

**Untersuchungen zur mizellaren und hemimizellaren Inkorporation
am Beispiel des Systems
Wasser/Phenol/1-Desoxy-1-N-methyldecanamido-D-sorbit/Silicagel**

Von der Fakultät für Chemie und Mineralogie

der Universität Leipzig

genehmigte

D I S S E R T A T I O N

zur Erlangung des akademischen Grades

DOCTOR RERUM NATURALIUM

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

von Dipl.-Chem. Holger Lippold

geboren am 05.06.1969 in Leipzig

Angenommen aufgrund der Gutachten von:

Prof. Dr. P. Bräuer, Universität Leipzig

Prof. Dr. G. Maurer, Universität Kaiserslautern

Prof. Dr. K. Quitzsch, Universität Leipzig

Tag der Verleihung: 11.03.1999

Die Arbeit wurde im Zeitraum von Juni 1995 bis Oktober 1998 am Wilhelm-Ostwald-Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Leipzig unter der Leitung von Prof. Dr. habil. K. Quitzsch angefertigt.

Meinem akademischen Lehrer, *Herrn Prof. Dr. habil. Konrad Quitzsch*, gilt mein aufrichtiger Dank für die Erschließung des interessanten Forschungsgebietes sowie für das konstruktive und freizügige Arbeitsverhältnis.

Frau Dr. Monika Ackermann und *Frau Dipl.-Ing. Annerose Sonntag* danke ich für die Unterstützung bei den UV-spektroskopischen Untersuchungen.

Herrn Dr. Matthias Findeisen möchte ich für seine Bemühungen bei der Aufnahme und Auswertung der NMR-Spektren danken.

Bei *Herrn Priv.-Doz. Dr. habil. Martin Helmstedt*, Fakultät für Physik und Geowissenschaften, bedanke ich mich für sein großzügiges Entgegenkommen bei der Durchführung von Lichtstreuexperimenten sowie für viele hilfreiche Diskussionen.

Des weiteren danke ich *Herrn Priv.-Doz. Dr. habil. Helmut Knoll* für seine Hilfestellung bei den fluoreszenzspektroskopischen Messungen.

Für die Durchsicht des Manuskriptes bin ich *Frau Dipl.-Chem. Annette Schmidt* zu Dank verpflichtet.

Allen Kolleginnen und Kollegen aus der Arbeitsgruppe Mischphasen/Kolloiddisperse Systeme/Biomembranen danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Nicht zuletzt danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) und dem Sächsischen Staatsministerium für Wissenschaft und Kunst für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Graduiertenkollegs „Physikalische Chemie der Grenzflächen“.

Dem geneigten Leser danke ich im voraus für sein Interesse.

BIBLIOGRAPHISCHE BESCHREIBUNG

Lippold, Holger

Untersuchungen zur mizellaren und hemimizellaren Inkorporation am Beispiel des Systems Wasser/Phenol/1-Desoxy-1-N-methyldecanamido-D-sorbit/Silicagel

Universität Leipzig, Diss.

76 S., 302 Lit., 62 Abb., 3 Tab.

Referat:

Die grundlagenorientierten Untersuchungen zur Wechselwirkung freier und oberflächengebundener Tensidaggregate mit gelösten Stoffen sollen die notwendigen Kenntnisse zur Gestaltung alternativer Trennverfahren erweitern. Das Phasenverhalten des gewählten Modellsystems veranlaßt zu einer Revision der prinzipiellen Gleichstellung von mizellarer Inkorporation und Solubilisierung. Zur Erfassung möglicher Wechselbeziehungen zwischen den Assoziationsprozessen in Bulk- und Sorptionsphase wurden die auftretenden Aggregate mit Hilfe verschiedener experimenteller Methoden charakterisiert. Zwei thermodynamische Ansätze zur Abschätzung der quantitativen Zusammensetzung von Mischmizellen auf der Basis des Pseudophasenmodells wurden einer vergleichenden Analyse unterzogen. Zur Interpretation des Adsorptionsprofils wurde das Hemimizellkonzept auf den Grenzfall einer simultanen Aggregation in der Lösung und am Adsorbens ausgedehnt. Den Darlegungen ist ein systematischer Literaturüberblick zur Tensidadsorption und Adsolubilisierung an hydrophilen Oberflächen vorangestellt.

INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung	1
2	Stand des Wissens	3
2.1	Mizellbildung in wäßriger Lösung	3
2.2	Mizellare Solubilisierung	5
2.3	Adsorption von Tensiden an hydrophilen Oberflächen	7
2.3.1	Experimentelle Befunde	7
2.3.1.1	Bulkeigenschaften	7
2.3.1.2	Spektroskopische Sondierungen	12
2.3.1.3	Streuung an kolloidalen Dispersionen	15
2.3.1.4	Reflexion an ebenen Substraten	15
2.3.1.5	Oberflächenkraftmessungen	16
2.3.2	Theoretische Beschreibung	19
2.3.2.1	Massenwirkungsmodelle	19
2.3.2.2	Modell der zweidimensionalen Kondensation auf heterogenen Oberflächen	22
2.3.2.3	Pseudophasenmodelle	24
2.3.2.4	Ab-initio-Berechnungen nach der SCF-Gittertheorie	26
2.4	Adsolubilisierung	28
2.5	Solubilisierung und Adsolubilisierung in Konkurrenz	30
3	Experimentelles	34
3.1	Chemikalien	34
3.2	Methoden	35
3.2.1	UV-Spektroskopie	35
3.2.2	Fluoreszenzspektroskopie	35
3.2.3	NMR-Spektroskopie	36
3.2.4	Viskosimetrie und Densimetrie	37
3.2.5	Dynamische Lichtstreuung	38
3.2.6	Krafft-Punkt-Bestimmung und Mikrokalorimetrie	39
3.2.7	HPLC-Analytik	41
3.2.8	Bestimmung der Adsorptionsisothermen	42
4	Darstellung und Diskussion der Ergebnisse	43
4.1	Mizellare Einlagerung ohne solubilisierenden Effekt	43
4.2	Charakterisierung der mizellaren Aggregate	47
4.2.1	Lokalisierung des mizellar gebundenen Phenols	47
4.2.2	Ermittlung von Form und Größe der Mizellen	48
4.2.3	Abschätzung der quantitativen Zusammensetzung der Mischaggregate anhand der Verschiebungen von CMC und Krafft-Punkt	53
4.3	Adsorptionsverhalten von MEGA-10	58
4.4	Koadsorption von MEGA-10 und Phenol	65
5	Zusammenfassung	69
6	Literaturverzeichnis	71

SYMBOLVERZEICHNIS

A	Konstante	T	absolute Temperatur
A_{sp}	spezifische Oberfläche	T	Schwingungsdauer
a	Aktivität	t	Zeit
a	lateraler Wechselwirkungsparameter	t_{M}	Totzeit
B	Konstante	t_{R}	Retentionszeit
c	Konzentration (Molarität)	V	Volumen
D	kollektiver mutueiler Diffusionskoeffizient	W	Verteilungsfunktion
d	Durchmesser	w	Masse
E_{a}	Scheraktivierungsenergie	x	Molenbruch
F	Faraday-Konstante	z	Ionenladung
f	Korrekturfaktor		
G	molare freie Enthalpie	α	Packungsfaktor
G_2	Autokorrelationsfunktion der Streulichtintensität	β	Meßspaltwinkel
g	Erdbeschleunigung	β	Phasenvolumenverhältnis
H	Magnetfeldstärke	Γ	Beladung
H	molare Enthalpie	Δ	Differenz
h	Druckhöhe	δ	chemische Verschiebung
I	Intensität	ζ	elektrokinetisches Potential
K	Gleichgewichtskonstante	η	dynamische Viskosität
K	normaler Wechselwirkungsparameter	θ	Bedeckungsgrad
K	Viskosimeterkonstante	θ	Einfallswinkel
k	Boltzmann-Konstante	λ	Wellenlänge
k	Federkonstante	μ	chemisches Potential
k'	Kapazitätsfaktor	ν	Frequenz
L	Länge	ν	kinematische Viskosität
M	Drehmoment	ρ	Dichte
m	Anzahl der CH ₂ -Gruppen in Alkylketten	ρ	molekulare Konzentration
m	Konzentration (Molalität)	σ	Oberflächenladungsdichte
N	Aggregationszahl	ϕ	mittleres elektrisches Potential relativ zum Bulk
N_{A}	Avogadro-Konstante	ϕ	spezifische freie Adsorptionsenthalpie
n	Stoffmenge	ϕ	Volumenbruch
P	Verteilungskoeffizient	φ	molare Kohäsionsenergie je CH ₂ -Gruppe
p	Druck	ψ	elektrisches Potential
\dot{q}	Wärmestrom	ω	freie Transferenthalpie je CH ₂ -Gruppe
R	allgemeine Gaskonstante	ω	Winkelgeschwindigkeit
R	Radius		
r	effektiver Ionenradius		
S	molare Entropie		

Hochgestellte Indizes:

ads	adsorbierte Phase
aq	wäßrige Phase
bulk	Bulkphase
eq	Gleichgewicht
ini	initial
mic	mizellare Phase
s	feste Phase
σ	Exzeß
0	Standardzustand

Tiefgestellte Indizes:

A	Additiv
Ad	Adsorbens
adm	Admizellen, Admizellbildung
ads	Adsorption
<i>c</i>	konzentrationsbezogen
CAC	kritische Admizellkonzentration
CMC	kritische Mizellbildungskonzentration
corr	Korrektur, korrigiert
exc	Anregung
f	Schmelzvorgang
H	Henry-Isotherme
H	hydrodynamisch
hm	Hemimizellen, Hemimizellbildung
HMC	Hemimizellkonzentration
i	Komponente
L	Langmuir-Isotherme
M	molekular
m	Mizellbildung
m	molar
max	maximal
min	minimal
mon	Monomere
R	Reflexion
ref	Referenz
rel	relativ
S	Streuung
sat	Sättigung
T	Tensid
TMS	Tetramethylsilan
W	Wasser
<i>x</i>	molenbruchbezogen
δ	Stern-Schicht
0	Bezugswert
0	freie Oberflächenplätze

1 EINLEITUNG

Das Phänomen der Selbstassoziation gelöster Tenside (Mizellbildung) und die daraus erwachsenden Wechselwirkungen mit beigefügten Komponenten sind ein besonders anschauliches Beispiel für den Zusammenhang von mikroskopischer Struktur und makroskopischem Verhalten. Die Moleküle vieler Stoffe finden in den mizellaren Aggregaten eine passendere Umgebung vor, als sie das Lösungsmittel bieten kann. Durch Einbindung in die Mizellstruktur wird ihre Löslichkeit daher wesentlich erhöht (Solubilisierung). Auch im adsorbierten Zustand organisieren sich Tenside in mizellartigen Oberflächenaggregaten (Hemimizellen), die zur Einlagerung anderer Moleküle befähigt sind. Auf diese Weise kann deren Koadsorption vermittelt werden (Adsolubilisierung).

Beide Mechanismen erfahren seit einigen Jahren zunehmendes Interesse im Hinblick auf eine Nutzung zur Entfernung von organischen Schadstoffen aus Abwässern. So können mizellar gebundene Kontaminanten durch Ultrafiltration an einer mizellundurchlässigen Membran abgetrennt werden [1-3]. Zugleich wird die Möglichkeit einer Verwendung von tensidbeladenen Substraten in Adsorbentien diskutiert [4-10]. Derartige Systeme erreichen zwar nicht die Effektivität von Aktivkohlen, zeichnen sich aber durch ihre Selektivität aus, d. h. das Aufnahmevermögen wird nicht durch die Adsorption unbedenklicher Komponenten vergeudet. Aufgrund des reversiblen Charakters der Oberflächenaggregation kann der Trennkomplex zudem problemlos regeneriert und die Zielkomponenten im Bedarfsfall rückgewonnen werden.

Steht ein Tensidadsorbat im Gleichgewicht mit einer mizellaren Lösung, so stellt sich die Frage, in welcher Weise sich Solubilisierung und Adsolubilisierung gegenseitig beeinflussen (Abb. 1). Auch dies ist eine Konstellation von umwelttechnologischer Relevanz.

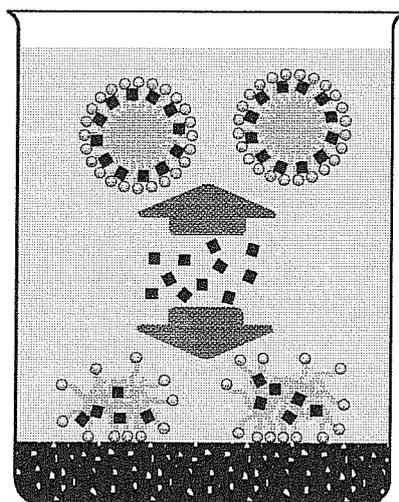


Abb. 1 Solubilisierung und Adsolubilisierung in Konkurrenz

Durch die Aufbringung von landwirtschaftlich genutzten Klärschlämmen und Pflanzenschutzmitteln sowie über Abwässer gelangen erhebliche Mengen an Tensiden in das Erdreich. Dort beeinflussen sie gemeinsam mit natürlichen organischen Komponenten (insbesondere Humin- und Fulvosäuren) die Wirkung und das Transportverhalten anderer Xenobiotika [11,12]. So besteht die Gefahr, daß hydrophobe Schadstoffe wie polychlorierte Biphenyle und kondensierte Aromaten, die im Boden zurückgehalten werden, einer Remobilisierung durch mizellare Solubilisierung unterliegen und ins Grundwasser gelangen [13-15]. Andererseits kann eine Adsorption von Tensiden an Bodenmineralien oder auch eine Interkalation in quellfähigen Schichtsilicaten wie Montmorillonit zur Immobilisierung von Kontaminanten durch Adsolubilisierungsprozesse beitragen und überdies den biologischen Abbau beschleunigen [16-18]. Zu

diesem Zweck werden Tenside sogar gezielt in den Boden eingetragen, wobei eine Mizellbildung zu vermeiden ist [19-23].

Zur Sanierung von Böden, die beispielsweise infolge von Havariefällen mit wasserunlöslichen Fremdstoffen verunreinigt wurden, können die betroffenen Schichten abgetragen und mit mizellaren Tensidlösungen gespült werden (Bodenwäsche) [24-27]. In diesem Fall ist die Adsorption unerwünscht, da der Substanzverbrauch erhöht und der Mobilisierungsprozeß möglicherweise durch Adsolubilisierung unterwandert wird.

Die Beherrschung derartiger Verfahren erfordert fundierte Kenntnisse über die Eigenschaften von Tensidaggregaten in wäßriger Lösung und an Festkörperoberflächen, vor allem aber über deren Wechselwirkungen mit anderen gelösten Stoffen. Hierzu besteht erheblicher Forschungsbedarf, der durch experimentelle wie theoretische Behandlungen geeigneter Modellsysteme zu decken ist.

Im Vergleich zum Geschehen in der Bulkphase sind die analogen Erscheinungen an der Grenzfläche fest/flüssig weniger bekannt und teilweise umstritten. Das liegt unter anderem darin begründet, daß sich die experimentelle Erfassung der Oberflächenstrukturen naturgemäß schwieriger gestaltet als die Charakterisierung freier Aggregate. Dementsprechend gehen die Modellvorstellungen hier stärker auseinander. In Ermangelung einschlägiger Monographien ist es daher eine lohnende Aufgabe, die mannigfaltigen experimentellen Befunde sowie die verschiedenen theoretischen Interpretationen in einer zusammenhängenden Darstellung zu systematisieren. Gemäß dem Arbeitsthema beschränkt sich der Literaturüberblick auf die Adsorption und Adsolubilisierung an hydrophilen Oberflächen. Zuvor werden wichtige Prinzipien der Mizellbildung und Solubilisierung in knapper Form erörtert, soweit sie zum Verständnis der Arbeit notwendig sind.

Gegenstand der vorgenommenen Untersuchungen ist das Verhalten des Modellschadstoffs Phenol in Gegenwart von Bulk- und Oberflächenmizellen des nichtionischen Amphiphils 1-Desoxy-1-*N*-methyldecanamido-D-sorbit (MEGA-10), einem Vertreter der biologisch leicht abbaubaren Zuckertenside. Als Adsorbens wurde ein Silicagel verwendet. Wesentliche Teile der Arbeit befassen sich mit der Charakterisierung der auftretenden Mischaggregate und Mischphasen. Dabei kommen die folgenden instrumentellen Methoden zur Anwendung:

- Ultraviolett-(UV-)Spektroskopie
- Fluoreszenzspektroskopie
- Protonen-Kernspinresonanz-(¹H-NMR-)Spektroskopie
- Rotations- und Kapillarviskosimetrie in Verbindung mit Schwingungsdensimetrie
- dynamische Lichtstreuung
- Mikrokalorimetrie
- Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie (HPLC)

Die Darstellung und Diskussion der Ergebnisse konzentriert sich auf zwei unerwartete Befunde, die einer Klärung bedürfen. Zum einen gibt das Phasenverhalten des Systems Anlaß zu einer Relativierung des Solubilisierungspotentials mizellarer Aggregate, denn obwohl eine Einlagerung von Phenolmolekülen in MEGA-10-Mizellen nachweislich vonstatten geht, ist ein löslichkeitsvermittelnder Effekt, wie er gemeinhin vorausgesetzt wird, nicht festzustellen. Zum anderen muß in Anbetracht des Adsorptionsprofils der Frage nachgegangen werden, ob eine simultane Aggregation in Bulk- und Sorptionsphase möglich ist oder ob Mizellen direkt am Adsorptionsprozeß beteiligt sind. Beides steht in gewissem Widerspruch zur gegenwärtigen Lehrmeinung. Schließlich ist eine Aussage zu treffen, ob Zuckertenside für die beschriebenen Anwendungsfelder in Frage kommen, was hinsichtlich der Umweltverträglichkeit wünschenswert wäre.

2 STAND DES WISSENS

2.1 Mizellbildung in wäßriger Lösung

Amphiphile Moleküle mit mittleren Alkylkettenlängen (6 bis 22 C-Atome), die lediglich durch die Hydrophilie der Kopfgruppe in Lösung gehalten werden, finden sich spontan zu *mizellaren Aggregaten* zusammen, in denen die hydrophoben Molekülteile durch die außenliegenden Kopfgruppen („Palisadenschicht“) von der wäßrigen Umgebung abgeschirmt werden (MCBAIN, 1913 [28]). Kalorimetrische Messungen zeigen, daß dieser Prozeß bei Raumtemperatur nicht in erster Linie durch Dispersionswechselwirkungen der Alkylreste herbeigeführt wird, sondern vielmehr in einer Entropiezunahme des Systems begründet liegt. Der *hydrophobe Effekt*, der für die Unverträglichkeit von Öl und Wasser verantwortlich ist, beruht auf einer clathratartigen Strukturierung der über Wasserstoffbrücken vernetzten Solvensmoleküle um unpolare Fremdkörper. Die Aufhebung dieser „hydrophoben Solvatation“ ist nach FRANK und EVANS [29] die dominierende Triebkraft der Mizellbildung.

Hierfür ist eine gewisse Mindestkonzentration erforderlich, die *kritische Mizellbildungskonzentration* (CMC). Sie nimmt mit wachsender Alkylkettenlänge in regelmäßiger Weise ab [30] und liegt umso höher, je mehr die Aggregation durch sterische und elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den Kopfgruppen behindert wird. Dabei sind neben Konstitution und Gegenionenbindungsgrad auch äußere Parameter wie pH-Wert, Ionenstärke und Temperatur ausschlaggebend, die den Platzbedarf der Kopfgruppen oder den hydrophoben Effekt mitbestimmen.

In ähnlicher Weise werden auch Aggregationszahl und Form der Mizellen beeinflusst, deren Oberflächenkrümmung nach dem geometrischen Packungsprinzip von ISRAELACHVILI et al. [31] durch das effektive Größenverhältnis von hydrophilem und hydrophobem Molekülteil festgelegt ist. Die häufigsten Erscheinungsformen sind die HARTLEYSche Kugelmizelle und die zylindrische Stäbchenmizelle. Amphiphile mit sehr voluminösen hydrophoben Gruppen können auch Scheibchenmizellen und lamellare Strukturen (Membranen, Vesikel) ausbilden. Da ionische Tenside in den Elektrolytgehalt eingehen, kommt es oberhalb einer Übergangskonzentration infolge des Zusammenrückens der Kopfgruppen zu einem Stäbchenwachstum der ehemals sphärischen Aggregate [32].

Die Temperatur, bei der die Sättigungskonzentration eines schwerlöslichen Tensides die CMC überschreitet, wird nach ihrem Entdecker [33] als *Krafft-Punkt* oder *Krafft-Temperatur* bezeichnet.

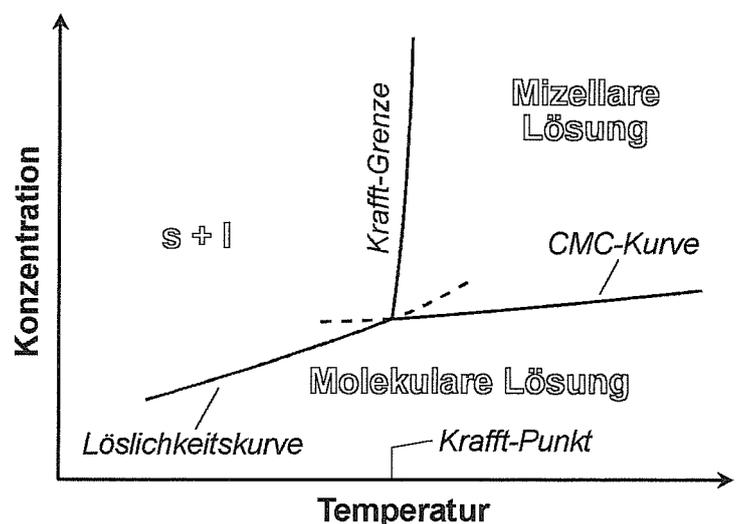


Abb. 2 Schematisches Phasendiagramm eines Wasser-Tensid-Systems im Bereich des Krafft-Punktes

Durch die einsetzende Mizellbildung nimmt die Löslichkeit bei weiterer Erwärmung stark zu, so daß auch größere Bodenkörper innerhalb eines engen Temperaturintervalls vollständig verschwinden.

Bei nichtionischen Mizellen können anziehende Wechselwirkungen oberhalb einer bestimmten Temperatur zu einer intermizellaren Kondensation führen. Dabei entmischt sich das System in eine Koazervatphase und eine verdünnte mizellare Lösung, was sich zunächst in einer Trübung bemerkbar macht. Der *Trübungspunkt* (*cloud point*) ist von der Konzentration abhängig und wird durch die Dehydratation der Kopfgruppen [34] oder durch entropische Effekte [35] erklärt.

Um die Mizellbildung einer thermodynamischen Behandlung zugänglich zu machen, wird der Vorgang entweder als Phasentrennung oder als chemische Reaktion aufgefaßt. Im *Pseudophasenmodell* [36] stehen Tensidmoleküle in einer „gesättigten“ Lösung im chemischen Gleichgewicht mit Molekülen in einer reinen, permanent dispersen Mizellphase. Demnach gilt für die freie molare Standardmizellbildungsenthalpie ΔG_m^0 :

$$\Delta G_m^0 = \mu_T^{0, \text{mic}} - \mu_T^{0, \text{aq}} = RT \ln a_{T, \text{CMC}}^{\text{aq}} \quad (1)$$

Hierbei ist μ^0 das chemische Standardpotential, R die allgemeine Gaskonstante, T die absolute Temperatur und a die Molenbruchaktivität. Die oberen Indizes mic und aq kennzeichnen die mizellare bzw. die wäßrige Pseudophase, der untere Index T steht für das Tensid.

Im *Massenwirkungsmodell* werden die Mizellen als chemische Spezies verstanden. Legt man eine Einschrittreaktion zugrunde [37], wird der Assoziationsprozeß wie folgt beschrieben:

$$K_m = \frac{a_{T_N}}{a_T^N} \quad (2)$$

$$\Delta G_m^0 = -\frac{RT \ln K_m}{N} = -\frac{RT}{N} \ln a_{T_N} + RT \ln a_T \quad (3)$$

K_m ist die Gleichgewichtskonstante der Mizellbildung. Der Index T_N bezieht sich auf Mizellen der Aggregationszahl N . Dieser Ansatz wird dem dynamischen Charakter des Prozesses gerecht und berücksichtigt die endliche Ausdehnung der Aggregate. Die CMC muß allerdings durch ein mathematisches Kriterium definiert werden [38], da der Übergang mit geringerwerdendem N an Schärfe verliert. Abbildung 3 zeigt, wie sich beide Modelle bei hohen Aggregationszahlen annähern, was auch in den Gleichungen (1) und (3) zum Ausdruck kommt.

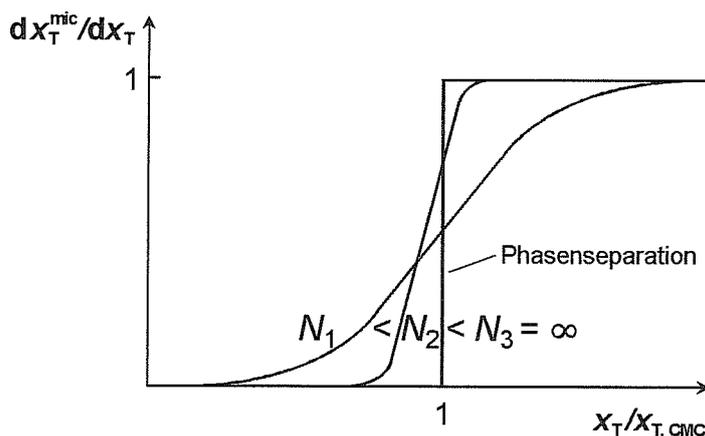


Abb. 3 Mizellbildung im Massenwirkungsmodell und im Pseudophasenmodell (schematisch)

Fortgeschrittene Konzepte basieren auf dem *Multigleichgewichtsmodell*, wonach sich Mizellen *unterschiedlicher* Größe im Gleichgewicht mit Monomeren befinden [38] (Thermodynamik kleiner Systeme [39]). Durch eine Konkretisierung des Standardpotentials als Funktion der Aggregationszahl ist es möglich, Mizellgrößenverteilungsfunktionen für verschiedene Konzentrationen zu berechnen [40-42].

2.2 Mizellare Solubilisierung

Durch Einbindung in Mizellstrukturen kann die Löslichkeit von Stoffen wesentlich erhöht werden, denn die verschiedenen Regionen der Aggregate stellen geeignete Mikroumgebungen für Moleküle unterschiedlicher Polarität bereit. Die mizellare Solubilisierung ist ein wichtiges Misch- und Trennverfahren. Hervorzuheben ist ihre Bedeutung bei der Formulierung von Pharmaka und Pestiziden, wobei nicht nur von der löslichkeitsvermittelnden Wirkung Gebrauch gemacht wird. Die mizellare Einlagerung der Wirkstoffe beeinflusst auch deren Resorptionsverhalten [43].

Ionische Spezies werden in der Stern-Schicht entgegengesetzt geladener Mizellen adsorbiert. Auch Ionen gleicher Ladung können mizellar gebunden werden, sofern sie zu einer hydrophoben Wechselwirkung mit den Kohlenwasserstoffketten des Tensides befähigt sind [44]. Handelt es sich dabei um kurzkettige Amphiphile, die wegen ihrer relativ hohen Wasserlöslichkeit und aus sterischen Gründen nicht zu einer Selbstassoziation imstande sind, spricht man von *Kotensiden*. Sie ordnen sich in die Polaritätsdomänen der Mizellen ein, wie es in Abb. 4 dargestellt ist. Dabei werden die Packungsverhältnisse oft zugunsten einer anisometrischen Aggregationsform umgestaltet, was bei ionischen Mizellen hauptsächlich auf eine Abschirmung der Abstoßungskräfte zwischen den Kopfgruppen zurückgeführt wird [45-48].

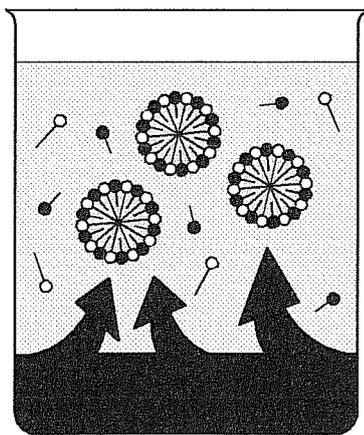


Abb. 4 Mizellare Solubilisierung eines Kotensides

Im Gegensatz dazu können unpolare Substanzen, die im hydrophoben Mizellkern akkumuliert werden, eine Umordnung von Stäbchenmizellen zu Kugelmizellen bewirken [49,50]. Wird das Fassungsvermögen eines Mizellbereichs überschritten, ist auch ein Wechsel der Einbauregion möglich [45,51-53].

Meist wird die mizellare Solubilisierung, dem Pseudophasenformalismus folgend, als Verteilungsprozeß beschrieben und dementsprechend quantifiziert, beispielsweise durch folgenden Verteilungskoeffizienten:

$$P^{\text{mic/aq}} = \frac{n_{\text{A}}^{\text{mic}} / n_{\text{T}}^{\text{mic}}}{c_{\text{A}}^{\text{aq}}} \quad \text{mit} \quad n_{\text{T}}^{\text{mic}} = V(c_{\text{T}} - \text{CMC}) \quad (4)$$

Dabei wird der Gehalt an Additiv A in der mizellaren Phase durch das Stoffmengenverhältnis, in der wäßrigen Phase durch den freien Anteil an der Gesamtkonzentration ausgedrückt. V ist das Volumen der Lösung. Es wird nicht ausdrücklich gefordert, daß dieser Verteilungskoeffizient in gewohnter Weise von Konzentration und Phasenverhältnis unabhängig ist. Bestimmt man den gebundenen Anteil des Additivs anhand von dessen Löslichkeitserhöhung, wird man häufig einen anderen Wert für $P^{\text{mic/aq}}$ erhalten, als man ihn unterhalb der mizellaren Sättigungskapazität vorfindet, etwa durch Ultrafiltrations- oder Dialyseexperimente. Die Eingliederung polarer Komponenten in die Palisadenschicht zeigt ein Langmuir-artiges Sättigungsverhalten, da die Moleküle in zunehmendem Maße um Solubilisierungsplätze konkurrieren [54-56]. Dagegen werden durch die Inkorporation hydrophober Additive im Mizellkern Bedingungen geschaffen, die eine weitere Solubilisierung sogar begünstigen [55,56], was die Bildung von *Mikroemulsionen* möglich macht. Der mizellare Verteilungskoeffizient korreliert mit dem Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten, einem umweltrelevanten Modellparameter [57-60].

Die hydrophobe Wechselwirkung mit Additiven fördert den Aggregationsprozeß und führt zu einer CMC-Erniedrigung [30,61]. Man kann sich diesen Effekt zunutze machen, um die quantitative Zusammensetzung der entstehenden Mischmizellen abzuschätzen, denn im Sinne des Pseudophasenmodells muß eine Verringerung des Tensidgehaltes in der wäßrigen Phase mit einer gleichsinnigen Veränderung in der Mizellphase einhergehen. Diese Forderung erwächst aus den Gleichgewichtsbedingungen (1) und (5) für das binäre bzw. ternäre System:

$$\Delta G_m^{0'} = RT \ln a_{T, \text{CMC}'}^{\text{aq}} - RT \ln a_T^{\text{mic}} \quad (5)$$

Unter der vereinfachenden Annahme, daß die Standardpotentiale des Tensides in beiden Phasen durch die Anwesenheit des Additivs nicht verändert werden, erhält man durch Gleichsetzung von ΔG_m^0 und $\Delta G_m^{0'}$ die folgende Beziehung für die Tensidaktivität a_T^{mic} in der mizellaren Pseudophase [61]:

$$a_T^{\text{mic}} = \frac{a_{T, \text{CMC}'}^{\text{aq}}}{a_{T, \text{CMC}}^{\text{aq}}} \approx \frac{x_{T, \text{CMC}'}^{\text{aq}}}{x_{T, \text{CMC}}^{\text{aq}}} \quad (6)$$

Dabei sind $x_{T, \text{CMC}'}^{\text{aq}}$ und $x_{T, \text{CMC}}^{\text{aq}}$ die Molenbrüche des Tensides bei der CMC in additivhaltiger Lösung bzw. in Wasser.

Eine CMC-Erniedrigung ist mit einer entsprechenden Verschiebung des Krafft-Punktes gekoppelt. Somit kann a_T^{mic} auch anhand des „Phasengleichgewichtes“ von Mizellen und Bodenkörper abgeleitet werden. Nach dem Pseudophasenkonzept ist der Krafft-Punkt als eine Art Schmelztemperatur des festen Tensides im hydratisierten Zustand zu interpretieren, wobei die Flüssigphase der mizellaren Phase entspricht [62]. Demgemäß kann die Krafft-Punkt-Erniedrigung in Analogie zur Gefrierpunkterniedrigung als kolligative Eigenschaft verstanden werden [63,64]. Das Phasengleichgewicht besagt:

$$-S_T^s dT = -S_T^{\text{mic}} dT + RT d \ln a_T^{\text{mic}} \quad (p = \text{const.}; a_T^s = 1) \quad (7)$$

$$\frac{1}{T^2} dT = \frac{R}{\Delta H_f} d \ln a_T^{\text{mic}} \quad (8)$$

Der Index s steht für die feste Phase, S ist die molare Entropie, p der Druck und T in diesem Falle die Krafft-Temperatur in Kelvin. Die molare „Pseudoschmelzenthalpie“ ΔH_f bezieht sich de facto auf den Auflösungsvorgang. Betrachtet man sie als konstant, kann Gl. (8) in den Grenzen vom reinen zum gemischten Mizellzustand mit den entsprechenden Krafft-Temperaturen T bzw. T' integriert werden. Man erhält:

$$a_T^{\text{mic}} = \exp \left[\frac{\Delta H_f (T' - T)}{RTT'} \right] \quad (9)$$

2.3 Adsorption von Tensiden an hydrophilen Oberflächen

Aufgrund ihrer wirtschaftlichen Bedeutung in Prozessen wie Flotation, Reinigung, Oberflächenbehandlung, Dispergierung von Farbpigmenten, Pharmaka und Kosmetika, aber auch wegen ihrer Rolle in der tertiären Erdölförderung hat sich die Untersuchung der Tensidadsorption an hydrophilen Oberflächen als eigenständige Disziplin in der Adsorptionsforschung herausgebildet. Am Beginn dieser Entwicklung steht eine Studie von GAUDIN und FUERSTENAU (1955) [65] zum Flotationsverhalten von Mineralien in Abhängigkeit von der Kollektorkonzentration. Im Verlaufe der Adsorption von Dodecylammoniumchlorid an Quarzpartikeln beobachteten die Autoren einen abrupten Vorzeichenwechsel des ζ -Potentials und zogen den Schluß, daß die bindende Wechselwirkung oberhalb einer kritischen Konzentration durch hydrophobe Assoziation der Alkylketten dominiert wird. Sie deuteten die oberflächeninduzierte Aggregation folgerichtig als Analogon zur Mizellbildung in wäßriger Lösung.

Das Konzept der *Hemimizellbildung* war der Ausgangspunkt aller nachfolgenden Arbeiten und ist in seinen Grundzügen bis heute anerkannt. Die Konkretisierung der Adsorptstruktur war in den vergangenen vier Jahrzehnten jedoch Gegenstand kontroverser Diskussionen. Da die verschiedenen experimentellen Methoden nur einen beschränkten Einblick in die Natur der Oberflächenaggregate (*Solloide* [66]) gewähren, wurde vielfach versucht, den Organisationsprozeß durch eine Analyse der beteiligten Wechselwirkungen nachzuvollziehen, um zu Strukturaussagen zu gelangen. Die Darstellung und Interpretation des vielschichtigen Datenmaterials ist Inhalt der folgenden Kapitel. Weniger geläufige experimentelle Techniken werden kurz vorgestellt, um eine Einschätzung ihrer Aussagekraft zu ermöglichen. Anschließend werden die wichtigsten Theorien und deren Konsequenzen erörtert, wobei auf detaillierte Darlegungen weitgehend verzichtet wird.

2.3.1 Experimentelle Befunde

2.3.1.1 Bulkeigenschaften

Die Adsorption und deren makroskopische Begleiterscheinungen (Wärmetönung, Veränderungen von Benetzbarkeit und elektrokinetischem Verhalten der Adsorbenspartikel, Koagulation) werden in der Literatur bisweilen unter dem Begriff „Bulkeigenschaften“ zusammengefaßt. Der aus der Konzentrationsverschiebung ermittelte *Adsorptionsexzeß* unterscheidet sich von der individuellen *Absolutbeladung* um diejenige Menge, die in Abwesenheit des Grenzflächeneinflusses ohnehin in der willkürlich definierten „Adsorptionsschicht“

vorhanden wäre. Da dieser Anteil in verdünnten Lösungen nicht ins Gewicht fällt, wird im folgenden auch vereinfachend von Beladungen und Bedeckungen gesprochen.

In den weitaus meisten grundlagenorientierten Untersuchungen wurden Silicagele und Aluminiumoxid als Adsorbentien verwendet. Die *Primärwechselwirkung* mit dem Adsorptiv erfolgt über Oberflächenhydroxylgruppen, die aus der Hydratisierung von SiO- bzw. AlO-Gruppierungen hervorgehen [67,68]. Die Säure-Base-Eigenschaften dieses „chemisorbierten Wassers“ [6,69] ermöglichen eine elektrostatische Wechselwirkung mit ionischen Spezies [70,71]. In Abhängigkeit vom pH-Wert der überstehenden Lösung und der chemischen Natur des Adsorbens sind die Oberflächen-OH-Gruppen zu einem gewissen Grade protoniert oder deprotoniert [68,72,73]. Zur Quantifizierung der resultierenden Oberflächenladung wird das *elektrokinetische Potential* ζ herangezogen, das durch Strömungspotentialmessungen oder anhand der elektrophoretischen Mobilität der Partikel ermittelt werden kann. Bei einem bestimmten pH-Wert, dem *point of zero charge* (PZC), sind die Oberflächengruppen im Mittel neutralisiert. Dieser Wert liegt bei Silicagelen zwischen 2 und 3, bei Aluminiumoxid etwa bei 9. In neutraler Lösung besitzt Al_2O_3 daher positiv geladene Zentren und wird zur Adsorption von anionischen Tensiden eingesetzt, Silicagel bildet indessen Adsorptionsplätze negativer Ladung für kationische Tenside. Da die Adsorption durch die Oberflächenladungsdichte maßgeblich bestimmt wird, muß der pH-Wert stets durch Zugabe von Säuren oder Basen festgelegt werden.

Wegen der Ionenstärkeabhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften wird außerdem ein Überschuß an Salz zugesetzt, um den Einfluß des amphiphilen Elektrolyten zu überdecken. Die primäre Adsorption des Tensides erfolgt also im Austausch gegen Leitsalzionen gleicher Ladung (Koionen) [5,74-77], wobei sich das ζ -Potential kaum verändert [68,78].

Meist ist die Adsorption anionischer und kationischer Tenside von einer Zunahme [79-82] bzw. Abnahme [75,83-85] des pH-Wertes begleitet. Dies beruht jedoch nicht auf einem direkten Ionenaustausch unter Freigabe von OH^- - bzw. H^+ -Ionen, sondern einer allgemeinen Verstärkung der Basizität bzw. Acidität der freien AlOH- und SiOH-Gruppen, wodurch der Oberflächenneutralisation entgegengewirkt wird.

Die primäre Bindung *nichtionischer Tenside* an hydrophilen Oberflächen erfolgt über Wasserstoffbrücken [86-89] im Austausch gegen Wassermoleküle [90-92] und ist weitaus schwächer als die elektrostatische Wechselwirkung ionischer Tenside. Wegen der hohen OH-Gruppendifichte (ca. 5 je nm^2 [87]) wird zumeist Silicagel verwendet. Dissoziierte Silanolgruppen stehen nicht als Adsorptionsplätze zur Verfügung [93,94]. Ihr Anteil beträgt im neutralen Milieu jedoch weniger als 1 % [83,93]. Van-der-Waals-Wechselwirkungen spielen eine untergeordnete Rolle. Eine Chemisorption durch Kondensation von OH-Gruppen an Adsorptiv und Adsorbens kommt bei Raumtemperatur nicht in Betracht [95].

Das wesentliche Charakteristikum der Adsorptionsisothermen von Tensiden ist ein plötzlicher Anstiegswechsel (Abb. 5). Offenbar wird oberhalb einer gewissen Konzentration ein *sekundärer Adsorptionsmechanismus* wirksam, der die Affinität drastisch erhöht. FUERSTENAU und Mitarbeiter erkannten darin eine hydrophobe Wechselwirkung der Kohlenwasserstoffreste, wie sie auch in der Bulkphase zur Mizellbildung führt [65,67,77]. Dementsprechend ordneten sie der Oberflächenaggregation eine kritische Konzentration zu, die *Hemimizellkonzentration* (HMC). Die Anerkennung des hydrophoben Effektes als maßgebliche Triebkraft setzte sich allerdings erst später durch [69,96-98].

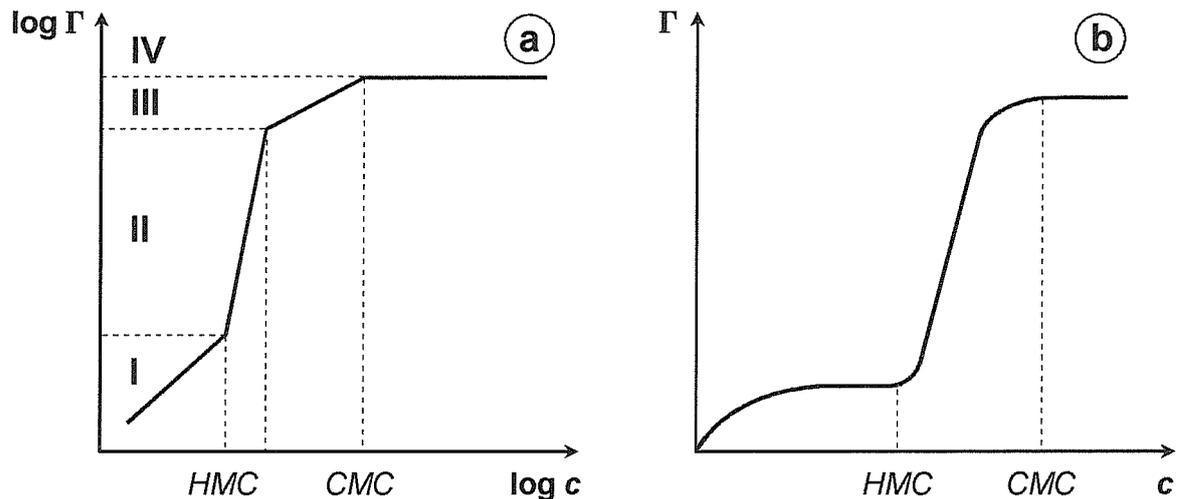


Abb. 5 Schematische Adsorptionsisothermen von Tensiden an hydrophilen Oberflächen

Die HMC liegt im allgemeinen deutlich unterhalb der CMC. Verhältnisse von 1:100 wurden berichtet [67,78]. In solchen Fällen ist die doppeltlogarithmische Auftragung der Adsorptionsisothermen vorteilhaft, in theoretischen Arbeiten auch wegen der direkten Beziehung zum chemischen Potential. Die Isothermen *anionischer Tenside* setzen sich in dieser Darstellung oft aus vier annähernd linearen Abschnitten zusammen (Abb. 5a). Diese Unterteilung, erstmals vorgeschlagen von SOMASUNDARAN und FUERSTENAU (1966) [68], dient als Grundlage für die Interpretation.

Der Anstieg von *Region I* liegt häufig nahe bei eins, d. h. die Adsorption folgt dem Henry-Gesetz [68,76,78,79,96]. Ist der Anstieg kleiner als eins, läßt die Affinität mit zunehmender Bedeckung nach. Man führt dies auf die energetische Heterogenität der Oberfläche zurück, denn die energiereichsten Adsorptionsplätze werden zuerst besetzt [85,99,101]. Wie eingangs beschrieben, sind es die Kopfgruppen, die mit dem Adsorbens in Wechselwirkung treten. Nach Auffassung vieler Autoren liegen die Alkylreste zunächst flach und richten sich erst bei höheren Bedeckungsgraden auf [69,79,81,87,96,100-103]. Dies wird u. a. aus der Kettenlängenabhängigkeit des Anfangsanstieges abgeleitet. Ein direkter Oberflächenkontakt verbietet sich jedoch angesichts der dichten Hydrathülle um das Adsorbens [97,104,105]. WÄNGNERUD und JÖNSSON [85] schlugen eine andere Erklärung für den Einfluß der Kettenlänge vor. Sie vermuten, daß sich infolge der Aufkonzentrierung in Grenzflächennähe prä Mizellare Aggregate bilden, die als solche adsorbiert werden. Meist wird jedoch von einer isolierten Adsorption einzelner Moleküle ausgegangen.

In *Region II* ist die Adsorptionsdichte hoch genug, um eine hydrophobe Wechselwirkung der Alkylketten zu ermöglichen. Die Struktur der entstehenden Oberflächenaggregate wird durch verschiedene Modelle beschrieben (Abb. 6), wobei der Begriff „Hemimizelle“ oft allgemein verwendet wird. Im engeren Sinne bezeichnet man lokale Monoschichten als Hemimizellen und lokale Doppelschichten als Admizellen. Die Primärwechselwirkung tritt gegenüber der hydrophoben Assoziation in den Hintergrund. Infolgedessen geht die Adsorption ionischer Tenside über die Neutralisation der Oberfläche hinaus, und das ζ -Potential wechselt das Vorzeichen [65,67,68,76,77,79,80].

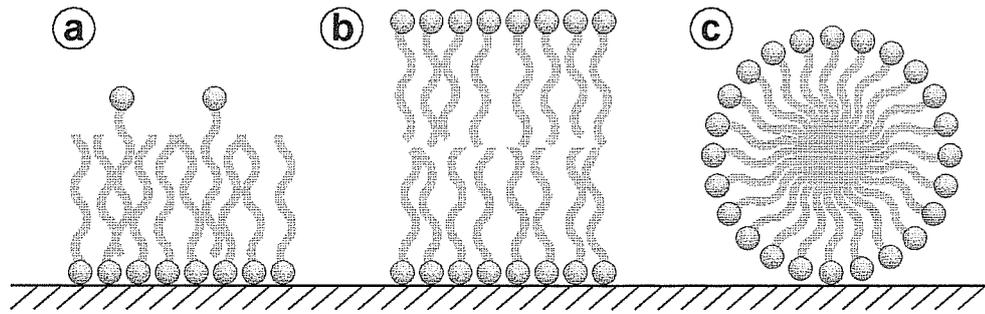


Abb. 6 Strukturmodelle für Oberflächenaggregate adsorbierter Tenside. a) Hemimizelle von FÜRSTENAU mit teilweise revers orientierten Molekülen, b) Admizelle von HARWELL, c) Oberflächenmizelle

Im weiteren Verlauf der Adsorption wird eine *head-out*-Orientierung bevorzugt, in der die Kopfgruppen in Kontakt mit der Lösung stehen [65,68,77,79,82,99,106,107]. Dabei wird deren Ladung fortan durch koadsorbierte Gegenionen kompensiert [108,109]. *Kontaktwinkelmessungen* zeigen, daß die Oberfläche mit wachsender Bedeckung zunächst hydrophobiert wird, dann aber wieder zunehmend hydrophilen Charakter annimmt [87,110-115], was sich in der Flotierbarkeit niederschlägt. Im Gefolge von Ladungskompensation und Hydrophobierung flocken kolloidale Dispersionen aus [116-119]. Das Admizellkonzept (Abb. 6b) scheint mit diesen Befunden unvereinbar. Zur Erklärung des Flotationsverhaltens verweisen die Autoren, beziehungsweise auf Oberflächenkraftmessungen von PASHLEY und ISRAELACHVILI [120], auf eine vom Bedeckungsgrad abhängige Instabilität der Oberschicht im Kontakt mit Luft [121].

Das Nachlassen der Affinität in *Region III* ist eine Folge der Oberflächenneutralisation [68,76,79,80,122] und der zunehmenden elektrostatischen Abstoßung zwischen den Kopfgruppen [99,123]. Der Wechsel von *Region II* zu *Region III* korrespondiert zuweilen mit dem Nulldurchgang des ζ -Potentials [68,76], kann jedoch auch eher erfolgen [79,80].

Die Sättigungsbeladung im Plateau der Isothermen (*Region IV*) entspricht oft einer geschlossenen Doppelschicht. Seltener läßt die Adsorptionsdichte auf eine Monoschicht schließen [68,124,125]. Derartige Strukturaussagen setzen allerdings voraus, daß molekularer Platzbedarf und verfügbare Oberfläche korrekt eingeschätzt wurden, was nicht unproblematisch ist. Praktisch kann zwischen den in Abb. 6 dargestellten Grenzfällen nicht mit Sicherheit unterschieden werden. Wird die CMC vor dem Erreichen der Sättigungskapazität überschritten, erfolgt in der Regel *kein* weiterer Beladungsanstieg. Es gilt als sicher, daß Mizellen nicht an der Adsorption teilnehmen, und zwar unabhängig von den sterischen Gegebenheiten [69,70,96,99].

Doppeltlogarithmische Darstellungen von Adsorptionsisothermen *kationischer und nichtionischer Tenside* lassen sich meist nicht in vier lineare Abschnitte untergliedern. Die Isothermen werden linear oder semilogarithmisch aufgetragen und zeigen einen S-förmigen Verlauf [109,126-131]. Häufig anzutreffen sind aber auch Zweistufenisothermen mit einem ausgeprägten Zwischenplateau (Abb. 5b) [83,84,87,97,108,132,133]. BÖHMER und KOOPAL [79,102,103] erkannten, daß das unterschiedliche Adsorptionsverhalten anionischer und kationischer Tenside in der Natur des Adsorbens begründet liegt. Gegenüber Al_2O_3 und vergleichbaren Mineralien ist Silicagel in geringerem Maße befähigt, der Oberflächenneutralisation durch Regulierung der Säure-Base-Tätigkeit zu begegnen. Demzufolge läßt die Primärwechselwirkung rasch nach, und die Oberflächenladung ist bereits vor Erreichen der HMC nahezu neutralisiert [83,97,108].

Bei Vorliegen von S-förmigen Isothermen vermuten verschiedene Autoren eine frühzeitige hydrophobe Aggregation. In der Hauptstufe würden Hemimizellen zu Admizellen vervollständigt [99,102,132,134,135]. Tatsächlich lassen *Adsolubilisierungsversuche* (Kap. 2.4)

mitunter darauf schließen, daß Oberflächenaggregate bereits im Anfangsbereich der Adsorptionsisotherme anzutreffen sind [109,128,129]. GU und Mitarbeiter [136] gehen indessen generell von einer Mizellbildung um primäradsorbierte Monomere aus (s. Kap. 2.3.2.1).

Wegen der *pH-Abhängigkeit* der Oberflächenladungsdichte wird die Adsorption ionischer Tenside mit zunehmender Entfernung vom PZC gefördert und die HMC herabgesetzt [65,68,79,80,83,97,99,108,130]. Eine Erhöhung der *Ionenstärke* wirkt sich oft in gleicher Weise aus, da die elektrostatische Abstoßung zwischen den Kopfgruppen abgeschirmt wird [80,83,97,109,130,137]. Mitunter wird aber auch deutlich, daß ebenso die Primärwechselwirkung zwischen Tensid und Adsorbens beeinträchtigt wird. Adsorptionsisothermen bei verschiedenen Salzgehalten haben dann einen gemeinsamen Schnittpunkt, der mit dem isoelektrischen Punkt ($\zeta = 0$) koinzidiert [79,80,99,138]. Nicht immer wird die Sättigungsbeladung durch Elektrolytzusatz erhöht, da das Adsorptionsplateau infolge einer CMC-Erniedrigung vorzeitig erreicht werden kann [99,137].

Von den dielektrischen Eigenschaften salzhaltiger Lösungen zu trennen sind *spezifische Wechselwirkungen* von Ionen mit Tensid und Oberfläche. Verschiedene *Koionen* konkurrieren in unterschiedlichem Maße mit den Tensidionen um Adsorptionsplätze [75,85]. Schwächer hydratisierte *Gegenionen* sind stärker an das Tensid gebunden und können mithin die Kopfgruppenladung besser kompensieren [79,80,83,97]. Auch mehrwertige Ionen sind in ihrer Abschirmwirkung effektiver [139].

Eine Erhöhung der *Alkylkettenlänge* wirkt sowohl bei ionischen als auch bei nichtionischen Tensiden HMC-erniedrigend; gleichzeitig wird das Adsorptionsplateau angehoben [67,77,78,83,97,99,123,140-142]. Die Ähnlichkeit im Verhalten von HMC und CMC ist derart ausgeprägt, daß sich die Adsorptionsisothermen homologer Tenside in einer Auftragung des Bedeckungsgrades gegen die reduzierte Konzentration c/CMC überlagern, was den mizellähnlichen Charakter der Oberflächenaggregate unterstreicht [90,109,126,132,143,144]. Bei Verlängerung der *Oxyethylenkette* nichtionischer Tenside wird die hydrophobe Wechselwirkung zunehmend erschwert. Dies äußert sich in einer langgezogenen Stufe und einer verringerten Plateaubeladung [87,90,141,145,146]. Die Isothermen gehen von der Zweistufenform über die S-Form zur Langmuir-Form über [90,92,147,148].

Die *kalorimetrische Verfolgung* der Adsorption ist besonders geeignet, strukturelle Veränderungen zu detektieren. Da die Primärwechselwirkung *nichtionischer Tenside* nur schwach exotherm ist, sind die enthalpischen Effekte im wesentlichen der Oberflächenaggregation zuzuordnen. Für Triton X-100 an Silicagel beobachteten PARTYKA et al. [149] einen Übergang zu endothermer Adsorption mit mizellbildungsähnlichen Enthalpien, was die Assoziation als entropiegetriebenen Prozeß ausweist. Auch LINDHEIMER et al. [135] verstanden die hydrophobe Aggregation als Mizellbildung um primäradsorbierte Keime. Sie gliederten die Adsorption von Alkylpolyglykolethern (C_mE_n) an Silicagel anhand der Wärmetönung in vier Etappen: 1.) isolierte Adsorption von Monomeren, 2.) Hydrophobierung durch hemimizellare Aggregation, 3.) Hydrophilierung durch Bildung prä-mizellarer Oberflächenaggregate und 4.) Bildung mizellarer Oberflächenaggregate.

Der Verlauf der zumeist negativen Adsorptionseenthalpien *ionischer Tenside* ist schwieriger zu interpretieren. PARTYKA und Mitarbeiter [81] fanden bei der Adsorption von Alkylbenzen-sulfonaten an Al_2O_3 einen exothermen Peak wenig unterhalb der Sättigungsbeladung und vermuteten dahinter die Reorganisation einer Doppelschicht zu kleineren mizellartigen Assoziaten. Die Adsorptionseenthalpien von Alkyltrimethylammoniumbromiden an Silicagel durchlaufen ein endothermes Maximum bei geringen Bedeckungen [75,150], was nach Auffassung von WÄNGNERUD et al. in der Adsorption grenzflächennaher prä-mizellarer Aggregate begründet liegt.

2.3.1.2 Spektroskopische Sondierungen

Fluoreszenzspektroskopie. Statische und zeitaufgelöste Messungen der Fluoreszenz von solubilisierten Sondenmolekülen, seit längerem erfolgreich zur Charakterisierung von Mizellen eingesetzt, können auch an Suspensionen tensidbeladener Adsorbentien vorgenommen werden. Erste Studien stammen von LEVITZ und Mitarbeitern (1984).

In *statischen Experimenten* wird die Polarität in der unmittelbaren Sondenumgebung („*Mikropolarität*“) anhand von spektralen Parametern beurteilt. Vorwiegend wird das Intensitätsverhältnis der ersten und dritten Teilbande von Pyren [126,151,152] (s. Kap. 3.2.2) oder die Lage des Bandenmaximums von Pyrencarbaldehyd [119,131,153] herangezogen. Die meisten Messungen reflektieren den allmählichen Aufbau einer hydrophoben Mikroumgebung, wie sie auch in den jeweiligen Bulk Mizellen vorgefunden wird [107,119,126,131,151-153], und stehen damit im Widerspruch zum HARWELLSchen Admizellkonzept, das eine vom Bedeckungsgrad unabhängige Mikropolarität impliziert.

In *dynamischen Untersuchungen* (fluorescence decay spectroscopy, FDS) wird die Fluoreszenz der pulsartig angeregten Sondenmoleküle, meist Pyren oder Dinaphthylpropan, zeitabhängig verfolgt und kinetisch analysiert. Aus dem Verlauf der Desaktivierungsprozesse, einschließlich Bildung und Zerfall von Excimeren, wird auf die räumliche Ausdehnung der Bereiche geschlossen, in denen die Sonde frei beweglich ist. Die Geschwindigkeit der Excimerbildung ist außerdem ein Maß für die Rigidität des Mediums, die sogenannte *Mikroviskosität*. Die Zeitgesetze sind davon abhängig, ob die Excimerbildung in einem kontinuierlichen Medium mit homogener Sondenverteilung oder in einem fragmentierten Medium mit Poisson-verteilten Sondenmolekülen erfolgt. Somit kann zwischen ausgedehnten 2-D-Kondensaten und kleinen mizellartigen Aggregaten klar unterschieden werden. Im Zeitgesetz der intramizellaren Excimerbildung ist die durchschnittliche Sondenanzahl je Aggregat als anzupassender Parameter enthalten. Dividiert man diesen Wert durch das Gesamt mengenverhältnis von Sonde und Tensid im Adsorpt (üblicherweise zwischen 1:50 und 1:500), erhält man die *mittlere Aggregationszahl*. Dies gilt unter der Voraussetzung, daß alle adsorbierten Moleküle einem der Aggregate angehören. Bei Aggregationszahlen von unter 25 ist die Kapazität zu gering, um eine Eigenadsorption der Sondenmoleküle ausschließen zu können [134]. Die Obergrenze der bestimmaren Aggregationszahlen von 200 bis 400 erwächst aus der Bedingung, daß der Mizellradius den maximalen Diffusionsweg angeregter Sondenmoleküle nicht übersteigen darf. In Assoziaten größerer Ausdehnung gelten die Zeitgesetze für kontinuierliche Medien.

Die Größe der Aggregate nimmt im allgemeinen mit steigender Beladung zu [126,145,151, 152,154,155]. Für SDS (Natriumdodecylsulfat) an Al_2O_3 berichteten CHANDAR et al. [151] ein Wachstum der Aggregationszahl von 50 auf 360. Die Mikroviskosität bei Sättigungsbeladung überstieg diejenige der Bulk Mizellen um mehr als das Zehnfache, was auf eine hochgradige Verankerung im Sinne des FUERSTENAUSchen Hemimizellmodells schließen läßt. LEVITZ et al. gelangten dagegen zu der Auffassung, daß der Aggregationsprozeß einer oberflächeninduzierten Mizellbildung gleichkommt. Ihre Untersuchungen ergaben, daß nichtionische Tenside mit kurzen Kopfgruppen sowohl in der Bulkphase als auch am Adsorbens ausge dehntere Aggregate bilden als solche mit längeren Oxyethylenketten [145,154]. Nur bei mittleren Kopfgruppenlängen fielen die Aggregationszahlen in den meßbaren Bereich. Im Adsorptionsplateau stimmten sie annähernd mit denjenigen der Bulk Mizellen überein [145]. In Grenzfällen kann die Meßbarkeit vom Bedeckungsgrad abhängig sein. Triton X-100 an Silicagel bildet zunächst mizellähnliche Aggregate, die bei 80%iger Bedeckung zu einem

kontinuierlichen Medium verschmelzen [126]. Offenbar entscheiden die Stärke der Primärwechselwirkung und die Adsorptionsdichte darüber, ob eine mizellartige Krümmung beibehalten werden kann oder ob eine Schichtstruktur aufgezwungen wird.

ESR-Spektroskopie. Die Mikroumgebung der Tensidmoleküle kann auch anhand der Elektronenspinresonanz-(ESR-)Spektren von koadsorbierten Nitroxid-Spinsonden eingeschätzt werden [118,119,156-158]. WATERMAN et al. [156] untersuchten die Adsorptionsstruktur von SDS an Al_2O_3 mittels 16-Doxylstearinsäure, einem stabilen amphiphilen Radikal, das selbst zur Hemimizellbildung befähigt ist. Im Zuge der Tensidadsorption ging der Zusammenhalt der Sondenmoleküle durch Bildung von Mischaggregaten verloren, erkennbar an spektralen Veränderungen infolge der Unterbindung des Spinaustausches. Die Mikropolarität, welche an der Hyperfeinstrukturaufspaltung gemessen wird, ließ auf eine nichtwäßrige Umgebung der endständigen Signalquelle schließen, obwohl die Kettenlänge des Sondenmoleküls diejenige des Tensidmoleküls überstieg. Demnach mußte die Sondenkette entweder gekrümmt oder in eine Doppelschicht eingebettet sein.

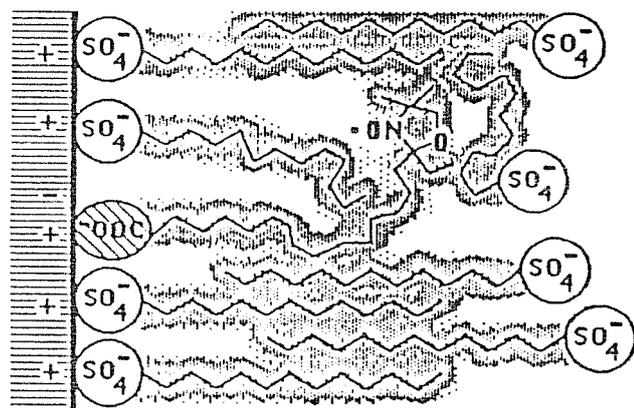


Abb. 7 ESR-Sondierung mit Doxylstearinsäure [156]

Die Mikroviskosität wird über die Rotationskorrelationszeit definiert, die aus der Anisotropie des Spektrums ermittelt werden kann. Eine Kalibrierung anhand von Lösungsmittelgemischen macht die Messung von der Art des Sondenmoleküls unabhängig und ermöglicht Angaben in rheologischen Maßeinheiten. Auch die ESR-Studien zeigen, daß die Flexibilität der Alkylketten im Vergleich zu Mizellen erheblich eingeschränkt ist. Dabei ist die sondierte Mikroviskosität umso höher, je näher der radikalische Substituent zur Kopfgruppe steht [157]. Folglich sind die Aggregate in starkem Maße am Adsorbens verankert und nicht mit Kugelmizellen vergleichbar. Veränderungen in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad wurden nicht berichtet. Insgesamt stützen die Befunde das Admizellmodell [121].

Schwingungsspektroskopie. Die hydrophobe Assoziation beeinflusst auch die Molekülschwingungen. SOMASUNDARAN und Mitarbeiter [122] nutzten das Raman-Licht von Tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II)-chlorid zur Charakterisierung der Hemimizellen von SDS an Al_2O_3 . Erst nach Neutralisation der Oberflächenladung wurde das Sondenion koadsorbiert. Mit steigender Tensidbelastung signalisierte es eine veränderliche Mikroumgebung. Die Oberflächenaggregation war von stärkeren spektralen Verschiebungen begleitet als die Mizellbildung.

Sondierungstechniken mit Fremdmolekülen unterliegen dem Verdacht, daß die Adsorptstruktur nicht unbeeinflusst bleibt. Zudem herrscht oft Unklarheit über die genaue Position der Signalquelle. Derartige Bedenken werden ausgeräumt, wenn die Tensidmoleküle selbst als Sonde fungieren. KUNG und HAYES [159] untersuchten die Mikroumgebung von kationischen Tensiden an kolloidalem Silicagel mittels FTIR-Spektroskopie in zylindrischer interner Reflexion. Die Signallage der symmetrischen und asymmetrischen C-C-Streckschwingung diente als Gradmesser für den Ordnungszustand der Alkylketten. Nach den beobachteten Verschiebungen zu urteilen, lag in den Oberflächenaggregaten ein mizellähnliches Verhältnis an *trans*- und *gauche*-Konformationen vor, das vom Bedeckungsgrad unabhängig war. Eine mizellbildungsanaloge Assoziation, etwa im Sinne des Gu-Modells (Kap. 2.3.2.1), wäre hiernach wahrscheinlich.

NMR-Spektroskopie. In einer Reihe von ^2H -NMR-Studien wurde die molekulare Dynamik und Organisation verschiedener selektiv deuterierter Tenside im adsorbierten Zustand untersucht [160-164]. Informationen können sowohl aus dem Spektrum als auch aus Spinrelaxationsmessungen gewonnen werden.

Die *Relaxationszeiten* t_1 und t_2 werden verschiedenen Bewegungen zugeordnet. Eine schnellere, leicht anisotrope Bewegung der markierten Kettensegmente wird überlagert durch eine langsamere, isotrope Bewegung des Moleküls im Aggregat. Die Geschwindigkeit des langsamen Prozesses ist umso höher, je stärker das Aggregat gekrümmt ist. Beide Vorgänge laufen im Adsorpt langsamer ab als in Mizellen und Flüssigkristallen [160,162].

Zur Spektreninterpretation wird in erster Linie die *Quadrupolaufspaltung* herangezogen. Sie ist nur im Festkörperspektrum voll ausgeprägt und wird in molekularer und mizellarer Lösung ausgemittelt. Bei anisotroper Bewegung im Adsorpt ist sie – je nach Geschwindigkeit des langsamen Prozesses – in Resten vorhanden.

Die Untersuchungen führen einheitlich zu dem Ergebnis, daß sich ionische Tenside zumindest bei Sättigungsbeladung in *flachen* Aggregaten organisieren. Die Langsamkeit der Gesamtmolekülbewegung, erkennbar an der hohen Relaxationsgeschwindigkeit [162] und am Vorhandensein einer Restquadrupolaufspaltung [161,163], sowie die Tatsache, daß die Kopplungskonstante durch den Krümmungsradius der Adsorbenspartikel bestimmt wird [160], schließen eine Assoziation in kleinen Oberflächenmizellen aus.

Mit Dodecyltrimethylammoniumbromid an Silicagel gelang SÖDERLIND und STILBS [162] darüber hinaus der Nachweis einer Doppelschichtstruktur durch Separierung des Signals in einen breiten und einen schmalen Anteil. Letzterer erwächst aus einem schnellen Austausch der Moleküle zwischen Oberschicht und Lösung. Die ansonsten ununterscheidbaren Schichten wurden bereits bei geringen Bedeckungen vorgefunden.

Der Aggregationsprozeß kann auch anhand von Verschiebungen im ^{13}C -Spektrum verfolgt werden. Untersuchungen mit verschiedenen ionischen Tensiden ergaben, daß im assoziierten Zustand insbesondere die Atome der mittleren Kettenglieder infolge einer erhöhten Tendenz zur *trans*-Konformation stärker abgeschirmt werden, was auf Oberflächenaggregate und Mizellen gleichermaßen zutrifft [165].

BÖHMER et al. [146] sondierten die Mobilität im Adsorpt von Dodecylpolyglykolethern durch Relaxationsmessungen an den Protonen des gebundenen Wassers. Die Relaxationsgeschwindigkeit folgte dem Verlauf der Adsorptionsisothermen, d. h. die Beweglichkeit der Moleküle nahm mit steigender Beladung ab.

2.3.1.3 Streuung an kolloidalen Dispersionen

Dynamische Lichtstreuung. Zur Erläuterung der Methode sei auf Kap. 3.2.5 verwiesen. Die Adsorption an kolloidal dispergierten Substraten macht sich in einer deutlichen Zunahme des mittleren hydrodynamischen Radius der Partikel bemerkbar [146,166]. Die daraus abzuleitende „mittlere Schichtdicke“ des Adsorptes ist jedoch kein realistisches Kriterium, denn aufgrund von Wechselwirkungen zwischen den Teilchen, aber auch wegen deren Polydispersität und unvollständiger Bedeckung, wird ein kleinerer Wert vorgetäuscht, als er der tatsächlichen Schichtdicke entspricht.

Kleinwinkelneutronenstreuung (SANS). Den Umständen, die einer Schichtdickenbestimmung durch dynamische Lichtstreuung entgegenstehen, wird bei der Auswertung von Neutronenstreuexperimenten Rechnung getragen. In ähnlicher Weise wie in der nachfolgend besprochenen Methode der Neutronenreflexion wird zur Beschreibung der Winkelabhängigkeit des Streuquerschnittes ein geeignetes Strukturmodell entworfen. Um eine selektive Untersuchung des Adsorptes zu ermöglichen, wird der Kontrast zwischen Adsorbens und Lösungsmittel durch Zumischen von D_2O beseitigt. Dicke und Dichte der adsorbierten Schicht sind anzupassende Parameter bei der Spezifizierung von Form- und Strukturfaktor.

CUMMINS et al. [167] gelangten zu dem Ergebnis, daß $C_{12}E_6$ (Hexaethylglykolmonododecylether) an Silicasol eine große Anzahl von Doppelschichtinseln ausbildet, die oberhalb von 40 % der Sättigungsbeladung eine konstante Dicke von ca. 4 nm aufweisen. Sie bedecken jedoch maximal drei Viertel der Oberfläche.

2.3.1.4 Reflexion an ebenen Substraten

Neutronenreflexion. Diese Technik gestattet detailliertere Strukturaussagen als der Streuversuch. Der Verlauf der Reflektivität I_R/I_0 in Abhängigkeit vom Impulstransfer $4\pi \sin\theta/\lambda$ (θ ist der Einfallswinkel, λ die de-Broglie-Wellenlänge) wird durch das Brechungsindexprofil der Oberflächenschicht (genauer: durch den Verlauf der Streulängendichte senkrecht zur Oberfläche) bestimmt. Die Streulängen der Moleküle setzen sich additiv aus den bekannten Streulängen ihrer Atome zusammen. Somit ist es möglich, Reflektivitätskurven unter Zugrundelegung von Schichtmodellen wie in Abb. 8 nach der *optischen Matrixmethode* [168] vorzuberechnen und durch Variation von Schichtdicken, Molekülgrundflächen und Bedeckungsgrad mit dem Meßergebnis in Einklang zu bringen. Auch die Unebenheit der Schichten findet Berücksichtigung.

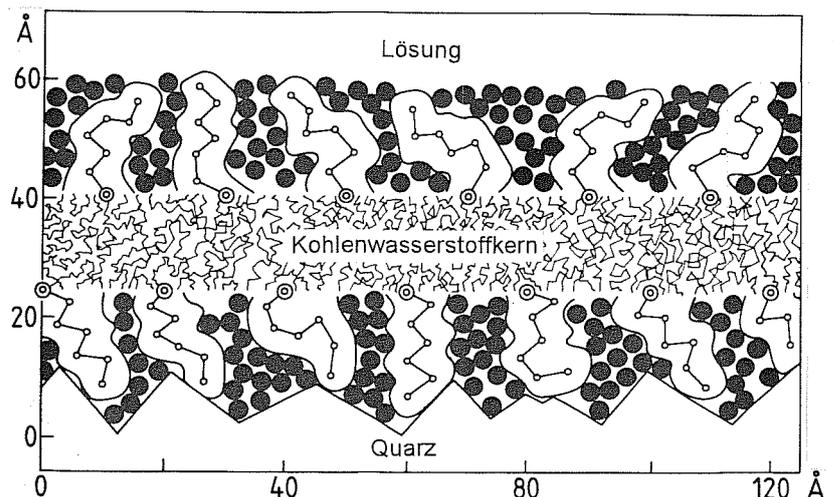


Abb. 8 Strukturmodell zur Interpretation von Neutronenreflektivitätsprofilen für $C_{12}E_6$ an SiO_2 [169]

Einige Randbedingungen ergeben sich aus der Molekülgeometrie. Da der Parametersatz durch das Experiment nicht eindeutig bestimmt ist, muß die Messung in mehreren $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ -Mischungen mit unterschiedlichem Kontrast zum Festkörper vorgenommen werden. Nur wenn die Anpassung stets zum gleichen Ergebnis führt, sind die Modellparameter adäquat. Inwieweit die willkürliche Strukturvorgabe den tatsächlichen Gegebenheiten entspricht, ist allerdings völlig offen.

Verschiedene Untersuchungen mit C_{12}E_6 an amorphen oder kristallinen SiO_2 -Flächen [146,169,170] vermitteln das Bild einer in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad mehr oder weniger stark fragmentierten Doppelschicht, in der sich die Alkylketten beider Schichten gegenseitig durchdringen. Die Kopfgruppen sind weitgehend gestreckt und tragen an jeder Oxyethylengruppe zwei Wassermoleküle. Auch für CTAB (Cetyltrimethylammoniumbromid) wurde eine derartige Sandwichstruktur vorgeschlagen [171]. Die laterale Ausdehnung der Tensid- und Wasserdomänen kann die Kohärenzlänge des Neutronenstrahls von etwa $1\ \mu\text{m}$ nicht wesentlich überschreiten, da es sonst zu einer Mittelung der Reflektivitäten anstelle der Streulängendichten käme. Die SANS-Messungen von CUMMINS et al. (s. o.) an Partikeln mit einem Umfang von weniger als $0,1\ \mu\text{m}$ lassen auf eine weit geringere Größe schließen.

Ellipsometrie. Bei der Reflexion linear polarisierten Lichtes an einer stark absorbierenden Oberfläche entsteht elliptisch polarisiertes Licht. Die Halbachsen der Schwingungsellipse werden nach Rücktransformation in linear polarisiertes Licht anhand der Schwingungsebenen von einfallendem und reflektiertem Strahl vermessen. Aus Polarisations- und Analysatorwinkel können die optischen Parameter des Oberflächenfilms (Brechungsindex, Absorptionskoeffizient, Schichtdicke) berechnet werden [172].

Die Ellipsometrie ist eine der empfindlichsten und schnellsten Methoden zur Untersuchung dünner Schichten. Da die mittlere optische Dicke jedoch nur bei uniformen Schichten der tatsächlichen Dicke entspricht, ist ihre Aussagekraft in Bezug auf Tensidadsorbate relativ beschränkt, zumal zwischen kontinuierlichen und diskreten Strukturen nicht unterschieden werden kann. Allerdings ist eine zeitabhängige Verfolgung des Adsorptionsprozesses möglich.

TIBERG und Mitarbeiter [141,173,174] untersuchten die Adsorption von C_mE_n -Tensiden an oberflächenoxidierten Siliziumscheiben. Erst wenig unterhalb der Sättigungsbeladung waren ellipsometrische Messungen durchführbar. Die optischen Eigenschaften zeigten keine Veränderungen in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad. Eine Verlängerung der Alkylkette bewirkte einen linearen Anstieg der scheinbaren Filmdicke in Inkrementen, die einer C-C-Bindungslänge entsprachen. Indessen blieb eine Variation der Oxyethylenkettenlänge ohne Einfluß [141]. In gewissem Sinne stützen die Resultate das im vorhergehenden Abschnitt beschriebene Sandwichmodell. Eine Aggregation in lokalen Monoschichten mit flach aufliegenden Kopfgruppen stünde im Widerspruch zum Benetzungsverhalten.

2.3.1.5 Oberflächenkraftmessungen

Bei der gegenseitigen Annäherung von tensidbeladenen Oberflächen werden kurz vor deren Berührung verschiedene Kräfte wirksam, die für die Struktur der adsorbierten Schicht charakteristisch sind. In der klassischen Methode der Oberflächenkraftmessung, bereits 1981 von PASHLEY und ISRAELACHVILI [120] zur Untersuchung von Tensidadsorbaten herangezogen, werden zwei atomar glatte Flächen zusammengeführt. Eines der beiden Substrate wird durch einen Federbalken getragen, dessen Biegung in Abhängigkeit von der interferometrisch bestimmten Distanz gemessen wird. Das einzige hydrophile Adsorbens, das für diese Technik in Frage kommt, ist frisch gespaltener Glimmer. Im sogenannten *Atomkraftmikroskop*

(atomic force microscope, AFM) hat das bewegliche Substrat die Form einer Spitze. An die Ebenheit des festliegenden Substrates werden daher keine so hohen Anforderungen gestellt. Hier können beispielsweise auch Oxidschichten an Siliziumscheiben als Unterlage dienen.

Zwischen Adsorbaten mit exponierten Alkylresten wirken anziehende Kräfte. Neben *Dispersionswechselwirkungen* tritt eine starke und weitreichende *hydrophobe Kraft* in Erscheinung. Anziehende Wechselwirkungen werden auch anhand der Rückzugskraft beurteilt, die zur Trennung der in Kontakt getretenen Oberflächen aufzubringen ist (*Hysterese*). Sind die Kohlenwasserstoffreste nach außen hin durch die Kopfgruppen abgeschirmt, bildet das Adsorpt eine vorgelagerte Barriere. Bei ionischen Tensiden kommen elektrostatische *Doppelschichtkräfte* hinzu. Mitunter sind die *sterischen Wechselwirkungen* sehr aufschlußreich in Bezug auf die Schichtstruktur. Mehrfach wurde von „Durchbrüchen“ berichtet, bei denen Schichten oder Halbschichten beiseite gedrängt werden [111,175] (Abb. 9).

Die aus Kontaktwinkelstudien hervorgehende Abfolge von Hydrophobierung und Hydrophilierung wird durch Oberflächenkraftmessungen untermauert [94,111,114,175-177]. CTAB organisiert sich zunächst in Monoschichtflecken, die bei höheren Bedeckungen zu Doppelschichtaggregaten vervollständigt werden, in denen sich die Halbschichten *nicht* durchdringen [111,120,176-178]. Bei der Adsorption von $C_{12}E_5$ an oxidierten Siliziumscheiben vollzieht sich der Prozeß der Hydrophobierung-Hydrophilierung offenbar an kleineren Aggregaten, da sterische Wechselwirkungen in diesem Stadium nicht festzustellen sind. Erst bei höheren Bedeckungsgraden werden Barrieren aufgebaut, die anfänglich als Ganzes, bei Sättigungsbeladung aber in zwei Etappen beseitigt werden. Im Zuge der Expansion von mizellartigen Oberflächenaggregaten entstehen demnach zunächst gestauchte und nachfolgend „klassische“ Doppelschichtflecken [175].

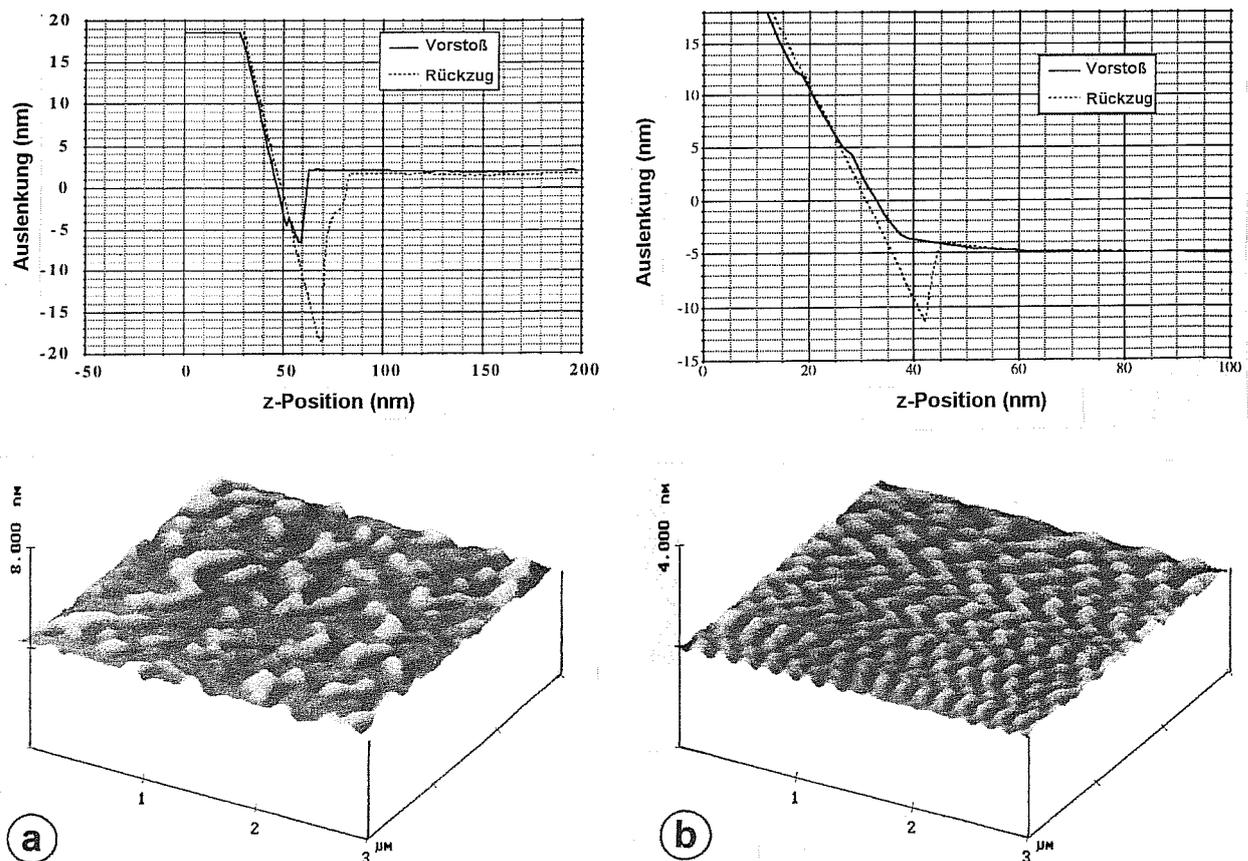


Abb. 9 AFM-Untersuchungen von CTAB an Glimmer bei einer Gleichgewichtskonzentration von a) 10^{-4} M und b) 10^{-3} M [111]

Durch einen lateralen *AFM-Scan* unter Konstanthaltung der Federkraft gelingt es, ein ungefähres Abbild der Oberflächentopographie aufzuzeichnen. Dabei entstehen solche eindrucksvolle Rasteraufnahmen wie in Abb. 9 und 10, in denen die Aggregate einer direkten Betrachtung zugänglich sind. Damit die Strukturen nicht zerstört werden, führt man die piezoelektrisch gesteuerte Spitze in einem gewissen Abstand darüber hinweg. Die bildgebende Kraft muß daher eine hinreichende Fernwirkung und eine möglichst hohe Distanzempfindlichkeit aufweisen. Da das Höhenprofil der Aggregate durch die Scantechnik nicht genau erfaßt wird, ergänzt man die Untersuchung stets durch Oberflächenkraftmessungen im herkömmlichen Sinne.

Abbildung 9 zeigt AFM-Bilder und Oberflächenkraftprofile von CTAB an Glimmer bei verschiedenen Bedeckungsgraden, aufgenommen von SHARMA und Mitarbeitern [111]. Die Oberfläche wird zunächst durch hemimizellare Aggregate hydrophobiert, die sich mit zunehmender Beladung vermehren. Sie erzeugen anziehende Kräfte und werden in einem Schritt durchbrochen. Bei höheren Beladungen entsteht ein kontinuierliches System von Zickzackstreifen, die sich zunehmend verdichten und die typischen Merkmale einer Doppelschicht aufweisen (hydrophiler Charakter, abstoßende Kräfte, doppelter Durchstoß). Bei einer Verringerung der Oberflächenladungsdichte durch Herabsetzung des pH-Wertes wird die Struktur aufgelöst.

Die in den vorhergehenden Kapiteln zusammengetragenen Erkenntnisse finden sich in vielen Aspekten bestätigt. Es entstehen anfangs diskrete Aggregate, die sich unter Umständen mit zunehmender Bedeckung in Strukturen größerer Ausdehnung zusammenfinden. Unerwartet ist hingegen die Tatsache, daß die Moleküle dabei oft in parallelen, mehr oder weniger gewellten Streifen organisiert sind. Auch AFM-Aufnahmen von Dodecyl- und Tetradecyltrimethylammoniumbromid an Glimmer zeigen dieses Muster [179,180]. Hierbei entspricht die Periodizität dem Durchmesser einer Mizelle (Abb. 10a). Oberflächenkraftmessungen zeigen, daß es sich um *zylindrische* Strukturen handelt. DUCKER und GRANT [181] verweisen darauf, daß in Festkörpfernähe Konzentrationen vorliegen, bei denen in der Bulkphase Stäbchenmizellen gebildet werden. An oxidiertem Silizium bildet Tetradecyltrimethylammoniumbromid dagegen mizellähnliche Kugelaggregate, deren gegenseitiger Abstand sich mit zunehmendem pH-Wert verringert [180]. Auch Dodecyltrimethylammoniumpropansulfonat an Glimmer assoziiert sich in dieser Form [179,181] (Abb. 10b). Zur Ausbildung von Doppelschichten im eigentlichen Sinne sind nur mehrschwänzige Tenside befähigt. Didodecyltrimethylammoniumbromid an Glimmer ergibt ein uniformes AFM-Bild [180].

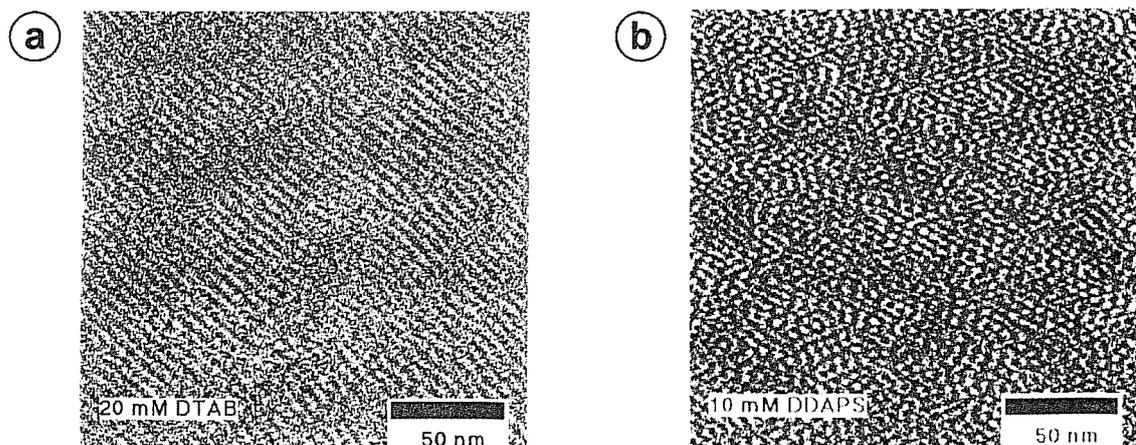


Abb. 10 AFM-Aufnahmen von a) Dodecyltrimethylammoniumbromid und b) Dodecyltrimethylammoniumpropansulfonat an Glimmer [179]

Abschließend sei darauf hingewiesen, daß derart regelmäßige Strukturen an den zerklüfteten Oberflächen poröser Adsorbentien sicher nicht anzutreffen sind [181,182]. Inwieweit der Festkörper die für die Bulkphase geltenden Richtlinien der mizellaren Aggregation außer Kraft setzt, hängt nicht nur von der Stärke der Primärwechselwirkung und der Dichte der Adsorptionsplätze ab; auch die Rauheit der Oberfläche ist ein maßgeblicher Faktor.

2.3.2 Theoretische Beschreibung

2.3.2.1 Massenwirkungsmodelle

Auf der Grundlage des Stern-Grahame-Modells der elektrochemischen Doppelschicht [183] übertrugen CHANDER et al. [184] den einfachen Massenwirkungsansatz der Mizellbildung auf die Oberflächenaggregation ionischer Tensidmoleküle:

$$\frac{\Gamma_{\delta} - \Gamma_{\delta, \text{HMC}}}{2rN} = c^N \exp \frac{-\Delta G_{\text{ads}}^0}{RT} \quad (10)$$

Die linke Seite der Gleichung beschreibt die Oberflächenkonzentration von Hemimizellen der Aggregationszahl N in der Stern-Schicht, deren Dicke durch den effektiven Ionenradius r bestimmt ist. Γ_{δ} ist die flächenbezogene Beladung und c die Gleichgewichtskonzentration des Tensides. ΔG_{ads}^0 bedeutet die freie molare Standardadsorptionsenthalpie. Adsorbierte Monomere sind an diesem Gleichgewicht nicht beteiligt. Aggregationszahlen, die unter einer Reihe von vereinfachenden Annahmen aus dem Anstieg logarithmierter experimenteller Adsorptionsisothermen gewonnen wurden, lagen im Bereich von 2 bis 7.

WOODBURY und NOLL [185] machten von diesem Einschnitt-Hemimizellbildungsmodell Gebrauch, um die linke Seite der differentiellen GIBBSSchen Adsorptionsgleichung

$$d\phi = -RT \Gamma^{\sigma} d \ln x \quad (T, p = \text{const.}; x \ll 1) \quad (11)$$

unter Zuhilfenahme der statistischen Thermodynamik zu konkretisieren. Die Größe ϕ steht für die Differenz der spezifischen chemischen Potentiale des Festkörpers im ungestörten und im beladenen Zustand, Γ^{σ} ist der massenbezogene Adsorptionsexzeß und x der Gleichgewichtsmolenbruch des Tensides. Die GIBBSSche Adsorptionsisotherme beruht auf den Fundamentalgleichungen des heterogenen Systems und der Bezugssysteme beider Phasen. Da diese Gleichungen als charakteristische Funktionen die gesamte Information des ersten und zweiten Hauptsatzes enthalten, können alle thermodynamischen Adsorptionsgrößen ermittelt werden [186,187]. Der Vorteil dieser Behandlung besteht also darin, daß zusätzliche Kriterien für die Beurteilung des zugrunde gelegten Adsorptionsmodells geschaffen werden. Der Formalismus erwies sich als geeignet, sowohl experimentelle Adsorptionsisothermen als auch die zugehörige Wärmetönung zu beschreiben. Im Vergleich zu den Resultaten von CHANDER et al. ergab die Anpassung der Vier- bzw. Fünfparameteregleichungen etwas höhere Aggregationszahlen.

Die nachfolgend beschriebenen Zweistufenmodelle von GU und Mitarbeitern [83,127, 188-191] zeichnen sich gegenüber dem CHANDERSchen Ansatz dadurch aus, daß dem Einfluß des Festkörpers Rechnung getragen wird. GAO, DU und GU [83] schlugen vor, den Adsorptionsvorgang oberhalb der HMC als *Mizellbildung um isolierte Anker-moleküle* der konstanten

Beladung Γ_{HMC} zu betrachten (benutzen allerdings den Begriff „Hemimizellbildung“). Damit ergibt sich die Aggregationszahl N unmittelbar aus dem Verhältnis der Stufenhöhen:

$$N = \frac{\Gamma_{\text{max}}}{\Gamma_{\text{HMC}}} \quad (12)$$

GU, GAO und HE [188] beschrieben diese Oberflächenmizellbildung durch einen Massenwirkungsansatz:

$$K_2 = \frac{\Gamma_{\text{hm}}}{\Gamma_{\text{mon}} \times c^{N-1}} \quad (13)$$

Dabei bezieht sich die Gleichgewichtskonstante K_2 auf eine quasichemische Reaktion von adsorbierten Monomeren der Beladung Γ_{mon} mit jeweils $N-1$ gelösten Molekülen der Konzentration c zu Hemimizellen der Beladung Γ_{hm} . Unter Verwendung der Bilanzgleichungen

$$\Gamma_{\text{mon}} = \Gamma_{\text{HMC}} - \Gamma_{\text{hm}} \quad (14)$$

$$\Gamma_{\text{hm}} = \frac{\Gamma - \Gamma_{\text{HMC}}}{N-1} \quad (15)$$

wurde eine Isothermengleichung für den Bereich oberhalb der HMC erhalten:

$$\Gamma = \Gamma_{\text{HMC}} \frac{1 + K_2 c^{N-1} N}{1 + K_2 c^{N-1}} \quad (16)$$

GU und ZHU [127] modellierten den vollständigen Verlauf von S-förmigen Isothermen nichtionischer Tenside, indem sie den primären Verankerungsschritt vernachlässigten. Hierbei „reagieren“ freie Oberflächenplätze der „Beladung“ Γ_0 in *einem* Schritt mit jeweils N Tensidmolekülen:

$$K = \frac{\Gamma_{\text{hm}}}{\Gamma_0 \times c^N} = \frac{\Gamma / N}{[(\Gamma_{\text{max}} - \Gamma) / N] \times c^N} = \frac{\Gamma}{(\Gamma_{\text{max}} - \Gamma) \times c^N} \quad (17)$$

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\text{max}} K c^N}{1 + K c^N} \quad (18)$$

Eine Auftragung von $\log [\Gamma / (\Gamma_{\text{max}} - \Gamma)]$ gegen $\log c$ erlaubt die graphische Ermittlung von N und K . Die Gleichung (18) ist auch als Hill-Freundlich-Gleichung bekannt.

ZHU und GU [189] gelangten zu der Feststellung, daß sich die simultane Behandlung *beider* Teilschritte durchaus in mathematisch einfacher Form darstellen läßt. In ihrem Zweistufenansatz wird die HMC nicht a priori festgelegt. Der Oberflächenmizellbildung im Sinne von Gl. (13) ist ein Langmuir-Schritt vorgelagert:

$$K_1 = \frac{\Gamma_{\text{mon}}}{\Gamma_0 \times c} \quad (19)$$

Bei Sättigungsbeladung sollen sämtliche Oberflächenplätze durch ein Aggregat besetzt sein. Für jeden Punkt der Adsorptionsisotherme gilt:

$$\Gamma_{\max} = N(\Gamma_0 + \Gamma_{\text{mon}} + \Gamma_{\text{hm}}) \quad (20)$$

$$\Gamma = \Gamma_{\text{mon}} + N\Gamma_{\text{hm}} \quad (21)$$

Die Vereinigung der Gleichungen (13) und (19) bis (21) führt zu folgendem Ergebnis:

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\max} K_1 c \left(\frac{1}{N} + K_2 c^{N-1} \right)}{1 + K_1 c \left(1 + K_2 c^{N-1} \right)} \quad (22)$$

Diese Gleichung ist überaus flexibel. Bei einem ausgewogenen Verhältnis von K_1 und K_2 wird eine Zweistufenisotherme beschrieben. Im Falle einer Dominanz des zweiten Schrittes ($K_2 c^{N-1} \gg 1$) geht Gl. (22) in die S-Isothermengleichung (18) über. Ist dagegen der Primärschritt vorherrschend ($K_2 c^{N-1} \ll 1/N$), kann auch ein Langmuir-Verhalten wiedergegeben werden. Zur mathematischen Definition eines *HMC-Kriteriums* zogen ZHU, GU und ZHAO [190] den Schnittpunkt der Konzentrationsachse mit der Tangente am Wendepunkt der Hauptstufe und alternativ die Nullstelle der dritten Ableitung der Beladung nach der Konzentration heran.

Bei der Anpassung der verschiedenen Gleichungen an experimentelle Adsorptionsisothermen sind insbesondere die Parameter K_2 und N von Interesse. Die freie molare Standardenthalpie der Hemimizellbildung, die im Massenwirkungsmodell durch

$$\Delta G_{\text{hm}}^0 = -\frac{1}{N} RT \ln K_2 \quad (23)$$

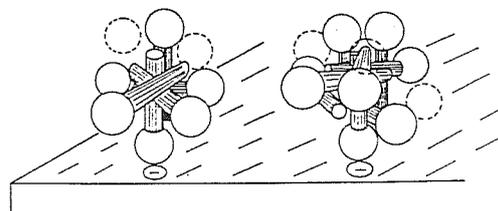
gegeben ist, stimmt bei nichtionischen Tensiden gut mit der nach Gl. (1) ermittelten freien molaren Standardmizellbildungsenthalpie überein [127,190]. Die Berechnung der molaren Standardentropie und -enthalpie gemäß

$$\Delta S_{\text{hm}}^0 = -\left(\frac{\partial \Delta G_{\text{hm}}^0}{\partial T} \right)_p \quad (24)$$

$$\Delta H_{\text{hm}}^0 = \Delta G_{\text{hm}}^0 + T \Delta S_{\text{hm}}^0 \quad (25)$$

zeigt zudem, daß einer positiven Enthalpie eine stärker positive Entropie gegenübersteht, d. h. die Oberflächenaggregation ist wie die Mizellbildung ein entropiegetriebener Prozeß [190]. Das Verhalten von N in Abhängigkeit von Kettenlänge, Salzgehalt und Temperatur weist ebenfalls Analogien zur Bulk Mizellbildung auf. Aggregationszahlen von 15 werden allerdings kaum überschritten. Eine geometrische Analyse von GU und RUPPRECHT [192] ergab, daß ein kompakter hydrophober Kern bei derart kleinen Assoziaten nur dann vorliegen kann, wenn der Mizelldurchmesser nicht durch die doppelte, sondern durch die einfache Molekülkettenlänge gegeben ist.

Abb. 11 Strukturmodell von GU und RUPPRECHT [97]



Ogleich die meisten Adsorptionsisothermen durch die allgemeine Gleichung von ZHU und GU erstaunlich gut beschrieben werden, sind die zugrunde liegenden Annahmen sicher nicht in jedem Falle zutreffend. Insbesondere bei ionischen Tensiden lassen die experimentellen Befunde eher auf flache Aggregate schließen, die in stärkerem Maße an der Oberfläche verankert sind. Für nichtionische Tenside mit sehr schwacher Affinität zum Adsorbens dürfte das Modell indes angemessen sein. Um das Auftreten von Doppelschichtstrukturen zu erklären, wird ein Zusammenwachsen der Mizellkronen bei höheren Bedeckungsgraden in Erwägung gezogen [97]. Das Konzept beinhaltet lediglich den *Mechanismus* des Adsorptionsvorganges, ohne die in den Gleichgewichtskonstanten enthaltenen Wechselwirkungen näher zu beschreiben. Veränderungen der Oberflächenladungsdichte im Zuge der Adsorption bleiben unberücksichtigt. Die energetische Heterogenität des Adsorbens wird nach Ansicht von RUPPRECHT und GU [97] durch die Hydratisierung der Oberfläche nivelliert.

In einer statistisch-thermodynamischen Abhandlung beschrieb LEVITZ [90] die Oberflächenaggregation nichtionischer Tenside auf der Grundlage des TANFORDSchen Multigleichgewichtsmodells der Mizellbildung [39]. Ein zusätzlicher Parameter für die Tensid-Adsorbens-Wechselwirkung gestattet die vorzeitige Assoziation an der Festkörperoberfläche. Die vorausgerechneten Adsorptionsisothermen geben den Kettenlängeneinfluß richtig wieder.

2.3.2.2 Modell der zweidimensionalen Kondensation auf heterogenen Oberflächen

Nach dieser Theorie wird die Ausdehnung der Aggregate sowie der Verlauf der Adsorptionsisothermen durch die energetische Heterogenität des Adsorbens bestimmt. Das Konzept basiert auf einer Unterteilung der Oberfläche in homogene Domänen mit unterschiedlicher Affinität zum Adsorptiv.

Es ist bekannt, daß adsorbierte Moleküle bei Submonoschichtbedeckung zur Clusterbildung neigen, wenn laterale Anziehungskräfte dominieren [193,194]. Das Adsorptionsverhalten auf homogenen Oberflächen kann in solchen Fällen durch die Frumkin-Fowler-Guggenheim-(FFG-)Gleichung wiedergegeben werden [195,196]:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = Kc \exp(a\theta) \quad (26)$$

Der Bedeckungsgrad θ ist das Verhältnis von aktueller und maximaler Beladung Γ/Γ_{\max} . Die Parameter K und a stehen für Wechselwirkungen zwischen Adsorptiv und Adsorbens bzw. für laterale Wechselwirkungen im Adsorpt. Ist a hinreichend groß, beschreibt die Gleichung eine S-förmig durchgeschwungene Adsorptionsisotherme, die physikalisch nicht realisierbar ist (Abb. 12). Statt dessen vollzieht sich in Analogie zur Kompression realer Gase ein *zweidimensionaler (2-D-)Phasenübergang*, dessen Lage durch eine Maxwell-Konstruktion festzulegen ist.

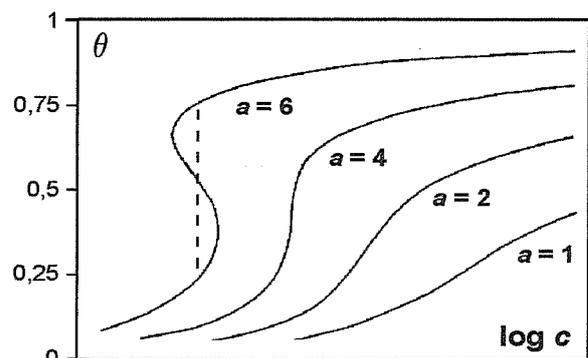


Abb. 12 FFG-Isothermen mit verschiedenen lateralen Wechselwirkungsparametern [197]

CASES et al. [92,132,134] nutzten die FFG-Gleichung erstmals zur Interpretation der Oberflächenaggregation von Tensiden. Sie verstanden den Adsorptionsprozeß als stufenweise Füllung homogener Domänen durch 2-D-Kondensation in Reihenfolge abnehmender Energie (Abb. 13). Um einen Phasenübergang herbeiführen zu können, muß der Alkylrest aus mindestens 9 CH₂-Gruppen bestehen [132].

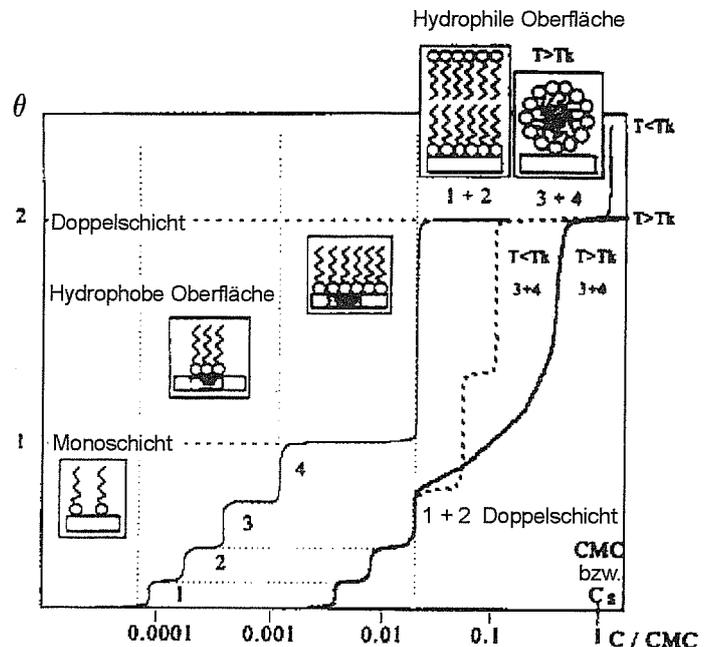


Abb. 13 Schematischer Isothermenverlauf nach CASES an einer Oberfläche mit vier homogenen Teilbereichen unterschiedlicher Adsorptionsenergie [134]

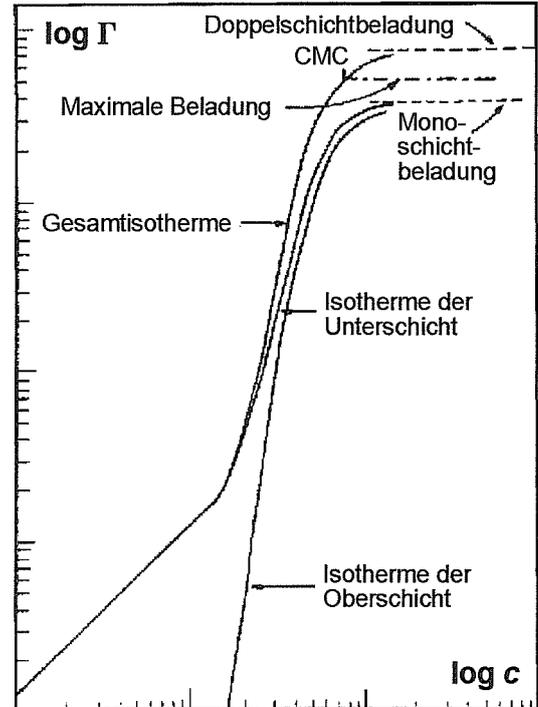
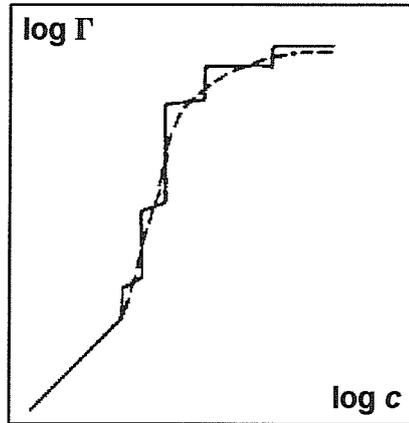
Durch die Monoschichtbedeckung der Flecken nach vollzogenem Phasenübergang wird die Oberfläche homogenisiert. Bei einer gewissen Konzentration erfolgt ein weiterer Kondensationsschritt auf der *gesamten* Monoschicht, wobei diese zu einer Doppelschicht vervollständigt wird. Sind noch Flecken geringerer Energie vorhanden, werden sie fortan durch Oberflächenmizellen oder Doppelschichten gefüllt, je nachdem, ob die Krafft-Temperatur überschritten ist oder nicht. Im letzteren Fall kann sich bei Sättigungskonzentration eine weitere Stufe anschließen, die durch Fällung am Adsorbens verursacht wird [198] und von CASES als *3-D-Kondensation* klassifiziert wurde.

Stufenförmige Isothermen wie in Abb. 13 werden nur in Ausnahmefällen beobachtet [134,199]. In der Regel ist die Oberflächenenergie kontinuierlich verteilt, so daß praktisch jeder Punkt der Adsorptionsisotherme unterhalb der Doppelschichtbildungskonzentration einem lokalen 2-D-Phasenübergang entspricht.

SCAMEHORN et al. [96] verarbeiteten den Aufbau der Oberschicht auf eine andere Weise. Sie entwickelten eine erweiterte FFG-Gleichung, in der beide Teilschichten simultan betrachtet werden. Durch den Verzicht auf die Leer-oder-voll-Näherung für die einzelnen Energiedomänen gelangten sie zu einer Interpretation, die insbesondere dem Verlauf von Vierregionenisoothermen gerecht wird. Auch entfällt die wenig plausible Bezugnahme auf den Krafft-Punkt. Die Oberflächenheterogenität wird durch eine Gauß-Verteilung der Domänenflächen beschrieben.

Die SCAMEHORNSche Isotherme (Abb. 14) verläßt den Nullpunkt nicht horizontal wie die S-Isotherme von CASES. Da die Aggregation auch auf dem energiereichsten Flecken einer Mindestkonzentration bedarf, ist dem 2-D-Kondensationsbereich eine summarische Henry-Isotherme vorgelagert. Oberhalb der HMC wird ein wachsender Anteil der Moleküle revers eingebaut, so daß bei Sättigungbeladung eine Doppelschicht vorliegt, in der sich die Alkylreste beider Teilschichten durchdringen.

Abb. 14 Adsorptionsmodell
von SCAMEHORN et al. [96]



Die Wechselwirkungen in der Außenschicht sind in jeder Energiedomäne gleich. Für beide Schichten gilt ein gemeinsamer lateraler Wechselwirkungsparameter, der jeweils mit dem Bedeckungsgrad der Unterschicht zu multiplizieren ist. MEHRAN et al. [200] erweiterten den Ansatz durch eine differenziertere Betrachtung der Teilschichten.

Die Behandlung der lateralen Wechselwirkungen in der FFG-Gleichung beruht auf der *Bragg-Williams-Näherung*, wonach eine Zufallsverteilung der Moleküle auf die Gitterplätze des Adsorbens gestattet wird. In einer Reihe von Arbeiten benutzten WILSON et al. [201-203] statt dessen die *quasichemische Näherung*, die den gerichteten Charakter der paarweisen Wechselwirkungen betont. Dieser Formalismus führt ebenfalls zur Beschreibung von 2-D-Phasenübergängen.

2.3.2.3 Pseudophasenmodelle

Die ersten theoretischen Analysen der hemimizellaren Aggregation stammen von FUERSTENAU und Mitarbeitern [67,68,76,78,142]. Sie beschrieben die durch hydrophobe Wechselwirkungen unterstützte Adsorption amphiphiler Ionen auf der Basis des Stern-Grahame-Modells (vgl. Kap. 2.3.2.1) als Transfer zwischen Pseudophasen. Die freie molare Standardadsorptionsenthalpie wird in einen elektrostatischen und einen tensidspezifischen Anteil separiert:

$$\frac{\Gamma_{\delta}}{2r} = c \exp \frac{-\Delta G_{\text{ads}}^0}{RT} \quad \text{mit} \quad \Delta G_{\text{ads}}^0 = zF\psi_{\delta} + m\varphi \quad (27)$$

Dabei ist z die Ionenladung einschließlich Vorzeichen und F die Faraday-Konstante. Das Stern-Potential ψ_{δ} verändert sich im Zuge der Adsorption infolge der Oberflächenneutralisation. Die hydrophobe Wechselwirkung der Alkylreste $m\varphi$ (m ist die durchschnittliche Anzahl assoziierter CH_2 -Gruppen je Molekül, φ deren „molare van-der-Waals-Kohäsionsenergie“) ermöglicht eine

Überkompensation der Oberflächenladung. Aus der linearen Abhängigkeit der Neutralisationskonzentration von der Alkylkettenlänge konnte ein Wert für ϕ erhalten werden, der gut mit entsprechenden Befunden für Bulk Mizellen übereinstimmte [67]. Damit war ein erstes quantitatives Argument für die Hemimizellhypothese gefunden.

HARWELL und Mitarbeiter [69] erklärten den Isothermenverlauf wie SCAMEHORN et al. anhand der Oberflächenenergieverteilung, verwendeten aber nicht das auf der FFG-Gleichung beruhende 2-D-Kondensationsmodell. In Anlehnung an die Prinzipien der Mizellbildung betrachteten sie eine unmittelbare Doppelschichtbildung als einzig mögliche Aggregationsform und prägten den Begriff *Admizelle* („adsorbierte Mizelle“). Entsprechend dem Pseudophasenmodell bilden sich die Doppelschichten auf jeder Energiedomäne bei einer *kritischen Admizellkonzentration* (CAC), die durch die Ladungsdichte σ des Oberflächenbereichs bestimmt wird. Unterhalb dieser Konzentration werden einzelne Monomere nach dem Henry-Gesetz adsorbiert. Die summarische Adsorptionsisotherme ist demgemäß durch die folgende Integralgleichung gegeben:

$$\Gamma(c) = \int_{\sigma_{\min}}^{\sigma_{\text{CAC}}(c)} W(\sigma) \Gamma_{\text{H}}(\sigma, c) d\sigma + \int_{\sigma_{\text{CAC}}(c)}^{\sigma_{\max}} W(\sigma) \Gamma_{\max} d\sigma \quad (28)$$

$W(\sigma)$ beschreibt die Verteilung der Domänenflächen in Abhängigkeit von deren Ladungsdichte, $\Gamma_{\text{H}}(\sigma, c)$ ist die flächenbezogene Beladung eines Teilbereichs gemäß der Henry-Gleichung, und Γ_{\max} entspricht einer geschlossenen Doppelschicht auf der gesamten Oberfläche. Zur Präzisierung der Integralgleichung sind Henry-Konstante und CAC für jede Energiedomäne zu spezifizieren. Das CAC-Kriterium ist die Gleichheit der chemischen Potentiale der Tensidmoleküle in Lösung und Aggregat. In statistisch-thermodynamischer Formulierung folgt aus dieser Bedingung:

$$\phi - \frac{m\omega}{kT} = \ln \frac{4\pi^2 \Gamma_{\text{M}}}{\rho \lambda} \quad (29)$$

Die linke Seite der Gleichung ist dem Exponenten in Gl. (27) analog; ϕ bezeichnet das mittlere elektrische Potential der Moleküle in der Admizelle relativ zum Bulk in Einheiten von kT (k ist die Boltzmann-Konstante), $m\omega$ steht für die freie Transferenthalpie eines Alkylrestes mit m CH_2 -Gruppen und kennzeichnet die hydrophobe Wechselwirkung. Γ_{M} ist die molekulare Adsorptionsdichte der Domäne, ρ die zugehörige molekulare Bulkkonzentration, welche der CAC entspricht, und λ ist die thermische de-Broglie-Wellenlänge der Tensidmoleküle. In ähnlicher Weise wird das chemische Gleichgewicht im Henry-Gebiet behandelt. Zur genauen Charakterisierung der elektrischen Potentiale wurden die elektrostatischen Wechselwirkungen in den verschiedenen Ebenen der elektrochemischen Doppelschicht einer gründlichen Analyse unterzogen, wobei auch die Gegenionenbindung berücksichtigt wurde.

Um die Admizellhypothese zu überprüfen, stellten YESKIE und HARWELL [204] der CAC eine kritische Hemimizellkonzentration gegenüber:

$$\ln \frac{\rho_{\text{adm}}}{\rho_{\text{hm}}} = \frac{m\omega_{\text{adm}} - m\omega_{\text{hm}}}{kT} - (\phi_{\text{adm}} - \phi_{\text{hm}}) \quad (30)$$

Die Differenz der hydrophoben Wechselwirkungen wurde nach TANFORD [205] anhand der jeweiligen Berührungsflächen mit Wasser abgeschätzt. Ist das ρ -Verhältnis im Ergebnis der

Berechnungen größer als eins, so bedeutet dies, daß der Admizellbildung auf der betreffenden Domäne eine Hemimizellbildung vorgelagert ist.

Die Studie ergab, daß der zur Doppelschichtbildung führende hydrophobe Effekt gegenüber den elektrostatischen Wechselwirkungen durchaus in den Hintergrund treten kann, so daß beide Aggregationsformen jeweils in einem weiten Bereich möglicher Bedingungen existent sind. Admizellen werden vorzugsweise bei hohen Gegenionenbindungsgraden und hohen Dielektrizitätskonstanten gebildet, da die elektrostatische Abstoßung zwischen beiden Schichten vermindert wird. Auch eine hohe Oberflächenladungsdichte wirkt unterstützend auf die Fixierung der Oberschicht, was in der Anziehung der außenliegenden Kopfgruppen durch das Adsorbens begründet liegt. Diesen Kriterien zufolge sollten ungeladene Tenside ausschließlich Admizellen bilden. In der Tat ist das Hydrophobierungsvermögen nichtionischer Kollektoren vergleichsweise gering [135,146].

Ferner wurde gezeigt, daß eine klassische Doppelschicht, wie von BISIO et al. [206] vorgeschlagen, gegenüber einer gestauchten Doppelschicht mit penetrierenden Alkylresten die stabilere Konfiguration ist, denn die elektrische Arbeit zur Kompression der Schichten ist zu hoch, als daß sie durch den Gewinn an hydrophober Wechselwirkung aufgewogen werden könnte.

Verschiedene Autoren wiesen darauf hin, daß die Annahme einer Fleckentopographie auf Adsorbentien wie Al_2O_3 oder Silicagel nicht tatsächlich zutrifft [70,81,97,100,101,207]. LAJTAR und Mitarbeiter [70,101] modellierten einen Adsorptionsprozeß auf „partiell korrelierten Oberflächen“ mit *diffusen* Energiedomänen, wobei adsorbierte Monomere sowie Hemimizellen und Admizellen verschiedener Größe im Gleichgewicht mit den gelösten Tensidmolekülen stehen (*scaled particle theory*). Um darüber hinaus den veränderten Kettenkonformationen der Moleküle im adsorbierten Zustand Rechnung zu tragen, wurde der Segmentformalismus der Polymeradsorption aufgegriffen (so auch ehemals von KOOPAL et al. [208-210] und NARKIEWICZ-MICHALEK [100,211]). Die Theorie gestattet eine Separierung der Adsorptionsisothermen in hemimizellare und admizellare Beiträge und die Berechnung von Aggregationszahlverteilungen. Ihre Anwendung auf die Adsorption von Alkyltrimethylammoniumbromiden an Silicagel [70] ergab, daß unterhalb der Hauptstufe keine Hemimizellen, sondern nur adsorbierte Monomere vorliegen. Auch das Ausmaß der admizellaren Aggregation in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad deckt sich mit den Aussagen des Gu-Modells (Kap. 2.3.2.1).

2.3.2.4 **Ab-initio-Berechnungen nach der SCF-Gittertheorie**

BÖHMER und KOOPAL [79,99,102,103,123,146,212] gingen noch einen Schritt weiter, indem sie sowohl auf Strukturvorgaben als auch auf die Anpassung von Parametern verzichteten. Im *SCF-Gittermodell* (self-consistent field lattice model), ursprünglich von SCHEUTJENS und FLEER [213] für die Polymeradsorption entwickelt, werden die Moleküle in verschiedenartige Segmente gegliedert, welche die Gitterplätze belegen. Neben den Tensidsegmenten sind auch Wassermoleküle sowie Gegen- und Koionen vertreten. Ausgehend von den Moleküldaten und den daraus erwachsenden Wechselwirkungen wird die Gleichgewichtsverteilung der Segmente in einem Potentialfeld errechnet, das durch den Festkörper und die Segmente selbst aufgebaut wird. Unter Einbeziehung der Konformationsstatistik flexibler Ketten wird dabei die freie Enthalpie des Systems iterativ minimiert. Im Ergebnis der Rechnung wird das Volumenbruchprofil der Segmente sowie der Adsorptionsexzeß und gegebenenfalls die Oberflächenladung in Abhängigkeit vom Gleichgewichtsvolumenbruch des Tensides in der Lösung erhalten.

Für ionische Tenside gestattet die derzeitige Rechnerleistung nur SCF-Kalkulationen von Strukturprofilen senkrecht zur Oberfläche unter Annahme eines lateral homogenen Systems (*mean-field-Näherung*). Die berechneten Segmentverteilungen als Funktion des Bedeckungsgrades reflektieren die Aufrichtung von anfangs flach aufliegenden Molekülen sowie den Übergang von einer Monoschicht zu einer Doppelschicht. Das Auftreten von Vierregionen- bzw. Zweistufenisothermen an mehr oder weniger ladungsregulierenden Oberflächen kann nachvollzogen werden (Abb. 15). Auch die in Kap. 2.3.1.1 diskutierten Einflüsse von pH-Wert, Elektrolytgehalt und Kettenlänge werden korrekt wiedergegeben [79,102,103].

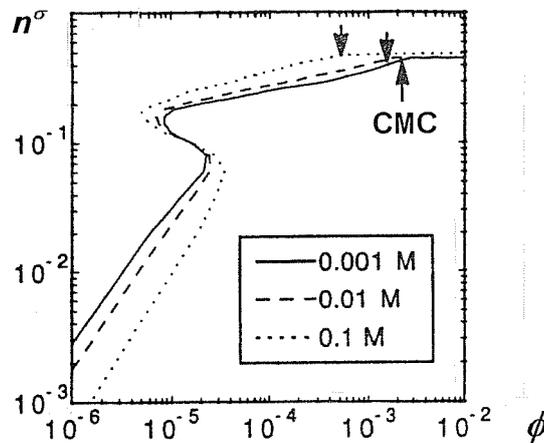


Abb. 15 SCF-Kalkulationen für Vierregionenisothermen an einer Oberfläche konstanten Potentials bei verschiedenen Salzgehalten [79]

Durchgeschwungene Bereiche in den vorausberechneten Isothermen indizieren einen globalen 2-D-Phasenübergang und sind durch eine Maxwell-Konstruktion zu überbrücken. Eine diffuse Kondensation im Sinne der Modelle von CASES und SCAMEHORN, die dem Verlauf experimenteller Isothermen eher gerecht werden, ist im Konzept nicht vorgesehen, da der Oberflächenheterogenität keine Bedeutung beigemessen wird.

Im Falle von nichtionischen Tensiden ist eine Berechnung der *lateralen* Segmentverteilung in Aggregaten begrenzter Ausdehnung realisierbar [146] (Abb. 16). Die Ergebnisse der SCF-Rechnungen für verschiedene C_mE_n -Tenside in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad [145,154] stehen im Einklang mit den Fluoreszenzstudien von LEVITZ et al. (Kap. 2.3.1.2).

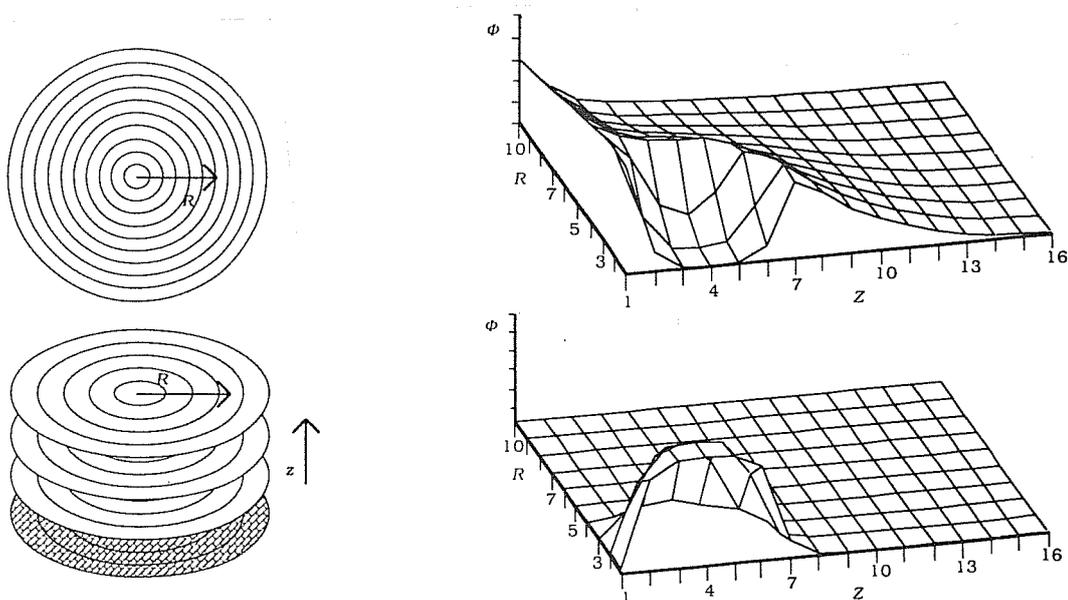


Abb. 16 Volumenbruchprofile der Oxyethylensegmente (oben) und Trimethylensegmente (unten) von adsorbiertem $C_{12}E_{25}$ in einem zylindrischen Gitter [146]

2.4 Adsolubilisierung

Ebenso wie Bulk Mizellen sind die Oberflächenaggregate adsorbierter Tenside in der Lage, andere gelöste Stoffe in sich aufzunehmen und mithin deren Adsorption zu vermitteln. STIGTER et al. [214] stießen bereits im Jahre 1955 auf dieses Phänomen, wenn auch nicht ganz freiwillig. Bei Messungen der Selbstdiffusion von Dodecyltrimethylammoniumchlorid-Mizellen in einer Glasfritte stellten sie fest, daß die Hälfte des solubilisierten Färbemittels Orange OT verlorenging, wohingegen bei Messungen an anionischen Mizellen keine Verluste auftraten. Sie vermuteten die Ursache in einer Einlagerung des Farbstoffs im Innern von Doppelschichten adsorbierter kationischer Tenside an der negativ geladenen Glasoberfläche. Damit fanden sie – etwa zeitgleich mit der ersten Erwähnung von hemimizellaren Oberflächenaggregaten durch GAUDIN und FUERSTENAU [65] – die korrekte Erklärung und schlugen die Bezeichnung „Oberflächensolubilisierung“ vor.

Dennoch sollten Jahrzehnte vergehen, bis erste systematische Studien unternommen wurden, denn die praktische Bedeutung dieses neuartigen Trennmechanismus wurde erst in jüngster Zeit erkannt. Auf das Anwendungspotential in umwelttechnologischen Verfahren wurde in der Einleitung bereits hingewiesen.

NUNN und Mitarbeiter (1982) [215] nutzten die Oberflächensolubilisierung des Farbstoffs Pinacyanolchlorid in adsorbiertem Natrium-p-(1-propylnonyl)benzensulfonat zur „Sichtbarmachung“ von hemimizellaren Aggregaten. Indem das beladene Adsorbens eine Färbung annahm, wie sie auch in mizellarer Lösung auftritt, wurden die Oberflächenmizellen erstmals als solche nachgewiesen. Auch in quantitativen Koadsorptionsversuchen wurden oft Farbstoffe verwendet [148,216-219]. Wie der NUNNsche Färbetest beruhen sämtliche spektroskopischen Sondierungen mit Fremdmolekülen (Kap. 2.3.1.2) auf dem Prinzip der Oberflächensolubilisierung.

Der heute überwiegend anzutreffende Begriff „*Adsolubilisierung*“ (Adsorption durch Solubilisierung) wurde 1987 von WU et al. geprägt [220]. Sie erschlossen den Prozeß für ein interessantes Verfahren zur Erzeugung von ultradünnen Polymerfilmen auf Festkörperoberflächen. In dieser „zweidimensionalen“ Variante der Emulsionspolymerisation, auch als *TFST-Technik* (thin film via surfactant template) bezeichnet, werden schwerlösliche polymerisierbare Moleküle (zumeist Styren [220-228]) in einem möglichst geschlossenen Tensidfilm adsolubiliert und sodann zu einer wenige Nanometer starken Schicht vernetzt. Anschließend wird das Tensid herausgewaschen. Auch eine Kopolymerisation mit ungesättigten Tensiden ist möglich [223,227]. Derart behandelte Oberflächen sind vor Korrosion geschützt und überaus gleitfähig [229]. Polymerbeschichtete Partikel kommen als Pigmente, Gummiverstärker [230] oder chromatographische Säulenpackungen [231] in Frage. Auch eine mikrolithographische Aufbringung von Leiterbahnen aus Polypyrrolsalzen wird angestrebt [232].

Die multiplikative Adsolubilisierung beim Durchströmen eines tensidbeladenen Adsorbens ist die Grundlage der *admizellaren Chromatographie*, die 1988 von BARTON et al. [233] vorgestellt und zur Trennung von Heptanolisomeren eingesetzt wurde. Die *admizellare Katalyse* beruht wie die mizellare Katalyse [234] auf der Anreicherung und Orientierung von Reaktanden im Innern der Tensidaggregate. YU et al. [235] erprobten dieses Prinzip anhand der Hydrolyse von Trimethylorthobenzoat in SDS an Al_2O_3 .

Adsolubilisierungsvorgänge beeinflussen die Mobilität in der mizellar gestützten Kapillarelektrophorese [236]. Bei potentiometrischen Messungen in tensidhaltigen Lösungen können hemimizellare Aggregate an der Elektrodenoberfläche eine Verbesserung von Empfindlichkeit und Reproduzierbarkeit bewirken [237,238].

Ein Großteil der Publikationen befaßt sich mit der Adsolubilisierung von Kotensiden (aliphatischen [6,83,124,226,239-244] und aromatischen Alkoholen [109,124,128-130],

Phenol [6,109,131] und 2-Naphthol [11,119,128,218,245-248]), aber auch unpolare Stoffe (Alkane [240,241,243,244], kondensierte Aromaten [5,13,14,128,249]) wurden untersucht. Prinzipielle Unterschiede im Koadsorptionsverhalten mit ionischen und nichtionischen Tensiden bestehen nicht.

Die Adsorptionsisothermen des Additivs bei konstanter Tensidkonzentration (*Adsolubilisierungsisothermen*) haben im allgemeinen Langmuir-Charakter [129,131,217,227,241,242], allerdings wird oft nur der lineare Anfangsbereich erfaßt [5,6,18,242,250,251]. Auch von Isothermen mit wachsendem Anstieg [221] oder solchen mit stufenförmigem Verlauf [109] wurde berichtet.

Ebenso wie die mizellare Einlagerung wird die Adsolubilisierung als Verteilungsprozeß zwischen Pseudophasen aufgefaßt und durch einen Verteilungskoeffizienten analog Gl. (4) beschrieben:

$$P^{\text{ads/aq}} = \frac{\Gamma_A / \Gamma_T}{c_A} \quad (31)$$

Nur selten wird mit Molenbrüchen gearbeitet [131,221,239]. In vielen Fällen stimmt $P^{\text{ads/aq}}$ recht gut mit dem mizellaren Verteilungskoeffizienten $P^{\text{mic/aq}}$ überein [5,109,129,130,216,240,249] und korreliert folglich mit dem Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten [5,6,17,109]. Ionogene Komponenten (Phenol [131], 2-Naphthol [128,245], 1-Naphthylamin [129]) fühlen sich in Oberflächenaggregaten besser aufgehoben, Moleküle wie Naphthalen und Phenanthren zeigen dagegen eine stärkere Affinität zu Bulk Mizellen [5].

Die Adsolubilisierung des Additivs läßt das Adsorptionsverhalten des Tensides meist nicht unbeeinflusst. Kotenside fördern den Assoziationsprozeß sowohl in der Bulkphase als auch an der Festkörperoberfläche. Infolgedessen wird die HMC erniedrigt und das Adsorptionsplateau durch Vorverlagerung herabgesetzt (Abb. 17) [6,83,119,124,131,239-241,243,252,253]. Die stabilisierende Wirkung des Kotensides steigt mit zunehmender Kettenlänge und Konzentration. Mitunter wird die Plateaubsenkung durch eine Verdrängung von Tensidmolekülen begründet [239,241]. Es gibt allerdings auch Fälle, in denen keinerlei Auswirkung auf die Tensidadsorption festzustellen ist [109,130,240,242,245,254].

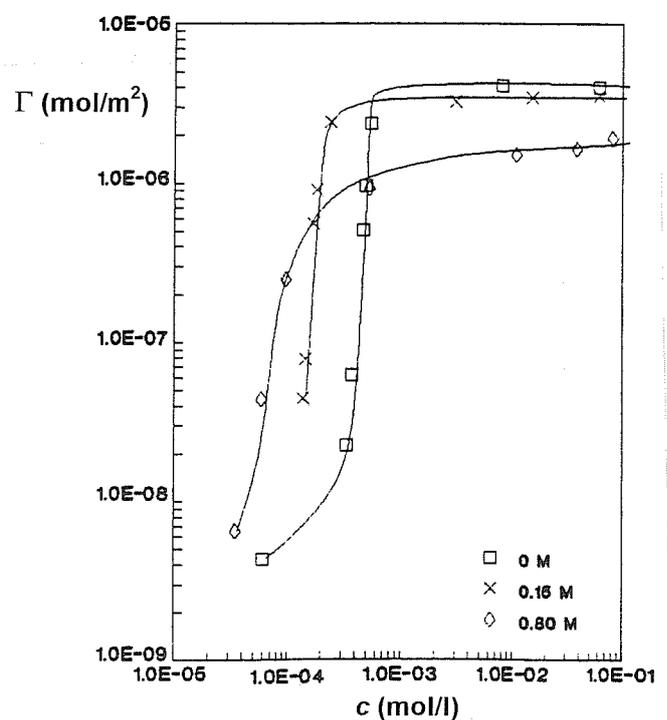


Abb. 17 Adsorptionsisothermen von SDS in Gegenwart von Isobutanol [252]

Bei gleichbleibender Konzentration des Additivs ist dessen Anteil im Adsorpt bei sehr geringen hemimizellaren Bedeckungen oft extrem hoch ($> 90\%$) und fällt mit steigender Tensidkonzentration rasch auf einen nahezu konstanten Wert ab [128,232,239]. Zur Erklärung dieses Verhaltens schlugen LEE und Mitarbeiter [239] ein Adsolubilisierungsmodell vor, wonach kotensidartige Moleküle auf verschiedene Weise in Doppelschichtaggregate eingelagert werden können (Abb. 18). Das Koadsorbiv wird nicht nur in die Teilschichten integriert, es schirmt auch den hydrophoben Randbereich der Admizellscheiben ab.

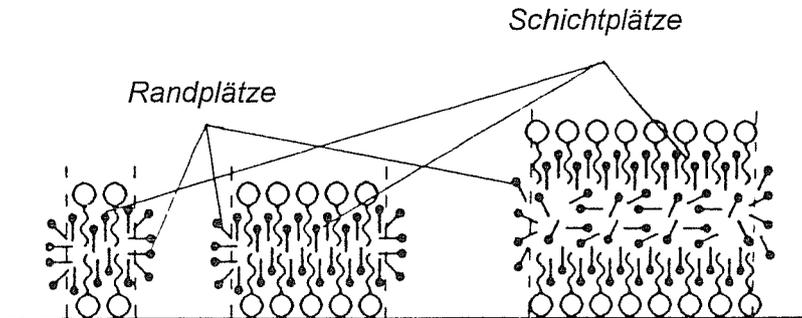


Abb. 18 Zweistellen-Adsolubilisierungsmodell von LEE et al. [239]

Da die Aggregate mit zunehmender Tensidadsorption an Größe gewinnen, verringert sich der Anteil der Randplätze gegenüber den Schichtplätzen. Dies erklärt den hohen Anfangsgehalt an Kotensid. Aus dem gleichen Grunde tritt das Konkurrenzprinzip bei höheren Beladungen in den Vordergrund, da im wesentlichen nur die peripheren Kotensidmoleküle zur Stabilisierung der Admizellen beitragen. Das Modell wurde durch geometrische Berechnungen von Aggregationszahlen aus Koadsorptionsdaten verifiziert.

2.5 Solubilisierung und Adsolubilisierung in Konkurrenz

Wird die Tensidkonzentration bei konstantem Additivgehalt erhöht, nimmt auch Γ_A zu, da die Adsolubilisierungskapazität durch den hemimizellaren Bedeckungsgrad bestimmt wird. Aufgrund der Stagnation der Tensidadsorption oberhalb der CMC kann die Beladung an Koadsorbiv fortan nicht weiter anwachsen. In einigen Fällen bleibt sie konstant [6,109,130,148], teilweise wird aber sogar ein erheblicher Rückgang beobachtet, und zwar wenn der mizellare Solubilisierungsmechanismus maßgeblich in Konkurrenz tritt (Abb. 19) [5,11,13,14,119,128,129,131,245,247,248].

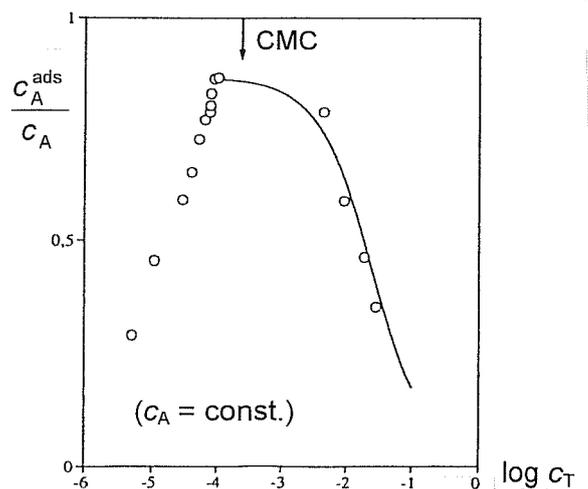


Abb. 19 Adsolubilisierung und mizellare Desorption von 1-Naphthylamin durch CTAB [129]

Ob die Bulk Mizellen eine Desorption des Additivs bewirken können, hängt in erster Linie von dessen Wasserlöslichkeit ab. Bei einem Überangebot an gelösten Molekülen im Adsorptionsgleichgewicht besteht keine Veranlassung, das Adsorbat zu attackieren [130]. Daneben ist die spezifische Verbindungsneigung zwischen Additiv und Mizellen zu berücksichtigen. Adsolubiliertes Phenol wird dem Mischadsorpt durch mizellares Cetyltrimethylammoniumchlorid streitig gemacht [131], während es in Gegenwart von SDS-Mizellen unangetastet bleibt [6].

Zur Charakterisierung der Wechselbeziehung von Solubilisierung und Adsolubilisierung hat sich das *Multiverteilungsmodell* als geeignet erwiesen. Es wurde einer artverwandten analytischen Disziplin entlehnt, der Flüssigkeits-Chromatographie mit mizellaren Eluenten an Umkehrphasen (micellar liquid chromatography, MLC; pseudophase liquid chromatography, PLC). ARMSTRONG und NOME [255] konnten zeigen, daß das Elutionsverhalten in einer solchen Trennanordnung auf folgendem Verteilungsprinzip beruht:

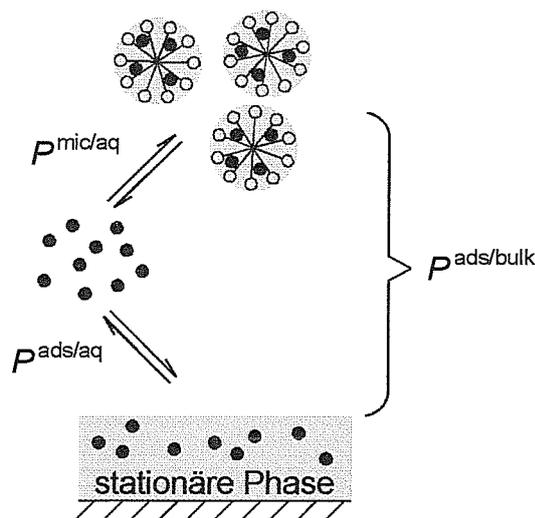


Abb. 20 Multiverteilungsmodell der MLC von ARMSTRONG und NOME

Der Index ads steht in diesem Fall für die stationäre Phase, die aber ihrem Wesen nach durchaus mit einer hemimizellaren Pseudophase vergleichbar ist. Auch der Index A für einen Stoff im Verteilungsgleichgewicht soll beibehalten werden. Um einen Ausdruck für den retentionsbestimmenden Bruttoverteilungskoeffizienten $P^{ads/bulk}$ abzuleiten, bedient man sich einer einheitlichen Schreibweise:

$$P^{ads/bulk} = \frac{c_A^{ads} / c_T^{ads}}{c_A^{bulk}} = \frac{c_A^{ads} / c_T^{ads}}{c_A^{aq} + c_A^{mic}} \quad (32)$$

$$P^{ads/aq} = \frac{c_A^{ads} / c_T^{ads}}{c_A^{aq}} \quad (33)$$

$$P^{mic/aq} = \frac{c_A^{mic} / c_T^{mic}}{c_A^{aq}} \quad (34)$$

$$c_A = c_A^{aq} + c_A^{ads} + c_A^{mic} \quad (35)$$

Dabei sind die Konzentrationen als *Anteile an der Gesamtkonzentration* c_A zu verstehen, die auf die entsprechende Pseudophase entfallen. Die Lösung des Gleichungssystems (32) bis (35) lautet:

$$P^{\text{ads/bulk}} = \frac{P^{\text{ads/aq}}}{1 + P^{\text{mic/aq}} c_T^{\text{mic}}} \quad (36)$$

In der Chromatographie wird der Verteilungskoeffizient allerdings zweckmäßig durch das Verhältnis der Konzentrationen in den jeweiligen Phasen I und II definiert:

$$P_c^{I/II} = \frac{n_A^I / V_I}{n_A^{II} / V_{II}} \quad (37)$$

V ist das Volumen der indizierten Phase. Man erhält anstelle von Gl. (36):

$$P_c^{\text{ads/bulk}} = \frac{P_c^{\text{ads/aq}} (V_{\text{aq}} + V_{\text{mic}})}{V_{\text{aq}} + P_c^{\text{mic/aq}} V_{\text{mic}}} \quad (38)$$

Die Bodentheorie von MARTIN und SYNGE [256] setzt den Verteilungskoeffizienten in Bezug zum Retentionsverhalten im chromatographischen Trennprozeß:

$$P_c^{\text{ads/bulk}} = k' \beta \quad \text{mit} \quad k' = \frac{t_R - t_M}{t_M} \quad \text{und} \quad \beta = \frac{V_{\text{bulk}}}{V_{\text{ads}}} \quad (39)$$

Der Kapazitätsfaktor k' ist das Verhältnis der Verweilzeiten in stationärer und mobiler Phase, t_R ist die Retentionszeit und t_M die Totzeit. Aus den Gleichungen (38) und (39) kann folgende Beziehung abgeleitet werden:

$$\frac{1}{k' \beta} = \frac{V_{m,T} (P_c^{\text{mic/aq}} - 1)}{P_c^{\text{ads/aq}}} \times c_T^{\text{mic}} + \frac{1}{P_c^{\text{ads/aq}}} \quad (40)$$

V_m bezeichnet das molare Volumen. Die Auftragung von $1/(k' \beta)$ über c_T^{mic} ergibt eine Gerade, aus deren Anstieg und Ordinatenabschnitt die elementaren Verteilungskoeffizienten erhältlich sind. Die Linearität sowie das Verhalten von $P_c^{\text{mic/aq}}$ und $P_c^{\text{ads/aq}}$ bei Variation einer der Pseudophasen lassen den Schluß zu, daß der vorgegebene Verteilungsmechanismus der tatsächlichen Situation nahekommt. Bei der Ermittlung des Phasenverhältnisses β ist darauf zu achten, daß das effektive Volumen der stationären Phase durch die Adsorption von Tensid erheblich vergrößert werden kann [257]. Die damit verbundene Homogenisierung der Trennfläche verbessert die Peaksymmetrie.

Der Hauptvorteil der MLC im Vergleich zur konventionellen HPLC besteht in ihrer Selektivität, denn das Solubilisierungsvermögen der mizellaren Hilfsphase gegenüber verschiedenen Komponenten ist wesentlich differenzierter als die Elutionskraft eines Lösungsmittelgemisches. Je nachdem, ob die Retention mit zunehmender Mizellkonzentration verringert wird oder unverändert bleibt, unterscheiden ARMSTRONG und STINE [258] zwischen *bindenden* und *nichtbindenden Molekülen*. Letztere erfahren aufgrund von elektrostatischer Abstoßung und fehlender hydrophober Wechselwirkung keine mizellare Solubilisierung. Unter Umständen

kommt es gar zu einer Verdrängung aus der mobilen Phase, etwa durch Volumenausschluß- oder Aussalzeffekte. Dieses *antibindende Verhalten* äußert sich in einer Retentionszeitverlängerung.

Die Multiverteilungstheorie setzt voraus, daß die Koeffizienten $P^{\text{ads/aq}}$ und $P^{\text{mic/aq}}$ von der Additivkonzentration unabhängig sind. Will man das Konzept auf Adsolubilisierungs-Desorptionsprozesse übertragen, ist zu berücksichtigen, daß diese Bedingung nur fernab der Sättigungskapazität der Aggregate, also bei einem Überschuß an Tensid, erfüllt ist.

PARK und JAFFÉ [5] ermittelten den Verteilungskoeffizienten $P^{\text{mic/aq}}$ anhand der mizellaren Desorption unter Verwendung der Gleichungen (33) bis (35). Der im submizellaren Bereich bestimmte Verteilungskoeffizient $P^{\text{ads/aq}}$ gilt auch oberhalb der CMC und ermöglicht die Festlegung des mizellar gebundenen Anteils c_A^{mic} :

$$P^{\text{mic/aq}} = \frac{(c_A - c_A^{\text{ads}} - c_A^{\text{aq}}) / c_T^{\text{mic}}}{c_A^{\text{aq}}} \quad \text{mit} \quad c_A^{\text{aq}} = \frac{c_A^{\text{ads}} / c_T^{\text{ads}}}{P^{\text{ads/aq}}} \quad (41)$$

Für verschiedene Mizellkonzentrationen wurde ein konstanter Wert für $P^{\text{mic/aq}}$ erhalten.

Ebenfalls mit Hilfe der Gleichungen (33) bis (35) gelang FAVORITI et al. [129] die Vorausberechnung von Desorptionskurven wie in Abb. 19:

$$c_A^{\text{ads}} = \frac{c_A}{1 + \frac{c_T^{\text{mic}} P^{\text{mic/aq}} + 1}{c_T^{\text{ads}} P^{\text{ads/aq}}}} \quad (42)$$

Dabei wurde $P^{\text{mic/aq}}$ vorab durch ein unabhängiges Verfahren anhand der CMC-Erniedrigung bestimmt.

Auch MONTICONE et al. [128,245] berechneten mizellare Verteilungskoeffizienten nach Gl. (41), benutzten aber zur Beschreibung von c_A^{aq} nicht die Verknüpfung mit $P^{\text{ads/aq}}$ nach Gl. (33). Unter der Annahme, daß ausschließlich desorbierte Moleküle in die Mizellen eingelagert werden, wurde die Konzentration des freien Additivs im mizellaren Bereich derjenigen im Adsolubilisierungsmaximum gleichgesetzt. Die in Gl. (41) geforderte Linearität einer Auftragung von $c_A^{\text{mic}} / c_A^{\text{aq}}$ gegen c_T^{mic} fand jedoch teilweise keine experimentelle Bestätigung. Auch zeigten die erhaltenen Verteilungskoeffizienten mitunter beträchtliche Abweichungen von den Werten, die aus der CMC-Verschiebung ermittelt wurden.

3 EXPERIMENTELLES

3.1 Chemikalien

MEGA-10 (1-Desoxy-1-*N*-methyldecanamido-D-sorbit, Abb. 21) gehört zu einer Klasse von nichtionischen Tensiden, die speziell für die biochemische Analytik entwickelt wurde (HILDRETH, 1982 [259]) und sich durch eine hohe Effektivität bei der Solubilisierung und Kristallisation von Membranproteinen auszeichnet [260-262]. Die Abkürzung leitet sich aus der im englischsprachigen Schrifttum gebräuchlichen Bezeichnung „decanoyl-*N*-methylglucamide“ (decanoyl = C10) ab.

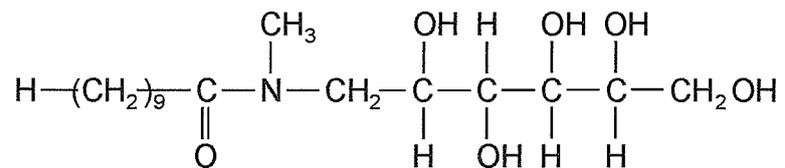


Abb. 21 Strukturformel von MEGA-10

Da MEGA-10 erst oberhalb seines Krafft-Punktes bei 31,7 °C mizellar in Lösung geht, wurden die meisten Messungen bei 35 °C durchgeführt. Das Produkt wurde von BACHEM Biochemica bezogen und ohne Vorbehandlung eingesetzt. Die Reinheit wird mit > 99 % angegeben.

Phenol von Merck wurde durch Vakuumsublimation gereinigt. Es ist eine schwache Säure ($\text{p}K_{\text{S}} = 9,98$ b. 25 °C), deren Dissoziationsgrad im fraglichen Konzentrations- und pH-Bereich jedoch verschwindend gering ist.

Pyren war von Aldrich und wurde zweimal aus Ethanol umkristallisiert. Zur Herstellung der hochverdünnten Proben für die Fluoreszenzuntersuchungen wurde es in alkoholischer Lösung dosiert und nach Verdampfen des Lösungsmittels unter 15minütiger Ultraschallbehandlung in wäßrige Lösung überführt.

Wasser wurde vor Gebrauch aus alkalischer Permanganatlösung redestilliert, D₂O von DeuChem war mit einem Anreicherungsgrad von > 99,9 % ausgewiesen.

Das verwendete „Kieselgel 60“ von Merck hatte eine Korngröße von 0,2 bis 0,5 mm und einen Eisengehalt von < 0,02 % (Herstellerangaben). Die spezifische Oberfläche betrug 550 m²/g (BET N₂), der mittlere Porendurchmesser 60 Å und das spezifische Porenvolumen 0,82 cm³/g [263]. Das Adsorbens wurde vor der Einwaage 5 Stunden bei 150 °C getrocknet.

Silicagele gehen in Form von Kieselsäure und Silicaten in Lösung, im pH-neutralen Milieu allerdings nur in geringen Mengen (wenige mM [264,265]). Im allgemeinen wird diesem Umstand keine Bedeutung beigemessen, zumal eine Beeinflussung des Adsorptions- und Aggregationsverhaltens von Tensiden und Additiven unwahrscheinlich ist. Bei pH-Werten von > 8 ist jedoch bereits mit Gegenioneneffekten zu rechnen [97].

Eine Hydrolyse oder Veresterung des Tensides steht unter den gegebenen experimentellen Bedingungen nicht zu befürchten [266,267]. Die gegenseitige chemische Inertheit der Systemkomponenten wird durch die HPLC-analytischen und spektroskopischen Untersuchungen vielfach belegt. Auch wurde über mehrere Wochen die Leitfähigkeit einer wäßrigen Lösung von MEGA-10 beobachtet, wobei keine signifikanten Veränderungen festzustellen waren.

3.2 Methoden

3.2.1 UV-Spektroskopie

Die Absorption elektromagnetischer Strahlung im UV/VIS-Bereich beruht auf der Überführung äußerer Elektronen in höhere Energiezustände und ist bei Molekülen von einer Vielzahl an Schwingungs- und Rotationsübergängen begleitet, was zum Auftreten mehr oder weniger strukturierter Absorptionsbanden führt. Die verschiedenartigen Wechselwirkungen mit umgebenden Molekülen, beispielsweise des Lösungsmittels, beeinflussen die Stabilität des Grund- und Anregungszustandes und somit Lage und Intensität der Signale (*Solvatochromie*). Außerdem wird die Bandenstruktur durch die Auswirkung des Mediums auf die Molekülbewegungen bestimmt. Die spektroskopischen Informationen können daher zur Beurteilung der Mikroumgebung des absorbierenden Moleküls herangezogen werden.

Die Untersuchungen wurden an einem Zweistrahl-UV/VIS/NIR-Spektralphotometer Lambda 19 (Perkin Elmer) unter Verwendung von 5-mm-Quarzküvetten vorgenommen.

3.2.2 Fluoreszenzspektroskopie

Die Energie angeregter Elektronen kann in Form von Fluoreszenzstrahlung gleicher oder geringerer Energie abgegeben werden. Hinsichtlich der Auswirkung der Molekülumgebung auf das Emissionsspektrum gelten die im vorhergehenden Abschnitt getroffenen Aussagen. Das Intensitätsverhältnis der ersten und dritten Schwingungsbande I_1/I_3 von monomerem Pyren (Abb. 22) ist ein häufig verwendeter Parameter zur Charakterisierung der Mikropolarität [268] (vgl. Kap. 2.3.1.2). Da sich das schwerlösliche Sondenmolekül bereitwillig im hydrophoben Kern von Mizellen einlagert, kann anhand des I_1/I_3 -Verhältnisses in Abhängigkeit von der Tensidkonzentration eine CMC-Bestimmung erfolgen [269].

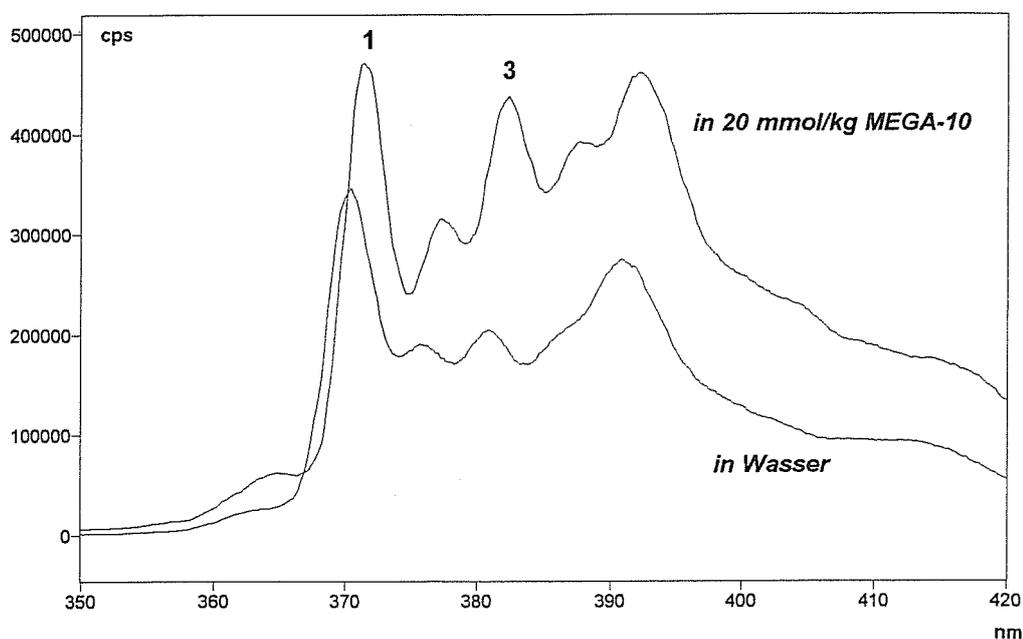


Abb. 22 Fluoreszenzspektrum von Pyren in wässriger und in mizellarer Lösung ($\lambda_{\text{exc}} = 335 \text{ nm}$)

Die Messungen wurden an einem Spektrofluorimeter FluoroMax-2 der Firma Spex bei einer Anregungswellenlänge von 335 nm mit 10-mm-Quarzküvetten durchgeführt. Die Pyrenkonzentration wurde mit ca. 1 μM sehr gering gehalten, um eine Excimerbildung und eine Beeinflussung der Systemeigenschaften zu vermeiden.

3.2.3 NMR-Spektroskopie

Hier besteht der Anregungsvorgang in einer Umorientierung des magnetischen Moments von Atomkernen in einem äußeren Magnetfeld unter Absorption von Radiowellen. Die nötige Energie hängt bei einer Kernart von der Stärke des statischen Magnetfeldes ab, welches durch lokale Sekundärfelder induzierter Elektronenströme überlagert wird. Dies führt zu den charakteristischen *chemischen Verschiebungen* δ , die folgendermaßen normiert werden:

$$\delta / \text{ppm} = \frac{\nu - \nu_{\text{TMS}}}{\nu} \times 10^6 \quad (43)$$

Dabei ist ν die Senderfrequenz im Resonanzfall und ν_{TMS} die Frequenz, die bei gleicher apparativer Magnetfeldstärke H_0 zur Anregung des Standards Tetramethylsilan erforderlich wäre. Im vorliegenden Fall ist der intermolekulare Effekt des Ringstroms im aromatischen π -System des Phenols von Interesse. Wie aus Abb. 23 hervorgeht, wird das äußere Magnetfeld oberhalb wie unterhalb der Ringebene abgeschwächt und in der Peripherie verstärkt.

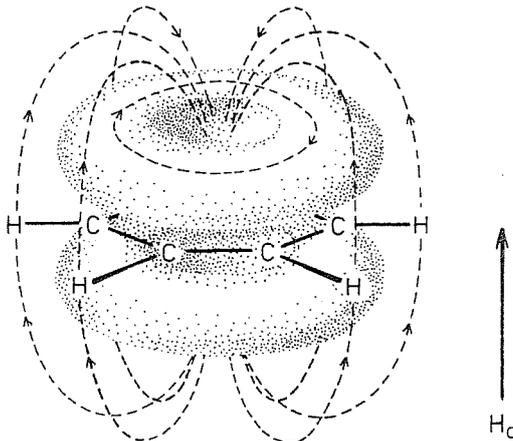


Abb. 23 Sekundärmagnetfeld des aromatischen Ringstroms [270]

Die Spektren wurden an einem 400-MHz-Gerät Varian UNITY-400 im FT-Modus aufgenommen. 16 FIDs wurden im Abstand von 3 s akkumuliert. Die Impulsdauer von 3 μs entspricht an dieser Anlage einer Auslenkung des Magnetisierungsvektors um ca. 30°. Wasser wurde durch D_2O ersetzt. Zur Kalibrierung der chemischen Verschiebungen wurde (durch H-D-Austausch entstandenes) HDO als interner Standard genutzt ($\delta = 4,68$ ppm b. 60 °C). Die Proberöhrchen hatten einen Durchmesser von 5 mm.

3.2.4 Viskosimetrie und Densimetrie

Zur Aufnahme von Fließkurven höherviskoser Systeme wurde ein Rotationsviskosimeter verwendet. Das Low-Stress-Rheometer LS 100 von Paar Physika ist ein schubspannungsgesteuertes Gerät mit luftgelagerter Arbeitswelle. Abbildung 24 zeigt das eingesetzte Meßsystem.

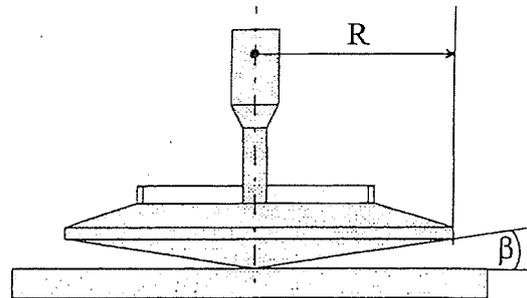


Abb. 24 Rotationsviskosimetrie mit Kegel-Platte-System

Die Probe befindet sich zwischen einem rotierenden Kegel und einer temperierten Grundplatte. Dabei ist die Schergeschwindigkeit ortsunabhängig. Die dynamische Viskosität η wird nach folgender Gleichung berechnet [271]:

$$\eta = \frac{3M\beta}{2\pi R^3 \omega} \quad (44)$$

M ist das aufgebrachte Drehmoment und ω die gemessene Winkelgeschwindigkeit. Das verwendete System hatte einen Kegelradius R von 25 mm und einen Meßspaltwinkel β von 1° . Der Abstand zwischen Kegelspitze und Platte wurde auf $50 \mu\text{m}$ eingestellt. Zur Vermeidung von Verdampfungsverlusten wurde eine Sättigungskammer aufgesetzt.

Für Viskositätsbestimmungen an verdünnten wäßrigen Lösungen sind Kapillarviskosimeter wesentlich besser geeignet. Das Ubbelohde-Viskosimeter (Abb. 25) zeichnet sich dadurch aus, daß die treibende Druckdifferenz nicht wie beim Ostwald-Viskosimeter von der eingefüllten Flüssigkeitsmenge abhängt. Das Ausgleichsrohr sorgt dafür, daß am unteren Ende der Kapillare Luftdruck herrscht. Daher reißt die Flüssigkeitssäule an dieser Stelle ab und bildet das sogenannte *hängende Kugelniveau* aus, welches für die Druckdifferenz maßgeblich ist. Die Probe fließt als dünner Film über die Innenwand der Kugelkalotte in das Sammelgefäß, dessen Flüssigkeitsstand für die Messung ohne Belang ist.

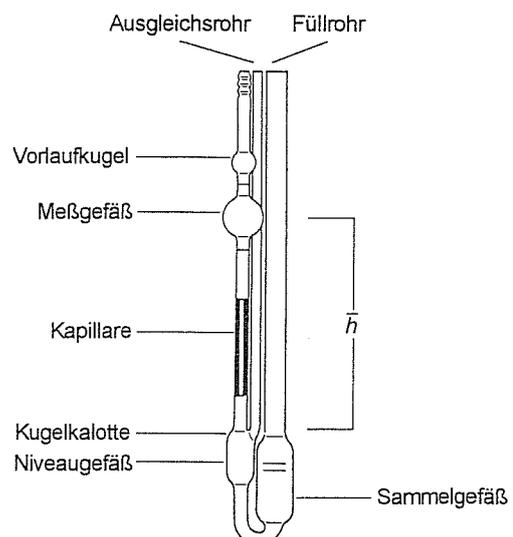


Abb. 25 Kapillarviskosimeter nach UBBELOHDE

Die kinematische Viskosität ν wird anhand der Ausflußzeit t des durch die Marken am Meßgefäß festgelegten Flüssigkeitsvolumens V ermittelt. Die Arbeitsgleichung lautet:

$$\nu = K(t - t_{\text{corr}}) \quad \text{mit} \quad K = \frac{g\bar{h}\pi R^4}{8VL} \quad (45)$$

$$t_{\text{corr}}(t) = \frac{fV^2}{g\bar{h}\pi^2 R^4} \frac{1}{t}$$

Die Viskosimeterkonstante K ist durch das Gesetz von HAGEN und POISEUILLE gegeben. R und L bezeichnen den Innenradius bzw. die Länge der Kapillare, g ist die Erdbeschleunigung und \bar{h} der zeitliche Mittelwert der Druckhöhe. Die HAGENBACHSche Korrektur t_{corr} erwächst aus der Einberechnung des Druckes, der zur Beschleunigung der Flüssigkeit beim Eintritt in die Kapillare erforderlich ist. Der Faktor f berücksichtigt die dortige Abweichung von der geforderten parabolischen Geschwindigkeitsverteilung [272].

Die Untersuchungen wurden mit einem Viskosimeter von Schott in einem Klarsicht-Thermostaten durchgeführt. Die Zeitmessung erfolgte manuell mittels Stoppuhr. Die Parameter K und t_{corr} wurden den Herstellerangaben entnommen.

Um zur dynamischen Viskosität gemäß

$$\eta = \nu \times \rho \quad (46)$$

zu gelangen, wurden die benötigten Dichten ρ an einem Schwingungsdensimeter DMA 60 der Firma Anton Paar ermittelt. Dabei wird ein U-förmiger Biegeschwinger mit der Probe gefüllt und zu einer ungedämpften Schwingung angeregt. Für die Periodendauer T , die auf der Zeitbasis eines Quarzschwingers bestimmt wird, gilt die THOMSONSche Gleichung:

$$T = \sqrt{\frac{4\pi^2(w + \rho V)}{k}} \quad (47)$$

Die Masse w und das Innenvolumen V des Schwingers mit der Federkonstanten k sind durch die Lage der Arretierung festgelegt. Die genannten Größen werden als Gerätekonstanten durch Kalibrierung mit zwei Standards erfaßt. Hierzu wurden Luft und Wasser verwendet.

3.2.5 Dynamische Lichtstreuung

Die Geschwindigkeit der Intensitätsfluktuationen des an einer kolloidalen Dispersion gestreuten Laserlichtes gibt Aufschluß über die Größe der Partikel, durch deren Bewegung die Schwankungen hervorgerufen werden. Die Streuintensität I in einem Beobachtungsbereich von ca. $0,2 \text{ mm}^3$ wird unter einem bestimmten Winkel zum einfallenden Lichtstrahl zeitabhängig verfolgt und in Form einer Autokorrelationsfunktion (AKF) $G_2(\Delta t)$ registriert:

$$G_2(\Delta t) = \frac{\langle I(t) \times I(t + \Delta t) \rangle}{\langle I \rangle^2} \quad (48)$$

Sie klingt exponentiell von $\langle I^2 \rangle / \langle I \rangle^2$ auf 1 ab und gibt an, in welchem Maße zwei Zustände im zeitlichen Abstand Δt noch in „Zusammenhang“ stehen (*Photonenkorrelationsspektroskopie*). Aus dem Verlauf der AKF werden die kollektiven mutuellen Diffusionskoeffizienten D der streuenden Spezies ermittelt. Unter der Voraussetzung, daß die Messung nicht durch Wechselwirkungen zwischen den Partikeln verfälscht wird, kann man bei Kenntnis der dynamischen Viskosität des Lösungsmittels η_0 den hydrodynamischen Radius R_H nach der Stokes-Einstein-Gleichung berechnen [273]:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta_0 R_H} \quad (49)$$

Um die Ausdehnung stäbchenförmiger Teilchen abzuschätzen, kann nach einem Vorschlag von HOFFMANN et al. [274] die BROERSMASche Formel [275] herangezogen werden:

$$D = \frac{kT}{3\pi\eta_0 L} \left(\sigma - \frac{\gamma_{\parallel} + \gamma_{\perp}}{2} \right) \quad \text{mit} \quad \sigma = \ln \frac{2L}{d} \quad (50)$$

$$\gamma_{\parallel} = 1,27 - 7,4 \left(\frac{1}{\sigma} - 0,34 \right)^2$$

$$\gamma_{\perp} = 0,19 - 4,2 \left(\frac{1}{\sigma} - 0,39 \right)^2$$

L und d kennzeichnen die Länge bzw. den Durchmesser der zylindrischen Partikel.

Die Messungen wurden an einem Spektrometer/Goniometer ALV-5000 mit Multiple-Tau-Korrelator durchgeführt. Als Lichtquelle diente ein diodengepumpter Nd-YAG-Laser DPY 315 II ($\lambda = 532$ nm). Die bei einem Beobachtungswinkel von 90° aufgenommenen Korrelogramme wurden direkt durch erzwungene nichtlineare Regularisierung (ALV-NonLin) gefittet, wobei das *Zahlenmittel* des Diffusionskoeffizienten erfaßt wurde. Zur Herstellung staubfreier Proben wurden Spritzenfilter verwendet.

3.2.6 Kraft-Punkt-Bestimmung und Mikrokolorimetrie

Aufgrund des steilen Verlaufs der Löslichkeitskurve im mizellaren Bereich konnte der Kraft-Punkt mit ausreichender Genauigkeit anhand der Klärungstemperatur von Suspensionen ermittelt werden. Hierzu wurden Phenollösungen bzw. reines Wasser stets mit der gleichen Menge an Tensid versetzt (35 mmol pro kg Wasser) und durch Temperierung in Schritten von 0,1 K unter Schütteln an den Kraft-Punkt herangeführt.

Die molaren Lösungsenthalpien wurden an Systemen derselben Zusammensetzung, jedoch 0,3 K oberhalb der Auflösungstemperatur mit einem Micro-DSC III der Firma Setaram ermittelt. Eine kalorimetrische Detektion des Kraft-Punktes im Scan-Modus bei gleichzeitiger Enthalpiebestimmung erwies sich als problematisch, da der Lösungsprozeß bei der Kraft-Temperatur ohne mechanische Durchmischung sehr langsam verläuft.

Abbildung 26 zeigt das Prinzip der Differentialkalorimetrie und die verwendete Mischungszelle. Die obere Kammer von Meßzelle und Referenzzelle enthält die Flüssigkeit, die untere den Feststoff. Beide Zellen stehen in intensivem Kontakt mit dem metallischen Kalorimeterblock, dessen Temperatur konstant gehalten wird.

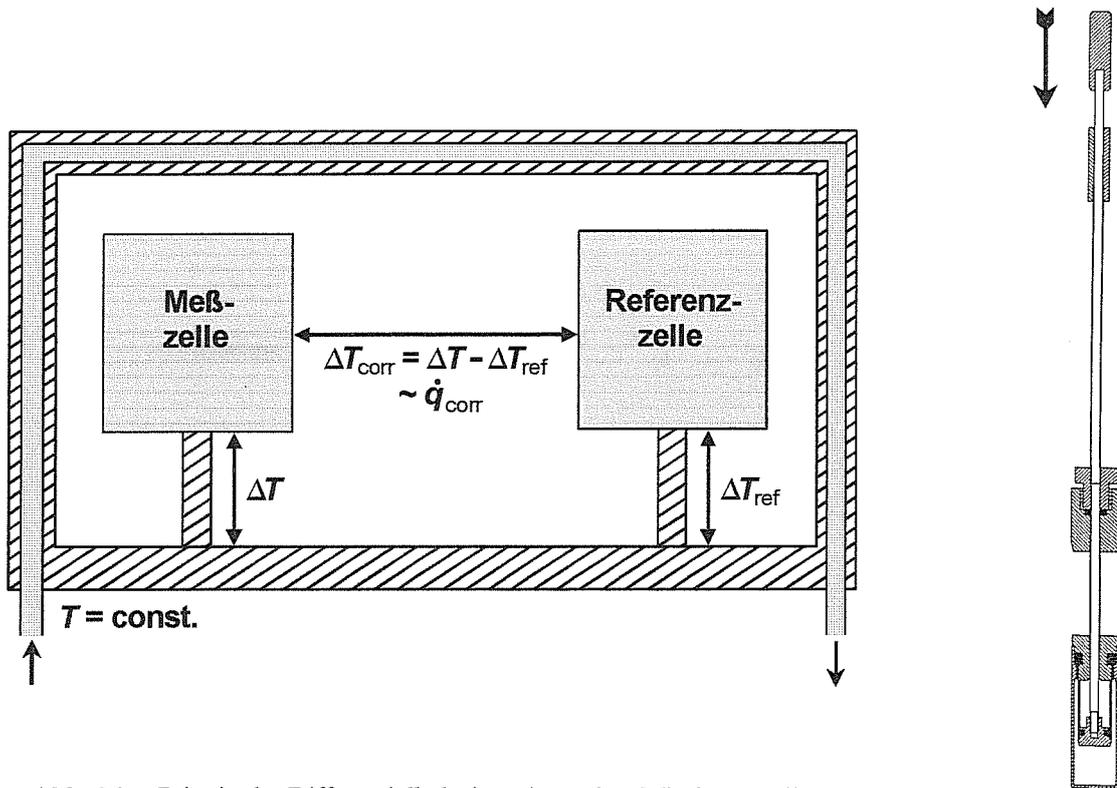


Abb. 26 Prinzip der Differentialkalorimetrie, rechts: Mischungszelle

Nach Einstellung des thermischen Gleichgewichtes wird die Trennwand der Meßzelle geöffnet. Der einsetzende Wärmestrom zwischen Zelle und temperiertem Reservoir im Vergleich zum Referenzsystem ist der Temperaturdifferenz zwischen beiden Zellen proportional und wird zeitabhängig verfolgt. Die insgesamt ausgetauschte Wärmemenge ist gleich der Fläche des Peaksignals (Abb. 27). Der durch die Betätigung der Mischvorrichtung verursachte Wärmestoß ist im Anschluß an die Messung zu reproduzieren und entsprechend zu berücksichtigen.

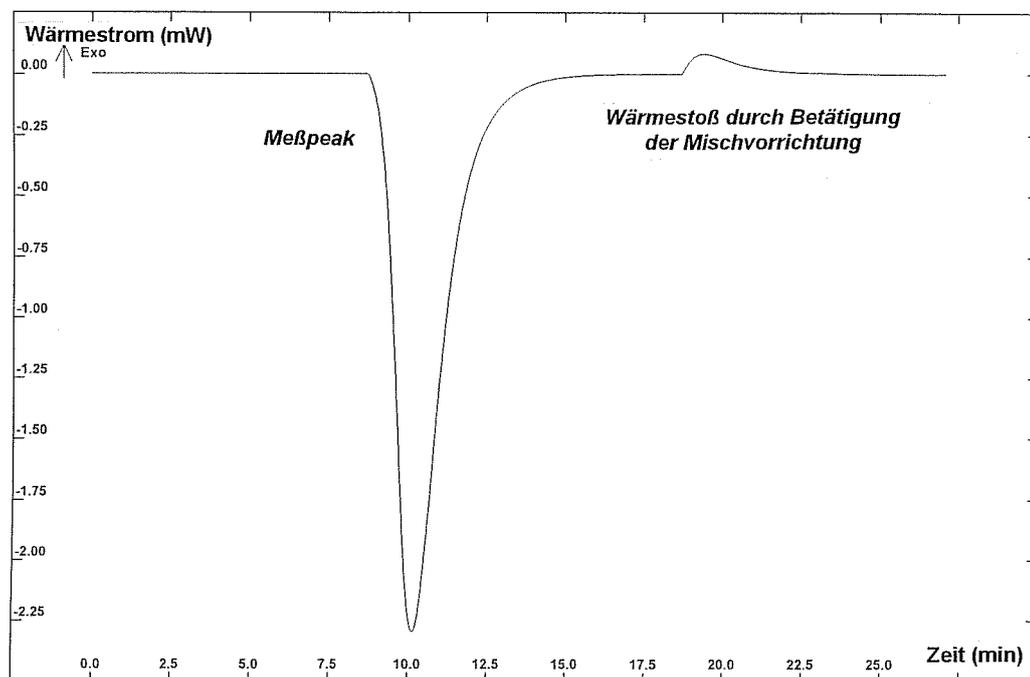


Abb. 27 Thermogramm der Auflösung von MEGA-10

3.2.7 HPLC-Analytik

Im Ergebnis der multiplikativen Verteilung zwischen stationärer und mobiler Phase beim Durchströmen einer Trennsäule werden die Komponenten eines Gemisches in Zonen unterschiedlicher Wanderungsgeschwindigkeit aufgetrennt und können durch einen Detektor quantitativ erfasst werden. Der zeitabhängige Signalverlauf (*Chromatogramm*) wird in den Grenzen der Peaks integriert. Anhand dessen kann die Gemischzusammensetzung über Kalibrierkurven ermittelt werden.

Die Analysen wurden an einem HPLC-System von Bischoff mit UV/VIS-Detektor ($\lambda = 215 \text{ nm}$) unter Verwendung einer temperierten RP-18-Trennsäule (Hypersil ODS, $250 \times 5 \text{ mm}$) durchgeführt. Ein Methanol-Wasser-Gemisch (3:1 *V/V*) diente als Eluent bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 1,0 ml/min. Das Injektionsvolumen betrug 5 oder 100 μl .

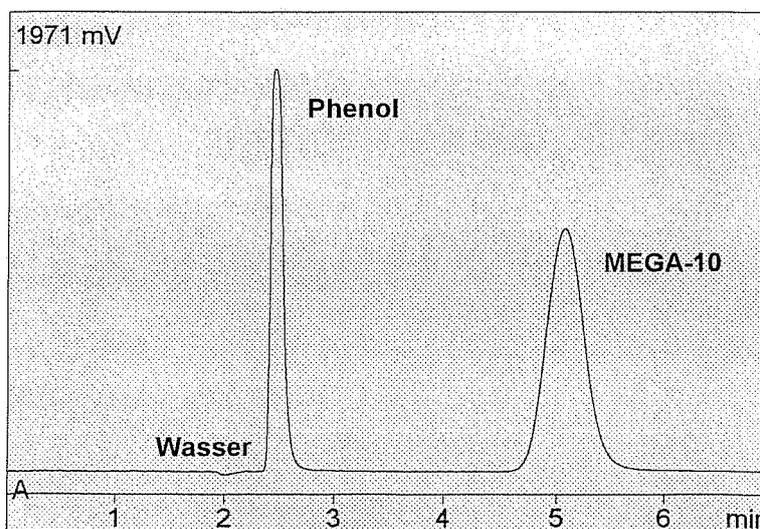
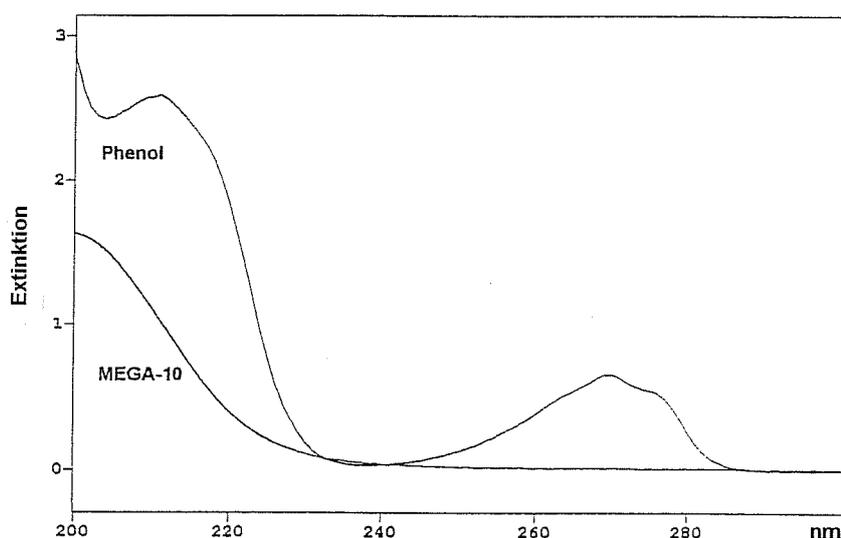


Abb. 28 UV-Spektren und HPLC-Trennung von Phenol und MEGA-10

3.2.8 Bestimmung der Adsorptionsisothermen

Etwa 5 g Lösung und 0,5 g Adsorbens wurden in Reagenzgläser mit dicht schließenden Schraubkappen eingewogen und für mindestens 7 Tage unter häufigem Schütteln in einem Wasserbad bei 35 °C temperiert. Die Equilibrierungszeit ist großzügig bemessen, denn eine zeitabhängige Untersuchung der Tensidadsorption über 5 Tage ergab, daß das Gleichgewicht bereits nach einer Stunde eingestellt war. Um möglichen Verdunstungseffekten zu begegnen, wurde jeweils ein Teil der Lösungen in Reagenzgläser ohne Adsorbens eingefüllt und ebenso behandelt wie die Adsorptionssysteme. Da in den Referenzsystemen keine Konzentrationsverschiebungen zu verzeichnen waren, konnten sie fortan zur Kalibrierung genutzt werden. Für die Analyse wurde etwa 1 ml der temperierten Lösungen abgesaugt, für 20 Minuten bei 5000 rpm zentrifugiert und angemessen verdünnt. Der Adsorptionsexzeß wurde wie folgt berechnet:

$$\Gamma_i^\sigma = \frac{w_W (m_i^{\text{ini}} - m_i^{\text{eq}})}{w_{\text{Ad}}} \quad (51)$$

Hierbei ist w_W die Masse des Lösungsmittels Wasser, w_{Ad} die Masse des Adsorbens, m_i^{ini} die Initialmolalität und m_i^{eq} die Gleichgewichtsmolalität der Komponente i .

4 DARSTELLUNG UND DISKUSSION DER ERGEBNISSE

4.1 Mizellare Einlagerung ohne solubilisierenden Effekt

Das System Wasser/Phenol weist bei 25 °C eine breite Mischungslücke auf. Phenol zerfließt an der Luft unter Aufnahme von bis zu 28,7 w% Wasser, und eine wäßrige Lösung ist bei einem Phenolgehalt von 8,7 w% gesättigt [276]. Werden diese Grenzen überschritten, bilden sich zwei flüssige Phasen mit den genannten Zusammensetzungen. In aller Regel können Tenside die gegenseitige Mischbarkeit durch mizellare Solubilisierung vermitteln. Beispielsweise genügen 3 w% SDS, um das Zweiphasengebiet vollständig abzubauen [52].

Entsprechende Erwartungen an das Phasenverhalten in Anwesenheit von MEGA-10 sollten sich jedoch nicht bewahrheiten (vgl. [277]). In Abb. 29 sind Löslichkeitskurven dargestellt, die durch Trübungstitration ermittelt wurden.

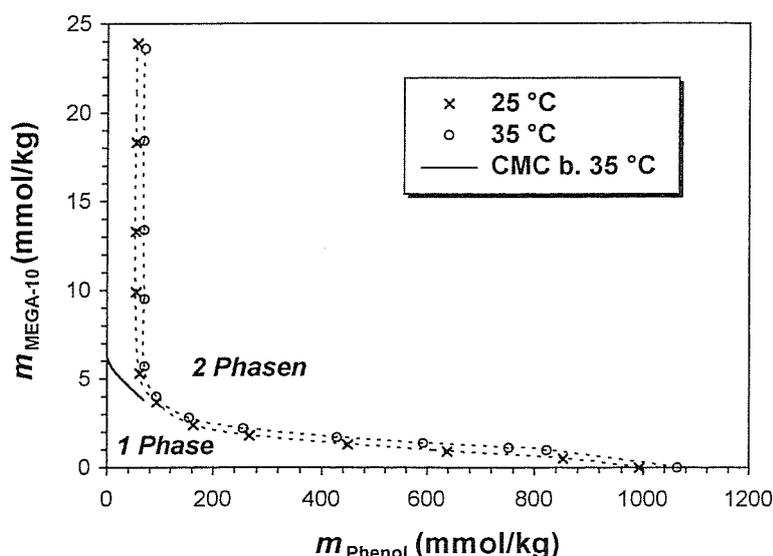
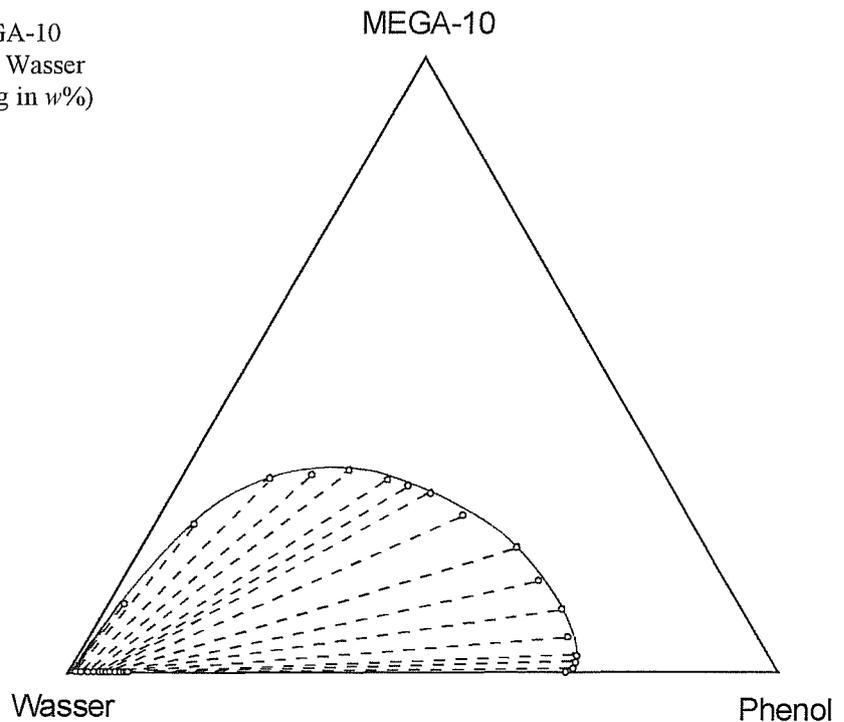


Abb. 29 Löslichkeitsdiagramm von Phenol und MEGA-10 bei 25 °C und 35 °C

Die Wasserlöslichkeit von Phenol wird durch Zugabe von MEGA-10 drastisch erniedrigt. Erst bei geringen Phenolkonzentrationen wird diesem sonderbaren Verlauf Einhalt geboten. Die CMC-Kurve bei 35 °C ist im Diagramm als durchgezogene Linie eingezeichnet. (Auf diese Problematik wird an späterer Stelle noch genauer eingegangen.) Augenscheinlich steht die Stagnation der Löslichkeitserniedrigung in Zusammenhang mit dem Aggregationsverhalten des Tensides. Unterhalb einer bestimmten Phenolkonzentration kann bei Zugabe von MEGA-10 dessen CMC überschritten werden, bevor sich das System entmischen würde. Sobald die Tensidmoleküle in den Mizellbildungsprozeß eingebunden sind, bleibt die Phenollöslichkeit unbeeinflusst. Durch Temperaturerhöhung wird die Mischungslücke zurückgedrängt.

Abbildung 30 zeigt die gesamte Ausdehnung des Zweiphasengebietes. Seine Grenze, die *Binodalkurve*, wird durch *Konnoden* aufgespannt, deren Endpunkte durch Analyse von entmischten Systemen bestimmt wurden.

Abb. 30 Auswirkung von MEGA-10 auf die Mischungslücke zwischen Wasser und Phenol bei 25 °C (Darstellung in w%)



Der Verlauf der Binodalkurve in der linken Ecke des Phasendiagramms kann in diesem Maßstab nicht detailgetreu wiedergegeben werden und ist der Abbildung 29 zu entnehmen. Das abnorme Löslichkeitsverhalten äußert sich in einer anfänglichen *Verbreiterung der Mischungslücke*, d. h. innerhalb des Zweiphasengebietes führt die Zugabe geringer Mengen von MEGA-10 zu einem Transfer von Phenol aus der wäßrigen in die phenolreiche Phase.

Dies hat zur Konsequenz, daß es höherer Temperaturen bedarf, um die Mischung zu homogenisieren. Abbildung 31 zeigt Entmischungstemperaturen für Systeme mit einem konstanten Massenverhältnis von Phenol und Wasser in Abhängigkeit vom Tensidgehalt. Ihre Bestimmung erfolgte durch schrittweises Abkühlen bis zur Trübung. Die Ausgangstemperatur liegt nahe bei der oberen kritischen Entmischungstemperatur des binären Systems von 65,9 °C [276].

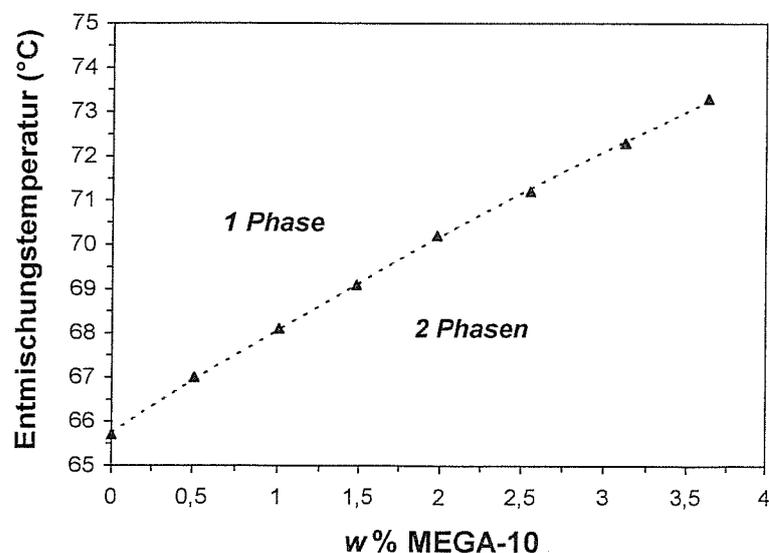


Abb. 31 Auswirkung von MEGA-10 auf die obere Entmischungstemperatur bei einem konstanten Phenol-Wasser-Verhältnis von 0,70 (w/w)

Wie aus der Lage der Konnoden in Abb. 30 ersichtlich ist, verteilt sich die Tensidkomponente in entmischten Systemen fast vollständig auf die phenolreiche Phase. Folglich ist die Erniedrigung der Phenollöslichkeit nicht als Verdrängungsprozeß zu interpretieren, denn sie beruht offenbar auf einer Stabilisierung der Exzeßphase durch monomeres MEGA-10. Die Mizellbildung ist demgegenüber energetisch dominant und vermag den Vorgang zu stoppen.

Die Aggregate sind jedoch wider Erwarten nicht in der Lage, eine Resolubilisierung von Phenol herbeizuführen, denn die verbliebene Löslichkeit zeigt auch bei Tensidkonzentrationen weit oberhalb der CMC keine entsprechende Tendenz. Es stellt sich also die Frage, ob eine mizellare Einlagerung überhaupt stattfindet. Um den Nachweis zu erbringen, wurden die UV-Spektren von Phenol in wäßriger und in mizellarer Lösung aufgenommen.

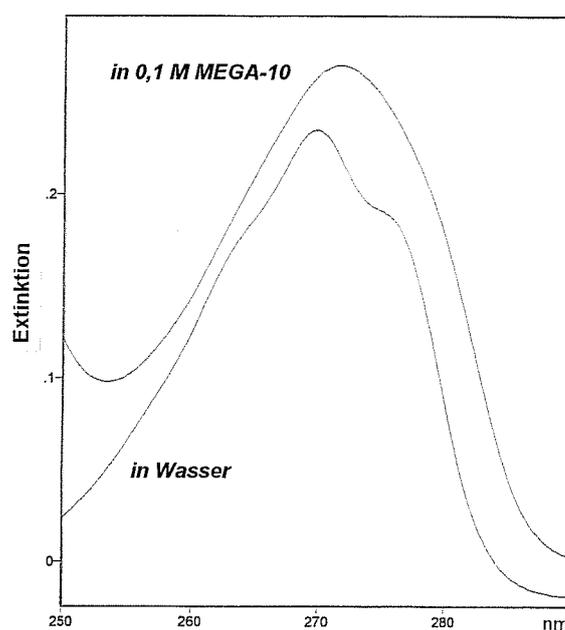


Abb. 32 α -Bande des UV-Spektrums von Phenol ($c = 1 \text{ mM}$) in wäßriger und in mizellarer Lösung

Der Vergleich zeigt, daß sich die Phenolmoleküle jeweils in unterschiedlichen Mikroumgebungen befinden. Die Glättung der in wäßriger Lösung rudimentär vorhandenen Schwingungsfeinstruktur läßt den Schluß zu, daß die Bewegungsfreiheit im mizellaren System deutlich eingeschränkt ist. Die bathochrome Verschiebung des Bandenmaximums um ca. 3 nm entsteht im Ergebnis dieses Effektes und ist nicht als Solvatochromie zu bewerten. Gleichwohl ist zweifelsfrei erwiesen, daß sich die Moleküle in Mischaggregaten organisieren. Auch die in Kap. 4.2 beschriebenen Untersuchungen belegen dieses Verhalten.

Es hat den Anschein, daß die allgemein praktizierte Gleichsetzung von mizellarer Einlagerung und Solubilisierung einer Revision bedarf, denn offenbar kann die löslichkeitsvermittelnde Wirkung durch andere tensidinduzierte Erscheinungen unterwandert werden. Wenn die zu solubilisierende Phase durch die im Mizellbildungsgleichgewicht vorhandenen Tensidmonomeren stabilisiert wird, verhilft die mizellare Inkorporation nicht zu einem Löslichkeitsgewinn, da sie energetisch unterlegen ist.

Bei Zusatz größerer Mengen an MEGA-10 wird die beschriebene Verbreiterung des Zweiphasengebietes durch Anreicherung von Wasser in der phenolreichen Phase überkompensiert. Auf diese Weise wird die Mischungslücke einseitig geschlossen, doch erst bei einem Tensidgehalt von mehr als 33 w% besteht vollständige Mischbarkeit. Der kritische Punkt liegt deutlich oberhalb der CMC. Ein inversmizellarer Wassereinbau wie in ölkontinuierlichen

Phasen kommt in polaren Medien nicht in Betracht [278]. Um zu ergründen, ob die stabilisierende und wasserbindende Wirkung des Tensides auf anderweitigen diskreten Strukturen beruht, wurde die Beschaffenheit von Systemen rund um das Zweiphasengebiet anhand der Lichtstreuungskorrelogramme beurteilt.

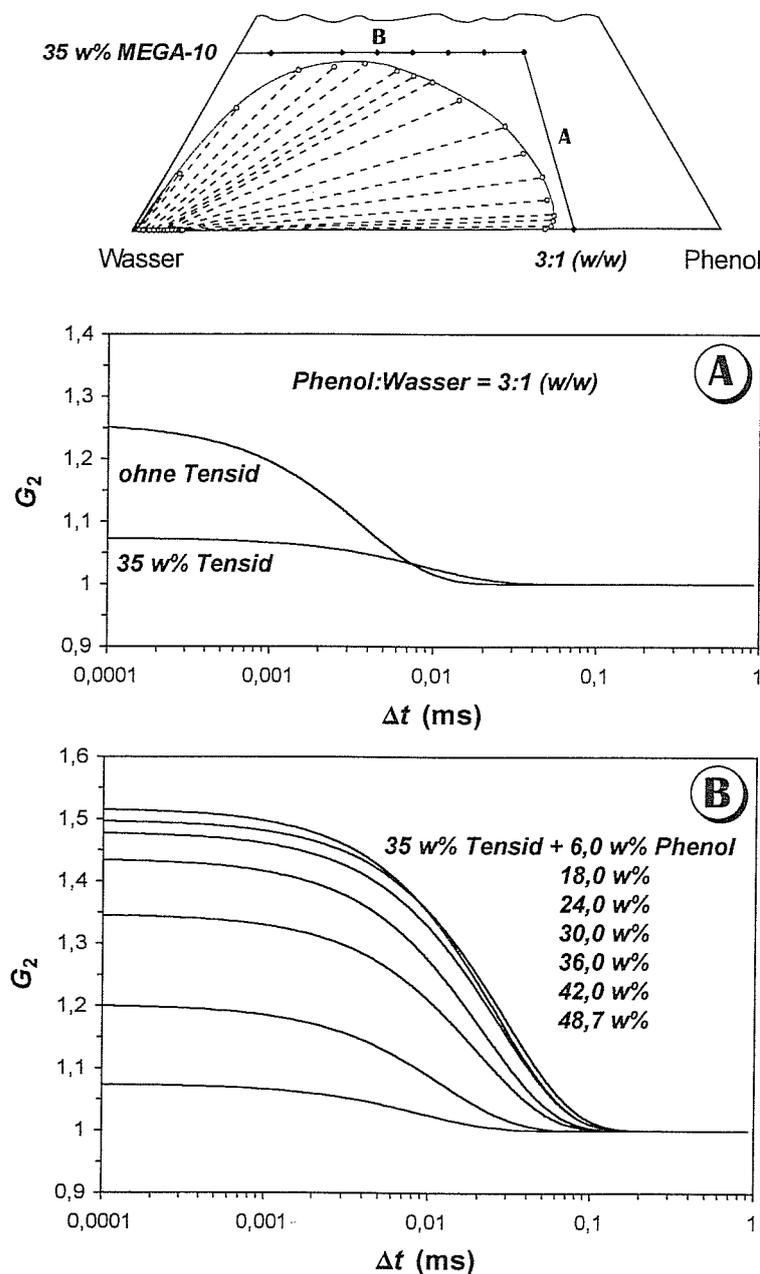


Abb. 33 Photonenkorrelationsspektroskopische Strukturuntersuchung an Systemen in Nachbarschaft zum Zweiphasengebiet (25 °C)

Die AKF der Streuintensität einer Phenol-Wasser-Mischung mit dem Massenverhältnis 3:1 weist eine Stufe auf, die in Gegenwart von MEGA-10 an Intensität verliert. Eine tensidbedingte Strukturbildung jedweder Art kann somit ausgeschlossen werden. Möglicherweise steht die Korrelation in Zusammenhang mit der Nähe zur Mischungslücke, denn die zugehörigen Δt -Werte sind zu gering, als daß der Effekt durch diffundierende Partikel hervorgerufen werden könnte.

Anders verhält es sich mit den Systemen der Reihe B. Eine 35%ige Lösung von MEGA-10 ist noch immer optisch isotrop. Erst oberhalb von 42 w% entsteht bei 25 °C eine hexagonal-flüssigkristalline Phase [279]. Die Korrelogramme dokumentieren die allmähliche Demontage der Mizellen bei zunehmendem Phenolgehalt. Die Ursache ist in der wachsenden Lösungsmittelstärke zu suchen, hinterläßt doch das Verteilungsverhalten des Tensides keinen Zweifel über dessen Affinität zu hochprozentigen Phenol-Wasser-Gemischen. Offenbar wird die hydrophobe Solvatation durch den Einfluß des Additivs unterbunden, womit der Anlaß zur Selbstaggregation entfällt. Demnach ist der Abbauprozess als Folge einer CMC-Erhöhung zu verstehen. Allerdings erstreckt sich der Existenzbereich der Mizellen erstaunlich weit in das phenolreiche Gebiet.

Die Vermittlung der gegenseitigen Mischbarkeit von Wasser und Phenol durch MEGA-10 beruht also auf Wechselwirkungen, die *nicht* tensidspezifischer Natur sind. Beispielsweise zeigt das System Wasser/Phenol/Aceton ein vergleichbares Phasenverhalten [280]. Die Wasseranreicherung in der phenolreichen Phase ruft zwar eine zunehmende mizellare Assoziation von Tensid- und Phenolmolekülen hervor, jedoch bestimmt dieser Vorgang nicht das Mischungsverhalten.

4.2 Charakterisierung der mizellaren Aggregate

4.2.1 Lokalisierung des mizellar gebundenen Phenols

Zur Feststellung der Position aromatischer Solubilisate ist die ¹H-NMR-Spektroskopie hervorragend geeignet, sofern das Tensidspektrum eine hinreichende Anzahl getrennter Signale aufweist [51,281-284]. Aufgrund der dynamischen Natur der Aggregate kommt es zu einer Mittelung der Resonanzlinien von freien und assoziierten Tensidmolekülen. Deshalb muß die Tensidkonzentration möglichst weit oberhalb der CMC liegen. Das Sekundärmagnetfeld des Ringstroms mizellar gebundener Aromaten (s. Kap. 3.2.3) sollte eine Hochfeldverschiebung der Signale von nahegelegenen H-Atomen der Tensidmoleküle bewirken. Um einen deutlichen Effekt zu erzielen, wurde zur Erhöhung der Phenollöslichkeit eine Meßtemperatur von 60 °C gewählt.

Trotz der mizellbildungsbedingten Restriktionen hinsichtlich der notwendigen Ausmittlung von nuklearen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen wurden gut aufgelöste Spektren erhalten (Abb. 34). Die Satellitenpeaks der zentralen Gruppen sind Diastereomeren zuzuordnen. Tatsächlich macht sich die mizellare Einlagerung von Phenol in ausgeprägten spektralen Verschiebungen bemerkbar. Dabei sind die Signale aus der Mitte des Moleküls am stärksten betroffen. Zu den Kettenenden hin klingt der Effekt ab. Das Verschiebungsprofil läßt darauf schließen, daß sich die Phenolmoleküle kotensidartig in die Palisadenschicht einordnen. Eine Inklusion im Mizellkern kommt nicht in Frage, denn während die Signale der inneren Kopfgruppenatome merklich verschoben werden, bleibt die Peakposition der ω-CH₃-Gruppe unbeeinflusst. Ebenso kann eine externe Bindung an der Mizelloberfläche ausgeschlossen werden, da die Resonanzlinien der äußeren Kopfsegmente keine entsprechenden Veränderungen erkennen lassen.

Ein intermolekularer Kern-Overhauser-Effekt war nicht zu verzeichnen. Auch konnten keine analogen Verschiebungen im ¹³C-Spektrum beobachtet werden, da die molekulinternen chemischen Verschiebungen hier weitaus stärker ins Gewicht fallen.

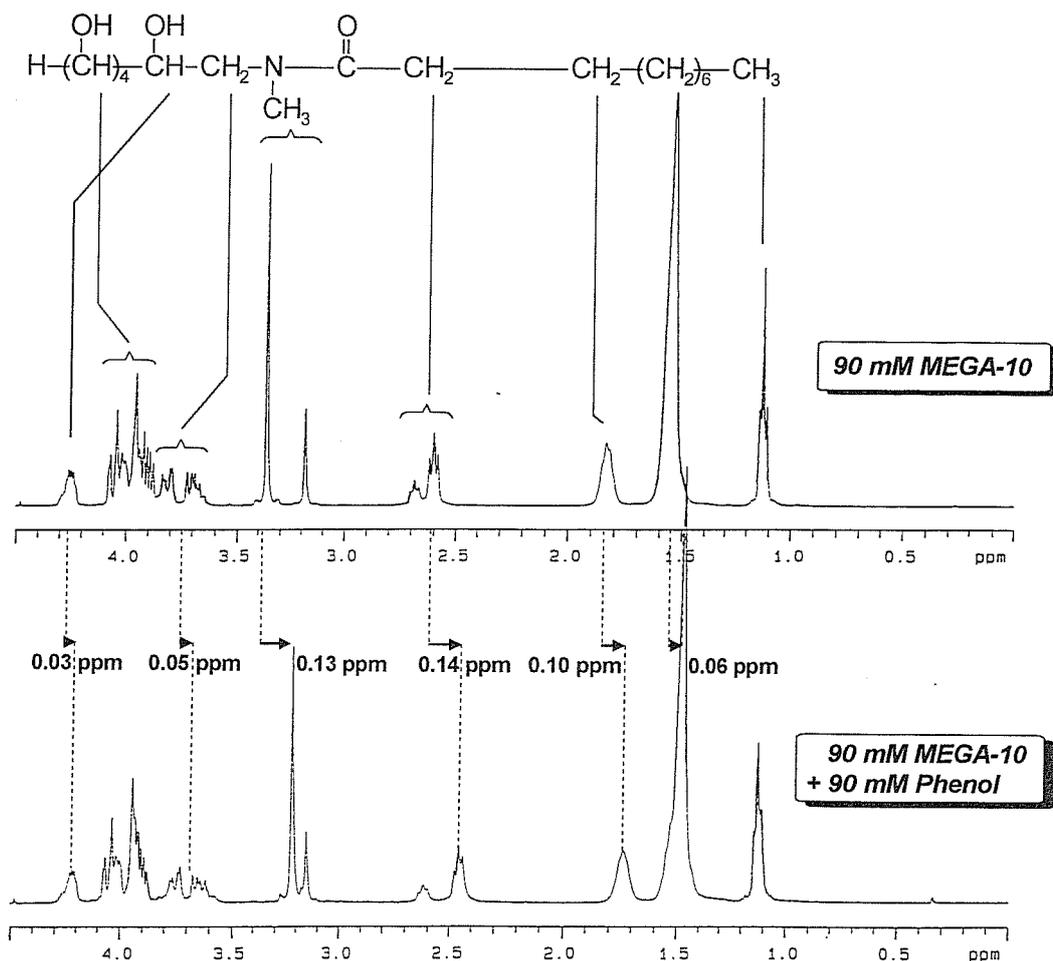


Abb. 34 Ringstromeffekt von mizellar gebundenem Phenol auf das ^1H -NMR-Spektrum von MEGA-10 (60 °C, in D_2O)

4.2.2 Ermittlung von Form und Größe der Mizellen

Die Temperaturabhängigkeit der dynamischen Viskosität kann durch einen Arrhenius-Ansatz beschrieben werden [285]:

$$\eta = A \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (52)$$

A ist eine Konstante, E_a wird als *Scheraktivierungsenergie* bezeichnet. Sie ist aus dem Anstieg einer Auftragung von $\ln \eta$ gegen $1/T$ erhältlich (Abb. 35) und zeigt eine höhere Struktursensitivität als die Viskosität selbst.

Die Scheraktivierungsenergie einer relativ konzentrierten Lösung von MEGA-10 unterscheidet sich praktisch nicht vom Wasserwert. Erfahrungsgemäß sind Beträge von weniger als 16 kJ/mol charakteristisch für molekulare Lösungen, aber auch für kolloidale Dispersionen sphärischer Partikel [286].

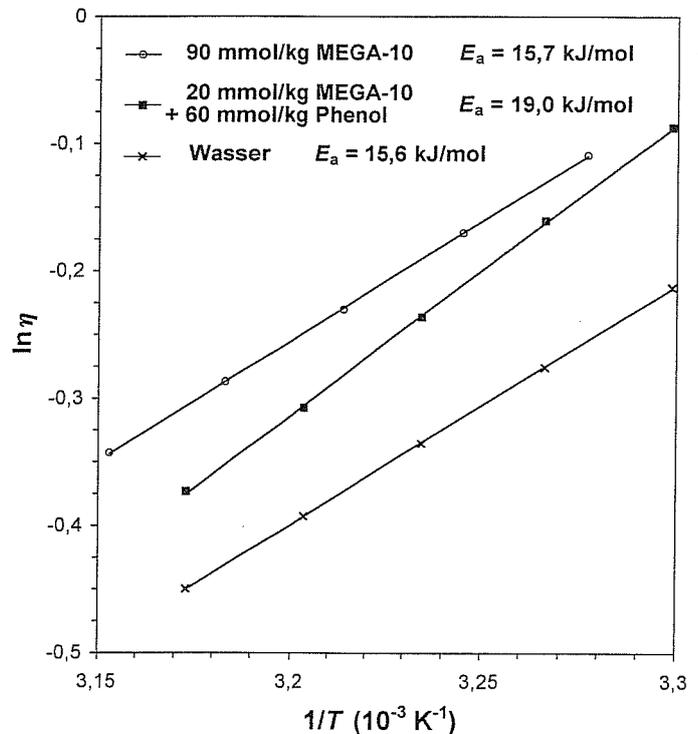


Abb. 35 Arrhenius-Plots und Scheraktivierungsenergien für mizellare Lösungen von MEGA-10 mit und ohne Phenol im Vergleich zu Wasser

Die Annahme einer Kugelgestalt wird durch folgende Argumentation gestützt. Abweichend vom Verhalten der meisten nichtionischen Tenside zeigen mizellare Lösungen von MEGA-10 keinen Trübungspunkt [287,288]. Außerdem fällt die CMC mit 6 mM in einen Bereich, der eher typisch für ionische Tenside ist. Vermutlich sind die hydrophilen Gruppen stark hydratisiert und verhindern sowohl eine Koazervation als auch eine frühzeitige Mizellbildung. Voluminöse Kopfgruppen bedingen wiederum eine sphärische Mizellgeometrie (vgl. Kap. 2.1).

In Gegenwart von Phenol wird die Aktivierungsenergie der mizellaren Lösung deutlich erhöht, d. h. das viskose Fließen wird durch Aggregate größerer Ausdehnung behindert. Da im phenolhaltigen System eine niedrigere Gesamtkonzentration gewählt wurde als in der reinen Tensidlösung, kann von einer anisometrischen Strukturbildung ausgegangen werden.

Die in Abb. 36 dargestellten Viskositätskurven bestätigen diesen Befund. Während die Zugabe von Phenol zu einer wässrigen Lösung kaum eine Veränderung des Fließverhaltens herbeiführt, reagiert eine mizellare Lösung von MEGA-10 durch eine beachtliche Viskositäts-erhöhung mit wachsendem Anstieg. Der kontinuierliche Kurvenverlauf läßt auf einen gleichförmigen Einlagerungsprozeß ohne Wechsel der Einbauregion schließen.

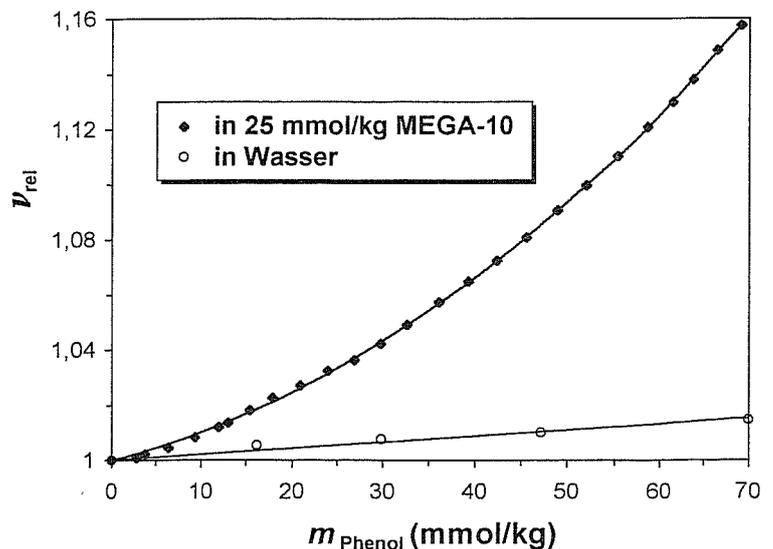


Abb. 36 Erhöhung der kinematischen Viskosität ($\nu_{\text{rel}} = \nu/\nu_0$) bei Zugabe von Phenol zu Wasser und zu einer mizellaren Lösung von MEGA-10 (35 °C)

Offenbar führt die Einlagerung der Phenolmoleküle zu einem Stäbchenwachstum der Mizellen. Dieses Verhalten kann im vorliegenden Fall nur durch einen sterischen Effekt begründet werden. Wie in Abb. 37 skizziert, wird die Oberflächenkrümmung der Mizellen verringert, indem die Alkylketten des Tensides durch die Insertion der Phenylgruppen beiseite gedrängt werden.

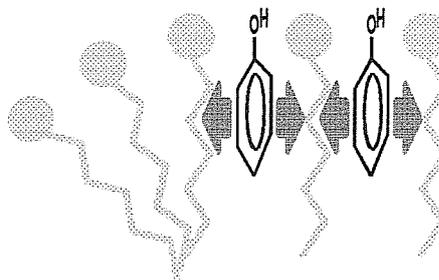


Abb. 37 Sterisch induzierter Kugel-Stäbchen-Übergang

Abbildung 38 zeigt die Ergebnisse von Lichtstreuungsmessungen an reinen MEGA-10-Mizellen. Die hydrodynamischen Radien wurden nach Gl. (49) unter Einberechnung der Viskosität von Wasser ermittelt, da die Anwesenheit von Tensidmonomeren keine meßbaren Veränderungen im Fließverhalten bewirkt. Bei der Untersuchung von Systemen mit geringer Mizellkonzentration waren Akkumulationszeiten von über einer Stunde erforderlich, um ausreichend geglättete Korrelationskurven zu erhalten.

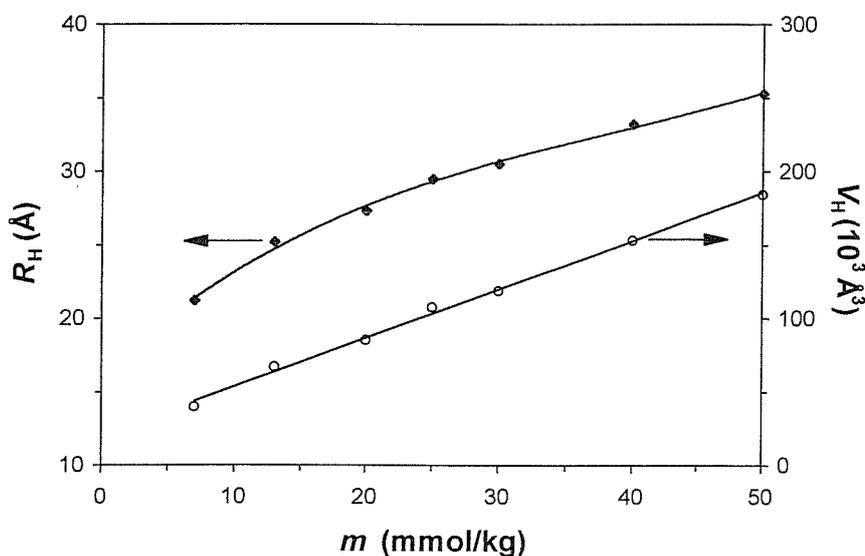


Abb. 38 Mittlere hydrodynamische Radien und Volumina von MEGA-10-Mizellen in Abhängigkeit von der Tensidkonzentration (35 °C)

Die hydrodynamischen Volumina V_H zeigen ein lineares Wachstum in Abhängigkeit von der Tensidkonzentration. Dies steht im Widerspruch zu der verbreiteten Ansicht, daß die Größe von Kugelmizellen durch die Kettenlänge der Tensidmoleküle eindeutig festgelegt sei und demzufolge nur eine zahlenmäßige Vermehrung in Frage käme [214,289,290]. Die Flexibilität der Ketten gestattet durchaus einen gewissen Spielraum, dessen Grenzen bei einem hydrodynamischen Radius von 35 Å sicher nicht überschritten sind.

Eine wichtige Größe zur Charakterisierung von Mizellen ist die Aggregationszahl. Die konventionelle streulichtphotometrische Bestimmungsmethode nach DEBYE [291] ist nicht anwendbar, wenn die Partikelgröße konzentrationsabhängig ist. Das Fluoreszenzlöschungsverfahren von TURRO und YEKTA [292] unter Verwendung von Pyren als Sonde und

Cetylpyridiniumchlorid als Löscher führte nicht zum Erfolg, da keine quantitative statische Löscherung erzielt werden konnte. Deshalb wurde der Versuch unternommen, die Aggregationszahlen anhand der hydrodynamischen Radien unter Hinzuziehung der EINSTEINschen Gleichung [293]

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + 2,5\phi \quad (53)$$

abzuschätzen. Darin ist ϕ der hydrodynamisch wirksame Volumenbruch einer dispersen Phase von wechselwirkungsfreien sphärischen Partikeln. Das lineare Ansteigen der Viskosität einer mizellaren Lösung von MEGA-10 mit zunehmender Konzentration („Einstein-Verhalten“, Abb. 39) ist mithin ein weiteres Indiz für die zumindest annähernd kugelförmige Gestalt der Mizellen. Die mittlere Aggregationszahl \bar{N} kann wie folgt berechnet werden:

$$\bar{N} = N_A (m - \text{CMC}) \frac{\frac{4}{3} \pi R_H^3}{\phi V} \quad (54)$$

N_A ist die Avogadro-Konstante, m die Tensidmolalität in mol/kg und V das Volumen einer Lösung, die 1 kg Wasser enthält. Die CMC (ebenfalls in mol/kg) und η_0 wurden dem Knickpunkt der Viskositätskurve entnommen.

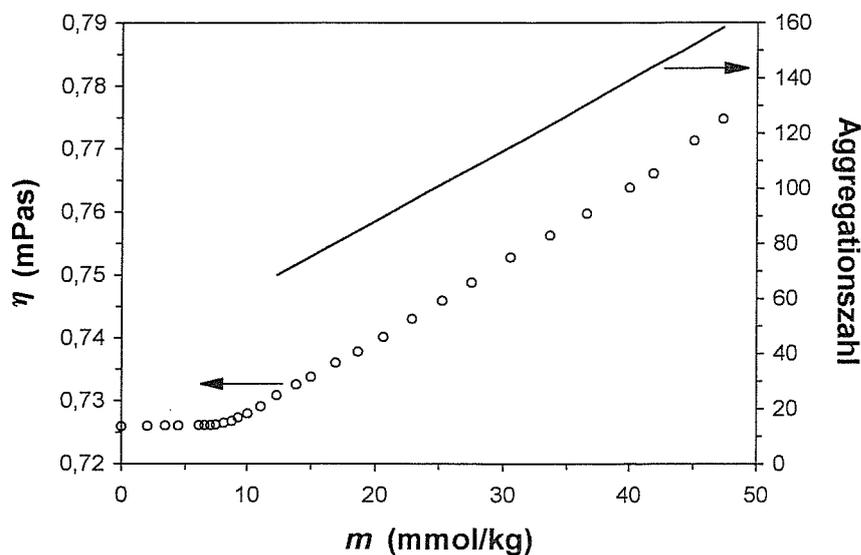


Abb. 39 Dynamische Viskositäten wäßriger Lösungen von MEGA-10 und die nach Gl. (54) berechneten mittleren Aggregationszahlen der Mizellen in Abhängigkeit von der Tensidkonzentration (35 °C)

Die erhaltenen Werte (Abb. 39) scheinen realistisch zu sein. Nahe der CMC stimmen sie mit den Ergebnissen der statischen Lichtstreuungsstudien von OKAWAUCHI et al. [288] überein.

Abbildung 40 zeigt Lichtstreuungsuntersuchungen zur Auswirkung der Phenoleinlagerung auf die Mizellgröße bei einer konstanten Tensidkonzentration. Die rheologischen Befunde finden sich darin bestätigt, denn der hydrodynamische Radius steigt rasch auf Werte, die mit einer sphärischen Mizellform unvereinbar sind. Die Abbildung beinhaltet auch die nach Gl. (50)

berechneten Stäbchenlängen. Dabei wurde die kurze Zylinderachse dem doppelten hydrodynamischen Radius von phenolfreien Mizellen bei der gewählten Tensidkonzentration gleichgesetzt.

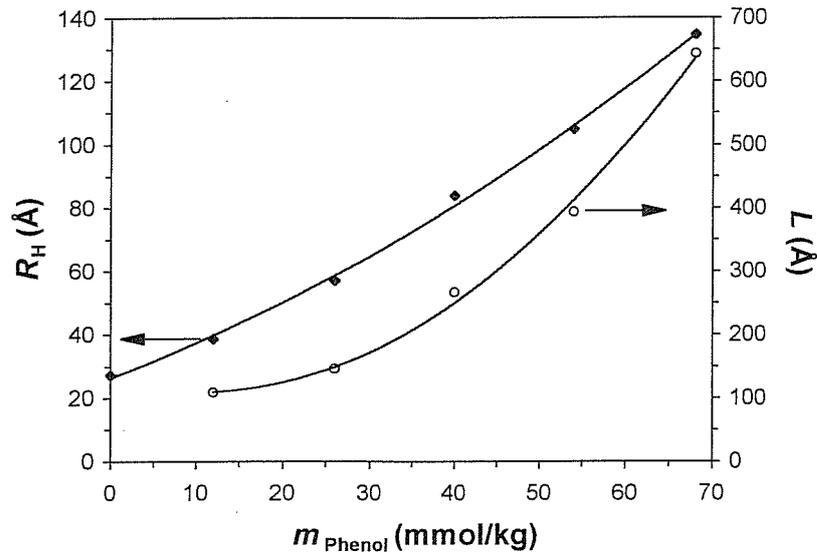


Abb. 40 Mittlere hydrodynamische Radien und geschätzte Stäbchenlängen von MEGA-10-Mizellen bei einer Tensidkonzentration von 20 mmol/kg in Abhängigkeit von der Phenolkonzentration (35 °C)

Es sei betont, daß die Angaben zur Stäbchenlänge als Abschätzung zu betrachten sind, da die BROERSMASche Formel nur für starre Zylinder mit relativ großen Achsenverhältnissen strenge Gültigkeit besitzt [275]. Dennoch ist offensichtlich, daß die Phenoleinlagerung mit einer Umordnung der Aggregate einhergehen muß, denn eine Expansion diesen Ausmaßes kann nicht als „eindimensionale Schwellung“ von Mizellen interpretiert werden.

Der Vorgang ist auch an hochkonzentrierten Tensidlösungen noch zu beobachten. Abbildung 41 zeigt den Verlauf von Viskosität und Lichtstreuintensität entlang der schon beschriebenen 35-w%-Linie.

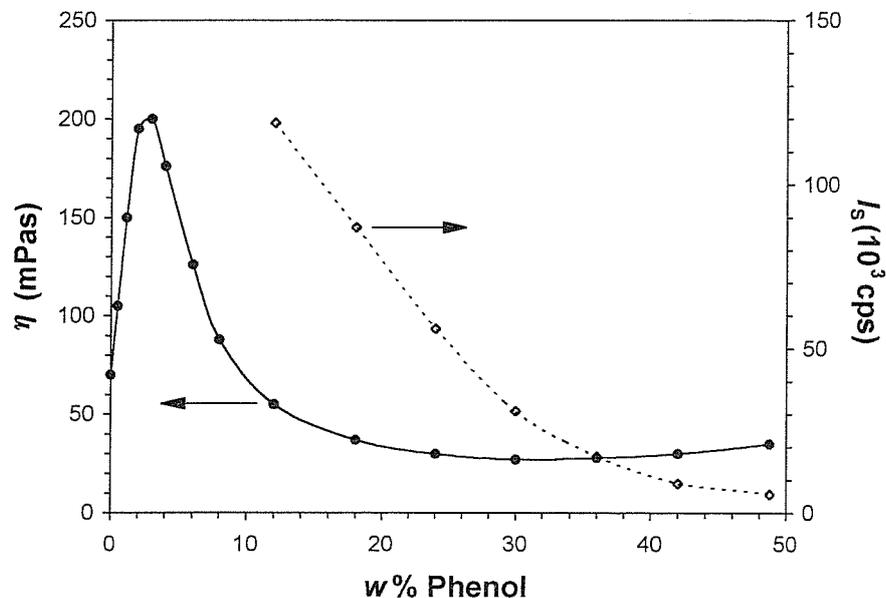


Abb. 41 Dynamische Viskositäten und Lichtstreuintensitäten 35%iger Lösungen von MEGA-10 in Abhängigkeit vom Phenolgehalt (25 °C)

Anhand des überaus markanten Viskositätsprofils kann das Schicksal der Aggregate gut nachvollzogen werden. Der drastische Anstieg im Anfangsbereich ist zweifellos das Resultat einer induzierten Stäbchenbildung in großem Umfang. Der anschließende Abfall von Viskosität und Streuintensität reflektiert den allmählichen Rückgang der Mizellbildung (vgl. Kap. 4.1). Erst nachdem die Aggregate weitgehend abgebaut sind, tritt die viskositätserhöhende Wirkung von freiem Phenol in den Vordergrund, und die Kurve durchläuft ein flaches Minimum.

4.2.3 Abschätzung der quantitativen Zusammensetzung der Mischaggregate anhand der Verschiebungen von CMC und Kraft-Punkt

Da eine exakte CMC-Bestimmung durch Oberflächenspannungsmessungen in Gegenwart eines zweiten Amphiphils problematisch ist, wurde die in Kap. 3.2.2 beschriebene Sondenmethode herangezogen. Die Variation des I_1/I_3 -Verhältnisses im Fluoreszenzspektrum von Pyren mit steigender Tensidkonzentration widerspiegelt den Mizellbildungsprozeß.

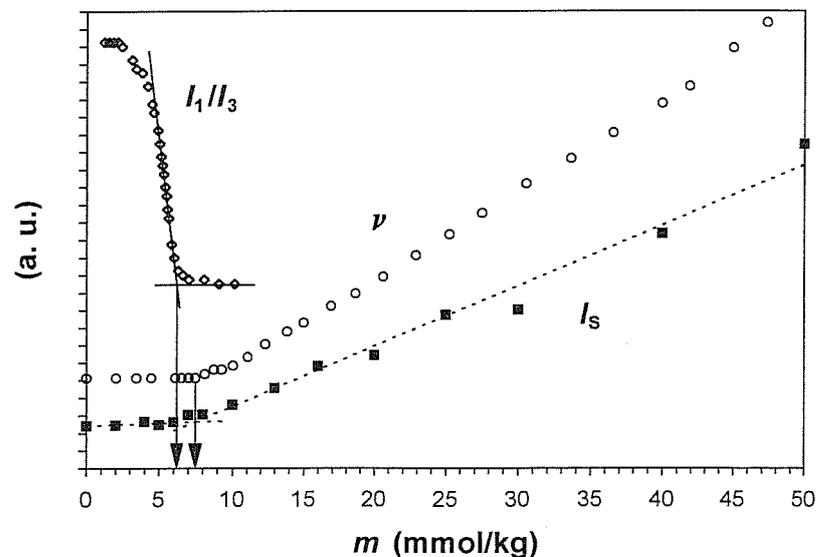


Abb. 42 Bestimmung der CMC von MEGA-10 bei 35 °C anhand des I_1/I_3 -Verhältnisses (s. Text), der kinematischen Viskosität und der Lichtstreuung

Der Aufbau der Aggregate vollzieht sich in einem relativ weiten Konzentrationsbereich. Dies ist auch der Grund, weshalb die Löslichkeitskurven in Abb. 29 (S. 43) keinen scharfen Knickpunkt aufweisen, sondern nur allmählich zur Stagnation übergehen. Ungeachtet des Mizellwachstums oberhalb der CMC ist der Bildungsprozeß als abgeschlossen zu betrachten, sobald das Sondenmolekül eine konstante Mikropolarität signalisiert. Üblicherweise wird die CMC jedoch anhand der dargestellten Konstruktion (durchgezogene Linien) ermittelt, um einen wohldefinierten Wert zu erhalten [269]. In Tab. 1 sind die aus Abb. 42 abgeleiteten CMC-Daten gemeinsam mit einigen Literaturwerten zusammengestellt.

CMC	Temperatur	Indikation	Quelle
6,2 mmol/kg	35 °C	Sondierung (Pyren)	Abb. 42
7,5 mmol/kg	35 °C	Viskosität	Abb. 42
7,5 mmol/kg	35 °C	Lichtstreuintensität	Abb. 42
6,5 mmol/kg	35 °C	Lichtstreuintensität	[288]
6,7 mmol/kg	25 °C	Lichtstreuintensität	[288]
6,8 mmol/kg	25 °C	Dichte	[294]
5,9 mM	25 °C	Sondierung (Auramin)	[295]
5,9 mM	25 °C	Oberflächenspannung	[295]
4,3 mM	40 °C	Oberflächenspannung	[287]
4,3 mM	20 °C	Oberflächenspannung	[287]

Tab. 1 CMC-Daten für MEGA-10

Wie aus der Tabelle hervorgeht, wurden in der Literatur zumeist CMC-Bestimmungen unterhalb der Krafft-Temperatur von 31,7 °C beschrieben, was scheinbar einer gewissen Logik entbehrt. Hierzu ist anzumerken, daß Mizellare Lösungen von Zuckertensiden auf Temperaturen weit unterhalb des Krafft-Punktes abgekühlt werden können, ohne daß es zu einer Ausfällung kommt. Das liegt darin begründet, daß die Einnahme der zur Kristallkeimbildung erforderlichen Konformation infolge der eingeschränkten Rotationsfreiheit der CHOH-Kette erschwert wird [279]. Da der metastabile Zustand über mehrere Tage anhält, ist eine CMC-Bestimmung auch an unterkühlten Lösungen durchführbar.

Am Verlauf der Polaritätskurven in Anwesenheit von Phenol (Abb. 43) ist zu erkennen, daß die Integration des Kotensides durchaus mit einer Stabilisierung der Aggregate verbunden ist, denn mit zunehmender Phenolkonzentration wird sowohl die CMC erniedrigt als auch der Übergangsbereich eingeschränkt.

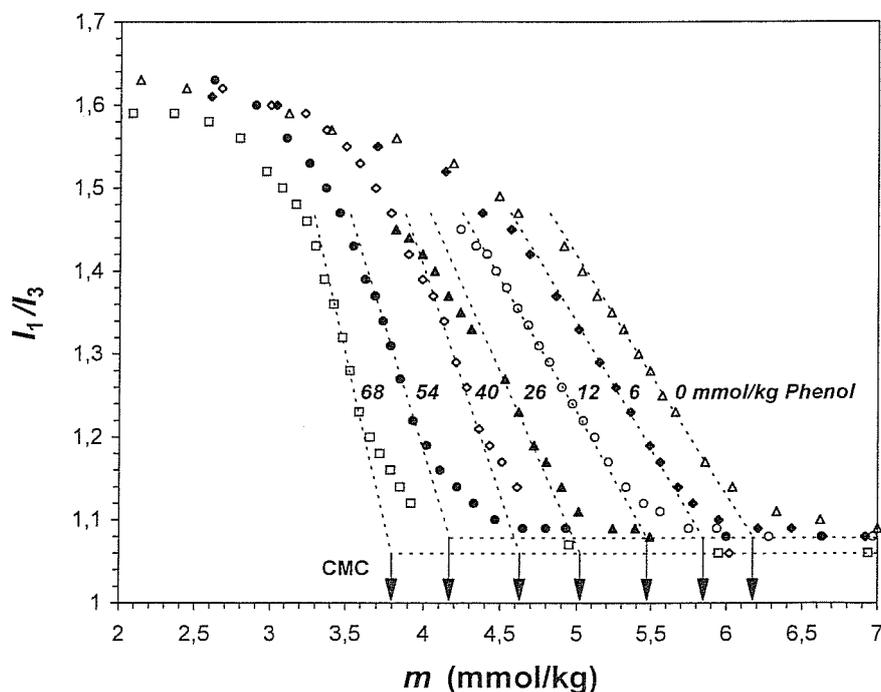


Abb. 43 Auswirkung von Phenol auf den Mizellbildungsprozeß von MEGA-10 (35 °C)

Die Mikropolarität im Mizellinnern, gemessen am Endwert des I_1/I_3 -Verhältnisses, ist wesentlich höher als in unpolaren Lösungsmitteln wie Hexan ($I_1/I_3 = 0,63$ [268]), was häufig auf das Eindringen von Wasser in den Mizellkern zurückgeführt wird [152].

Während die CMC-erniedrigende Wirkung mit zunehmender Phenolkonzentration nachläßt (Abb. 44), liegen die Krafft-Punkte auf einer Geraden (Abb. 45). Dieses unterschiedliche Verhalten entspricht den Vorgaben des Pseudophasenmodells.

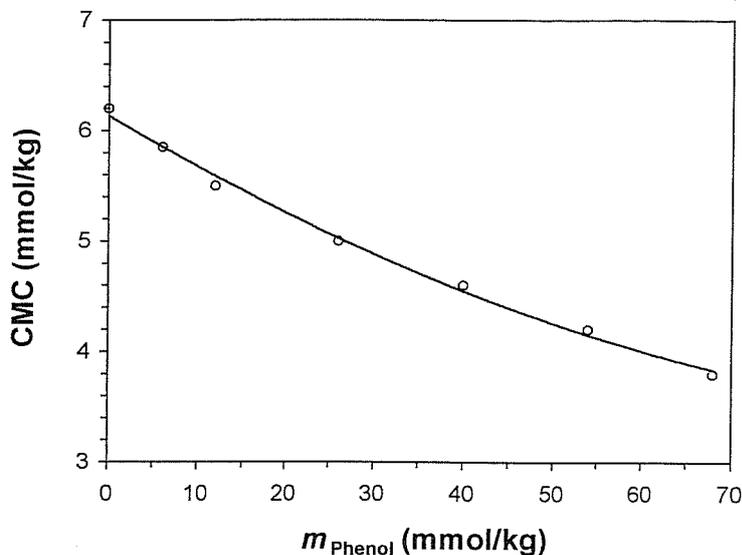


Abb. 44 CMC von MEGA-10 in phenolhaltigen Lösungen (35 °C)

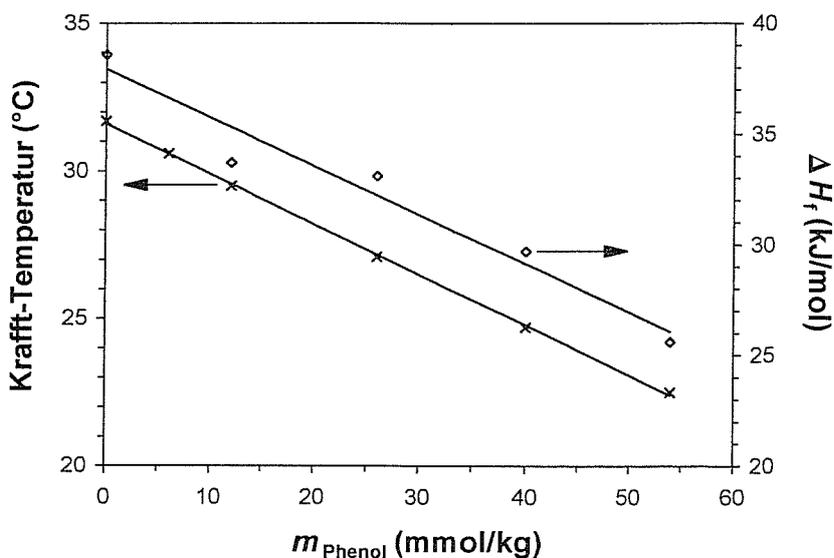


Abb. 45 Krafft-Punkte und zugehörige molare Lösungsenthalpien von MEGA-10 (35 mmol/kg) in phenolhaltigen Lösungen

Der Abbildung 45 ist zu entnehmen, daß die molaren Lösungsenthalpien des Tensides in starkem Maße von Temperatur und Phenolgehalt abhängig sind. Bei der Ermittlung der Tensidaktivitäten in der mizellaren Pseudophase nach Gl. (9) (S. 7) mußte dieser Umstand Berücksichtigung finden. Unter Zugrundelegung einer linearen Relation wurden jeweils die Mittelwerte der Enthalpie im betreffenden Temperaturintervall einberechnet. In Abb. 46 sind die Ergebnisse von CMC-Methode und Krafft-Punkt-Methode verglichen (zur Theorie: s. Kap. 2.2).

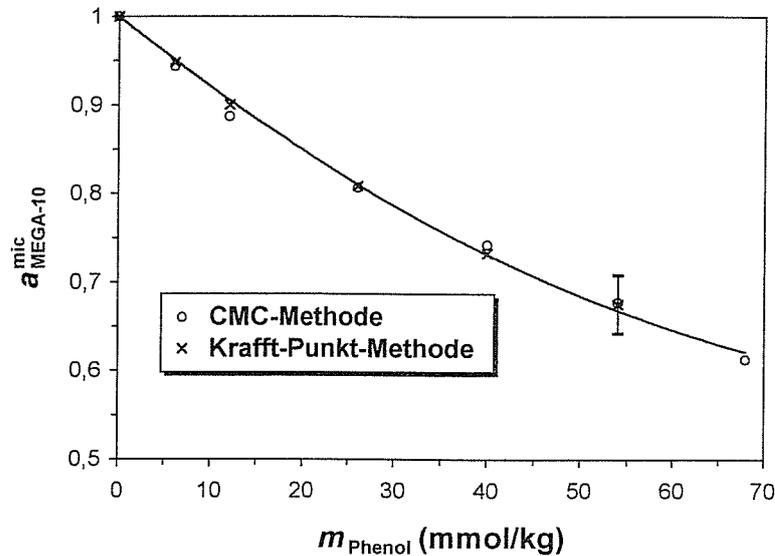


Abb. 46 Tensidaktivitäten in der mizellaren Pseudophase in Abhängigkeit von der Phenolkonzentration, berechnet nach Gl. (6) bzw. Gl. (9) (Fehlerangabe bezieht sich auf den letzten Wert der Krafft-Punkt-Reihe)

Die hervorragende Übereinstimmung zwischen beiden Verfahren entspricht keineswegs den theoretischen Erwartungen, wie die folgende Betrachtung zeigen soll. Bei einer gegebenen Gesamtkonzentration des Additivs ist dessen Verteilung zwischen der mizellaren und der wäßrigen Pseudophase sowohl vom Mengenverhältnis der Phasen als auch von der Temperatur abhängig. Die Pseudo-Gefrierpunktniedrigung wird durch den „Verunreinigungsgrad“ der mizellaren Schmelze bei der Krafft-Temperatur bestimmt. Für CMC-Bestimmungen muß im allgemeinen eine höhere Temperatur gewählt werden. Zudem erfaßt das CMC-Verfahren die Zusammensetzung der Mizellphase im Moment ihrer Entstehung. Das Pseudophasenmodell impliziert jedoch die Gültigkeit des Verteilungssatzes, welcher besagt, daß das Additiv mit zunehmender Mizellkonzentration aus der wäßrigen Pseudophase „extrahiert“ wird, wobei auch der Additivgehalt der Mizellphase zurückgeht. Um diesen Sachverhalt zu verdeutlichen, soll der folgende hypothetische Verteilungssatz zugrunde gelegt werden:

$$P_x^{\text{mic/aq}} = \frac{x_A^{\text{mic}}}{x_A^{\text{aq}}} \approx \frac{m_A^{\text{mic}} / (m_A^{\text{mic}} + m_T^{\text{mic}})}{m_A^{\text{aq}} / m_W^{\text{aq}}} \quad \text{mit} \quad m_A^{\text{aq}} = m_A - m_A^{\text{mic}} \quad (55)$$

Dabei sind x_A^{mic} und x_A^{aq} die Molenbrüche des Additivs Phenol in der mizellaren bzw. wäßrigen Pseudophase; m_A , m_T und m_W sind die Anteile der Molalitäten von Phenol, Tensid und Wasser, die auf die indizierte Phase entfallen. Vernachlässigt man die Temperaturabhängigkeit des Verteilungskoeffizienten $P_x^{\text{mic/aq}}$, sollten die Ergebnisse von CMC-Methode und Krafft-Punkt-Methode demnach in einer Auftragung von x_T^{mic} gegen m_A^{aq} übereinstimmen.

Unterstellt man, daß die Tensidaktivität in der Mizellphase gleich dem Molenbruch ist, kann $P_x^{\text{mic/aq}}$ berechnet werden. Bei einer Erhöhung von m_T^{mic} unter Konstanthaltung von m_A und $P_x^{\text{mic/aq}}$ müssen sich x_A^{aq} und x_A^{mic} verringern. Dies hat zur Konsequenz, daß wegen Gl. (6) gleichzeitig die Konzentration der Tensidmonomeren in der wäßrigen Phase zunimmt. Die Grundaussage des Pseudophasenmodells, daß die Monomerenkonzentration oberhalb der CMC konstant bleibt, gilt also nur im binären System. Abbildung 47 zeigt die Auswirkung der Mizellkonzentration auf den Tensidgehalt beider Pseudophasen am Beispiel des letzten Punktes in Abb. 46.

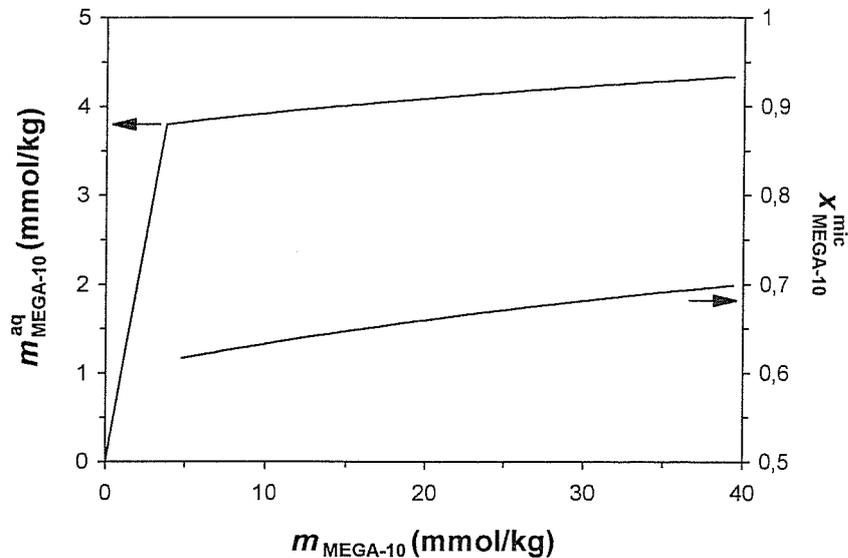


Abb. 47 Theoretischer Verlauf der Tensidmonomerenkonzentration in der wäßrigen Phase und des Tensidmolenbruchs in der Mizellphase in Abhängigkeit von der Gesamtkonzentration des Tensides bei einer Additivkonzentration von 68 mmol/kg, berechnet nach Gl. (6) und Gl. (55)

In Abb. 48 wurden auf diese Weise sämtliche nach der CMC-Methode ermittelten Punkte auf eine Tensidkonzentration von 35 mmol/kg übertragen und zusammen mit den Ergebnissen der Krafft-Punkt-Methode in Abhängigkeit von m_A^{aq} dargestellt.

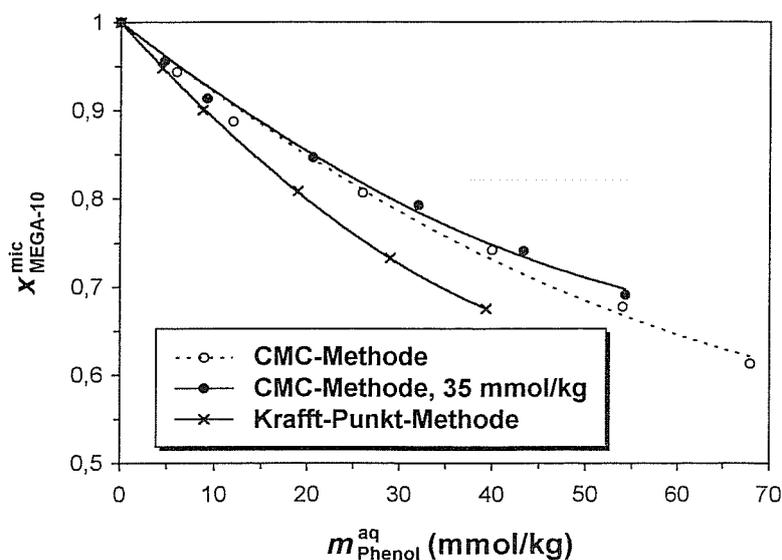


Abb. 48 Tensidmolenbrüche in der mizellaren Pseudophase in Abhängigkeit vom Anteil der Phenolkonzentration in der wäßrigen Pseudophase

Während der Kurvenverlauf der CMC-Reihe in dieser Auftragsung kaum von der Mizellkonzentration abhängig ist, zeigen die Resultate der Kraft-Punkt-Methode nunmehr deutliche Abweichungen. Eine strenge Gültigkeit von Gl. (55) ist im konkreten Fall natürlich nicht gegeben, wie aus der Nichtlinearität der Kurven hervorgeht.

Da die Werte der CMC-Reihe weniger fehlerbehaftet sind, ist ihnen mehr Gewicht beizumessen. Gleichwohl ist zu beachten, daß die Aktivitäten mit zunehmender Phenolkonzentration immer stärker von der tatsächlichen Zusammensetzung abweichen. Überdies könnte das Nachlassen der CMC-erniedrigenden Wirkung des Additivs bereits die Folge einer wachsenden Lösungsmittelstärke sein, denn da im Zuge des in Kap. 4.2.2 beschriebenen Umordnungsprozesses ständig neue Einlagerungsplätze geschaffen werden, sollte für ein Sättigungsverhalten kaum eine Veranlassung bestehen. Die in Gl. (6) geforderte Indifferenz von μ_T^0 wäre somit nicht mehr gegeben. Im übrigen ist das Pseudophasenmodell angesichts des ausgedehnten Mizellbildungsbereichs ohnehin keine allzu gute Näherung. Es muß deshalb hervorgehoben werden, daß die verwendeten Verfahren lediglich zu einer Abschätzung verhelfen, bei deren Handhabung mit Bedacht vorzugehen ist.

4.3 Adsorptionsverhalten von MEGA-10

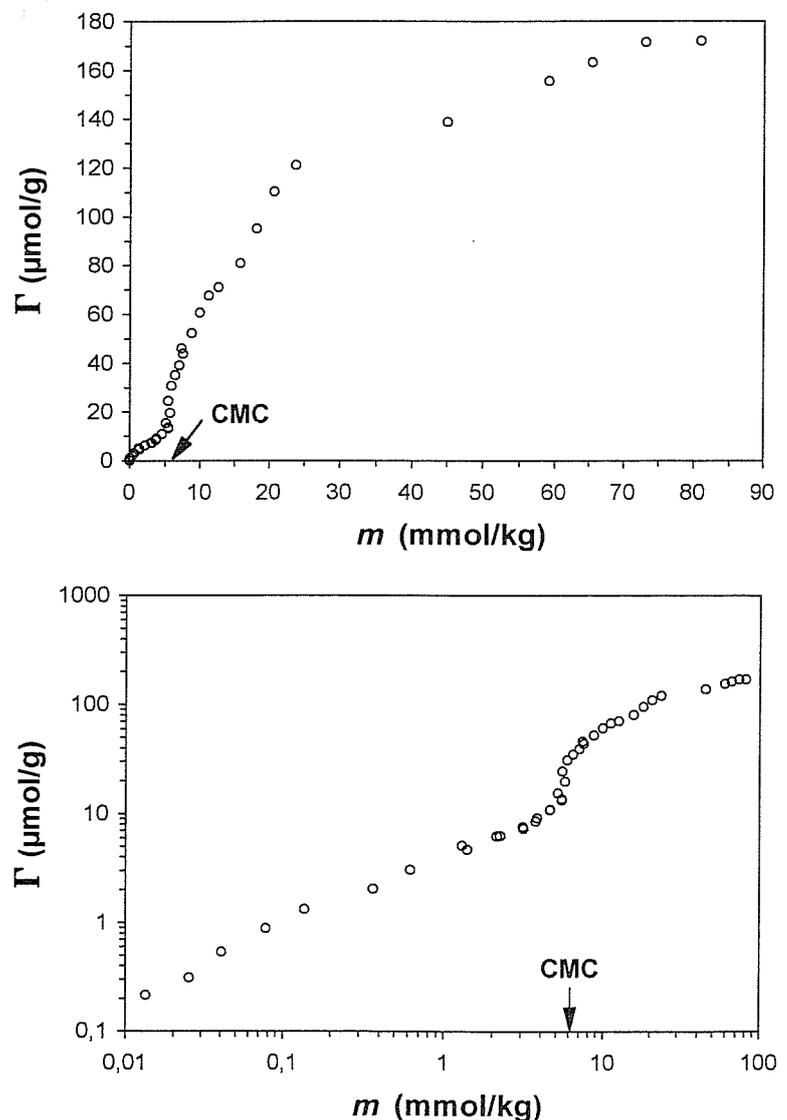


Abb. 49 Adsorption von MEGA-10 aus wäßriger Lösung an Silicagel bei 35 °C

Aufgrund des Fehlens elektrostatischer Wechselwirkungen ist das Ausmaß der Adsorption von MEGA-10 an Silicagel vergleichsweise gering. Die Isotherme (Abb. 49) ist durch eine ausgeprägte Zweistufenform gekennzeichnet. Dessenungeachtet weicht das Adsorptionsverhalten erheblich von den in Kap. 2.3.1.1 erörterten Prinzipien ab, denn der Anstiegswechsel koinzidiert exakt mit der CMC, und ein Plateau wird erst bei wesentlich höheren Konzentrationen erreicht. Im folgenden werden verschiedene Möglichkeiten der Interpretation dieses untypischen Verlaufs diskutiert.

Eine Adsorption von Mizellen an Metalloxiden und Kieselgelen wird in der Literatur kategorisch ausgeschlossen, da die maximale Beladung in der Regel durch die CMC bestimmt wird. An anderen Substraten wie Aktivkohle [296-298], Graphit [299] oder Baumwolle [300,301] wurden jedoch mitunter Isothermenstufen im CMC-Bereich beobachtet, was durch eine Beteiligung der Mizellen am Adsorptionsprozeß begründet wurde. Auch im vorliegenden Fall entsteht dieser Eindruck.

Zunächst soll untersucht werden, ob der Isothermenverlauf anhand des in Abb. 50 skizzierten Modells erklärt werden kann. Dabei wird angenommen, daß Mizellen über je ein Ankermolekül adsorbiert werden.

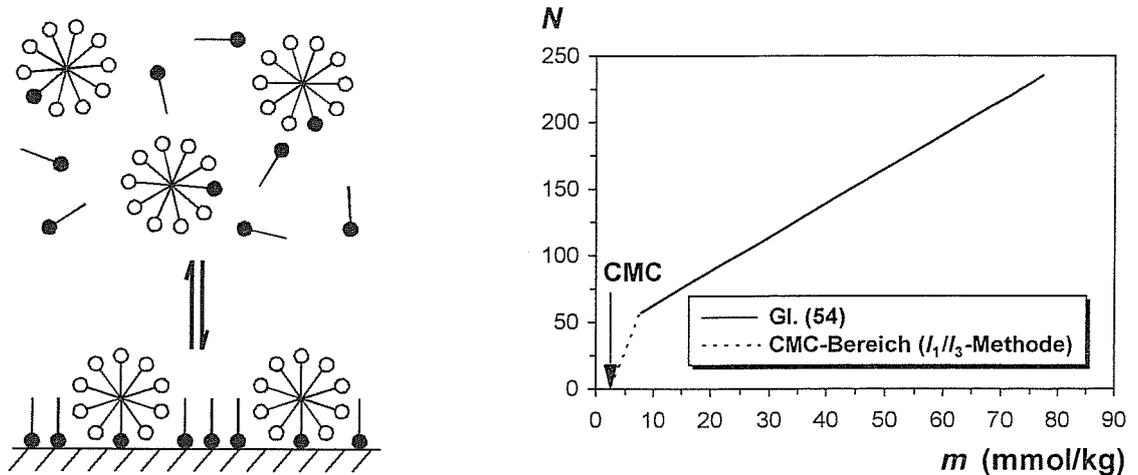


Abb. 50 Adsorption von Mizellen der Aggregationszahl N über je ein Ankermolekül (schwarz hervorgehoben), rechts: zugrunde gelegte Konzentrationsabhängigkeit von N

Das Langmuir-Verhalten im submizellaren Bereich soll oberhalb der CMC durch die Anker-moleküle fortgesetzt werden, d. h. die zweite Stufe kommt allein dadurch zustande, daß die adsorbierte Menge infolge der mizellaren Aggregation vervielfacht wird:

$$\Gamma = \Gamma_L \quad \text{für } m < \text{CMC} \quad (56a)$$

$$\Gamma = \Gamma_{L, \text{CMC}} + N(\Gamma_L - \Gamma_{L, \text{CMC}}) \quad \text{für } m \geq \text{CMC} \quad (56b)$$

Γ_L ist die Beladung gemäß der Langmuir-Gleichung:

$$\Gamma_L = \Gamma_{L, \text{max}} \frac{K_L m}{1 + K_L m} \quad (57)$$

Deren Parameter $\Gamma_{L, \max}$ und K_L sind an die experimentellen Adsorptionsdaten bei $m < \text{CMC}$ anzupassen und auf den Bereich $m \geq \text{CMC}$ zu übertragen. Die CMC wird in diesem Fall mit dem Beginn des Mizellbildungsbereichs identifiziert, der anhand des sondierten Polaritäts-sprunges (Abb. 42, S. 53) auf 2,5 bis 7,5 mmol/kg festgelegt wurde. Vereinfachend wird angenommen, daß die Aggregationszahl in diesem Intervall linear von 1 beginnend ansteigt. Oberhalb von 7,5 mmol/kg werden die Daten aus Abb. 39 (S. 51) zugrunde gelegt. Die folgende Abbildung zeigt das Ergebnis dieser Modellrechnung.

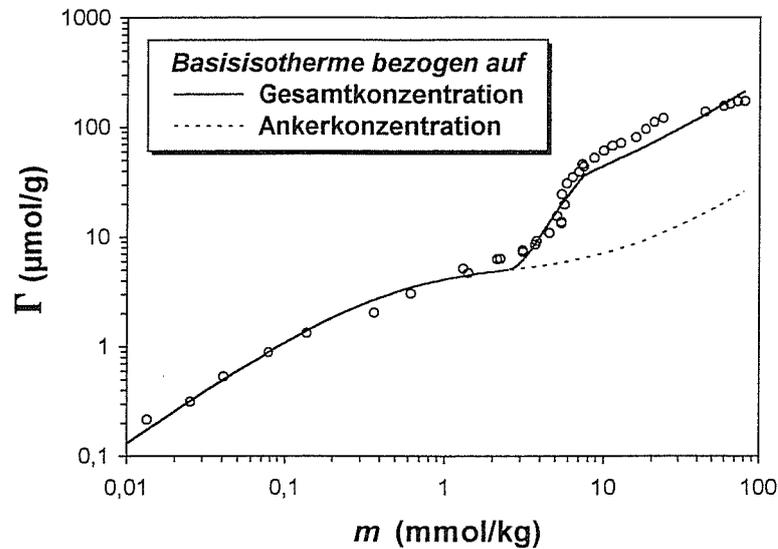


Abb. 51 Interpretation des Adsorptionsverhaltens im Sinne von Abb. 50 auf der Basis einer extrapolierten Langmuir-Isotherme

Extrapoliert man die Basisisotherme auf der Grundlage der Gesamtkonzentration des Tensides, resultiert das „Anhängen“ der Aggregationszahlen in einer Stufe, die dem tatsächlichen Isothermenverlauf durchaus nahekommt. Da dem Mizellwachstum keine Grenzen gesetzt wurden, kann dem experimentell beobachteten Sättigungsverhalten natürlich nicht entsprochen werden. Gemäß dem Modell sollte jedoch anstelle der Gesamtkonzentration nur die Konzentration der Ankermoleküle in die Langmuir-Gleichung eingehen. Auf dieser Basis trifft die Berechnung völlig ins Leere.

Wenn also überhaupt eine Adsorption von Mizellen stattfindet, so ist sie nicht mit dem Adsorptionsverhalten der Monomeren gekoppelt. Es wäre möglich, daß die Mizellen eine makromolekulare Spezies mit eigenen Adsorptionsparametern darstellen.

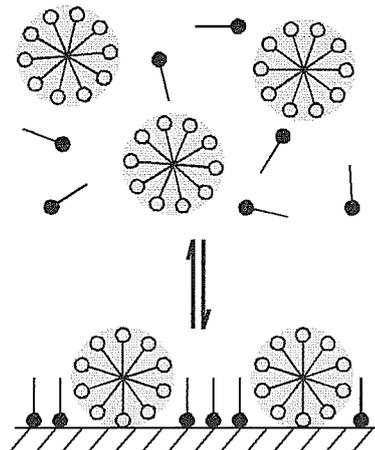


Abb. 52 Unabhängige Adsorption von Mizellen als Spezies neben Monomeren

Aus den experimentellen Daten kann nach den Gleichungen

$$m_{T_N} = \frac{m - \text{CMC}}{N} \quad (58a)$$

$$\Gamma_{T_N} = \frac{\Gamma - \Gamma_{\text{CMC}}}{N} \quad (58b)$$

unter Verwendung der Aggregationszahlen aus Abb. 50 die hypothetische Adsorptionsisotherme der Mizellen berechnet werden.

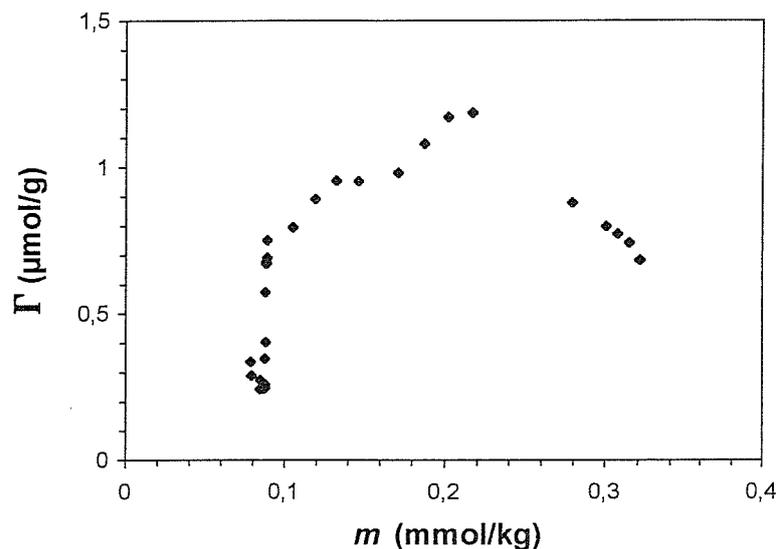


Abb. 53 Adsorptionsisotherme der Mizellen nach Gl. (58)

Das Resultat vermittelt nicht den Eindruck, daß die Modellvorstellung den Tatsachen entspricht. Angesichts des relativ geringen mittleren Porendurchmessers von 60 \AA stellt sich ohnehin die Frage, ob derartige Prozesse nicht bereits aus sterischen Gründen auszuschließen sind.

Wenn die Isothermenstufe nicht im Ergebnis der Bulk Mizellbildung entsteht, so kommt nur eine Oberflächenaggregation im Sinne des Hemimizellkonzeptes als Ursache in Frage, wobei der Grundsatz der CMC-Limitierung freilich fallengelassen werden muß. Zur Prüfung dieser These soll Gl. (22) (S. 21) herangezogen werden. Das Gu-Modell vermag eine Vielzahl möglicher Isothermenformen zu beschreiben und scheint in diesem Fall besonders geeignet, da die Primärwechselwirkung zwischen Tensid und Adsorbens offenbar sehr schwach ist. Dies folgt aus den niedrigen Beladungen im Bereich der ersten Stufe ($\Gamma_{\text{HMC}} = 2 \times 10^{-8} \text{ mol/m}^2$). Ob das Adsorptionsprofil wirklich durch einen Hemimizellbildungsprozeß dominiert wird, sollte also danach zu beurteilen sein, inwieweit es anhand der Gu-Gleichung nachvollzogen werden kann.

Die Tatsache, daß die maximale Beladung erst oberhalb der zehnfachen CMC erreicht wird, verleitet zu der Annahme, daß auch im mizellaren Bereich die gesamte Menge des gelösten Tensides für die Adsorption zur Verfügung steht.

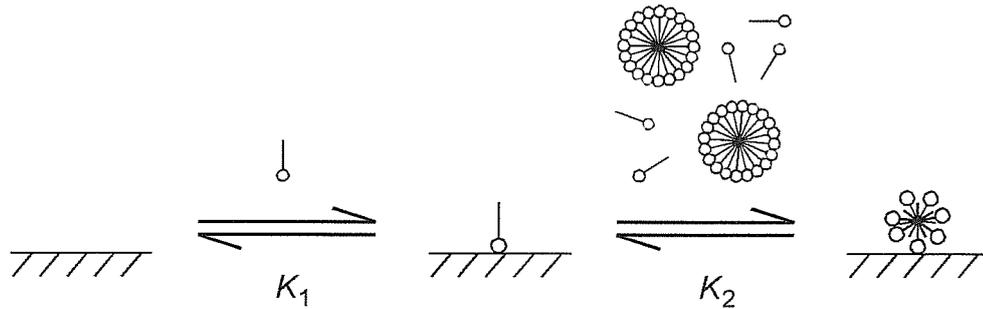


Abb. 54 Adsorptionsmechanismus im Gu-Modell bei uneingeschränkter Verfügbarkeit des Tensides auch oberhalb der CMC

Die Anpassung von Gl. (22) auf der Grundlage der Gesamtkonzentration des Tensides führt jedoch nicht zu befriedigenden Ergebnissen. Beim Experimentieren mit Startwerten stellt sich heraus, daß mit einem Parametersatz jeweils nur ein Teil der Isotherme korrekt beschrieben werden kann (Abb. 55). Γ_{\max} wurde den Adsorptionsdaten entnommen und nicht zur Anpassung freigegeben.

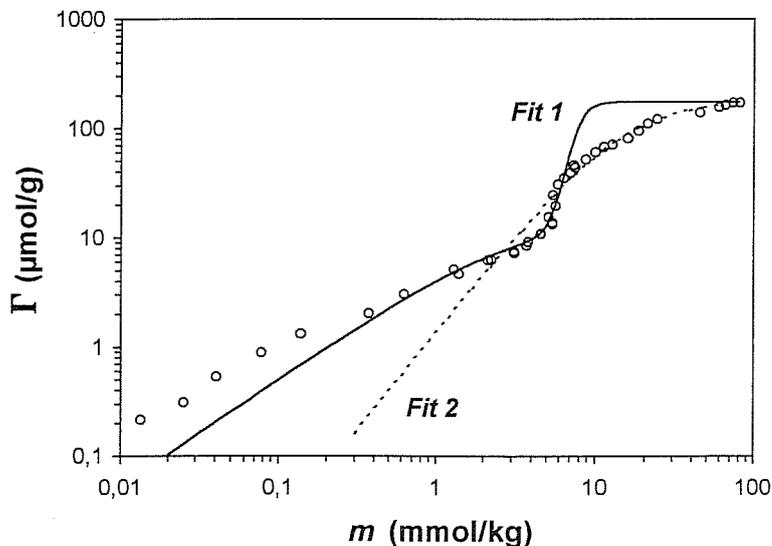


Abb. 55 Anpassung der Gu-Gleichung mit verschiedenen Startwertsätzen

	Fit 1	Fit 2
Γ_{\max} ($\mu\text{mol/g}$)	175	175
N	10,1	1,8
K_1 (kg/mmol)	0,30	$9,3 \times 10^{-6}$
K_2 ($\text{kg}^{N-1}/\text{mmol}^{N-1}$)	$1,3 \times 10^{-8}$	820

Tab. 2 Parametersätze zu Abb. 55

Offenbar erwächst das Anpassungsproblem aus dem langgezogenen Verlauf der zweiten Stufe. Dies deutet darauf hin, daß die Tensidkonzentration nicht in vollem Umfang „wirksam“ ist. Eine entsprechende Korrekturmöglichkeit besteht darin, daß man den mizellaren Anteil von der Adsorption ausschließt (Abb. 56), dafür aber eine geringfügige Zunahme der Monomerenkonzentration oberhalb der CMC zuläßt.

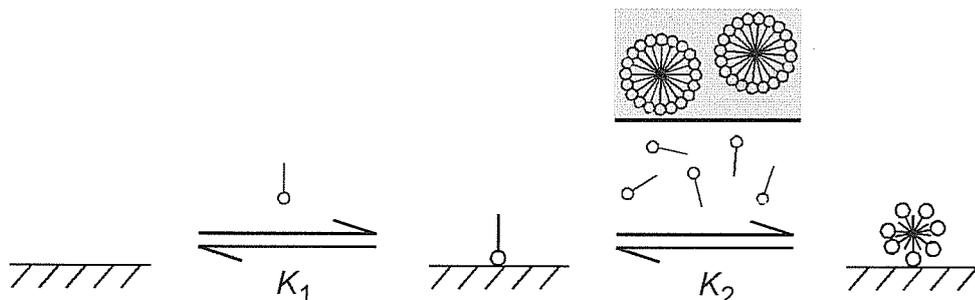


Abb. 56 Adsorptionsmechanismus im Gu-Modell unter Ausschluß der Mizellen

Vereinfachend sei angenommen, daß zwischen der Monomerenmolalität m_{mon} und der Gesamtmolalität m stets ein linearer Zusammenhang besteht. Dabei soll der Mizellbildungsbereich von 2,5 bis 7,5 mmol/kg gesondert betrachtet werden:

$$m_{\text{mon}} = m \quad \text{für } m < 2,5 \quad (59a)$$

$$m_{\text{mon}} = 2,5 + A \times (m - 2,5) \quad \text{für } 2,5 \leq m < 7,5 \quad (59b)$$

$$m_{\text{mon}} = 2,5 + A \times 5 + B \times (m - 7,5) \quad \text{für } m \geq 7,5 \quad (59c)$$

Die Anstiege A und B geben an, in welchem Verhältnis die Monomerenmolalität im Mizellbildungsbereich bzw. im mizellaren Gebiet hinter der Gesamtmolalität zurückbleibt. Die folgende Abbildung zeigt das Ergebnis der Anpassung von Gl. (22) auf dieser Basis.

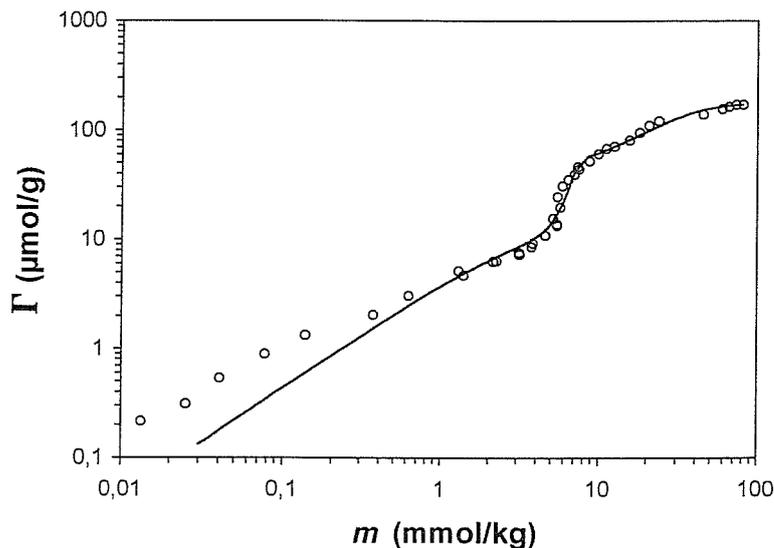


Abb. 57 Anpassung der Gu-Gleichung auf der Grundlage der Monomerenmolalitäten nach Gl. (59)

Γ_{max} (µmol/g)	175
N	7,7
K_1 (kg/mmol)	0,19
K_2 (kg ^{N-1} /mmol ^{N-1})	$8,1 \times 10^{-7}$
A	1,00
B	0,11

Tab. 3 Parametersatz zu Abb. 57

Die Modifizierung erzielt offensichtlich die erhoffte Wirkung. Der Isothermenverlauf kann nunmehr im gesamten Konzentrationsbereich gut nachgebildet werden. Das Korrekturangebot A wird ausgeschlagen. Die Einstellung von Faktor B besagt, daß sich die Monomerenmolalität im mizellaren Gebiet (7,5 bis 80,9 mmol/kg) etwa verdoppelt, was im Rahmen des Möglichen scheint. Damit ist gezeigt, daß die Isothermenform auch dann durch eine Oberflächenaggregation erklärbar ist, wenn die Hauptstufe vollständig in den mizellaren Bereich fällt. Die Beweisführung gründet sich auf den vielfach dokumentierten Erfolg der Gu-Gleichung. Das Adsorptionsverhalten von MEGA-10 an Silicagel stellt einen interessanten Grenzfall dar, denn der assoziationsfördernde Einfluß des Festkörpers ist derart gering, daß die Aggregationsprozesse in Bulk- und Sorptionsphase praktisch simultan ablaufen.

Mit Hilfe der Gleichungen (13), (19) und (20) (S. 20) kann die Gu-Isotherme leicht in die Beiträge von Monomeren und Hemimizellen zerlegt werden. Auch der Rückgang der freien Oberflächenplätze läßt sich verfolgen [191]:

$$\Gamma_{\text{mon}} = \frac{(\Gamma_{\text{max}} / N) K_1 c}{1 + K_1 c + K_1 K_2 c^N} \quad (60)$$

$$\Gamma_{\text{hm}} = \frac{(\Gamma_{\text{max}} / N) K_1 K_2 c^N}{1 + K_1 c + K_1 K_2 c^N} \quad (61)$$

$$\Gamma_0 = \frac{\Gamma_{\text{max}} / N}{1 + K_1 c + K_1 K_2 c^N} \quad (62)$$

Anstelle der Konzentration ist wiederum die Monomerenmolalität gemäß Gl. (59) einzusetzen. Die individuellen Isothermen (Abb. 58) verdeutlichen die Prinzipien des Modells: Die adsorbierten Moleküle stehen anfangs isoliert und werden in der Hauptstufe nach und nach mit Hemimizellkronen versehen. Die Adsorption von Anker molekülen setzt sich allerdings bis zum Erreichen der maximalen Beladung fort, wie aus dem Verlauf von Γ_0 hervorgeht.

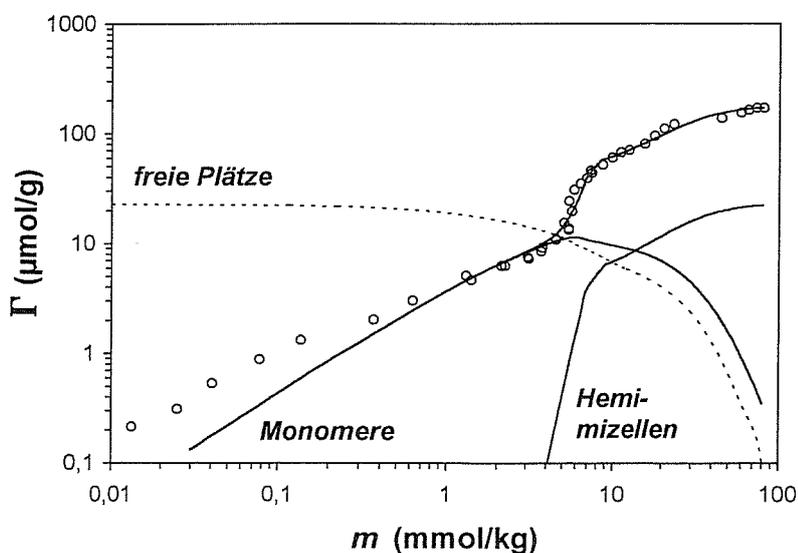


Abb. 58 Individuelle Isothermen, berechnet nach den Gleichungen (60) bis (62)

Die theoretische Sättigungsbeladung Γ_{sat} entspricht einer dichten Packung von Hemimizellen, deren größtmöglicher Durchmesser nach Abb. 11 (S. 21) durch die Moleküllänge L bei all-*trans*-Konformation gegeben ist:

$$\Gamma_{\text{sat}} = \frac{A_{\text{sp}} N \alpha}{\frac{\pi}{4} L^2 N_A} \quad (63)$$

Dabei steht A_{sp} für die spezifische Oberfläche des Adsorbens, α ist der Flächenfüllungsgrad bei einer dichten hexagonalen Anordnung von Kreisflächen einheitlicher Größe (90,7 %). Rechnet man mit einer Moleküllänge von 23,2 Å [302], ergibt sich ein $\Gamma_{\text{max}}/\Gamma_{\text{sat}}$ -Verhältnis von 0,12. Wenn Γ_{sat} durch eine Monoschichtbedeckung definiert wird, fällt der Auslastungsgrad ähnlich niedrig aus. Bei einem molekularen Platzbedarf von 54 Å² [279] beträgt das Verhältnis 0,10. Man muß also davon ausgehen, daß ein Teil der Oberfläche für die Tensidmoleküle nicht zugänglich ist.

4.4 Koadsorption von MEGA-10 und Phenol

Zur Untersuchung des Adsorbilisationsvermögens der Oberflächenaggregate wurden Konzentrationsreihen von Phenol in Wasser und in Tensidlösungen (4, 8, ..., 36 mmol/kg) erstellt. Die Adsorptionsexzesse beider Komponenten in Abhängigkeit von der Phenolkonzentration sind in Abb. 59 dargestellt. Die quantitative Aussagekraft dieser Auftragung ist gewiß begrenzt, da die Werte nicht nach der Gleichgewichtskonzentration, sondern nach der Initialkonzentration des Tensides gruppiert sind. Die nachfolgend abgebildete 3-D-Darstellung ist zwar logisch korrekt, eignet sich jedoch schlecht zu Demonstrationszwecken.

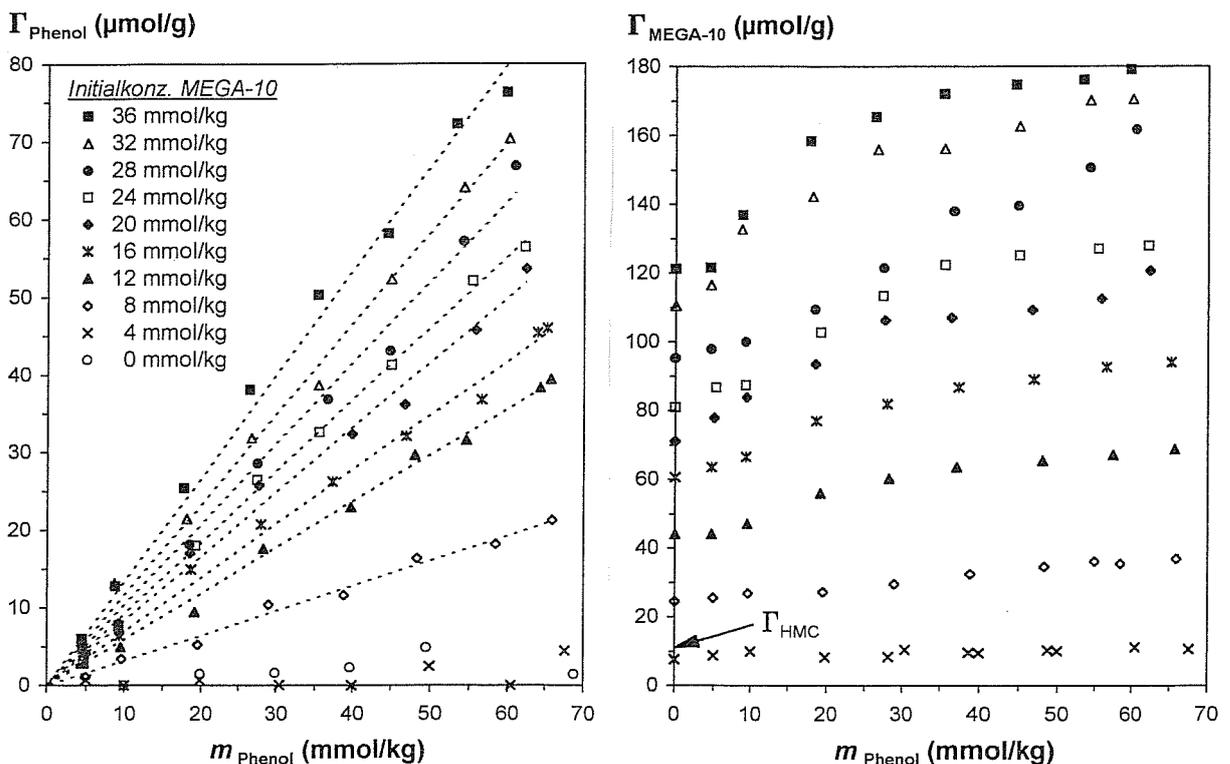


Abb. 59 Koadsorption von Phenol und MEGA-10 aus Tensidlösungen verschiedener Initialkonzentration in Abhängigkeit von der Gleichgewichtskonzentration des Additivs (35 °C)

Phenol wird aus wäßriger Lösung nicht an Silicagel adsorbiert. Die beobachteten Konzentrationsverschiebungen liegen im Fehlerbereich. Auch in Gegenwart von 4 mmol/kg MEGA-10 sind keine signifikanten Adsorptionsexzesse festzustellen. Bei weiterer Erhöhung der Tensidkonzentration wird allerdings eine Koadsorption des Additivs ermöglicht. Die Tensidadsorption liegt nunmehr im Bereich der zweiten Isothermenstufe. Damit ist der Beweis erbracht, daß der Anstiegswechsel tatsächlich den Beginn einer Oberflächenaggregation indiziert. Bei geringeren Beladungen liegen offensichtlich keine adsorbierbaren Adsorptstrukturen vor. Mit steigender hemimizellarer Bedeckung erhöht sich die Koadsorption von Phenol ungeachtet der zunehmenden Mizellkonzentration in der überstehenden Lösung.

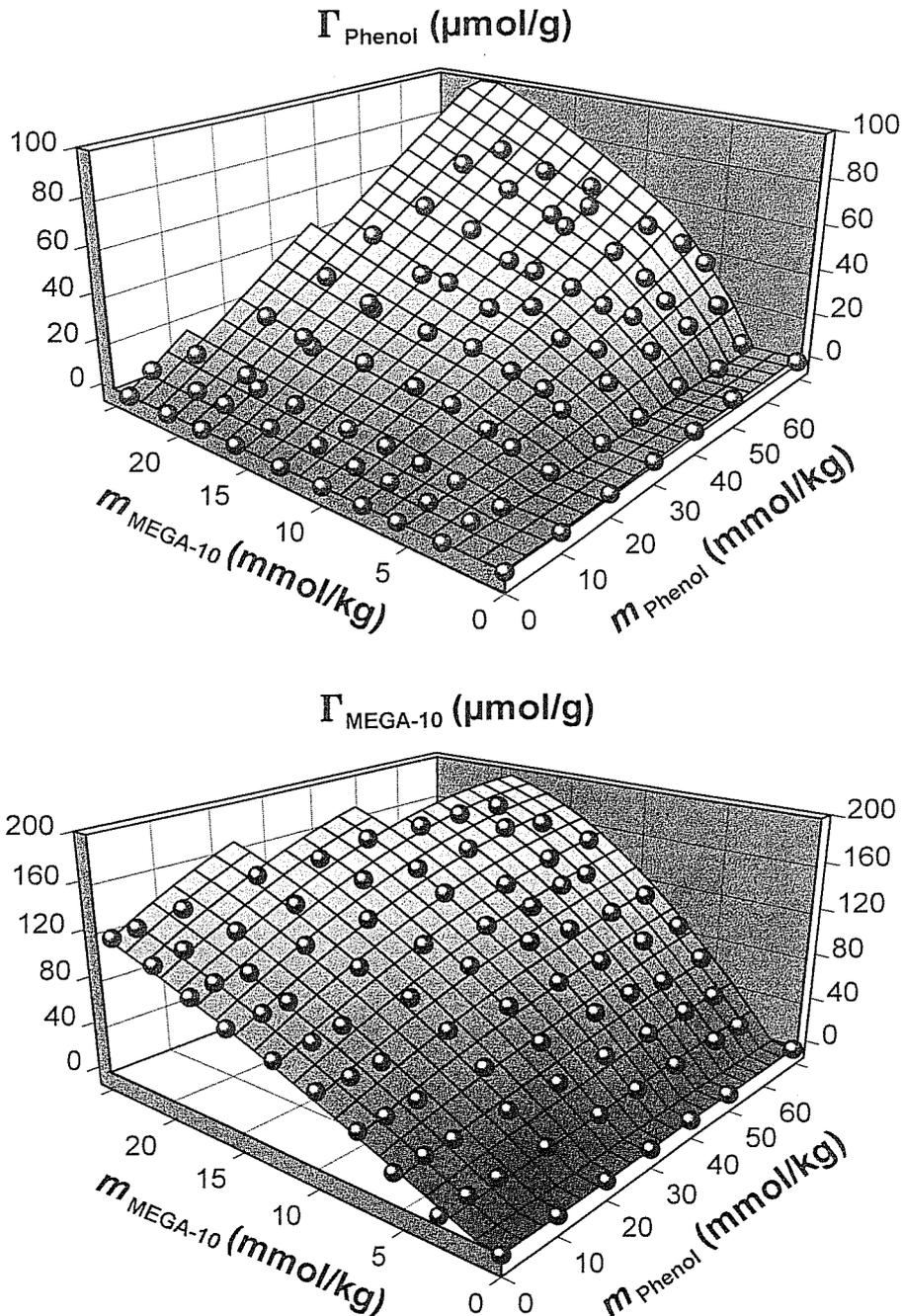


Abb. 60 Koadsorption von Phenol und MEGA-10 in Abhängigkeit von den Gleichgewichtskonzentrationen beider Komponenten

Die Adsolubilisierung des Additivs fördert zugleich die Adsorption von MEGA-10. Der Synergismus tritt mit zunehmender Tensidkonzentration stärker in Erscheinung. Bei höheren Phenolkonzentrationen läßt der Effekt nach. Offenbar werden die Aggregate ebenso wie die Bulk Mizellen unter dem Einfluß des Kotensides stabilisiert. Eine HMC-Erniedrigung ist wahrscheinlich, läßt sich aber anhand des vorliegenden Datenmaterials nicht nachweisen.

Im folgenden Diagramm wurden die Phenolbeladungen zu den entsprechenden Tensidbeladungen ins Verhältnis gesetzt und mit der Zusammensetzung der Bulk Mizellen verglichen. Dabei wurden die Ergebnisse der CMC-Methode zugrunde gelegt.

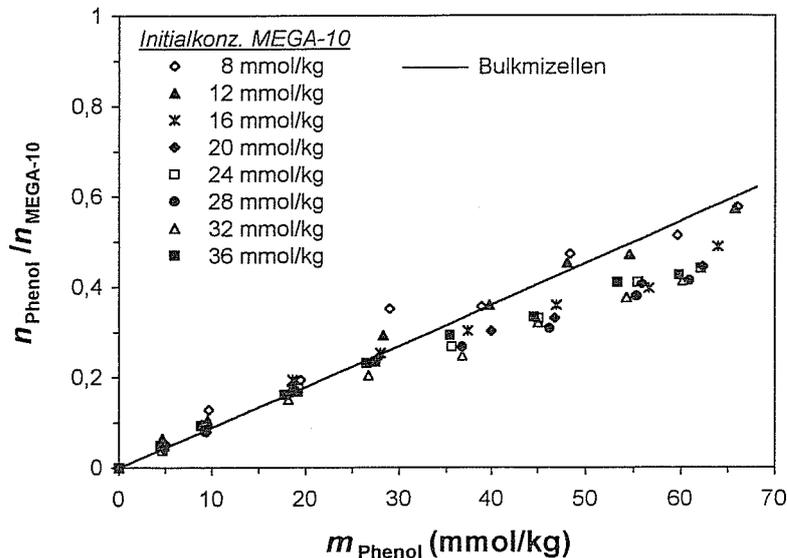


Abb. 61 Phenol-Tensid-Verhältnis im Adsorpt und in den Bulk Mizellen in Abhängigkeit von der Gleichgewichtskonzentration des Additivs

Die Normierung bewirkt, daß sich die Datenreihen nahezu überlagern. Demnach folgt die Adsolubilisierung der Tensidadsorption, ohne daß die mizellare Einlagerung merklich in Konkurrenz tritt. Trotz des Abschätzungscharakters der CMC-Methode kann festgehalten werden, daß die quantitative Zusammensetzung des Adsorptes stets mit derjenigen der Bulk Mizellen vergleichbar ist. Dies deutet darauf hin, daß beide Aggregationsformen ähnliche Wesensmerkmale aufweisen. Die wiederum nahegerückte Vorstellung von adsorbierten Mizellen hält einer genaueren Analyse nicht stand. In diesem Fall müßte der Phenolanteil bei den geringsten Tensidkonzentrationen niedriger ausfallen, da im Vorfeld der hypothetischen Mizelladsorption ein reines Tensidadsorpt aufgebaut wird. Das Beladungsverhältnis ist jedoch bei der Adsorption aus 8 und 12 mmol/kg MEGA-10 sogar etwas höher. Diese Tendenz wurde in der Literatur mehrfach beschrieben (Kap. 2.4). Nach dem Zweistellen-Adsolubilisierungsmodell von LEE et al. besteht eine mögliche Ursache für das rückläufige Fassungsvermögen darin, daß sich die Aggregate in diesem Konzentrationsbereich noch im Wachstum befinden. Eine Auftragung über der Gleichgewichtskonzentration des *freien* Additivs

$$m_A^{\text{aq}} = m_A - m_A^{\text{mic}} = m_A - \frac{x_A^{\text{mic}}(m_T - \text{CMC})}{x_T^{\text{mic}}} \quad (64)$$

gemäß dem Multiverteilungsmodell (Kap. 2.5) beseitigt die Abweichung nicht (Abb. 62). Aufgrund der relativ hohen Wasserlöslichkeit von Phenol spielt der Antagonismus von Solubilisierung und Adsolubilisierung in diesem System keine Rolle.

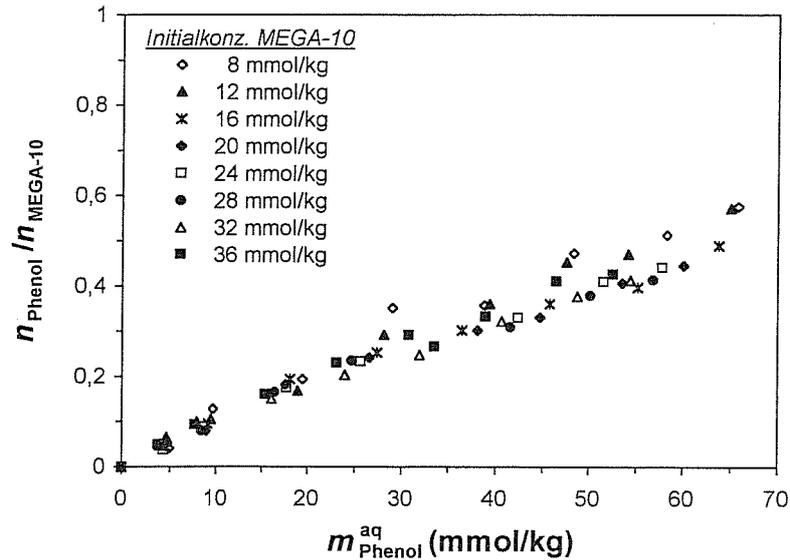


Abb. 62 Phenol-Tensid-Verhältnis im Adsorpt in Abhängigkeit vom Anteil der Additivkonzentration in der wässrigen Pseudophase

Die Kapazität der mizellaren und hemimizellaren Aggregate von MEGA-10 gegenüber Phenol ist durch die vorzeitige Phasenseparation begrenzt. Obwohl derart hohe Schadstoffkonzentrationen in der Praxis nicht auftreten, wäre eine umwelttechnologische Nutzung dieses Tensides aufgrund des geringen Adsorptions- und Solubilisierungspotentials kaum erfolgversprechend. Insbesondere für adsorptive Trennverfahren an vergleichbaren Substraten ist MEGA-10 denkbar ungeeignet, da zur Mizell- und Hemimizellbildung jeweils die gleiche Mindestkonzentration erforderlich ist. Inwieweit diese Befunde auf andere Kohlenhydrat-tenside oder gar technische Gemische übertragbar sind, kann nicht mit Sicherheit eingeschätzt werden und ist experimentell zu prüfen. Zumindest im Hinblick auf das Adsorptionsvermögen dürften sich die einzelnen Vertreter dieser Klasse allerdings nicht wesentlich unterscheiden.

5 ZUSAMMENFASSUNG

Vor dem Hintergrund der gegenwärtigen Erschließung tensidgestützter Trennprozesse für alternative Verfahren zur Abwasserbehandlung und Bodensanierung befaßt sich die Arbeit mit den zugrunde liegenden Prinzipien der mizellaren Einlagerung und hemimizellaren Koadsorption. Die experimentelle Untersuchung der makroskopischen und mikroskopischen Eigenschaften des Modellsystems Wasser/Phenol/MEGA-10/Silicagel zielte auf die Erfassung möglicher Wechselbeziehungen zwischen den Aggregationsvorgängen in Bulk- und Sorptionsphase. Der derzeitige Erkenntnisstand wird in mancher Hinsicht gefestigt, aber auch durch einige unerwartete Resultate erweitert.

Anhand von Verschiebungen im NMR-Spektrum des Tensides konnte nachgewiesen werden, daß sich die Phenolmoleküle kotensidartig in die Mizellstruktur einordnen. Ein löslichkeitsvermittelnder Effekt wird indessen nicht beobachtet, da die zu solubilisierende Phase durch monomeres MEGA-10 stabilisiert wird, erkennbar an einer drastischen Erniedrigung der Wasserlöslichkeit von Phenol in Verbindung mit dem Verteilungsverhalten des Tensides. Die Mischmizellbildung ist demgegenüber zwar energetisch dominant, vermag aber den Löslichkeitsverlust nicht rückgängig zu machen. Offenbar kann das Solubilisierungspotential mizellarer Aggregate anderen tensidinduzierten Erscheinungen unterlegen sein. Die Verbreiterung der Mischungslücke zwischen Wasser und Phenol bedingt eine Anhebung der Homogenisierungstemperatur. Bei höheren Konzentrationen an MEGA-10 wird das Zweiphasengebiet durch Anreicherung von Wasser in der phenolreichen Phase einseitig abgebaut, doch erst bei einem Tensidanteil von 33 w% sind Wasser und Phenol vollständig mischbar.

Der Aggregationsprozeß des reinen Tensides erstreckt sich über einen relativ weiten Konzentrationsbereich. Erst wenn dieser durchschritten ist, beginnen mizellsensitive Indikationsgrößen wie Viskosität und Lichtstreuintensität anzusprechen. Bei weiterer Konzentrationserhöhung nehmen die Mizellen an Größe zu, behalten dabei aber eine annähernd kugelförmige Gestalt. Eine Berechnung von Aggregationszahlen aus den hydrodynamisch wirksamen Radien und Volumenbrüchen der Mizellen auf der Grundlage der Einstein-Gleichung führt zu vernünftigen Ergebnissen.

Im Zuge der Phenoleinlagerung ordnen sich die Aggregate zu ausgedehnten Stäbchenmizellen um, was durch einen sterischen Effekt begründet wurde. Die Integration des Kotensides fördert den Assoziationsprozeß und bewirkt eine deutliche Einschränkung des Übergangsbereichs. Dagegen ist bei höheren Phenolgehalten im Gebiet vollständiger Mischbarkeit ein Rückgang der Mizellbildung infolge der wachsenden Lösungsmittelstärke zu verzeichnen.

Die quantitative Zusammensetzung der Mischmizellen wurde, dem Pseudophasenkonzept folgend, anhand der Erniedrigungen von CMC und Krafft-Punkt abgeschätzt. Bei Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Lösungsenthalpie erbrachten beide Verfahren übereinstimmende Resultate. Es wurde jedoch gezeigt, daß eine prinzipielle Konformität durchaus nicht im Sinne des Modells liegt.

Die Adsorptionsisotherme von MEGA-10 an Silicagel zeigt eine ausgeprägte Zweistufenform, weicht aber von aktuellen Schemata insofern ab, daß der Beginn der Hauptstufe mit der CMC koinzidiert und das Adsorptionsplateau erst bei wesentlich höheren Konzentrationen erreicht wird. Die naheliegende Vorstellung von adsorbierten Mizellen erwies sich nach einer genaueren Betrachtung als unhaltbar. Vielmehr ist die assoziationsfördernde Wirkung des Adsorbens im vorliegenden Fall derart schwach, daß die Aggregationsvorgänge in der Lösung und an der Festkörperoberfläche simultan ablaufen. Wird ein geringfügiger Anstieg der Monomerenkonzentration oberhalb der CMC zugelassen, läßt sich der Isothermenverlauf anhand des

Zweistufenmodells von ZHU und GU [189] nachvollziehen. Demnach kann das Adsorptionsverhalten von Tensiden auch dann durch einen Hemimizellbildungsprozeß begründet werden, wenn die Hauptstufe der Isotherme vollständig in den mizellaren Bereich fällt.

Phenol wird durch die Oberflächenaggregate adsolubilisiert. Gleichzeitig wird die Adsorption von MEGA-10 durch die hydrophobe Wechselwirkung mit dem Koadsorptiv begünstigt. Die Zusammensetzung des Adsorptes bei gegebener Phenolkonzentration ist von der Tensidbeladung weitgehend unabhängig und ähnelt stets derjenigen der koexistierenden Bulk Mizellen. Aufgrund der relativ hohen Wasserlöslichkeit von Phenol und dessen mäßiger Affinität zu den Tensidaggregaten ist eine Konkurrenz von Solubilisierung und Adsolubilisierung nicht zu erkennen.

Will man die wesentlichen Adsorptions- und Inkorporationseigenschaften von MEGA-10 auf technische Kohlenhydrattenside übertragen, ist festzustellen, daß eine Anwendung in umwelttechnologischen Trennverfahren wenig effizient wäre.

6 LITERATURVERZEICHNIS

- 1 R.O. Dunn, J.F. Scamehorn, S.D. Christian, *Sep. Sci. Technol.* **20** (1985) 257
- 2 S.N. Bhat, G.A. Smith, E.E. Tucker, S.D. Christian, J.F. Scamehorn, W. Smith, *Ind. Eng. Chem. Res.* **26** (1987) 1217
- 3 L.L. Gibbs, J.F. Scamehorn, S.D. Christian, *J. Membr. Sci.* **30** (1987) 67
- 4 T.M. Holsen, E.R. Taylor, Y.-C. Seo, P.R. Anderson, *Environ. Sci. Technol.* **25** (1991) 1585
- 5 J.-W. Park, P.R. Jaffé, *Environ. Sci. Technol.* **27** (1993) 2559
- 6 C. Lee, H. Tsai, *Sep. Sci. Technol.* **30** (1995) 285
- 7 S.P. Nayyar, D.A. Sabatini, J.H. Harwell, *Environ. Sci. Technol.* **28** (1994) 1874
- 8 J.W. Barton, T.P. Fitzgerald, C. Lee, E.A. O'Rear, J.H. Harwell, *Sep. Sci. Technol.* **23** (1988) 637
- 9 K.T. Valsaraj, *Sep. Sci. Technol.* **27** (1992) 1633
- 10 J.F. Scamehorn, J.H. Harwell, in: Surfactants in chemical/process engineering, D.T. Wasan, M.E. Ginn, D.O. Shah (Hrsg.), Dekker, New York, 1988, Bd. 1, Kap. 3
- 11 E. Klumpp, B.D. Struck, M.J. Schwuger, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **40** (1992) 428
- 12 S.D. Haigh, *Sci. Total Environ.* **185** (1996) 161
- 13 W.D. Clemens, F.-H. Haegel, M.J. Schwuger, *Langmuir* **10** (1994) 1366
- 14 Z. Ou, A. Yediler, Y. He, A. Kettrup, T. Sun, *Chemosphere* **30** (1995) 313
- 15 K.T. Valsaraj, A. Gupta, L.J. Thibodeaux, D.P. Harrison, *Water Res.* **22** (1988) 1173
- 16 M.J. Brown, D.R. Burris, *Ground Water* **34** (1996) 734
- 17 K.T. Valsaraj, *Sep. Sci. Technol.* **24** (1989) 1191
- 18 S.A. Boyd, M.M. Mortland, C.T. Chiou, *Soil Sci. Soc. Am. J.* **52** (1988) 652
- 19 J. Wagner, H. Chen, B.J. Brownawell, J.C. Westwall, *Environ. Sci. Technol.* **28** (1994) 231
- 20 D.C. Bouchard, R.M. Powell, D.A. Clark, *J. Environ. Health* **A23** (1988) 585
- 21 S.A. Boyd, J.-F. Lee, M.M. Mortland, *Nature (London)* **333** (1988) 345
- 22 J.-F. Lee, J.R. Crum, S.A. Boyd, *Environ. Sci. Technol.* **23** (1989) 1365
- 23 K.R. Srinivasan, H.S. Fogler, *Clays Clay Miner.* **38** (1990) 277
- 24 A.S. Abdul, T.L. Gibson, *Environ. Sci. Technol.* **25** (1991) 665
- 25 C.T. Jafvert, *Environ. Sci. Technol.* **25** (1991) 1039
- 26 J.D. Rouse, D.A. Sabatini, J.H. Harwell, *Environ. Sci. Technol.* **27** (1993) 2072
- 27 D.A. Sabatini, R.C. Knox, Transport and Remediation of Subsurface Contaminants, ACS Symposium Series 491, American Chemical Society, Washington, DC, 1992
- 28 J.W. McBain, *Trans. Faraday Soc.* **9** (1913) 99
- 29 H.S. Frank, M.W. Evans, *J. Chem. Phys.* **13** (1945) 507
- 30 K. Shinoda, T. Nakagawa, B. Tamamushi, T. Isemura, Colloidal Surfactants, Academic Press, New York, 1963
- 31 J.N. Israelachvili, D.J. Mitchell, B.W. Ninham, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **72** (1976) 1525
- 32 C. Tanford, *J. Phys. Chem.* **76** (1972) 3020
- 33 F. Krafft, H. Wigloff, *Ber. Deutsch. Chem. Gesell.* **28** (1895) 2566
- 34 N.L. Ferguson, *J. Am. Chem. Soc.* **77** (1955) 5288
- 35 R. Kjiellander, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **80** (1984) 1323
- 36 G. Stainsby, A.E. Alexander, *Trans. Faraday Soc.* **46** (1950) 587
- 37 R.C. Murray, G.S. Hartley, *Trans. Faraday Soc.* **31** (1935) 183
- 38 D.G. Hall, B.A. Pethica, in: Nonionic Surfactants, M.J. Schick (Hrsg.), Dekker, New York, 1967
- 39 T.L. Hill, Thermodynamics of Small Systems, Benjamin, New York, 1964
- 40 C. Tanford, *J. Phys. Chem.* **78** (1974) 2469
- 41 R. Nagarajan, E. Ruckenstein, *J. Colloid Interface Sci.* **71** (1979) 580
- 42 B. Jönsson, H. Wennerström, *J. Colloid Interface Sci.* **80** (1981) 482
- 43 T.F. Tadros, Some applications of surfactants in biological systems, in: Surfactants, T.F. Tadros (Hrsg.), Academic Press, London, 1984, S. 323
- 44 A. Berthod, I. Girard, C. Gonnet, *Anal. Chem.* **58** (1986) 1359
- 45 K. Kandori, R.J. McGreevy, R.S. Schechter, *J. Phys. Chem.* **93** (1989) 1506
- 46 O. Bayer, H. Hoffmann, H. Thurn, W. Ulbricht, *Adv. Colloid Interface Sci.* **26** (1986) 177
- 47 S.J. Candau, R. Zana, *J. Colloid Interface Sci.* **84** (1981) 206
- 48 H. Hoffmann, G. Platz, H. Rehage, W. Schorr, *Ber. Bunsenges. phys. Chem.* **85** (1981) 877
- 49 G. Oetter, H. Hoffmann, *J. Dispersion Sci. Technol.* **9** (1988-89) 459

- 50 H.-D. Dörfler, Grenzflächen- und Kolloidchemie, VCH, Weinheim, 1994
- 51 J.C. Eriksson, G. Gillberg, *Acta Chem. Scand.* **20** (1966) 2019
- 52 U. Bauermeister, Diss., Leipzig, 1990
- 53 P. Mukerjee, J.R. Cardinal, *J. Phys. Chem.* **82** (1978) 1620
- 54 C.M. Nguyen, J.F. Scamehorn, S.D. Christian, *Colloids Surf.* **30** (1988) 335
- 55 H. Uchiyama, E.E. Tucker, S.D. Christian, J.F. Scamehorn, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 1714
- 56 J.D. Rouse, D.A. Sabatini, N.E. Deeds, R.E. Brown, J.H. Harwell, *Environ. Sci. Technol.* **29** (1995) 2484
- 57 C. Treiner, *J. Colloid Interface Sci.* **93** (1983) 33
- 58 K.T. Valsaraj, L.J. Thibodeaux, *J. Water Res.* **23** (1989) 183
- 59 C. Treiner, M.H. Mannebach, *J. Colloid Interface Sci.* **118** (1987) 243
- 60 E. Pramauro, C. Minero, G. Saini, R. Graglia, E. Pelizzetti, *Anal. Chim. Acta* **212** (1988) 171
- 61 N. Nishikido, Y. Moroi, H. Uehara, R. Matuura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **47** (1974) 2634
- 62 K. Shinoda, N. Yamaguchi, A. Carlsson, *J. Phys. Chem.* **93** (1989) 7216
- 63 H. Nakayama, K. Shinoda, E. Hutchinson, *J. Phys. Chem.* **70** (1966) 3502
- 64 S. Kaneshina, H. Kamaya, I. Ueda, *J. Colloid Interface Sci.* **83** (1981) 589
- 65 A.M. Gaudin, D.W. Fuerstenau, *Trans. AIME* **202** (1955) 958
- 66 P. Somasundaran, J.T. Kunjappu, *Colloids Surf.* **37** (1989) 245
- 67 P. Somasundaran, T.W. Healy, D.W. Fuerstenau, *J. Phys. Chem.* **68** (1964) 3562
- 68 P. Somasundaran, D.W. Fuerstenau, *J. Phys. Chem.* **70** (1966) 90
- 69 J.H. Harwell, J.C. Hoskins, R.S. Schechter, W.H. Wade, *Langmuir* **1** (1985) 251
- 70 L. Lajtar, J. Narkiewicz-Michalek, W. Rudzinski, S. Partyka, *Langmuir* **10** (1994) 3754
- 71 E. Ullmann, K. Thoma, H. Rupprecht, *Arch. Pharmaz.* **301** (1968) 357
- 72 D.W. Fuerstenau, *Pure Appl. Chem.* **24** (1970) 135
- 73 A.M. Gaudin, D.W. Fuerstenau, *Trans. AIME* **202** (1955) 66
- 74 W. Rudzinski, R. Charmas, *Langmuir* **7** (1991) 354
- 75 P. Wängnerud, D. Berling, G. Olofsson, *J. Colloid Interface Sci.* **169** (1995) 365
- 76 D.W. Fuerstenau, H.M. Jang, *Langmuir* **7** (1991) 3138
- 77 D.W. Fuerstenau, *J. Phys. Chem.* **60** (1956) 981
- 78 T. Wakamatsu, D.W. Fuerstenau, *Adv. Chem. Ser.* **79** (1968) 161
- 79 M.R. Böhmer, L.K. Koopal, *Langmuir* **8** (1992) 2649
- 80 D. Bitting, J.H. Harwell, *Langmuir* **3** (1987) 500
- 81 S. Partyka, W. Rudzinski, B. Brun, J.H. Clint, *Langmuir* **5** (1989) 297
- 82 R. Denoyel, J. Rouquerol, *J. Colloid Interface Sci.* **143** (1991) 555
- 83 Y. Gao, J. Du, T. Gu, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **83** (1987) 2671
- 84 S. Partyka, M. Lindheimer, B. Faucompre, *Colloids Surf.* **76** (1993) 267
- 85 P. Wängnerud, B. Jönsson, *Langmuir* **10** (1994) 3542
- 86 B.J. Fontana, *J. Phys. Chem.* **67** (1963) 2360
- 87 A. Gellan, C.H. Rochester, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **81** (1985) 2235
- 88 A. Doren, D. Vargas, J. Goldfarb, *Inst. Mining Metall. Trans. C* **84** (1975) 34
- 89 D.N. Furlong, J.R. Aston, *Colloids Surf.* **4** (1982) 121
- 90 P. Levitz, *Langmuir* **7** (1991) 1595
- 91 J.S. Clunie, B.T. Ingram, in: Adsorption from Solution at the Solid/Liquid Interface, G.D. Parfitt, C.H. Rochester (Hrsg.), Academic Press, New York, 1983, Kap. 3
- 92 J.M. Cases, P. Levitz, J.E. Poirier, H. Van Damme, in: Advances in Mineral Processing, P. Somasundaran (Hrsg.), SME/AIME, 1986, S. 171
- 93 J. Rabio, J.A. Kitchener, *J. Colloid Interface Sci.* **57** (1976) 132
- 94 M.W. Rutland, H.K. Christenson, *Langmuir* **6** (1990) 1083
- 95 W. Neagle, C.H. Rochester, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **78** (1982) 3081
- 96 J.F. Scamehorn, R.S. Schechter, W.H. Wade, *J. Colloid Interface Sci.* **85** (1982) 463
- 97 H. Rupprecht, T. Gu, *Colloid Polym. Sci.* **269** (1991) 506
- 98 B. Ball, D.W. Fuerstenau, *Discuss. Faraday Soc.* **52** (1971) 361
- 99 L.K. Koopal, E.M. Lee, M.R. Böhmer, *J. Colloid Interface Sci.* **170** (1995) 85
- 100 J. Narkiewicz-Michalek, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **95** (1991) 85
- 101 L. Lajtar, J. Narkiewicz-Michalek, W. Rudzinski, S. Partyka, *Langmuir* **9** (1993) 3174
- 102 M.R. Böhmer, L.K. Koopal, *Langmuir* **8** (1992) 1594
- 103 T.P. Goloub, L.K. Koopal, *Langmuir* **13** (1997) 673

- 104 H. Rupprecht, B. Kerstiens, H. Tischinger, *Acta Pharm. Technol.* **27** (1981) 37
105 T. Sakamoto, H. Nakamura, H. Uedaira, A. Wada, *J. Phys. Chem.* **93** (1989) 357
106 J.T. Kunjappu, P. Somasundaran, *J. Phys. Chem.* **93** (1989) 7744
107 J.T. Kunjappu, P. Somasundaran, *Colloids Surf.* **38** (1989) 305
108 B.H. Bijsterbosch, *J. Colloid Interface Sci.* **47** (1974) 186
109 V. Monticone, C. Treiner, *J. Colloid Interface Sci.* **166** (1994) 394
110 P. Somasundaran, P. Chandar, K. Chari, *Colloids Surf.* **8** (1983) 121
111 B.G. Sharma, S. Basu, M.W. Sharma, *Langmuir* **12** (1996) 6506
112 G. Gonzalez, A.M. Travalloni-Louvisse, *Langmuir* **5** (1989) 26
113 W. Li, T. Gu, *Colloid Polym. Sci.* **263** (1985) 1041
114 C.E. Herder, P.M. Claesson, P.C. Herder, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **85** (1989) 1933
115 B. Zhu, X. Zhao, *J. Colloid Interface Sci.* **125** (1988) 727
116 M. Meguro, T. Adachi, R. Fukunishi, K. Esumi, *Langmuir* **4** (1988) 1160
117 K. Esumi, T. Yamada, *Langmuir* **9** (1993) 622
118 K. Esumi, M. Goino, Y. Koide, *J. Colloid Interface Sci.* **183** (1996) 539
119 K. Esumi, M. Matoba, Y. Yamanaka, *Langmuir* **12** (1996) 2130
120 R.M. Pashley, J.N. Israelachvili, *Colloids Surf.* **2** (1981) 169
121 J.H. Harwell, M.A. Yeskie, *J. Phys. Chem.* **93** (1989) 3372
122 P. Somasundaran, J.T. Kunjappu, C.V. Kumar, N.J. Turro, J.K. Barton, *Langmuir* **5** (1989) 215
123 M.R. Böhmer, L.K. Koopal, *Langmuir* **8** (1992) 2660
124 J. Slöblom, A.M. Blokhus, W.M. Sun, S.E. Friberg, *J. Colloid Interface Sci.* **140** (1990) 481
125 A.M. Blokhus, J. Sjöblom, *J. Colloid Interface Sci.* **141** (1991) 395
126 P. Levitz, H. Van Damme, D. Keravis, *J. Phys. Chem.* **88** (1984) 2228
127 T. Gu, B.-Y. Zhu, *Colloids Surf.* **44** (1990) 81
128 V. Monticone, C. Treiner, *Langmuir* **11** (1995) 1753
129 P. Favoriti, V. Monticone, C. Treiner, *J. Colloid Interface Sci.* **179** (1996) 173
130 V. Monticone, C. Treiner, *Colloids Surf. A* **104** (1995) 285
131 D. Schieder, B. Dobias, E. Klumpp, M.J. Schwuger, *Colloids Surf. A* **88** (1994) 103
132 J.M. Cases, B. Mutaftschiev, *Surf. Sci.* **9** (1968) 57
133 Z. Huang, J. Ma, T. Gu, *Acta Chim. Sin. (Engl. Ed.)* **2** (1989) 105
134 J.M. Cases, F. Villieras, *Langmuir* **8** (1992) 1251
135 M. Lindheimer, E. Keh, S. Zaini, S. Partyka, *J. Colloid Interface Sci.* **138** (1990) 83
136 B.-Y. Zhu, T. Gu, *Adv. Colloid Interface Sci.* **37** (1991) 1
137 P. Wängnerud, B. Jönsson, *Langmuir* **10** (1994) 3268
138 A. De Keizer, M.R. Böhmer, T. Mehrian, L.K. Koopal, *Colloids Surf.* **51** (1990) 339
139 H. Rupprecht, E. Ullmann, K. Thoma, *Fortschr. Kolloide Polymere* **55** (1971) 45
140 S.G. Dick, D.W. Fuerstenau, T.W. Healy, *J. Colloid Interface Sci.* **37** (1971) 595
141 F. Tiberg, B. Jönsson, J. Tang, B. Lindman, *Langmuir* **10** (1994) 2294
142 D.W. Fuerstenau, T. Wakamatsu, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **59** (1975) 157
143 R. Denoyel, Diss., Marseille 1987
144 A. Amin-Alani, Diss., Montpellier 1989
145 P. Levitz, H. Van Damme, *J. Phys. Chem.* **90** (1986) 1302
146 M.R. Böhmer, L.K. Koopal, R. Janssen, E.M. Lee, R.K. Thomas, A.R. Rennie, *Langmuir* **8** (1992) 2228
147 P. Levitz, Diss., Orléans 1985
148 B.-Y. Zhu, X. Zhao, T. Gu, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **84** (1988) 3951
149 S. Partyka, M. Lindheimer, S. Zaini, E. Keh, B. Brun, *Langmuir* **2** (1986) 101
150 M. Bouzerda, Diss., Montpellier 1991
151 P. Chandar, P. Somasundaran, N.J. Turro, *J. Colloid Interface Sci.* **117** (1987) 31
152 A. Sivakumar, P. Somasundaran, *Langmuir* **10** (1994) 131
153 K. Hayakawa, M. Miyauchi, K. Uno, I. Satake, *J. Surf. Sci. Technol.* **8** (1992) 217
154 P. Levitz, A. El Miri, D. Keravis, H. Van Damme, *J. Colloid Interface Sci.* **99** (1984) 484
155 P. Somasundaran, N.J. Turro, P. Chandar, *Colloids Surf.* **20** (1986) 145
156 K.C. Waterman, N.J. Turro, P. Chandar, P. Somasundaran, *J. Phys. Chem.* **90** (1986) 6828
157 P. Chandar, P. Somasundaran, K.C. Waterman, N.J. Turro, *J. Phys. Chem.* **91** (1987) 148
158 K. Esumi, T. Nagahama, K. Meguro, *Colloids Surf.* **57** (1991) 149
159 K.-H. S. Kung, K.F. Hayes, *Langmuir* **9** (1993) 263
160 E. Söderlind, *Langmuir* **10** (1994) 1122

- 161 P.-O. Quist, E. Söderlind, *J. Colloid Interface Sci.* **172** (1995) 510
162 E. Söderlind, P. Stilbs, *Langmuir* **9** (1993) 2024
163 P.M. Macdonald, Y. Yue, J.R. Rydall, *Langmuir* **8** (1992) 164
164 E. Söderlind, F. Blum, *J. Colloid Interface Sci.* **157** (1993) 172
165 E. Söderlind, P. Stilbs, *Langmuir* **9** (1993) 1678
166 G.P. Van der Beek, M.A. Cohen-Stuart, *J. Phys. (Paris)* **49** (1988) 1449
167 P.G. Cummins, E. Staples, J. Penfold, *J. Phys. Chem.* **94** (1990) 3740
168 M. Born, E. Wolf, in: *Principles of Optics*, 5. Aufl., Pergamon Press, Oxford, 1975, S. 51
169 E.M. Lee, R.K. Thomas, P.G. Cummins, E.J. Staples, J. Penfold, *Chem. Phys. Lett.* **162** (1989) 196
170 D.C. McDermott, J.R. Lu, E.M. Lee, R.K. Thomas, A.R. Rennie, *Langmuir* **8** (1992) 1204
171 A.R. Rennie, E.M. Lee, E.A. Simister, R.K. Thomas, *Langmuir* **6** (1990) 1031
172 P. Rennert, H. Schmiedel, C. Weißmantel (Hrsg.), *Kleine Enzyklopädie Physik*, 2. Aufl., Bibliographisches Institut, Leipzig, 1988, S. 510
173 F. Tiberg, M. Landgren, *Langmuir* **9** (1993) 927
174 F. Tiberg, B. Jönsson, B. Lindman, *Langmuir* **10** (1994) 3714
175 M.W. Rutland, T.J. Senden, *Langmuir* **9** (1993) 412
176 R.M. Pashley, P.M. McGuiggan, R.G. Horn, B.W. Ninham, *J. Colloid Interface Sci.* **126** (1988) 569
177 E. Kékicheff, H.K. Christenson, B.W. Ninham, *Colloids Surf.* **40** (1989) 31
178 S.B. Johnson, C.J. Drummond, P.J. Scales, S. Nishimura, *Langmuir* **11** (1995) 2367
179 W.A. Ducker, E.J. Wanless, *Langmuir* **12** (1996) 5915
180 S. Manne, H.E. Gaub, *Science* **270** (1995) 1480
181 W.A. Ducker, L.M. Grant, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 11507
182 M. Rutland, A. Waltermo, P. Claesson, *Langmuir* **8** (1992) 176
183 D.C. Grahame, *Chem. Rev.* **40** (1947) 441
184 S. Chander, D.W. Fuerstenau, D. Stigter, in: *Adsorption from Solution*, R.H. Ottewill, C.H. Rochester, A.L. Smith (Hrsg.), Academic Press, London, 1983, S. 197
185 G.W. Woodbury, L.A. Noll, *Colloids Surf.* **33** (1988) 301
186 *Scientific Papers of J.W. Gibbs*, Vol. 1, Thermodynamics, Dover, New York, 1961
187 P. Bräuer, Weiterbildungsmaterial zum Graduiertenkolleg „Physikalische Chemie der Grenzflächen“ Universität Leipzig
188 T. Gu, Y. Gao, L. He, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **84** (1988) 4471
189 B.-Y. Zhu, T. Gu, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **85** (1989) 3813
190 B.-Y. Zhu, T. Gu, X. Zhao, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **85** (1989) 3819
191 B.-Y. Zhu, T. Gu, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **87** (1991) 2745
192 T. Gu, H. Rupperecht, *Colloid Polym. Sci.* **268** (1990) 1148
193 J. Rayss, A. Patrykiewicz, J. Serpinet, *Thin Solid Films* **173** (1989) 13
194 B.B. Fisher, W.G. McMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **79** (1957) 2969
195 A.N. Frumkin, *Z. Phys. Chem.* **116** (1925) 466
196 R.H. Fowler, E.A. Guggenheim, *Statistical Thermodynamics*, Cambridge University Press, Cambridge, England, 1965
197 J.H. Clint, *Surfactant Aggregation*, Blackie & Son Ltd., Glasgow, London, 1992, S. 198
198 P. de Donato, J.M. Cases, M. Kongolo, L. Michot, A. Burneau, *Colloids Surf.* **44** (1990) 207
199 G. Goujon, J.M. Cases, B. Mutaftschiev, *J. Colloid Interface Sci.* **56** (1976) 587
200 T. Mehrrian, A. De Keizer, A. Korteweg, J. Lyklema, *Colloids Surf. A* **73** (1993) 133
201 D.J. Wilson, *Sep. Sci.* **12** (1977) 447
202 D.J. Wilson, R.M. Kennedy, *Sep. Sci. Technol.* **14** (1979) 319
203 J.E. Kiefer, D.J. Wilson, *Sep. Sci. Technol.* **15** (1980) 57
204 M.A. Yeskie, J.H. Harwell, *J. Phys. Chem.* **92** (1988) 2346
205 C. Tanford, *The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes*, Wiley, New York, 1980
206 P.D. Bisio, J.G. Cartledge, W.H. Keesom, C.J. Radke, *J. Colloid Interface Sci.* **78** (1980) 225
207 V.A. Bakaev, *Surf. Sci.* **198** (1988) 571
208 L.K. Koopal, G.T. Wilkinson, J. Ralston, *J. Colloid Interface Sci.* **126** (1988) 493
209 L.K. Koopal, J. Ralston, *J. Colloid Interface Sci.* **112** (1986) 362
210 L.K. Koopal, L. Keltjens, *Colloids Surf.* **17** (1986) 371
211 J. Narkiewicz-Michalek, W. Rudzinski, S. Partyka, *Langmuir* **9** (1993) 2630
212 M.R. Böhmer, L.K. Koopal, *Langmuir* **6** (1990) 1478

- 213 J.M.H.M. Scheutjens, G.J. Fleer, *J. Phys. Chem.* **83** (1979) 1619
214 D. Stigter, R.J. Williams, K.J. Mysels, *J. Phys. Chem.* **59** (1955) 330
215 C.C. Nunn, R.S. Schechter, W.H. Wade, *J. Phys. Chem.* **86** (1982) 3271
216 A.M. Koganovskii, N.A. Klimenko, A.A. Tryasorukova, *Kolloidn. Zh.* **38** (1976) 165
217 K. Esumi, Y. Sakamoto, T. Nagahama, K. Meguro, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **62** (1989) 2502
218 K. Esumi, Y. Yamanaka, *J. Colloid Interface Sci.* **172** (1995) 116
219 K. Esumi, A. Sugimura, T. Yamada, *Shikizai Kyokaishi* **66** (1993) 142
220 J. Wu, J.H. Harwell, E.A. O'Rear, *Langmuir* **3** (1987) 531
221 B. Kitiyanan, J.H. O'Haver, J.H. Harwell, S. Osuwan, *Langmuir* **12** (1996) 2162
222 S. Sakhalkar, D.E. Hirt, *Langmuir* **11** (1995) 3369
223 D.T. Glatzhofer, G. Cho, C.L. Lai, E.A. O'Rear, B.M. Fung, *Langmuir* **9** (1993) 2949
224 J. Wu, J.H. Harwell, E.A. O'Rear, *J. Phys. Chem.* **91** (1987) 623
225 J.H. O'Haver, J.H. Harwell, E.A. O'Rear, L.J. Snodgrass, W.H. Waddell, *Langmuir* **10** (1994) 2588
226 T. Nagahama, K. Esumi, K. Meguro, *Shikizai Kyokaishi* **64** (1991) 366
227 K. Esumi, N. Watanabe, K. Meguro, *Langmuir* **7** (1991) 1775
228 K. Meguro, T. Yabe, S. Ishioka, K. Kato, K. Esumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **59** (1986) 3019
229 W.J. Funke, *Coatings Technol.* **55** (1983) 31
230 W.H. Waddell, J.H. O'Haver, L.R. Evans, J.H. Harwell, *J. Appl. Polym. Sci.* **55** (1995) 1627
231 A.E. Ivanov, V.V. Saburov, V.P. Zubov, *Adv. Polym. Sci.* **104** (1994) 135
232 G.P. Funkhouser, M.P. Arévalo, D.T. Glatzhofer, E.A. O'Rear, *Langmuir* **11** (1995) 1443
233 J.W. Barton, T.P. Fitzgerald, C. Lee, E.A. O'Rear, J.H. Harwell, *Sep. Sci. Technol.* **23** (1988) 451
234 J.H. Fendler, E.J. Fendler, *Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems*, Academic Press, New York, 1975
235 C.C. Wu, D.W. Wong, L.L. Lobban, *Langmuir* **8** (1992) 2582
236 T. Kaneta, S. Tanaka, M. Taga, *J. Chromatogr.* **653** (1993) 313
237 Y.A. Shchipunov, E.V. Shumilina, *Prog. Colloid Polym. Sci.* **100** (1996) 39
238 A. Marino, A. Brajter-Troth, *Anal. Chem.* **65** (1993) 370
239 C. Lee, M.A. Yeskie, J.H. Harwell, E.A. O'Rear, *Langmuir* **6** (1990) 1758
240 M.A. Yeskie, Diss., Norman, Oklahoma, 1988
241 G.M. Forland, T. Rahman, H. Hoiland, K. Borve, *J. Colloid Interface Sci.* **182** (1996) 348
242 K. Esumi, M. Shibayama, K. Meguro, *Langmuir* **6** (1990) 826
243 E. Fu, P. Somasundaran, C. Maltesh, *Colloids Surf. A* **112** (1996) 55
244 C.C. Nunn, R.S. Schechter, W.H. Wade, *Prepr.-Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem.* **26** (1981) 199
245 V. Monticone, M.H. Mannebach, C. Treiner, *Langmuir* **10** (1994) 2395
246 K. Esumi, M. Goino, Y. Koide, *Colloids Surf. A* **118** (1996) 161
247 K. Esumi, K. Mizuno, Y. Yamanaka, *Langmuir* **11** (1995) 1571
248 E. Klumpp, H. Heitmann, M.J. Schwuger, *Colloids Surf. A* **78** (1993) 93
249 A.M. Koganovskii, N.A. Klimenko, A.A. Tryasorukova, *Kolloidn. Zh.* **36** (1974) 861
250 J.A. Smith, P.R. Jaffé, C.T. Chiou, *Environ. Sci. Technol.* **24** (1990) 1167
251 J.A. Smith, P.R. Jaffé, *Environ. Sci. Technol.* **25** (1991) 2054
252 A.M. Blokhuis, *Colloid Polym. Sci.* **268** (1990) 679
253 J. Sjöblom, A.M. Blokhuis, H. Hoiland, *J. Colloid Interface Sci.* **136** (1991) 584
254 C.C. Nunn, Diss., Austin, Texas, 1981
255 D.W. Armstrong, F. Nome, *Anal. Chem.* **53** (1981) 1662
256 A.J.P. Martin, R.L.M. Synge, *J. Biochem.* **35** (1941) 1358
257 M.F. Borgerding, F.H. Quina, W.L. Hinze, J. Bowermaster, H.M. McNair, *Anal. Chem.* **60** (1988) 2520
258 D.W. Armstrong, G.Y. Stine, *Anal. Chem.* **55** (1983) 2317
259 J.E.K. Hildreth, *Biochem. J.* **207** (1982) 363
260 L. Dawn, R. Weselake, K. Pomeroy, T. Furukawa-Stoffer, J. Bagu, *Biochem. J.* **304** (1994) 951
261 G. Müller, A. Korndörfer, K. Saar, B. Karbe-Thoenges, H. Fasold, S. Müllner, *Arch. Biochem. Biophys.* **309** (1994) 329
262 M. Kunitomo, K. Shibata, T. Miura, *J. Biochem. (Tokyo)* **105** (1989) 190
263 U. Messow, persönliche Mitteilung
264 A.F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.-100. Aufl., De Gruyter, Berlin, New York, 1985, S. 760
265 R.K. Iler, *The chemistry of silica*, Wiley, New York, 1979, S. 42
266 *Organikum (Autorenkollektiv)*, 18. Aufl., Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1990, S. 419

- 267 H. Beyer, W. Walter, Lehrbuch der Organischen Chemie, 22. Aufl., Hirzel, Stuttgart, 1991, S.499
- 268 K. Kalyanasundaram, J.K. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 2039
- 269 M. Frindi, B. Michels, R. Zana, *J. Phys. Chem.* **95** (1991) 4832
- 270 H. Beyer, W. Walter, Lehrbuch der Organischen Chemie, 22. Aufl., Hirzel, Stuttgart, 1991, S.43
- 271 W.-M. Kulicke (Hrsg.), Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen, Hüthig & Wepf, Basel, Heidelberg, New York, 1986, S. 71
- 272 K. Kreher, M. Krötzsch, A. Schneider, H. Schulze, Physikalisches Praktikum für Anfänger, M. Krötzsch (Hrsg.), 8. Aufl., Teubner, Leipzig, 1988, S. 88
- 273 A. Einstein, *Ann. Physics* **17** (1905) 549
- 274 H. Hoffmann, H. Rehage, G. Platz, W. Schorr, H. Thurn, W. Ulbricht, *Colloid Polym. Sci.* **260** (1982) 1042
- 275 S. Broersma, *J. Chem. Phys.* **32** (1960) 1626
- 276 A.E. Hill, W.M. Malisoff, *J. Am. Chem. Soc.* **48** (1926) 918
- 277 H. Lippold, M. Findeisen, K. Quitzsch, M. Helmstedt, *Colloids Surf. A* **135** (1998) 235
- 278 J.C. Ravey, M. Buzier, C. Picot, *J. Colloid Interface Sci.* **97** (1984) 9
- 279 C. Hall, G.J.T. Tiddy, B. Pfannemüller, *Liquid Crystals* **9** (1991) 527
- 280 F.A.H. Schreinemakers, *Z. Phys. Chem.* **33** (1900) 78
- 281 J.C. Eriksson, *Acta Chem. Scand.* **17** (1963)1478
- 282 J.J. Jacobs, R.A. Anderson, T.R. Watson, *J. Pharm. Pharmacol.* **23** (1971) 148
- 283 C.A. Bunton, C.P. Cowell, *J. Colloid Interface Sci.* **122** (1988) 154
- 284 B. Lovelock, F. Grieser, T.W. Healy, *J. Phys. Chem.* **89** (1985) 2103
- 285 J. Schurz, Viskositätsmessungen an Hochpolymeren, Berliner Union, Stuttgart, 1972
- 286 P. Ekwall, L. Mandell, P. Solyom, *J. Colloid Interface Sci.* **35** (1971) 519
- 287 B. Pfannemüller, I. Kühn, *Makromol. Chem.* **189** (1988) 2433
- 288 M. Okawauchi, M. Hagio, Y. Ikawa, G. Sugihara, Y. Murata, M. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **60** (1987) 2718
- 289 H. Hoffmann, W. Ulbricht, in: K. Kosswig, H. Stache (Hrsg.), Die Tenside, Hanser, München, Wien, 1993, S. 1
- 290 E.W. Anacker, *J. Phys. Chem.* **62** (1958) 41
- 291 P. Debye, *J. Phys. Chem.* **55** (1951) 1
- 292 N.J. Turro, A. Yekta, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 5951
- 293 A. Einstein, *Ann. Physik* **19** (1906) 289
- 294 S. Harada, H. Sahara, *Langmuir* **10** (1994) 4073
- 295 S. Miyagishi, H. Kurimoto, Y. Ishihara, T. Asakawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **67** (1994) 2398
- 296 R.D. Vold, A.K. Phansalkar, *Rec. trav. chim.* **74** (1955) 41
- 297 R.D. Vold, N.H. Sivaramakrishnan, *J. Phys. Chem.* **62** (1958) 984
- 298 N.A. Klimenko, A.E. Bartnitski, *Kolloidn. Zh.* **46** (1984) 122
- 299 M.L. Corrin, E.L. Lind, A. Roginsky, W.D. Harkins, *J. Colloid Sci.* **4** (1949) 485
- 300 A.L. Meader, B.A. Fries, *Ind. Eng. Chem.* **44** (1952) 1636
- 301 A. Fava, H. Eyring, *J. Phys. Chem.* **60** (1956) 890
- 302 G.A. Jeffrey, H. Maluszynska, *Carbohydr. Res.* **207** (1990) 211