Siloxanoberfläche die elektroforetische Mobilität maßgeblich, da die positiven Kanten weniger als 5 % der Gesamtoberfläche ausmachen. Durch die Adsorption der amphiphilen Polymere an die lateralen Aluminolgruppen kommt es zu einer Neutralisierung und Umladung der Kanten. Die elektroforetische Mobilität wird negativer. 10-C16 bindet in Form von voluminösen Polymeraggregaten auf der Montmorillonitoberfläche sowohl an den Kanten als auch an den basalen Siloxanflächen. Durch die aus der Polymerkonformation auf der Oberfläche resultierende Verschiebung der Scherebene in das Innere der Volumenphase, sind elektroforetische Mobilitäten von 10-C16-modifizierten Montmorilloniten um Null zu erwarten, vergleichbar mit Polyvinylpyrrolidon-belegten Montmorilloniten (PVP 0,8 mg/m<sup>2</sup> →  $\mu = 0 \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  [67, 160, 259]). Die Messungen ergeben jedoch negative elektroforetische Mobilitäten aufgrund des anionischen Charakters der Adsorbatschicht ( $-2,9 \pm 0,1 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ).

### Aggregatstabilität

Da die bestimmten Ladungseigenschaften keine direkten Aussagen über die Stabilität der Dispersionen zulassen, wird mit Hilfe von PCS-Messungen das Aggregationsverhalten der Montmorillonit / Polymer-Suspensionen bestimmt. Die folgende Abbildung (Abb. 5.3-14) zeigt die mittleren intensitätsgerichteten Partikeldurchmesser  $d_z$  in Abhängigkeit von der adsorbierten HMPA-Konzentration.

Der Partikeldurchmesser von Montmorillonit liegt um 2000 nm und steigt mit zunehmender Polymerkonzentration signifikant. Nach Erreichen eines maximalen Teilchendurchmessers fällt  $d_z$  auf Werte zurück, die niedriger sind, als die des reinen Montmorillonits. Mit steigendem Modifizierungsgrad oder längerer Alkylseitenkette wird die Verteilung des maximalen Partikeldurchmessers zunehmend breiter. Die Adsorptionsmengen sinken nach Erreichen der maximalen Bindungskapazität der Oberfläche auf kleinere Werte, besonders deutlich zu erkennen bei 20-C8 und 30-C8.

Vergleichbar mit der Partikelgrößenbestimmung der polymerbelegten Aluminiumoxide (vgl. Kap. 5.3.1) zeigen die aufgetragenen Partikeldurchmesser nur einen Aggregations- bzw. Dispersions-„Trend“, da es sich hier ebenfalls um monomodale Messungen mit relativ hohen Polyindices handelt, und die obere Meßgrenze durch einsetzende Sedimentation um 3-5  $\mu\text{m}$  liegt.

Na-Montmorillonit-Dispersionen sind bei pH 5,5 und in Anwesenheit von 0,01 M NaCl instabil. Sie zeigen eine Heterokoagulation aufgrund elektrostatischer Attraktionskräfte zwischen den positiven Kanten und den negativen Siloxanflächen verschiedener Schichtsilicatplättchen. Es bilden sich sogenannte Kartenhausstrukturen (vgl. Kap. 3.5.2). Bei einer spezifischen Ad-

sorption geringer Polymermengen kommt es zu einer deutlich verstärkten Agglomeration der Montmorillonitpartikel. Die Kartenhausstrukturen werden untereinander durch Polymerverbrückung zwischen ihren Kanten verbunden und es entstehen riesige, komplexe Aggregate.

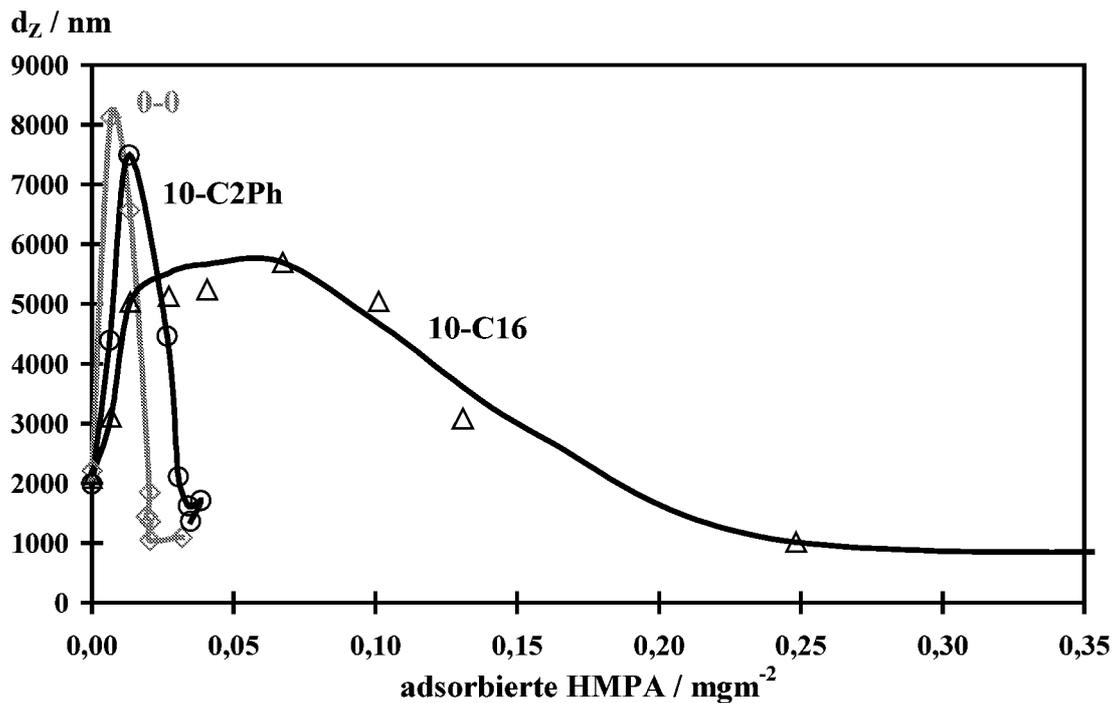
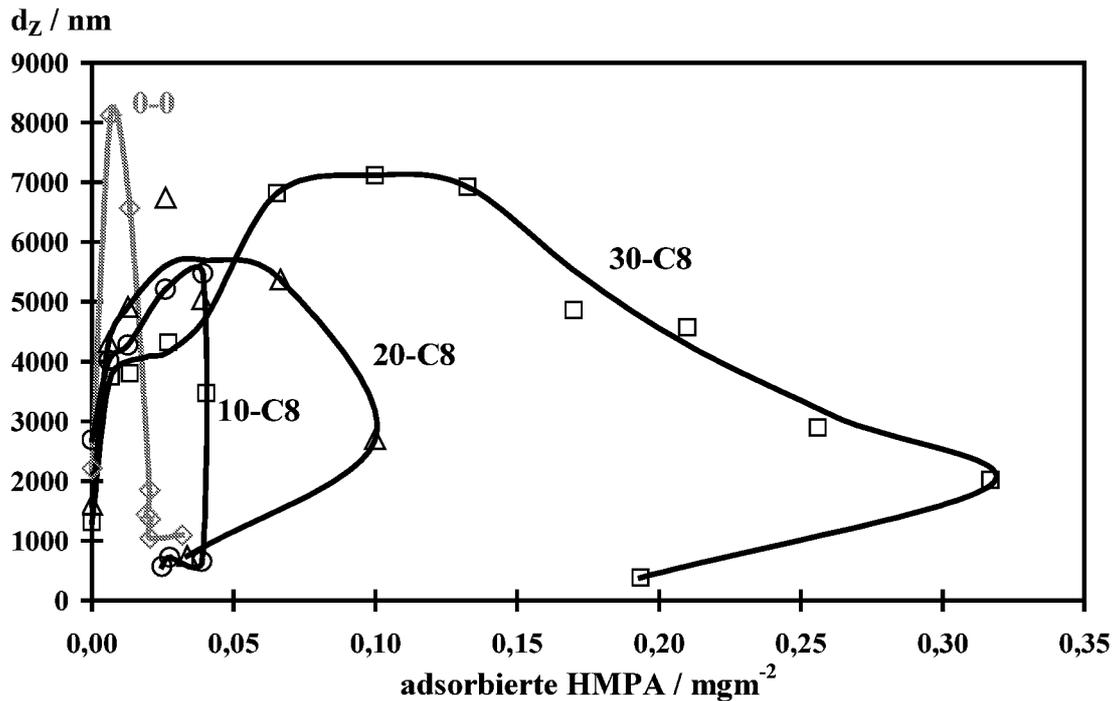


Abb. 5.3-14: Partikeldurchmesser  $d_z$  von verschiedenen polymerbelegten Montmorilloniten als Funktion der adsorbierten HMPA-Konzentrationen (NaCl-Konzentration: 0,01 M, pH 5,5)

Mit steigendem Modifizierungsgrad oder längerer Alkylseitenkette der HMPA ist anzunehmen, daß die Flockung zusätzlich durch hydrophobe Wechselwirkungen der in die Volumephase hineinragenden Alkylseitenketten stabilisiert wird (siehe Abb. 5.3-15).

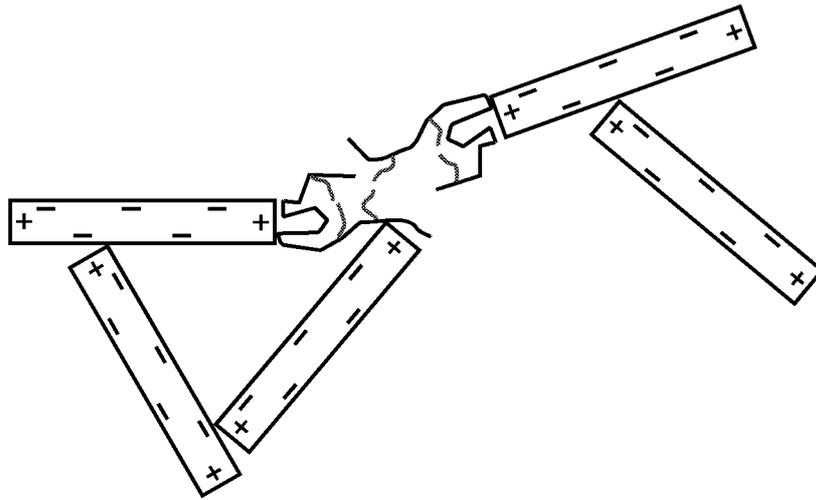


Abb. 5.3-15: Schematische Darstellung der Flockung heterokoagulierter Montmorillonitpartikel in Gegenwart von HMPA

Bei 20-C8, 30-C8 und 10-C16 ist eine Polymeradsorption nicht nur an den Kanten, sondern zusätzlich an den basalen Flächen des Montmorillonits möglich. Somit ist die Bildung von Montmorillonitaggregaten in Gegenwart von hydrophoben Makromolekülen nicht ausschließlich auf Kante / Fläche-Kontakte zurückzuführen, sondern Fläche / Fläche-Kontakte sind wahrscheinlich ebenfalls möglich. Nimmt die adsorbierte Polyelektrolytkonzentration kontinuierlich zu, kommt es zu einer Umladung der lateralen Kanten, sie werden negativ. Die elektrostatischen Repulsionskräfte zwischen Kante / Kante, Fläche / Kante und Fläche / Fläche wirken der Flockung entgegen, die Montmorillonitplättchen werden einzeln dispergiert ( $d_z < 1000$  nm).

Neben der PCS existiert eine weitere, einfach anzuwendende Lichtstreuungsmethode, mit deren Hilfe das Aggregationsverhalten der Montmorillonit / Polymer-Suspensionen bestimmbar ist, die Trübungsmessung. Durch Anwendung der Gleichung 4.6 in Kapitel 4.4.4 wird der Wellenlängenexponent  $n$  durch doppelt-logarithmische Auftragung der optischen Dichte als Funktion der Wellenlänge  $\lambda$  für den reinen und jeden HMPA-belegten Montmorillonit ermittelt ( $r^2 = 0,998$ ). Der Wellenlängenexponent  $n$  ist abhängig von der durchschnittlichen Partikelgröße und beschreibt im Falle des anisometrischen Montmorillonits die Dimension der Hauptachse  $a$  des Partikels [229, 232]. In Abbildung 5.3-16 sind die Ergebnisse der beiden Lichtstreuexperimente PCS und Trübungsmessung für das „Ausgangspolymer“ 0-0 und 10-C8 modifizierte Montmorillonite einander gegenüber gestellt.

Der Partikeldurchmesser  $d_z$  und der Wellenlängenexponent  $n$  zeigen sowohl für die mit dem „Ausgangspolymeren“ 0-0 als auch mit 10-C8 modifizierten Montmorillonite einen ver-

gleichbaren Verlauf. Mit steigender HMPA-Konzentration auf der Montmorillonitoberfläche nehmen  $d_z$  und  $n$  zunächst deutlich zu und erreichen bei weiter steigender Polymerkonzentration wieder kleinere Werte.

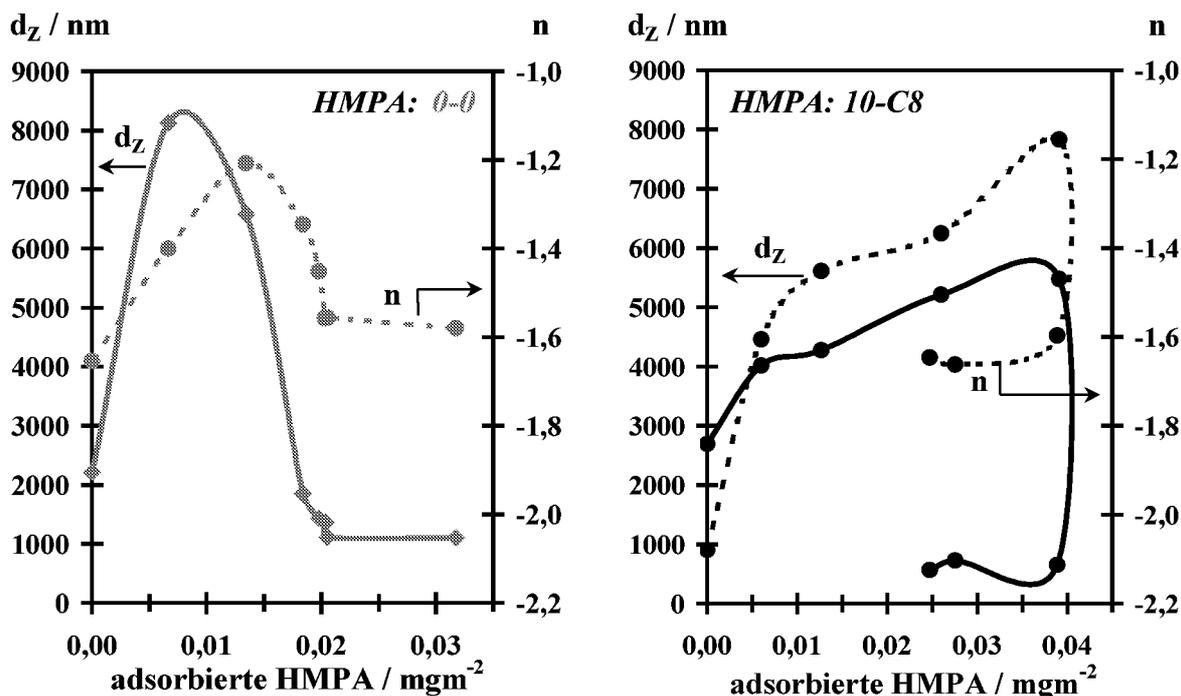


Abb. 5.3-16: Partikeldurchmesser  $d_z$  und Wellenlängenexponente  $n$  der belegten Montmorillonite in Abhängigkeit von der adsorbierten HMPA-Konzentration (Montmorillonit-Konzentration: 1 g/l, NaCl-Konzentration: 0,01 M, pH 5,5)

Die durch Anwendung von Trübungsmessungen erhaltenen Wellenlängenexponenten  $n$  bestätigen den mit Hilfe der PCS bestimmten Verlauf der sphärischen Partikeldurchmesser polymerbelegter Montmorillonitpartikel. Zunächst wird die Heterokoagulation der Montmorillonitpartikel durch Polymerverbrückungen und zusätzlich auftretende hydrophobe Wechselwirkungen der amphiphilen Polymere stabilisiert, jedoch erfolgt bei steigender Polymerkonzentration aufgrund elektrostatischer Repulsion eine Dispergierung der Montmorillonitplättchen.

In der Literatur wird deutlich, daß die Adsorption von Huminsäure an Montmorillonit, vergleichbar mit der Bindung von HMPA, durch elektrostatische Repulsion zwischen den negativ geladenen modifizierten Partikeln zu einer Stabilisierung der kolloidalen Mineraldispersion führt [266].

Die folgenden Abbildungen 5.3-17 und 5.3-18 visualisieren den Sedimentationsprozeß instabiler und stabiler Montmorillonit-Dispersionen. Die Sedimentationszeit beträgt jeweils sieben Tage.

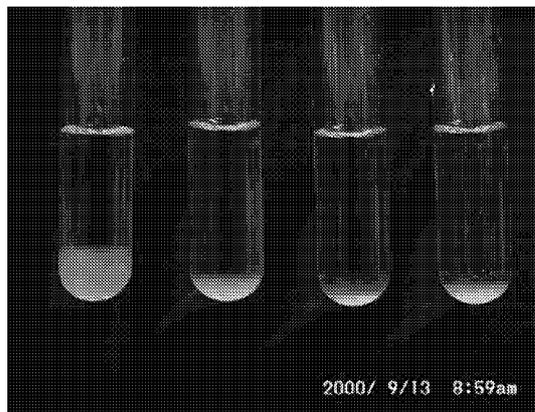


Abb. 5.3-17: **0-0** (0; 0,01; 0,02; 0,03 mg/m<sup>2</sup>) (Montmorillonit-Konzentration: 1 g/l, NaCl-Konzentration: 0,01 M, pH 5,5)

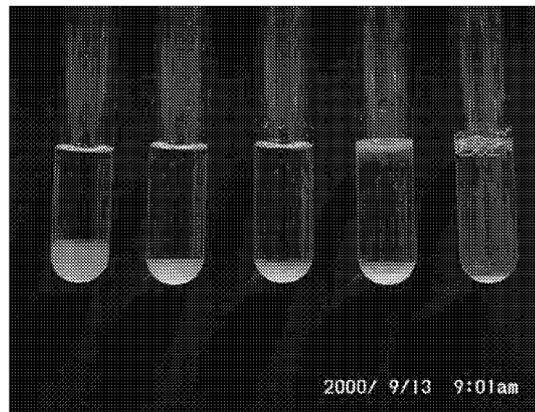


Abb. 5.3-18: **20-C8** (0; 0,01; 0,04; 0,10; 0,05 mg/m<sup>2</sup>) (Montmorillonit-Konzentration: 1 g/l, NaCl-Konzentration: 0,01 M, pH 5,5)

In beiden Abbildungen ist deutlich zu erkennen, daß Montmorillonit sehr voluminös sedimentiert und bei steigender Polymerbelegung auf der Schichtsilicatoberfläche dicht gepacktere Sedimente entstehen. Montmorillonit bildet in der Volumenphase Kartenhausstrukturen mit großen innerkristallinen Hohlräumen. Diese willkürlich gebildeten voluminösen Aggregate sinken als Ganzes, unter dem Einfluß der Gravitation, auf den Boden des Gefäßes. Stabile Dispersionen sind in der Lage, kompakte Sedimentstrukturen aufzubauen (vgl. Kap. 3.5.2). Die Sedimentationsversuche bestätigen das mit Hilfe der PCS und Trübungsmessungen bestimmte Stabilitäts- und Aggregationsverhalten der mit amphiphilen Makromolekülen modifizierten Montmorillonite.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß amphiphile Makromoleküle in nur sehr geringen Mengen an die positiven Kanten des Montmorillonits binden. Stark hydrophobe Polymere (z.B. 30-C8, 10-C16) adsorbieren aufgrund kurzreichweitiger Wechselwirkungen der Alkylseitenketten sogar auf der Siloxanfläche und binden in größeren Mengen. Montmorillonit-Dispersionen sind bei den hier untersuchten Bedingungen instabil. Sie zeigen eine Heterokoagulation, die bei geringer Polymerkonzentration durch Verbrückungsprozesse oder hydrophobe Wechselwirkungen der amphiphilen Polymere stabilisiert wird. Bei steigender Konzentration amphiphiler Makromoleküle kommt es durch elektrostatische Stabilisierung zur Dispergierung der Montmorillonitplättchen. Die synthetischen C8-Polymere zeigen bei den Adsorptions- und Stabilisierungseigenschaften eine gute Vergleichbarkeit mit dem natürlichen amphiphilen Makromolekül Huminsäure.

### Einfluß des pH-Wertes

Da die Adsorption von anionischen Polyelektrolyten an Montmorillonit hauptsächlich über elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Polymer und den lateralen Kanten des Schichtsilicats bestimmt wird, werden die Sorptionseigenschaften und ihre Konformation auf der Oberfläche stark durch den vorliegenden pH-Wert beeinflusst. In der folgenden Abbildung ist der gebundene HMPA-Anteil an Montmorillonit bei den pH-Werten 5,5 und 8,5 dargestellt. Die HMPA-Ausgangskonzentration bei den Adsorptionsversuchen beträgt 50 mg/l.

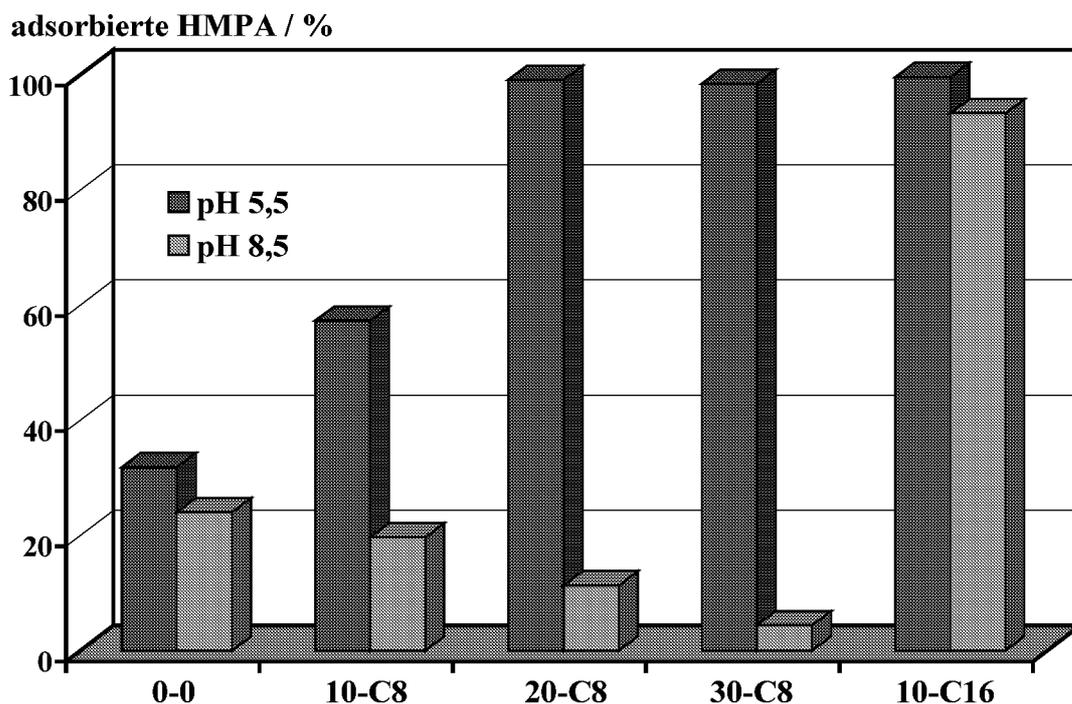


Abb. 5.3-19: Adsorbierte Anteile der HMPA an Montmorillonit bei pH 5,5 und 8,5 (HMPA-Ausgangskonzentration  $c_0$ : 50 mg/l, Montmorillonit-Konzentration: 1 g/l, NaCl-Konzentration: 0,01 M)

Die Adsorptionsmenge steigt bei pH 5,5 mit zunehmendem Modifizierungsgrad oder längerer Alkylseitenkette. Bei pH 8,5 ist die gebundene Polymermenge an Montmorillonit geringer im Vergleich zu pH 5,5 und nimmt signifikant mit steigendem Modifizierungsgrad ab. In Anwesenheit von 10-C16 zeigt sich jedoch ein adsorbierter Polymeranteil unabhängig vom pH.

Bei pH 5,5 binden die HMPA über eine Ligandenaustauschreaktion an die lateralen Aluminiumgruppen. Mit steigendem Modifizierungsgrad und längeren Alkylseitenketten entstehen dichte Polymeraggregate aufgrund hydrophober Wechselwirkungen an den Kanten des Montmorillonits mit einem geringeren Platzbedarf, sowie zusätzliche Adsorptionsmöglichkeiten an den Siloxanflächen. Die gebundene Polymermenge nimmt bei steigender Hydrophobie des Polymeren zu.

Der pH am Ladungsnullpunkt (p.z.c.) der Kanten des Montmorillonits ist aufgrund der Dominanz der negativen Siloxanfläche schwer bestimmbar. Eine Umladung der Ränder des Schichtsilicats wird zwischen pH 5-6 [152] sowie bei pH 7,5 [267] ermittelt. Es ist anzunehmen, daß bei einem pH von 8,5 die amphoteren Aluminolgruppen hauptsächlich deprotoniert vorliegen. Im alkalischen Medium ist somit die gebundene Polymermenge an Montmorillonit viel kleiner als im sauren, da die Bindung negativ geladener Polyelektrolyte nicht mehr durch elektrostatische Attraktionskräfte verstärkt wird. Die Ligandenaustauschreaktion findet wegen der fehlenden Protonierung der Aluminolgruppe nur noch erschwert statt und die Carboxylatgruppen konkurrieren mit den OH-Ionen aus der Volumenphase um die Bindungsstellen. Eine Adsorption wird nicht nur durch die Oberflächenladung des Adsorbens, sondern ebenfalls durch die Ladungseigenschaften des Adsorptivs beeinflusst. Bei pH 8,5 liegen die Polyelektrolyte vollständig ionisiert vor und nehmen eine rigide, gestreckte Konformation, sowohl in der Volumenphase als auch auf der Oberfläche, ein. Die gestreckten Polymere haben einen größeren Platzbedarf auf der Oberfläche als die kompakten Polymerstrukturen bei pH 5,5 und daraus resultieren kleinere Adsorptmengen am Montmorillonit. Bei hohen Modifizierungsgraden kommt es zu einer Aggregatbildung durch hydrophobe Wechselwirkungen der Alkylseitenketten (vgl. Abb. 5.1-7). Die kompakten Polymerstrukturen induzieren eine höhere effektive Ladungsdichte und führen zu einer Erniedrigung der adsorbierten Polymermenge aufgrund verstärkter elektrostatischer Repulsion. Der adsorbierte Anteil von 10-C16 an Montmorillonit zeigt sich gänzlich unbeeinflusst vom pH, da die Bindung hauptsächlich durch van der Waals Wechselwirkungen zwischen den langen hydrophoben Seitenketten des Polymeren und den pH-unabhängigen, permanent negativen Siloxanflächen erfolgt.

Eine der ersten systematischen Untersuchungen der Huminsäureadsorption an Montmorillonit, unter dem Einfluß des pH-Wertes, ist schon im Jahre 1929 zu finden [268]. Es wurde festgestellt, daß die an dem Tonmineral gebundene Huminsäure-Menge bei sinkendem pH steigt. Neuere Arbeiten bestätigen die pH-abhängige Adsorption des natürlichen amphiphilen Makromoleküls [179, 263, 269]. Synthetische amphiphile Polymere und Huminsäuren zeigen, trotz der Heterogenität und Komplexität des natürlichen Makroions, ein sehr ähnliches Adsorptionsverhalten, da der Bindungsmechanismus sowie die Konformation der Polysäuren auf der Oberfläche vergleichbar durch den vorliegenden pH beeinflusst werden.

### Einfluß des Elektrolyten

Die Adsorption amphiphiler Makromoleküle an Montmorillonit wird nicht nur maßgeblich durch die Polymerkonzentration, den Modifizierungsgrad oder die Alkylseitenkettenlänge bestimmt, sondern ebenfalls deutlich durch den pH-Wert. Welchen Einfluß die spezifischen Eigenschaften von divalenten Kationen ( $\text{Ca}^{2+}$ ) gegenüber monovalenten ( $\text{Na}^+$ ) auf den Bin-

dungsmechanismus der Polyelektrolyte an die Montmorillonitoberfläche haben, wird anhand der folgenden Abbildung (Abb. 5.3-20) diskutiert.

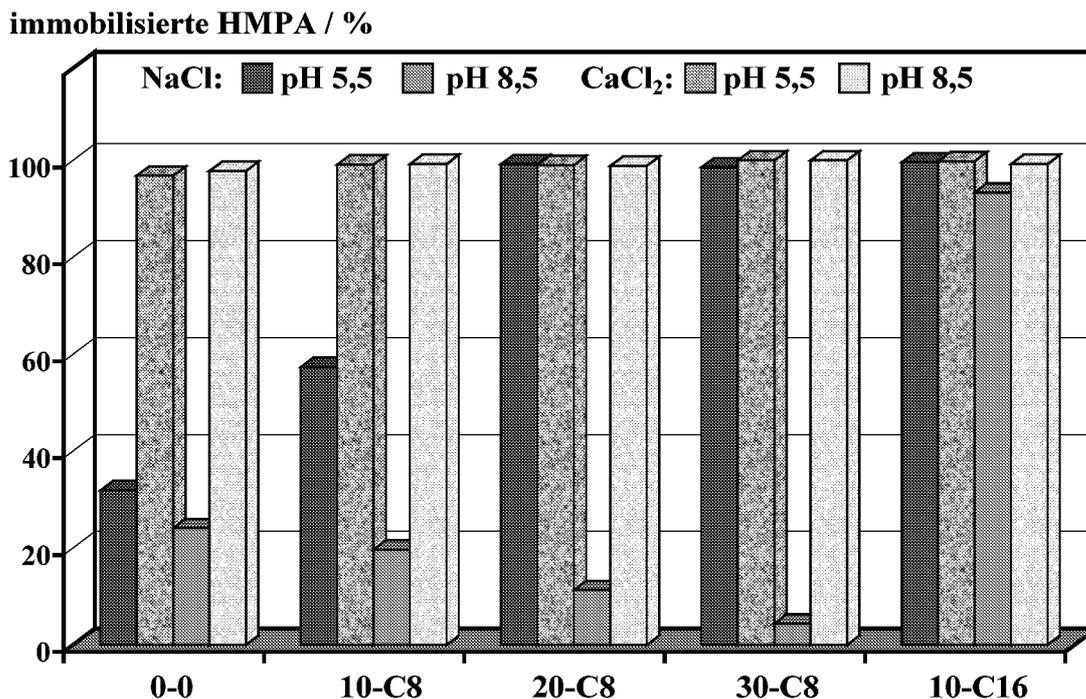


Abb. 5.3-20: Immobilisierte Anteile der HMPA in Gegenwart von Montmorillonit bei pH 5,5 und 8,5 sowie in Anwesenheit von NaCl und CaCl<sub>2</sub> (HMPA-Ausgangskonzentration  $c_0$ : 50 mg/l, Montmorillonit-Konzentration: 1 g/l, NaCl- und CaCl<sub>2</sub>-Ionenstärke:  $I = 0,01 M$ )

In Gegenwart von Montmorillonit werden bei pH 5,5 und gleicher Ionenstärke von Na<sup>+</sup>- und Ca<sup>2+</sup>-Chlorid-Ionen ( $I = 0,01 M$ ) HMPA mit hohen Modifizierungsgraden oder langer Alkylseitenkette vollständig immobilisiert, unabhängig von der Art des zugesetzten Elektrolyten. Jedoch erhöhen divalente Kationen die Adsorption der niedrig modifizierten HMPA deutlich im Vergleich zu Na<sup>+</sup>. Bei pH 8,5 beeinflusst Ca<sup>2+</sup> die Immobilisierung der Polyelektrolyte auffällig, denn im Vergleich zu den monovalenten Kationen kommt es hier zu einem signifikanten Anstieg der Adsorption. Nur die Immobilisierung von 10-C16 in Gegenwart von Montmorillonit zeigt sich unabhängig von der pH- und Elektrolyt-Wahl, sie ist quantitativ.

Bei der Anwesenheit von Ca<sup>2+</sup> kommt es, im Gegensatz zu den monovalenten Na<sup>+</sup>-Ionen, zu spezifischen Immobilisierungsmechanismen in Form von intra- oder intermolekularer Verbrückung der Polysäuren (RCOO<sup>-</sup>-Ca<sup>2+</sup>-OOCR). Zusätzlich entstehen intermolekulare Komplexbindungen zwischen HMPA und den basalen Siloxanoberflächen (RCOO<sup>-</sup>-Ca<sup>2+</sup>-OX≡) sowie zwischen HMPA und den deprotonierten Aluminolgruppen an den lateralen Kanten (RCOO<sup>-</sup>-Ca<sup>2+</sup>-OAl≡). Die Ca<sup>2+</sup>-Brücken induzieren nicht nur eine verstärkte Adsorption des Polymeren auf der Montmorillonitoberfläche, sondern können durch Ausbildung von nunmehr hydrophoben Polymerkoagulaten zu einer Phasenseparation des Systems Wasser /

HMPA führen und somit die spezifischen Adsorptionsprozesse überlagern (vgl. Kap. 5.3.1, Abb. 5.3-11 und Abb. 5.3-12). Für eine detaillierte Interpretation des Adsorptionsverhaltens der Polyelektrolyte in Gegenwart von  $\text{CaCl}_2$  an Montmorillonit ist es demnach unumgänglich, zunächst das Präzipitationsverhalten der amphiphilen Makromoleküle, hervorgerufen durch divalente Kationen, allein in der Volumenphase unter gleichen Bedingungen (Präparation, Probenaufbereitung, Analyse) zu bestimmen (siehe Abb. 5.3-21).

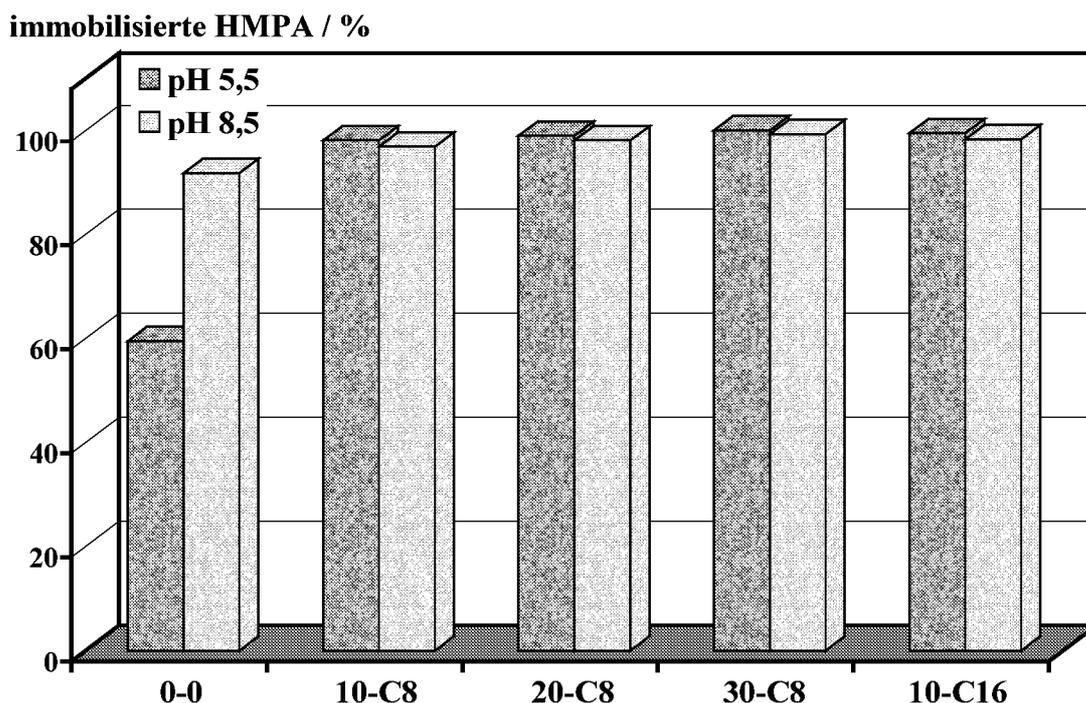


Abb. 5.3-21: Immobilisierte Anteile der HMPA in Gegenwart von  $\text{CaCl}_2$  bei pH 5,5 und 8,5 (HMPA-Ausgangskonzentration  $c_0$ : 50 mg/l,  $\text{CaCl}_2$ -Konzentration: 3,3 mM)

Beschleunigt durch Zentrifugation präzipitieren und sedimentieren die amphiphilen Polymere in Gegenwart des divalenten Kations  $\text{Ca}^{2+}$  vollständig, unabhängig vom pH. Das „Ausgangspolymer“ 0-0 fällt bei pH 5,5 nur zu 58 % aus.

Die Sedimentation der Makromoleküle wird durch die Hydrophobie der amphiphilen Polymere beeinflusst. Diese wird wiederum durch den Modifizierungsgrad oder die Alkylseitenkettenlänge sowie maßgeblich durch das Äquivalentverhältnis von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen zu den Carboxylgruppen der Polysäuren bestimmt (vgl. Kap. 5.1.1.4). In der folgenden Tabelle 5.3-2 sind die berechneten Äquivalentverhältnisse der total eingesetzten Konzentration an  $\text{Ca}^{2+}$  zu den Carboxylgruppen der verschiedenen Polysäuren ( $\text{Ca}^{2+}_{\text{total eq}} / \text{COOH}_{\text{total eq}}$ ) aufgeführt. In Kapitel 5.3.1 wurden verschiedene kalkulierte  $\text{Ca}^{2+}_{\text{total eq}} / \text{COOH}_{\text{total eq}}$ -Verhältnisse bereits diskutiert, jedoch lagen die Polysäurekonzentrationen in diesen Fällen um das 20fache über den hier eingesetzten geringen HMPA-Konzentrationen von 50 mg/l. Die tatsächlich gemessenen Äquivalentverhältnisse  $\text{Ca}^{2+}_{\text{gebunden}} / \text{COOH}_{\text{immobilisiert}}$  der HMPA-Präzipitate sind auf-

grund der Meßgenauigkeit der AAS-Methode ( $\pm 10\%$ ) bei den hier eingesetzten Mengenverhältnissen nicht bestimmbar.

*Tabelle 5.3-2:  $\text{Ca}^{2+}\text{eq} / \text{COOH}\text{eq}$ -Verhältnisse der HMPA-Präzipitate bei pH 5,5 und 8,5 (HMPA-Konzentration: 50 mg/l,  $\text{CaCl}_2$ -Konzentration: 3,3 mM)*

<b>HMPA 50 mg/l</b>	<b><math>\text{Ca}^{2+}_{\text{total}}\text{eq} / \text{COOH}_{\text{total}}\text{eq}</math> (berechnet)</b>
<b>0-0</b>	17,5
<b>10-C8</b>	21,8
<b>20-C8</b>	24,2
<b>30-C8</b>	30,2
<b>10-C16</b>	23,4

Das Komplexverhältnis  $\text{Ca}^{2+}_{\text{total}}\text{eq} / \text{COOH}_{\text{total}}\text{eq}$  nimmt Werte wesentlich größer als eins an, unabhängig von der Art des Polyelektrolyten.

Der große Überschuß an divalenten Kationen führt zu einer Ladungskompensation der negativ geladenen Carboxylatgruppen der Polysäuren und somit zu einer Abschirmung der hydrophilen Gruppen der Polymere, unabhängig vom pH. Durch die Bildung intra- und speziell intermolekularer Ca-Brücken wird die Löslichkeit der hydrophoben Polymerkoagulate so weit herabgesetzt, daß daraus eine Ausfällung der Polymere resultiert.

Die verstärkte Bindung amphiphiler Polymere durch Zusatz divalenter Kationen, unabhängig vom pH, wird bei der quantitativen Erfassung von der Präzipitation der hydrophoben Polymerkolloide überlagert. In der Literatur werden die Bindungsprozesse von Polyacrylsäure an Tonminerale in Gegenwart von  $\text{Ca}^{2+}$  schon länger diskutiert. Hier wird die verstärkte PAA-Adsorption durch die Bildung von Ca-Brücken und ternärer Komplexe an den negativen Bindungsstellen der Oberfläche, die basalen Siloxangruppen mit eingeschlossen, bestätigt [56, 68, 177, 181].

In der Literatur wird beschrieben, daß die Adsorptionskonzentration von Huminsäure an Montmorillonit ebenfalls in Gegenwart eines divalenten Kations ( $\text{Ca}^{2+}$ ) steigt [58, 179, 268].

Natürliche und synthetische amphiphile Makromoleküle zeigen bei der Adsorption an Montmorillonit die gleichen Immobilisierungsmechanismen. So führt ein  $\text{Ca}^{2+}$ -Zusatz auch bei der Huminsäure zu einer verstärkten Adsorption aufgrund von kompakteren Polymerstrukturen und ternären Oberflächenkomplexen.

Dieses Kapitel verdeutlicht, daß die Adsorption amphiphiler Makromoleküle an Montmorillonit durch die vier genannten Faktoren maßgeblich bestimmt wird. Die meist geringe Bindung der Polyelektrolyte an die lateralen Kanten des Schichtsilicats wird durch höhere Modifizierungsgrade, längere Alkylseitenketten, niedrigere pH-Werte und Zusätze polyvalenter Kationen durch Aggregation und folglich kompakteren Strukturen der Polymere verstärkt. Eine Adsorption an den Siloxanflächen ist allein bei stark hydrophoben Polymeren und durch Ca-Brücken wahrscheinlich und führt zu größeren Adsorptionsmengen. Die instabilen Montmorillonit-Dispersionen werden bei hohen Konzentrationen an amphiphilen Makromolekülen in einzelne Montmorillonitplättchen dispergiert. Die synthetischen C8-Polymere zeigen in Bezug auf Adsorptions- und Stabilisierungseigenschaften eine gute Vergleichbarkeit mit der Huminsäure.

## 5.4 Adsorption von polaren bzw. unpolaren organischen Schadstoffen und Tensiden an die binären Systeme Mineraloxid / amphiphiles Makromolekül

Der Boden ist eine wichtige Senke für anthropogene Stoffe. Damit stellt sich die Frage der Bioverfügbarkeit, des Transports und der Toxizität von unpolaren (z.B. PAK) und polaren (z.B. Phenolderivate) Schadstoffen, sowie anthropogener Tenside. Eine detaillierte Untersuchung des Sorptionsverhaltens von Schadstoffen an mit organischem Kohlenstoff belegten Bodenkomponenten ist in diesem Fall zur Bearbeitung dieser wichtigen Problematik unumgänglich.

### 5.4.1 Bindung von unpolaren organischen Schadstoffen

Pyren, ein typischer Vertreter unpolarer organischer Schadstoffe, zeigt aufgrund seiner geringen Wasserlöslichkeit eine hohe Affinität für gelöste organische Stoffe (DOM) in Gewässern, Grundwasser und Bodenlösungen sowie für gebundene organische Substanzen in Böden und aquatischen Sedimenten [239]. Da die Bindungskapazität von Pyren in die hydrophoben Bereiche der gelösten organischen amphiphilen Makromoleküle in Kapitel 5.2 schon untersucht wurde, steht nun die Sorption von Pyren an mit organischem Kohlenstoff (HMPA) belegten Bodenkomponenten im Vordergrund. Die Verteilung von Pyren zwischen dem wässrigen Elektrolyt und den hydrophoben Mikrodomänen der auf der Aluminiumoxidoberfläche quantitativ adsorbierten HMPA wird durch das Konzentrationsverhältnis  $R_{\text{Py}}$  beschrieben.

$$R_{\text{Py}} = \frac{[\text{Py}]_{\text{gebunden}}}{[\text{Py}]_{\text{frei}}} = \left( \frac{[\text{Py}]_{\text{total}}}{[\text{Py}]_{\text{frei}}} \right) - 1 \quad (5.20)$$

mit  $[\text{Py}]_{\text{gebunden}}$ : Pyren-Konzentration gebunden in den hydrophoben Mikrodomänen  
 $[\text{Py}]_{\text{frei}}$ : Pyren-Konzentration im wässrigen Elektrolyt  
 $[\text{Py}]_{\text{total}}$ : Pyren-Gesamtkonzentration

Die mit Hilfe der Rotverschiebung der (0-0)-Bande des Fluoreszenz-Anregungsspektrums ermittelten Konzentrationsverhältnisse  $R_{\text{Py}}$  sind in der folgenden Abbildung (Abb. 5.4-1) dargestellt. Zum Vergleich ist der Verteilung von Pyren zwischen dem wässrigen Elektrolyt und den hydrophoben Mikrodomänen der auf der Aluminiumoxidoberfläche *adsorbierten* HMPA die Verteilung von Pyren zwischen dem wässrigen Elektrolyt und den hydrophoben Clustern der *gelösten* HMPA gleicher Konzentration in der Volumenphase gegenüber gestellt.

Das Konzentrationsverhältnis  $R$  von Pyren steigt mit zunehmender Polymerkonzentration und längerer Alkylseitenkette. 10-C8 bindet Pyren jedoch nur im adsorbierten Zustand auf der Aluminiumoxidoberfläche, in der Volumenphase wird der organische Schadstoff nicht gebunden. Im Gegensatz hierzu nimmt das Konzentrationsverhältnis  $R_{\text{Py}}$  in Anwesenheit von

10-C16 gelöst in der Volumenphase größere Werte an, als in gebundener Form auf der Oberfläche.

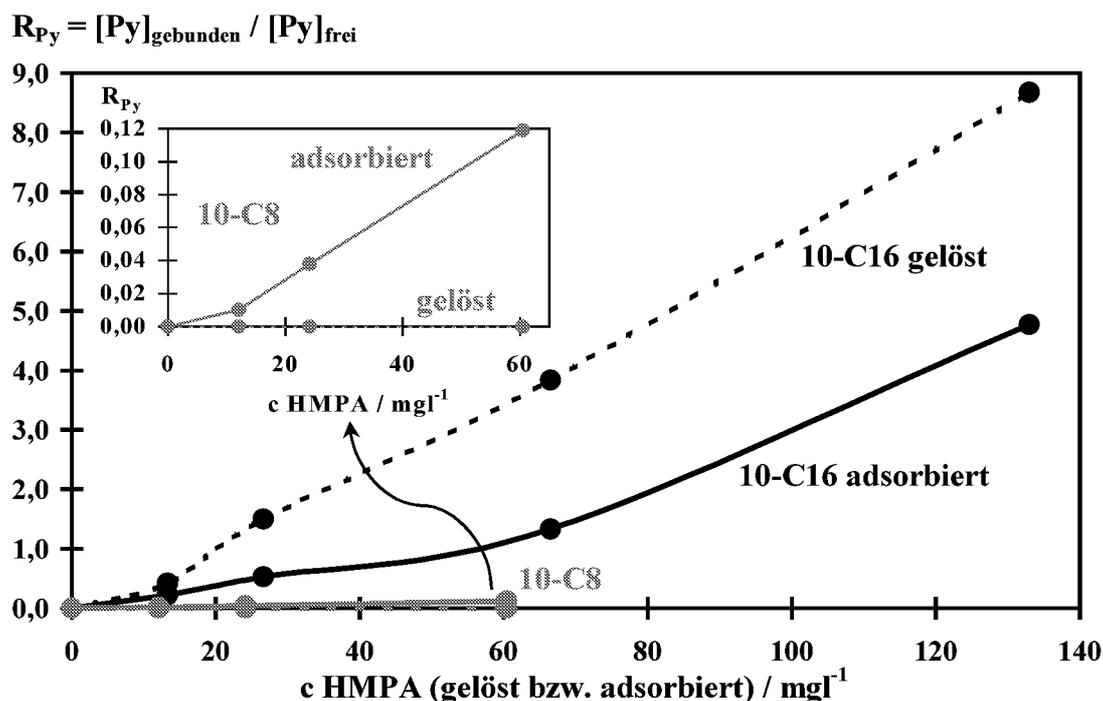


Abb. 5.4-1: Konzentrationsverhältnis  $R_{Py}$  der Verteilung von Pyren zwischen dem wäßrigen Elektrolyt und den hydrophoben Mikrodomänen der an Aluminiumoxid quantitativ adsorbierten HMPA sowie der gelösten HMPA in der Volumenphase (Pyren-Konzentration:  $0,3 \mu\text{M}$ , NaCl-Konzentration:  $0,01 \text{ M}$ , pH 5,5)

Steigende Polymerkonzentration und längere Alkylseitenketten induzieren eine verstärkte Bildung hydrophober Cluster der HMPA in der Volumenphase und in der Adsorbatschicht. Je mehr hydrophobe Bereiche existieren, desto größere Mengen des unpolaren Pyrens können aufgrund kurzreichweitiger Wechselwirkungen in diese Domänen gebunden werden (vgl. Kap. 5.2). Die Konzentration an 10-C8 ist in der Volumenphase nicht ausreichend hoch, um hydrophobe Mikrodomänen über intra- oder intermolekulare Wechselwirkungen zu bilden (vgl. Abb. 5.1-6). Bei der Adsorption an der Oberfläche entstehen jedoch hydrophobere, geordnete, dichte Polymerstrukturen (vgl. Kap. 5.3.1), die die Bindungsaffinität zu Pyren verstärken. Bei 10-C16 entstehen schon bei kleinsten Polymerkonzentrationen, bedingt durch lange Alkylseitenketten, komplexe hydrophobe Aggregate in der Volumenphase (vgl. Abb. 5.1-6), in denen der organische unpolare Schadstoff solubilisiert werden kann. Es ist anzunehmen, daß bei der Adsorption von sehr niedrigen 10-C16-Konzentrationen auf der Oberfläche die hydrophoben Aggregate zum Teil „aufbrechen“ und in Form von Monoschichten binden. Erst mit steigender Adsorptmenge bilden sich Multischichten mit voluminösen hydrophoben Clustern, in die Pyren vermehrt binden kann.

Da die Sorption im Boden einen grundlegenden Prozeß für die Bioverfügbarkeit und den Transport der hydrophoben organischen Schadstoffe darstellt, existieren in der Literatur detaillierte Studien über die Wechselwirkung der hydrophoben organischen Komponenten (HOC = *hydrophobic organic compounds*) an mit Huminsäure belegten Bodenmineralen [270, 271]. Allgemein steigt die Bindungsaffinität von Pyren mit zunehmender Hydrophobie des organischen Bodenmaterials [61, 272]. Ein Vergleich der Bindung von unpolaren organischen Schadstoffen an gelöste und an mineralassoziierte Huminsäuren zeigt, daß für die organischen Komponenten signifikant niedrigere Bindungsaffinitäten an die adsorbierten amphiphilen Makromoleküle resultieren [270, 271].

Mit Hilfe von kinetischen Untersuchungen ist eine Aufklärung der eigentlichen Sorptionsprozesse möglich. Es ist anzunehmen, daß hydrophobe organische Schadstoffe zwei verschiedene Bindungsprozesse bei der Sorption an die gebundene organische Substanz zeigen: Einen schnellen Verteilungsprozeß und einen langsamen (*aging*), wahrscheinlich diffusiven Prozeß, an die inneren Bindungsstellen der Adsorbatsstruktur [273]. Letzterer Prozeß wird aufgrund der Komplexität und Heterogenität der Huminsäure und der damit verbundenen Diversität der hydrophoben Bereiche stark kontrovers diskutiert [46].

Im allgemeinen wird deutlich, daß an Bodenmineral gebundene synthetische und natürliche Makromoleküle mit zunehmender Hydrophobie der Adsorbatschicht Pyren verstärkt immobilisieren. Existieren jedoch in der Volumenphase gelöste organische Polymeraggregate, kommt es zu einer Mobilisierung bzw. zu einem Transport der Schadstoffe in Folge höherer Zugänglichkeit in die hydrophoben Kolloide.

#### 5.4.2 Bindung von polaren organischen Schadstoffen

2,4-Dichlorphenol (2,4-DCP) ist, aufgrund seines industriellen Gebrauchs während der Herbizid- und Holzschutzmittel-Herstellung, eines der weit verbreiteten Chlorphenol-Kontaminanten in Böden und aquatischen Sedimenten [274]. Eine detaillierte Untersuchung der Bindungskapazität des Xenobiotikums an mit organischem Kohlenstoff belegten Bodenkomponenten ist von großem Interesse, da hierdurch Aussagen über den Transport und die Bioverfügbarkeit des toxischen Schadstoffes möglich sind. Die folgende Abbildung (Abb. 5.4-2) zeigt die ermittelten Adsorptionsmengen von 2,4-DCP an reinem und an HMPA-modifiziertem Aluminiumoxid. Die Hydrophobie der polymerbelegten Oberflächen wird zunächst mit Hilfe der Fluoreszenz-Sonden-Technik ohne Anwesenheit des organischen Schadstoffes bestimmt ( $I_I/I_{III}$ -Verhältnis).

Die Hydrophobie der polymer-modifizierten Aluminiumoxidoberflächen steigt mit zunehmendem Modifizierungsgrad und adsorbierter HMPA-Konzentration sowie mit längerer Alkylseitenkette des Polyelektrolyten. Mit zunehmender Hydrophobie der Oberfläche wird eine verstärkte Adsorption von 2,4-DCP beobachtet.

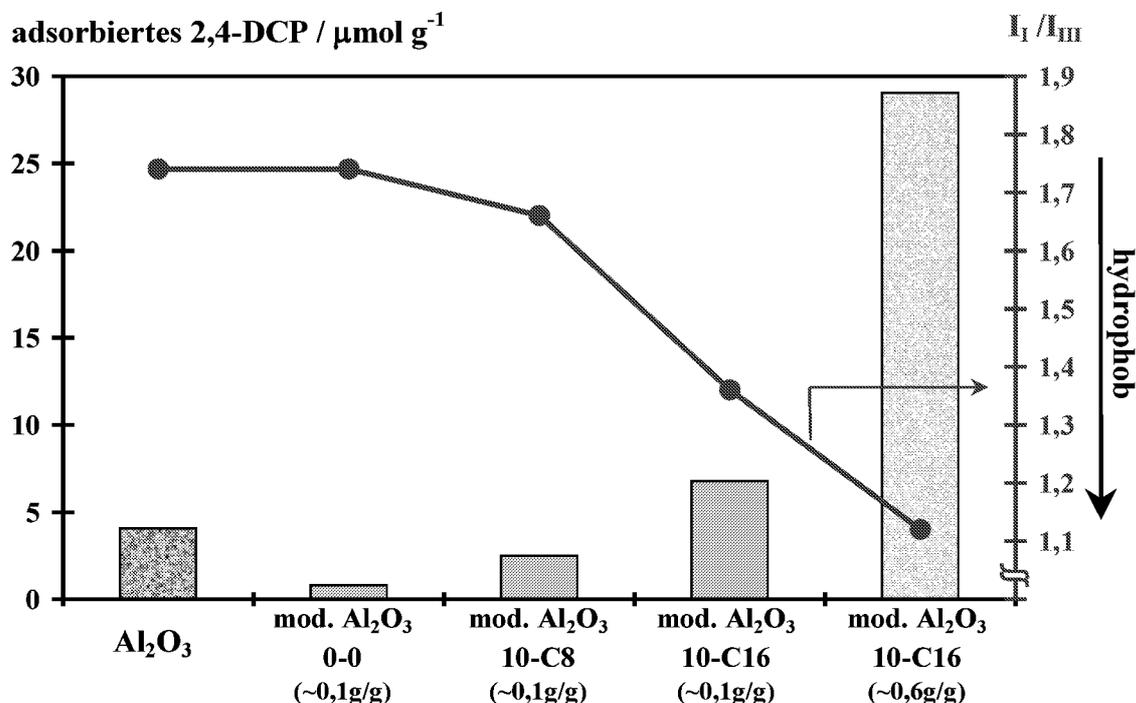


Abb. 5.4-2: HMPA-Aluminiumoxid-Komplexe: Adsorption von 2,4-DCP und  $I_I/I_{III}$ -Verhältnisse in Abhängigkeit von der HMPA-Oberflächenbelegung (2,4-DCP-Konzentration: 0,5 mM, Aluminiumoxid-Konzentration: 7,5 g/l, Pyren-Konzentration: 0,3  $\mu\text{M}$ , NaCl-Konzentration: 0,01 M, pH 5,5)

2,4-DCP zeigt an Aluminiumoxid, trotz der hydrophilen Oberfläche, eine relativ hohe Bindungsaffinität. Bei pH 5,5 liegen die oberflächenständigen Aluminolgruppen weitgehend protoniert vor. Eine spezifische Adsorption der Phenolgruppen von 2,4-DCP, in Form einer Ligandenaustauschreaktion, ist möglich [275, 276]. Ist die Aluminiumoxidoberfläche mit dem „Ausgangspolymeren“ 0-0 belegt, sind alle Bindungsstellen blockiert und eine Chemisorption von 2,4-DCP an der Oberfläche wird verhindert. Mit zunehmendem Modifizierungsgrad (10-C8) oder längerer Alkylseitenkette (10-C16) der HMPA entstehen, bedingt durch intra- oder intermolekularer Wechselwirkungen der Seitengruppen, hydrophobe Mikrodomänen in der Adsorbatschicht (vgl. Kap. 5.3.1), in die 2,4-DCP über van der Waals Wechselwirkungen bevorzugt binden kann. Eine Proportionalität zwischen der adsorbierten Schadstoffmenge und der gebundenen HMPA-Konzentration auf der Oberfläche ist erkennbar. Steigt die Adsorptmenge von HMPA um das sechsfache, so nimmt die gebundene 2,4-DCP-Konzentration ebenfalls um den gleichen Faktor zu. Diese Proportionalität weist auf eine Adsolubilisierung des leicht polaren, aber nicht ionischen Schadstoffes bei pH 5,5 ( $pK = 7,90$  [217]) über kurzreichweitige Wechselwirkungen in die hydrophoben Cluster der Adsorbatschicht auf der Aluminiumoxidoberfläche hin.

Bei einer Berechnung des Konzentrationsverhältnisses  $R_{\text{DCP}}$  (vgl. Kap. 5.4.1), mit

$$R_{\text{DCP}} = \frac{[2,4 - \text{DCP}]_{\text{gebunden}}}{[2,4 - \text{DCP}]_{\text{frei}}} = \left( \frac{[2,4 - \text{DCP}]_{\text{total}}}{[2,4 - \text{DCP}]_{\text{frei}}} \right) - 1, \quad (5.21)$$

resultieren für die Verteilung von 2,4-DCP zwischen dem wäßrigen Elektrolyt und den hydrophoben Polymer-Bereichen auf der Oberfläche folgende Werte.

*Tabelle 5.4-1: Konzentrationsverhältnis  $R_{\text{DCP}}$  der Verteilung von 2,4-DCP zwischen dem wäßrigen Elektrolyt und den hydrophoben Bereichen der polymerbelegten Aluminiumoxidoberfläche (2,4-DCP-Konzentration: 0,5 mM, Aluminiumoxid-Konzentration: 7,5 g/l, NaCl-Konzentration: 0,01 M, pH 5,5)*

	$\text{Al}_2\text{O}_3$	mod. $\text{Al}_2\text{O}_3$ 0-0 (~ 0,1 g/g)	mod. $\text{Al}_2\text{O}_3$ 10-C8 (~ 0,1 g/g)	mod. $\text{Al}_2\text{O}_3$ 10-C16 (~ 0,1 g/g)	mod. $\text{Al}_2\text{O}_3$ 10-C16 (~ 0,6 g/g)
$R_{\text{DCP}}$	0,07	0,01	0,04	0,11	0,77

Die Konzentrationsverhältnisse  $R_{\text{DCP}}$  nehmen weitaus kleinere Werte an als eins.

Im Vergleich zu der Adsorption des unpolaren, hydrophoben organischen Schadstoffes Pyren (vgl. Abb. 5.4-1, z.B. 10-C16  $R_{\text{py}} \gg 1$ ; Löslichkeit in Wasser:  $6 \cdot 10^{-7}$  M [83]), bindet das polare 2,4-DCP (Löslichkeit in Wasser:  $27,6 \cdot 10^{-3}$  M [216]) nur in geringen Mengen an die polymerbelegten Aluminiumoxidoberflächen.

In Abbildung 5.4-3 wird die Bindungsaffinität von 2,4-DCP an mit synthetischen und natürlichen Makromolekülen belegten Aluminiumoxidoberflächen einander gegenübergestellt. Für eine bessere Vergleichbarkeit des Adsorptionsverhaltens, ist der Anteil des organischen Kohlenstoffes auf den Oberflächen konstant (21 mgC/g).

Größere Modifizierungsgrade und längere Alkylseitenketten der HMPA verstärken die Bindung von 2,4-DCP an den polymerbelegten Aluminiumoxidoberflächen. Die adsorbierte Menge des Schadstoffes in die Aldrich-Huminsäure-Adsorbatschicht ist der gebundenen Konzentration an eine 10-C8 modifizierte Oberfläche ähnlich.

Die Bildung hydrophober Cluster auf der Oberfläche durch intra- oder intermolekulare Wechselwirkungen der Alkylketten induziert eine verstärkte Adsorbilisierung des Schadstoffes. Es ist anzunehmen, daß wegen der hier gewählten geringen organischen „Kohlenstoffkonzentration“ und der somit nicht vollständigen Oberflächenbelegung, sowohl van der Waals Wechselwirkungen zwischen 2,4-DCP und den Alkylgruppen als auch die spezifische Adsorption (Ligandenaustauschreaktion) der Phenolgruppen an der Aluminiumoxidoberfläche auftreten werden.

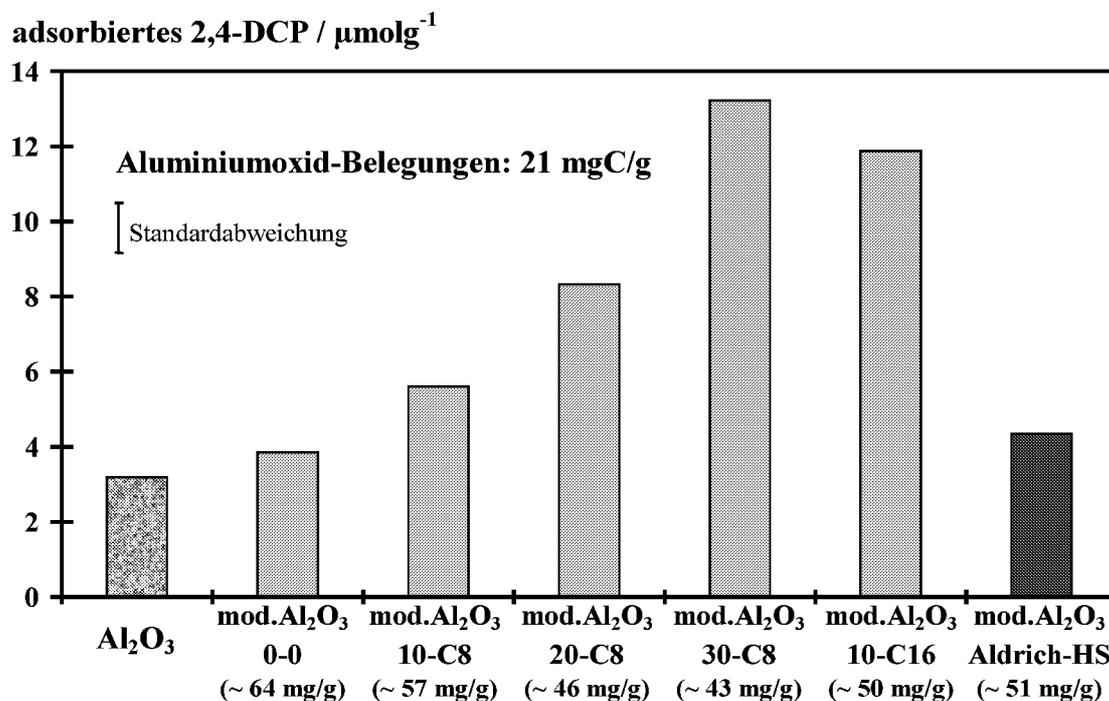


Abb. 5.4-3: Adsorption von 2,4-DCP an unterschiedlich „polymer“-belegten Aluminiumoxidoberflächen (2,4-DCP-Konzentration: 0,5 mM, Aluminiumoxid-Konzentration: 7,5 g/l, Aluminiumoxid-Belegung: 21 mgC/g, NaCl-Konzentration: 0,01 M, pH 5,5)

Die Bindungsaffinität von 2,4-DCP zu Aldrich-Huminsäure belegter Aluminiumoxidoberfläche ist relativ schwach im Vergleich zu der Sorption an synthetische Polymer-Adsorbatschichten. Die Heterogenität des natürlichen organischen Kohlenstoffs führt zu einer geringen Adsorption des Schadstoffes. Aufgrund des heterogenen Sorptionspotentials der Huminsäure ist eine vollständige Aufklärung der Bindungsmechanismen zur Zeit noch nicht möglich [277]. Aber es ist sicher und in der Literatur mehrfach diskutiert, daß die Bindung durch Verteilungsprozesse in hydrophobe Bereiche beschrieben werden kann. Sie wird somit direkt von der Konzentration und der Struktur des organischen Kohlenstoffes auf der Oberfläche beeinflusst [278-280], komplexere Bindungsvorgänge sind jedoch nicht auszuschließen (Ligandenaustausch, Ionenaustausch, Bildung von Ionenpaaren und Ionenkomplexen) [281].

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß der Schadstoff 2,4-DCP eine nur recht schwache Bindung an mit „organischem Kohlenstoff“ belegten Bodenmineralen zeigt. Eine zunehmende Hydrophobie der Adsorbatschicht verstärkt die Immobilisierung des Schadstoffes, wodurch die Bioverfügbarkeit von 2,4-DCP von der Anzahl und der Natur der synthetischen oder natürlichen Makromoleküle, gebunden auf der Oberfläche, abhängig wird.

### 5.4.3 Bindung von kationischen und anionischen Tensiden

Das kationische Tensid Dodecyltrimethylammoniumbromid (DTAB) und das anionische Amphiphil Natriumdodecylsulfat (SDS) können durch Abwässer sowie landwirtschaftliche und industrielle Nutzung in Böden und aquatische Sedimente gelangen. Eine detaillierte Untersuchung ihrer Bindungsaffinitäten an mit organischem Kohlenstoff belegten Bodenkomponenten ist jedoch bisher kaum durchgeführt worden [62]. Die folgende Abbildung 5.4-4 stellt die adsorbierten Mengen von DTAB an unmodifiziertem und an HMPA-belegtem Aluminiumoxid dar. Durch Anwendung der Fluoreszenz-Sonden-Technik wird zunächst die Hydrophobie der polymerbelegten Oberflächen ohne Anwesenheit des Tensids bestimmt ( $I_I/I_{III}$ -Verhältnis).

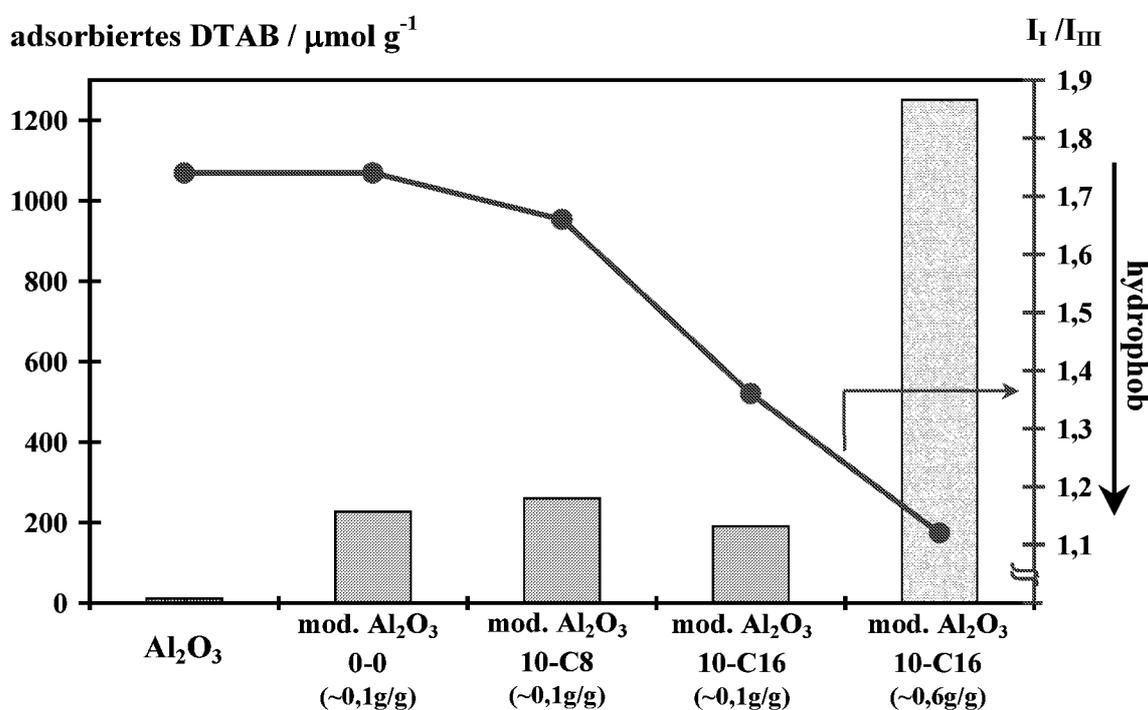


Abb. 5.4-4: HMPA-Aluminiumoxid-Komplexe: Adsorption von DTAB und  $I_I/I_{III}$ -Verhältnisse in Abhängigkeit von der HMPA-Oberflächenbelegung (DTAB-Konzentration: 11 mM = 1,2 cmc, Aluminiumoxid-Konzentration: 7,5 g/l, Pyren-Konzentration: 0,3  $\mu\text{M}$ , NaCl-Konzentration: 0,01 M, pH 5,5)

Die Hydrophobie der polymer-modifizierten Aluminiumoxidoberflächen steigt mit zunehmendem Modifizierungsgrad und adsorbierter HMPA-Konzentration sowie mit längerer Alkylseitenkette des Polyelektrolyten (vgl. Abb. 5.4-2). DTAB zeigt eine sehr geringe Adsorption an reinem Aluminiumoxid, wohingegen an polymer-modifizierten Oxidoberflächen eine Bindung zu beobachten ist. Bei konstanter Polymerkonzentration auf der Oberfläche bindet das kationische Tensid unabhängig von der Art des Polyelektrolyten. Steigt die gebundene Menge an Polymer auf der Oberfläche, nimmt ebenfalls die adsorbierte Menge an DTAB zu.

Die amphoteren Aluminolgruppen des Oxids liegen bei pH 5,5 zum größten Teil protoniert vor (vgl. Kap. 5.1.3). Elektrostatische Repulsionskräfte zwischen den positiven, oberflächenständigen Aluminolgruppen und dem kationischen Tensid verhindern daher beim unbelegten Oxid eine Adsorption. Es ist anzunehmen, daß bei der eingesetzten Tensidkonzentration von 11 mM anstelle einer Oberflächenadsorption DTAB in der Volumenphase für Tenside typische Mizellen bildet ( $cmc = 9 \text{ mM}$  [215]).

Erfährt die Aluminiumoxidoberfläche eine Umladung durch Modifizierung mit anionischen Polyelektrolyten, bewirken elektrostatische Attraktionskräfte zwischen den auf der Oberfläche gebundenen Carboxylatgruppen und den positiven DTAB-Kopfgruppen eine vermehrte Bindung. Dies ist vergleichbar der Adsorption kationischer Tenside an negativen Oberflächen [282-285] oder den Assoziationen ionischer Tenside mit entgegengesetzt geladenen Polymeren in der Volumenphase [128, 129, 286, 287]. Mit zunehmendem Modifizierungsgrad oder längerer Alkylseitenkette der gebundenen HMPA sinkt die Ladungsdichte der anionischen Polysäuren in der Adsorbatschicht. Der hydrophobe Effekt zwischen Tensidketten und den Alkylseitenketten der HMPA kompensiert jedoch die zu erwartende kleiner werdende Adsorptmenge aufgrund geringerer Coulomb'scher Anziehungskräfte. Studien über Polyelektrolyt / Tensid Wechselwirkungen in der Volumenphase bestätigen die vermehrte Bindung mit steigender Hydrophobie des Polymeren [26, 88, 130], bei gleichzeitiger Schwächung der elektrostatischen Bindungsprozesse [288, 289]. Aufgrund der geringen DTAB-Adsorptmengen an 0,1 g/g HMPA-modifizierten Aluminiumoxiden und der eingesetzten DTAB-Konzentration von 11 mM, liegen in der Volumenphase freie Tensidkonzentrationen um 9 mM vor. Die Bildung von Mizellen in der Volumenphase wird so möglich. Eine Aggregatbildung der Tenside auf der Oberfläche ist aufgrund der geringen Adsorptmengen wahrscheinlich auszuschließen: Trotz elektrostatischer Anziehung und hydrophober Effekte zwischen Tensid und HMPA-Adsorbtschicht ist die Tensidmizellbildung in der Volumenphase stärker favorisiert.

Steigt die Adsorptkonzentration von 10-C16 auf der Oberfläche um das sechsfache, so nimmt die gebundene DTAB-Menge signifikant zu. Das Tensid bindet nahezu quantitativ auf der Oberfläche (adsorbiertes DTAB = 9,5 mM, freies DTAB = 1,5 mM). Auf der Aluminiumoxidoberfläche befinden sich komplexe Polymeraggregate mit voluminösen, leicht zugänglichen hydrophoben Mikrodomänen. Neben den elektrostatischen Attraktionskräften zwischen Tensid und Polyanion ist hier eine Mischmizellbildung aufgrund des kooperativen hydrophoben Effektes zwischen den Tensidketten und den langen Alkylseitenketten möglich.

Die Adsorption von DTAB an HMPA-modifizierten Aluminiumoxidoberflächen wird durch elektrostatische Attraktionskräfte und kooperative hydrophobe Effekte der Alkylketten des Tensids und des modifizierten Polymeren induziert. Im Gegensatz zu dem Kationensid weist SDS eine negative Kopfgruppe auf. Eine detaillierte Untersuchung der Bindungsaffinität des anionischen Tensids an polymerbelegte Aluminiumoxide ist daher von großem Interesse und wird anhand der Abbildung 5.4-5 diskutiert.

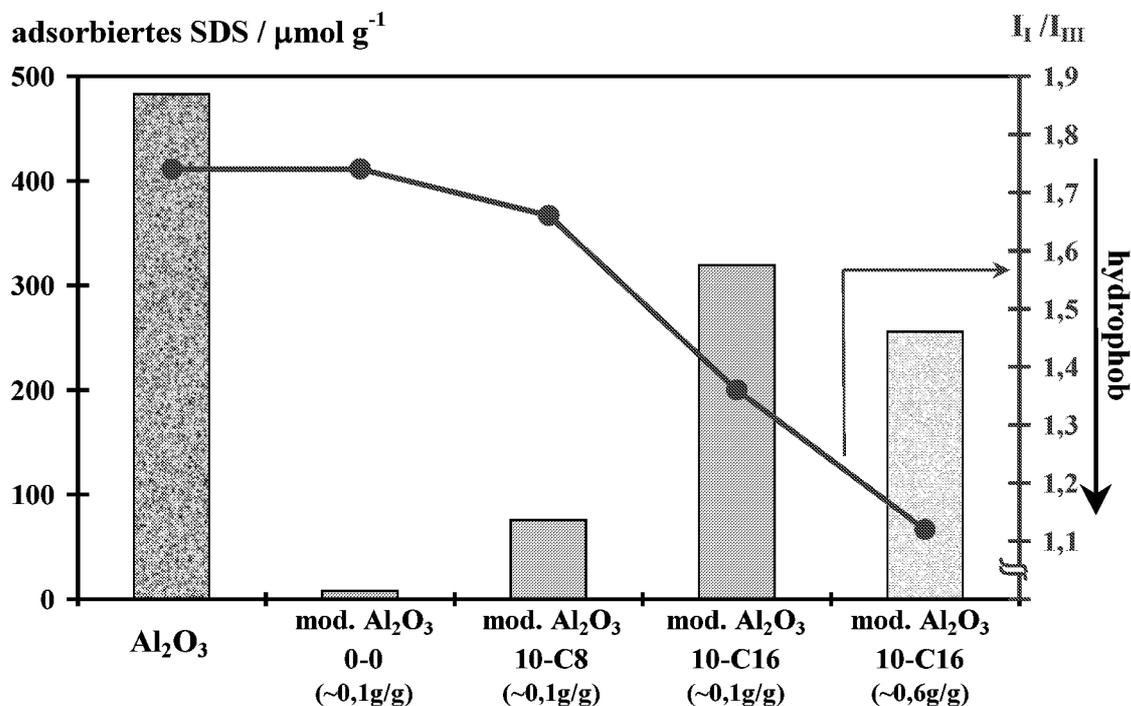


Abb. 5.4-5: HMPA-Aluminiumoxid-Komplexe: Adsorption von SDS und  $I_1/I_{III}$ -Verhältnisse in Abhängigkeit von der HMPA-Oberflächenbelegung (SDS-Konzentration: 6 mM = 1,2 cmc, Aluminiumoxid-Konzentration: 7,5 g/l, Pyren-Konzentration: 0,3  $\mu\text{M}$ , NaCl-Konzentration: 0,01 M, pH 5,5)

Die Hydrophobie der polymer-modifizierten Aluminiumoxidoberflächen steigt mit zunehmendem Modifizierungsgrad und adsorbierter HMPA-Konzentration sowie mit längerer Alkylseitenkette des Polyelektrolyten (vgl. Abb. 5.4-2 und Abb. 5.4-4). SDS adsorbiert an reinem Aluminiumoxid in hohen Mengen, wohingegen an polymerbelegten Oxidoberflächen eine geringere Bindung zu beobachten ist. Besteht die Adsorbatschicht aus dem „Ausgangspolymeren“ 0-0, so ist die Bindung des anionischen Tensids kaum meßbar. Mit zunehmendem Modifizierungsgrad oder längerer Alkylseitenkette der gebundenen HMPA steigt die adsorbierte SDS-Menge. Die Bindung von SDS ist jedoch unabhängig von der auf der Oberfläche gebundenen 10-C16-Konzentration.

Elektrostatische Attraktionskräfte zwischen den anionischen SDS-Kopfgruppen und den positiven, oberflächenständigen Aluminolgruppen bewirken eine hohe SDS-Adsorptmenge an der unmodifizierten Oxidoberfläche [290-292]. Die Adsorption von 0,48 mmol Dodecylsulfat-Kopfgruppen des Tensids an einem Gramm Aluminiumoxid ( $\equiv -0,48$  meq Dodecylsulfat / g Aluminiumoxid) führt zu einer Überkompensation der positiven Aluminolgruppen der Oxidoberfläche (+0,16 meq / g Aluminiumoxid, vgl. Kap. 5.1.3). Eine Bildung von Tensidaggregaten auf der Oberfläche ist somit wahrscheinlich. Coulomb'sche Anziehungskräfte und kooperative hydrophobe Effekte der Tensidketten führen zu hohen Adsorptmengen auf der Oberfläche. Bei der eingesetzten SDS-Konzentration von 6 mM wird folglich die kritische

Mizellbildungskonzentration von SDS ( $\text{cmc} = 5 \text{ mM}$  [214]) in der Volumenphase unterschritten.

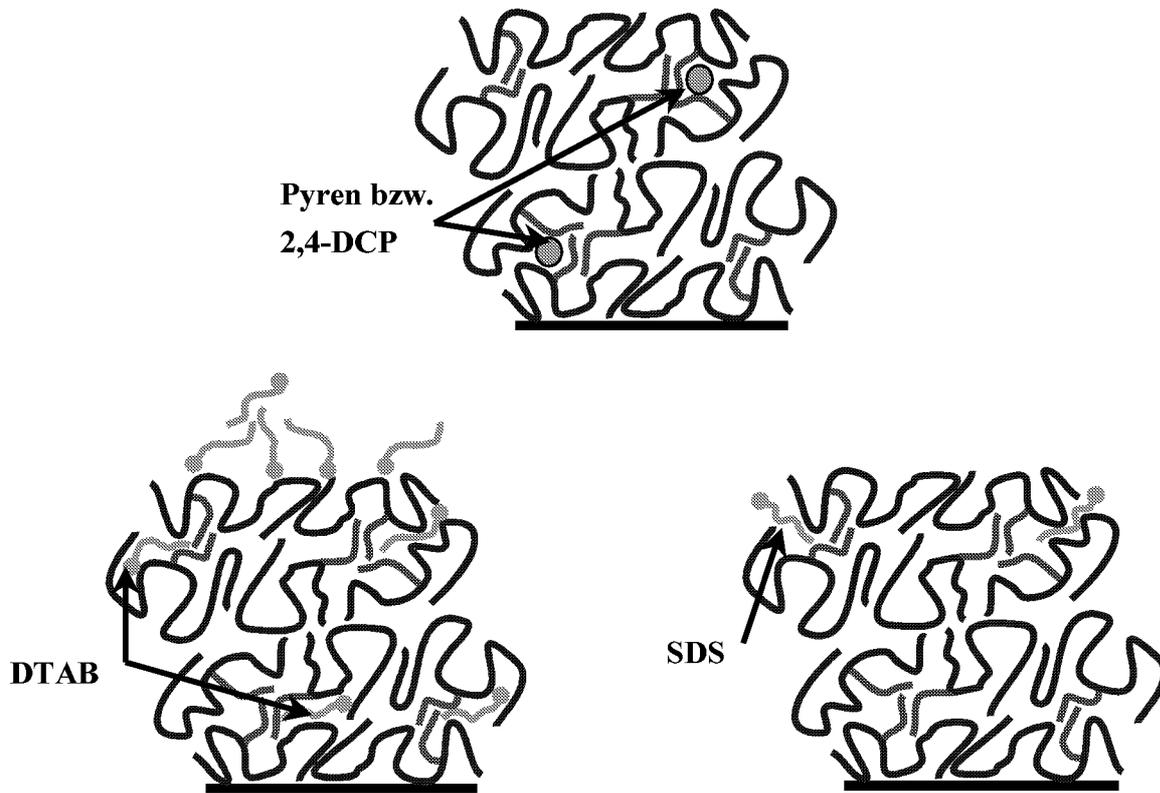
Die Modifizierung von Aluminiumoxid mit anionischen Polyelektrolyten führt zu einer Umladung der Oberfläche, sie wird negativ. Die elektrostatische Repulsion zwischen den auf der Oberfläche gebundenen Carboxylatgruppen und der negativen Tensid-Kopfgruppe verhindert eine SDS Adsorption. Mit zunehmender Hydrophobie der polymermodifizierten Oberfläche steigt, aufgrund hydrophober Wechselwirkungen der Alkylseitengruppen der gebundenen HMPA mit den unpolaren Gruppen des Tensids, die Bindungsaffinität von SDS. Neuere Studien des Systems HMPA / SDS in der Volumenphase bestätigen die Ausbildung von Mischmizellen aufgrund des hydrophoben Effektes der Alkylketten von Polymer und Tensid [27, 293] trotz der elektrostatischen Repulsion zwischen anionischen Polymeren und SDS [132]. In Gegenwart von 10-C16 belegten Aluminiumoxiden ist, aufgrund der langen Alkylseitenketten und voluminösen hydrophoben Mikrodomänen auf der Oberfläche, die Mischmizellbildung stärker favorisiert als die SDS-Mizellbildung in der Volumenphase (freies SDS =  $3,5 \text{ mM} \ll \text{cmc}$ ).

Mit zunehmender Adsorptmenge des 10-C16 Polymeren auf der Oberfläche steigt deren Hydrophobie. Die gebundene Tensidkonzentration bleibt nahezu konstant. Es ist anzunehmen, daß die anionischen SDS-Moleküle nur mit den „äußeren“ hydrophoben Mikrodomänen der HMPA-Adsorbatschicht Mischmizellen bilden, denn das „Eindringen“ in die negativ geladene Polymerschicht wird durch die elektrostatische Abstoßung verhindert.

In der Literatur ist das System Bodenmineral / Huminsäure / Tensid bisher kaum untersucht worden [62]. Ebenfalls existieren nur wenige detaillierte Untersuchungen der Wechselwirkung zwischen Huminsäure und Tensid in der Volumenphase [294-296]. In den Studien wird deutlich, daß kationische Tenside hauptsächlich über elektrostatische Attraktionskräfte zwischen der polaren Kopfgruppe und den verschiedenen Säuregruppen des Polyelektrolyten gebunden werden. Anionische Tenside zeigen über hydrophobe Wechselwirkungen eine schwache Assoziation mit dem natürlichen amphiphilen Makromolekül.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß anionische Tenside eine schwächere Bindungsaffinität aufgrund elektrostatischer Repulsionskräfte an mit HMPA-belegten Bodenkomponenten zeigen als kationische. Kooperative hydrophobe Effekte der Alkylketten von Tensid und Polymer verstärken allgemein die Immobilisierung der Tenside, wobei anionische Tenside aufgrund elektrostatischer Abstoßung nur an den „äußeren“ hydrophoben Mikrodomänen der Adsorbatschicht assoziieren können.

Das Kapitel verdeutlicht, daß amphiphile Makromoleküle, gebunden an Bodenminerale, durch die Ausbildung hydrophober Cluster Pyren, 2,4-DCP und SDS sowie DTAB über hydrophobe Effekte binden. Allein DTAB zeigt zusätzliche elektrostatische Attraktionskräfte (siehe Abb. 5.4-6).



*Abb. 5.4-6: Schematische Bindungsmechanismen der Schadstoffe und Tenside an die HMPA belegte Aluminiumoxidoberfläche*

Die Mobilität und der Transport der organischen Schadstoffe und anthropogenen Tenside werden durch die Adsorption an die gebundene organische Substanz in Böden und aquatischen Sedimenten verringert. Die mit synthetischen Polymeren modifizierten Oberflächen zeigen, in Bezug auf ihre Sorptionseigenschaften, eine gute Vergleichbarkeit mit Huminsäurebelegten Bodenkomponenten.

## 5.5 Adsorption von polaren organischen Schadstoffen an die ternären Systeme Mineraloxid / amphiphiles Makromolekül / Tensid

Der bei bodenrelevanten pH-Werten nichtionische, polare Schadstoff 2,4-Dichlorphenol (2,4-DCP) zeigt eine nur recht schwache Bindungsaffinität an mit HMPA-belegten Bodenmineralen. Mit zunehmender Hydrophobie der Adsorbatschicht wird jedoch die Immobilisierung des Xenobiotikums verstärkt (vgl. Kap. 5.4.2). Die Anwesenheit anthropogener Tenside wird aufgrund ihrer Grenzflächenaktivität die Oberflächeneigenschaften der mit organischen Makromolekülen modifizierten Bodenminerale maßgeblich verändern und die Bioverfügbarkeit sowie den Transport von 2,4-DCP in Böden und aquatischen Sedimenten beeinflussen. Anhand der folgenden Abbildung 5.5-1 wird die Adsorption von 2,4-DCP an polymerbelegten Aluminiumoxiden in Gegenwart verschiedener DTAB-Konzentrationen diskutiert.

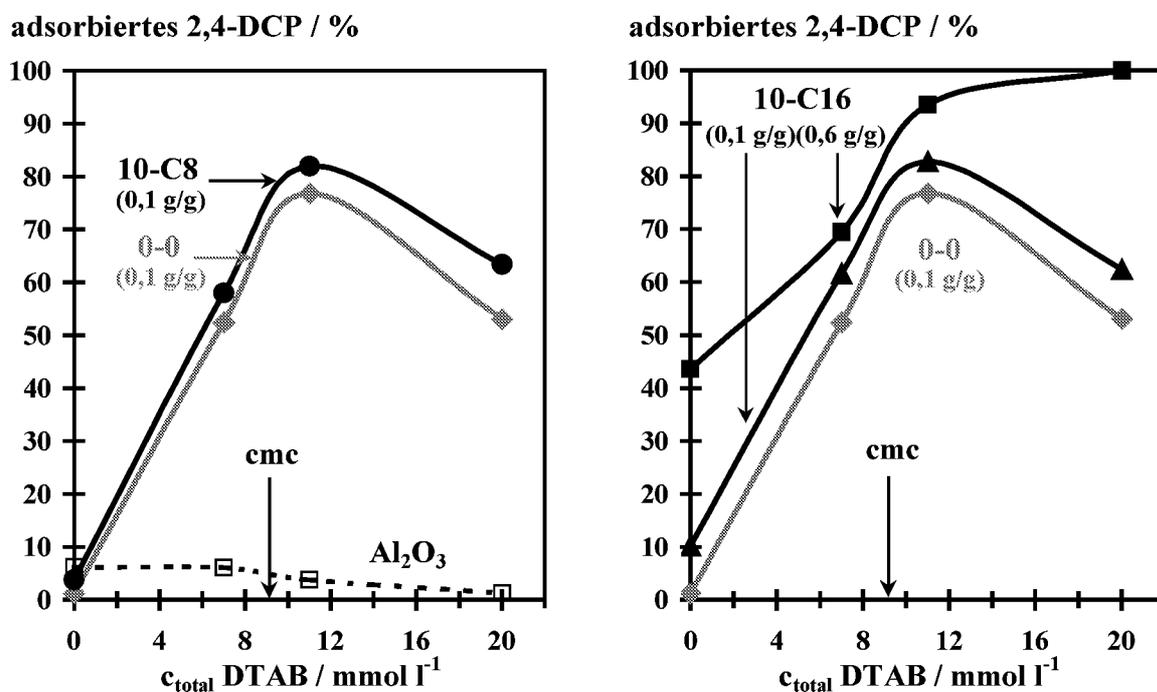


Abb. 5.5-1: Adsorption von 2,4-DCP an polymerbelegten Aluminiumoxiden bei verschiedenen DTAB-Konzentrationen (2,4-DCP-Konzentration: 0,5 mM, Aluminiumoxid-Konzentration: 7,5 g/l, NaCl-Konzentration: 0,01 M, pH 5,5)

Mit zunehmender DTAB-Konzentration steigt die adsorbierte Menge an 2,4-DCP signifikant. Ab einer Grenzkonzentration von 11 mM DTAB sinkt die gebundene Schadstoffmenge an den polymerbelegten Aluminiumoxidoberflächen wieder, nur bei der Belegung mit 10-C16 (0,6 g/g) ist ein weiterer Anstieg zu beobachten. An unmodifiziertem Aluminiumoxid ist die Adsorption von 2,4-DCP sehr gering und nimmt bei zunehmender DTAB-Konzentration noch geringere Werte an.

Die Adsorption des kationischen Tensids wird aufgrund elektrostatischer Repulsionskräfte an der positiven Aluminiumoxidoberfläche verhindert (siehe Kap. 5.4.3). Die Oberfläche bleibt hydrophil und bindet 2,4-DCP allein über einen Ligandenaustauschmechanismus (vgl. Kap. 5.4.2). An der HMPA-belegten Oberfläche adsorbiert DTAB über elektrostatische Anziehungskräfte und kooperative hydrophobe Effekte der Alkylketten der Tenside und Polymere (siehe Kap. 5.4.3). Durch die Mischmizellbildung der Alkylseitenketten der Polymere und der Tenside entstehen in der Adsorbatschicht große, lockere, hydrophobe Cluster, in die der Schadstoff über van der Waals Wechselwirkungen bevorzugt adsolubilisiert. Der synergistische Effekt des Tensidzusatzes auf die Adsorption von 2,4-DCP an mit amphiphilen Makromolekülen belegten Bodenkomponenten, ist nur bei geringen DTAB-Konzentrationen zu beobachten, denn ab einer Grenzkonzentration von 11 mM sinkt die Bindungsaffinität des Schadstoffes deutlich. Die Adsorptionsuntersuchungen von DTAB an polymerbelegte Aluminiumoxide bei 0,1 g HMPA pro Gramm Oxid zeigen, daß die maximal mögliche DTAB-Adsorptionskonzentration bei 1,5 – 3 mM liegt (Werte sind in Abb. 5.4-4 und Abb. 5.5-1 nicht gezeigt). Ab einer Grenzkonzentration von 11 mM ist somit eine Bildung von Tensidmizellen in der Volumenphase möglich ( $cmc = 9 \text{ mM}$  [215]). Die diskreten hydrophoben Bereiche im hydrophilen Milieu konkurrieren nun mit den Bindungsstellen in der Adsorbatschicht um die Solubilisierung der Schadstoffmoleküle. Demzufolge findet in Gegenwart von hohen Kationtensid-Konzentrationen eine Abnahme der adsorbierten 2,4-DCP-Menge als Folge der Solubilisierung des Schadstoffes in den Tensidmizellen statt.

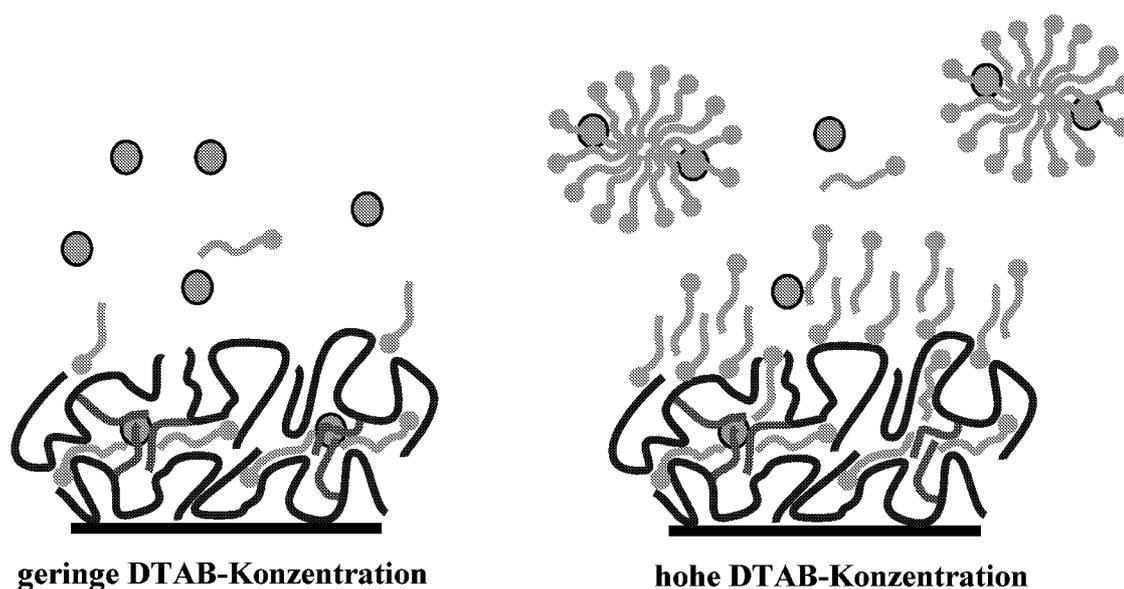


Abb. 5.5-2: Schematische Darstellung der Bindung von 2,4-DCP an polymerbelegte Aluminiumoxidoberflächen in Abhängigkeit von der DTAB-Konzentration

Bei einer Aluminiumoxid-Belegung von 0,6 g 10-C16 pro Gramm Oxid adsorbieren bis zur eingesetzten DTAB-Konzentration von 20 mM alle Kationtenside nahezu quantitativ auf der Oberfläche (adsorbiertes DTAB = 18,5 mM, freies DTAB = 1,5 mM) und induzieren eine hundertprozentige Adsolubilisierung des Schadstoffes 2,4-DCP auf der Oberfläche.

Geringe Konzentrationen des Kationtensids DTAB verstärken durch elektrostatische und kooperative hydrophobe Wechselwirkungen mit der polymerbelegten Adsorbatschicht des Aluminiumoxids die Hydrophobie der Oberfläche und somit die Immobilisierung des polaren Schadstoffes 2,4-DCP. Im Gegensatz zu dem Kationtensid weist SDS eine negative Kopfgruppe auf und bildet, trotz elektrostatischer Repulsion aufgrund dominanter hydrophober Wechselwirkungen an der polymerbelegten Oberfläche, Mischmizellen aus. Welchen Einfluß das anionische Tensid auf die Bindungsaffinität von 2,4-DCP an polymermodifizierten Aluminiumoxiden nimmt, zeigt die folgende Abbildung 5.5-3.

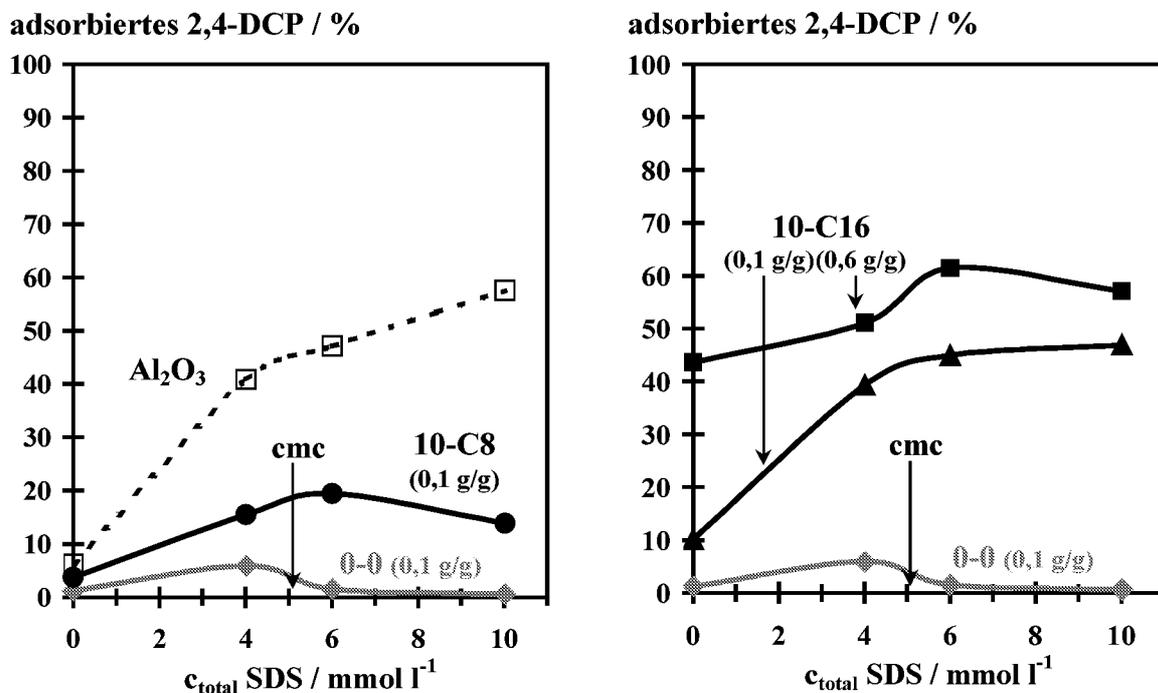


Abb. 5.5-3: Adsorption von 2,4-DCP an polymerbelegten Aluminiumoxiden bei verschiedenen SDS-Konzentrationen (2,4-DCP-Konzentration: 0,5 mM, Aluminiumoxid-Konzentration: 7,5 g/l, NaCl-Konzentration: 0,01 M, pH 5,5)

Mit zunehmender SDS-Konzentration steigt die adsorbierte Menge an 2,4-DCP deutlich. Ab einer Grenzkonzentration von 6 mM sinkt die gebundene Schadstoffmenge an den polymerbelegten Aluminiumoxiden wieder. Nur in Gegenwart des unmodifizierten Aluminiumoxids ist ein weiterer Anstieg zu beobachten.

Im Falle des unbelegten Aluminiumoxids bindet das Aniontensid über elektrostatische Attraktionskräfte an die positive Oxidoberfläche. Mit zunehmender SDS-Konzentration steigt

die Hydrophobie der Oberfläche und damit die Bindungsaffinität von 2,4-DCP über van der Waals Wechselwirkungen zur Adsorbatschicht. An HMPA-modifizierten Aluminiumoxiden existieren nur Wechselwirkungen der anionischen SDS-Moleküle mit den „äußeren“ hydrophoben Mikrodomänen der Adsorbatschicht, denn ein „Eindringen“ in die negativ geladene Polymerschicht wird mittels elektrostatischer Repulsionskräfte verhindert (vgl. Kap. 5.4.3). Mit steigender SDS-Konzentration, zunehmendem Modifizierungsgrad oder längerer Alkylseitenkette sowie größerer Adsorptkonzentration der HMPA auf der Oberfläche nimmt die Hydrophobie der Oberfläche und auch die Bindungsaffinität von 2,4-DCP zu. Die Adsorptionsuntersuchungen von SDS an polymerbelegten Aluminiumoxiden zeigen, daß die maximal mögliche SDS-Adsorptkonzentration um 1,5 mM liegt (Werte sind in Abb. 5.4-5 und Abb. 5.5-3 nicht gezeigt). Ab einer Grenzkonzentration von ungefähr 6 mM SDS bilden sich in der Volumenphase Tensidmizellen ( $cmc = 5 \text{ mM}$  [214]), deren hydrophobe Bereiche durch Solubilisierung um den Schadstoff konkurrieren. SDS zeigt vergleichbar mit DTAB bei niedrigen Tensidkonzentrationen synergistische Effekte auf die Bindung von 2,4-DCP und bei hohen Tensidkonzentrationen eine Abnahme der adsorbierten Schadstoffmenge als Folge der Solubilisierung von 2,4-DCP in den Tensidmizellen. Die Effekte sind jedoch in Anwesenheit des anionischen Tensids wegen schwächerer Wechselwirkungen mit der polymermodifizierten Oberfläche geringer.

In der Literatur existieren detaillierte Untersuchungen des Tensideinflusses auf die Sorptionseigenschaften der Schadstoffe an unmodifizierten Bodenmineralen [297-299] sowie an mit natürlichem organischem Kohlenstoff belegten Bodenkomponenten [300-302]. In den Studien wird bestätigt, daß Tensidkonzentrationen unterhalb der  $cmc$ , vergleichbar mit den hier untersuchten Modellsystemen HMPA / Aluminiumoxid, die Schadstoffadsorption aufgrund steigender Hydrophobie der Adsorbatschicht verstärken. Vor diesem Hintergrund gibt es daher Überlegungen, Tenside in Gegenwart von polymerbelegten Mineralen zur Immobilisierung von organischen Schadstoffen im Grundwasser einzusetzen [303].

Allgemein wird deutlich, daß Tenside die Schadstoffadsorption an mit synthetischen und natürlichen amphiphilen organischen Makromolekülen belegten Bodenkomponenten beeinflussen. In niedrigen Konzentrationen wirken sie synergistisch durch Steigerung der Hydrophobie der Oberfläche und in höheren Konzentrationen führen sie zu einer Abnahme der adsorbierten Schadstoffmenge durch konkurrierende Solubilisierung des Schadstoffes in den Tensidmizellen der Volumenphase. Kationische Tenside haben, bedingt durch ihre elektrostatischen und kooperativen hydrophoben Wechselwirkungen mit der negativ geladenen Adsorbatschicht, einen größeren Einfluß auf die Bindungsaffinität und somit auf die Immobilisierung des Schadstoffes als anionische Tenside.

## 6 Zusammenfassung

Die in Böden eingetragenen hydrophob modifizierten Polyacrylate (**HMPA**) werden die Stabilität des Bodengefüges prägen sowie in gelöster und in gebundener Form in Bodenlösungen und Böden Einfluß auf die Immobilisierung, den Transport und die Bioverfügbarkeit von Xenobiotika nehmen. Zur Aufklärung der physikochemischen Wechselwirkungen der Polymertenside in Böden wird das Bindungsverhalten von HMPA an Bodenmineralen sowie von polaren und unpolaren organischen Fremdstoffen an gelöster und gebundener HMPA untersucht.

Böden enthalten neben den anorganischen Substanzen native amphiphile Makroionen. Aufgrund des komplexen, heterogenen Sorptionspotentials dieser organischen Huminsäuren ist zur Zeit eine vollständige Aufklärung der Wechselwirkungsmechanismen mit Xenobiotika noch nicht möglich. Um ihr umweltrelevantes Verhalten systematisch zu untersuchen, werden in der vorliegenden Arbeit die undefinierten Makromoleküle mit verschiedenen, genau definierten Modellsubstanzen, den hydrophob modifizierten Polyacrylaten (HMPA), simuliert.

Mehrere **HMPA**, mit einem Modifizierungsgrad bis zu 30%, werden durch Derivatisierung von Polyacrylsäure ( $M_w$  50.000 g/mol) mit Octylamin (C8), Hexadecylamin (C16) sowie 2-Phenylethylamin (C2Ph) synthetisiert und charakterisiert. Die Konformation der amphiphilen Polymere in wäßriger Lösung wird maßgeblich durch die Assoziation der hydrophoben Seitenketten bestimmt. Eine Abschirmung der polyanionischen Ladung der HMPA (5-C8, 10-C8, 20-C8 und 10-C2Ph) bei niedrigem pH, hohen Elektrolytkonzentrationen und in Gegenwart divalenter Kationen ( $Ca^{2+}$ ) führt zur Ausbildung hydrophober Mikrodomänen, die mit Hilfe der Fluoreszenz-Sonden-Technik detektiert werden. Die Existenz hydrophober Aggregate bei Polyamphiphilen mit hohem Modifizierungsgrad (30-C8) oder langen Alkylseitenketten (10-C16) ist dagegen unabhängig vom pH, der Ionenstärke und der Art des Elektrolyten (NaCl,  $CaCl_2$ ). Die Größenbestimmung der Polymeraggregate mittels Lichtstreuexperimenten bestätigt die mit Hilfe der Fluoreszenz-Sonden-Technik unter verschiedenen Einflüssen betrachteten aggregierenden Eigenschaften der HMPA. Durch Anwendung der potentiometrischen Säure-Base-Titration wird deutlich, daß mit steigender Hydrophobie des Polymeren die Carboxylgruppen der HMPA, aufgrund von Konformationsänderungen und lokal auftretenden hydrophoben Mikrodomänen, schwerer zu dissoziieren sind.

Mit Hilfe der Rotverschiebung der 0-0-Bande des Fluoreszenz-Anregungsspektrums von **Pyren** läßt sich die Gleichgewichtsbindungskonstante dieses typischen unpolaren organischen Schadstoffes in **hydrophob modifizierte Polyacrylate** bei pH 5,5 und 8,5, sowie bei Anwesenheit verschiedener Elektrolyte (NaCl,  $CaCl_2$   $I = 0,01$  M), bestimmen. Die Ergebnisse zeigen, daß amphiphile Makromoleküle die Löslichkeit von Pyren in wäßrigen Medien signifikant durch die Solubilisierung in hydrophoben Mikrodomänen erhöhen. In Gegenwart der synthetischen Polymere 10-C16, 20-C8 und 30-C8 liegen die auf den totalen organischen

Kohlenstoff bezogenen Bindungskonstanten  $K_{OC}$  um  $10^5$  ml/gC. Sie weisen so eine gute Vergleichbarkeit mit Huminsäuren auf und bestätigen den Einfluß aliphatischer Strukturen auf die Bindung von Pyren. Die Mobilisierung und der Transport des hydrophoben organischen Schadstoffes in Gewässern, Grundwasser oder Bodenlösungen kann zusätzlich durch niedrige pH-Werte und divalente Kationen verstärkt werden.

Die Adsorption von **HMPA** an entgegengesetzt geladenem **Aluminiumoxid** wird durch die im Folgenden genannten Faktoren maßgeblich beeinflusst. Die adsorbierte Menge nimmt bei steigender Polymerkonzentration, zunehmendem Modifizierungsgrad oder längerer Alkylseitenkette und Zusatz polyvalenter Kationen ( $Ca^{2+}$ ) aufgrund von Aggregation und somit kompakteren Strukturen der Polymere zu. Steigende pH-Werte führen zu einer verminderten Adsorption an der Oberfläche, die mit einer Knäuelaufweitung und geänderten Ladungsverhältnissen an der Aluminiumoxidoberfläche zu erklären ist. Mit Hilfe von elektrokinetischen Untersuchungen, Lichtstreuexperimenten und Sedimentationsversuchen ist eine Beschreibung der Stabilitäts- und Aggregationseigenschaften der polymerbelegten Aluminiumoxide möglich. Bei zunehmender Konzentration des Amphiphilen durchlaufen die modifizierten Oxidpartikel einen „Dispersions-Agglomerations-Redispersions Prozeß“. Die Huminsäure läßt sich in Bezug auf Adsorptions- und Stabilisierungseigenschaften gut mit den synthetischen Polymeren 10-C8 und 20-C8 simulieren. Zusätzlich zeigt sie eine sterische Hinderung der Carboxylatgruppen, ähnlich 10-C16.

Die Bindung der **HMPA** an **Montmorillonit** findet im wesentlichen an den lateralen Kantenflächen statt. Ähnlich der Adsorption an Aluminiumoxid wird die Sorption durch höhere Modifizierungsgrade, längere Alkylseitenketten, niedrigere pH-Werte und Zusätze polyvalenter Kationen ( $Ca^{2+}$ ) verstärkt. Eine Adsorption an den negativ geladenen Siloxanflächen ist allein bei stark hydrophoben Polymeren und durch Ca-Brücken wahrscheinlich und führt zu größeren Adsorptionsmengen. Elektrokinetische Untersuchungen, Lichtstreuexperimente und Sedimentationsversuche zeigen, daß Montmorillonit-Dispersionen bei bodenrelevantem pH und einer NaCl-Konzentration von 0,01 M Heterokoagulate bilden. Bei hohen Polymerbelegungen dispergieren sie aufgrund der elektrostatischen Stabilisierung in einzelne Montmorillonitplättchen. Die Adsorptions- und Stabilisierungseigenschaften der synthetischen C8-Polymere sind denen der Huminsäure ähnlich.

**An Aluminiumoxid gebundene synthetische und natürliche Makromoleküle** verstärken mit zunehmender Hydrophobie der Adsorbatschicht die Immobilisierung von **Pyren**, 2,4-Dichlorphenol (**2,4-DCP**), Natriumdodecylsulfat (**SDS**) und Dodecyltrimethylammoniumbromid (**DTAB**). Im Vergleich zu der Solubilisierung des unpolaren, hydrophoben organischen Schadstoffes Pyren, bindet das polare 2,4-DCP in geringen Mengen an die polymerbelegten Oxidoberflächen. Die Immobilisierung der Tenside SDS und DTAB wird durch kooperative hydrophobe Effekte der Alkylketten von Tensid und Polymer verstärkt. Allein DTAB zeigt durch zusätzlich elektrostatische Attraktionskräfte zwischen den Polyanionen und der positi-

ven Kopfgruppe eine Mischmizellbildung „innerhalb“ der HMPA-Schicht auf der Oberfläche. Die Bioverfügbarkeit der organischen Schadstoffe und anthropogenen Tenside ist somit von der Anzahl und der Natur der synthetischen oder natürlichen auf der Oberfläche gebundenen Makromoleküle abhängig.

Niedrige **DTAB**- und **SDS**-Konzentrationen wirken synergistisch auf die **Adsorption von 2,4-DCP an mit HMPA belegten Aluminiumoxiden** durch Steigerung der Hydrophobie der Adsorbatschicht. Höhere Tensidkonzentrationen führen jedoch zu einer Abnahme der adsorbierten Schadstoffmenge durch konkurrierende Solubilisierung des Schadstoffes in den Tensidmizellen der Volumenphase. DTAB hat aufgrund seiner hydrophoben und zusätzlichen attraktiven elektrostatischen Wechselwirkungen mit der negativ geladenen Adsorbatschicht einen größeren Einfluß auf die Bindungsaffinität und damit auf die Immobilisierung von 2,4-DCP (bis zu 100 %) als das Aniontensid SDS (maximal 60 %).

Hydrophob modifizierte Polyacrylsäuren mit hohen Modifizierungsgraden und langen Alkylseitenketten zeigen sowohl in Bezug auf ihre Adsorptions- und Stabilisierungseigenschaften an Bodenmineralen als auch bei der Wechselwirkung mit organischen Schadstoffen eine gute Vergleichbarkeit mit den nativen amphiphilen Makromolekülen. Sie sind somit geeignete Modellsubstanzen für Huminsäuren. Die in der Literatur fehlenden komplexen Zusammenhänge zwischen Strukturmerkmalen der nativen organischen Substanz und ihren Sorptionseigenschaften gegenüber polaren und unpolaren organischen Schadstoffen werden mit Hilfe der HMPA detailliert studiert und die zugehörigen Bindungsmechanismen eindeutig aufgeklärt.

## 7 Literaturverzeichnis

- 1 **H.-G. Elias**, *Makromoleküle*, Hüthig und Wepf Verlag, Basel, 6. Aufl., 1999
- 2 **H.-J. Quadbeck-Seeger (Hrsg.)**, *Chemie-Rekorde: Menschen, Märkte, Moleküle*, Wiley-VCH, Weinheim, 2. Aufl., 1999
- 3 **A.P. Rodenhiser und J.C.T. Kwak**, *Polymer-Surfactant Systems: Introduction and Overview*, in *Polymer-Surfactant Systems* (Hrsg.: J.C.T. Kwak), Surf. Sci. Series 77, Marcel Dekker, New York, 1998, S. 1-20
- 4 **F.K. Hansen, B. Nystöm und H. Walderhaug**, *Associating Polymers 1995 – Introduction*, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects **112**, 85-89 (1996)
- 5 **C.P. Kurzendörfer und M.J. Schwuger**, *Interfacial and Colloid - Chemical Properties of Polymeric Surfactants*, in *Surface Active Agents*, Society of Chemical Industry, London, 1979, S. 147-153
- 6 **P. Linse, L. Piculell und P. Hansson**, *Models of Polymer-Surfactant Complexation*, in *Polymer-Surfactant Systems* (Hrsg.: J.C.T. Kwak), Surf. Sci. Series 77, Marcel Dekker, New York, 1998, S. 193-238
- 7 **R. Zana**, *Polyelectrolyte-Surfactant Interactions: Polymer Hydrophobicity, Surfactant Aggregation Number, and Microstructure of the Systems*, in *Polymer-Surfactant Systems* (Hrsg.: J.C.T. Kwak), Surf. Sci. Series 77, Marcel Dekker, New York, 1998, S. 409-454
- 8 **T.K. Wang, I. Iliopoulos und R. Audebert**, *Aqueous-Solution Behavior of Hydrophobically Modified Poly(acrylic Acid)*, in *Water-Soluble Polymers – Synthesis, Solution Properties, and Applications* (Hrsg.: S.W. Shalaby, C.L. McCormick und G.B. Butler), Am. Chem. Soc. Symp. Ser. **467**, Washington DC, 1991, S. 218-231
- 9 **M. Malmsten**, *Block Copolymers in Pharmaceuticals*, in *Amphiphilic Block Copolymers: Self-Assembly and Applications* (Hrsg.: P. Alexandridis und B. Lindman), Elsevier, Amsterdam, 2000, S. 319-346
- 10 **K. Holmberg**, *Applications of Block Copolymers*, in *Amphiphilic Block Copolymers: Self-Assembly and Applications* (Hrsg.: P. Alexandridis und B. Lindman), Elsevier, Amsterdam, 2000, S. 305-318
- 11 **C.L. McCormick, T. Nonaka und C.B. Johnson**, *Water-Soluble Copolymers: 27. Synthesis and Aqueous Solution Behaviour of Associative Acrylamide/N-Alkylacrylamide Copolymers*, *Polymer* **29**, 731-739 (1988)
- 12 **L.M. Landoll**, *Nonionic Polymer Surfactants*, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* **20**, 443-455 (1982)
- 13 **D.N. Schulz, J.J. Kaladas, J.J. Maurer, J. Bock, S.J. Pace und W.W. Schulz**, *Copolymers of Acrylamide and Surfactant Macromonomers: Synthesis and Solution Properties*, *Polymer* **28**, 2110-2115 (1987)
- 14 **P. Dubin, J. Bock, R.M. Davies, D.N. Schulz und C. Thies**, *Macromolecular Complexes in Chemistry and Biology*, Springer-Verlag, Berlin, 1994
- 15 **E.D. Goddard und K.P. Ananthapadmanabhan**, *Interactions of Surfactants with Polymers and Proteins*, CRC Press, Boca Raton, 1993
- 16 **K.T. Wang, I. Iliopoulos und R. Audebert**, *Viscometric Behaviour of Hydrophobically Modified Poly(sodium Acrylate)*, *Polym. Bulletin* **20**, 577-582 (1988)
- 17 **O.E. Philippova, D. Hourdet, R. Audebert und A.R. Khokhlov**, *pH-Response Gels of Hydrophobically Modified Poly(acrylic Acid)*, *Macromolecules* **30**, 8278-8285 (1997)
- 18 **P. Perrin**, *Amphiphilic Copolymers: A New Route To Prepare Ordered Monodisperse Emulsions*, *Langmuir* **14**, 5977-5979 (1998)
- 19 **P. Perrin und F. Lafuma**, *Low Hydrophobically Modified Poly(acrylic Acid) Stabilizing Macroemulsions: Relationship between Copolymer Structure and Emulsions Properties*, *J. Colloid Interf. Sci.* **197**, 317-326 (1998)

- 20 **P. Perrin, N. Monfreux und F. Lafuma**, *Highly Hydrophobically Modified Polyelectrolytes Stabilizing Macroemulsions: Relationship between Copolymer Structure and Emulsion Type*, *Colloid Polym. Sci.* **277**, 89-94 (1999)
- 21 **P. Chodanowski und S. Stoll**, *Monte Carlo Simulations of Hydrophobic Polyelectrolytes: Evidence of Complex Configurational Transitions*, *J. Chem. Phys.* **111**, 6069-6081 (1999)
- 22 **H.H. Hooper, S. Beltran, A.P. Sassi, H.W. Blanch und J.M. Prausnitz**, *Monte Carlo Simulations of Hydrophobic Polyelectrolytes. Evidence for a Structural Transition in Response to Increasing Chain Ionization*, *J. Chem. Phys.* **93**, 2715-2723 (1990)
- 23 **J.G. Göbel, N.A.M. Besseling, M.A. Cohen Stuart und C. Poncet**, *Adsorption of Hydrophobically Modified Polyacrylic Acid on a Hydrophobic Surface: Hysteresis Caused by an Electrostatic Adsorption Barrier*, *J. Colloid Interf. Sci.* **209**, 129-135 (1999)
- 24 **C. Poncet, F. Tiberg und R. Audebert**, *Ellipsometric Study of the Adsorption of Hydrophobically Modified Polyacrylates at Hydrophobic Surfaces*, *Langmuir* **14**, 1697-1704 (1998)
- 25 **A. Sarrazin-Cartalas, I. Iliopoulos, R. Audebert und U. Olsson**, *Association and Thermal Gelation in Mixtures of Hydrophobically Modified Polyelectrolytes and Nonionic Surfactants*, *Langmuir* **10**, 1421-1426 (1994)
- 26 **B. Magny, I. Iliopoulos, R. Zana und R. Audebert**, *Mixed Micelles Formed by Cationic Surfactants and Anionic Hydrophobically Modified Polyelectrolytes*, *Langmuir* **10**, 3180-3187 (1994)
- 27 **I. Iliopoulos, T.K. Wang und R. Audebert**, *Viscometric Evidence of Interactions between Hydrophobically Modified Poly(sodium Acrylate) and Sodium Dodecyl Sulfate*, *Langmuir* **7**, 617-619 (1991)
- 28 **H.-J. Opgenorth**, *Polymeric Materials Polycarboxylates*, in *The Handbook of Environmental Chemistry* (Hrsg. O. Hutzinger), Springer-Verlag, New York, 1992, Vol. 3, Part F, S. 337-350
- 29 **M.B. Freeman und T.M. Bender**, *An Environmental Fate and Safety Assessment for a Low Molecular Weight Polyacrylate Detergent Additive*, *Environ. Technol.* **14**, 101-112 (1993)
- 30 **I. Langbein**, *Biological and Physicochemical Aspects of Polycarboxylate Behavior in the Environment*, in *Detergents in the Environment* (Hrsg.: M.J. Schwuger), *Surf. Sci. Series* **65**, Marcel Dekker, New York, 1997, S. 247-261
- 31 **J.D. Hamilton, K.H. Reinert und M.B. Freeman**, *Aquatic Risk Assessment of Polymers: Evaluation During R&D of New Products*, *Environ. Sci. Technol.* **28**, 187-192 (1992)
- 32 **F. Scheffer und P. Schachtschabel**, *Lehrbuch der Bodenkunde*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 14. Aufl., 1998
- 33 **G. Sposito**, *Bodenchemie*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1998
- 34 **M.B. McBride**, *Environmental Chemistry of Soils*, Oxford University Press, New York, 1994
- 35 **G. Sposito**, *The Surface Chemistry of Soils*, Oxford University Press, New York, 1984
- 36 **M. Schnitzer**, in *Methods of Soil Analysis Vol. 2. Chemical and Microbiological Properties* (Hrsg.: A.L. Page), American Society of Agronomy, Madison, 1982, S. 581-594
- 37 **W. Ziechmann**, *Huminstoffe – Probleme, Methoden, Ergebnisse*, Verlag Chemie, Weinheim, 1980
- 38 **F.J. Stevenson**, in *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water – Geochemistry, Isolation, and Characterization* (Hrsg.: G.R. Aiken, D.M. McKnight, R.L. Wershaw und P. MacCarthy) John Wiley & Sons, New York, 1985, S. 13-52
- 39 **W. Ziechmann**, *Huminstoffe und ihre Wirkungen*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 1996

- 40 **L.M. Yates III und R. von Wandruszka**, *Effects of pH and Metals on the Surface Tension of Aqueous Humic Materials*, Soil Sci. Soc. Am. J. **63**, 1645-1649 (1999)
- 41 **K. Gosh und M. Schnitzer**, *Macromolecular Structures of Humic Substances*, Soil Sci. Soc. Am. J. **129**, 266-276 (1980)
- 42 **F.J. Stevenson**, *Humus Chemistry (Genesis, Composition, Reactions)*, John Wiley & Sons, New York, 2. Aufl., 1994, S. 285-302
- 43 **H.L. Bohn, B.L. McNeal und G.A. O'Connor**, *Soil Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, 1985
- 44 **P.M. Bertsch und J.C. Seaman**, *Characterization of Complex Mineral Assemblages: Implications for Contaminant Transport and Environmental Remediation*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **96**, 3350-3357 (1999)
- 45 **R.R. Engebretson und R. von Wandruszka**, *Kinetic Aspects of Cation-Enhanced Aggregation in Aqueous Humic Acids*, Environ. Sci. Technol. **32**, 488-493 (1998)
- 46 **B. Marschner**, *Sorption von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) und polychlorierten Biphenylen (PCB) im Boden*, Z. Pflanzenernähr. Bodenkd. **162**, 1-14 (1999)
- 47 **J.A. Davis und D.B. Kent**, in *Reviews in Mineralogy, Mineral-Water Interface Geochemistry* (Hrsg.: M.F. Hochella, Jr. und A.F. White), Mineralogical Society of America, Washington DC, Band 23, 1990, S. 177-260
- 48 **E. Tombácz, Á. Dobos, M. Szekeres, H.-D. Narres, E. Klumpp und I. Dékány**, *Effect of pH and Ionic Strength on the Interaction of Humic Acid with Aluminium Oxide*, Colloid Polym. Sci. **278**, 337-345 (2000)
- 49 **M.A. Schlautman und J.J. Morgan**, *Adsorption of Aquatic Humic Substances on Colloidal-Size Aluminium Oxide Particles: Influence of Solution Chemistry*, Geochim. Cosmochim. Acta **58**, 4293-4303 (1994)
- 50 **M. Ochs, B. Čosović und W. Stumm**, *Coordinative and Hydrophobic Interaction of Humic Substances with Hydrophilic Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Hydrophobic Mercury Surfaces*, Geochim. Cosmochim. Acta **58**, 639-650 (1994)
- 51 **J.A. Davis**, *Adsorption of Natural Dissolved Organic Matter at the Oxide/Water Interface*, Geochim. Cosmochim. Acta **46**, 2381-2393 (1982)
- 52 **E. Tipping**, *The Adsorption of Aquatic Humic Substances by Iron Oxides*, Geochim. Cosmochim. Acta **45**, 191-199 (1981)
- 53 **G. Önkál-Engin, R. Wibulswas und D.A. White**, *Humic Acid Uptake from Aqueous Media Using Hydrotalcites and Modified Montmorillonite*, Environ. Technol. **21**, 167-175 (2000)
- 54 **C. Varadachari, A.H. Mondal und K. Ghosh**, *The Influence of Crystal Edges on Clay-Humus Complexation*, Soil Sci. **159**, 185-190 (1995)
- 55 **E. Tombácz, M. Gilde, I. Ábrahám und F. Szántó**, *Effect of Sodium Chloride on Interactions of Fulvic Acid and Fulvate with Montmorillonite*, Applied Clay Sci. **5**, 101-112 (1990)
- 56 **B.K.G. Theng**, *Formation and Properties of Clay-Polymer Complexes – Developments in Soil Science 9*, Elsevier, Amsterdam, 1979
- 57 **B. Gu, J. Schmitt, Z. Chen, L. Liang und J.F. McCarthy**, *Adsorption and Desorption of Natural Organic Matter on Iron Oxide: Mechanisms and Models*, Environ. Sci. Technol. **28**, 38-46 (1994)
- 58 **D. Varadachari, A.H. Mondal und K. Gosh**, *Some Aspects of Clay-Humus Complexation: Effect of Exchangeable Cations and Layer Charge*, Soil Sci. **91**, 220-227 (1991)
- 59 **E.M. Murphy, J.M. Zachara und S.C. Smith**, *Influence of Mineral-Bound Humic Substances on the Sorption of Hydrophobic Organic Compounds*, Environ. Sci. Technol. **24**, 1507-1516 (1990)

- 60 **R.L. Parfitt, A.R. Fraser und V.C. Farmer**, *Adsorption on Hydrous Oxides. III. Fulvic Acid and Humic Acid on Goethite, Gibbsite and Imogolite*, J. Soil Sci. **28**, 289-296 (1977)
- 61 **E.M. Murphy und J.M. Zachara**, *The Role of Sorbed Humic Substances on the Distribution of Organic and Inorganic Contaminants in Groundwater*, Geoderma **67**, 103-124 (1995)
- 62 **K. Vermöhlen**, *Untersuchungen zur physikochemischen Wechselwirkung organischer Polysäuren mit Oxiden*, Dissertation Universität Düsseldorf, Berichte des FZJ 3570, 1998
- 63 **K. Vermöhlen, H. Lewandowski, H.-D. Narres und M.J. Schwuger**, *Adsorption of Polyelectrolytes onto Oxides – The Influence of Ionic Strength, Molar Mass, and  $Ca^{2+}$  Ions*, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects **163**, 45-53 (2000)
- 64 **S. Raman und P.C. Rao**, *Adsorption of Polymaleic Acid (A Model for Soil Fulvic Acid) on Homoionic Montmorillonites*, J. Indian Soc. Soil Sci. **44**, 21-24 (1996)
- 65 **G. Özbas**, *Gleichgewicht und Kinetik der Sorption von Schwermetallionen an reinem und polymermodifiziertem Goethit*, Dissertation Universität Bielefeld, Berichte des FZJ 3802, 2000
- 66 **K. Vermöhlen, H. Lewandowski, H.-D. Narres und E. Koglin**, *Adsorption of Polyacrylic Acid on Aluminium Oxide: DRIFT Spectroscopy and Ab Initio Calculations*, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects **170**, 181-189 (2000)
- 67 **F. Baßmann, J.-M. Séquaris, H.-D. Narres und M.J. Schwuger**, *Adsorption of Nonionic and Anionic Polymers on  $\gamma$ -Alumina and Na-Montmorillonite and Their Mixtures*, J. Dispersion Sci. Technol. **20**, 607-620 (1999)
- 68 **J.-M. Séquaris**, *Interactions of Polycarboxylates with Major Inorganic Soil Components*, in *Detergents in the Environment* (Hrsg.: M.J. Schwuger), Marcel Dekker, New York, 1997, S.225-245
- 69 **F. Blockhaus, J.-M. Séquaris, H.-D. Narres und M.J. Schwuger**, *Adsorption – Desorption Behavior of Acrylic-Maleic Acid Copolymer at Clay Minerals*, J. Colloid Interf. Sci. **186**, 234-247 (1997)
- 70 **N.V. Sastry, J.-M. Séquaris und M.J. Schwuger**, *Adsorption of Polyacrylic Acid and Sodium Dodecylbenzenesulfonate on Kaolinite*, J. Colloid Interf. Sci. **171**, 224-233 (1995)
- 71 **A.W.P. Vermeer, F.A.M. Leermakers und L.K. Koopal**, *Adsorption of Weak Polyelectrolytes on Surface with Variable Charge, Self-Consistent-Field Calculations*, Langmuir **13**, 4413-4421 (1997)
- 72 **H.G.M. van de Steeg, M.A. Cohen Stuart, A. de Keizer und B.H. Bijsterbosch**, *Polyelectrolyte Adsorption: A Subtle Balance of Forces*, Langmuir **8**, 2538-2546 (1992)
- 73 **M.R. Böhmer, O.A. Evers und J.M.H.M. Scheutjens**, *Weak Polyelectrolytes between Two Surfaces: Adsorption and Stabilization*, Macromolecules **23**, 2238-2301 (1990)
- 74 **K.-K. Au, A.C. Penisson, S. Yang und C.R. O'Melia**, *Natural Organic Matter at Oxide/Water Interfaces: Complexation and Conformation*, Geochim. Cosmochim. Acta **63**, 2903-2917 (1999)
- 75 **D.L. Bouranis, A.G. Theodoropoulos und J.B. Drossopoulos**, *Designing Synthetic Polymers as Soil Conditioners*, Commun. Soil Sci. Plant Anal. **26**, 1455-1480 (1995)
- 76 **P. Chamberlain**, *Polymers as Soil Conditioners*, Chemistry in Britain **2**, 144-146 (1988)
- 77 **L. Sigg und W. Stumm**, *Aquatische Chemie – Eine Einführung in die Chemie wässriger Lösungen und natürlicher Gewässer*, vdf Hochschulverlag AG der ETH Zürich, 4. Aufl., 1996
- 78 **T.K. Wang, I. Iliopoulos und R. Audebert**, *Hydrophobically Associating Copolymers of Acrylic Acid*, Am. Chem. Soc. Polym. Prepr. **30**, 377-378 (1989)
- 79 **P.L. Valint, Jr. und J. Bock**, *Synthesis and Characterization of Hydrophobically Associating Block Polymers*, Macromolecules **21**, 175-179 (1988)

- 80 **K. Loyen, I. Iliopoulos, U. Olsson und R. Audebert**, *Association Between Hydrophobic Polyelectrolytes and Nonionic Surfactants – Phase Behavior and Rheology*, *Langmuir* **11**, 1053-1056 (1995)
- 81 **C.F. Anderson und H. Morawetz**, in *Encyclopedia of Chemical Technology* (Hrsg. Kirk-Othmer), John Wiley & Sons, New York, 1982, S.495-530
- 82 **F.M. Winnik und S.T.A. Regismond**, *Fluorescence Methods in the Study of the Interactions of Surfactants with Polymers*, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **118**, 1-39 (1996)
- 83 **J.W. Billington, G.-L. Huang, F. Szeto, W.Y. Shiu und D. Mackay**, *Preparation of Aqueous Solutions of Sparingly Soluble Organic Substances: I. Single Component Systems*, *Environ. Toxicol. Chem.* **7**, 117-124 (1988)
- 84 **K. Kalyanasundaran und J.K. Thomas**, *Environmental Effects on Vibronic Band Intensities in Pyrene Monomer Fluorescence and Their Application in Studies of Micellar Systems*, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 2039-2044 (1977)
- 85 **N.J. Turro, B.H. Baretz und P.-L. Kuo**, *Photoluminescence Probes for the Investigation of Interactions between Sodium Dodecyl Sulfate and Water-Soluble Polymers*, *Macromolecules* **17**, 1321-1324 (1984)
- 86 **N.J. Turro und A. Yekta**, *Luminescence Probes for Detergent Solutions. A Simple Procedure for Determination of the Mean Aggregation Number of Micelles*, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 5951-5952 (1978)
- 87 **J. van Stam, S. Depaemelaere und F.C. De Schryver**, *Micellar Aggregation Numbers – A Fluorescence Study*, *J. Chem. Education* **75**, 93-98 (1998)
- 88 **V.A. De Oliveira, M. J. Tiera und M.G. Neumann**, *Interaction of Cationic Surfactants with Acrylic Acid-Ethyl Methacrylate Copolymers*, *Langmuir* **12**, 607-612 (1996)
- 89 **O. Anthony und R. Zana**, *Fluorescence Investigation of the Binding of Pyrene to Hydrophobic Microdomains in Aqueous Solutions of Polysoaps*, *Macromolecules* **27**, 3885-3891 (1994)
- 90 **D.-Y. Chu und J.K. Thomas**, *Photophysical Studies of Hydrophobically Modified Polyelectrolytes*, in *Polymers in Aqueous Media*, *Am. Chem. Soc.*, 1989, S. 325-341
- 91 **D.-Y. Chu und J.K. Thomas**, *Photophysical and Photochemical Studies on a Polymeric Intramolecular Micellar System, PA-18K<sub>2</sub>*, *Macromolecules* **20**, 2133-2138 (1987)
- 92 **M. Mandel**, *Polyelectrolytes*, in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering* (Hrsg. H.F. Mark, N.M. Bikales, C.G. Overberger, G. Menges und J.I. Kroschwitz), Band 11, John & Sons, New York, 2. Aufl., 1988
- 93 **H. Dautzenberg, W. Jäger, J. Kötz, B. Philipp, Ch. Seidel und D. Stscherbina**, *Polyelectrolytes: Formation, Characterization, and Application*, Hanser Publishers München, 1994, S. 130-165
- 94 **J.T.G. Overbeek**, *The Dissociation and Titration Constants of Polybasic Acids*, *Bull. Soc. Chim. Belges* **57**, 252-261 (1948)
- 95 **A. Katchalsky und P. Spitnik**, *Potentiometric Titrations of Polymethacrylic Acid*, *J. Polym. Sci.* **2**, 432-446 (1947)
- 96 **P.L. Dubin und U.P. Strauss**, *Hydrophobic Bonding in Alternating Copolymers of Maleic Acid and Alkyl Vinyl Ethers*, *J. Phys. Chem.* **74**, 2842-2847 (1970)
- 97 **U.P. Strauss und M.S. Schlesinger**, *Effects of Alkyl Group Size and Counterion Type on the Behavior of Copolymers of Maleic Anhydride and Alkyl Vinyl Ethers. 1. Potentiometric Titrations*, *J. Phys. Chem.* **82**, 571-574 (1978)
- 98 **B.W. Barbieri und U.P. Strauss**, *Effect of Alkyl Group Size on the Cooperativity in Conformational Transitions of Hydrophobic Polyacids*, *Macromolecules* **18**, 411-414 (1985)

- 99 **M. Morcellet und M. Wozniak**, *Analysis of the Potentiometric Titration Curves of Some Polyacids Using Polymeric Subunits*, *Macromolecules* **24**, 745-748 (1991)
- 100 **J.C. Leyte und M. Mandel**, *Potentiometric Behavior of Polymethacrylic Acid*, *J. Polym. Sci.: Part A* **2**, 1879-1891 (1964)
- 101 **S.A. Visser**, *A Physico-Chemical Study of the Properties of Humic Acids and Their Changes During Humification*, *J. Soil Sci.* **15**, 202-219 (1964)
- 102 **R.S. Cameron, B.K. Thornton, R.S. Swift und A.M. Posner**, *Molecular Weight and Shape of Humic Acid from Sedimentation and Diffusion Measurements on Fractionated Extracts*, *J. Soil Sci.* **23**, 395-408 (1972)
- 103 **D.S. Orlov, Y.A. Ammosova und G.I. Glebova**, *Molecular Parameters of Humic Acids*, *Geoderma* **13**, 211-229 (1975)
- 104 **Y. Chen und M. Schnitzer**, *Viscosity Measurements on Soil Humic Substances*, *Soil Sci. Soc. Am. J.* **40**, 866-872 (1976)
- 105 **M. Schnitzer**, *Humic Substances: Chemistry and Reactions*, in *Soil Organic Matter* (Hrsg. M. Schnitzer und S.U. Khan), Elsevier, Amsterdam, 1978, S. 1-64
- 106 **H.-R. Schulten und M. Schnitzer**, *Chemical Model Structures for Soil Organic Matter and Soils*, *Soil Sci.* **162**, 115-130 (1997)
- 107 **H.-R. Schulten und M. Schnitzer**, *A State of the Art Structural Concept for Humic Substances*, *Naturwissenschaften* **80**, 29-30 (1993)
- 108 **R.L. Wershaw**, *Model for Humus*, *Environ. Sci. Technol.* **27**, 814-816 (1993)
- 109 **R.L. Wershaw**, *A New Model for Humic Materials and Their Interactions with Hydrophobic Organic Chemicals in Soil-Water or Sediment-Water Systems*, *J. Contam. Hydrol.* **1**, 29-45 (1986)
- 110 **P. Conte und A. Piccolo**, *Conformational Arrangement of Dissolved Humic Substances. Influence of Solution Composition on Association of Humic Molecules*, *Environ. Sci. Technol.* **33**, 1682-1690 (1999)
- 111 **A. Piccolo, S. Nardi und G. Concheri**, *Micelle-Like Conformation of Humic Substances as Revealed by Size Exclusion Chromatography*, *Chemosphere* **33**, 595-602 (1996)
- 112 **B. Varga, G. Kiss, I. Galambos, A. Gelencsér, J. Hlavay und Z. Krivácsy**, *Secondary Structure of Humic Acids. Can Micelle-Like Conformation Be Proved by Aqueous Size Exclusion Chromatography?*, *Environ. Sci. Technol.* **43**, 3303-3306 (2000)
- 113 **C.S. Ragle, R.R. Engebretson und R. von Wandruszka**, *The Sequestration of Hydrophobic Micropollutants by Dissolved Humic Acids*, *Soil Sci.* **162**, 106-114 (1997)
- 114 **R.R. Engebretson und R. von Wandruszka**, *Microorganization in Dissolved Humic Acids*, *Environ. Sci. Technol.* **28**, 1934-1941 (1994)
- 115 **R.S. Swift**, in *Humic Substances II – In Search of Structure* (Hrsg. M.H.B. Hayes, P. MacCarthy, R.L. Malcolm und R.S. Swift), John Wiley & Sons, Chichester, 1989, S. 449-465
- 116 **R.R. Engebretson, T. Amos und R. von Wandruszka**, *Quantitative Approach to Humic Acid Association*, *Environ. Sci. Technol.* **30**, 990-997 (1996)
- 117 **M.J. Schwuger und F.-H. Haegel**, *Fluide Grenzflächen*, in *Lehrbuch der Grenzflächenchemie* (Hrsg. M.J. Schwuger), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1996, S. 85-138
- 118 **H.-D. Dörfler**, *Grenzflächen- und Kolloidchemie*, VCH, Weinheim, 1994
- 119 Persönliche Mitteilung von Prof. Dr. Dr. h.c. M.J. Schwuger

- 120 **M.J. Schwuger**, *Tenside in der Umwelt*, Tenside Surf. Det. **27**, 365 (1990)
- 121 **M.J. Schwuger**, *Forschungszentrum Jülich verstärkt die Umweltaktivitäten auf dem Tensid-Gebiet*, Tenside Surf. Det. **27**, 420-422 (1990)
- 122 **M.J. Schwuger und H. Heitmann**, *Anwendungen von Grenzflächen und grenzflächenaktiven Substanzen in technischen Verfahren und Produkten*, in *Lehrbuch der Grenzflächenchemie* (Hrsg. M.J. Schwuger), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1996, S. 261-300
- 123 **M.J. Rosen**, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, John Wiley & Sons, New York, 2. Aufl., 1989
- 124 **M.J. Schwuger und W. von Rybinski**, *Farbstoffe und Färbungen in der industriellen Textilwäsche*, Tenside Det. **4**, 200-207 (1986)
- 125 **D. Myers**, *Surfaces, Interfaces and Colloids – Principles and Application*, VCH, Weinheim, 1990
- 126 **M.J. Schwuger**, *Beitrag zur Kenntnis der solubilisierenden Eigenschaften nichtionogener Tenside*, Kolloid-Z. u. Z. Polymere **250**, 703-710 (1972)
- 127 **K. Kosswig**, *Surfactants*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry A25*, VCH, Weinheim, 1994
- 128 **E.D. Goddard**, *Polymer-Surfactant Interaction Part II. Polymer and Surfactant of Opposite Charge*, Colloids Surf. **19**, 301-329 (1986)
- 129 **K. Hayakawa und J.C.T. Kwak**, in *Cationic Surfactants – Physical Chemistry* (Hrsg. D.N. Rubingh und P.M. Holland), Marcel Dekker, New York, 1991, S. 189-248
- 130 **K. Hayakawa, J.P. Santerre und J.C.T. Kwak**, *Study of Surfactant-Polyelectrolyte Interactions. Binding of Dodecyl- and Tetradecyltrimethylammonium Bromide by Some Carboxylic Polyelectrolytes*, Macromolecules **16**, 1642-1645 (1983)
- 131 **K. Shirahama**, *The Nature of Polymer-Surfactant Interactions*, in *Polymer-Surfactant Systems* (Hrsg.: J.C.T. Kwak), Marcel Dekker, New York, 1998, S.143-191
- 132 **M.J. Schwuger und H. Lange**, *Über Wechselwirkungen zwischen Natriumcarboxymethylcellulose und Tensiden*, Tenside **5**, 257-259 (1968)
- 133 **M. Almgren, F. Grieser und J.K. Thomas**, *Dynamic and Static Aspects of Solubilization of Neutral Arenes in Ionic Micellar Solutions*, J. Am. Chem. Soc. **101**, 279-291 (1979)
- 134 **U.P. Strauss und N.L. Gershfeld**, *The Transition from Typical Polyelectrolyte to Polysoap. I. Viscosity and Solubilization Studies on Copolymers of 4-Vinyl-N-ethylpyridinium Bromide and 4-Vinyl-N-n-dodecylpyridinium Bromide*, J. Phys. Chem. **58**, 747-753 (1954)
- 135 **M. Wilhelm, C.L. Zhao, Y. Wang, R. Xu, M.A. Winnik, J.-L. Mura, G. Riess und M.D. Croucher**, *Poly(styrene-ethylene Oxide) Block Copolymer Micelle Formation in Water: A Fluorescence Probe Study*, Macromolecules **24**, 1033-1040 (1991)
- 136 **J. Ringhardt**, *Einführung in die Fluoreszenz-Spektroskopie*, Bodenseewerk Perkin-Elmer & Co GmbH, Heft **4**, 2. Aufl., 1981
- 137 **C.-L. Zhao, M.A. Winnik, G. Riess und M.D. Croucher**, *Fluorescence Probe Technique Used To Study Micelle Formation in Water-Soluble Block Copolymers*, Langmuir **6**, 514-516 (1990)
- 138 **K.Y. Lee, W.H. Jo, I.C. Kwon, Y.-H. Kim und S.Y. Jeong**, *Structural Determination and Interior Polarity of Self-Aggregates Prepared from Deoxycholic Acid-Modified Chitosan in Water*, Macromolecules **31**, 378-383 (1998)
- 139 **R. Zana**, *Fluorescence Studies of Amphiphilic Block Copolymers in Solution*, in *Amphiphilic Block Copolymers: Self-Assembly and Applications* (Hrsg. P. Alexandris und B. Lindman), Elsevier, Amsterdam, 2000, S. 221-252

- 140 **M. Ettlinger**, *Aluminiumoxid C, Titandioxid P 25 – zwei hochdisperse Metalloxide nach dem AEROSIL®-Verfahren*, in: *Schriftreihe Pigmente*, Firmenschrift der Degussa AG, Frankfurt/Main, Nr. 56, 3. Aufl., 1981
- 141 **B. Schepers, H.D. Neuwinger und R. Skoda**, *Aluminiumoxid*, in: *Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie*, VCH, Weinheim 7, 4. Aufl., 1983
- 142 **J.B. Peri**, *A Model for the Surface of  $\gamma$ -Alumina*, *J. Phys. Chem.* **69**, 220-230 (1965)
- 143 **J.A. Davis und J.D. Hem**, *The Surface Chemistry of Aluminium Oxides and Hydroxides*, in *The Environmental Chemistry of Aluminium* (Hrsg. G. Sposito), CRC Press, Boca Raton, 1989, S. 185-219
- 144 **W. Stumm und J.J. Morgan**, *Aquatic Chemistry – An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters*, John Wiley & Sons, New York, 1970
- 145 **K.F. Tjapangdjara, Y.-B. Huang, P. Somasundaran und N.J. Turro**, *Correlation of Alumina Flocculation with Adsorbed Polyacrylic Acid Conformation*, *Colloids Surf.* **44**, 229-236 (1990)
- 146 **M. Tschapek, C. Wasowski und R.M. Torres Sanchez**, *The p.z.c. and i.e.p. of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub>*, *J. Electroanal. Chem.* **74**, 167-176 (1976)
- 147 **C.-P. Huang und W. Stumm**, *Specific Adsorption of Cations on Hydrous  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, *J. Colloid Interf. Sci.* **43**, 409-420 (1973)
- 148 **A. Breeuwsma und J. Lyklema**, *Physical and Chemical Adsorption of Ions in the Electrical Double Layer on Hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)*, *J. Colloid Interf. Sci.* **43**, 437-448 (1973)
- 149 **J. Lyklema**, *Electrical Double Layers on Oxides: Disparate Observations and Unifying Principles*, *Chemistry and Industry*, 741-747 (1987)
- 150 **G. Sposito**, *On Points of Zero Charge*, *Environ. Sci. Technol.* **32**, 2815-2819 (1998)
- 151 **D.L. Sparks**, *Soil Physical Chemistry*, CRC Press, Boca Raton, 2. Aufl., 1988, S. 27
- 152 **G. Lagaly, O. Schulz und R. Zimehl**, *Dispersionen und Emulsionen – Eine Einführung in die Kolloidik feinverteilter Stoffe einschließlich der Tonminerale*, Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1997
- 153 **H. Vali und H.M. Köster**, *Expanding Behaviour, Structural Disorder, Regular and Random Irregular Interstratification of 2:1 Layer-Silicates Studied by High-Resolution Images of Transmission Electron Microscopy*, *Clay Min.* **21**, 827-859 (1986)
- 154 **P.B. Malla, M. Robert, L.A. Dougla, D. Tessier und S. Komarneni**, *Charge Heterogeneity and Nanostructures of 2:1 Layer Silicates by High-Resolution Transmission Electron Microscopy*, *Clays Clay Min.* **41**, 412-422 (1993)
- 155 **I. Sondi, O. Milat und V. Pravdic**, *Electrokinetic Potentials of Clay Surfaces Modified by Polymers*, *J. Colloid Interf. Sci.* **189**, 66-73 (1997)
- 156 **H. van Olphen**, *An Introduction to Clay Colloid Chemistry – For Clay Technologists, Geologists, and Soil Scientists*, John Wiley & Sons, New York, 2. Aufl., 1977
- 157 **D. Heim**, *Tone und Tonminerale*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1990
- 158 **G. Lagaly und R. Fahn**, *Ton und Tonminerale*, in: *Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie*, VCH, Weinheim **23**, 4. Aufl., 1983
- 159 **K. Norrish**, *The Swelling of Montmorillonite*, *Discuss. Faraday Soc.* **18**, 120-134 (1954)
- 160 **A. Hild**, *Sorptionsverhalten von Polyvinylpyrrolidon an Tonmineralen: Struktur und Eigenschaften des Adsorbats*, Dissertation Universität Düsseldorf, Berichte des FZJ 3623, 1999

- 161 **R. Levy und C.W. Francis**, *Interlayer Adsorption of Polyvinylpyrrolidone on Montmorillonite*, J. Colloid Interf. Sci. **50**, 442-450 (1975)
- 162 **B.J. Fortana**, in *The Chemistry of Biosurface* (Hrsg. M.L. Hair), Marcel Dekker, New York, 1971
- 163 **C.H. Giles, D. Smith und A. Huitson**, *A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm – Part I. Theoretical*, J. Colloid Interf. Sci. **47**, 755-765 (1974)
- 164 **C.H. Giles, A.P. D’Silva und I.A. Easton**, *A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm – Part II. Experimental Interpretation*, J. Colloid Interf. Sci. **47**, 766-778 (1974)
- 165 **M.J. Schwuger und H. Lewandowski**, *Fest/Flüssige Grenzflächen*, in *Lehrbuch der Grenzflächenchemie* (Hrsg. M.J. Schwuger), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1996, S. 185-223
- 166 **A.S. Michaels und O. Morelos**, *Polyelectrolyte Adsorption by Kaolinite*, Ind. Eng. Chem. **47**, 1801-1809 (1955)
- 167 **R. Kummert und W. Stumm**, *The Surface Complexation of Organic Acids on Hydrous  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, J. Colloid Interface Sci. **75**, 373-385 (1980)
- 168 **M.A. Cohen Stuart, G.J. Fleeer, B.H. Bijsterbosch**, *The Adsorption of Poly(vinylpyrrolidone) onto Silica*, J. Colloid Interf. Sci. **90**, 310-320 (1982)
- 169 **G.J. Fleeer, M.A. Cohen Stuart, J.M.H.M. Scheutjens, T. Cosgrove und B. Vincent**, *Polymers at Interfaces*, Chapman & Hall, London, 1993
- 170 **A. Takahasi**, *Layer Thickness of Macromolecules Adsorbed on Surfaces*, in *Molecular Conformations and Dynamics of Macromolecules in Condensed Systems* (Hrsg. M. Nagasawa), Studies in Polymer Science **2**, Elsevier Applied Science Publishers, Amsterdam, 1988, S. 353-369
- 171 **M.A. Cohen Stuart, T. Cosgrove und B. Vincent**, *Experimental Aspects of Polymer Adsorption at Solid/Solution Interface*, Adv. Colloid Interf. Sci. **24**, 143-239 (1986)
- 172 **M.A. Cohen Stuart, G.J. Fleeer, J. Lyklema, W. Norde und J.M.H.M. Scheutjens**, *Adsorption of Ions, Polyelectrolytes and Proteins*, Adv. Colloid Interf. Sci. **34**, 477-535 (1991)
- 173 **K. Huber**, *Calcium-Induced Shrinking of Polyacrylate Chains in Aqueous Solution*, J. Phys. Chem. **97**, 9825-9830 (1993)
- 174 **I. Pochard, A. Foissy und P. Couchot**, *Conductometric and Microcalorimetric Analysis of the Alkaline-Earth/Alkali-Metal Ion Exchange onto Polyacrylic Acid*, Colloid Polym. Sci. **277**, 818-826 (1999)
- 175 **F.T. Wall und J.W. Drenan**, *Gelation of Polyacrylic Acid by Divalent Cations*, J. Polym. Sci. **7**, 83-88 (1951)
- 176 **A. Ikegami und N. Imai**, *Precipitation of Polyelectrolytes by Salts*, J. Polym. Sci. **56**, 133-152 (1962)
- 177 **L. Järnström und P. Stenius**, *Adsorption of Polyacrylate and Carboxymethyl Cellulose on Kaolinite: Salt Effects and Competitive Adsorption*, Colloids Surfaces **50**, 47-73 (1990)
- 178 **L. Dupont, A. Foissy, R. Mercier und B. Mottet**, *Effect of Calcium Ions on the Adsorption of Polyacrylic Acid onto Alumina*, J. Colloid Interf. Sci. **161**, 455-464 (1993)
- 179 **C.P. Schulthess und C.P. Huang**, *Humic and Fulvic Acid Adsorption by Silicon and Aluminium Oxide Surfaces on Clay Minerals*, Soil Sci. Soc. Am. J. **55**, 34-42 (1991)
- 180 **J.M. Berg, P.M. Claesson und R.D. Neuman**, *Interactions between Mica Surfaces in Sodium Polyacrylate Solutions Containing Calcium Ions*, J. Colloid Interf. Sci. **161**, 182-189 (1993)
- 181 **F. Blockhaus**, *Physikochemische Untersuchungen zur Wechselwirkung von Copolymeren aus Acryl- und Maleinsäure mit Tonmineralen*, Dissertation Universität Düsseldorf, Berichte des FZJ 3296, 1996

- 182 **O. Stern**, *Zur Theorie der elektrolytischen Doppelschicht*, Zeitschrift für Elektrochemie **30**, 508-516 (1924)
- 183 **C.H. Hamann und W. Vielstich**, *Elektrochemie I – Leitfähigkeit, Potentiale, Phasengrenzen*, Verlag Chemie, Weinheim, 1975
- 184 **F. Simon, S. Schwarz und H.J. Jacobasch**, *Elektrokinetische Phänomene – Ursache und Interpretation*, Mittlg. Dtsch. Bodenkundl. Gesell. **83**, 49-52 (1997)
- 185 **R.J. Hunter**, *Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications*, Academic Press, New York, 1981
- 186 **D.J. Shaw**, *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Butterworth, London, 2. Aufl., 1980
- 187 **J. Lyklema**, *Surface Chemistry of Colloids in Connection with Stability*, in *The Scientific Basis of Flocculation* (Hrsg. K.J. Ives), Sijthoff & Noordhoff, Alphen aan den Rijn – The Netherlands, 1978, S. 3-36
- 188 **S.E. Miller und P.F. Low**, *Characterization of the Electric Double Layer of Montmorillonite*, Langmuir **6**, 572-578 (1990)
- 189 **G. Lagaly**, *Colloids*, in *Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry*, Verlag Chemie, Weinheim **A7**, 341-367, 5. Aufl., 1986
- 190 **B.V. Derjaguin und L. Landau**, *A Theory of the Stability of Strongly Charged Lyophobic Sols and the Coalescence of Strongly Charged Particles in Electrolyte Solution*, Acta Physicochim. USSR **14**, 633 (1941) russisch. Englische Übersetzung in *Collected Papers of L.D. Landau* (Hrsg. D.T. Harr), Gordon und Breach, Science Publ. New York, S. 331-354
- 191 **E.J.W. Verwey und J.T.G. Overbeek**, *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids. The Interaction of Sol Particles Having an Electrical Double Layer*, Elsevier Pub. Comp., Amsterdam, 1948
- 192 **E.J.W. Verwey und J.T.G. Overbeek**, *Theorie der Stabilität lyophober Kolloide*, Kolloid Z. **141**, 44-45 (1955)
- 193 **H. Adolf**, *Blanke und polyethylenoxidbelegte Siliziumdioxidsuspensionen; Untersuchungen zum Koagulations- und Flokkulationsverhalten mit Hilfe der Photonen-Korrelationsspektroskopie*, Dissertation Universität München, 1993
- 194 **K. Ishiduki und K. Esumi**, *The Effect of pH on Adsorption of Poly(acrylic Acid) and Poly(vinylpyrrolidone) on Alumina from Their Binary Mixtures*, Langmuir **13**, 1587-1591 (1997)
- 195 **J. Gregory**, in *Flocculation, Sedimentation and Consolidation* (Hrsg. B.M. Moudgil und P. Somasundaran), American Institute of Chemical Engineers, New York, 1985, S. 125-138
- 196 **H.I. Heitner**, *Flocculating Agents*, in *Encyclopedia of Chemical Technology* (Hrsg. Kirk-Othmer), John Wiley & Sons, New York, Band 11, 4. Aufl., 1994, S. 61-80
- 197 **J. Gregory**, *Fundamentals of Flocculation*, CRC Crit. Rev. Environ. Control **19**, 185-230 (1989)
- 198 **H.W. Walker und S.B. Grant**, *Factors Influencing the Flocculation of Colloidal Particles by a Model Anionic Polyelectrolyte*, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects **119**, 229-239 (1996)
- 199 **R.A. Ruehrwein und A. Ward**, *Mechanism of Clay Aggregation by Polyelectrolytes*, Soil Sci. **73**, 485-492 (1952)
- 200 **V.K. LaMer**, *Filtration of Colloidal Dispersions Flocculated by Anionic and Cationic Polyelectrolytes*, Disc. Faraday Soc. **42**, 248-254 (1966)
- 201 **W.E. Walles**, *Role of Flocculant Molecular Weight in the Coagulation of Suspensions*, J. Colloid Interf. Sci. **27**, 797-803 (1968)

- 202 **J. Buffle und G. Leppard**, *Characterization of Aquatic Colloids and Macromolecules. 1. Structure and Behavior of Colloidal Material*, Environ. Sci. Technol. **29**, 2169-2175 (1995)
- 203 **E.G.M. Pelssers, M.A. Cohen Stuart und G.L. Fleer**, *Kinetic Aspects of Polymer-Bridging: Equilibrium Flocculation and Nonequilibrium Flocculation*, Colloids Surf. **38**, 15-25 (1989)
- 204 **D.H. Napper**, *Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions*, Acad. Press, London, 1983
- 205 **B. Vincent**, *The Stability of Solid/Liquid Dispersions in the Presence of Polymers*, in *Solid/Liquid Dispersions* (Hrsg. Th.F. Tadros), Academic Press, London, 1987, S. 149-162
- 206 **A. Laguerre, J.C. Rabadeux, H. Gueniffey und C.M. Bruneau**, *Fixation d'Acides  $\alpha$  Aminés sur Chaînes Méthacryliques par l'Intermédiaire d'une Fonction Amide*, Eur. Polym. J. **23**, 851-853 (1987)
- 207 **B. Valeur, C. Noël, P. Monjol und L. Monnerie**, *N° 14. – Étude par Polarisation de Fluorescence de la Flexibilité et des Transitions Conformationnelles des Acides Polyacryliques et Polyméthacryliques Atactiques et Stéréoréguliers*, J. Chim. Phys. **68**, 97-104 (1971)
- 208 **B. Magny, F. Lafuma und I. Iliopoulos**, *Determination of Microstructure of Hydrophobically Modified Water-Soluble Polymers by  $^{13}\text{C}$  n.m.r.*, Polymer **33**, 3151-3154 (1992)
- 209 **C.T. Chiou, D.E. Kile, T.I. Briton, R.L. Malcolm, J.A. Leenheer und P. MacCarthy**, *A Comparison of Water Solubility Enhancements of Organic Solutes by Aquatic Humic Materials and Commercial Humic Acids*, Environ. Sci. Technol. **21**, 1231-1234 (1987)
- 210 **R.L. Malcolm und P. MacCarthy**, *Limitations in the Use of Commercial Humic Acids in Water and Soil Research*, Environ. Sci. Technol. **20**, 904-911 (1986)
- 211 **M.U. Kumke**, *Spektroskopische Untersuchungen der Wechselwirkungen zwischen Huminstoffen und polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen*, Dissertation Technische Universität Braunschweig, 1994
- 212 **M.J. Avena, A.W.P. Vermeer und L.K. Koopal**, *Volume and Structure of Humic Acids Studied by Viscometry pH and Electrolyte Concentration Effects*, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects **151**, 213-224 (1999)
- 213 **Y-P. Chin, G. Aiken und E. O'Loughlin**, *Molecular Weight, Polydispersity, and Spectroscopic Properties of Aquatic Humic Substances*, Environ. Sci. Technol. **28**, 1853-1858 (1994)
- 214 **N.M. van Os, J.R. Haak und L.A.M. Rupert**, *Physico-Chemical Properties of Selected Anionic, Cationic and Nonionic Surfactants*, Elsevier, Amsterdam, 1993
- 215 Persönliche Mitteilung von M. Khalaf
- 216 **W.-Y. Shiu, K.-C. Ma, D. Varhaničková und D. Mackay**, *Chlorophenols and Alkylphenols: A Review and Correlation of Environmentally Relevant Properties and Fate in a Evaluative Environment*, Chemosphere **29**, 1155-1224 (1994)
- 217 **F. Muller und L. Caillard**, *Chlorophenols*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry A7*, 5. Aufl., VCH, Weinheim, 1986
- 218 Internes Verfahren nach Absprache mit Prof. Dekany, Universität Szeged
- 219 **C.W. Francis**, *Adsorption of Polyvinylpyrrolidone on Reference Clay Minerals*, Soil Sci. **115**, 40-54 (1973)
- 220 **G. Wedler**, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, VCH, Weinheim, 3. Aufl., 1987
- 221 **A.F. Holleman und E. Wiberg**, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, 91.-100. Aufl., 1985
- 222 **A.R. Hoffmann, W.W. Böer und G.W.G. Schwarz**, *Zweiphasen-Titration von Aniontensiden mittels einer verbesserten Rührmethode*, Fette Seifen Anstrichmittel **78**, 367-368 (1976)

- 223 **M. Arens und G. Schneeweis**, *Zweiphasentitration kationaktiver Tenside – Gemeinschaftsarbeiten der DFG, 108. Mitteilung: Deutsche Einheitsmethoden zur Untersuchung von Fetten, Fettprodukten, Tensiden und verwandten Stoffen, 81. Mitt.: Analyse von Grenzflächenaktiven Stoffen XIII*, *Fat. Sci. Technol.* **92**, 26-28 (1990)
- 224 **K.-H. Wassmer, U. Schroeder und D. Horn**, *Characterization and Detection of Polyanions by Direct Polyelectrolyte Titration*, *Makromol. Chem.* **192**, 553-565 (1991)
- 225 **D. Horn**, *Optisches Zweistrahlverfahren zur Bestimmung von Polyelektrolyten in Wasser und zur Messung der Polymeradsorption an Grenzflächen*, *Progr. Colloid Polym. Sci.* **65**, 251-264 (1978)
- 226 **B. Welz**, *Atom-Absorptions-Spektroskopie*, Verlag Chemie, Weinheim, 1972
- 227 **A. Rawle**, *PCS in 30 Minuten*, interner Bericht von Malvern Instruments GmbH, Worcs U.K., 1993, Übersetzung von R. Nitzsche
- 228 **R.H. Müller und R. Schuhmann**, *Teilchengrößenmessungen in der Laborpraxis*, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart, 1996
- 229 **L.L. Schramm und J.C.T. Kwak**, *Influence of Exchangeable Cation Composition on the Size and Shape of Montmorillonite Particles in Dilute Suspensions*, *Clays Clay Miner.* **30**, 40-48 (1982)
- 230 **A. Banin und L. Lahav**, *Optical Study of Particle Size of Montmorillonite with Various Adsorbed Cations*, *Nature* **217**, 1146-1147 (1968)
- 231 **A. Banin und N. Lahav**, *Particle Size and Optical Properties of Montmorillonite in Suspension*, *Israel Journal of Chemistry* **6**, 235-250 (1968)
- 232 **J.E. Dufey und A. Banin**, *Particles Shape and Size of Two Sodium Calcium Montmorillonite Clays*, *Soil Sci. Soc. Am. J.* **43**, 782-785 (1979)
- 233 **K.A. Bolton, S. Sjöberg und L.J. Evans**, *Proton Binding and Cadmium Complexation Constants for a Soil Humic Acid Using Quasi-Particle Model*, *Soil. Sci. Soc. Am. J.* **60**, 1064-1072 (1996)
- 234 **M. Fukushima, S. Tanaka und K. Hasebe**, *Interpretation of Acid-Base Equilibrium of Humic Acid by a Continuous pK Distribution and Electrostatic Model*, *Anal. Chim. Acta* **302**, 365-373 (1995)
- 235 **C.J. Masini**, *The Use of Linear Potentiometric Titration Curves in the Determination of Alkalinity and Acid-Base Properties of Diluted Solutions of Humic Substances*, *Talanta* **41**, 1383-1389 (1994)
- 236 **E. Tipping, M.M. Reddy und M.A. Hurley**, *Modeling Electrostatic and Heterogeneity Effects on Proton Dissociation from Humic Substances*, *Environ. Sci. Technol.* **24**, 1700-1705 (1990)
- 237 **E.M. Perdue und C.R. Lytle**, *Distribution Model of Binding of Protons and Metal Ions by Humic Substances*, *Environ. Sci. Technol.* **17**, 654-660 (1983)
- 238 **A.G. Zavarzina und V.V. Demin**, *Acid-Base Properties of Humic Acids of Different Origin as Seen from Potentiometric Titration Data*, *Eurasian Soil Sci.* **32**, 1115-1122 (1999)
- 239 **W. Wilcke**, *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Soil – a Review*, *J. Plant Nutr. Soil. Sci.* **163**, 229-248 (2000)
- 240 **I. Leden**, *Einige potentiometrische Messungen zur Bestimmung der Komplexe in Cadmiumsalzlösungen*, *Z. Physikal. Chem.* **188**, 160-181 (1941)
- 241 **J. Buffle, P. Deladoey, F.L. Greter und W. Haerdi**, *Study of the Complex Formation of Copper(II) by Humic and Fulvic Substances*, *Analytica Chimica Acta* **116**, 255-274 (1980)
- 242 **J. Buffle**, *Complexation Reactions in Aquatic Systems*, Ellis Horwood Limited, 1988, S. 218

- 243 **T.D. Gauthier, E.C. Shane, W.F. Guerin, W.R. Seitz und C.L. Grant**, *Fluorescence Quenching Method for Determining Equilibrium Constants for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Binding to Dissolved Humic Materials*, Environ. Sci. Technol. **20**, 1162-1166 (1986)
- 244 **T.D. Gauthier, W.R. Seitz und C.L. Grant**, *Effects of Structural and Compositional Variations of Dissolved Humic Materials on Pyrene  $K_{OC}$  Values*, Environ. Sci. Technol. **21**, 243-248 (1987)
- 245 **M.A. Schlautman und J.J. Morgan**, *Effects of Aqueous Chemistry on the Binding of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Dissolved Humic Materials*, Environ. Sci. Technol. **27**, 961-969 (1993)
- 246 **B.E. Herbert, P.M. Bertsch und J.M. Novak**, *Pyrene Sorption by Water-Soluble Organic Carbon*, Environ. Sci. Technol. **27**, 398-403 (1993)
- 247 **K.M. Danielsen, Y.-P. Chin, J.S. Buterbaugh, T.L. Gustafson und S.J. Traina**, *Solubility Enhancement and Fluorescence Quenching of Pyrene by Humic Substances: The Effect of Dissolved Oxygen on Quenching Processes*, Environ. Sci. Technol. **29**, 2162-2165 (1995)
- 248 **Y. Laor und M. Rebhun**, *Complexation – Flocculation: A New Method To Determine Binding Coefficients of Organic Contaminants to Dissolved Humic Substances*, Environ. Sci. Technol. **31**, 3558-3564 (1997)
- 249 **C.L. Tiller und K.D. Jones**, *Effects of Dissolved Oxygen and Light Exposure on Determination of  $K_{OC}$  Values for PAHs Using Fluorescence Quenching*, Environ. Sci. Technol. **31**, 424-429 (1997)
- 250 **Y.-P. Chin, G.R. Aiken und K.M. Danielsen**, *Binding of Pyrene to Aquatic and Commercial Humic Substances: The Role of Molecular Weight and Aromaticity*, Environ. Sci. Technol. **31**, 1630-1635 (1997)
- 251 **I.V. Perminova, N.Y. Grechishcheva und V.S. Petrosyan**, *Relationship between Structure and Binding Affinity of Humic Substances for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Relevance of Molecular Descriptors*, Environ. Sci. Technol. **33**, 3781-3787 (1999)
- 252 **B. Chefetz, A.P. Deshmukh, P.G. Hatcher und E.A. Guthrie**, *Pyrene Sorption by Natural Organic Matter*, Environ. Sci. Technol. **34**, 2925-2930 (2000)
- 253 **K.D. Jones und C.L. Tiller**, *Effect of Solution Chemistry on the Extent of Binding of Phenanthrene by a Soil Humic Acid: A Comparison of Dissolved and Clay Bound Humic*, Environ. Sci. Technol. **33**, 580-587 (1999)
- 254 **W. Stumm**, *Aquatic Colloids as Chemical Reactants: Surface Structure and Reactivity*, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects **73**, 1-18 (1993)
- 255 **J.A. Davis und R. Gloor**, *Adsorption of Dissolved Organics in Lake Water by Aluminium Oxide. Effect of Molecular Weight*, Environ. Sci. Technol. **15**, 1223-1229 (1981)
- 256 **J. Tomašić und V. Žutić**, *Humic Material Polydispersity in Adsorption at Hydrous Alumina / Seawater Interface*, J. Colloid Interface Sci. **26**, 482-492 (1988)
- 257 **P. Hesleitner, N. Kallay und E. Matijević**, *Adsorption at Solid/Liquid Interfaces. 6. The Effect of Methanol and Ethanol on the Ionic Equilibria at the Hematite/Water Interface*, Langmuir **7**, 178-184 (1991)
- 258 **H.J. Schulze**, *Physikalisch-chemische Elementarvorgänge des Flotationsprozesses*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1981
- 259 **F. Baßmann**, *Untersuchungen zur Mischadsorption von wasserlöslichen Polymeren an mineralischen Bodenkomponenten*, Diplomarbeit Universität Düsseldorf, 1997
- 260 **J.-M. Séquaris, A. Hild, H.-D. Narres und M.J. Schwuger**, *Polyvinylpyrrolidone Adsorption on Na-Montmorillonite. Effects of the Polymer Interfacial Conformation on the Colloidal Behavior and Binding of Chemicals*, J. Colloid Interf. Sci. **230**, 73-83 (2000)

- 261 **J.-M. Séquaris, F. Baßmann, A. Hild, H.-D. Narres und M.J. Schwuger**, *Characterization of Polyvinylpyrrolidone Adsorption at Inorganic Soil Components by a Microelectrophoretic Method*, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **159**, 503-512 (1999)
- 262 **F. Baßmann, J.-M. Séquaris, H.-D. Narres und M.J. Schwuger**, *Wechselwirkungen wasserlöslicher Polymere mit Bodenmineralen: Adsorption in Mischsystemen*, *Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.* **88**, 159-162 (1998)
- 263 **E. Tombácz, M. Gilde, I. A'brahám und F. Szántó**, *Effect of Electrolyte Concentration on the Interaction of Humic Acid and Humate with Montmorillonite*, *Applied Clay Sci.* **3**, 31-52 (1988)
- 264 **M.M. Mortland**, *Clay-Organic Complexes and Interactions*, *Advances in Agronomy* **22**, 75-117 (1970)
- 265 **J. Baham und G. Sposito**, *Adsorption of Dissolved Organic Carbon Extracted from Sewage Sludge on Montmorillonite and Kaolinite in the Presence of Metal Ions*, *J. Environ. Qual.* **23**, 147-153 (1994)
- 266 **E. Tombácz, G. Filipcsei, M. Szekeres und Z. Gingl**, *Particle Aggregation in Complex Aquatic Systems*, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **151**, 233-244 (1999)
- 267 **R. Keren, I. Shainberg und E. Klein**, *Setting and Flocculation Value of Sodium-Montmorillonite Particles in Aqueous Media*, *Soil Sci. Soc. Am. J.* **52**, 76-80 (1988)
- 268 **A. Demolon und G. Barbier**, *Conditions de Formation et Constitution du Complexe Agrilo-Humique des Sols*, *Comptes Rendus Hebdomadaire des Séances de l'Académie des Sciences* **188**, 654-656 (1929)
- 269 **C. Varadachari, A.H. Mondal, D.C. Nayak und K. Ghosh**, *Clay-Humus Complexation: Effect of pH and the Nature of Bonding*, *Soil Biol. Biochem.* **26**, 1145-1149 (1994)
- 270 **M.A. Schlautman und J.J. Morgan**, *Binding of a Fluorescent Hydrophobic Organic Probe by Dissolved Humic Substances and Organically-Coated Aluminum Oxide Surfaces*, *Environ. Sci. Technol.* **27**, 2523-2532 (1993)
- 271 **D.R. Garbarini und L.W. Lion**, *Influence of the Nature of Soil Organics on the Sorption of Toluene and Trichloroethylene*, *Environ. Sci. Technol.* **20**, 1263-1269 (1986)
- 272 **M. Schoone, M.W.I. Schmidt und I. Kögel-Knabner**, *Sorptionsverhalten von PAK in Oberböden mit unterschiedlicher Zusammensetzung der organischen Substanz*, *Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.* **85**, 345-348 (1997)
- 273 **J.J. Pignatello**, *Sorption Dynamics of Organic Compounds in Soils and Sediments*, in *Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soils* (Hrsg. B.L. Sawhney und K. Brown), *Soil Sci. Soc. Am. Special Publ.* **22**, Madison, 1989, S. 45-80
- 274 **J. Jensen**, *Chlorophenols in the Terrestrial Environment*, *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* **146**, 25-51 (1996)
- 275 **H.-J. Ulrich und A.T. Stone**, *Oxidation of Chlorophenols Adsorbed to Manganese Oxide Surfaces*, *Environ. Sci. Technol.* **23**, 421-428 (1989)
- 276 **K.-H.S. Kung und M.B. McBride**, *Bonding of Chlorophenols on Iron and Aluminium Oxides*, *Environ. Sci. Technol.* **25**, 702-709 (1991)
- 277 **M.A.M. Lawrence, N.A. Davies, P.A. Edwards, M.G. Taylor und K. Simkiss**, *Can Adsorption Isotherms Predict Sediment Bioavailability?*, *Chemosphere* **41**, 1091-1100 (2000)
- 278 **R. Cellis, M.C. Hermosín, L. Cox und J. Cornejo**, *Sorption of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid by Model Particles Simulating Naturally Occurring Soil Colloids*, *Environ. Sci. Technol.* **33**, 1200-1206 (1999)
- 279 **K.R. Krijgheld und A. van der Gen**, *Assessment of the Impact of the Emission of Certain Organochlorine Compounds on the Aquatic Environment – Part I: Monochlorophenols and 2,4-Dichlorophenol*, *Chemosphere* **15**, 825-860 (1986)

- 280 **K. Schellenberg, C. Leuenberger und R.P. Schwarzenbach**, *Sorption of Chlorinated Phenols by Natural Sediments and Aquifer Materials*, Environ. Sci. Technol. **18**, 652-657 (1984)
- 281 **K. Fytianos, E. Voudrias und E. Kokkalis**, *Sorption-Desorption Behaviour of 2,4-Dichlorophenol by Marine Sediments*, Chemosphere **40**, 3-6 (2000)
- 282 **P. Wängnerud und G. Olofsson**, *Adsorption Isotherms for Cationic Surfactants on Silica Determined by in Situ Ellipsometry*, J. Colloid Interf. Sci. **153**, 392-398 (1992)
- 283 **H. Rupprecht und T. Gu**, *Structure of Adsorption Layers of Ionic Surfactants at the Solid / Liquid Interface*, Colloid Polym. Sci. **269**, 506-522 (1991)
- 284 **R. Schwarz, K. Heckmann und J. Strnad**, *Adsorption Model of Pyridinium Salts on Quarz*, J. Colloid Interf. Sci. **124**, 50-56 (1988)
- 285 **B.H. Bijsterbosch**, *Characterization of Silica Surfaces by Adsorption from Solution. Investigation into the Mechanism of Adsorption of Cationic Surfactants*, J. Colloid Interf. Sci. **47**, 186-198 (1974)
- 286 **B. Lindman und K. Thalberg**, *Polymer-Surfactant Interactions – Recent Developments*, in *Interactions of Surfactants with Polymers and Proteins* (Hrsg. E.D. Goddard und K.P. Ananthapadmanabhan), C.R.C. Press, Boca Raton, 203-276, 1993
- 287 **J.-M. Séquaris**, *Binding of a Cationic Surfactant by Polyacrylate, Poly(vinyl Sulfate), and Montmorillonite. Tensammetric Measurements in Very Dilute Aqueous Solution*, Langmuir **13**, 653-658 (1997)
- 288 **T. Shimizu, M. Seki und J.C.T. Kwak**, *The Binding of Cationic Surfactants by Hydrophobic Alternating Copolymers of Maleic Acid*, Colloids Surf. **20**, 289-301 (1986)
- 289 **M. Benrraou, R. Zana, R. Varoqui und E. Pefferkorn**, *Study of the Interaction between Dodecyltrimethylammonium Bromide and Poly(maleic Acid-co-alkyl Vinyl Ether) in Aqueous Solution by Potentiometry and Fluorescence Probing*, J. Phys. Chem. **96**, 1468-1475 (1992)
- 290 **W. Wang und J.C.T. Kwak**, *Adsorption at the Alumina-Water Interface from Mixed Surfactant Solutions*, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects **156**, 95-110 (1999)
- 291 **P. Somasundaran und S. Krishnakumar**, *Adsorption of Surfactants and Polymers at the Solid-Liquid Interface*, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects **123-124**, 491-513 (1997)
- 292 **J.F. Scamehorn, R.S. Schechter und W.H. Wade**, *Adsorption of Surfactants on Mineral Oxide Surfaces from Aqueous Solutions*, J. Colloid Interf. Sci. **85**, 463-478 (1982)
- 293 **B. Magny, I. Iliopoulos, R. Audebert, L. Piculell und B. Lindman**, *Interactions between Hydrophobically Modified Polymers and Surfactants*, Prog. Colloid Polym. Sci. **89**, 118-121 (1992)
- 294 **J. Gerke und W. Ziechmann**, *Adsorption des kationischen Tensids Laurylpyridiniumchlorid an Huminstoffe*, Böden und Komposte, Chem. Erde **50**, 247-253 (1990)
- 295 **M. De Nobili, M. Contin und L. Leita**, *Investigation of the Interactions between Humic Substances and a Cationic Detergent (Cetyltrimethylammonium Bromide)*, Sci. Total Environ. **81/82**, 635-642 (1989)
- 296 **W. Puzya und E. Gierguzynska**, *Interaction with Humic Acids and Detergents in Solution*, Commun. Int. Symp. Humus et Planta IX. 22-26 August 1988, Agriculture University Prague
- 297 **E. Klumpp und M.J. Schwuger**, *Physicochemical Interactions of Surfactants and Contaminants in Soil*, in *Detergents in the Environment* (Hrsg.: M.J. Schwuger), Marcel Dekker, New York, 1996, S. 39-63
- 298 **D. Schieder, B. Dobias, E. Klumpp und M.J. Schwuger**, *Adsorption and Solubilisation of Phenols in the Hexadecyltrimethylammonium Chloride Adsorbed Layer on Quartz and Corundum*, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects **88**, 103-111 (1994)
- 299 **E. Klumpp, H. Heitmann und M.J. Schwuger**, *Synergistic Effects between Cationic Surfactants and Organic Pollutants on Clay Minerals*, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects **78**, 93-98 (1993)

- 
- 300 **S. Sun, W.P. Inskeep und S.A. Boyd**, *Sorption of Nonionic Organic Compounds in Soil-Water Systems Containing a Micelle-Forming Surfactant*, Environ. Sci. Technol. **29**, 903-913 (1995)
- 301 **D.A. Edwards, Z. Adeel und R.G. Luthy**, *Distribution of Nonionic Surfactant and Phenanthrene in a Sediment / Aqueous System*, Environ. Sci. Technol. **28**, 1550-1560 (1994)
- 302 **S.A. Boyd, J.-F. Lee und M.M. Mortland**, *Attenuating Organic Contaminant Mobility by Soil Modification*, Nature **333**, 345-347 (1988)
- 303 **F.H. Crocker, W.F. Guerin und S.A. Boyd**, *Bioavailability of Naphtalene Sorbed to Cationic Surfactant Modified Clay*, Environ. Sci. Technol. **29**, 2953-2958 (1995)

## Danksagung

Meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. M.J. Schwuger, Direktor des Instituts für Angewandte Physikalische Chemie des Forschungszentrums Jülich, danke ich für die interessante Themenstellung und die großzügige Förderung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Dr. habil. G. Fink, vom Max-Planck-Institut für Kohleforschung, Mülheim an der Ruhr, danke ich für die Übernahme des Korreferats.

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

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. J.-M. Séquaris für die Betreuung, seine Unterstützung und die ständige Diskussionsbereitschaft während dieser Arbeit.

Bei Frau Beuer vom Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf bedanke ich mich für die Aufnahme der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren.

Meiner Kollegin Frau C. Walraf möchte ich für die gute Zusammenarbeit und ihre vielfältigen Hilfestellungen im Laboralltag danken.

Allen Mitarbeitern des Instituts für Angewandte Physikalische Chemie und des Instituts für Agrosphäre des Forschungszentrums Jülich danke ich für ihre Kollegialität und das ausgezeichnete Arbeitsklima.

Frau Barbara Witthuhn stand mir immer freundschaftlich und aufmunternd zur Seite, wofür ich ihr herzlich danke.

Einen großen Dank möchte ich an meine Eltern richten, da sie mir während meines Studiums und meiner Dissertation den nötigen Rückhalt gegeben haben.

Schließlich danke ich ganz herzlich Patric Schnitzler. Er stand mir in den letzten Jahren stets ermutigend zur Seite und hat mich immer unterstützt, nicht nur bei der Durchsicht dieser Arbeit.

Forschungszentrum Jülich  
*in der Helmholtz-Gemeinschaft*



Jül-3975  
März 2002  
ISSN 0944-2952