



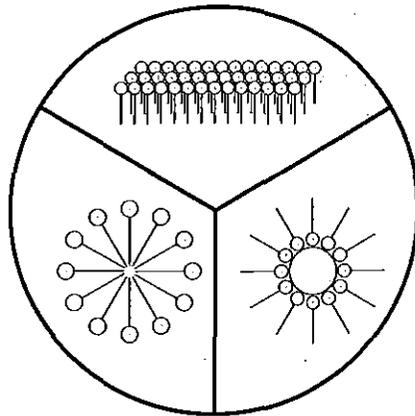
Horizonte 2000

6. Wolfgang-Ostwald-Kolloquium der Kolloid-Gesellschaft

3. Nachwuchstage der Kolloid- und Grenzflächenforschung

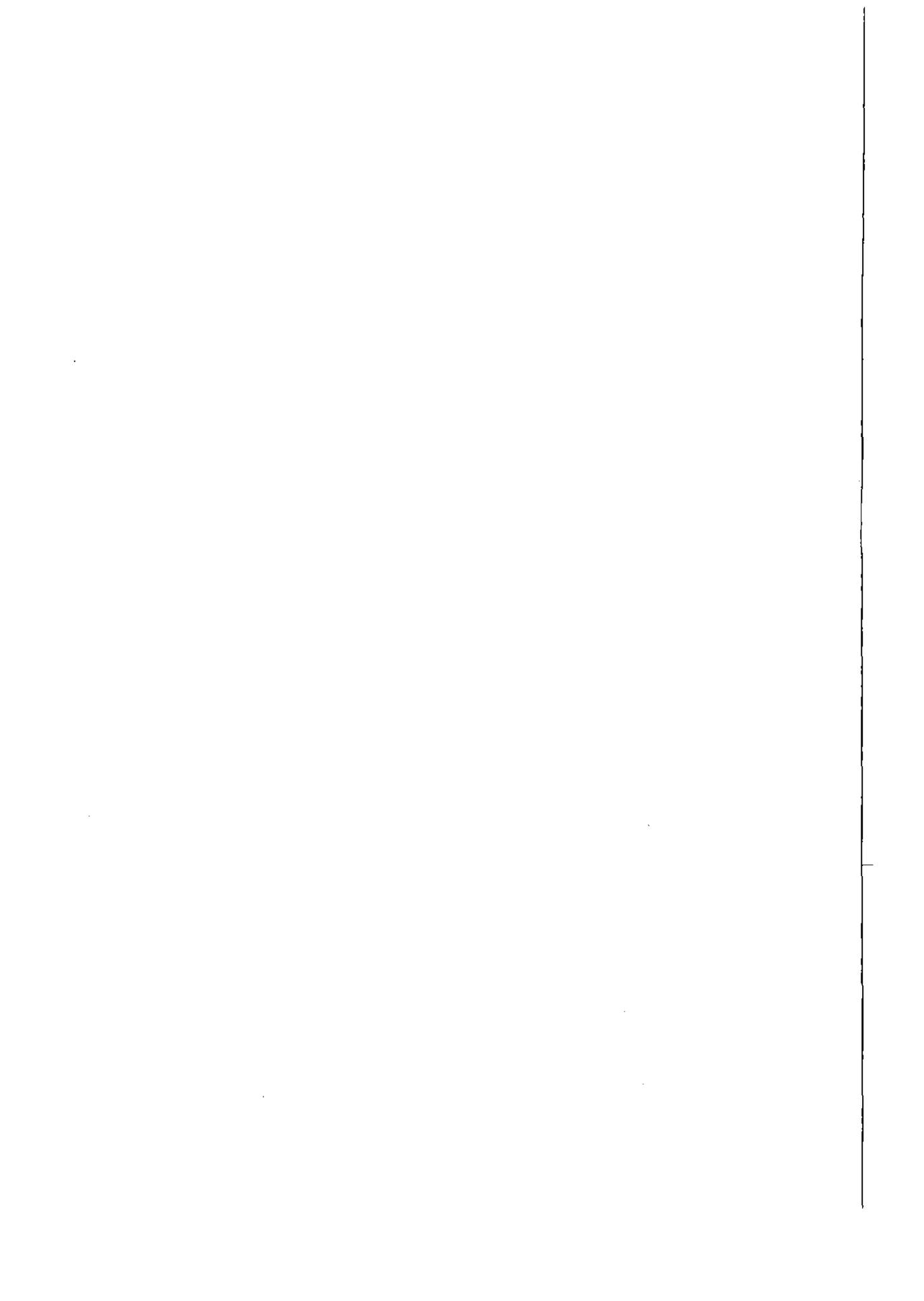
Zusammenstellung:

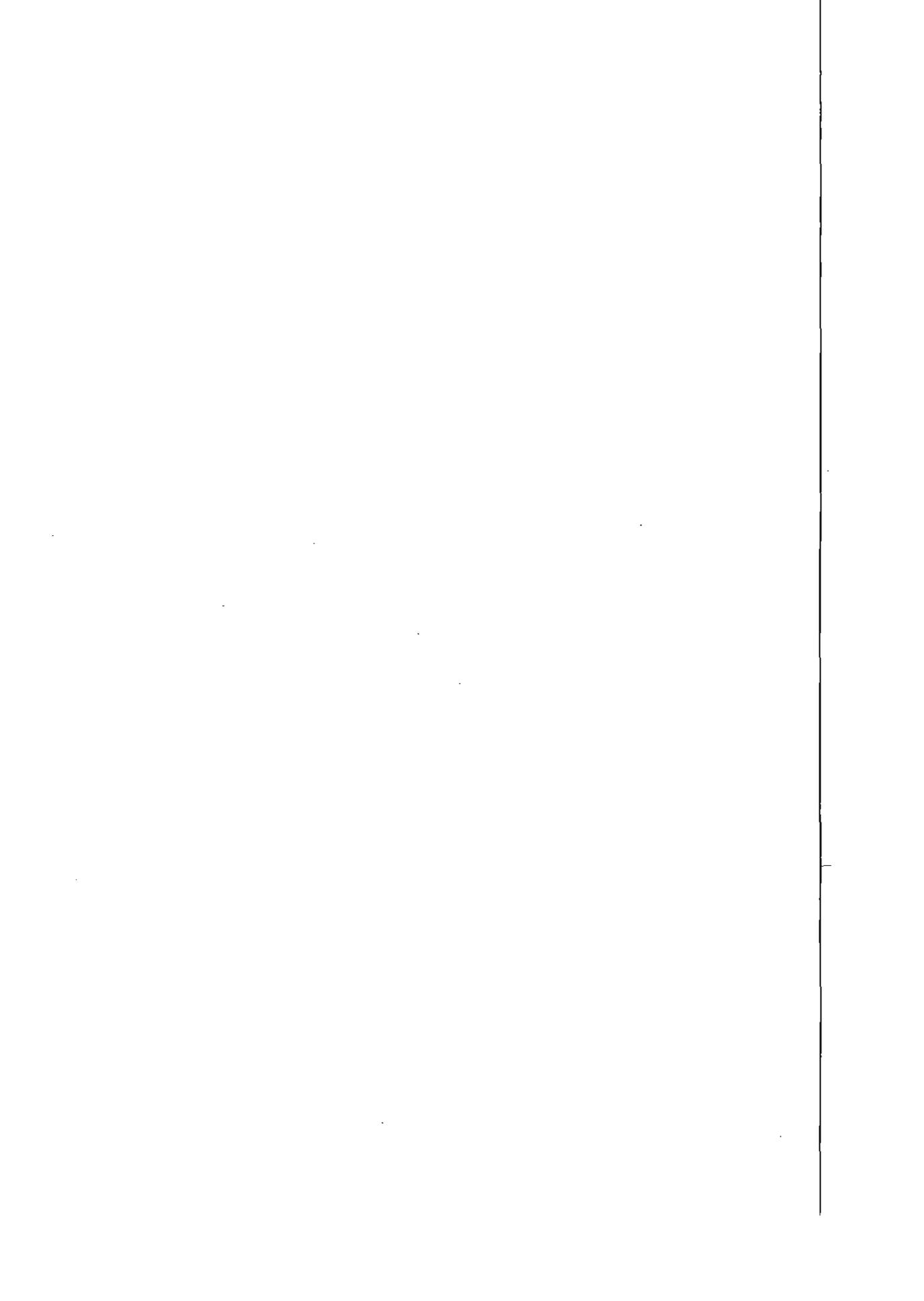
F.-H. Haegel, H. Lewandowski und B. Krahl-Urban



Kurzfassungen der Vorträge und Poster







Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Angewandte Physikalische Chemie

Horizonte 2000

6. Wolfgang-Ostwald-Kolloquium der Kolloid-Gesellschaft

3. Nachwuchstage der Kolloid- und Grenzflächenforschung

Zusammenstellung:

Franz-Hubert Haegel, Hans Lewandowski und Bernhard Krahl-Urban

Kurzfassungen der Vorträge und Posterpräsentationen

Schriften des Forschungszentrum Jülich
Reihe Umwelt

Band 9

ISSN 1433-5530

ISBN 3-89336-223-1

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme

Horizonte 2000 : Kurzfassungen der Vorträge und Poster / 6. Wolfgang-Ostwald-Kolloquium der Kolloid-Gesellschaft ; 3. Nachwuchstage der Kolloid- und Grenzflächenforschung. Zsgest. von Franz-Hubert Haegel, Hans Lew... - Jülich: Forschungszentrum, Zentralbibliothek, 1998

(Schriften des Forschungszentrums Jülich. Reihe Umwelt ; Band 9)
ISBN 3-89336-223-1

Herausgeber
und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
 ZENTRALBIBLIOTHEK
 D-52425 Jülich
 Telefon (0 24 61) 61- 53,68 · Telefax (0 24 61) 61- 61 03
 e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de
 Internet: <http://www.kfa-juelich.de/zb>

Umschlaggestaltung: Grafische Betriebe, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Betriebe, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 1998

Schriften des Forschungszentrum Jülich
Reihe Umwelt Band 9

ISSN 1433-5530
ISBN 3-89336-223-1

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

Zu den Tagungen

Wolfgang-Ostwald-Kolloquium

Aus Anlaß des 60. Geburtstags von Prof. Dr. Dr. h.c. Milan Johann Schwuger veranstaltet die Kolloid-Gesellschaft im Forschungszentrum Jülich das 6. Wolfgang-Ostwald-Kolloquium. Das Kolloquium beginnt mit einem Festakt und gibt anschließend in eingeladenen Vorträgen und Postern einen Überblick über den Stand der Grenzflächen- und Kolloidforschung und einen Ausblick auf die Entwicklungen der Zukunft am Ende unseres Jahrhunderts.

Nachwuchstage der Kolloid- und Grenzflächenforschung

Dem Kolloquium sind die 3. Nachwuchstage der Kolloid- und Grenzflächenforschung vorangestellt, um jungen Wissenschaftlern die Teilnahme am Wolfgang-Ostwald-Kolloquium zu erleichtern. Während der Nachwuchsveranstaltung können Forschungsergebnisse in Vorträgen und Postern einem größeren Publikum vorgestellt werden. Das beste Poster wird von einer Jury mit einem Preisgeld honoriert. Poster, die für die Nachwuchstage vom wissenschaftlichen Komitee angenommen worden sind, können auf Wunsch auch beim 6. Wolfgang-Ostwald-Kolloquium ausgestellt werden.

Wissenschaftliche Komitees

6. Wolfgang-Ostwald-Kolloquium

G. Lagaly Universität Kiel
W. von Rybinski Henkel KGaA, Düsseldorf

3. Nachwuchstage der Kolloid- und Grenzflächenforschung

H. Möhwald Max-Planck-Institut, Berlin
G. Findenegg Technische Universität, Berlin
W. von Rybinski Henkel KGaA, Düsseldorf

Lokales Komitee (für beide Veranstaltungen)

F.-H. Haegel (Wolfgang-Ostwald-Kolloquium)
H. Lewandowski (Nachwuchstage)
P. Ostapczuk
E. Notzon
B. Krahl-Urban (Koordinator)
A. Deußen, A. Lorke, G. Nork (Tagungssekretärinnen)

Allgemeine Informationen

Ort und Termin

Die Tagungen finden im Auditorium des Forschungszentrums Jülich statt.

Nachwuchstage

Beginn: Mittwoch, 3. Juni 1998, 9.00 Uhr

Ende: Donnerstag, 4. Juni 1998, 13.00 Uhr

Wolfgang-Ostwald-Kolloquium

Beginn: Donnerstag, 4. Juni 1998, 14.00 Uhr

Ende: Samstag, 6. Juni 1998, 13.00 Uhr

Vorträge

Für die Vorträge sind 25 Minuten (Nachwuchstage) und 30 Minuten (Ostwald-Kolloquium) vorgesehen. In der angegebenen Vortragszeit sind 5 Minuten für die Diskussion enthalten.

Im Hörsaal stehen Diaprojektoren für 5 cm x 5 cm Dias und Overheadprojektoren zur Verfügung. Die Vortragenden werden gebeten, kontrastreiche und sehr klare Dias und Folien zu verwenden.

Posterpräsentationen

Für Poster stehen Stellwände mit den Abmessungen 98 cm (Höhe) x 138 cm (Breite) zur Verfügung. Spezielles Befestigungsmaterial wird gestellt.

Alle Poster können während der gesamten Tagung gezeigt werden. Die Autoren werden gebeten, während der angesetzten Postersitzungen A, B bzw. C an ihrem Poster zu sein.

Vortragssprache und Tagungsband

Die Vorträge werden in Deutsch, im Einzelfall auch in Englisch gehalten.

Zur Veranstaltung wird ein Tagungsband mit Kurzfassungen der Vorträge und Poster herausgegeben. Die Sprache ist wie bei den Vorträgen vorwiegend Deutsch.

Rahmenprogramm

Der Vorstand des Forschungszentrums Jülich lädt alle Tagungsteilnehmer am Donnerstag, den 4. Juni 1998, zu einem Empfang im Foyer des Hörsaalgebäudes herzlich ein.

Vor-Ort Anmeldung zur Teilnahme

Für eine Vor-Ort Anmeldung gelten folgende Teilnehmergebühren; es gibt keine Tageskarten.

Nachwuchstage der Kolloid- und Grenzflächenforschung

Studenten und Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft	DM 150
---	--------

Nichtmitglieder der Kolloid-Gesellschaft	DM 170
--	--------

6. Wolfgang-Ostwald-Kolloquium

Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft	DM 200
-------------------------------------	--------

Nichtmitglieder	DM 250
-----------------	--------

Studenten	DM 170
-----------	--------

stud. Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft	DM 150
---	--------

Zubringerbus

Während der Tagungen verkehren Busse von Aachen zum Forschungszentrum Jülich und zurück:

8.10 Uhr Hotel Ibis am Marschierort
 8.10 Uhr Hotel Ibis Normaluhr
 8.20 Uhr Hotel Pannonia

Zusätzlich am Donnerstag, 4. Juni 1998

13.00 Uhr Hotel Ibis am Marschierort

Abreise bei Tagungsende

Im Tagungsbüro können Transportwünsche nach Aachen, zum Bahnhof Düren und zum Flughafen Düsseldorf angemeldet werden. Damit wir entsprechend planen können, tragen Sie sich bitte rechtzeitig in die ausliegenden Listen ein.

Aachen

Bus Bei Tagungsende am Donnerstag bzw. Samstag um 14.00 Uhr; kostenlos.

Bahnhof Düren

Bus Bei Tagungsende am Donnerstag bzw. Samstag um 14.00 Uhr; kostenlos.

Diese Abfahrtszeit ist so gewählt, daß Sie in Köln Anschlußzüge nach 15.15 Uhr erreichen.

Taxi Jederzeit; etwa DM 30 – 40.

Flughafen Düsseldorf

Dienst- Bei Tagungsende am Donnerstag bzw. Samstag um 14.00 Uhr. Kostenbeteiligung DM 30.

wagen Diese Abfahrtszeit ist so gewählt, daß Sie in Düsseldorf Abflüge nach 16.00 Uhr erreichen.

Taxi Jederzeit; etwa DM 100 – 120.

Bitte kommen Sie zur vereinbarten Abfahrtszeit unaufgefordert zum Tagungsbüro.

Wetter

Für die Tagungen haben wir besonders gutes Wetter bestellt. Dennoch sollten Sie sich auf unser Normalwetter einstellen und einen Regenmantel mitbringen.

Nachwuchstage

Mittwoch, 3. Juni 1998

- 9.00 Registrierung
- 9.30 **Begrüßung und Eröffnung**
- 9.45 M. Bergmeier, H. Hoffmann, F. Witte und S. Zourab*;
Universität Bayreuth; * Al-Azhar University, Gaza, Palestine
- N1 Entmischung von Vesikelphasen aus Kohlenwasserstoffensiden und Perfluorotensiden**
- 10.10 D. Häntzschel, S. Enders und K. Quitzsch; Universität Leipzig
- N2 Untersuchungen des Phasen- und Grenzflächenverhaltens von Kohlenhydrattensid-Lösungen**
- 10.35 G. Möller, M. Stelzle und H. Motschmann;
Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung, Berlin
- N3 Untersuchung der Adsorption von Natrium-[4-(4'-Trifluormethylphenylazo)-phenyl-1-oxethylsulfonat] an der Wasser/1,2-Dichlorethan Grenzfläche**
- 11.00 Kaffeepause
- 11.30 H. Kuhn und H. Rehage; Universität-GH Essen
- N4 Strukturuntersuchung von Ethylenglykolether-Filmen an der Grenzschicht Wasser/Luft mit moleküldynamischen Computersimulationen**
- 11.55 A. Semmler and H.-H. Kohler; University of Regensburg, Germany
- N5 A statistical thermodynamic adsorption model for ionic surfactants at the air / water interface**
- 12.20 S.H. Behrens und M. Borkovec*; ETH Zürich, Schlieren, Schweiz;
*Clarkson University, Potsdam, U.S.A.
- N6 Aggregationstheorie und Experimente: Neue Einblicke in ein altes Problem**
- 12.45 Mittagspause
- 14.15 E. Bartsch, S. Kirsch*, C. Pies, K. Landfester**, W. Mächtle*, H.-W. Spiess** und H. Sillescu;
Universität Mainz; * Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz;
** BASF AG, Ludwigshafen
- N7 Entwicklung und Charakterisierung von Kern-Schale-Kolloiden zur Untersuchung der Eigenschaften hochkonzentrierter Dispersionen**
- 14.40 L.B. Aberle, M. Kleemeier, P. Hülstede, S. Wiegand, W. Schröer und W. Staude;
Universität Bremen
- N8 Effektive Unterdrückung von Mehrfachstreuung in der Dynamischen und Statischen Lichtstreuung in einem 3D-Kreuzkorrelations-Experiment**
- 15.05 J. Brunner-Popela, O. Glatter, R. Strey*, E. W. Kaler**; Universität Graz, Österreich;
* Universität Köln; ** University of Delaware, Newark, U.S.A.
- N9 Dichte kolloidale Systeme: Größen- und Strukturbestimmung mit SAXS und SANS**
- Posterpräsentation mit Kaffeepause
- 15.30 **Besuch der Poster A**
- 16.15 **Besuch der Poster B**

- 17.00 D. Kovačević, University of Zagreb, Croatia
N10 The use of electrokinetic data in the interpretation of interfacial equilibria
- 17.25 C. Schladitz und H. Hermel;
 Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung, Berlin
N11 Proteinstrukturen an fluiden Grenzflächen – *In situ* Untersuchungen
- 17.50 P. Lenz und R. Lipowski; Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung, Teltow
N12 Morphologische Übergänge benetzender Schichten auf strukturierten Substraten
- 18.15 U.A. Schubert, J. Spengler, R.K. Gasselli, B. Tesche* und H. Knözinger; Universität München;
 * Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr
N13 Mechanisch und thermisch aktivierte Spreitung von Sb_2O_3 und V_2O_5 auf TiO_2
- 18.40 Bustransfer nach Aachen

Nachwuchstage

Donnerstag, 4. Juni 1998

- 9.20 K. Vermöhlen, H. Lewandowski, H.-D. Narres und M.J. Schwuger; Forschungszentrum Jülich
N14 Untersuchungen zur physikochemischen Wechselwirkung organischer Polysäuren mit Aluminiumoxid
- 9.45 W. Knoche, M. Herzig und J. Kleimann; Universität Bielefeld
N15 Bindung von Metallionen und Protonen an Polyelektrolyte
- 10.10 T. Behrends, S. Hoffmann und R. Herrmann; Universität Bayreuth
N16 Welche Bedeutung haben die Eigenschaften der mineralischen Festphase beim Prozeß der Adsorbibilisierung?
- 10.35 Kaffeepause
- 11.05 P.H. Thiesen und G. Lagaly; Christian-Albrechts-Universität, Kiel
N17 Maßgeschneiderte Poren in silicatischer Umgebung
- 11.30 B. Orlich und R. Schomäcker; TU Berlin
N18 Die kontinuierliche Ultrafiltration als Trennoperation für enzymkatalysierte Reaktionen in Mikroemulsionen
- 11.55 F. Dierkes, F.-H. Haegel und M.J. Schwuger; Forschungszentrum Jülich
N19 Bikontinuierliche Mikroemulsionen - ein neues Medium zur *in situ* Extraktion hydrophober Schadstoffe aus Böden
- 12.20 **Schlußwort**
- 12.30 Mittagspause
- 14.00 Transfer nach Aachen, zum Bahnhof Düren und zum Flughafen Düsseldorf.
 (Anmeldung erforderlich.)

Wolfgang-Ostwald-Kolloquium

Donnerstag, 4. Juni 1998

- 13.00 **Registrierung** für das Wolfgang-Ostwald-Kolloquium
- Festkolloquium zum 60. Geburtstag von Milan Johann Schwuger**
Moderation: Dr. Günter Subklew
- 14.00 **Eröffnung**
- 14.05 Professor Dr. Wilhelm Fresenius sen., Tausenstein
Das Institut für Angewandte Physikalische Chemie im Wandel der Zeit
- 14.20 Professor Dr. Egon Matijević, Clarkson University, Potsdam, NY, USA
Ad Personam
- 14.45 **Grußworte**
Professor Dr. Fritz Führ, stellv. Geschäftsführender Direktor
Professor Dr. Joachim Walter Schultze, Universität Düsseldorf und Vorsitzender der AGEF e.V.
Ministerialdirigent Dr. Andreas von Gadow, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit
Dr. Hans Andree, Vorsitzender des Hauptausschusses Detergenzien der GDCh
Professor Dr. Johannes Lyklema, stellv. Obmann des GVC-Ausschusses Grenzflächen
Dr. Heinz Behret, Geschäftsführer der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie e.V.
Professor Dr. Gerhard Lagaly, Geschäftsführer der Kolloid-Gesellschaft e.V.
Dr. Peter Ostapczuk, Mitarbeiter des Instituts für Angewandte Physikalische Chemie
- 15.30 Dr. Wolfgang von Rybinski, Henkel KGaA, Düsseldorf
M.J. Schwuger –35 Jahre Forschung für die Kolloidchemie
- 16.00 Kaffeepause
- Festvorträge**
Moderation: Dr. Hendrik Emons
- 16.45 Professor Dr. Gerhard Lagaly, Christian-Albrechts-Universität Kiel
H1 Stoffe der Vergangenheit und der Zukunft: Tone und Tonminerale
- 17.15 Professor Dr. Johannes Lyklema, Landwirtschaftliche Universität Wageningen, Niederlande
H2 Adsorption von Poly(vinylpyrrolidon) auf Kaolinit
- 17.45 Professor Dr. William H. Wade, University of Texas, Austin, TX, USA
H3 An overview of surfactant enhanced aquifer remediation
- 18.15 Professor Dr. Milton J. Rosen, City University of New York, NY, USA
H4 Molecular interactions and the quantitative prediction of synergism in mixtures of surfactants
- 18.45 **Schlußwort**
Professor Dr. Joachim Treusch, Vorstandsvorsitzender des Forschungszentrums Jülich
- 19.00 **Empfang** im Foyer des Auditoriums
- 20.30 Busse nach Aachen

Wolfgang-Ostwald-Kolloquium
Freitag, 5. Juni 1998

- 9.15 H. Möhwald, U. Dahmen, K. de Meijere, G. Brezesinski; Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung, Berlin
H5 Lipidmonoschichten zum Verständnis und zur Kontrolle der Eigenschaften flüssiger Grenzflächen
- 9.45 G.H. Findenegg, R. Börner, A.R. Dabiri et al.; Technische Universität Berlin
H6 Selbstorganisation von Tensiden an Grenzflächen
- 10.15 I. Dékány; Universität Szeged, Ungarn
H7 Flüssigkeitssorption und Benetzung an hydrophoben Schichtsilikaten
- 10.45 Kaffeepause
- 11.15 S.E. Friberg; Clarkson University, Potsdam, U.S.A.
H8 Assoziationsstrukturen und Phenethylalkoholdampfdrücke in wäßrigen Lösungen von Natriumxyloisulfonat und Polyvinylpyrrolidon
- 11.45 M.-J. Rang and C.A. Miller; Rice-Universität, Houston, U.S.A.
H9 Spontaneous emulsification of oil drops containing surfactants and medium-chain alcohols
- 12.15 E. Borgarello; Eniricerche, Milano, Italy
H10 The behaviour of asphaltenes in the production and transportation of oil
- 12.45 Mittagspause
- 14.00 D. Horn, W. Schrof, J. Klingler und W. Heckmann; BASF AG, Ludwigshafen
H11 Konfokale Laser-Spektroskopie – neue Perspektiven in der Charakterisierung kolloider Systeme
- 14.30 K. Ohbu, M. Fujiwara and Y. Abe; Lion Corporation, Tokyo, Japan
H12 Recent findings on the physico-chemical properties of α -sulfofatty acid esters
- 15.00 J. González-Blanco; Bayer AG, Leverkusen
H13 Smart fluids (intelligente Flüssigkeiten)
- 15.30 P. Fromherz; Max-Planck-Institut, München
H14 Lipidbilayer und Nervenmembran auf Siliziumchips
- Posterpräsentation** mit Kaffeepause
- 16.00 **Besuch der Poster C**
- 17.30 W. Nitsch, P. Plucinski und T. Michel; Technische Universität München
H15 Trenntechnische Aspekte zum Ionenaustausch an festen und fluiden Phasengrenzen
- 18.00 H. Hoffmann; Universität Bayreuth
H16 Reaktionsgesteuerte Struktur- und Phasenumwandlungen in Tensidlösungen
- 18.30 K. Holmberg; YKI, Stockholm, Sweden
H17 Organic substitution reactions performed in different types of microemulsions
- 19.00 Busse nach Aachen

Wolfgang-Ostwald-Kolloquium
Samstag 6. Juni 1998

- 9.15 *D.F. Anghel* and F.M. Winnik*; Academia Romana, Bucharest, Romania;
*McMaster University, Hamilton, Ontario, Canada
- H18 Solution properties of fluorescently-labeled poly(acrylic acids) in the presence of surfactants**
- 9.45 M. Borkovec; Clarkson Universität, Potsdam, U.S.A.
- H19 Säure-Base-Gleichgewichte bei linearen und verzweigten Polyelektrolyten**
- 10.15 B. Vincent; University of Bristol, Great Britain
- H20 Functional polymer latex systems**
- 10.45 Kaffeepause
- 11.15 A.W. Neumann; Universität Toronto, Kanada
- H21 Randwinkel und Oberflächenenergien**
- 11.45 E. Matijević; Clarkson Universität, Potsdam, U.S.A.
- H22 Wechselwirkung von monodispersen Kolloiden mit gelösten Stoffen und Festkörpern**
- 12.15 **Schlußwort**
- 12.30 Imbiß
- 13.30 Transfer nach Aachen, zum Bahnhof Düren und zum Flughafen Düsseldorf.
(Anmeldung erforderlich.)

Nachwuchstage

Posterpräsentationen A

- A1** S.-M. Bae, K. Haage, H. Motschmann und H. Möhwald;
Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung, Berlin
Über die Struktur von Adsorptionsschichten löslicher Amphiphile
- A2** T. Behrends und R. Herrmann; Universität Bayreuth
Adsolubilisierung von nichtionischen Verbindungen an tensidbelegtes Silikagel: Einfluß der Länge der tensidischen Alkylkette
- A3** C. Radüge, S.-M. Bae und H. Motschmann; Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung, Berlin; University of California, Berkeley, U.S.A.
Was kann die nichtlineare Optik der Kolloid- und Grenzflächenforschung bieten?
- A4** K. Vermöhlen, H. Lewandowski, H.-D. Narres und M.J. Schwuger; Forschungszentrum Jülich
Adsorption des Kationtensids Cetylpyridiniumchlorid an polyelektrolytmodifizierte Oberflächen
- A5** T. Copitzky, K. László*, E. Koglin und M.J. Schwuger;
Forschungszentrum Jülich; *Technische Universität Budapest, Ungarn
Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen zur Adsorption von nicht-ionischen Tensiden an Mineraloberflächen
- A6** A. Hild, J.-M. Séquaris, H.-D. Narres und M.J. Schwuger; Forschungszentrum Jülich
Charakterisierung der Adsorbatstruktur im System Polyvinylpyrrolidon / Natrium-dodecylsulfat / Tonmineral mit Hilfe aromatischer Moleküle als Sonden
- A7** S. Abend, U. Neuhäusler* und G. Lagaly; Christian-Albrechts-Universität, Kiel;
*State University New York, Stony Brook, NY, U.S.A.
Stabilisierung tensidfreier O/W-Emulsionen durch Heterokoagulate
- A8** A. Schütz und T. Wolff*; Institut für Korrosionsschutz Dresden GmbH; *TU Dresden
Einfluß solubilisierter Anthracenderivate und deren Photodimerisierung auf die Größe von DODAB-Vesikeln
- A9** E. Selic und W. Borchard; Gerhard-Mercator-Universität GH, Duisburg
Superabsorber
- A10** J. Schulte, S. Enders und K. Quitzsch; Universität Leipzig
Rheologische Untersuchungen von Kohlenhydrattensidlösungen
- A11** D. Kisters und W. Borchard; Gerhard-Mercator-Universität GH, Duisburg
Charakterisierung thermoreversibler Gele im Zentrifugalfeld
- A12** T.R. Weikl, R.R. Netz und R. Lipowski;
Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung, Teltow, Germany
Phase behaviour of adhesion molecules during binding of fluid membranes
- A13** C. Urban und P. Schurtenberger; ETH Zürich, Schweiz
Charakterisierung von optisch trüben Suspensionen mittels Lichtstreuung durch die Anwendung von Kreuzkorrelationstechniken
- A14** A. Nennemann, L. Ammann, T. Permien und G. Lagaly; Christian-Albrechts-Universität, Kiel
Oberflächenbestimmung durch Coionenausschluß in Montmorillonitdispersionen
- A15** R. Zimehl und H. Fischer-Brandies; Christian-Albrechts-Universität, Kiel
Molekulare Struktur von Gasionomern

- A16** Ph.D. Thuc, M.Ph. Carimov, N.V. Canh und N.S. Shadrina;
 Vietsovpetro, Vung Tau City, Vietnam
Probleme der Wechselwirkung grenzflächenaktiver Stoffe bei der küstennahen Ölförderung und beim Transport des hochstarrenden Erdöls durch Rohrleitungen unter den Bedingungen der küstennahen Zone im Süden Vietnams
- A17** A. de Nijs, F. Leermakers*, E. Klumpp, L. Koopal* and J. Lyklema*;
 Forschungszentrum Jülich, Germany; * Wageningen Agricultural University, The Netherlands
Micellization of surfactant mixtures studied by the SCFA theory
- A18** K. Kluge, T. Sottmann and R. Strey; Universität Köln, Germany
Phase Behavior of a Quaternary Nonionic Microemulsion

Nachwuchstage Posterpräsentationen B

- B1** T. Textor, Th. Bahnert und E. Schollmeyer;
 Deutsches Textilforschungszentrum Nord-West, Krefeld
Organisch modifizierte Keramik als Beschichtung für textile Substrate
- B2** A.L. Rogach, A. Eychmüller, O.E. Rogach, N.V. Gaponenko* und S.V. Gaponenko**;
 University of Hamburg, Germany; * Belarusian State University, Minsk, Belarus;
 ** Belarus Academy of Sciences, Minsk, Belarus
Synthetic route to photonic crystals: Self-organization of uniform silica spheres into artificial opals
- B3** U. Schloßer und E. Schollmeyer; Deutsches Textilforschungszentrum Nord-West, Krefeld
Untersuchung des kritischen Verhaltens von Mikroemulsionen mittels Photonenkorrelationspektroskopie
- B4** R. Teppner und H. Motschmann;
 Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung, Berlin
Untersuchung des Verhaltens von Monolagen endadsorbierter Polymere in Abhängigkeit von der Ankerdichte
- B5** F. Baßmann, J.-M. Séquaris, H.-D. Narres und M.J. Schwuger; Forschungszentrum Jülich
Wechselwirkung wasserlöslicher Polymere mit Bodenmineralen: Adsorption in Mischsystemen
- B6** V. Heinke, S. Eder, A. Schwantner et al.; Forschungszentrum Jülich
Bestimmung von Nonylphenolen in handelsüblichen Lebensmitteln
- B7** S. Kowalski, F.-H. Haegel und G. Subklew; Forschungszentrum Jülich
Säulenuntersuchungen zur tensidunterstützten Extraktion von Xylol
- B8** M. Khalaf, E. Klumpp, J.M. Séquaris, H.-D. Narres und M.J. Schwuger;
 Forschungszentrum Jülich
Adsorption of cationic surfactant on alumina surface modified by poly(acrylic acid)
- B9** J. Brunner-Popela und Otto Glatter; Universität Graz, Österreich
Wechselwirkende Systeme: Eine globale Auswertetechnik für Kleinwinkelstreudaten

- B10** D. Kovačević, A. Pohlmeier*, G. Özbas* und N. Kallay; University of Zagreb, Croatia;
* Forschungszentrum Jülich, Germany
Adsorption of heavy metal ions at metal oxide interface
- B11** S. Haber-Pohlmeier, J. Kleimann, W. Knoche und A. Pohlmeier*; Universität Bielefeld;
* Forschungszentrum Jülich
Konformationsänderung von Polymethacrylsäure (PMA) durch Bindung von H⁺ und Ni²⁺: Untersuchung mit SAXS und QELS
- B12** N. Kallay, A. Čop und D. Kovačević; University of Zagreb, Croatia
The use of electrokinetic potential in the interpretation of adsorption phenomena. The adsorption of salicylic acid on metal oxides
- B13** H.M. Verbeek, L. Fürst und H. Neumeister; Forschungszentrum Jülich
Digital simulation of an electrodeionization process
- B14** T. Kowalik, D. Appelhans und H.-J.P. Adler; Technische Universität Dresden
Untersuchungen zur Synthese von Cellulosederivaten mit haftvermittelnden Gruppen und deren schichtbildenden Eigenschaften
- B15** A. Kaplan, A. Walter und H. Rehage; Universität-GH Essen
Rheologische Untersuchungen an Polyamid-Membranen
- B16** A. Nebel, G. Petzold, H.-M. Buchhammer und K. Lunkwitz;
Institut für Polymerforschung Dresden e.V.
Untersuchungen zur Flockung mit Polyelektrolytkomplexen
- B17** T. Dürrschmidt und H. Hoffmann; Universität Bayreuth
Elektorrheologische Eigenschaften von Suspensionen aus hydrophobiertem Saponit in Öl
- B18** D. Pawlowski, A. Haibel und B. Tieke; Universität Köln
 γ -Strahleninduzierte Polymerisation kationischer Tenside in lyotropen Mesophasen

Wolfgang-Ostwald-Kolloquium Posterpräsentationen C

- C1** D. Lerche, D. Frömer, O. Kießlich und Ch. Lehnberger;
L.U.M. Gesellschaft für Labor-, Umweltdiagnostik und Medizintechnik mbH, Berlin
Automatisches Meßsystem-LUMiFuge – für die Charakterisierung des Separationsverhaltens disperser Systeme
- C2** K. László, A. Bóta, G. Subklew* und F. Dierkes*;
Technical University of Budapest, Hungary; *Forschungszentrum Jülich, Germany
Interaction of contaminated clay mineral with ternary microemulsion
- C3** T. Sobisch und H. Niebelschütz*; L.U.M. Gesellschaft für Labor-, Umweltdiagnostik und Medizintechnik mbH, Berlin; * ARGUS Umweltbiotechnologie GmbH, Berlin
Entwicklung eines Bioreaktorverfahrens für die Behandlung PAK-kontaminierter Böden
- C4** K. László, A. Bóta und I. Cabasso*; Technical University of Budapest, Hungary;
*Polymer Research Institute, SUNY-ESF, Syracuse, U.S.A.
Comparative study of polymer carbon surfaces
- C5** Ph.D. Thuc, M.Ph. Carimov, N.V. Canh und N.S. Shadrina; Vietsovpetro, Vung Tau City, Vietnam
Methodik der Zusammensetzung von Mischungen grenzflächenaktiver Stoffe zur Verbesserung der Förderung und des Transports von Öl-Wasser-Gemischen durch Seerohrleitungen
- C6** T. Drucker, A. Bóta and M. Kriechbaum*; Technical University of Budapest, Hungary;
*University of Graz, Austria
Description of the layer structure in centrosymmetric liposomes during the phase transition
- C7** M.Ranjbar and M. Schaffie; Shaheed Bahonar University of Kerman, Iran
Combination of succinic acid esters and carboxylic acids for apatite flotation from iron ore
- C8** A. Bóta, E. Klumpp*, K. László, G. Subklew*;
Technical University of Budapest, Hungary; *Forschungszentrum Jülich
Selective sorption of a microemulsion and its components on clay minerals
- C9** M. Schaffie and M.Ranjbar; Shaheed Bahonar University of Kerman, Iran
Influence of clay Minerals on thermal alteration of crude oil colloids
- C10** E. Killmann, U. Spiegler und E. Wasserle; Technische Universität München, Garching
Polyelektrolytadsorption und Stabilisierung von kolloidalen Suspensionen – Ein Vergleich zwischen Silika und Latex
- C11** B. Barczewski, J. Braun, O. Trötschler, K. Bonkhoff*, F. Dierkes*, F.-H. Haegel*, G. Subklew* und P. Thiele*; Universität Stuttgart; *Forschungszentrum Jülich
Versuche zur Entfernung von Schadstoffen aus einem künstlichen Aquifer mittels Tensidlösungen und Mikroemulsionen
- C12** C. DeWolf, G. Brezesinski, K. Vorberg, G. Weidemann, V. Kaganer und H. Möhwald;
Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung, Berlin, Germany
Influence of number and position of hydroxy groups on monolayer structures

- C13** J. Danzer, B. Wu, P. Grathwohl and D. Sabatini*; University of Tübingen, Germany;
*University of Oklahoma, Norman, U.S.A.
Surfactant enhanced attenuation / mobilization of tar oil and lubricating oil
- C14** S. Siegel, D. Vollhardt, G. Brezesinski, F. Bringezu und H. Möhwald;
Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung, Berlin
Untersuchungen an Monoschichten seitenkettenmodifizierter Phospholipide
- C15** R. Müller und K. Heckmann; Universität Regensburg
Entwicklung von korrosionsinhibierenden Haftvermittlermolekülen für die Mikroelektronik
- C16** R. Johann, G. Weidemann, D. Vollhardt, G. Brezesinski und H. Möhwald;
Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung, Berlin
Struktur und Phasenverhalten von Monoschichten langkettiger Fettsäuren auf alkalischer Subphase
- C17** M. Mitterhuber und K. Heckmann; Universität Regensburg
Herstellung hydrophober Sorbentien zur Lösemitteladsorption
- C18** V. Cuculić, P. Mintas and M. Branica; Ruder Bošković Institute Zagreb, Croatia
Adsorption / desorption of lead and copper traces from electrolyte to solid surface
- C19** J. Thumbs, H.-H. Kohler und K. Heckmann; Universität Regensburg
Der Mechanismus der Kapillarenbildung in ionotropen Alginatgelen
- C20** I. Pižeta, D. Omanović, Ž. Peharec and M. Branica; Ruder Bošković Institute Zagreb, Croatia
The importance of proper processing and interpretation of experimental data. Examples in voltammetry
- C21** A. Barwinski, B. Goette, M. Herzig et al.; Universität Bielefeld
Bindung von Metallionen und Protonen an Polyelektrolyte
- C22** Ž. Kwokal, K. May*, H. Emons* und M. Branica ; Ruder Bošković Institute Zagreb, Croatia;
*Forschungszentrum Jülich, Germany
The determination of dimethylmercury in the sediment an seawater samples of the Kaštela Bay, Croatia (Eastern Adriatic coast)
- C23** S. Haber-Pohlmeier, J. Kleimann, W. Knoche und A. Pohlmeier*; Universität Bielefeld;
*Forschungszentrum Jülich
Konformationsänderung von Polymethacrylsäure (PMA) durch Bindung von H⁺ und Ni²⁺: Untersuchung mit SAXS und QELS
- C24** D. Knittel, Q. Wei und E. Schollmeyer;
Deutsches Textilforschungszentrum Nord-West, Krefeld
Voltammetrische Messungen in kolloidalen Verdickersystemen
- C25** I. Soljačić, A.M. Grancarić and I. Pušić; University of Zagreb, Croatia
Adsorption of alkyl- and alkyl-aryl sulphonates at cotton fibres – Fibre structure and pH dependent adsorption
- C26** K. Günther, H.W. Dürbeck, H. Prast, E. Kleist, B. Thiele und M.J. Schwuger;
Forschungszentrum Jülich
Zeitliche Entwicklung der Belastungssituation von Nordsee-Miesmuscheln mit Nonylphenolen im Zeitraum von 1985-1995

- C27** B. Janocha*, H. Bauser, H. Brunner und W. Göpel**;
Fraunhofer-Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik (IGB), Stuttgart;
*Institute of Catalysis and Surface Chemistry, PAN, Krakau, Polen; **Universität Tübingen
Elektromnetzung auf Kunststoffen durch Wasser / Decan
- C28** O.A. El Seoud and L.P. Novaki; Inst. Quim. USP, São Paolo, Brazil
IR and NMR studies on the structure of reverse aggregate-solubilized water
- C29** A.S. Panasugin und N.P. Masherova*; Belarusian State Polytechnic Academy, Minsk, Belarus; * National Institute of Higher Education, Minsk, Belarus
Modification of pillared montmorillonite by polyvinyl alcohol
- C30** A. Schneider and H. Finkelmann; Albert-Ludwigs-Universität, Freiburg, Germany
Lyotropic hexagonal mesomorphism of LC/I block copolymers in nematic solvents
- C31** A.S. Panasugin, N.P. Masherova* and A.I. Ratko**;
Belarusian State Polytechnic Academy, Minsk, Belarus; *National Institute of Higher Education, Minsk, Belarus; **National Academy of Science, Minsk, Belarus
The use of bimetallic oligomeric complexes as interlayer fixers of montmorillonite
- C32** M. Dreja und B. Tieke; Universität Köln
Polymerisierbare Mikroemulsionen kationischer Gemini-Tenside mit hydrophilen und hydrophoben Spacergruppen
- C33** C. Czaplá und H.J. Bart; Universität Kaiserslautern
Grenzflächenadsorbate bei der Reaktivextraktion
- C34** U. Simon, V. Gollnick, H. Wiggers and G. Schön; University of Essen, Germany
Charge transport and relaxation in ligand stabilized CdS colloids
- C35** C. Chartroux, T. Rambusch, K. Gloe, E. Weber*, G. Subklew** und M.J. Schwuger**;
Technische Universität Dresden; *TU Bergakademie, Freiberg; **Forschungszentrum Jülich
Zur Abtrennung von Schwermetallen aus Deponiesickerwässern mit 8-Hydroxychinolin
- C36** K. Haage, H. Motschmann und S.-M. Bae;
Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung, Berlin
Synthese und Adsorptionsvermögen von 1-Alkyl-4-Dimethylaminopyridinium Verbindungen – Ein Weg zur Nutzung der nichtlinearen Optik (SHG) in der Kolloidforschung
- C37** R. Zimehl, M. Es-Souni und H. Fischer-Brandies; Christian-Albrechts-Universität, Kiel
Charakterisierung und molekulare Struktur von Glasionomern: IV Kontaktwinkel
- C38** T.F. Kouznetsova, S.I. Yeremenko and G.S. Lemeshonok;
Belarusian National Academy of Sciences, Minsk, Belarus
The control of pores in aluminium-zirconium phosphate gels
- C39** R. Zimehl, S. Springer und H. Fischer-Brandies; Christian-Albrechts-Universität, Kiel
Charakterisierung und molekulare Struktur von Glasionomern: V. Einfluß des Kunststoffanteils
- C40** T. Preočanin, D. Dodlek, Z. Brzović and N. Kallay; University of Zagreb, Croatia
Application of "mass titration" to the mixtures of metal oxides

- C41** A. Amigó-Melchior und H. Finkelmann; Albert-Ludwig-Universität Freiburg
Synthesis and phase behavior of side-on attached amphiphilic side chain polymers
- C42** B. Föllner, G. Rohm, J. Bohnen et al.;
 WFK- Forschungsinstitut für Reinigungstechnologie, Krefeld
Extraktion von Tensiden von Textilien mittels überkritischem Kohlendioxid
- C43** R. Krustev, H.J. Müller and D. Platikanov*; Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung, Berlin, Germany; *University of Sofia, Bulgaria
Permeability through thin liquid films
- C44** Ph. Letocart, H.J. Schulze, R. Tsekov und B. Radoev;
 Max-Planck-Gesellschaft, TU Bergakademie, Freiberg
Anregung und Vermessung von Kapillarwellen auf Benetzungsfilmen
- C45** G. Brezesinski, U. Dahmen-Levison and H. Möhwald;
 Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung, Berlin, Germany
Hydrolysis of phospholipid monolayers by phospholipase A₂
- C46** K.W. Stöckelhuber, J. Mahnke und H.J. Schulze;
 Max-Planck-Gesellschaft, TU Bergakademie, Freiberg
Zerreißen wäßriger Benetzungsfilme
- C47** G. Czichocki, K. Haage und H. Fiedler;
 Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung, Berlin
Charakterisierung von Alkylpolyglucosiden mittels HPLC und Lichtstreuungdetektion
- C48** R. Wagner, Y. Wu, H. von Berlepsch, F. Rexin, T. Pfohl und L. Kaganer;
 Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung, Berlin, Germany
What spreads "super"? - An analysis of the spreading performance of the single components of the trisiloxane superspreader type M₂D^{*}-(CH₂)₃-(OCH₂CH₂)_n-OCH₃
- C49** T. Pernyeszi, Á. Patzkó und I. Dékány; Attila József University, Szeged, Hungary
Asphaltene adsorption and desorption on clay minerals
- C50** M. Schultz und M. Schudel; Pelikan Produktions AG, Egg, Schweiz
Kolloidchemische Aspekte bei der Entwicklung pigmentierter InkJet-Tinten
- C51** J. Golimowski, M. Cisielski, B. Krasnodebska-Ostrega, E. Mycielska-Dowgiallo und M. Sulkowski; University of Warsaw, Poland; University of Essen, Germany
Determination of heavy metals in alluvial loams within the middle reach of Vistula Valley
- C52** I. Voigt, F. Simon, S. Spange und H.-J. Jacobasch; Institut für Polymerforschung Dresden e.V.
Adsorption von Polyvinylamin an Polykieselsäuren
- C53** G. Bähr, A. Diederich und M. Winterhalter; University of Basel, Switzerland
Characterization and modification of the mechanical properties of black lipid membranes
- C54** F. Simon, A. Pohlens, M. Börner und H.J. Jacobasch; Institut für Polymerforschung Dresden e.V.
Modellierung elektrokinetischer Messungen
- C55** G. Emrich, S. Siegel, D. Vollhardt;
 Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung, Berlin
Phasenübergänge in Monoschichten von geradkettigen und 2-methyl-substituierten Alkoholen an der Luft-Wasser Grenzfläche

- C56** P.A. Cirkel und G.J.M. Koper; Leiden Institute of Chemistry, The Netherlands
Do lecithin wormlike micelles behave like equilibrium polymers?
- C57** U. Fehrenbacher, M. Ballauff, O. Muth* und Th. Hirth*; Universität Karlsruhe (TH);
*Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie, Pfinztal-Berghausen
Die Fällungspolymerisation von Acrylsäure in überkritischem Kohlendioxid als kolloidchemisches Problem
- C58** H. Fiedler, G. Czichocki und K. Haage;
Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung, Berlin
Amphiphile Strukturen im katalytischen Prozeß der Glucosidierung
- C59** S. Woelki und H.-H. Kohler; Universität Regensburg, Germany
An improved local balance model for the diffuse double layer
- C60** L.B. Aberle, M. Kleemeier, P. Hülstede et al.; Universität Bremen
Effektive Unterdrückung von Mehrfachstreuung in der Dynamischen und Statistischen Lichtstreuung in einem 3D-Kreuzkorrelations-Experiment
- C61** E. Donath, G.B. Sukhorukov*, H. Lichtenfeld und H. Möhwald;
Max-Planck-Institut für Kolloide und Grenzflächen, Berlin;
*Institut für Kristallographie der Russischen Akademie der Wissenschaften, Moskau, Rußland
Polyelektrolyt Multischichten auf kolloiden Templaten – Ein neuer Weg zu kontrollierten supramolekularen Nanostrukturen
- C62** M. Maase, B. Tesche and M.T. Reetz; Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,
Mülheim a.d. Ruhr, Germany
Size and shape selectivity in the synthesis of nanostructured metal colloids
- C63** H. Durchschlag und P. Zipper*; Universität Regensburg; *Universität Graz
Parametervorhersagen und Eigenschaftsvergleiche durch Korrelationen zwischen Röntgen- und hydrodynamischen Daten von Biopolymeren
- C64** H. Durchschlag und P. Zipper*; Universität Regensburg; *Universität Graz
Vorhersagen der partiellen molaren und spezifischen Volumina verschiedener organischer und biochemischer makro- und niedermolekularer Verbindungen
- C65** H. Durchschlag, K.-J. Tiefenbach, B. Kuchenmüller, R. Weber und R. Jaenicke;
Universität Regensburg
Physikalisch-chemische Untersuchungen der Wechselwirkung von Natriumdodecylsulfat mit Proteinen
- C66** H. Durchschlag, C. Fochler, K. Abraham und B. Kulawik; Universität Regensburg
Untersuchung von Strahlenschäden an Komponenten des Auges und Strategien zur Verhinderung und Reparatur von Schäden

**3. Nachwuchstage
der Kolloid- und Grenzflächenforschung
Kurzfassungen der Vorträge
N1 – N19**

Entmischung von Vesikelphasen aus Kohlenwasserstofftensiden und Perfluorotensiden

M. Bergmeier*, H. Hoffmann*, F. Witte*, S. Zourab**

* Universität Bayreuth, Physikalische Chemie I, D-95440 Bayreuth

** Al-Azhar University, Chem. Department, Gaza, P.O.Box 1277, Gaza, Palestine

Das Phasenverhalten des Systems 100 mM Tetradecyldimethylaminoxid mit dem Perfluoralkohol $C_7F_{15}CH_2OH$ wurde mit Transmissionselektronenmikroskopie, Rheologie, Leitfähigkeit, Neutronenstreuung, Lichtstreuung und Elektrodoppelbrechung untersucht.

Zunächst wurde das zwitterionische Tensid mit 10 mM HCl teilweise aufgeladen. Bei Zugabe von $C_7F_{15}CH_2OH$ ergibt sich die gleiche Phasenabfolge, wie sie für ähnliche Systeme mit Kohlenwasserstofftensid bekannt sind: L_1 , L_1/L_α , L_α . Die Vesikelphase setzt sich aufgrund ihrer höheren Dichte am Boden ab. Im einphasigen Bereich besitzt die klare Vesikelphase typische Eigenschaften wie Viskoelastizität, Fließgrenze und eine starke stationäre Doppelbrechung. Das Elektronenmikroskop zeigt bei diesen Proben uni- und multilamellare Vesikel mit Durchmessern von 700Å bis 1µm. Die Vesikelphase läßt sich um Faktor 10 verdünnen ohne Auftreten einer Phasenseparation. Allerdings verschwinden bei Tensidkonzentrationen unter 60 mM die viskoelastischen Eigenschaften.

Wird die Ladung durch Salzzugabe abgeschirmt bzw. das System anstatt mit HCl nur mit 10 mM NaCl versetzt, so ändern sich Phasenverhalten und rheologische Eigenschaften deutlich. Innerhalb der Vesikelphase wird ein neues Zweiphasengebiet beobachtet. Die obere Phase ist niederviskos und optisch isotrop, während die untere Phase viskos und doppelbrechend ist. TEM-Aufnahmen zeigen in beiden Phasen Vesikel, die Phasenseparation ist eine Folge der Entmischung von Perfluor- und Kohlenwasserstoffketten in der Membran. Die perfluorreiche Vesikelphase setzt sich wegen der höheren Dichte des Perfluoralkohols am Boden ab. Aufgrund des höheren Perfluorotensidgehalts weisen die Vesikel in der unteren Phase eine geringere Krümmung auf als diejenigen in der oberen Phase und besitzen daher einen größeren Durchmesser.

Im einphasigen Vesikelbereich verschwindet bei - im Vergleich zum geladenen System - deutlich geringeren Moduln die Fließgrenze und die leicht trüben Proben zeigen nur noch scherinduzierte Doppelbrechung.

Untersuchungen des Phasen- und Grenzflächenverhaltens von Kohlenhydrattensid-Lösungen

D. Häntzschel, S. Enders, K. Quitzsch

Universität Leipzig, Wilhelm-Ostwald-Institut für Physikalische und Theoretische Chemie,
Linnéstraße 3, 04103 Leipzig

Untersucht wurden die thermotropen Phasenübergänge von reinem n-Octyl- β -D-glucopyranosid (C_8G_1) und reinem n-Decyl- β -D-glucopyranosid ($C_{10}G_1$) und die lyotropen Phasenübergänge der wäßrigen Lösungen, sowie das Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System $C_{10}G_1$ + Wasser.

Die Phasenumwandlungstemperaturen wurden mit einem Kalorimeter (Micro-DSC-III, Setaram, Frankreich) detektiert. Die kalorimetrischen Untersuchungen gestatten auch die Bestimmung der Phasenumwandlungsenthalpien. Der Vergleich der gemessenen Umwandlungstemperaturen für das System C_8G_1 + Wasser mit experimentellen Daten aus der Literatur^{1,2} ergab eine gute Übereinstimmung. Die unterschiedlichen flüssigkristallinen Phasen ergaben charakteristische Texturen unter dem Polarisationsmikroskop. Während im System C_8G_1 + Wasser mit steigender Tensidkonzentration hexagonale, kubische und lamellare Phasen beobachtet wurden, konnten im System $C_{10}G_1$ - Wasser nur lamellare Phasen identifiziert werden.

Im Gegensatz zum System C_8G_1 + Wasser tritt im System $C_{10}G_1$ + Wasser im Bereich geringer Tensidkonzentrationen ein Phasengleichgewicht, zwischen einer verdünnten und einer konzentrierten Tensidlösung, auf³. Neben kalorimetrischen Untersuchungen des Entmischungsverhaltens wurde die Grenzflächenspannung zwischen den koexistierenden Phasen mit der spinning-drop-Methode gemessen.

Die Kombination der Phasengleichgewichtsthermodynamik mit dem Mizellbildungsmodell nach Nagarajan und Ruckenstein⁴ liefert ein theoretisches Konzept zur Modellierung des experimentellen Phasendiagramms im verdünnten Konzentrationsbereich. Die Dichtegradiententheorie in Kombination mit dem Mizellbildungsmodell⁴ erlaubt die Berechnung der Grenzflächenspannung, der Konzentrationsprofile innerhalb der makroskopischen Grenzschicht sowie der Grenzschichtdicke.

Literatur

- 1 F. Nilsson, O. Södermann, I. Johansson; *Langmuir*, 12 (1996) 902.
- 2 P. Sakya, J.M. Seddon, R.H. Temple; *J. de Physique II France* 4 (1994) 1311.
- 3 L.D. Ryan, E.W. Kaler; *Langmuir* 13 (1997) 5222.
- 4 R. Nagarajan, E. Ruckenstein; *Langmuir* 7 (1991) 2934.

**Untersuchung der Adsorption von
Natrium-[4-(4'-Trifluormethylphenylazo)-phenyl-1-oxyethylsulfonat]
an der Wasser / 1,2-Dichlorethan Grenzfläche**

Gunter Möller, Martin Stelzle, Hubert Motschmann

Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung, Rudower Chausse 5, 12489 Berlin

Um Extraktionsprozesse oder, allgemeiner, molekulare Austauschprozesse an Flüssig-Flüssig-Grenzflächen (FFG) besser verstehen zu können, ist eine Kenntnis der molekularen Struktur solcher Grenzflächen nötig. Als Untersuchungsmethode hierzu bietet sich die Frequenzverdopplung (SHG) von Laserlicht an. Das frequenzverdoppelte Licht kann aus Symmetriegründen (in der Dipolnäherung) nur in einem orientierten Molekülbereich direkt in der Grenzschicht erzeugt werden, d.h. die SHG ist eine grenzflächenspezifische Methode. Aus einer Analyse der Intensität des generierten frequenzverdoppelten Lichtes lassen sich Anzahldichtenänderungen und die Orientierung nichtlinear optisch aktiver Moleküle in der FFG bestimmen.

Im ersten Teil der Vortrags sollen die Ergebnisse aus SHG-Messungen an der Wasser / 1,2-Dichlorethan Grenzfläche vorgestellt werden. Zur Durchführung der Experimente wurden die genannten Flüssigkeiten zusammen mit jeweils einem Elektrolytsalz in eine elektrochemische Zelle gegeben, über Elektroden eine Spannung angelegt und die Intensität des frequenzverdoppelten Lichtes in Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration und der Spannung gemessen. Durch Variation des Elektrolytsalzes konnte gezeigt werden, daß eine Ionenspezies den Hauptbeitrag zur SHG liefert.

Im zweiten Teil des Vortrags soll auf die Untersuchung der Adsorption von Natrium-[4-(4'-Trifluormethylphenylazo)-phenyl-1-oxyethylsulfonat] (TAPS) an die Wasser / 1,2-Dichlorethan Grenzfläche eingegangen werden. Die Adsorption wurde ohne Elektrolytsalz und in Abhängigkeit von der TAPS Konzentration mittels SHG-Messungen und mit Elektrolytsalz in Abhängigkeit von der angelegten Spannung bei verschiedenen TAPS Konzentrationen mittels SHG- und Impedanzmessungen untersucht.

Eine Analyse der genannten Experimente liefert den Tiltwinkel und die Belegung der TAPS Moleküle in Abhängigkeit von der TAPS Konzentration und der Spannung. Die Adsorption in Abhängigkeit von Konzentration und Spannung läßt sich mit dem Frumkin Adsorptionsmodell beschreiben. Aus den Impedanzmessungen kann die Absolutbelegung der Grenzfläche mit TAPS Molekülen abgeschätzt werden.

**Strukturuntersuchung von Ethylenglykolether-Filmen an der Grenzschicht Wasser/Luft
mit moleküldynamischen Computersimulationen**

Hubert Kuhn, Heinz Rehage

Universität-GH-Essen, Institut für Umweltanalytik

Universitätsstr. 5-7, D-45141 Essen

Die amphiphilen Eigenschaften von Ethylenglykolalkylethern (Formel: C_nEO_m) führen zur monomolekularen Adsorption an Wasser/Luft- oder Wasser/Öl-Grenzflächen. In Emulsionen haben Parameter wie Grenzflächenspannung, Elastizität und Krümmung des Films an der Grenzfläche Öl/Wasser entscheidenden Einfluß auf die Stabilität. Es ist daher von größtem Interesse, die molekulare Dynamik der an der Wasser/Luft-Grenzfläche adsorbierten Tenside zu ermitteln, um die makroskopischen Parameter besser zu verstehen.

Mit der moleküldynamischen Computersimulation wurde von uns die molekulare Struktur- und Dynamik der Tensidfilme an folgenden Modell-Systemen untersucht:

- 25 Moleküle des Tensids Pentaethylglykolmonododecylether, die an der Grenzfläche Wasser/Luft (1065 Wasser-Moleküle) adsorbiert sind.
- 9 amphiphile Diblockcopolymeren (SE 1010) an der Grenzfläche Wasser/Luft (1679 Wassermoleküle).

Eine Beschreibung der Simulationsmethode findet sich in [1-2]. Im thermodynamischen Gleichgewicht des simulierten Systems konnte die Konformationsverteilung in den Alkyl- und Ethylenoxid-Einheiten sowie die Orientierung dieser Ketten zur Wasseroberfläche ausgewertet werden. Die Wasserstoffbrückenbindungen, die die Ethylenoxid-Ketten stabilisieren, wurden detailliert untersucht. Durch den Vergleich der Resultate der Moleküldynamik Simulation mit experimentellen Ergebnissen ähnlicher Systeme [3-4] konnte ein wichtiger Einblick in die Struktur von amphiphilen Glykolethern an der Wasser-Grenzfläche gewonnen werden.

Literatur

- [1] H. Kuhn, H. Rehage. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 101, 1485 (1997)
- [2] H. Kuhn, H. Rehage. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 101, 1493 (1997)
- [3] J. R. Lu, M. Hromadova and R. K. Thomas. Langmuir 9, 2417 (1993)
- [4] J. R. Lu, Z. X. Li, R. K. Thomas, E. J. Staples, I. Tucker, J. Penfold, J. Phys. Chem. 97, 8012 (1993)

A Statistical Thermodynamic Adsorption Model for Ionic Surfactants at the Air/Water Interface

A. Semmler and H.-H. Kohler

University of Regensburg

Institute of Analytical Chemistry, Chemo- and Biosensors, D-93040 Regensburg, Germany

In the past few theoretical attempts of a quantitative description of the adsorption of ionic surfactants at liquid interfaces have been made. Well known adsorption isotherms due to Frumkin or Hill - de Boer cannot respond to the specific electrostatic and geometric properties of the surfactant molecules.

Our approach is based on a combination of the Gouy - Chapman - Stern - Theory with a modified Frumkin - Isotherm. The system is free to choose optimum head group area and optimum arrangement of the surfactant molecules in the interface as a function of the surfactant bulk concentration. Interaction energies between neighbouring adsorbed surfactant molecules and between surfactant and water molecules are taken into consideration. The minimum of the Gibbs free energy of the system is equivalent to minimum interfacial tension. Thus the thermodynamically stable isotherm can be obtained from the lower envelope of the σ vers. $\ln c$ isotherms resulting from different choices of the model parameters (including area of a site). According to the Gibbs equation, the Γ vers. $\ln c$ adsorption isotherm is obtained from the derivative of this envelope.

In our approach calculation of the nearest neighbours interaction energy is based on statistical thermodynamics. The specific geometric properties of the surfactant and different energy contributions are taken into account: image energy of charged head groups, hydrophobic, steric and dispersion energies.

By variation of the model parameters, the envelope of the calculated adsorption isotherm can be fitted to experimental data of the interfacial tension vers. bulk concentration. A computer programme (written in C) manages calculation of σ vers. c and Γ vers. $\ln c$ curves as well as parameter fitting.

Results for different alkylpyridinium salts are presented. The comparison between model and experiment shows that our approach is feasible for a quantitative description of the adsorption of ionic surfactants.

**Aggregationstheorie und Experimente:
neue Einblicke in ein altes Problem**

S. H. Behrens*, M. Borkovec,

Clarkson University, Potsdam, New York 13699-5814, USA

* auch: Inst. für terrestr. Ökologie, ETH Zürich, Grabenstrasse 3, CH-8952 Schlieren

Kolloidale Aggregation wird üblicherweise im Rahmen der klassischen Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek-Theorie beschrieben. Für die *quantitative* Vorhersage von Aggregationsraten hat sich dieser Ansatz bisher stets als unbrauchbar erwiesen, weil er eine viel zu große Empfindlichkeit der Raten auf Änderungen in der Salzkonzentration der Lösung suggeriert. Ferner wird eine starke, bislang unbestätigte Abhängigkeit vom Monomerradius vorhergesagt.

Während immer neue Erklärungen für diese bekannte Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment vorgeschlagen werden - darunter der unberücksichtigte Einfluss von Oberflächenrauigkeit und Ladungsheterogenität, zusätzlichen Kräften, Relaxationsprozessen oder auch Ionenkorrelationen - kam jetzt vonseiten der direkten Kraftmessungen überraschend die Bestätigung der klassischen Theorie bis hinunter zu Oberflächendistanzen von wenigen Nanometern.

Wir berichten in unserer Arbeit von Lichtstreuemessungen an wässrigen Suspensionen gut charakterisierter, monodisperser Latexkugeln und kolloidalen Hämatits zur Bestimmung von pH-abhängigen Aggregationsraten bei verschiedenen Ionenstärken. Das Ladungsverhalten wurde in Säure-Base-Titrationen beobachtet; Elektrophorese gab Aufschluß über den Verlauf des Zeta-Potentials. Die spezifische Oberfläche und die Größenverteilung der Teilchen wurden anhand von Gasadsorption und Transmissions-Elektronenmikroskopie ermittelt. Für eine theoretische Diskussion wurde eine auf der (nichtlinearen) Poisson-Boltzmann-Gleichung basierende DLVO-Rechnung mit einem Modell zur Ladungsregulierung kombiniert.

Die Ergebnisse vereinen die *Diskrepanzen* früherer Aggregationsmessungen mit einer *Bestätigung* der Theorie für hinreichend schwach geladene Oberflächen und zeigen, daß im klassischen Rahmen eine korrekte Beschreibung der Aggregationsvorgänge prinzipiell nur für schwach geladene Teilchen zu erwarten ist.

Entwicklung und Charakterisierung von Kern-Schale-Kolloiden zur Untersuchung der Eigenschaften hochkonzentrierter Dispersionen

E. Bartsch¹, S. Kirsch², C. Pies¹, K. Landfester³, W. Mächtle², H.-W. Spiess³, H. Sillescu¹

¹ Institut für Physikalische Chemie der Universität Mainz

² Max-Planck-Institut für Polymerforschung Mainz

³ BASF AG, Ludwigshafen

In den letzten Jahren haben Kolloide verstärkt als ausgezeichnete Modellsysteme zur Untersuchung grundlegender Fragestellungen aus dem Bereich der kondensierten Materie (z.B. Kristallisation, Glasübergang) an Bedeutung gewonnen. Dies ist vor allem darauf zurückzuführen, daß es heute möglich ist, durch ein Zusammenspiel von gezielter Synthese und modernen Charakterisierungsmethoden, Kolloide herzustellen, die hinsichtlich Größe, Größenverteilung und Wechselwirkungspotential für die jeweilige Problemstellung maßgeschneidert sind. Eine aktuelle Fragestellung betrifft die Frage nach der Rolle der hydrodynamischen Wechselwirkungen in hochkonzentrierten Dispersionen mit kurzreichweitigen Wechselwirkungspotentialen, bei denen die Kristallisation unterdrückt ist und die daher bei hohen Packungsdichten glasartig erstarren. Hier gibt es theoretische Ansätze, die quantitative Vorhersagen für die Einteilchendynamik, insbesondere den Langzeit-Selbstdiffusionskoeffizienten D_s^L , in hochkonzentrierten Dispersionen von Harte-Kugel-Kolloiden machen und den Einfluß der Hydrodynamik ganz unterschiedlich wichten.

Um D_s^L in hochkonzentrierten Dispersionen mit Lichtstremethoden messen zu können, wurde ein Host-Tracersystem mit Harte-Kugel-Wechselwirkungen konzipiert, bei dem die Hostkolloide durch Anpassung des Brechungsindex der Teilchen (aus Poly-t-butylacrylat) an das Dispersionsmedium (Fluortoluol) unsichtbar sind. Um ein geeignetes Tracer-Kolloid zu erhalten, wurde mittels seifenfreier Emulsionspolymrisation ein Kolloid-Teilchen synthetisiert, welches durch einen Kern-Schale-Aufbau die Eigenschaften starke Streukraft (Kern aus Polystyrol) und gleiches Wechselwirkungspotential wie das Host-Kolloid (Schale aus Poly-t-butylacrylat) kombiniert. Die Charakterisierung mit TEM, Lichtstremethoden und der analytischen Ultrazentrifuge belegt, daß man vollständig phasenseparierte Latices mit sehr enger Teilchengrößenverteilung und hoher chemischer Einheitlichkeit erhält. Mit Hilfe der NMR-Spindiffusion findet man eine sehr scharfe Phasengrenze. Mit der dynamischen Lichtstreuung wurde an diesem Host-Tracer-Kolloidsystem D_s^L bis $\phi = 0.56$ gemessen. Ein Vergleich mit den theoretischen Vorhersagen zeigt, daß die hydrodynamischen Effekte über einen weiten Konzentrationsbereich die Langzeit-Selbstdiffusion bestimmen, im Bereich des glasigen Erstarrens aber die Harte-Kugel-Wechselwirkungen dominieren.

Effektive Unterdrückung von Mehrfachstreuung in der Dynamischen und Statischen Lichtstreuung in einem 3D-Kreuzkorrelations-Experiment

L.B. Aberle, M. Kleemeier, P. Hülstede, S. Wiegand, W. Schröer, W. Staude*

Institut für Anorg. und Phys. Chemie, *Institut für Experimentelle Physik
Universität Bremen

Die Dynamische und Statische Lichtstreuung haben sich als wichtige Methoden zur Charakterisierung von kolloiden Suspensionen und Polymer-Lösungen etabliert. Allerdings ist die Auswertung solcher Lichtstreuexperimente oft durch das Auftreten von mehrfach gestreutem Licht in optisch trüben Suspensionen erschwert oder gar unmöglich. Wir präsentieren eine experimentelle Realisierung der sogenannten 3D-Kreuzkorrelationstechnik, mit der der Einfluß dieser Mehrfachstreuprozesse auf die Meßdaten unterdrückt werden kann. Diese Technik nutzt aus, daß die Intensität des einfach gestreuten Lichtes korreliert ist, wenn die detektierten Streulichtkomponenten denselben Streuvektor besitzen. In einer von Schätzel vorgeschlagenen 3-dimensionalen Streugeometrie ist es möglich, gleichzeitig zwei Streuexperimente am selben Streuvolumen durchzuführen, die zwar eine unterschiedliche Streugeometrie aber denselben Streuvektor besitzen. Werden die Detektorsignale der beiden Streuexperimente kreuzkorreliert, so erhält man - abgesehen von einem zeitunabhängigen Untergrund - die Korrelationsfunktion des einfach gestreuten Lichtes. In der Dynamischen Lichtstreuung führt dies - selbst bei der Verwendung von stark streuenden Proben - zur korrekten Bestimmung der effektiven Diffusionskonstante. Aus der effektiven Diffusionskonstante lassen sich der hydrodynamische Partikelradius und Informationen über die hydrodynamischen Wechselwirkungen der suspendierten Teilchen gewinnen.

Im Bereich der Statischen Lichtstreuung ist es mit Hilfe der 3D-Kreuzkorrelationstechnik möglich, die Intensität des einfach und mehrfach gestreuten Lichtes zu bestimmen. Durch die Selektion des einfach gestreuten Lichtes in Abhängigkeit vom Beobachtungswinkel läßt sich der differentielle Streuquerschnitt der Streuteilchen selbst für optisch sehr trübe Proben ermitteln. Die Resultate für den differentiellen Streuquerschnitt lassen sich durch theoretische Berechnungen auf der Grundlage der Mie-Theorie beschreiben und auswerten. Darüberhinaus zeigen wir Meßergebnisse, bei denen die Länge des optischen Weges, den das Streulicht durch die Probe zurückzulegen hat, variiert wurde. Die experimentell ermittelten Anteile des einfach und mehrfach gestreuten Lichtes stimmen mit Ergebnissen aus Monte-Carlo-Simulationsrechnungen überein.

Dichte kolloidale Systeme: Größen- und Strukturbestimmung mit SAXS und SANS

Judith Brunner-Popela, Otto Glatter, Reinhard Strey*, Eric W. Kaler^o

Institut für Physikalische Chemie, Universität Graz, A - Graz

**Institut für Physikalische Chemie, Universität Köln, D - Köln*

^oDepartment of Chemical Engineering, University of Delaware, Newark, USA - Delaware

Binäre Systeme von Amphiphilen in Wasser sowie Mikroemulsionen zeigen einen weiten Bereich unterschiedlicher Strukturen (sphärisch, zylindrisch oder lamellar). Im speziellen weisen nichtionische Amphiphile ein ausgeprägtes Phasenverhalten in Abhängigkeit von Konzentration und Temperatur auf.

Da derartige Strukturen im Größenbereich von Nanometern liegen, ist Kleinwinkelstreuung mit Röntgen- oder Neutronenstrahlung die Methode der Wahl zur Bestimmung von Größe, Form und innerer Struktur. Im Fall sehr verdünnter Systeme existiert eine direkte Relation zwischen dem Partikel und den Streudaten mittels einer Fourier-Transformation. Bei höheren Konzentrationen verkompliziert sich jedoch die Auswertetechnik, da die Wechselwirkungen nicht mehr vernachlässigt werden können. Die weit verbreitete Methode der Konzentrationsextrapolation kann im Fall von Systemen mit oberflächenaktiven Substanzen - Mizellen und Mikroemulsionen - nicht angewendet werden, da die Strukturen konzentrationsabhängig sind.

Wir entwickelten eine neue Methode mit dem Namen *GIFT (Generalisierte Indirekte Fourier-Transformation)*, die die Auswertung von Streudaten dichter kolloidaler Systeme mit einem Minimum an a priori Information ermöglicht.

Wir präsentieren Resultate für die Auswertung von Kleinwinkelstreudaten binärer und ternärer Systeme, und zwar Mischungen von $C_{12}E_5$, Wasser und n-Oktan (optionell). Die Neutronenkleinwinkelstreudaten wurden dahingehend ausgerichtet, daß der Geometriewechsels der Struktur durch Temperaturänderungen bewiesen werden konnte. Mit der neuen Methode *GIFT* ist es möglich, Größe, Form und innere Struktur von hochkonzentrierten Systemen (mit einem Volumenbruch von bis zu 30%) mit hoher Genauigkeit zu bestimmen.

Literatur:

- J. Brunner-Popela, O. Glatter, *J. Appl. Cryst.*, **30**, 431 (1997)
- R. Strey, O. Glatter, K.-V. Schubert, E. W. Kaler, *J. Chem. Phys.*, **105**(3), 1175 (1996)

THE USE OF ELECTROKINETIC DATA IN THE INTERPRETATION OF INTERFACIAL EQUILIBRIA

Davor Kovačević

Laboratory of Physical Chemistry, Faculty of Science, University of Zagreb, Croatia

The electrokinetic measurements, performed together with the appropriate adsorption measurements, are used for quantitative description of adsorption equilibria at the metal oxide/aqueous interface. In the case of adsorption of organic acids (salicylic acid) on metal oxides (hematite, rutile) the modified Langmuir isotherm was used, which takes into account the equilibrium in the bulk of solution and the electrostatic effects. The latter was calculated through the surface potential, which was obtained from the electrokinetics using the Gouy-Chapman theory and introducing the concept of slipping plane separation. The adsorption of heavy metal ions (lead, cadmium) was investigated using Surface Complexation Model. The electrostatic potential affecting the state of adsorbed species was also calculated from the measured electrokinetic one with the slipping plane as an adjustable parameter. In both models the species that actually adsorb are determined and the corresponding adsorption equilibrium constants were determined.

Proteinstrukturen an fluiden Grenzflächen. -- *In situ* Untersuchungen

Claudia Schladitz und Horst Hermel

Max-Planck Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung,
Rudower Chaussee 5, D-12489 Berlin

Transmembranproteine und an Membranen adsorbierte Proteine sind essentiell für biologische Vorgänge. Die Funktion ihrer Sekundärstruktur ist in vielen Fällen unzureichend erforscht und deshalb weiterhin von Interesse. Hochempfindliche Meßmethoden, die das System möglichst *in situ* erfassen können, sind dafür erforderlich.

Wir haben die Infrarot-Reflektion/Absorption-Spektroskopie (FT-IRRAS) für die Sekundärstruktur-Untersuchungen an der Luft(A)/Wasser(W)-Grenzfläche eingesetzt. Die Proteine wurden im Langmuir-Trog auf Wasser (nicht wie häufig üblich auf D₂O) gespreitet oder sie wurden aus der wässrigen Subphase an die A/W-Grenzfläche bzw. eine dort gespreitete Lipidschicht adsorbiert. Die Untersuchungen wurden bei verschiedenen Oberflächendrücken bis in den Kollapsbereich durchgeführt. Mit den im mittleren IR-Bereich auftretenden Amid I, II und III Banden ließ sich auf die Sekundärstruktur in der Proteinoberflächenschicht schließen. Alle drei Sekundärstrukturkategorien, d.h. α -Helix, β -Sheet und Random Coil waren sichtbar. In einigen Fällen war die eindeutige Unterscheidung zwischen α -Helix und Random Coil schwierig, da sich beide Amid I Banden teilweise überlagern. Wurden die Messungen mit p- und s-polarisiertem IR durchgeführt, ließen sich zusätzlich zur Sekundärstruktur auch Informationen über die *Konformation* der Moleküle (Anisotropie der Schicht) erhalten. Diese Aussagen über den Schichtaufbau konnten speziell bei den Protein/Lipid Schichten durch Messungen mit dem Brewsterwinkelmikroskop bestätigt bzw. gut ergänzt werden.

Untersucht wurde das Sekundärstrukturverhalten von Polyglutaminsäure (PGA), N-terminal- und seitenkettenmodifizierter PGA unterschiedlicher Kettenlänge sowie von einigen biologisch relevanten Proteinen (Albumin, Amyloid- β -Protein, Lungen SPC).

Morphologische Übergänge benetzender Schichten auf strukturierten Substraten

Peter Lenz und Reinhard Lipowsky

*Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung, Kantstr. 55,
D-14513 Teltow-Seehof*

Bringt man eine Flüssigkeit auf ein strukturiertes oder bedrucktes Substrat, so hängt die Freie Energie der zugehörigen Grenzfläche von ihrer Position auf dem Substrat ab. Diese Ortsabhängigkeit spiegelt die Strukturierung des Substrates wider. Betrachtet man beispielsweise ein hydrophobes Substrat mit hydrophilen Domänen, so versucht eine auf dieses Substrat gebrachte Wasserschicht die hydrophilen Anteile zu benetzen und die hydrophoben Anteile zu entnetzen. Die Struktur des Substrats verändert damit die Form der Benetzungsschicht, beeinflusst also seine Morphologie. Wir untersuchen diesen Zusammenhang zwischen der Anordnung bzw. der Geometrie der Domänen und der Morphologie der Benetzungsschicht.

Es wird gezeigt, daß für eine einzige Domäne 3 Tröpfchenregime unterschieden werden müssen. Eines dieser Regime zeichnet sich dadurch aus, daß die zugehörigen Tröpfchen Kontaktwinkel besitzen, die nicht die Young-Gleichung erfüllen. Für Substrate mit vielen Domänen, findet man mehrere verschiedene Morphologien: (i) ein homogenes Tröpfchenmuster, bei dem alle Tröpfchen die gleiche Größe haben; (ii) ein heterogenes Tröpfchenmuster, das aus einem großen und vielen kleinen Tröpfchen besteht; und (iii) ein Film-Zustand, bei dem das ganze Substrat benetzt ist. Die relevanten Parameter, die das entsprechende Phasendiagramm bestimmen sind (a) das Volumen v pro hydrophiler Domäne und (b) der Flächenbruch X der hydrophilen Domänen. Durch Variation dieser Parameter können Übergänge zwischen den unterschiedlichen morphologischen Zuständen induziert werden. Die Übergänge werden klassifiziert und gegebenenfalls vorhandene Zwischenzustände identifiziert. Die Phasenübergänge können mit einer Brechung der Translations-symmetrie verbunden sein. Die Anzahl der hydrophilen Domänen bestimmt die Ordnung des Übergangs.

Literatur

- P. Lenz und R. Lipowsky, erscheint in *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998)

Mechanisch und thermisch aktivierte Spreitung von Sb_2O_3 und V_2O_5
auf TiO_2

U.A. Schubert¹, J. Spengler¹, R.K. Grasselli¹, B. Tesche² und H. Knözinger¹

¹Institut für Physikalische Chemie, Universität München

²Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a.d. Ruhr

Antimonoxid stellt neben Vanadiumoxid eine Hauptkomponente in Katalysatoren für die partielle Oxidation von organischen Molekülen dar. Dennoch ist über die strukturelle Charakterisierung des getragenen Antimonoxids alleine oder als Mischoxid mit Vanadiumoxid wenig bekannt [1].

Mit der mechanischen Aktivierung der binären oxidischen Pulverkomponenten in einer Kugelmühle wird ein alternativer Weg zu Monolagenkatalysatoren aufgezeigt. Die Spreitungseigenschaften der einzelnen Oxide Sb_2O_3 und V_2O_5 sowie deren gemeinsame mechanische Aktivierung auf dem Träger TiO_2 (Anatas) werden beschrieben

Das Spreitungsverhalten der Katalysatorvorstufen wurde mit folgenden Untersuchungsmethoden analysiert: BET, XRD, DTA, LRS, TPR, XPS, TEM, XANES.

Die tribochemische Belastung von oxidischen Materialien führt in der Regel zu deren Aktivierung [2]. Dies läßt sich durch niedrigere Aktivierungsenergien für z.B. Festkörperreaktionen zeigen [3]. Mit zunehmender Mahldauer konnte eine Vergrößerung der BET-Oberfläche der ungetragenen Oxide Sb_2O_3 und V_2O_5 von $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ bis zu $18 \text{ m}^2/\text{g}$ erreicht werden. REM-Untersuchungen zeigen bei Sb_2O_3 morphologische Veränderungen in Abhängigkeit von der Mahldauer. Im Gegensatz dazu bleibt das Trägeroxid TiO_2 unbeeinflusst von dem Mahlprozeß. Gleichzeitig führt die mechanische Aktivierung zu abnehmenden Oxidationstemperaturen in den DTA- und abnehmenden T_{max} -Werten für die Reduktion in den TPR-Experimenten. Die XPS-Ergebnisse zeigen, daß die Oxidationsstufe +III bei trockenem Mahlen des Antimonoxids unbeeinflusst vom Mahlprozeß bleibt. (E_b für getragenes Sb_2O_3 ($\text{Sb}3d_{5/2}$): 539.5 eV (Referenzwert für ungetragenes Oxid E_b ($\text{Sb}3d_{5/2}$): 539.5 eV). Nach Calcinierung bei 400°C oder Mahlen mit H_2O -Zugabe erfolgte eine teilweise Oxidation zu Sb^{+5} (E_b ($\text{Sb}3d_{5/2}$): 541.3 eV). Man erkennt eine Zunahme der Signalintensitäten des Antimonsignals ($\text{Sb}3d_{5/2}$) mit zunehmender mechanischer Aktivierung. Damit läßt sich aus den Verhältnissen der Signalintensitäten von $\text{Sb}3d_{5/2}$ und $\text{Ti}2p_{1/2}$ ein Maß für die Dispersion des Antimonoxids in Abhängigkeit von der Mahldauer gewinnen.

[1] S.E. Golunski and D. Jackson, Appl. Catal. 48 (1989), 123 - 135

[2] G. Heinicke, Tribochemistry, Akademie Verlag, Berlin, 1984

[3] T. Alonso et al, J. Mat. Sci. Let., 11(3), (1992), 164 - 182

Untersuchungen zur physikochemischen Wechselwirkung organischer Polysäuren mit Aluminiumoxid

K. Vermöhlen, H. Lewandowski, H.-D. Narres, M.J. Schwuger

Institut für Angewandte Physikalische Chemie
Forschungszentrum Jülich GmbH, D-52425 Jülich

Im Boden liegen Huminstoffe, Tonminerale und Oxide als „Komplex“ vor. Um den Aufbau und die Eigenschaften dieser Strukturen zu verstehen, ist es wichtig, Modellsubstanzen zu untersuchen. Dabei bietet sich Aluminiumoxid als mineralische Modellsubstanz an, da es aufgrund seiner positiven Ladung ein wichtiger Reaktionspartner für die negativ geladenen Huminstoffe ist. Synthetische Polycarbonsäuren können die Polyelektrolyteigenschaften der Huminstoffe modellieren. Aus dem Vergleich der Wechselwirkung von nativen Huminstoffen und synthetischen Polyelektrolyten mit Aluminiumoxid können wichtige Schlüsse auf den Aufbau der Adsorbatschicht und den Bindungsmechanismus gezogen werden.

Es ist der Einfluß der Ionenstärke auf die Adsorption von Polyacrylsäure (PA), Polymethacrylsäure und einer aus Parabraunerde isolierten Huminsäure (HS) an Aluminiumoxid ($\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$) untersucht worden. Die gemessenen Isothermen sind alle vom high-affinity-Typ, wobei die maximal sorbierte Menge mit steigender Ionenstärke zunimmt. Dies weist auf eine chemische Bindung der Polyelektrolyte an die Oxidoberfläche hin.

Die kalorimetrisch bestimmten molaren Verdrängungsenthalpien bei der Adsorption der untersuchten Polyelektrolyte liegt um eine Größenordnung höher als bei Neutralpolymeren, was ebenfalls ein Indiz für die chemische Bindung der Polyelektrolyte an $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ist. Der Verlauf der Enthalpieisothermen zeigt zusätzlich noch, daß die Polyelektrolyte bei geringen Belegungen flach auf der Oberfläche adsorbieren, während höhere Mengen auch Schlaufen und freie Enden ausbilden.

Zur Klärung des Bindungsmechanismus sind IR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt worden. Ein Vergleich der charakteristischen Schwingungsbande der Carboxylgruppe im adsorbierten und im freien Zustand belegt die chemische Bindung der Polysäuren an die Aluminiumoxidoberfläche über einen Ligandenaustauschmechanismus. Die synthetischen Polysäuren PA und PMA bilden einen zweizähligen Brückenkomplex mit Oberflächen-Aluminiumatomen, wobei zwei benachbarte Oberflächenhydroxylgruppen gegen die beiden Sauerstoffatome des Carboxylatanions ausgetauscht werden. Genaue Aussagen über die Art des Komplexes zwischen Huminsäure und Aluminiumoxid sind dagegen nicht möglich. Aufgrund der komplexen Zusammensetzung der Huminsäure ist die Auswertung der IR-Spektren schwierig. IR-Spektren der adsorbierten synthetischen Polyelektrolyte bei verschiedenen Belegungen bestätigen die kalorimetrischen Ergebnisse, daß die Polymere bei geringen Belegungen flach und bei höheren Belegungen geknäuelt adsorbieren. Dabei ist bei Polyacrylsäure der Anteil, der flach an die Oberfläche gebunden ist, immer größer als bei Polymethacrylsäure.

Bindung von Metallionen und Protonen an Polyelektrolyte

Wilhelm Knoche, Matthias Herzig, Jörg Kleimann

Fakultät für Chemie, Universität D-33501 Bielefeld

Die Mobilität toxischer Schwermetallionen in Böden und Pflanzen hängt von den Umweltbedingungen ab. Da sich insbesondere die Protonenkonzentration aufgrund des sauren Regens in den letzten Jahren geändert hat, hat die Mobilität stark zugenommen, und Schwermetallionen, die früher fest an Bodenkomponenten gebunden waren, können jetzt in die Nahrungskette gelangen. Daher rührt das große Interesse an diesem Arbeitsgebiet.

In natürlicher Umgebung binden die Metallionen häufig kolloidale Partikel, z. B. Huminstoffe oder mineralische Stoffe, die Polyelektrolyt-Charakter haben. Daher haben wir an ausgewählten Beispielen die Metallionen-Bindung an Polyelektrolyte und die konkurrierende Bindung der Protonen untersucht.

Welche Bedeutung haben die Eigenschaften der mineralischen Festphase beim Prozeß der Adsolubilisierung?

T. Behrends, S. Hoffmann, R. Herrmann
Lehrstuhl für Hydrologie, Universität Bayreuth

Die Erhöhung des Verteilungskoeffizienten von organischen Verbindungen zwischen wäßriger Lösung und Festphase durch deren Belegung mit Tensidmolekülen wird als "Adsolubilisierung" bezeichnet. Beruhend auf dem Prozeß der Adsolubilisierung ergeben sich zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten von tensidbelegten mineralischen Oberflächen im Bereich der Wasseraufbereitung oder der *in situ* Sanierung von kontaminierten Aquiferen. Beim Prozeß der Solubilisierung werden nichttensidische Stoffe in Mizellen aufgenommen. Dieser Vorgang wird seit über 150 Jahren erforscht und es besteht ein weitreichender Wissensstand. Die Kenntnisse aus dem Prozeß der Solubilisierung lassen sich jedoch nicht ohne weiteres auf den Prozeß der Adsolubilisierung übertragen. Die Eigenschaften der Tensidbelegung auf der mineralischen Festphase sind nicht gleichzusetzen mit den Eigenschaften von Mizellen, die unter den gegebenen Bedingungen in der Lösung gebildet werden. Der Grund dafür ist, daß die strukturelle Beschaffenheit der Tensidbelegung durch die mineralische Oberfläche mitbestimmt wird. Dieses gilt insbesondere bei der Adsorption von ionischen Tensiden an geladenen Oberflächen, die sowohl durch elektrostatische als auch über sogenannte "hydrophobe" Wechselwirkungen hervorgerufen wird. Unsere Hypothese lautet, daß der Anteil dieser beiden Kräfte die Struktur von Tensiden an unterschiedlichen Oberflächen bestimmt und dieses Konsequenzen auf die Adsolubilisierung hat. Wir haben zur Prüfung der Hypothese in Batchexperimenten die Adsolubilisierung von nichtionischen Verbindungen an verschiedenen mineralischen Oberflächen untersucht, die mit Hexadecyltrimethylammonium belegt wurden. Es zeigt sich, daß der auf die Menge an adsorbiertem Tensid normierte Verteilungskoeffizient keine konstante Größe ist, sondern mit der Oberflächenkonzentration an adsorbiertem Tensid variiert. Das Ausmaß dieser Veränderung wiederum ist von den Eigenschaften der Oberfläche abhängig und steht im Zusammenhang mit der Struktur der ausgebildeten Tensidbelegung.

Maßgeschneiderte Poren in silicatischer Umgebung

PETER H. THIESEN, GERHARD LAGALY

Institut für Anorganische Chemie der Christian Albrechts Universität Kiel, Olshausenstr. 40, 24098 Kiel

Poröse Silicate spielen in der Katalysatortechnik, in der Chromatographie und als Adsorbens eine entscheidende Rolle. Die Möglichkeit, gezielt Einfluß auf Porengöße bzw. Volumen zu nehmen, ist daher nicht nur von akademischem Interesse. Bezeichnender Weise entwickelten Mitarbeiter der Mobil Oil bzw. von Toyota entscheidende Verfahren zum Gestalten von Poren.

So können kristalline Kieselsäuren mit Tetraethylorthosilicat behandelt und durch Kalzinieren in mikroporöse Silicate überführt werden. Die Ansammlung von Silylierungsreagenz im Zwischenschichttraum polymerisiert zu SiO₂-Blöcken, welche die Schichten auf Abstand halten [Landis et al., 1991]. Die Wahl anderer Silylierungsagenzien ermöglichte eine eingehende Untersuchung der Zwischenprodukte mit Hilfe der ²⁹Si-MAS-NMR-Technik.

Die wichtigste Entwicklung der letzten Jahre auf dem Gebiet der porösen Materialien wurde von Kresge und Mitarbeitern 1992 eingeleitet. Sie synthetisierten neuartige Aluminosilicate mit hexagonaler Überstruktur in Gegenwart von Hexadecyltrimethylammonium- und Tetramethylammoniumionen in hoher Konzentration. Die hexagonale lyotrope Mesophase der Tenside diente als „liquid-crystal template“. Durch Kalzinieren konnte das Tensid unter Erhalt der Porenstruktur entfernt werden. Inagaki und Mitarbeiter (1993) synthetisierten analoge hexagonale Substanzen, indem sie das Phyllosilicat Kanemit mit Hexadecyltrimethylammoniumchlorid umsetzten. Wir haben entsprechende Substanzen aus dem Schichtsilicat Silinait gewonnen; aber auch mit löslichen Silicaten wie Metasilicat und Wasserglas erhielten wir mesoporöse Substanzen. Der Einsatz von Schichtsilicaten scheint ein vermeidbarer Umweg zu sein.

Unsere Untersuchungen warfen zudem die Frage auf, ob das Porensystem nur aus Mesoporen besteht wie in der Literatur beschrieben oder ob es aus Mikro- und Mesoporen aufgebaut ist.

INAGAKI S, FUKUSHIMA Y, KURODA K (1993)

Synthesis of Highly Ordered Mesopores Materials from a layered Polosilicate. *J. chem., soc., chem. commun.*: 680-682.

INAGAKI S, FUKUSHIMA Y, OKADA A, KURAUCHI T, KURODA K, KATO C (1993)

New silica-alumina with nano-scale pores prepared from kanemite. In: From the Proceedings of the 9th international Zeolite Conference, Montreal 1992 (ed. R von Ballmoos), pp 305-311

KRESGE CT, LEONOWICZ ME, ROTH WJ, VARTULI JC, BECK JS (1992)

Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid crystal template mechanism. *Nature*, 359: 710-712.

LANDIS ME, AUFDENBRINK BA, CHU P, JOHNSON ID, KIRKER GW, RUBIN MK (1991)

Preparation of Molecular Sieves from Dense, Layered Metal Oxides. *J. Am. Chem. Soc.*, 113: 3189-3190

Die kontinuierliche Ultrafiltration als Trennoperation für enzymkatalysierte Reaktionen in Mikroemulsionen

Bernhard Orlich, Reinhard Schomäcker

Institut für Technische Chemie, TU - Berlin, Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin

Die Ultrafiltration von wässrigen Lösungen ist eine etablierte Technik zum Abtrennen oder Aufkonzentrieren von Makromolekülen. Für die Trennung von inversen Mizellen und Mikroemulsionen standen bislang keine geeigneten Membranen zur Verfügung. Neu entwickelte aromatische Polyamidmembranen verschiedener Hersteller erwiesen sich als ausreichend lösemittelstabil. Die physikalischen Vorgänge an den Membranen lassen sich bei einer solchen Trennung mit Hilfe verschiedener Modelle, die für die Filtration von Makromolekülen entwickelt wurden, beschreiben.

Die in einer Mikroemulsion vorliegenden inversen Mizellen eignen sich als Mikroreaktoren, in denen eine Reaktion an der Grenzfläche oder durch den Flüssigkeitsaustausch verschiedener Tropfen stattfinden kann. So können Mikroemulsionen mit nichtionischen Tensiden als Reaktionsmedien für enzymkatalysierte Synthesen mit schwer wasserlöslichen Substraten dienen. Als Beispiel wird z.Z. die Alkoholdehydrogenase - katalysierte Reduktion von 2-Heptanon zu S-(+)-2-Heptanol untersucht. Als Cofaktor wird bei dieser Reaktion NADH zu NAD⁺ oxidiert, welches durch Formiatdehydrogenase wieder zu NADH regeneriert wird. Die Nutzung der Mikroemulsion als Reaktionsmedium bietet den Vorteil, die Substratkonzentrationen und somit die Reaktionsgeschwindigkeit bis zum 15 - fachen Wert gegenüber wässrigen Reaktionsmedien zu erhöhen. Die Ultrafiltration dient bei einer solchen Reaktionsführung zur Enzymimmobilisierung und zur Produktisolierung.

Die Enzymimmobilisierung erfolgt durch Filtration der inversen Mizellen, welche die hydrophilen Enzyme enthalten. Da UF-Membranen mit molekularen Trenngrenzen < 30000 Da verwendet werden, können die Enzyme die Membranen nicht passieren und so dem Reaktionsgemisch wieder zugeführt werden. Der Cofaktor NADH befindet sich aufgrund seiner Hydrophilie in den inversen Mizellen, d.h., daß er erst bei höheren Transmembrandrücken ($\Delta P > 1$ Bar) mit den inversen Mizellen durch die Poren gedrückt wird. Bis zu einem Transmembrandruck von 1 Bar ist das Enzymsystem vollständig immobilisiert. Da für wässrige Systeme Enzym - Membran - Reaktoren zur Immobilisierung bereits im industriellen Maßstab verwendet werden und umfangreiche Erfahrungen damit vorliegen, bestehen auch für das hier untersuchte System gute Aussichten für eine Realisierung im technischen Maßstab.

Das Produkt der enzymkatalysierten Reaktion liegt in der kontinuierlichen Ölphase vor. Es kann durch die Ultrafiltration leicht vom Reaktionssystem abgetrennt und durch eine Chromatografie weiter gereinigt werden.

Literatur:

- 1) R. Schomäcker, G. Braun; Langmuir; 1996. 12, S.2362
- 2) R. Schomäcker, B. Orlich, G. Braun; Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1997.101 (11), S.1695

Bikontinuierliche Mikroemulsionen - ein neues Medium zur *in situ* Extraktion hydrophober Schadstoffe aus Böden

F. Dierkes, F.-H. Haegel, M.J. Schwuger

*Forschungszentrum Jülich; Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre, Institut 7:
Angewandte Physikalische Chemie
D-52425 Jülich*

Bikontinuierliche Mikroemulsionen zeichnen sich durch hohe Solubilisationskapazitäten und niedrige Grenzflächenspannungen aus. Diese beiden Eigenschaften bewirken, daß Mikroemulsionen hervorragende Extraktionsmedien für Schadstoffe aus Böden darstellen. Der Einsatz von Mikroemulsionen in der *in situ* Sanierung wird allerdings durch die Bildung flüssigkristalliner Phasen bei niedrigen Temperaturen und durch die Notwendigkeit der biologischen Verträglichkeit der einzelnen Komponenten eingeschränkt. Durch Verwendung einer Mischung des anionischen Tensids Natrium-bis-(2-ethylhexyl)sulfosuccinat und des nicht-ionischen Tensids 2,5,8-Trimethylnonylhexaglykoether in Verbindung mit Rapsmethylester (RME), als biologisch verträglicher Ölkomponente, ist die Entwicklung eines geeigneten Mikroemulsionssystems gelungen. Durch Erhöhung des Salzgehalts läßt sich die Bildung von Flüssigkristallen unterdrücken. Gleichzeitig steigt jedoch die Phasengrenze $1\phi / 2\phi$ zu höheren Temperaturen, was zur Folge hat, daß eine Trennung von RME und tensidhaltiger Wasserphase, die zur Abtrennung des Schadstoffes genutzt werden soll, immer schwieriger wird. Durch Austausch eines geringen Teils des nichtionischen Tensids durch ein sterisch anspruchsvolles Tensid läßt sich die Flüssigkristallbildung ebenfalls unterdrücken.

Batch-Experimente zeigen, daß das gefundene System polychlorierte Biphenyle (PCB) bei 10°C nahezu quantitativ entfernt (94%). Säulenversuche beweisen eine ausreichende Fließfähigkeit der Mikroemulsion, obwohl die Viskosität über der des Wassers liegt. Die Extraktionsleistung des Bodens scheint allein davon bestimmt zu sein, inwieweit der Boden von der Mikroemulsion durchspült wird.

Die abgeschiedene Ölmenge bei Aufspaltung der Mikroemulsion nimmt mit steigender Temperatur zu. Bei 30 °C oberhalb der Phasengrenze $1\phi / 2\phi$ spalten sich 58% (w/w) des RME ab. Die Menge an PCB, die abgetrennt werden kann, korreliert mit der Menge an RME.

6. Wolfgang-Ostwald-Kolloquium
Horizonte 2000
Kurzfassungen der Vorträge
H1 – H22

Stoffe der Vergangenheit und der Zukunft: Tone und Tonminerale

G. Lagaly

Institut für Anorganische Chemie, Christian-Albrechts-Universität Kiel

Am Anfang des Umgangs der Menschen mit Werkstoffen stand die Ausnutzung kolloidchemischer Vorgänge. Die Formbarkeit des Tons beruht auf den komplexen Wechselwirkungen zwischen den Tonmineralteilchen. Die kolloidchemische Betrachtungsweise geht auf Ulrich Hofmann und Armin Weiss zurück, die die grundlegenden Vorgänge beschrieben. Dennoch verstehen wir die Prozesse noch immer nicht in allen Einzelheiten, da auch spezielle, lagerstättenabhängige Eigenschaften der Kaolinite, Montmorillonite und Illite von Bedeutung sind.

Das Fließverhalten von Kaolin-, Ton- und Tonmineraldispersionen ist nicht nur in der Keramik entscheidend, sondern von größter Bedeutung für Formsande, Bohrspülflüssigkeiten und in der Geotechnik. Ein extremes Beispiel ist die Herstellung fließfähiger, hochkonzentrierter Kaolinitdispersionen für die Papierbeschichtung.

Tone und Tonminerale bleiben auch Werkstoffe der Zukunft. Die ersten Krackkatalysatoren waren saueraktivierte Kaolinite. Gegenwärtig übernehmen die Kaolinite die Rolle eines Trägers für die Zeolithteilchen, um eine poröse Aggregatstruktur aufrecht zu erhalten. Eine verbesserte katalytische Aktivität erhofft man sich von den „pillared clays“, die seit Jahren weltweit intensiv (mit deutlichem Hinterherhinken in Deutschland) untersucht werden.

Das gegenwärtige Schlagwort sind Nanoteilchen und Nanokomposite. Anstrengungen werden vor allem in Japan und USA (auch in Deutschland gibt es Ansätze) gemacht, die mechanischen Eigenschaften von Polymeren durch Einbau delaminierter Smectite zu verbessern.

Die Zahl spezieller Anwendungen gerade der Bentonite ist kaum überschaubar und wird noch zunehmen, wobei hauptsächlich maßgeschneiderte Tonminerale wichtig werden. Wie zum Beispiel eigene Untersuchungen zeigen, kann die Anwendung von Herbiziden in Verbindung mit Tonmineralen wesentlich verbessert werden. Ein anderer Vorteil von Tonmineralen ist ihre ausgezeichnete Fähigkeit, Emulsionen ohne Zusatz von Emulgatoren zu stabilisieren.

Kolloid- und Festkörperchemie berühren sich bei den Sinterprozessen, die seit jeher beim Brand der Keramiken ausgenutzt werden. In Zukunft wird die Wechselwirkung der Tonmineralteilchen mit weiteren Komponenten, seien es Pigmentteilchen, Hilfsstoffe oder Modifikatoren eingehender zu untersuchen sein, ausgelöst nicht nur durch den Wunsch nach Verbesserung keramischer Erzeugnisse und des Dekors, sondern vor allem durch die Suche nach Stoffen mit besonderer und vor allem stabiler Porenstruktur.

Adsorption von Poly(vinylpyrrolidon) auf Kaolinit

L.H. Torn¹, A. de Keizer¹, L.K. Koopal¹, W. Blokzijl², J. Lyklema

1) Fachgruppe für Physikalische und Kolloidchemie der Landwirtschaftlichen Universität, Wageningen, NL

2) Unilever Research, Vlaardingen, NL

Wir haben die Adsorption von Poly(vinylpyrrolidon) PVP auf homo-ionisches Na-Kaolinit untersucht. Kaolinit ist ein Adsorbent mit heterogenen Oberflächen, d.h. die Grund und Deckflächen der Partikel (die "Fläche") sind negativ geladen, während die Seitenflächen (die "Seiten") amphoteren Charakter besitzen. Das Ziel unserer Untersuchungen bestand darin, den Einfluß der Heterogenität der Oberfläche auf die Adsorption von PVP festzustellen.

Dazu haben wir nicht nur die Adsorption von PVP als Funktion des pH und Salzkonzentration (NaCl) gemessen, sondern auch das Kaolinit potentiometrisch titriert. Auf dieser Weise könnte die Oberflächenladungsdichte ermittelt werden. Diese Oberflächenladung ist auch ungleichmässig verteilt.

Es stellte sich heraus, daß die pH- und Salzabhängigkeit der PVP- und Protonadsorption viele Ähnlichkeiten aufwies. Wegen dieser Ähnlichkeiten konnte ein Modell vorgeschlagen werden, daß erklärt wie PVP auf Flächen und Seiten angelagert wird.

An Overview of Surfactant Enhanced Aquifer Remediation

Jimmie R. Baran, Jr.^{1,3}, Gary A. Pope², William H. Wade¹ and Vinitha Weerasooriya¹

¹ Department of Chemistry, University of Texas, Austin, TX 78712

² Department of Petroleum Engineering, University of Texas, Austin, TX 78712

³ Present address: 3M, Industrial and Consumer Sector Laboratory, St. Paul, MN 55144-1000

A systematic study of the phase behavior of chlorinated hydrocarbons with various surfactant species in aqueous solution is discussed. Chlorinated hydrocarbons are more polar and better solvents than hydrocarbons and therefore require more hydrophilic surfactants in order to exhibit classical Winsor type phase behavior. These chlorocarbons and surfactants still obey the mathematical relationships for mixing that we previously established for hydrocarbons. Mass-transport calculations show that surfactants should drastically decrease the time required to clean up toxic spills involving chlorocarbons.

Molecular Interactions and the Quantitative Prediction of Synergism in Mixtures of Surfactants

Milton J. Rosen

Surfactant Research Institute, Brooklyn Collage
City University of New York, Brooklyn, New York 11210, USA

The equation for determining the nature and the strength of the interaction between two different surfactants in mixed monolayers at various interfaces (β^σ values) or in mixed micelles (β^m values), based upon nonideal or regular solution theory, and their utilization for quantitative prediction of synergism, are reviewed. From the data on numerous systems, where both the chemical structures of the two surfactants and their molecular environments were changed, it appears that electrostatic forces between the two hydrophilic groups dominate the interaction. The replacement of air by a liquid aliphatic hydrocarbon or by a nonpolar hydrophobic solid (Parafilm, Teflon) reduces the (attractive) interaction between the two surfactants slightly, but leaves unchanged other chemical structural effects.

The quantitative relationships between the β^σ and β^m values and the existence of synergism in surface or interfacial tension reduction efficiency, synergism in mixed micelle formation, and synergism in surface or interfacial reduction effectiveness are given, along with relationships for the mole fraction of the two surfactants at the point of maximum synergism and for the value of the relevant property at that point. Experimental and calculated values are compared. Future advances in the field may be in non-detergency industrial applications.

Lipidmonoschichten zum Verständnis und zur Kontrolle der Eigenschaften flüssiger Grenzflächen

H. Möhwald, U. Dahmen, K. de Meijere, G. Brezesinski

Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung, Rudower Chaussee 5

Langmuir-Monoschichten sind die best-definierten Grenzflächensysteme, da sie es erlauben, viele Parameter unabhängig zu variieren und da in den letzten Jahren viele Techniken etabliert wurden, diese Systeme auf molekularem Niveau zu charakterisieren. Im ersten Teil des Vortrags wird der Fortschritt im physikalischen Verständnis des Polymorphismus beschrieben. Man findet geordnete Mesophasen, die sich unterscheiden durch die Neigung aliphatischer Ketten, ihren Azimuth und ihre Rotationsfreiheit bezüglich der langen Achse. Die Orientierung polarer Moleküle an der Grenzfläche ist zudem verantwortlich für langreichweitige elektrostatische Wechselwirkungen, die besondere Domänenstrukturen und Übergitter hervorrufen.

Nachdem der Polymorphismus weitgehend verstanden ist, können nun die Wechselwirkungen der Lipidschicht mit benachbarten Molekülen strukturell studiert werden. Als Beispiele dazu werden vorgestellt Phospholipide, die elektrostatisch an Polyelektrolyte binden, die enzymatisch durch Phospholipasen hydrolysiert werden und die durch Kohlenwasserstoffe teilweise solubilisiert werden. Es wird gezeigt, daß durch die Wechselwirkungen die Struktur der Schicht beeinflusst wird, indem der Neigungswinkel der Ketten verändert wird und die Ordnung teilweise erhöht wird. Zusätzlich wird gezeigt, daß enzymatische Reaktionen an Grenzflächen durch die Struktur und die Zusammensetzung der Schicht stark verändert werden.

SELBSTORGANISATION VON TENSIDEN AN GRENZFLÄCHEN

G.H. Findenegg,
R. Börner, A.R. Dabiri, O. Dietsch, Z. Király* und R. Steitz

I.-N.-Stranski-Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, TU Berlin,
D 10623 Berlin

*Institut für Kolloid-Chemie, Attila-Joszef-Universität Szeged, H 6720 Szeged

Die Adsorption von Tensiden aus wäßrigen Lösungen an Festkörperoberflächen beruht im wesentlichen auf dem *hydrophoben Effekt*, d.h. der entropisch getriebenen Tendenz, die unpolaren Alkylketten aus dem wäßrigen Medium zu entfernen. Sie steht damit in direkter Konkurrenz zur Tensid-Aggregation in der wäßrigen Phase. Im Vortrag wird zunächst auf das Adsorptionsverhalten von Tensiden aus verdünnten Lösungen an hydrophoben und hydrophilen Oberflächen sowie in mesoporösen SiO₂-Gläsern eingegangen. Neben der Messung von Sorptionsisothermen wurde dabei die Adsorptionskalorimetrie als nützliche Untersuchungsmethode eingesetzt. Anschließend wird auf Ordnungsphänomene an Grenzflächen konzentrierter Tensidlösungen und lyotroper Phasen hingewiesen, die mittels reflektometrischer Meßmethoden untersucht wurden.

An wohldefinierten Oberflächen verläuft die Adsorption von Tensiden meist in zwei deutlich getrennten Schritten. An *hydrophoben* Oberflächen wie der atomar geordneten Graphitbasisfläche wird zunächst eine stark gebundene, geordnete Monoschicht ausgebildet, in der die Moleküle parallel zur Oberfläche orientiert sind. Im Falle von kationischen Tensiden konnte gezeigt werden, daß diese Monoschicht dann als Templat für die Bildung von halbzyklrischen Oberflächenmizellen wirkt. Im Gegensatz hierzu ist an *hydrophilen* Oberflächen (SiO₂-Gläser) bei geringen Konzentrationen nur eine schwache Adsorption der Tenside festzustellen, die vermutlich auf der Bindung der Kopfgruppen an Oberflächen-Hydroxylgruppen beruht. Bei einer charakteristischen Oberflächenaggregationskonzentration (*csac*) kommt es zur Bildung von Oberflächenmizellen. Im Falle nichtionischer Tenside vom C_nE_m-Typ nimmt die maximal gebundene Tensidmenge (Plateauwert) mit steigender Temperatur stark zu. Diese Tensidmenge hängt auch in starkem Maße von der Natur der Kopfgruppe ab. Im Vortrag wird auch auf Besonderheiten der Adsorption in Mesoporen und speziell auf den Einfluß der Porenweite eingegangen.

Liquid sorption and immersioonal wetting on hydrophobic layered silicates

Imre Dékány

Department of Colloid Chemistry, Attila József University
H-6720 Szeged, Aradi Vértenuk tere 1., Hungary
e-mail: i.dekany@chem.u-szeged.hu

The theoretical principles of the adsorption of liquid mixtures on solid surfaces was worked out on the basic of the Gibbs thermodynamic. Based on the determination and analysis of the thermodynamical potential functions describing the solid-liquid interface, we drew conclusions regarding the composition of the interfacial layer and the value of the adsorption capacity. Calculations were made for the determination of the surface excess free energy functions and characterized solid-liquid surfacial interactions by calorimetric data. In addition to the adsorbents of rigid structure minutely analyzed previously, in the course of the 1980's L.G.Nagy and I.Dékány (Budapest-Szeged) and A.Weiss and G.Lagaly (München-Kiel) included new adsorbents in their studies. These novel materials were swelling and non-swelling clay minerals of lamellar structure. Their advantage is that interlamellar swelling can easily be measured by X-ray diffraction and the adsorption capacities calculated from the isotherms can be checked by an independent method. On the other hand, the development of microcalorimetric techniques has allowed new information to be obtained about the immersioonal wetting properties of these systems. Another advantage of the clay minerals in that they may be hydrophobized to various extent. Consequently, the extent of the solid-liquid interfacial interaction in a given liquid or binary liquid system may be arbitrarily regulated.

Solid-liquid interfacial adsorption on swelling (montmorillonite, vermiculite) and non-swelling (kaolinite, illite) silicate adsorbents was studied in miscible (alcohol-aromatic) and partially miscible (water-n-butanol) binary systems. Solid surfaces were hydrophobized to various extent by cationic surfactants and the extent of surface modification was monitored by the determination of adsorption isotherms, by microcalorimetry and by X-ray experiment. It was established that the surface thermodynamic potential functions (ΔG^s , ΔH^s , $T \Delta S^s$) obtained by a combination of adsorption and calorimetric data allow an exact characterization of the surface hydrophobicity. The interlamellar expansion can be differentiated not only by the basal distance, but also by the enthalpy functions describing the interfacial layer.

ASSOCIATION STRUCTURES AND PHENETHYL ALCOHOL
VAPOR PRESSURES IN AQUEOUS SOLUTIONS
OF SODIUM XYLENESULFONATE
AND POLYVINYLPIRROLIDONE

Professor Stig E. Friberg
Department of Chemistry
Clarkson University
Potsdam, New York 13699-5810 USA

ABSTRACT

Vapor pressures of two fragrance materials in aqueous solutions of polyvinylpyrrolidone and sodium xylenesulfonate were determined using gas chromatography of head space samples.

The association between polymer and hydrotrope was evaluated from the values of surface tension and electrical conductance.

The result showed an association of the hydrotrope and the polymer leading to enhanced surface tension after addition of polymer to hydrotrope solutions in a certain hydrotrope concentration range. The polymer hydrotrope association structure resulted in a reduction of fragrance vapor pressure due to solubilization of the fragrance into the association structure.

**SPONTANEOUS EMULSIFICATION OF OIL DROPS
CONTAINING SURFACTANTS AND
MEDIUM-CHAIN ALCOHOLS**

Moon-Jeong Rang and Clarence A. Miller
Department of Chemical Engineering
Rice University
6100 Main Street
Houston, Texas 77005-1892

Spontaneous emulsification of mixtures of n-hexadecane, n-octanol, and the pure nonionic surfactant $C_{12}E_6$ brought into contact with water was observed using videomicroscopy. Relevant aspects of equilibrium phase behavior in this system were determined, and information on emulsion drop size and stability was obtained by turbidity measurements. It was found that small, uniform oil droplets and the most stable emulsions occurred when the entire original oil drop was converted to another phase -- in this case a microemulsion -- which subsequently became supersaturated in oil owing to diffusion of octanol into the aqueous phase. Spontaneous emulsification was also studied for mixtures of n-decane, n-heptanol, and tetradecyldimethylamine oxide contacting water. In this system small droplets were formed when both the microemulsion and an intermediate lamellar liquid crystalline phase became supersaturated with oil.

The behaviour of asphaltenes in the production and transportation of oils

Enrico Borgarello

Eniricerche, S. Donato Milanese, Italy

Confocal Fluorescence and Raman Microscopy in Industrial Research

Wolfgang Schrof, Jürgen Klingler, Walter Heckmann, Dieter Horn,

BASF AG, Polymers Laboratory, D-67056 Ludwigshafen, Germany

Modern chemical and pharmaceutical industrial research benefits from improved spectroscopic tools. New developments in confocal fluorescence and Raman microscopy lead to an increase in sensitivity, selectivity and speed of microscopic imaging and fluctuation analysis resulting in a better understanding of structure-property-relationships essential for targeted development.

In this paper we report on the application of fluorescence and Raman microscopy for characterizing the morphology of polymeric multiphase solid state samples and on new developments in the corresponding correlation spectroscopies for the characterization of the dynamics of complex colloidal systems in the liquid state. In the case of fluorescence new technological opportunities are gained by two-photon excitation.

Recent Findings on the Physico-chemical Properties of α -Sulfofatty Acid Esters

K. Ohbu*, M. Fujiwara, and Y. Abe

*Research and Development Headquarters, Material Science
Research Center, Lion Corporation (Tokyo, JAPAN)

The application of α -sulfofatty acid esters(SFE), especially methyl ester, to detergent formulations has attracted much interest, mainly due to their favorable surface activity in relatively low concentration region and high tolerance to water hardness.

Solubility to water

The dependence of water solubility onto carbon chain length of residue in SF-methyl esters is similar to that of alkyl sulfates. An optimum solubility is attained by propyl ester. An extension of the oxyethylene unit in a SF-poly- α -ethyleneglycol monoester caused an increase in the c.m.c., which is in marked contrast to the behavior of alkylether sulfates.

Precipitation phase boundary

The time-course of the change in the precipitation phase boundary of SFE at room temperature was found to be very slow, while the precipitation of alkyl sulfate was relatively immediate.

Phase diagram and enthalpy change of phase transition

The phase diagram of the system composed C₁₆-SFE Na derived from methyl palmitate showed that the SFE has 4 crystalline phases. i.e. anhydrous SFE, SFE·2H₂O, SFE·5H₂O, and SFE·10H₂O, lamellar and hexagonal liquid crystalline regions by a powder X-ray diffractometry, polarizing microscope and a DSC. The most stable solid phase against humidity is SFE·2H₂O. The anhydrous crystalline readily absorbs moisture.

The transition enthalpy of C₁₆-SFE·2H₂O from a crystalline to a liquid crystalline was 67.5kJ/mole, which is considerably larger than those of alkyl sulfate and palmitic acid.

Crystal structure

Alpha-sulfofatty acid methylesters obtained by the ordinary sulfonation reaction with SO₃ have chirality on the α -carbon atom. A single crystal X-ray analysis showed that the hydrocarbon chains in both the sodium salt and calcium salt are in the interdigitated form, where a bimolecular pair consisting of R- and S-SFEs exists as a fundamental unit. The large transition enthalpies of SFE Na salts seems to closely relate to the unique structure of crystals.

It can be presumed that the characteristic crystal structure acts as a kinetic barrier to retard the nucleation and precipitation of SFE Ca crystals. The relatively low Krafft point of SFE Ca can be attributable to the coordination numbers of counter ion with the sulfonic group and water molecules.

Smart Fluids (intelligente Flüssigkeiten)

Juan González-Blanco

Bayer AG, Zentrale Forschung

Als Smart Fluids werden Systeme definiert, die durch Anlegen äußerer Felder ihre physikalischen Eigenschaften ändern; im vorliegenden Beitrag wird die Änderung der rheologischen Eigenschaften betrachtet.

Hierzu sind Dispersionen mit hohen Sedimentationsstabilitäten und definierten Eingangsviskositäten erforderlich, die durch elektrische oder magnetische Felder, sowie durch hohe Scherkräfte ihr rheologisches Verhalten reversibel ändern; dabei erfolgen Viskositätsänderungen um mehrere Größenordnungen.

Durch die hohen Viskositätserhöhungen lassen sich Kräfte und Drehmomente übertragen. Damit finden Smart Fluids Anwendung als hydraulische Flüssigkeiten, Stoß- und Schwingungsdämpfer und Kupplungssysteme.

Elektorrheologische Flüssigkeiten (ERF) sind Dispersionen von elektrisch polarisierbaren Partikeln in einer nicht leitenden Trägerflüssigkeit, z.B. Polyurethanpartikel in Siliconöl. Beim Anlegen eines elektrischen Feldes werden die Partikel polarisiert und es bilden sich perlen- bzw. fibrillenartige Strukturen aus, die zu einer Erhöhung der Viskosität führen.

Magnetorheologische Flüssigkeiten (MRF) sind Dispersionen von magnetisierbaren Teilchen (z.B. Eisenpartikel) in einer Trägerflüssigkeit. Beim Anlegen eines magnetischen Feldes findet eine Magnetisierung der Partikel statt und es bilden sich analog zu den ERF kettenartige Strukturen aus, die zu einer Erhöhung der Viskosität führen.

Dilatante Flüssigkeiten sind Dispersionen, die einen konkav ansteigenden Verlauf der Viskosität in Abhängigkeit der Schergeschwindigkeit aufweisen. Es entsteht eine zweidimensionale Schichtenbildung der Partikel, die bei niedrigen Scherfeldern aneinander vorbeigleiten. Ab einer kritischen Schergeschwindigkeit findet eine Umorientierung der zweidimensionalen Schichten zu einer statistischen dreidimensionalen Partikelanordnung statt, wodurch ein starker Viskositätsanstieg eintritt.

Lipidbilayer und Nervenmembran auf Siliziumchips.

Peter Fromherz

MPI für Biochemie, Abteilung Membran- und Neurophysik

D-82152 Martinsried/München

Membrankanäle können unter Wirkung der durch sie fließenden Ströme mittels Elektrophorese aggregieren [1]. Voraussetzung für diese dissipative 2D-Micellisierung ist ein effizienter Spannungsabfall entlang der Membran. Besonders wirksam ist die Situation der Zelladhäsion, bei der sich zwischen Membran und Substrat ein dünner elektrolytgefüllter Spalt ausbildet [2]. Experimentell muss die Geometrie des extrazellulären Spalts bestimmt werden, der Ionenstrom durch die adhärerende Membran und entlang des Spalts, sowie die räumliche Verteilung der Ionenkanäle. Als Substrat bietet sich aus drei Gründen oxidiertes Silizium an: (i) Es hat eine glatte und inerte Oberfläche. (ii) Als Spiegel ist es in Verbindung mit Fluoreszenzfarbstoffen geeignet, die Geometrie durch Fluoreszenz-Interferometrie zu messen [3, 4]. (iii) Durch Dotieren können Transistoren integriert werden, mit denen die lokalen Spannungen und damit die lokalen Ionenströme bestimmt werden können [5, 6]. Es wird über der Stand der Untersuchungen an Nervenzellen, kultivierten Zell-Linien und synthetischen Lipidvesikel berichtet.

Referenzen

- [1] P. Fromherz, A. Zeiler, *Dissipative Condensation of Ion Channels described by a Langevin-Kelvin Equation*. Phys. Lett. A 190 (1994) 33 - 37.
- [2] P. Fromherz, *Self-Focusing of Ion Channels in Cell Adhesion*. Phys. Rev. E 52 (1995) 1303 - 1305.
- [3] A. Lambacher, P. Fromherz, *Fluorescence Interference-Contrast Microscopy on Oxidized Silicon using a Monomolecular Dye Layer*. Appl. Phys A 63 (1996) 207 - 216.
- [4] D. Braun, P. Fromherz, *Fluorescence Interference Contrast Microscopy of Cell Adhesion on Silicon*. Appl. Phys. A 65 (1997) 341 - 348.
- [5] R. Weis, P. Fromherz, *Frequency Dependent Signal-Transfer in Neuron-Transistors*. Phys. Rev. E 55 (1997) 877 - 889.
- [6] R. Schätzlauer, P. Fromherz, *Neuron-Silicon Junction with Voltage-Gated Ionic Channels*. Eur. J. Neurosci. 10 (1998) 1956 - 1962.

Trenntechnische Aspekte zum Ionenaustausch an festen und fluiden Phasengrenzen

Walter Nitsch, Pawel Plucinski, Thomas Michel

Institut für Technische Chemie der Technischen Universität München

Es werden experimentelle Resultate zu drei Themen vorgeführt, die mit Ionenaustausch im Zusammenhang stehen und für die sich Horizonte neuer Trenntechniken erwarten lassen.

Angesprochen werden Mikroemulsionen als potentielle Trennmedien für hydrophile Komponenten, der Ionenaustausch an Langmuir-Blodgett-Schichten sowie die chemische Extraktion in Hohlfasermodulen.

Bei den Mikroemulsionen liegt die Betonung in der Grundlagenforschung insofern als die am Ionenaustausch erfaßbare Wechselwirkung von inversen Mizellen mit makroskopischen Flüssig/flüssig-Phasengrenzen im Mittelpunkt stehen.

Die mittels Schwingquarzmessung zugängliche Zeitabhängigkeit des Anionenaustausches an polykationischen Langmuir-Blodgett-Schichten betrifft die Charakterisierung und Permeabilität ultradünner Schichten sowie die Behandlung der ablaufenden Transportprozesse.

Für die chemische Extraktion von Schwermetallionen in Hohlfasermodulen (Umwelttechnologie) liegt die Betonung bei der Notwendigkeit einer "naturwissenschaftlichen Modellierung" der Stoffaustauschprozesse zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit des Verfahrens im Vergleich zum konkurrierenden Festionenaustausch.

Reaktionsgesteuerte Struktur- und Phasenumwandlungen in Tensidlösungen

H. Hoffmann

Universität Bayreuth, Physikalische Chemie I, 95440 Bayreuth

Die Mikrostrukturen der in flüssig-kristallinen Mesophasen vorliegenden Tensidaggregaten hängt häufig von der Vorgeschichte und den Herstellungsbedingungen der Phase ab. Mehrkomponentige Systeme werden bei der Herstellung immer gemischt. Dabei treten im allgemeinen hohe Scherkräfte auf, die einen starken Einfluß auf die in den Phasen vorliegenden Strukturen und damit auch auf die makroskopischen Eigenschaften dieser Phasen ausüben. Einmal über Scherung hergestellte Phasen sind für lange Zeiten "stabil" bzw. metastabil, auch wenn sich die Strukturen noch nicht im endgültigen Gleichgewichtszustand befinden.

Im Vortrag wird gezeigt, wie mit Hilfe von chemischen Reaktionen verschiedene flüssig-kristalline Mesophasen erzeugt werden können, ohne daß dabei Scherkräfte auftreten. Die Bildung der Phasen erfolgte dabei aufgrund einer Änderung der chemischen Zusammensetzung der Mischung durch eine chemische Reaktion. In dem System spielen unter den Bedingungen der Herstellung nur thermische Energien der Einzelmoleküle eine Rolle. Das Prinzip wird an zwei Beispielen erläutert.

Eine L_3 -Phase aus Alkyldimethylaminoxid und Cotensid wird durch Zumischen von Ameisensäure protoniert. Es entsteht dabei eine hochviskoelastische Vesikelphase. Wird dagegen die Ameisensäure langsam durch Hydrolyse von Ameisensäuremethylester in der L_3 -Phase erzeugt und die L_3 -Phase wird nicht gerührt, so erhält man eine klassische L_α -Phase aus Doppelschichten. Diese Phase ist nur schwach elastisch und niedrigviskos. Diese Phase kann durch Scherkräfte in eine Vesikelphase überführt werden.

In einem anderen Beispiel wird gezeigt, wie durch alkalische Hydrolyse von Hexylacetat in Tetradecyldimethylaminoxid aus einer L_1 -Phase eine optisch isotrope L_α -Phase erzeugt werden kann, in der Vesikel vorliegen. Durch direkte Zumischung von Hexanol zu der Tetradecyldimethylaminoxidlösung erhält man dagegen eine doppelbrechende L_α -Phase.

Organic substitution reactions performed in different types of microemulsions

Krister Holmberg, Institute for Surface Chemistry, P.O. Box 5607, SE-114 86 Stockholm, Sweden

The growing interest in employing microemulsions as media for organic synthesis is largely due to their ability to solubilize polar as well as nonpolar components, and to compartmentalize and concentrate the reagents. The reaction rate in properly formulated microemulsions is often quite high, partly because of the large interfacial area of the system and partly due to the catalytic effect exerted by the surfactant.

The use of microemulsions can effect the regioselectivity of organic reactions since the large oil-water interface may act as a template for one reagent. It has also been found that the relative rate of competing reactions will be affected by introducing charged interfaces in the reaction medium. For instance, S_N1 reactions are retarded in systems based on anionic surfactants and S_N2 reactions can be accelerated by the use of cationic surfactants.

Two nucleophilic substitution reactions will be discussed in some detail. The effect of the internal structure of the microemulsion, the effect of the type of surfactant used in the formulation and the influence of the counterion of ionic surfactants have been investigated. Comparative experiments have been made with two-phase systems with an added phase transfer reagent: a crown ether or a quaternary ammonium salt. It will be shown that at least for some types of reactions a microemulsion gives a higher reaction rate than a conventional two-phase system catalyzed by a phase transfer reagent.

A drawback with microemulsions as media for chemical reactions is that separation of the surfactant from the product is often a complicated matter. At least with nonionic surfactants advantage can be taken of the temperature dependance of microemulsions. After completed reaction the temperature may be adjusted so that the the product and most of the surfactant partition into different phases. An example of such a procedure to facilitate the work-up will be given.

Solution Properties of Fluorescently-Labeled Poly(acrylic acid)s in Presence of Surfactants

Dan F. Anghel and Françoise M. Winnik*

Department of Colloids, "I. G. Murgulescu" Institute of Physical Chemistry,
Spl. Independentei 202, 77208 Bucharest, Romania

*Department of Chemistry, McMaster University, 1280 Main Street West, Hamilton, Ontario,
Canada L8S 4M1

Pyrene-labeled poly(acrylic acid)s are used as models to investigate interactions of associative thickeners with surfactants. The labeled polymers differ either by the 1-pyrenylmethyl or 4-(1-pyrenyl)butyl fluorophore or by the amount of grafting. The surfactants had the same hydrophobic tail but different ionic and nonionic polar head groups. Effects induced by pH and ionic strength were also considered. The initial binding of dodecyltrimethylammonium chloride brings about an increase of excimer emission. It denotes shrinking of the polymer which lasts until the critical aggregation concentration (CAC). Beyond CAC, there is an excimer remission accompanied by an enhanced monomer emission. This accounts for a decrease of ground-state pyrene aggregation because of solubilizing the labels into the polymer-bound surfactant aggregates. The CAC values were always lower than the CMC of surfactant. The change of CAC with the pH and ionic strength demonstrates that the efficiency of polymer-surfactant interaction depends significantly upon the charge density of the polymer. At acidic pH, the interaction is mainly driven by the hydrophobic effect, whereas at neutral and alkaline pH, the complex formation combines the electrostatic forces with the hydrophobic effect. In the case of polymer bearing 1-pyrenylmethyl substituents, the monomer emission fine structure is sensitive to the polarity of the chromophore environment. As for the pyrene probe, the ratio I_1/I_3 of the intensity of the (0,0) band to the (0,3) band decreases with decreasing the solvent polarity. This sensitivity is lost in the case of the 4-(1-pyrenyl)butyl substituent. Sodium dodecyl sulfate interacts only at low pH, the CAC values both in the presence and absence of NaCl are smaller than the respective CMC's, and the interaction is basically due to hydrophobic forces. The nonionic surfactant ($C_{12}E_8$) influences the solution behavior of labeled polymers at both acidic and neutral pH, the interaction being stronger at low pH. The electrolyte produces higher CAC values than those without it, but lower than CMC. The complexes may originate from a combination of hydrophobic and multiple hydrogen bondings.

Säure-Base-Gleichgewichte bei linearen und verzweigten Polyelektrolyten

Michal Borkovec

Department of Chemistry, Clarkson University, Potsdam, NY 13699-5814, USA.

Das Ionisierungsverhalten von verschiedenen nieder- und hochmolekularen Aminen können im Rahmen eines einfachen Ising Modells umfassend erklärt werden. Dieses Modell wird üblicherweise in der statistischen Mechanik zur Beschreibung von magnetischen Systemen verwendet. In unserer Interpretation sind die eingehenden Parameter die mikroskopische Gleichgewichtskonstanten der einzelnen ionisierbaren Gruppen und eine begrenzte Anzahl von Wechselwirkungsparametern. Diese Beschreibung ist äquivalent zur klassischen Beschreibung von polyprotischen Säuren und Basen mittels chemischer Gleichgewichte für Systeme mit kleiner Anzahl von ionisierbaren Gruppen. Dieses Modell kann jedoch auch zur Beschreibung von Polyelektrolyten mit einer großen Anzahl von ionisierbaren Gruppen verwendet werden. Ionisierungseigenschaften von einer Reihe von niedermolekularen Aminen, wie auch von einer Reihe von hochmolekularen Polyaminen (insbesondere lineare und verzweigte Polyäthylen- und Polypropylenimine) können quantitativ erklärt werden. Dieses Modell läßt zusätzlich die Beschreibung mikroskopischen Gleichgewichtsvorgänge. Diese Vorgänge können mit Hilfe von ^{15}N -Kernresonanzspektroskopie untersucht werden.

Functional Polymer Latex Systems

Brian Vincent

Leverhulme Professor of Physical Chemistry

School of Chemistry, University of Bristol, Bristol, BS8 1TS, U.K.

Functional Polymer Latex Systems may be defined as those latex systems where the structure and chemistry of the polymer particles is designed to impart a desired functionality to the system. A wide variety of such structures may be envisaged having various morphologies, e.g. core / shell, "currant-bun", microgel particles, liquid polymer droplets, etc. A large range of functionalities may be achieved with such latex systems, including catalysis, selective absorbents, molecular carriers, controlled release, electrically / magnetically/ optically active particles, etc.

This contribution will highlight several types of functional latex systems, including :

(a) *electrically conducting polymer latex particles*, based on polypyrrole or polyaniline, for use in surface coatings (e.g. for electromagnetic shielding) and in electrorheology .

(b) *colloidal microgels* for use in conformance control (in oil wells) and selective absorption and release of "active ingredients" (e.g. pharmaceuticals or agrochemicals); various microgel types will be discussed, including ones based on poly(N-isopropylacrylamide) and poly(vinylpyridine).

(c) *core / shell systems*, based on a liquid core plus solid (or gel-like) shell, for use in controlled release or pressure release. The core is an organic liquid and the shell a polymer, e.g. poly(methylmethacrylate).

Contact Angle Measurement and Contact Angle Interpretation

A. W. Neumann

Department of Mechanical and Industrial Engineering, University of Toronto, 5 King's College Road, Toronto, Ontario, Canada M5S 3G8

Low-rate dynamic contact angles of a large number of liquids were measured on various solid surfaces by Axisymmetric Drop Shape Analysis - Profile (ADSA-P). It is found that not all experimental contact angles can be used for energetic calculations: For instance, in some cases, slip and stick contact angle behaviour occurs where the contact angle fluctuates by as much as 35° . Thus, circumspection is necessary in the decision whether or not the experimental contact angles can be used to interpret surface energetics in conjunction with Young's equation and whether the solid-liquid systems violate the basic assumptions made in all contact angle approaches. It is shown that, if one omits the inconclusive contact angle measurements, the liquid-vapour surface tension times cosine of the contact angle changes smoothly with the liquid-vapour surface tension, i.e. $\gamma_{lv}\cos\theta$ depends only on γ_{lv} for a given solid surface (or solid surface tension). Changing the solid surface (and hence γ_{sv}) shifts the curves in a very regular manner. Thus, $\gamma_{lv}\cos\theta$ depends only on γ_{lv} and γ_{sv} . Intermolecular forces do not have an additional and independent effect on the contact angles. Because of Young's equation, the solid-liquid surface tension γ_{sl} can be expressed as a function of only γ_{lv} and γ_{sv} . These contact angle patterns are in harmony with those patterns obtained for other inert (polar and non-polar) surfaces.

Goniometer and ADSA-P contact angle measurements are also compared: they are shown to be essentially identical for solid-liquid systems which have constant contact angles, i.e. for solid surfaces which are very inert. In the specific case of slip/stick of the three-phase contact line, using a goniometer technique for the contact angle measurements, the observed static advancing angle is only one (the largest) value of the whole range of advancing angles, as registered by the automated ADSA-P technique. The latter observation makes use of the Young equation impossible. Thus, conventional goniometer measurements may produce a mixture of meaningful and meaningless contact angles, with no criteria to distinguish between the two. This provides partial explanation of the contact angle controversy in the literature.

A large amount of dynamic contact angle data was generated. An equation which follows these experimental patterns and which allows the determination of solid surface tensions is discussed. It is found that the equation of state approach satisfies the key requirement for such approaches, i.e. the γ_{sv} values from experimental contact angles are constant and independent of the choice of the liquids.

INTERACTIONS OF MONODISPERSED COLLOIDS WITH SOLUTES AND SOLIDS

Egon Matijević

Center of Advanced Materials Processing
Clarkson University, Potsdam New York 13699-5814, USA

The availability of different monodispersed colloids has made it possible to investigate a number of processes of academic and practical interest. This presentation will specifically deal with three different cases:

1. Interactions of monodispersed colloids with dyes to produce pigments and films of exceptional optical properties.
2. Aggregation of nanosize particles to yield uniform colloid dispersions of large spheres.
3. Adhesion of monodispersed particles from solutions onto solid surfaces as a special case of interactions in heterosystems.

**3. Nachwuchstage
der Kolloid- und Grenzflächenforschung
Kurzfassungen der Poster
A1 – A18**

Über die Struktur von Adsorptionsschichten löslicher Amphiphile

S.-M. Bae, K. Haage, H. Motschmann, und H. Möhwald

Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung, 12489 Berlin, Deutschland

Die Adsorptionsschicht eines löslichen Amphiphils an der Wasser-Luft-Grenzfläche wurde mittels Second-Harmonic Generation (SHG) und Oberflächenspannungsmessungen untersucht.

SHG ist eine grenzflächenspezifische Untersuchungsmethode, mit deren Hilfe die Symmetrie der Grenzfläche, die Anzahldichte und die Orientierung der Amphiphile an der Grenzfläche bestimmt werden können.

Auf dem Poster werden die makroskopischen Eigenschaften der Adsorptionsschicht auf der Basis der Struktur der Amphiphile und der Isothermenmessung $\sigma(c)$ diskutiert. Anhand der Ergebnisse werden die verschiedenen thermodynamischen Modelle überprüft.

Adsolubilisierung von nichtionischen Verbindungen an tensidbelegtes Silikagel: Einfluß der Länge der tensidischen Alkylkette

T. Behrends, R. Herrmann

Lehrstuhl für Hydrologie, Universität Bayreuth

Zwischen Solubilisierung und Adsolubilisierung, das heißt der Erhöhung der Sorption von organischen Verbindungen an Festphasenoberflächen durch deren Belegung mit Tensiden, gibt es viele Gemeinsamkeiten, aber auch Unterschiede. Die Art wie sich Tensidmoleküle an der Festphase anordnen unterscheidet sich von einer Mizellbildung in freier Lösung. Die Formation von "Admizellen" wird durch die Eigenschaft der Festphasenoberfläche beeinflusst. In diesem Kontext haben wir untersucht, wie die Adsolubilisierung von der Alkylkettenlänge der Tenside abhängt. Dazu wurde in Batchexperimenten der Verteilungskoeffizient von nichtionischen Verbindungen zwischen der Wasserphase und Silikagel, an welches bei verschiedenen pH-Werten Alkytrimethylammonium Tenside mit einer Alkylkettenlänge zwischen 10 und 16 C-Atomen adsorbiert wurden, ermittelt. Werden die Verteilungskoeffizienten auf den Gehalt an organischen Kohlenstoff der adsorbierten Tenside normiert ergeben sich keine konstanten Werte. Während für die Tenside mit 14 und 16 C-Atomen in der Alkylkette der normierte Verteilungskoeffizient für die untersuchten Stoffe weitestgehend übereinstimmt, ergeben sich für kürzere Alkylketten deutlich kleinere Werte. Dieser Effekt wird durch den pH-Wert der Lösung, der sich auf die Oberflächenladung des Silikageles auswirkt, modifiziert. Eine Erklärung für diese Beobachtungen ist darin zu sehen, daß mit abnehmender Alkylkettenlänge der Tenside die Bedeutung von "hydrophoben" Wechselwirkungen zwischen den Tensidmolekülen gegenüber den Wechselwirkungen zwischen Tensidmolekül und mineralischer Oberfläche abnimmt. Wir nehmen an, daß dadurch die Tensidbelegung ihren "mizellähnlichen" Charakter zunehmend verliert und hydrophobe Substanzen nicht mehr in eine lipophile Umgebung übertreten können sondern an einer hydrophobierten Oberfläche adsorbieren.

Was kann die Nichtlineare Optik der Kolloid- und Grenzflächenforschung bieten?

C. Radüge, S.-M. Bae und H. Motschmann

Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung, 12489 Berlin, Deutschland

Department of Physics, University of California, Berkeley, CA 94720, USA

Auf dem Poster sollen zwei seit längerem bekannte nichtlinear optische Techniken vorgestellt und deren Potential anhand von aktuellen Forschungsergebnissen verdeutlicht werden.

Die den Techniken zugrunde liegenden Prozesse - Erzeugung der Zweiten Harmonischen (SHG, second-harmonic generation) bzw. Summen-Frequenz Erzeugung (SFG, sum-frequency generation) - besitzen gegenüber herkömmlichen, linear optischen Methoden eine herausragende Eigenschaft: Als Prozesse zweiter Ordnung sind die Meßsignale stark symmetrieabhängig und verschwinden in Dipolnäherung in punktsymmetrischen Medien, also z.B. in Gasen und in den meisten Flüssigkeiten. Die Untersuchungsmethoden sind zudem nicht auf Vakuumbedingungen angewiesen sowie berührungs- und zerstörungsfrei. Als Meßstrahl dient Laserlicht (UV/VIS/nahes u. mittleres IR), wodurch jede für Licht zugängliche Grenzfläche charakterisiert werden kann - also auch sg. "verborgene" flüssig-flüssig oder flüssig-fest Grenzflächen.

Im ersten Ergebnisteil werden SHG-Resultate an wasserlöslichen Amphiphilen präsentiert, die helfen sollen ein Paradoxon aufzulösen: Viele Messungen der Oberflächenspannung an der Wasser-Luft-Grenzfläche in Abhängigkeit von der Volumenkonzentration des Amphiphils ergeben thermodynamisch keinen Sinn. Obwohl es gelang einige Beobachtungen auf Verunreinigungen zurückzuführen, bleiben noch immer ungeklärte Fragen. Die SHG stellt eine alternative Methode dar um Oberflächenkonzentrationen bestimmen zu können, und bietet darüber hinaus die Möglichkeit, Aussagen über molekulare Anordnungen zu machen. Entsprechende Ergebnisse werden vorgestellt und interpretiert.

Der zweite Ergebnisteil verdeutlicht die Stärke der SFG: Im Gegensatz zur SHG liefert sie spektroskopische Informationen und ist somit in der Lage, gezielt die Oberflächenkonzentration und Ausrichtung einzelner *Molekülgruppen* zu bestimmen. Als Beispiel dienen Schwefelsäure-Wasser-Gemische, wie sie in der Atmosphären- und Umweltchemie eine große Rolle spielen. Die Ergebnisse verdeutlichen, daß mit dieser Technik aufgrund der Symmetrieabhängigkeit nicht nur adsorbierte dünne Schichten sondern auch die obersten Moleküllagen von *reinen Flüssigkeiten* spektroskopiert werden können. Mögliche Anwendungen für flüssig-flüssig Grenzflächen (z.B. Wasser-Hexan) werden diskutiert.

Adsorption des Kationensids Cetylpyridiniumchlorid an polyelektrolytmodifizierte Oberflächen

K. Vermöhlen, H. Lewandowski, H.-D. Narres, M.J. Schwuger

Institut für Angewandte Physikalische Chemie
Forschungszentrum Jülich GmbH, D-52425 Jülich

Metalloxide spielen wegen ihrer Häufigkeit und ihrer großen Oberfläche eine wesentliche Rolle u.a. für die Sorptionseigenschaften des Bodens. Dabei ist es weniger die reine Metalloxydoberfläche, die in diesem Zusammenhang wichtig ist, sondern die mit organischen Molekülen belegte Oberfläche. Die organischen Moleküle, im Boden häufig Huminstoffe, modifizieren die Oxidoberfläche so, daß sich das Verhalten der Oxide gegenüber anthropogenen organischen Schadstoffen verändert. Da Huminsäuren aufgrund ihrer vielen Carboxylgruppen Polyelektrolytcharakter besitzen, läßt sich ihr Verhalten gut mit dem synthetischer Polyelektrolyte vergleichen.

Es wird das Adsorptionsverhalten einer aus Parabraunerde (A_p -Horizont Jülich-Merzenhausen) isolierten Huminsäure (HS), und der synthetischen Polyelektrolyte Polyacrylsäure (PA) und Polymethacrylsäure (PMA) an Goethit (α -FeO(OH)), Gibbsite (γ -Al(OH)₃) und Aluminiumoxid (δ -Al₂O₃) untersucht. Die gemessenen Isothermen sind alle vom high-affinity-Typ. Elektrokinetische Messungen zeigen, daß durch die Adsorption der Polyelektrolyte die ursprünglich positiv geladenen Oxidoberflächen über den Ladungsnullpunkt hinaus in den negativen Bereich umgeladen werden.

Das kationische Tensid Cetylpyridiniumchlorid (CPC) wird effektiv an mit verschiedenen Polyelektrolyten modifizierten Oxidoberflächen gebunden, während z.B. an reinem γ -Al(OH)₃ keine merkliche Adsorption stattfindet. Die Adsorptionsisothermen haben einen S-förmigen Verlauf. Mit Erreichen der kritischen Mizellbildungskonzentration CMC im Überstand bleibt die adsorbierte CPC Menge konstant. Es adsorbiert über den reinen Ladungsausgleich hinaus weiteres Tensid an den modifizierten Oberflächen, wie durch elektrokinetische Untersuchungen nachgewiesen werden konnte. Das Verhalten von Cetylpyridiniumchlorid an polyelektrolytmodifizierten Oxidoberflächen ist vergleichbar mit dem in der Literatur beschriebenen Adsorptionsverhalten von kationischen Tensiden an negativ geladenen Oxidoberflächen. Dagegen unterscheidet es sich deutlich von der Wechselwirkung zwischen kationischen Tensiden und gelösten anionischen Polyelektrolyten.

Bei einem Vergleich des Adsorptionsverhaltens von CPC an verschiedenen Oxiden, die alle mit dem gleichen Polyelektrolyt modifiziert sind, wird deutlich, daß die Adsorption bezogen auf den Polyelektrolyt für alle Oxide gleich ist. Für die Reaktion mit Kationensiden ist demnach die Art der Oberflächenmodifikation entscheidend, das heißt, welcher Polyelektrolyt zur Belegung eingesetzt worden ist. Die Eigenschaften des Oxids bestimmt nur die adsorbierte Menge des Modifikationsmittels.

Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen zur Adsorption von nichtionischen Tensiden an Mineraloberflächen

T.Copitzky¹, K.László², E.Koglin¹, M.J.Schwuger¹

¹ Institut für Angewandte Physikalische Chemie, Forschungszentrum Jülich GmbH, D-52425 Jülich

² Department of Physical Chemistry, Technical University of Budapest, H-1521 Budapest

Die Untersuchung der Adsorption von oberflächenaktiven Substanzen an Mineralen ist hauptsächlich aus zwei Gründen von Interesse. Zum einen gelangen Tenside als Lösungsvermittler in Pflanzenschutzmittelformulierungen und durch die Aufbringung von Klärschlamm auf landwirtschaftlich genutzte Flächen direkt in den Boden. Zum anderen werden gezielt mit Tensiden behandelte Minerale für eine Vielzahl industrieller Produkte und Prozesse genutzt.

Die Rasterkraftmikroskopie (Atomic Force Microscopy; AFM) hat sich als leistungsfähige Methode bei der Untersuchung von Oberflächen und ihrer gezielten chemischen Modifizierung erwiesen. Besonders das hohe Auflösungsvermögen von weniger als 5 nm in lateraler und deutlich weniger als 1 nm in vertikaler Richtung bietet die Möglichkeit, das Adsorptionsverhalten von Molekülen an Oberflächen direkt zu untersuchen. Zusätzlich kann durch den Einsatz von Non-Contact Verfahren die auf die Probe wirkende Kraft während des Rasterns der Oberfläche mit einer feinen Siliziumspitze soweit reduziert werden, daß auch nicht chemisch fest mit der Oberfläche verbundene Molekülschichten untersucht werden können.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen können einen Beitrag dazu leisten, die Prozesse im Zusammenhang mit der Adsorption besser zu verstehen und dadurch z.B. industrielle Produkte zu optimieren.

Als Substrat für die in diesem Beitrag vorgestellten Ergebnisse wurde Quarzsand verwendet. Als Adsorbate kamen nichtionische Tenside, speziell Pentaethylen-glykol-monododecylether (C12E5), zum Einsatz.

Charakterisierung der Adsorbatstruktur im System Polyvinylpyrrolidon / Natriumdodecylsulfat / Tonmineral mit Hilfe aromatischer Moleküle als Sonden

A. Hild, J.-M. Séquaris, H.-D. Narres und M.J. Schwuger
Institut für Angewandte Physikalische Chemie
Forschungszentrum Jülich GmbH, D-52425 Jülich

Tonmineraloberflächen weisen eine starke Bindungskapazität für das Neutralpolymer Polyvinylpyrrolidon (PVP) auf^{1,2}. Das Adsorptionsverhalten dieser neuen, modifizierten Oberflächen in Bezug auf amphiphile Substanzen (Tenside) hängt stark von der vorliegenden Adsorbatstruktur des PVP ab³.

Flache Adsorbatstrukturen sind nicht in der Lage, das Aniontensid Natriumdodecylsulfat (SDS) zu binden, wohingegen ein hoher Loop-Anteil die SDS-Adsorption begünstigt. Die voluminösen Adsorbatstrukturen ragen stark in die Lösung hinein und sind somit weit von den negativen Tonmineraloberflächen entfernt. Hierdurch werden die elektrostatischen Abstoßungskräfte zwischen Tensid und Tonmineraloberfläche vermindert. Das an der Tonmineraloberfläche gebildete Polymer-Tensid-Aggregat kann nun aromatische Moleküle (Pyren, Chlorphenol) solubilisieren.

Um Informationen über das Solubilisierungsverhalten der verschiedenen Adsorbatstrukturen zu gewinnen, wird Pyren als hydrophober Marker in fluoreszenzspektroskopischen Untersuchungen verwendet. Ferner wird das Adsorptionsverhalten von Chlorphenol untersucht.

Mit Hilfe des Solubilisierungsverhaltens aromatischer Moleküle können somit Rückschlüsse auf die gebildeten Adsorbatstrukturen gezogen werden.

- [1] A. Hild, J.-M. Séquaris, H.-D. Narres und M.J. Schwuger
Adsorption of polyvinylpyrrolidone on kaolinite
Colloids and Surfaces, **123-124**, 515-522 (1997)
- [2] A. Hild, J.-M. Séquaris, H.D. Narres und M.J. Schwuger
Untersuchungen zum Adsorptionsverhalten des Neutralpolymeren Polyvinylpyrrolidon (PVP) an Tonmineraloberflächen: Vergleich Ca-Bentonit/Na-Montmorillonit
Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft; **83**, 25-28 (1997)
- [3] A. Hild, J.-M. Séquaris, H. D. Narres und M. J. Schwuger
Adsorption of anionic surfactant Na-dodecylsulphate (SDS) at the polyvinylpyrrolidone (PVP) modified Na-montmorillonite surface
Progress in Colloid & Polymer Sci., (1998) im Druck

STABILISIERUNG TENSIDFREIER O/W-EMULSIONEN DURCH HETEROKOAGULATE

S. ABEND*, U. NEUHÄUSLER** UND G. LAGALY

*Institut für Anorganische Chemie
Christian-Albrechts-Universität Kiel (CAU)
Olshausenstr. 40-60; 24098 Kiel;
Tel.: 0431 880 3259; Fax: 0431 880 1608;
Email: sabend@email.uni-kiel.de

** Department of Physics
State University New York (SUNY)
Stony Brook, NY 11794-3800 (U.S.A.);
Tel.: +1 516 632 8097; fax: +1 516 632 8101;
Email: uneuhae@xray1.physics.sunysb.edu

Die Stabilisierung von Emulsionen durch fein verteilte Feststoffpartikel an der Öl/Wasser-Grenzfläche ist seit Beginn dieses Jahrhunderts bekannt. Die für dieses Phänomen entwickelten Modellvorstellungen zur Adsorption von Partikeln an flüssig/flüssig-Grenzflächen beziehen sich auf isotrope, meist kugelförmige Partikel. Eine Stabilisierung durch koagulierte Partikel wurde bisweilen ausgeschlossen. In dieser Arbeit wird gezeigt, daß Koagulate von kolloidalen Feststoffen zur Stabilität von Emulsionen beitragen können.

Als „Feststoffemulgatoren“ dienen anisotrope Schichtverbindungen, das Tonmineral Natriummontmorillonit und das Doppelhydroxid Hydrotalkit. Beide Feststoffe werden so präpariert bzw. aufbereitet, daß sie gut dispergierbar sind. In Mischungen beider Stoffe kommt es durch die gegensätzlichen Schichtladungen zur Ausbildung von Heterokoagulaten aus Montmorillonit und Hydrotalkit. Je nach Massenzusammensetzung bilden die Heterokoagulate unterschiedliche Strukturen aus.

Findet die Heterokoagulation in Systemen aus nicht mischbaren Flüssigkeiten statt, und wird dabei ein hoher Energieeintrag z. B. in Form von Scherung eingebracht, entstehen ohne Zusätze von klassischen Emulgatoren sehr stabile Emulsionen. Die Eigenschaften dieser Emulsionen bezüglich Tröpfchengröße und Fließverhalten variieren mit der Zusammensetzung des Heterokoagulates.

Die so gewonnenen Emulsionen wurden bezüglich ihrer Streß- und Lagerstabilität sowie ihrer rheologischen Eigenschaften ausführlich charakterisiert. Weiter wurde durch licht- und röntgenmikroskopische Untersuchungen versucht, eine Korrelation zwischen der Heterokoagulatstruktur und den Emulsionseigenschaften zu finden.

Einfluß solubilisierter Anthracenderivate und deren Photodimerisierung auf die Größe von DODAB-Vesikeln

Andreas Schütz

Institut für Korrosionsschutz Dresden GmbH, Gostritzer Str. 61-63, 01217 Dresden

und

Thomas Wolff

Technische Universität Dresden, Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, 01062 Dresden

Synthetische Vesikel des Tensids Dioctadecyldimethylammoniumbromid (DODAB) in wäßriger Lösung werden nach Literaturangaben [1] unilamellar und nehmen die Form oblater Ellipsoide mit Achsen von 165 nm und 25 nm an, wenn man die Lösungen hinreichend mit Ultraschall behandelt hat. Diese Aggregate gelten als stabil gegen Verdünnung. Auch ist ein Einfluß solubilisierter Substanzen auf die Aggregatgröße unseres Wissens nicht beschrieben.

Nachdem Änderungen von Form und Größe mizellarer Aggregate in wäßriger Lösung bzw. in lyotrop flüssigkristallinen Tensidsystemen durch Solubilisate und deren Photoreaktionen mittlerweile vielfach bekannt sind [2], zeigen wir hier erstmals solche Effekte bei den sehr viel stabileren Vesikel-Aggregaten. Wir haben die Dimension solcher Vesikel (5×10^{-3} mol/l DODAB in H_2O) mit Hilfe der zeitaufgelösten elektrisch induzierten Doppelbrechung bestimmt und erhalten für die ungestörten Vesikel einen Wert von 170 ± 10 nm entsprechend der langen Achse des Ellipsoids nach Literaturangabe. In Gegenwart von nur 5×10^{-8} mol/l 9-(Hydroxymethyl)anthracen sinkt dieser Wert auf 65 ± 3 nm, bei 5×10^{-4} mol/l erhält man 48 ± 3 nm. Wird letzteres System mit UV-Licht bestrahlt (wobei sich Dimere des 9-(Hydroxymethyl)anthracens bilden [3]), so wächst die Größe des Vesikels wieder auf 55 ± 3 nm. Die Verkleinerung der Vesikeln in Gegenwart des Solubilisats wird auch von Messungen der dynamischen Lichtstreuung bestätigt.

Die Photodimere des 9-(Hydroxymethyl)anthracens entstehen bei Bestrahlung in Vesikel-Lösung in zwei regioisomeren Formen (Kopf-Schwanz bzw. Kopf-Kopf), deren Verhältnis (KS:KK) als Funktion der Temperatur ein Minimum durchläuft [3].

[1] J.H. Fendler, *Acc. Chem. Res.* **13** (1980) 7-13

[2] T. Wolff und B. Klaußner, *Adv. Colloid Interface Sci.* **59** (1995) 31-94

[3] A. Schütz und T. Wolff, *J. Photochem. Photobiol., A:Chem.* **109** (1997) 251-258

Superabsorber

E. Selic, W. Borchard

Gerhard-Mercator-Universität-Gesamthochschule Duisburg
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
Fachgebiet Angewandte Physikalische Chemie

Superabsorber sind hochquellbare vernetzte Substanzen, die in der Lage sind, bis zum 5000 fachen ihres Trockengewichtes an Flüssigkeit aufzunehmen. Ihre Haupteinsatzgebiete sind daher Inkontinenz- und Hygiene-produkte. Die meisten Superabsorber bestehen aus vernetzten Polyelektrolyt-Mikrogelen wie z.B. Polyacrylat-Mikrogelen.

Im allgemeinen existieren keine umfassenden Charakterisierungsmöglichkeiten für die Untersuchung des Quellverhaltens von Superabsorbent. In unserer Abteilung wurde eine neue Quellungsapparatur entwickelt, die die Bestimmung des Volumenquellungsgrades im Gleichgewicht und unter verschiedenen äußeren Drücken sowie die der Sorptionsgeschwindigkeit ermöglicht. Ferner kann das Diffusionsverhalten der Systeme untersucht werden. Die Messungen können mit verschiedenen Quellmitteln erfolgen.

Zusätzlich werden Bulkgele aus Superabsorbent im Zentrifugalfeld untersucht. Mit Hilfe der Ultrazentrifuge lassen sich Gleichgewichts-Quellungsdrücke in Abhängigkeit von der Konzentration des vernetzten Polyelektrolyten bestimmen. Unter Verwendung der ermittelten Quellungsdruck-Konzentrations-Kurven ist es möglich, die thermodynamischen und elastischen Kenngrößen zu ermitteln, die das Quellungsverhalten von Polyelektrolytgele beschreiben.

Ein weiteres Forschungsgebiet ist die Synthese von Polyelektrolyt-Mikropartikeln, die in Membranen eingeschlossen sind. Ziel ist die Herstellung eines osmotischen Systems, welches aufgrund von thermodynamischen Überlegungen ein höheres Absorptionsvermögen und eine höhere Druckstabilität besitzt als eine vernetzte Substanz.

Bei Kern-Schale-Systemen, die aus verschiedenen stark vernetzten Polyelektrolyten aufgebaut sind, wird durch eine stärker vernetzte Hülle verhindert, daß aus dem schwach vernetzten Kern, der ein großes Quellvermögen besitzt, lösliche Anteile (Oligomere) in das Quellmittel gelangen.

„Rheologische Untersuchungen von Kohlenhydrattensidlösungen“

J. Schulte, S. Enders, K. Quitzsch.

Fakultät für Chemie und Mineralogie der Universität Leipzig
Wilhelm - Ostwald Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
Linnéstr. 3; D-04103 Leipzig

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der experimentellen Untersuchung der Strukturen in tensidhaltigen Lösungen. Dazu wird auf Grund ihrer enormen Bedeutung (Hautverträglichkeit / Umweltfreundlichkeit) die Substanzklasse der Alkylpolyglycoside (APG) ausgewählt.

Zunächst erfolgte die Untersuchung von wäßrigen Lösungen der reinen Alkyglycoside (C_8G_1 , $C_{10}G_1$ und $C_{12}G_1$). Ein Vergleich mit den rheologischen Eigenschaften von wäßrigen Lösungen der technischen Kohlenhydrate ($C_{8-10}G_x$, $C_{12-14}G_x$ und $C_{8-16}G_x$) zeigt den großen Einfluß der länger-kettigen Bestandteile und des Glycosidierungsgrades im technischen Gemisch. Während sich beispielsweise die Viskositäten zwischen $C_{10}G_1$ und $C_{8-10}G_x$ durchschnittlich um den Faktor 2 unterscheiden, differieren sie zwischen C_8G_1 und $C_{8-10}G_x$ ungefähr um den Faktor 4 bei gleicher Tensidkonzentration. Noch deutlicher ist der Unterschied im Vergleich der Viskosität zwischen den reinen Tensiden und $C_{8-16}G_x$, die sich in Größenordnungen unterscheiden, analoge Aussagen gelten auch für die Scheraktivierungsenergien.

Mit Hilfe von Fließversuchen konnten Strukturänderungen in wäßrigen Lösungen detektiert werden. Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität bestätigt die Existenz von Umwandlungen in der Mikrostruktur durch eine Änderung in der Scheraktivierungsenergie in Abhängigkeit der Tensidkonzentration.

Analogien in der Veränderung in den Aktivierungsenergien bzgl. der Diffusion und der Reibung werden mit entsprechenden Messungen der dynamischen Lichtstreuung (Transportdiffusion) und der PFG-NMR (Selbstdiffusion) diskutiert.

Zur Detektion der Phasenübergänge und zur Bestimmung der Strukturrelaxationszeiten wurden Oszillationsversuche in Abhängigkeit der Konzentration, der Frequenz und der Temperatur durchgeführt. Die theoretische Beschreibung der experimentell ermittelten Verlust- und Speichermodule erfolgte mit dem Maxwell-Modell.

Charakterisierung thermoreversibler Gele im Zentrifugalfeld

D. Kisters, W. Borchard

Gerhard-Mercator-Universität-Gesamthochschule Duisburg

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie

Fachgebiet Angewandte Physikalische Chemie

Nach der Definition von P.H. Hermans ist ein Gel ein bikontinuierliches System, das aus mindestens zwei Komponenten besteht und elastische Eigenschaften aufweist [1]. Thermoreversible Gele sind elastische Mischphasen, die durch eine Temperaturänderung vom Zustand der Lösung (Sol) reversibel in den Zustand eines Gels überführt werden können. Bei Gelen liegt in vielen Fällen ein polymeres Netzwerk vor, wobei die Verknüpfung der Polymerketten nicht über Hauptvalenzen, sondern über physikalische Wechselwirkungen erfolgt. Setzt man ein Gel einem Zentrifugalfeld aus, bildet sich in der Gelphase ein Konzentrationsgradient aus, wobei im kontinuierlichen Gleichgewicht ein radial variierender Druck auftritt, der einem osmotisch wirksamen Druck entspricht. Bei großen Ultrazentrifugalfeldern tritt eine radiale Meniskusverschiebung und ein Quellungsdrukgradient im vernetzten, gequollenen Polymeren auf, aus dem die Quellungsdruk-Konzentrationskurve bestimmt wird.

Bei nicht zu großen Umdrehungsgeschwindigkeiten bildet sich mit der Zeit ein Konzentrationsgradient aus, ohne daß sich die Position des Meniskus Gel/Dampf verändert. Die Kenntnis des Konzentrationsverlaufes innerhalb der Gelphase ermöglicht nun die Berechnung der lokalen Bewegung des Massenschwerpunktes r_s des vernetzten Polymeren. Aus der zeitabhängigen Bewegung des Schwerpunktes bzw. bei Kenntnis der Quellungsdruk-Konzentrationskurven können folgende Größen thermoreversibler Gele bestimmt werden [2]:

- 1) Sedimentations-, Diffusions- und phänomenologischer Koeffizient
- 2) Quellungsdruk-Konzentrationskurven
- 3) Wechselwirkungs- und Netzwerkparameter

Der Vorteil bei der Bestimmung dieser Parameter in einer Analytischen Ultrazentrifuge liegt darin, daß im Prinzip mit Mehrlochrotoren bzw. Vielkanalzellen pro Experiment simultan bis zu 70 Gele unter identischen Bedingungen gemessen werden können.

1) P.H. Hermans; *Colloid Science* Vol. II, Editor H.R. Kurt; Elsevier Amsterdam (1949)

2) W. Borchard, H. Hinsken; *Progress in Colloid & Polymer Science* **107**, 172-179, (1995)

Phase behaviour of adhesion molecules during binding of fluid membranes

T. R. Weigl, R. R. Netz, R. Lipowsky

*Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung,
Kantstr. 55, 14513 Teltow, Germany*

Abstract

We study the interaction of two fluid membranes via mobile adhesion molecules (stickers) applying both analytical methods and Monte Carlo simulations. The effective attractive forces between pairs of stickers induced by membrane fluctuations are determined. These forces are shown to cause sticker aggregation if a) the molecular area of the stickers exceeds the area of the surrounding lipid molecules by a certain amount, b) additional modest direct interactions between stickers are present or c) generic repulsive interactions of the membranes lead to a barrier in the effective binding potential. The lateral phase separation in membrane segments with high respectively low sticker concentration results in the coexistence of bound and unbound membrane segments and in a discontinuous unbinding transition. The fluctuation mediated aggregation of stickers during membrane binding might be one mechanism involved in the formation of adhesion plaques occurring in cell adhesion.

Charakterisierung von optisch trüben Suspensionen mittels Lichtstreuung durch die Anwendung von Kreuzkorrelationstechniken

Claus Urban und Peter Schurtenberger

Institut für Polymere, ETH Zürich, CH-8092 Zürich, Schweiz

Lichtstremethoden spielen eine große Rolle bei der Charakterisierung von kolloidalen Suspensionen. In vielen Systemen tritt allerdings schon bei sehr geringen Partikelkonzentrationen eine Mehrfachstreuung des Lichtes auf, wodurch die Anwendung der Lichtstreuung sehr stark eingeschränkt wird. So sind viele, auch industriell relevante Systeme von der Untersuchung mit Lichtstremethoden ausgeschlossen oder sie müssen sehr stark verdünnt werden. Nun führt für viele Systeme eine Änderung der Konzentration zu veränderten charakteristischen Eigenschaften, wodurch aus Messungen an verdünnten Proben sehr oft nicht mehr auf die Eigenschaften des ursprünglichen Systems geschlossen werden kann. Ein sehr interessanter Ansatz zur Vermeidung dieser Problematik wurde von Klaus Schätzel [1] detailliert beschrieben. Die Idee besteht in der Unterdrückung von mehrfach gestreutem Licht in der dynamischen Lichtstreuung mittels einer sog. Kreuzkorrelationstechnik. Damit ist es möglich, optisch trübe Suspensionen mittels Lichtstreuung zu charakterisieren.

Wir haben ein sog. 3d-Kreuzkorrelationsexperiment aufgebaut, mit welchem wir in der Lage sind, trübe Suspensionen mittels dynamischer und auch statischer Lichtstreuung zu charakterisieren. Die Leistungsfähigkeit dieser Technik zeigen Messungen an wohldefinierten Modellsystemen (Suspensionen von Latexteilchen). Wir werden ebenso Messungen an "realen" Systemen, wie z.B. in der Industrie sehr häufig vorkommende Emulsionen, präsentieren. Die erzielten Resultate sind außerordentlich vielversprechend und zeigen, daß solch optisch trübe Systeme im unveränderten Zustand, das heißt, ohne die sonst übliche starke Verdünnung, mit Lichtstremethoden charakterisiert werden können.

Referenzen:

[1] Schätzel, K., J. Mod. Opt., 38 (1991) 1849 - 1865

Oberflächenbestimmung durch Coionenausschluß in Montmorillonitdispersionen

A. Nennemann, L. Ammann, T. Permien, G. Lagaly

Inst. f. Anorg. Chem., Christian-Albrechts-Universität Kiel
Olshausenstr. 40-60, D-24098 Kiel,
Tel.: +49 431 880 3259, Fax: +49 431 880 1608, email: a.nennemann@email.uni-kiel.de

Dispergierte Tonminerale lassen sich vereinfacht als dünne Plättchen mit negativen Ladungen auf den Oberflächen vorstellen. Kationen werden zur Oberfläche hingezogen, während Anionen abgestoßen und entsprechend in der Bulkphase angereichert werden. Unter Berücksichtigung der Gouy-Theorie der diffusen Ionenschicht entwickelte SCHOFIELD 1947 einen quantitativen Zusammenhang zwischen der spezifischen Oberfläche und dem Anionenausschluß. Demnach kann allein durch Messen der Anionenkonzentration in der Bulkphase unter Kenntnis der eingesetzten Mengen die Oberfläche in der Dispersion ermittelt werden.

Es wurden die experimentellen Bedingungen zur zuverlässigen Bestimmung der spezifischen Oberfläche ermittelt. Zentrifugations- und Dialyseverfahren wurden miteinander verglichen und Einflüsse wie Alterung und Zeit- und Feststoffgehaltsabhängigkeit untersucht. Messungen an Rohbentoniten und an unterschiedlich aufgearbeiteten Bentoniten zeigten, daß der Coionenausschluß als einfache Methode zur Oberflächenbestimmung, bspw. an Material für Deponiebarrieren, genutzt werden kann. Eine vereinfachte Aufarbeitung reichte für die Bestimmung der spezifischen Oberfläche aus. Auch wurden unterschiedliche Montmorillonite miteinander verglichen. Die spezifischen Oberflächen aus dem Anionenausschluß wurden mit Werten aus Adsorptionsmessungen an dispergiertem Tonmineral und Gasadsorptionsmessungen am getrockneten Material verglichen.

Molekulare Struktur von Glasionomerzementen

R. ZIMEHL, H. FISCHER-BRANDIES*

Institut für anorganische Chemie,

*Klinik für Kieferorthopädie der Universität Kiel

Glasionomerzemente (GIZ) werden in der modernen Kieferorthopädie immer häufiger zur Klebung von Metallbrackets eingesetzt, da sie ein schmelzschonenderes Arbeiten erlauben als Komposita auf Polymerbasis. Auch als alternativer Füllstoff in der konservierenden Zahnmedizin werden vergleichbare Materialien diskutiert. Konventionelle GIZ bestehen aus einem Calcium-Aluminium-Silikat als anorganischer Glaskomponente und einer wäßrigen Polyelektrolytlösung. Die Materialeigenschaften eines GIZ können je nach Mischungsverhältnis der Komponenten und dem jeweiligen Mischungsverfahren sehr stark variieren.

In der vorliegenden Studie werden deshalb unterschiedliche Glasionomerzemente unter reproduzierbaren Laborbedingungen charakterisiert:

Der Abbindevorgang der GIZ wurde in Klimakammern bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 100 % durchgeführt. Härte und Wassergehalt der GIZ wurden nach Lagerung von Proben in Klimakammern mit unterschiedlichen relativen Luftfeuchtigkeiten bestimmt.

Die Abbindereaktion einiger Glasionomerzemente wurde durch Mikrokolorimetrie (Thermal Activity Monitor, Thermometric AB, Jarfälla, Schweden) verfolgt.

Die Polarität einiger GIZ-Oberflächen wurde durch Messung der Unterwasserkontaktwinkel von Luft und n-Octan nach der Hamilton-Methode abgeschätzt.

Probeklebung von Metallbrackets wurden an frisch extrahierten und konditionierten Rinderzähnen durchgeführt. Die Stärke der Zahnschmelz-GIZ-Metallbracket-Klebung wurde durch Scherabrißversuche (Erichsen-Prüfmaschine) bestimmt.

Probleme der Wechselwirkung grenzflächenaktiver Stoffe bei der küstennahen Ölförderung und beim Transport des hochstarrenden Erdöls durch Rohrleitungen unter den Bedingungen der küstennahen Zonen im Süden Vietnams

Ph.D. Thuc, M.Ph. Carimov, N.V. Canh, N.S. Shadrina

JV "Vietsovetpetro" Vietnam

Das Erdöl der Lagerstätten der küstennahen Zone im Süden Vietnams ist reich an Asphaltinen und Parafinen (etwa 30%) und weist Erstarrungstemperaturen von 30°C auf. Die Temperaturen des Meeresbodens liegen jedoch nicht über 26°C und sinken für etwa 3-5 Monate sogar auf 22-24°C.

Zur Steigerung der Förderung hochparafinierten hochstarrenden Erdöls und dessen Transports durch Seerohrleitungen werden grenzflächenaktive Stoffe angewendet, welche die unten genannten Aufgaben lösen helfen:

- Isolierung des Formationswassers in den makroskopisch uneinheitlichen Schichten durch die Anwendung kolloidaler Systeme (Gele), die mit Tensiden stabilisiert wurden;
- Hydrophobierung der Zone um die Bohrlochsohle der Schicht, um den Wasserdurchbruch in den makroskopisch uneinheitlichen Schichten herabzusetzen;
- Herabsetzung der Erstarrungstemperatur des Erdöls und dessen Transport mit den rheologischen Eigenschaften des Öls;
- Herabsetzung der Dichte der Gas-Flüssigkeits-Systeme durch die Bildung grobdispenser Gasemulsionen bei der eruptiven und gasbildenden Förderung des Wasser-Öl-Gemisches; Herabsetzung der Geschwindigkeit der Ölentgasung;
- Verbesserung der Separation des Produktes in Wasser und Öl;

Bei der Bearbeitung der Zone um die Bohrlochsohle werden hauptsächlich wasserlösliche Tenside angewendet. Um die obengenannten Aufgaben bei der Ölförderung zu lösen, wäre es jedoch zweckmäßig, öllösliche Tenside einzusetzen. Dies hat mit der weiteren Verwendung des mitgeführten Formationswassers zu tun, das nach der Abtrennung des Erdöls ins Meer geleitet wird. Im diesem Beitrag werden verschiedene ökologische und technologische Varianten dieses Problems von JV "Vietsovetpetro" betrachtet.

MICELLIZATION OF SURFACTANT MIXTURES STUDIED BY THE SCFA THEORY

A. de Nijs, F. Leermakers*, E. Klumpp, L. Koopal*, J. Lyklema*

Forschungszentrum Jülich GmbH, Inst. of Applied Physical Chemistry

D-52425 Jülich

*Wageningen Agricultural University, Lab. for Physical Chemistry and Colloid Science

Dreijenplein 6, NL-6703 HB Wageningen

In many products and processes surfactants are used in the form of mixtures because of the favorable interactions that can occur between different surfactants. These interactions influence among other things their micellization. For instance, mixed micelles may be formed at lower cmc values than would be expected from ideal mixing. The present work investigates this effect and other aspects of mixed micellization by using the 'Self-Consistent Field theory for Adsorption and Association' (SCFA).

In the SCFA theory each molecule is seen as a sequence of segments, which are placed in a lattice; to study the association of molecules in solution a lattice of spherical geometry is chosen. A mean field approximation is applied to each lattice layer. The short range interaction between the various segments is expressed by Flory-Huggins parameters; long range interactions are treated according to their electrostatic character. Starting from an (arbitrary) segment distribution one can then calculate the corresponding potential profile, which in turn determines the segment density profile. An equilibrium distribution is found when the profiles are self-consistent. Combining this with the thermodynamics of small systems yields information about the stability of the possibly formed aggregate. In this way, calculations on a surfactant solution at different concentrations can give an estimate of the cmc of the system.

The theory is applied to a mixture of an anionic surfactant, sodium dodecylsulfate (SDS), and a nonionic, dodecylether octaethyleneglycol ($C_{12}E_8$). Predicted cmc values at different molar ratios of the two surfactants are compared with experimentally determined cmc's. Other micellar properties like composition and aggregation number are also presented. To study the effect of the hydrophobic and hydrophilic chain lengths on the mixing different binary solutions of sodium alkylsulfate and C_nE_m are modeled.

Phase Behavior of a Quaternary Nonionic Microemulsion

K. Kluge, T. Sottmann and R. Strey
Universität zu Köln
Luxemburger Straße 116
D-50939 Köln

Alkyl polyglycosides (C_mG_n) are recently becoming used for making nontoxic, biodegradable, nonionic microemulsions. Although alkyl polyglycosides have been known for more than thirty-five years, microemulsions containing these surfactants have not been studied. For investigation of the microstructure in these systems detailed knowledge of the phase behavior is indispensable. Experimental studies have been using commercial blends of C_mG_n , with only a few reports of systematic studies using pure C_mG_n [1,2]. In this work the detailed study of the phase behavior of the system **water–n-octane– C_8G_1 –1-octanol** is presented. Furthermore we just determined the microstructure of the one-phase microemulsions as function of the oil/(oil+water) volume fraction (ϕ) by SANS. Simultaneous measurements of the composition of the mixed amphiphilic film by SANS will enable us to clarify the driving force for the phase behavior and microstructure observed.

- [1] C. Stubenrauch, E.M. Kutschmann, B. Paeplow and G.H. Findenegg, *Tenside, Surfactants Deterg.* **33**, 237 (1996).
[2] L.D. Ryan and E.W. Kaler, *Langmuir*, **13**, 5222 (1997).

**3. Nachwuchstage
der Kolloid- und Grenzflächenforschung
Kurzfassungen der Poster
B1 – B18**

Organisch modifizierte Keramik als Beschichtung für textile Substrate

Torsten Textor, Thomas Bahners, Eckhard Schollmeyer

Deutsches Textilforschungszentrum Nord-West e.V. (DTNW)

Mit Hilfe des Sol-Gel-Verfahrens ist es möglich, organisch modifizierte Keramiken als Beschichtungsmaterial für temperaturempfindliche, flexible Substrate wie Textilien es sind, zu schaffen. Diese Beschichtungsmaterialien basieren auf Siliziumdioxid-Solen (SiO_2 -Partikelgrößen von 5-20 nm), die nach Entfernen des Lösemittels in poröse Xerogele übergehen.

Durch Modifizierungen der Sole z.B. mit organisch modifizierten Trialkoxysilanen wie etwa (3-Glycidyoxypropyl)trimethoxysilane (GPTMS), lassen sich diese Beschichtungen in ihren Eigenschaften, z.B. hinsichtlich ihrer Flexibilität, beeinflussen. Je nach Funktionalisierung der organischen Gruppen kann eine Vernetzung der so modifizierten Partikel über Netzwerkbildner erfolgen, diese kann z.B. durch UV-Strahlung initiiert werden.

Die Sole lassen sich zudem mit solchen aus anderen Metalloxiden wie etwa TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ o.ä. mischen, so daß man sehr homogene Filme aus den verschiedenen Oxiden herstellen kann.

Durch die Wahl der Metalloxide und/oder organischen Modifizierungen der Sole lassen sich viele Eigenschaftsprofile für neue Werkstoffe schaffen, die in weiten Grenzen „maßschneiderbar“ sind.

Beispiele für solche funktionellen Eigenschaften sind: Antischmutz-, Hydrophob-, Hydrophilausrüstung, verbesserte Färbungen, Schutzfunktionen gegen ultraviolette Strahlung, verbesserte Verschleißbeständigkeit, Schutzfunktionen gegen chemische Attacken, Fäulnisschutz, magnetische oder leitfähige Beschichtungen, oder auch therapeutische Systeme (dermal, transdermal).

Synthetic Route to Photonic Crystals: Self-Organization of Uniform Silica Spheres into Artificial Opals

Andrey L. Rogach^{1,2)}, Alexander Eychmüller¹⁾, Oksana E. Rogach^{1,2)}, Nikolai V. Gaponenko³⁾, Sergey V. Gaponenko⁴⁾

¹⁾*Institut für Physikalische Chemie, Universität Hamburg, 20146 Hamburg, Germany*

²⁾*permanent address: Physico-Chemical Research Institute, Belarusian State University, 220080 Minsk, Belarus*

³⁾*Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, 220600 Minsk, Belarus*

⁴⁾*Institute of Molecular and Atomic Physics, Belarus Academy of Sciences, 220072 Minsk, Belarus*

Photonic crystals are three-dimensional structures with strong spatial modulation of the refractive index with a period of the order of the light wavelength. The periodic variations in the dielectric constant leads to the existence of a range of forbidden frequencies for the light propagation through these crystals giving rise to a so-called photonic bandgap. The physical origin of this pseudogap is multiple rescattering and interference of optical waves. Artificial opals made from uniform silica globules are a recently found example of a three-dimensional photonic crystal. The photonic bandgap in artificial opals manifests itself as a stop band in transmission/reflection spectra with the spectral position determined by the silica globule size, the ratio between the refractive indices of the silica globules and the interglobule cavities, and the observation angle. We report on a chemical synthetic route to artificial opals based on the preparation of highly monodispersed silica globules in alcoholic solutions by means of hydrolysis of tetraethyl orthosilicate in the presence of ammonium (modified Stöber method). A strict control of the reagent concentrations and their ratios as well as the use of different alcohols allows to obtain silica globules with sizes ranging between 250 and 650 nm. Slow sedimentation of the globules behaving like hard spheres was achieved by redispersion of the silica globules in dimethylformamide and by addition of LiCl in order to decrease the thickness of the electric double layer. After sedimentation and careful removal of the solvent the silica globules organize themselves into the iridescent ordered phase. A sintering of the samples at moderate temperatures leads to the conversion of the point contacts between globules into faceted ones. Rigid samples of artificial opals some millimeters in size are formed where uniform silica globules are closely packed in a face-centered cubic lattice. Artificial opals possess also a sublattice of interconnected voids which can be impregnated with different materials. The impregnation of the opals with titania nanoparticles having a refraction index sufficiently higher than that of silica globules and with CdTe semiconductor nanocrystals whose emission spectra overlap with the photonic bandgap are two examples of unique optical properties of these composite particles.

U. Schloßer und E.Schollmeyer

Deutsches Textilforschungszentrum Nord West e.V., Krefeld

Untersuchung des kritischen Verhaltens von Mikroemulsionen mittels
Photonenkorrelationspektroskopie

Kurzfassung

Es wurde das kritische Verhalten dreikomponentiger Mikroemulsionen mittels Korrelationspektroskopie sowie Viskositätsmessungen untersucht. Es war zu klären, ob das kritische Verhalten solcher Systeme zwanglos dem Universalitätsprinzip gehorcht. Insbesondere stellte sich die Frage, ob kritisches Verhalten im Sinne des dreidimensionalen Ising-Modells oder gemäß dem renormierten dreidimensionalen Ising-Modell beobachtbar ist. Kennzeichen dafür sind die Werte für die kritischen Exponenten. Der kritische Exponent der Korrelationslänge ν hat gemäß dem dreidimensionalen Ising-Modell den Wert 0,63 bzw. nach der Renormierung den Wert 0,71.

Für die untersuchten Systeme $C_4E_1-H_2O-n$ -Octan, $C_4E_1-H_2O$ -Cyclooctan, und $C_4E_2-H_2O$ -Cyclooctan kann festgestellt werden, daß im Rahmen der Meßgenauigkeit im hydrodynamischen Bereich keine Abweichungen vom Verhalten des Ising-Modells ohne Renormierung gefunden wurden. Eine abschließende und allgemeine Aussage, ob renormiertes Verhalten oder nicht renormiertes Verhalten vorliegt, läßt sich jedoch zur Zeit noch nicht exakt treffen, da die experimentellen Bedingungen noch nicht genügend verfeinert werden konnten.

Untersuchung des Verhaltens von Monolagen endadsorbierter Polymere in Abhängigkeit von der Ankerdichte

R. Teppner und H. Motschmann

Max-Planck-Institut für Kolloid- & Grenzflächenforschung, Rudower Chaussee 5, 12489 Berlin

Viele experimentelle Arbeiten befassen sich mit der Überprüfung von Skalengesetzen endadsorbierter Polymere. Dazu werden geeignete Diblockcopolymere aus der Lösung an einen festen Träger adsorbiert und relevante Größen der Adsorptionsschicht wie Dicke oder adsorbierte Menge ermittelt. Ein Nachteil dieser Vorgehensweise ist das Fehlen der Möglichkeit, die Ankerdichte σ der Polymere im Adsorbat gezielt zu beeinflussen.

In der vorliegenden Arbeit werden amphiphile Diblockcopolymere aus Polystyrol (PS) und Polyethylenoxid (PEO) an der Wasser-Toluol-Grenzfläche adsorbiert. Der kurze hydrophile PEO-Block verankert den langen im Toluol löslichen PS-Block an der Grenzfläche. Eine speziell für optische Untersuchungen an der flüssig-flüssig-Grenzfläche entworfene Filmwaage ermöglicht die Kompression (Ankerdichtenänderung) der adsorbierten Schicht. Die Entwicklung des Brechungsindex und der Dicke der adsorbierten Schicht wird während der Kompression mit Hilfe von ellipsometrischen Messungen verfolgt. Es kann gezeigt werden, daß die Dichte des Adsorbates während der Kompression konstant bleibt wohingegen sich die Dicke linear mit der Ankerdichte ändert. Dieser Befund steht im Einklang mit den Vorhersagen des Skalengesetzes von Alexander und deGennes.

Wechselwirkungen wasserlöslicher Polymere mit Bodenmineralen: Adsorption in Mischsystemen

F. Baßmann, J.-M. Séquaris, H.-D. Narres, M.J. Schwuger

Institut für Angewandte Physikalische Chemie, Forschungszentrum Jülich GmbH,
D-52425 Jülich

Synthetische wasserlösliche Polymere, z.B. Polyacrylsäure (PAA) und Polyvinylpyrrolidon (PVP), finden vielfältige technische Verwendung. Die kaum biologisch abbaubaren Polymere können nach dem Gebrauch in verschiedene Umweltkompartimente gelangen, u.a. auch in Böden. In dieser Arbeit werden daher die physikochemischen Wechselwirkungen der Polymere mit wichtigen Bodenbestandteilen, Aluminiumoxid und Montmorillonit, untersucht. Der Schwerpunkt liegt in der Erfassung und Aufklärung von antagonistischen bzw. synergistischen Effekten in Mischungen der polymeren Umweltchemikalien und der Bodenkomponenten. Hierzu werden Untersuchungen zu folgenden Themenbereichen durchgeführt:

1. Einzeladsorption an Bodenmineralen
2. Adsorption an polymermodifizierten Bodenmineralen
3. Einzeladsorption an Bodenmineralmischungen

Polyacrylsäure, ein negativ geladener Polyelektrolyt, adsorbiert in wesentlich höheren Mengen an Aluminiumoxid als an Montmorillonit. Das Neutralpolymer PVP bindet im Gegensatz zur Polyacrylsäure an Aluminiumoxid in geringen und an Montmorillonit in hohen Mengen.

Ein antagonistischer Effekt zeigt sich bei der Adsorption von PVP an PAA-modifiziertem Aluminiumoxid, während ein synergistischer Effekt die Adsorption von PAA an PVP-modifiziertem Montmorillonit verstärkt.

Im Fall der Adsorption von PAA und PVP an Mischungen aus Aluminiumoxid und Montmorillonit ist ein antagonistischer Effekt festzustellen. Elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Aluminiumoxid- und Montmorillonit-Partikeln haben Einfluß auf den Adsorptionsprozeß.

Bestimmung von Nonylphenolen in handelsüblichen Lebensmitteln

V. Heinke, S. Eder, A. Schwantner, B. Thiele, H. Prast, K. Günther

Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre. Institut 7: Angewandte Physikalische Chemie, Forschungszentrum Jülich GmbH, D-52425 Jülich

Nonylphenoethoxylate (NPEO) finden seit Jahrzehnten eine breite Anwendung als Detergentien in verschiedenen Bereichen der Industrie und der privaten Haushalte. Großtechnisch produziert bilden sie ein Isomerengemisch, in dem die Moleküle innerhalb der Nonylseitenkette unterschiedlich verzweigt sind.

Bei ihrer Verwendung gelangen die Nonylphenoethoxylate ins Abwasser. Innerhalb des sich anschließenden Abbaus entstehen hauptsächlich 4-Nonylphenole (4-NP), welche ausgesprochen persistent sind. So wurden 4-NP-Konzentrationen im g/kg-Bereich (bezogen auf das Feuchtgewicht) in Klärschlamm gefunden [1]. Da sich 4-Nonylphenole als toxisch [2] und östrogen wirksam [3] erwiesen haben, ist es von großem Interesse, Aussagen über die Belastung des Menschen mit 4-Nonylphenolen machen zu können.

Deshalb ist eine Untersuchung insbesondere von handelsüblichen Lebensmitteln dringend erforderlich.

Die Verbindungen wurden zunächst in Miesmuscheln und Garnelen bestimmt. Weiterhin wurden verschiedene alltägliche Lebensmittel analysiert, um die Aufnahme von 4-Nonylphenolen mit der Nahrung erstmals abschätzen zu können. Bei der Auswahl dieser Lebensmittel wurden die Verzehrsgewohnheiten der Bundesbürger berücksichtigt.

Die isomerenspezifische Analyse erfolgte nach Wasserdampfdestillation, gekoppelt mit Flüssig-flüssig-Extraktion, mittels einer off-line-Kopplung von Normalphasen-HPLC und GC/MS. Dabei diente 4-n-Nonylphenol als innerer Standard.

Die ermittelten Gehalte verschiedener Lebensmittelproben werden vorgestellt.

- [1] Giger W, Brunner P, Schaffner C (1984) *Science* 225: 623 -625
- [2] McLeese D, Zitko V, Metcalfe C, Sergeant D (1980) *Chemosphere* 9: 79-82
- [3] White R, Jobling S, Hoare SA, Sumpter JP, Parker MG (1994) *Endocrinology* 135: 175-182

Säulenuntersuchungen zur tensidunterstützten Extraktion von Xylol

S. Kowalski, F.-H. Haegel, G. Subklew

*Forschungszentrum Jülich; Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre;
Institut 7: Angewandte Physikalische Chemie; D-52425 Jülich*

Am Institut für Angewandte Physikalische Chemie (ICG7) werden im Rahmen eines Projektverbundes tensidhaltige Systeme zur in-situ Schadstoffextraktion aus belasteten Böden untersucht. Dabei soll die Verwendbarkeit und Effektivität der von Projektpartnern durch physikalisch-chemische Messungen ausgewählten Tenside bzw. Tensidsysteme für die Extraktion des Xylols als Vertreter eines LNAPL (Light Non Aqueous Phaser Liquid), abgeschätzt werden. Dies geschieht anhand von Säulenversuchen. Für die systematische Untersuchung des Extraktionsverfahrens und zur Bestimmung der erforderlichen Randbedingungen für eine optimale Entfernung des Schadstoffes wurden Versuche mit Glasperlen als Modellmatrix durchgeführt. Zur Visualisierung der Vorgänge wurde das Xylol mit Scharlach R angefärbt. Das Xylol wurde als Phase in die Säule eingebracht und anschließend mit Wasser bis zur Restsättigung wieder herausgespült. Als Extraktionsmedien für das residuale Xylol dienten zwei Tensidmischungen (TM1 und TM2), die jeweils aus einem nichtionischen und einem anionischen technischen Tensid bestanden. Die Mischungen besaßen eine Gesamttensidkonzentration von weniger als 5%, wobei TM1 eher solubilisierend und TM2 eher mobilisierend wirkt. Die Extraktion wurde mit zwei unterschiedlichen Verfahrensweisen durchgeführt. Zum einen wurde mit Hilfe einer Pumpe bei konstantem Fluß extrahiert, zum anderen erfolgte die Extraktion bei konstantem Druck am Säuleneinlauf. Obwohl die zuerst beschriebene Verfahrensweise in der Literatur weit verbreitet ist, entspricht die zweite bei einer in-situ-Sanierung eher der Realität. Bei den Untersuchungen kamen Glasperlen mit zwei unterschiedlichen Radien zum Einsatz, die in der Säule zum einen homogen zum anderen aber auch inhomogen verteilt waren. Dabei konnte sowohl Dispergierung als auch Emulsionsbildung beobachtet werden. Bei den Sandsäulenexperimenten am realen Bodenmaterial wurden zwei, sich im k_r -Wert (Leitfähigkeitskoeffizient) unterscheidende Sande eingesetzt (feiner Sand: $1,6 \cdot 10^{-4}$ m/s; mittelgrober Sand: $4,3 \cdot 10^{-4}$ m/s). Nach ersten Untersuchungen konnten für die Xylolextraktion maximale Ausbeuten bis zu 93% für TM1 und bis zu 84,5% für TM2 erzielt werden.

ADSORPTION OF CATIONIC SURFACTANT ON ALUMINA SURFACE MODIFIED BY
POLY(ACRYLIC ACID)

*M. Khalaf, E. Klumpp, J.M. Sequaris, H.D. Narres, M.J. Schwuger
Institute of Applied Physical Chemistry, Research Centre Jülich
D-52425 Jülich, Germany*

Surfactants, polymers and their mixtures are widely used in several important industrial processes. On the other hand, studies on the behavior of these amphiphilic substances in soils are of great significance.

The binding of surfactants to oppositely charged polyelectrolytes have been extensively studied for many years. The binding is highly cooperative. It strongly depends i.e. on ionic strength and polyelectrolyte charge density.

However, few studies of these interactions have been made when the polyelectrolyte is adsorbed on oppositely charged surface and the surfactant is a surface co-ion.

In this paper the sorption of dodecyltrimethylammonium bromide (DTAB) from its dilute aqueous solutions on alumina/poly(acrylic acid) (PAA) complexes is studied. Adsorption isotherms by batch-technique and the corresponding microelectrophoretic behavior have been determined. The effect of PAA charge density on the binding of DTAB is investigated by varying the pH in 0.01 M KNO₃. An enhanced adsorption of DTAB at alumina in the function of PAA surface coverages ($\theta < 1$) is discussed according to the conformations of adsorbed polymer.

Wechselwirkende Systeme: Eine globale Auswertetechnik für Kleinwinkelstreudaten

Judith Brunner-Popela, Otto Glatter

Institut für Physikalische Chemie, Universität Graz, A - Graz

Die Interpretation von Röntgen- und Neutronenkleinwinkelstreudaten ist von essentieller Bedeutung für die Bestimmung von Größe, Form und innerer Struktur kolloidaler Partikel in einem Größenbereich von einigen bis zu etwa 100 Nanometern. Im Fall sehr verdünnter Lösungen existiert eine direkte Relation zwischen dem Partikel (dargestellt über seine Paarverteilungsfunktion) und den Streudaten mittels einer Fourier-Transformation. Bei höheren Konzentrationen muß zusätzlich zur intrapartikulären die interpartikuläre Streuung berücksichtigt werden, wobei erstere durch den Formfaktor $P(q)$ beschrieben wird und zweitere durch den Strukturfaktor $S(q)$ mit q als der Länge des Streuvektors.

Der Einfluß der Wechselwirkungseffekte auf die Streudaten zeigt sich im Bereich kleiner q Werte, indem die Streukurve von der idealen Partikelstreukurve abweicht. Repulsive Wechselwirkung führt zu einem Absinken der Streuintensität bei kleinen q Werten, gefolgt von einem mehr oder weniger stark ausgeprägten Wechselwirkungsspeak. Bei der Auswertung solcher Daten zur Bestimmung der Paarverteilungsfunktion $p(r)$ kommt es häufig zu Problemen, da aufgrund starker Oszillationen das Resultat kaum interpretiert werden kann.

Wir entwickelten eine neue Methode zur Simultanbestimmung von Formfaktor und Strukturfaktor. Sie kann als eine Generalisierung der bekannten *Indirekten Fourier-Transformation (IFT)* betrachtet werden, sodaß wir sie *Generalisierte Indirekte Fourier-Transformation (GIFT)* nennen. Der zentrale Punkt ist dabei die strikte Trennung von Formfaktor und Strukturfaktor. Der Formfaktor wird völlig frei von Modellannahmen bestimmt, während der Strukturfaktor entsprechend einem passenden Modell berechnet werden muß. Die Auswerteprozedur von *GIFT* ist die Lösung eines hoch nichtlinearen Least-Squares Problems einschließlich Linearisierung und doppelter Regularisierung. *GIFT* konnte bereits auf verschiedene Systeme mit großem Erfolg angewendet werden.

Literatur:

- J. Brunner-Popela, O. Glatter, *J. Appl. Cryst.*, 30, 431 (1997)
- B. Weyerich, J. Brunner-Popela, O. Glatter, *J. Appl. Cryst.*, submitted for publication.

ADSORPTION OF HEAVY METAL IONS AT METAL OXIDE INTERFACE

D.KOVAČEVIĆ¹, A.POHLMEIER², G. ÖZBAS² and N. KALLAY¹

¹Laboratory of Physical Chemistry, Faculty of Science, University of Zagreb 10001
ZAGREB, P.O.B. 163, CROATIA

²Institute for Applied Physical Chemistry, Research Centre Jülich, 52425 JÜLICH;
GERMANY

Adsorption of Pb^{2+} and Cd^{2+} at goethite aqueous interface was measured. Electrokinetic properties of these systems were also investigated. The interpretation of data, based on the modified Langmuir isotherm which takes into account the electrostatic effects and the equilibrium in the bulk of solution, was not found satisfactory. Instead, the Surface Complexation Model was used and the association of lead and cadmium species with negative surface sites was considered. The electrostatic potential affecting the state of surface species was calculated from the electrokinetic potential by the Gouy-Chapman theory introducing the electrokinetic plane separation as an adjustable parameter.

It was found that, in the investigated pH region, practically only singly charged species as $PbOH^+$ and $CdOH^+$ are bound to the negative surface sites. The equilibrium constants of corresponding surface reactions were also determined.

Konformationsänderung von Polymethacrylsäure (PMA) durch Bindung von H^+ und Ni^{2+} :
Untersuchung mit SAXS und QELS

S. Haber-Pohlmeier[#], J. Kleimann[#], W. Knoche[#], A. Pohlmeier^{*}

[#] Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld

^{*} ICG-7, Forschungszentrum Jülich

Polymethacrylsäure (PMA) ist ein wasserlösliches Polymer, das eine wichtige Modells substanz für natürliche Polyelektrolyte wie Huminsäuren darstellt. In dieser Arbeit wird die Konformation einer PMA definierter Kettenlänge bei verschiedenen pH-Werten und bei der Reaktion mit dem Schwermetall Ni^{2+} untersucht. Die Bestimmung des Ionisationsgrades und des Assoziationsgrades von Ni^{2+} erfolgt dabei durch Auswertung von Titrationskurven und Bindungsisothermen. Die Größe des Polymers lassen sich mit Hilfe der Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) und der quasielastischen Lichtstreuung (QELS) bestimmen. Die Anwendung der SAXS erlaubt darüberhinaus eine Differenzierung zwischen verschiedenen Teilchengemetrien (Knäuel, Zylinder, etc.) des Polymers in Lösung und wird hier erstmalig auf Schwermetall-PMA Komplexe angewandt.

**THE USE OF ELECTROKINETIC POTENTIAL IN THE
INTEPRETATION OF ADSORPTION PHENOMENA.
THE ADSORPTION OF SALICYLIC ACID ON METAL OXIDES.**

D. Kovačević, A. Čop, N. Kallay

Laboratory of Physical Chemistry, Faculty of Science, University of Zagreb, Croatia

Adsorption parameters for system salicylic acid/hematite, determined by the modified Langmuir isotherm which takes into account dissociation in the bulk of solution and electrostatic interactions, are used as a basis for further investigation of interface equilibria. The charge and the potential at the 0-plane and the surface concentrations of positive and negative surface sites are calculated. The dependency of φ_0 on pH shows a quasi-Nernstian behaviour with a slope of 46 mV.

Digital Simulation of an Electrodeionization Process

H. M. Verbeek, L. Fürst, H. Neumeister

Institute of Applied Physical Chemistry (ICG-7)

Department of Chemistry and Dynamics of the Geosphere

Research Centre Jülich GmbH

D-52425 Jülich

A new electrodeionization process for the production of ultrapure water from softened and by reverse osmosis partially desalinated drinking water has been developed at the Research Centre Jülich. This method was first presented at the AICHEM fair in Frankfurt in 1994 and has since been introduced into market by different licensees. In comparison to batch processes using mixed bed ion exchangers it shows the advantage of a continuous and mostly maintenance-free operation. The application of regeneration chemicals and large amounts of wash water is completely eliminated.

The general principle of the cell is as follows: Separate ion exchanger beds are applied for the separation of anions and cations. The concentrate compartment is located inbetween the two beds separated by selective ion exchange membranes. Ions are first absorbed by the ion exchangers and then - under the influence of an external electric field - transferred through the membranes into the concentrate compartment. The concentrate is led back to the inlet of the reverse osmosis. The protons and hydroxyle ions needed for the regeneration of the ion exchanger beds are produced by electrochemical reactions at the electrodes which are in direct contact with the ion exchange resins. The specific conductivity in the resin phase is several magnitudes higher than in the water. The gases produced at the electrodes - hydrogen and oxygen - leave the cell with the product stream and can be recombined on platinized catalytic surfaces at low temperatures.

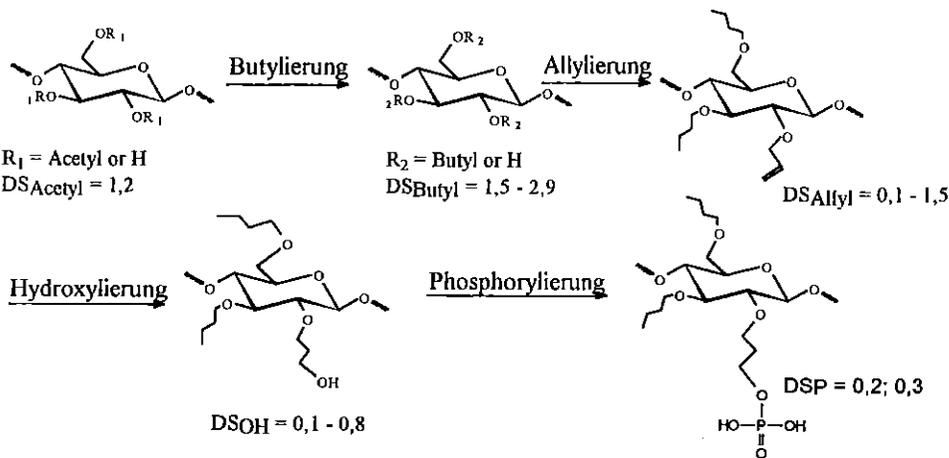
Different mass transfer models have been developed to design plants up to 10 m³/h with the help of modern numerical methods. Former simulations have shown that exchange kinetics of ion transport from water to resin is controlled by a film-diffusion process. The ion exchange model is based upon the formulation of the Nernst-Planck-Equations in the liquid film for all relevant ions. It includes H⁺, Na⁺, K⁺, NH₄⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, OH⁻, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻, CO₃²⁻ and in addition dissolved CO₂. Reactions taking place in the liquid film are also taken into consideration.

Untersuchungen zur Synthese von Cellulosederivaten mit haftungsvermittelnden Gruppen und deren schichtbildenden Eigenschaften.

Thomas Kowalik, Dietmar Appelhans und Hans-Jürgen P. Adler

TU Dresden, Inst. f. Makromolekulare Chemie & Textilchemie, Mommsenstr. 4, 01069 Dresden

Durch die Untersuchungen der Arbeitsgruppe Wegner¹ ist bekannt, daß Celluloseether mit Seitenkettenlängen von vier Kohlenstoffatomen zur Schichtbildung mit Hilfe der Langmuir-Blodgett-Technik (LB) und nach dem Self-Assembling (SA) befähigt sind. Die Celluloseether entsprechen dabei dem Modell der "Haarigen Stäbchen", wobei die Cellulosekette ein rückgradsteifes Stäbchen bildet und die Alkylseitenketten eine fluide Matrix. Um die gewünschte Applikation als haftvermittelnde Schicht auf metallischen und keramischen Substraten zu erreichen, müssen entsprechende funktionelle Gruppen eingeführt werden. Als haftvermittelnde Gruppe für metallische Substrate, aber auch phosphathaltigen Keramiken, konnte die Phosphat-Gruppe eingeführt werden. Durch Variation des Reagenzes im zweiten Reaktionsschritt von Allylbromid zu Vinylbenzylchlorid können verschiedene Seitenkettenlängen realisiert werden.



Erste Untersuchungen zur Schichtbildung und Charakterisierung sind erfolgt. Dabei konnten Schichtdicken von 3 nm bei LB-Schichten und 7-14 nm bei SA-Schichten festgestellt werden. Die Oberflächen wurden rasterelektronenmikroskopisch untersucht und zeigen eine relativ homogene Beschaffenheit. Weitere Untersuchungen im Rahmen des Schwerpunktprogrammes der DFG "Cellulose und Cellulosederivate" sind zur Zeit in Bearbeitung

¹ M. Schaub, G. Wenz, G. Wegner, A. Stein, D. Klemm, Adv. Mater., 5, (1993), 919
 M. Schaub, G. Wegner, Macromolecules, 28, (1995), 1221-28

Rheologische Untersuchungen an Polyamid-Membranen

A. Kaplan, A. Walter, H. Rehage

Universität GH Essen, Institut für Umweltanalytik, Universitätsstraße 3-5, 45141 Essen

Polyamid-Membranen können als Wandmaterial von Mikrokapseln dienen. Diese Systeme eignen sich als einfache Modelle für biologische Fluide. Die Untersuchung der Mikrokapseln ermöglicht beispielsweise Rückschlüsse auf das Verhalten von Blutkörperchen in der Blutströmung.

Für die Messungen wurden kontrolliert vernetzte Polyamid-Membranen synthetisiert. Die Polymerisation erfolgte als Grenzflächen-Polykondensation von wasserlöslichen Diaminen mit in der organischen Phase gelösten Säuredichloriden.

Die rheologischen Eigenschaften der an der ebenen Phasengrenze Wasser/Cyclohexan synthetisierten Polyamid-Membranen wurden mit der Rheometrics RFS II Apparatur untersucht, die speziell für zweidimensionale Messungen modifiziert wurde. Zu den durchgeführten Versuchen zählen Oszillationsversuche, Zeittests, Frequenztests und Amplitudentests.

Der Zeittest wurde bei konstanter Deformationsamplitude γ_0 , konstanter Kreisfrequenz ω und variierender Zeit t durchgeführt. Der Verlauf der Zeittestkurven ist durch einen steilen Anstieg des Speichermoduls μ' und des Verlustmoduls μ'' gekennzeichnet, wobei der Speichermodul μ' die elastische und der Verlustmodul μ'' den viskosen Anteil der Membran charakterisiert. Die Kurven erreichen schnell einen Plateauwert. Die Ausbildung dieses Plateauwerts deutet auf die Bildung einer stabilen Netzwerkstruktur hin. Hierbei ist die Diffusion des Diamins zur Grenzfläche der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.

Zur weiteren Charakterisierung der dargestellten Polyamid-Membranen wurde die Frequenzabhängigkeit der rheologischen Größen bei konstanter Deformation γ untersucht. Der Kurvenverlauf deutet auf eine vollständig vernetzte Struktur hin, wobei sich die Probe in einem kautschukelastischen Zustand befindet. Für die Ermittlung des linear-viskoelastischen Deformationsbereiches wurde ein Amplitudentest bei konstanter Kreisfrequenz ω und variierender Deformationsamplitude γ durchgeführt.

Die Messungen an der gekrümmten Membran erfolgten in einem Rheoskop, einer Strömungszelle mit Couette-Geometrie. In situ synthetisierte Polyamid-Mikrokapseln mit wäßrigem Kernmaterial wurden hierbei in einer organischen Phase hoher Viskosität durch Erzeugung eines linearen Scherfeldes deformiert. In Abhängigkeit von der Scherrate und der Polymerisationsdauer traten starke Verformungen bis hin zum Kapselbruch auf. Dieses Verhalten wurde mathematisch ausgewertet, mit existierenden Theorien verglichen und diskutiert.

Untersuchungen zur Flockung mit Polyelektrolytkomplexen

A. Nebel, G. Petzold, H.-M. Buchhammer, K. Lunkwitz

Institut für Polymerforschung Dresden e.V.

Hohe Straße 6, 01069 Dresden

Bei der Wasseraufbereitung und der Entwässerung von Schlämmen werden gegenwärtig in der Praxis anorganische Salze und polymere Flockungshilfsmittel verwendet. Die zunehmende Bedeutung der Stofftrennprozesse sowie die Vielfalt der zu lösenden Probleme (Stabilität der Aggregate, vollständige Abtrennung feinsten Partikel, optimales Entwässerungsverhalten) zwingt jedoch zur Suche nach neuen Lösungen. Es zeigte sich, daß der Einsatz von Polyelektrolytkomplexen (PEC) hierbei ein Ansatz sein kann [1].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Flockungsverhalten von PEC untersucht. Als Flockungshilfsmittel wurden PEC und als Vergleich einzelne Polyelektrolyte (PEL) verwendet. Der kationische PEL war ein lineares Polydiallyldimethylammoniumchlorid. Als Polyanion wurde das Natriumsalz der Polystyrolsulfonsäure verwendet. Aus dem kationischen PEL und dem anionischen PEL wurden jeweils unter Variation des Anteils an anionischem PEL Komplexdispersionen hergestellt, die sich bezüglich ihrer elektrokinetischen Eigenschaften und der Partikelgröße unterschieden. Als zu flockende Modellsubstanz wurde eine monodisperse Silikasuspension eingesetzt.

Zur Beurteilung der Flockungseigenschaften wurden sowohl statische, als auch dynamische Messungen durchgeführt. In den Arbeiten hat sich gezeigt, daß bei der Flockung mit PEC im Vergleich zur Flockung mit der einzelnen kationischen Komponente eine höhere Sedimentationsgeschwindigkeit der gebildeten Aggregate gemessen werden konnte. Außerdem wurde eine Verbreiterung des Flockungsoptimums beobachtet.

Vergleichende Untersuchungen mit einem hochmolekularen Polyacrylamid ergänzen die Ausführungen.

Literatur

[1] G. Petzold, A. Nebel, H.-M. Buchhammer, K. Lunkwitz, Preparation and Characterization of Different Polyelectrolyte Complexes and their Application as Flocculants, Colloids and Polymer Science (im Druck)

Elektrorheologische Eigenschaften von Suspensionen aus hydrophobiertem Saponit in Öl

Thomas Dürrschmidt, Heinz Hoffmann, Lehrstuhl Physikalische Chemie I, Universität Bayreuth

Saponit ist ein synthetisches Schichtsilikat, das auf seiner Oberfläche negative Ladungen trägt. Um es in Öl besser stabilisieren zu können, muß es hydrophobiert werden. Dies geschieht am besten durch die Adsorption von kationischen Tensiden, die mit ihren positiven Kopfgruppen an den negativ geladenen Stellen auf der Saponitoberfläche binden, so daß die langen Alkylreste nach außen ragen. Hier hat sich unter verschiedenen ein- und zweikettigen kationischen Tensiden die Verbindung $(C_{16}H_{33})_2(CH_3)_2N^+Br^-$ ($(C_{16})_2DMABr$) als am geeignetsten im Hinblick auf Sedimentationsstabilität und Größe des ER-Effekts erwiesen.

Die hydrophobierten Saponitteilchen wurden in einem Öl (n-Hexadekan) dispergiert, dem zur weiteren Verbesserung der Sedimentationsstabilität noch ein Additiv zugesetzt wurde. Als Additive wurden mehrerer nichtionische Tenside und Alkohole in unterschiedlichen Konzentrationen getestet. Gute Ergebnisse wurden u.a. mit dem Tensid $C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_9OH$ ($C_{12}E_9$) erzielt.

Eine Reihe von Suspensionen aus hydrophobiertem Saponit (adsorbiertes Tensid: $(C_{16})_2DMABr$) in n-Hexadekan (mit Additiv $C_{12}E_9$; $c=0.034M$) mit unterschiedlichem Feststoffgehalt wurden hergestellt. Die rheologischen Eigenschaften dieser Proben (Fließgrenze, Scherviskosität, dynamische Moduln) wurden in Abhängigkeit von der angelegten Feldstärke, der Feldfrequenz und vom Feststoffgehalt gemessen. Die Ergebnisse dieser Messungen sollen vorgestellt werden.

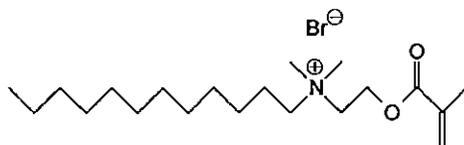
γ -Strahleninduzierte Polymerisation kationischer Tenside in lyotropen Mesophasen

Dirk Pawlowski, Astrid Haibel und Bernd Tieke*

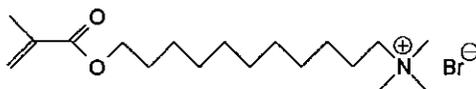
Institut für Physikalische Chemie der Universität zu Köln, Luxemburger Str. 116, D-50939 Köln

* II. Physikalisches Institut der Universität zu Köln, Zùlpicher Str. 77, 50937 Köln

Tensid-Wasser-Gemische mit hohen Tensidkonzentrationen zeichnen sich häufig durch lyotropes Phasenverhalten aus. Die lyotropen Phasen sind jedoch nur in engen Konzentrations- und Temperaturbereichen stabil. Zur Erhöhung der Phasenstabilität bietet sich die Polymerisation an. Hierzu müssen anstelle herkömmlicher Tenside solche mit polymerisierbaren Gruppen verwendet werden.



2-Methacryloylethyldimethyldodecylammoniumbromid 1



11-Methacryloylundecyltrimethylammoniumbromid 2

Am Beispiel der beiden kationischen Tenside 1 und 2 wird die γ -strahleninduzierte Polymerisation in verschiedenen lyotropen Mesophasen bei Raumtemperatur untersucht. In hexagonalen Mesophasen von 1 und 2 erfolgt die Polymerisation innerhalb der stäbchenförmigen Mizellen, doch treten über Kontaktstellen auch internizellare Verknüpfungen auf, so daß ein physikalisch vernetztes Gel entsteht. Die anisotrope Struktur ist auch nach der Polymerisation noch vorhanden und geht auch bei anschließender Temperaturerhöhung auf 100°C sowie bei vollständiger Trocknung der Proben nicht verloren.

Kinetische Untersuchungen zur Polymerisation von 1 zeigen, daß die schnellste Reaktion in der hexagonalen Phase eintritt, gefolgt von der mizellaren Lösung und der kubischen Mesophase. Die langsamste Reaktion erfolgt in der kristallinen Phase. Die Ursachen werden diskutiert. Neben der genauen strukturellen Charakterisierung mittels Röntgenkleinwinkelstreuung und Polarisationsmikroskopie werden auch die Materialeigenschaften dieser neuartigen anisotropen Polymergele berichtet.

**6. Wolfgang-Ostwald-Kolloquium
Horizonte 2000
Kurzfassungen der Poster
C1 – C66**

AUTOMATISCHES MEßSYSTEM - LUMiFuge - FÜR DIE CHARAKTERISIERUNG DES SEPARATIONSVERHALTENS DISPERSER SYSTEME

D. Lerche, D. Frömer, O. Kießlich, Ch. Lehnberger

*L.U.M. Gesellschaft für Labor-, Umweltdiagnostik und Medizintechnik mbH,
Rudower Chaussee 5, 12489 Berlin; e-mail: helpdesk@lum.fta-berlin.de*

Entmischungserscheinungen, erwünscht oder nicht, sind in den verschiedensten Produktions- und Verarbeitungsbereichen von grundlegender praktischer Bedeutung. Beispiele hierfür sind die Produktstabilität von Erzeugnissen der Nahrungsmittel-, Kosmetik- und pharmazeutischen Industrie sowie Prozesse der Abwasserreinigung. Bisher erfolgt die Quantifizierung zumeist mit sehr einfachen Testmethoden, wie Demulgiertest DIN 51599 für O/W-Emulsionen, Jar-Test für Flockungsmittel, Blutsenkungsgeschwindigkeit nach DIN 58935-1, Sedimentationstest nach Zeleny für Mehl u.a. Nachteile dieser Methoden sind subjektive Ablesung, große Probenvolumina, keine Automatisierung des Meßvorganges, keine integrierte Informationsspeicherung und nicht zuletzt relativ lange Meßzeiten.

Mittels des neuartigen PC-gestützten Gerätesystems LUMiFuge werden diese Nachteile überwunden. Das Meßprinzip besteht in der automatischen, zeitlich und örtlich kontinuierlichen Aufzeichnung von Flotations-, Sedimentations- und Sedimentpackungsprozessen, welche durch Zentrifugalfelder bis zu 1000 xg ausgelöst werden. Durch die Wahl spezieller Meßbedingungen lassen sich zusätzlich Koalitionsvorgänge sowie Partikelgrößenverteilungen charakterisieren. Die Spezialzentrifuge kann mit 8 Proben gleichzeitig bestückt werden.

Die Effektivität des Verfahrens wird am Beispiel von unterschiedlichen Flockungshilfsmitteln demonstriert. Dosisabhängig werden die Entmischungsgeschwindigkeiten und durch die graduelle Erhöhung der Zentrifugalbeschleunigung die Entwässerbarkeit der Sedimente quantifiziert.

INTERACTION OF CONTAMINATED CLAY MINERAL WITH TERNARY MICROEMULSION

KRISZTINA LÁSZLÓ, ATTILA BÓTA, GÜNTER SUBKLEW, FRANK DIERKES
DEPARTMENT OF PHYSICAL CHEMISTRY, TECHNICAL UNIVERSITY BUDAPEST
H-1521 BUDAPEST, HUNGARY
INSTITUTE OF APPLIED PHYSICAL CHEMISTRY, RESEARCH CENTER JÜLICH
D-52425 JÜLICH, GERMANY

A possible way of the remediation of heavily contaminated soils is provided by their treatment with microemulsions. The interactions within these systems have not been completely understood, although they play a basic role in the soil decontamination technologies. A part of the problem is, that the composition and structure of the solid particles building up the soil is very diverse. At the same time, the microemulsion used in the decontamination process must not be a source of further contaminant of the soil phase. The choice of the microemulsion is strongly restricted also by the fact that the microemulsion structure has to exist at ambient temperature. Recently, microemulsions prepared from sodium di-(2-ethylhexyl)sulfosuccinate (AOT) are intensively studied answering both the environmental and colloid stability problems. Moreover, AOT is able to form microemulsions without adding any cosurfactant.

As the real interactions between the microemulsion and the contaminated soil is very complex and is affected by numerous parameters, a simplified model of the system has been used. The soil was modelled by clay minerals, namely by Ca bentonite and Na montmorillonite. A single component contaminant was applied: clay minerals were loaded with benzene in vapour phase until reaching equilibrium.

The loaded clay minerals were mixed with the microemulsion in various ratios and the concentration of the removed benzene was measured by HPLC technique. The structure of the solid and the microemulsion phases were followed by small angle X-ray scattering (SAXS) method to obtain more details about the structural changes in both phases.

ENTWICKLUNG EINES BIOREAKTORVERFAHRENS FÜR DIE BEHANDLUNG PAK-KONTAMINierter BÖDEN

T. Sobisch, H. Niebelschütz*

*L.U.M. Gesellschaft für Labor-, Umweltdiagnostik und Medizintechnik mbH,
Rudower Chaussee 5, 12489 Berlin*

**ARGUS Umweltbiotechnologie GmbH, Reuchlinstraße 10/11, 10553 Berlin*

Die Weiterentwicklung von Sanierungsverfahren hin zu kostengünstigeren Prozessen ist in Bezug auf die Wettbewerbsfähigkeit der Bodenreinigung gegenüber z.Z. bestehenden preiswerten Entsorgungsmöglichkeiten, wie Deponierung, eine wichtige Aufgabe.

Polzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) nehmen neben Mineralölkohlenwasserstoffen eine zentrale Stellung in der Altlastenproblematik ein. Die bisher entwickelten, im allgemeinen kostengünstigen, biologischen Sanierungsverfahren sind für PAK-Schadensfälle nur in eingeschränktem Maß anwendbar, da die schlechte Bioverfügbarkeit und Abbaubarkeit mit einer langen Behandlungsdauer verbunden ist.

Vor diesem Hintergrund wurde nach einer kostengünstigen Kopplung von physikalisch-chemischer und biologischer Behandlung des Bodens gesucht.

Im Rahmen der Entwicklungsarbeiten konnte der biologische Abbau durch spezielle Tensidkombinationen und andere Additive befördert werden. Durch eine Waschvorbehandlung konnten ebenfalls deutliche Effekte erzielt werden. Doch selbst unter diesen verbesserten Bedingungen war der biologische Abbau deutlich zu langsam, um in gängigen Bioreaktoren wirtschaftliche Verweilzeiten zu erreichen. Deshalb wurde ein neuartiges zweistufiges Reaktorkonzept erarbeitet, dessen Effektivität in ersten Versuchen sowohl für sandige Böden als auch für eine Feinstkornfraktion aus einer Bodenwaschanlage belegt werden konnte. Während für einen sandigen Gaswerksboden die Belastung durch biologische Behandlung bei einwöchigem Schütteln nur von 340 mg/kg Pyren auf 275 mg/kg gesenkt werden konnte, wurde mit dem neuentwickelten System eine Reduktion of 6 mg/kg erreicht. Nach weiterer Optimierung konnte bei Zusatz eines speziellen polymeren Hilfsmittels innerhalb von drei Tagen eine Reduktion auf 4 mg/kg Pyren erzielt werden.

COMPARATIVE STUDY OF POLYMER CARBON SURFACES

KRISZTINA LÁSZLÓ, ATTILA BÓTA, ISRAEL CABASSO*

DEPARTMENT OF PHYSICAL CHEMISTRY, TECHNICAL UNIVERSITY BUDAPEST

H-1521 BUDAPEST, HUNGARY

*POLYMER RESEARCH INSTITUTE, SUNY-ESF, SYRACUSE, NY 13210

The effect of the precursor polymer on the hydrophilic/hydrophobic character of the activated carbon was studied in the case of three basically different polymers, i.e. polyacrylonitrile, polyethyleneterephthalate and cellulose. Pyrolyzed samples were produced from these polymers which were activated by steam at 900 °C. Both pyrolyzed and activated carbon samples were characterized. The effect of the precursor polymer, the temperature and the contact times on different chemical and physical properties of the products were studied. The pore structure was derived from low temperature nitrogen adsorption measurements. Excess adsorption isotherms from benzene - methanol binary liquid mixture and immersional wetting enthalpies were measured to follow the change in the hydrophilic/hydrophobic character of the carbon surface. The individual isotherms and thermodynamic functions were derived and interpreted according to the structure of the precursor polymer and chemical changes occurring during the heat treatment processes.

**Methodik der Zusammensetzung von Mischungen grenzflächenaktiver Stoffe zur
Verbesserung der Förderung und des Transports von Öl-Wasser-Gemischen
durch Seerohrleitungen**

Ph.D. Thuc, M.Ph. Carimov, N.V. Canh, N.S. Shadrina

JV "Vietsovetro" Vietnam

Tenside werden gewöhnlich zur Lösung der Probleme der Förderung und des Transports von Erdöl gezielt ausgewählt. Man verwendet dabei jedoch leider Tenside mit gegensätzlichen Eigenschaften. Deshalb kann die Anwesenheit von Tensiden, die im vorhergehenden technologischen Schritt eingesetzt wurden, das erwartete Verhalten der im nächsten Schritt eingesetzten beeinflussen. Wir haben deshalb zur komplexen Abschätzung der gegenseitigen Beeinflussung verschiedener grenzflächenaktiver Stoffe bezüglich des physikalisch-chemischen Mechanismus des zu erforschenden Vorgangs eine experimental-statistische Mehrparameteranalyse durchgeführt. Synergismus und Antagonismus der Tenside wurden in den Elektrolyten des Formationswassers bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Es wurden Tenside amerikanischer, deutscher und japanischer Produktion als Drücker und Demulgatoren verwendet. Die Konzentrationen der Tenside wurden im weiten Bereich von 40-400 ppm, der Wassergehalt von 0-95 % und die Temperatur von 20-80 °C variiert. Es wurden lineare und nichtlineare Regressionsgleichungen erhalten.

Mit deren Hilfe konnten Konzentrationsbereiche gefunden werden, in denen bezüglich der physikalisch-chemischen Eigenschaften Synergismus und Antagonismus beobachtet werden. Diese Ergebnisse wurden zur Schaffung eines Verfahrens zur Förderung und zum Transport des Öls durch Tensidmischungen ausgenutzt.

DESCRIPTION OF THE LAYER STRUCTURE IN CENTROSYMMETRIC LIPOSOMES
DURING THE PHASE TRANSITION

TAMÁS DRUCKER, ATTILA BÓTA, MANFRED KRIECHBAUM[†]
DEPARTMENT OF PHYSICAL CHEMISTRY, TECHNICAL UNIVERSITY BUDAPEST
H-1521 BUDAPEST, HUNGARY
[†]INSTITUTE OF BIOPHYSICS
A-8010 GRAZ, AUSTRIA

Phospholipids are the most frequent components of biological membranes. Dispersing these molecules in water, concentric onion-like shells of alternating water and lipid-bilayer regions are formed as uni- or multi-lamellar vesicles (liposomes). For their similarities the vesicles are considered a model-system of living cell membranes. 1,2-dipalmitoyl-sn-glycero-3-phosphatidylcholine (DPPC) liposomes exhibit at least four different multilamellar structures in excess water, depending on the temperature. These structures are characterized by the specific lattice parameters of the periodical shells.

The scope of the present work is to study the transitional states formed in the pretransition range. According to the dimension of the lattice parameters this system exhibits characteristic small angle scattering. A controlled incubation technique was applied to achieve, as close as possible, the conditions of the equilibrium. The samples were quenched and heated from the temperature domains of phases $P\beta'$ (38°C) and $L\beta'$ (28°C), respectively, into the transition range (31 - 36 °C). It was observed that the formation of the intermediate states depends not only on the temperature after quenching or heating but also on the starting temperatures and on the scan rate.

We used a spherical model for the description of the small angle X-ray scattering of the layer structure both in the parent phases and the transitional states. Considering the electron density-fluctuation the shape of the scattering curves was modelled to describe a possible way of the phase transition in both direction, namely during cooling and heating.

As the living cells exist generally under rather stable thermal conditions and in critical transition region the transport properties of membranes can be drastically increased, thus the study of the long-term incubated model systems have a considerable relevance in biology. Therefore, the aim of present work was to reveal the structures formed in the critical transition temperature domain.

Combination of Succinic Acid Esters and Carboxylic Acids for Apatite Flotation from Iron Ore

M. Ranjbar¹, M. Schaffie²

¹Department of Mining Engineering

²Department of Chemical Engineering

Shaheed Bahonar University of Kerman, Iran

Flotation is a physico-chemical process, widely used in mineral concentration and recovery operations. It has recently found other application such as water treatment, recycling of secondary materials and recovery of colloidal materials from aqueous solutions. In ore beneficiation, flotation is a process in which valuable minerals are separated from other minerals by inducing them to gather in and on the surface of a froth layer. The ability of minerals to float depends upon its surface properties. Chemical modification of these properties enables the mineral particles to attach to an air bubble in the flotation cell this is based on the ability of certain chemicals (collectors) to modify the surface properties of the minerals.

The collectors employed in apatite flotation are predominantly low-cost fatty acids, partially in combination with modified carboxylic acids. These chemicals also collect calcium- and magnesium-containing minerals. This leads to lower selectivity. Therefore, the objective of this study was to improve the selectivity of apatite flotation from hematite by using alkenyl succinic acid mono esters in combination with saturated and unsaturated carboxylic acids as collector.

From the results of this study, it appears that the combination of these chemicals leads to an improved selectivity in apatite flotation from iron ore, provided the process is performed under right conditions. The pH of flotation should range between 9-11. The optimum mixing ratio of alkenyl succinic acid mono esters and carboxylic acids is 70:30. The total dosage rates would be 150-250 g/t depending on the ore type being floated. Combination of these chemicals leads to a fast acting collector that requires only short conditioning time of about 3 minutes. Suitable point to add the product is the feed tanks of flotation cells.

SELECTIVE SORPTION OF A MICROEMULSION AND ITS COMPONENTS
ON CLAY MINERALS

ATTILA BÓTA⁺, ERWIN KLUMPP[#], KRISZTINA LÁSZLÓ⁺, GÜNTER SUBKLEW[#]

⁺DEPARTMENT OF PHYSICAL CHEMISTRY, TECHNICAL UNIVERSITY BUDAPEST
H-1521 BUDAPEST, HUNGARY

[#]INSTITUTE OF APPLIED PHYSICAL CHEMISTRY, RESEARCH CENTER JÜLICH
D-52425 JÜLICH, GERMANY

A new application of microemulsions appears in the soil remediation studied intensively in the Research Center Jülich. The success of the process basically depends on the behaviour of the mixed system consisting of the colloidal soil components and the microemulsion.

In this work the interaction between the clay minerals and the microemulsion was studied by investigating the layer structure of Ca bentonites and Na montmorillonite. The structural changes were induced by the adsorption of the microemulsion or its components.

The microemulsion was prepared from a nonionic surfactant (pentaethylene glycol monododecyl ether), oleic acid methyl ester and high purity water. All the possible binary mixtures made of these three chemicals and the pure components themselves were studied as well. Ca bentonite was used also in partially and totally organophilic form. Concentrated systems were used, the ratio of the clay mineral to the ternary microemulsion or its component(s) was 1:1 by mass.

X-ray diffraction was measured in the small angle range. From the X-ray diffraction patterns it can be established that the clay minerals exhibit a self-assembled layer structure after adsorbing the microemulsion or any of its components. The adsorption properties of the microemulsion components depend on the hydrophobicity of the modified clay minerals.

Influence of Clay Minerals on Thermal Alteration of Crude Oil Colloids

M. Schaffie¹, M. Ranjbar²

¹Department of Chemical Engineering

²Department of Mining Engineering

Shaheed Bahonar University of Kerman, Iran

The application of thermal energy to hydrocarbon reservoirs for increasing crude oil recovery has been given much attention. There are two main types of thermal recovery process, namely hot fluid injection and in situ combustion (ISC). ISC is a thermal method with large theoretical potential but limited success in field application. It includes some aspects of nearly every oil recovery process. An important parameter to be considered in the design of a combustion project is the amount of fuel deposited ahead of the combustion front. Therefore, the objective of this study was to improve the understanding of the basic mechanisms responsible for fuel formation in ISC and to use that understanding to identify the conditions under which the ISC can be applied to improve the recovery of heavy and medium oils.

Using reservoir rocks and sand packs of varying mineralogical composition and crude oils varying asphaltenes and resins content, pyrolysis and combustion tests were performed to examine how clay minerals influence the amount and reactivity of fuel during ISC process.

From the results of this study, it appears that the controlling mechanism of fuel formation is the conversion of crude oil components by radical polymerization. The formation of resins from lighter hydrocarbons and their radical polymerization into asphaltenes can be accelerated by clay minerals and metal components existing in reservoir rocks. Therefore, the amount of fuel is increased when clays or metallic components are added to the porous matrix. Consequently, a large variety of crude oils from asphaltenic heavy oil to even light oils are able to produce the required fuel for ISC process, provided the process is performed under right conditions.

Polyelektrolytadsorption und Stabilisierung von kolloidalen Suspensionen - Ein Vergleich zwischen Silika und Latex

E. Killmann, U. Spiegler, E. Wasserle

Lehrstuhl für Makromolekulare Stoffe
Institut für Technische Chemie, TU München

Polyelektrolyte finden weitreichende Anwendung in industriellen Prozessen und vielen Produkten des täglichen Lebens. Sie werden vor allem als Flockungs- und Stabilisierungsmitteln für kolloidale Suspensionen eingesetzt. Untersuchungen zur Adsorption der eingesetzten Polyelektrolyte an den Grenzflächen der Partikeln und der veränderten interpartikularen Wechselwirkungen sind wichtig, um den technischen Flockungs-/ Stabilisierungsprozeß verstehen und optimieren zu können.

Das Adsorptionsverhalten von Polyelektrolyten auf Feststoffoberflächen wird von den chemischen Wechselwirkungen, den Ladungsdichten von Polymer und Feststoffoberfläche, dem pH-Wert und der Ionenstärke des Suspensionsmediums bestimmt.

In diesem Beitrag werden Adsorptions- sowie elektrophoretische Messungen der mit Polyelektrolyten (N-Methyl-vinylamin, Dimethyl-diallyl-ammoniumchlorid) belegten kolloidalen Latex- und Silikasuspensionen vorgestellt. Parallel dazu wird der Flockungszustand der Suspensionen in Abhängigkeit von den genannten Parametern untersucht.

Adsorptionsisothermen werden mit Hilfe der Polyelektrolyttitration der überstehenden Lösung bestimmt. Die adsorbierten Plateaumengen hängen von der Ladungsdichte sowohl des Substrates als auch des Makroions ab. Mit zunehmender Ionenstärke steigen die adsorbierten Plateaumengen stark an, da durch die Abschirmung der Segmentladungen der Polyelektrolytketten zunehmend die Ausbildung von Schlaufen und Enden ermöglicht wird. Elektrophoretische Untersuchungen zeigen, daß bei der Zugabe von Polyelektrolyten die ursprünglich negativ geladenen Partikeln bei allen Salzkonzentrationen umgeladen werden, das Zetapotential wird positiv und erreicht einen Maximalwert, wenn der Plateauwert der Adsorptionsisotherme erreicht wird.

Die Aggregation der suspendierten Partikeln wird durch Messung des Diffusionskoeffizienten mit Hilfe der Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS) untersucht. Die Stabilität ist abhängig von der Konzentration und der Ladungsdichte der Polyelektrolyten, der Ionenstärke der Lösung und der Ladungsdichte der Partikeln. Bei niedrigen Bedeckungsgraden wird Flockung beobachtet. Bei höheren Bedeckungsgraden hängt die Stabilisierung der Suspension von der Dicke der adsorbierten Schicht ab, die ihrerseits durch die Ionenstärke der Suspension, die Ladungsdichte und die Molmasse der Polyelektrolyte bestimmt wird. Zwischen Stabilität und Zetapotential läßt sich eine eindeutige Korrelation erkennen.

**Versuche zur Entfernung von Schadstoffen aus einem künstlichen Aquifer
mittels Tensidlösungen und Mikroemulsionen**

Baldur Barczewski, Jürgen Braun, Oliver Trötschler

Universität Stuttgart, Institut für Wasserbau, Lehrstuhl für Hydraulik,

Pfaffenwaldring 61, D-70550 Stuttgart

Karin Bonkhoff, Frank Dierkes, Franz-Hubert Haegel, Günter Subklew, Peggy Thiele

Forschungszentrum Jülich GmbH, Institut für Angewandte Physikalische Chemie, D-52425 Jülich

In der großen verglasten Rinne der Versuchseinrichtung zur Grundwasser- und Altlastensanierung (VEGAS) wurden zwei Versuche zur Entfernung von Schadstoffen aus einem künstlichen Aquifer mit Hilfe tensidhaltiger Systeme durchgeführt. Im ersten Experiment wurde ein flüssiger Schadstoff mit einer geringeren Dichte als Wasser (LNAPL) mittels einer 1%-igen Tensidlösung, im zweiten Experiment ein flüssiger Schadstoff mit einer höheren Dichte als Wasser (DNAPL) zunächst mit einer 3%-igen Tensidlösung, dann mit einer Mikroemulsion, die ca. 10 % Tensid und 45 % Biodiesel enthielt, aus einem sandigen Aquifer entfernt.

Xylol (LNAPL) war bei einem eingestauten Wasserspiegel auf 0,4 m unter Geländeoberkante (GOK) versickert und durch Variation des Grundwasserspiegels über einen Bereich zwischen 0,4 und 1,4 m unter GOK verteilt worden. Der künstliche Aquifer mit einem Volumen von ca. 13 m³ enthielt zwei Sande unterschiedlicher Durchlässigkeit. Das Xylol wurde im wesentlichen in Form einer Emulsion mobilisiert. Die hydraulische Durchlässigkeit nahm hierdurch bedingt im Versuchsverlauf um ca. 70 % ab. Insgesamt konnten bei der Durchströmung mit 2,5 Porenvolumina einer 1%-igen Tensidlösung nur etwa 10-20 % des Schadstoffs aus dem Sand entfernt werden.

Trichlorethen (DNAPL) war bei mehreren vorangegangenen Experimenten in den gesättigten Aquifer, der eingebaute Strukturen schlecht durchlässiger Sande in einer gut durchlässigen Matrix enthielt, versickert worden. Mit einer 3%-igen Tensidlösung, die über Brunnen infiltriert wurde, konnte der Schadstoff in den gut durchlässigen Bereichen mobilisiert werden. Bei der anschließenden Spülung mit Mikroemulsion konnten auch die gering durchlässigen Bereiche zugänglich gemacht werden. Es wurde eine Schadstoffreduzierung um mehr als 94 % erreicht. Die Aufspaltung der Mikroemulsion bei Kontakt mit Sand und Wasser und die damit verbundene Erniedrigung der hydraulischen Durchlässigkeit um 60 % erwiesen sich dabei als unproblematisch.

Influence of Number and Position of Hydroxy Groups on Monolayer Structures

C. DeWolf, G. Brezesinski, K. Vorberg, G. Weidemann, V. Kaganer, H. Möhwald
*Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung
Rudower Chaussee 5, Geb. 9.9, 12489 Berlin*

Systematic variation of the head group of simple amphiphiles can provide information about the competitive interactions between polar head groups and hydrophobic tails in Langmuir monolayers. In this study, the head group was made progressively more hydrophilic starting with simple long-chain alcohols and ending the series with ether and ester 1,2-glycerol derivatives. Additionally, the effect of chirality in monolayers of such simple molecules was examined. Monolayer structures and miscibility were studied using pressure-area isotherms, grazing incidence x-ray diffraction (GIXD) and Brewster angle microscopy (BAM).

The phase diagram of long-chain alcohols is not as rich as that of fatty acids. Octadecanol exhibits a centred rectangular structure with tilt of the molecules towards next-nearest neighbours (NNN) at low pressures. A transition to untilted phases (hexagonal or rectangular) occurs at relatively low pressures and has a weak temperature dependence.

The addition of a second hydroxy group in the 2-position increases the headgroup size and hydrophilicity and changes the tilt direction at low surface pressures to nearest neighbour (NN). Various chain length 1,2-diols have been studied in order to examine a full range of temperatures (a chain length increase equates to a temperature decrease in the phase diagram). At higher pressures the NNN tilted phase occurs and this transition pressure decreases with increasing temperature. A transition from the NNN to an untilted state was observed at high surface pressures (> 40 mN/m). However, if the second hydroxy group is added in the 3-position, the increase in headgroup size leads to a distortion of the unit cell. The scattering intensity profile can be described only by a superposition of different lattices with varying tilt azimuths and fixed tilt angle. The transition to an untilted state cannot be observed.

When an additional oxygen atom (ether linkage) is introduced into the headgroup structure resulting in a glycerol derivative, again a NN tilted phase is initially formed however the temperature dependence of the NN-NNN transition is opposite to that observed with the 1,2-diols. The transition to an untilted state occurs at very high pressures, close to the collapse of the monolayer. This pressure was extrapolated from GIXD measurements and confirmed by BAM.

Finally, a carbonyl group is added to the glycerol head group. The planarity of the carbonyl group results in a different molecular conformation and increases NN-NNN transition pressure drastically. In all cases the pure enantiomers exhibited a chiral lattice structure.

Surfactant enhanced attenuation / mobilization of tar oil and lubricating oil

J. Danzer¹, B. Wu², P. Grathwohl¹ and D. Sabatini²

¹Applied Geology, University of Tübingen, Sigwartstr. 10, 72076 Tübingen, Germany

²University of Oklahoma, Norman, OK 73019, USA

Hydrophobic organic contaminants (HOC) released from non-aqueous phase liquids (NAPLs) impose a serious risk on groundwater quality. NAPL can exist as coherent "pools" or residual phase ("blobs") within the aquifer. Depending on the NAPL volume the time scale of contaminant emission may be centuries or longer. Conventional remediation techniques which "pump and treat" contaminated groundwater are not successful due to diffusion limited dissolution of the HOC from NAPL and desorption from aquifer material, respectively. The scopes of our in-situ subsurface remediation schemes are the removal of the contamination source (NAPL) and the protection of pristine groundwater downgradient of a contaminant source. This paper describes two surfactant applications in subsurface remediation: the mobilization of a hydrophobic lubricating oil using a middle phase microemulsion (MPM) and the surfactant enhanced attenuation of HOC due to adsorption onto surfactant coated natural aquifer material (sorptive barrier).

Forming a MPM with ultralow interfacial tensions was complicated by the extremely hydrophobic nature of the lubricating oil (i. e., identifying a surfactant system hydrophobic enough to form a MPM yet maintaining its water solubility). The system identified consists of the lubricating oil, 2 % nonionic surfactant, 2 % anionic surfactant and 4 % NaCl. In column experiments residual phase lubricating oil was mobilized by the MPM-System with post-flushing contaminant emission significantly reduced.

Column studies were performed using phenanthrene as a chemical probe for the HOC (fluorescence on-line detection) to study the surfactant enhanced attenuation of HOC. Natural aquifer material was coated by a non-ionic surfactant (Terrasurf G50) below its critical micelle concentration and an anionic surfactant (SDS) below its Krafft temperature. The retardation factors determined by moment analysis were significantly higher compared to the aquifer columns without surfactant coating due to the partitioning of phenanthrene into the sorbed surfactant phases (adsolubilization).

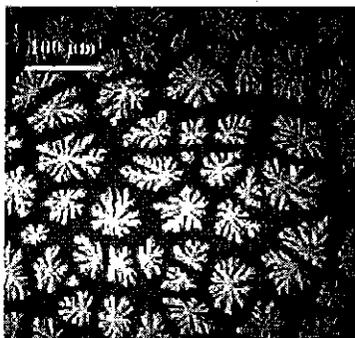
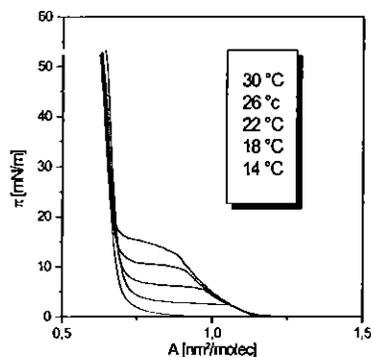
Untersuchungen an Monoschichten seitenkettenmodifizierter Phospholipide

S. Siegel, D. Vollhardt, G. Brezesinski, F. Bringezu, H. Möhwald

Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung
Rudower Chaussee 5
12489 Berlin

Dipalmitoyl-Phosphatidyl-Ethanolamin (DPPE) wird mit Seitenketten der Längen 1 bis 14 nahe der Kopfgruppe modifiziert. Der Einfluß der Seitenketten auf die π -A-Isothermen und auf die Struktur der kondensierten Monoschichtphase wird untersucht. Informationen über das Gitter werden mit Röntgenbeugungsmessungen bei streifendem Einfall (GID) gewonnen. Der Hauptphasenübergang zu einer kondensierten Phase wird mit Hilfe der Brewsterwinkel-Mikroskopie sichtbar gemacht.

Es zeigt sich, daß kurze Seitenketten ($n = 1, 2$) sowohl das Gitter als auch die Domänenstruktur nur wenig ändern. Die Aufweitung des Gitters führt zu einem höheren Filmdruck beim Phasenübergang. Bei längeren Seitenketten ($n = 5$) wird deren Platzbedarf so groß, daß eine Kondensation verhindert wird – die kritische Temperatur, oberhalb der kein Phasenübergang mehr stattfindet, liegt unter $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Sehr lange Seitenketten ($n = 14$) werden dagegen als dritte Kette in das Kettengitter eingeordnet. Es zeigt sich, daß diese dreikettige Verbindung eine andere Temperaturabhängigkeit der Enthalpie des Phasenübergangs zeigt als das zweikettige DPPE, obwohl ähnliche Domänenformen ausgebildet werden.



Isothermen und Brewstervinkelaufnahme von DPPE mit einer Seitenkette $n = 14$

Die Domänen wurden bei $26\text{ }^{\circ}\text{C}$ und einer Kompressionsgeschwindigkeit von $30\text{ } \text{\AA}^2/\text{Molekül}/\text{min}$ aufgenommen.

Entwicklung von korrosionsinhibierenden Haftvermittlermolekülen für die Mikroelektronik

R. Müller, K. Heckmann

Um eine langzeitige Funktionsfähigkeit von mikroelektronischen Bauteilen insbesondere von Mikrochips gewährleisten zu können, müssen diese gegen schädliche Umwelteinflüsse geschützt werden. Dazu wird der auf einen Metallstreifen (Lead Frame) geklebte Chip durch Aufpressen einer Epoxidharzmasse umhüllt.

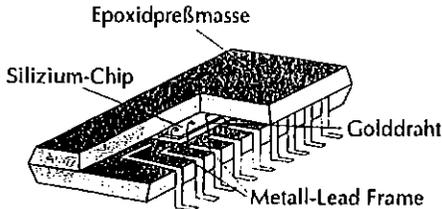


Abb. 1 Schnitt durch einen Bauteil

Die Grenzfläche zwischen Epoxidharz und Metall erweist sich allerdings als Schwachstelle. Eindiffundierendes oder bereits in der Grenzfläche vorhandenes Wasser ist Schuld an der Delamination des Bauteiles. Zum einen wird das Gefüge des Polymers zerstört, was zu einer Herabsetzung der Adhäsionskraft führt, zum anderen kann es bei thermischer Belastung des Bauteiles durch Clusterbildung des Wassers zu einem Bruch des Gehäuses kommen (Popcorn-Effekt).

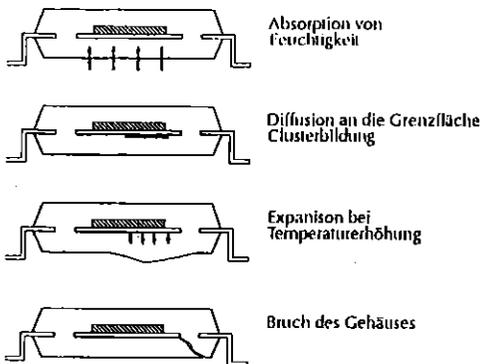


Abb. 2 Mechanismus des Popcorn-Effektes

Es muß also versucht werden, den Wassereintritt in die Adhäsionsfuge zu unterbinden und die Adhäsionskraft durch Einführen von kovalenten Bindungen zwischen Metall und Polymer zu erhöhen.

Man erreicht das durch Aufbringung einer monomolekularen Schicht von sog. Haftvermittlermolekülen. Diese Moleküle bestehen aus einer funktionellen Kopfgruppe, die selektiv auf das Metalloxid) anbindet, einem hydrophoben Kettenteil (Spacer) und einer zweiten funktionellen Gruppe, die eine chemische Bindung mit dem Polymer eingehen kann.

Ziel ist es, diese Haftvermittlerschicht so dicht zu packen, daß sich die hydrophoben Ketten des Spacers durch Ausbildung vieler Van-der-Waals-Bindungen stabilisieren können.

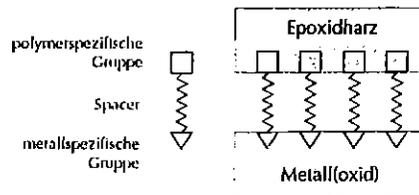


Abb. 3 Schematische Darstellung einer dicht gepackten Schicht von Haftvermittlermolekülen

So erreicht man einen stark hydrophoben Zustand in der Grenzfläche, was zu einer Minimierung der Wasserdiffusion und zu einer Vermeidung der Delamination führt.

Im laufenden Projekt werden Haftvermittlermoleküle mit verschiedenen Kopfgruppen und Kettenlängen synthetisiert und auf ihre Eignung hinsichtlich Korrosionsinhibition und Kupplungsvermögen untersucht. Das Hauptaugenmerk liegt hierbei auf der thermischen Stabilität der monomolekularen Haftvermittlerschicht, denn sie muß beim Aufpressen der Epoxidharzmasse Temperaturen von ca. 180°C aushalten.

Zur Überprüfung der Temperaturstabilität der Moleküle bedienen wir uns der thermogravimetrischen Analyse, Untersuchungen zur Korrosionsinhibition werden durch Cyclovoltammetrie-Experimente durchgeführt. Mittels Zug-Scher-Versuche mit normierten Prüfkörpern aus Metall und Epoxid-Preßmasse erhalten wir dann schließlich noch Aussagen über das Kupplungsvermögen unserer Haftvermittler.

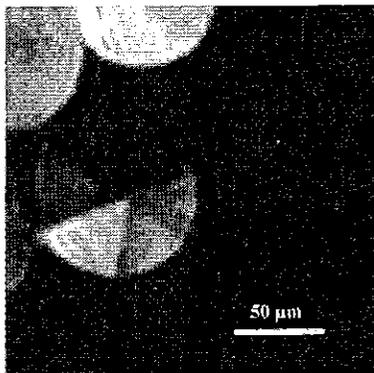
Dieses Projekt entstand unter Kooperation mit der Firma SIEMENS Regensburg unter Förderung des BMBF.

Struktur und Phasenverhalten von Monoschichten langkettiger Fettsäuren auf alkalischer Subphase

R. Johann, G. Weidemann, D. Vollhardt, G. Brezesinski, H. Möhlwald

Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung
Rudower Chaussee 5
12489 Berlin

Das Phasenverhalten von Monoschichten von Arachinsäure und Stearinsäure auf basischer Lösung wird mit Hilfe der Langmuirschen Filmwaage in Abhängigkeit vom pH-Wert untersucht. Gleichzeitig wird die Grenzfläche mit einem Brewsterwinkelmikroskop beobachtet. Begleitend werden Röntgenbeugungsmessungen unter streifendem Einfall (GID) durchgeführt. Bei hohen pH-Werten zeigen die Isothermen der langkettigen Fettsäuren einen Plateaubereich, in dem stets die Bildung von Domänen und damit der Phasenübergang aus der expandierten in eine kondensierte Phase nachgewiesen wird. Der Übergangsdruck wächst mit zunehmendem pH. Gestalt und innere Struktur der Domänen werden stark vom pH-Wert beeinflusst. Sein Einfluß auf die Gitterstruktur wird durch GID aufgeklärt.



a



b

*Gleichgewichtsdomänen von Arachinsäure bei pH 12.0 (a) und pH 12.3 (b)
(NaOH-Lösung, $\Theta = 25^\circ\text{C}$, $\nu = 3.5 \text{ \AA}^2 / (\text{Mol} \cdot \text{min})$, Analysatorwinkel: 60°).*

Herstellung hydrophober Sorbentien zur Lösemitteladsorption

M. Mitterhuber, K. Heckmann

Laboratorium für Grenzflächenchemie
Universität Regensburg, 93040 Regensburg BRD

Es soll ein neues, nicht brennbares Sorbens zur Abtrennung organischer Lösemittel aus der Gasphase oder aus wäßrigen Lösungen hergestellt werden.

Das Sorbens besteht aus einer hochporösen anorganischen Matrix, die mit einer dünnen organischen Schicht versehen wird. Der anorganische Träger, der die Nichtbrennbarkeit garantiert, muß zum einen über reaktive Gruppen verfügen, an denen die Beschichtung binden kann, zum anderen eine große Oberfläche besitzen, die ein gutes Adsorptionsvermögen gewährleistet. Diese Eigenschaften besitzen vor allem Kieselgele. Die Beschichtung hydrophobiert den a priori hydrophilen Träger und sorgt dadurch für die Möglichkeit, unpolare Lösemittel aufzunehmen.

Die Auftragung der Schicht erfolgt durch Adsorption von Monomeren aus der Gasphase und anschließender Polymerisation. Reine Kohlenwasserstoffverbindungen besitzen grundsätzlich eine höhere Hydrophobie als Monomere mit polaren Anteilen, allerdings weisen sie eine niedrigere Bindungsenergie zu Silanoloberflächen auf. Daher muß ein Haftvermittler zwischen der Geloberfläche und den Monomeren eingeführt werden. Als Haftvermittler kann entweder ein Silan oder ein polares polymerisierbares Monomer verwendet werden.

Die Porenstruktur des Kieselgels verändert sich durch diese Hydrophobierung nur wenig.

Die Adsorption von Wasser an das hydrophile Kieselgel ist gekennzeichnet durch einen steilen Anstieg bei geringer Adsorptivkonzentration. An entsprechendem hydrophoben Material adsorbiert Wasserdampf in diesem Konzentrationsbereich nur sehr wenig. Erst bereits angelagerte Sorbatmoleküle können autokatalytisch die weitere Adsorption beschleunigen, bis sich die Sättigungskonzentration einstellt.

Dagegen erhöht sich durch die Hydrophobierung die Aufnahme von Dichlorethan gegenüber dem reinen Gel.

Die Isothermen von Wasser und Dichlorethan zeigen daher den hydrophoben Charakter der modifizierten Sorbentien.

***ADSORPTION / DESORPTION OF LEAD AND COPPER TRACES FROM
ELECTROLYTE TO SOLID SURFACE***

Vlado Cuculić, Pavle Mintas and Marko Branica

Center for Marine Research-Zagreb, Ruder Bošković Institute,
POB 1016, 10000 Zagreb, CROATIA

The adsorption and desorption of dissolved trace metals onto the solid surface, as well as on particulate matter have been studied by several authors. However, according to most papers, the experiments were performed in model solutions at significantly higher metal concentrations (10^{-7} – 10^{-5} M) than in natural seawater samples.

Various electroanalytical techniques, mainly differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV), were used for the determination of trace metals at ppb levels in water samples. However, difficulties arise at very low - natural concentration levels of dissolved metals. Namely, adsorption and desorption of trace metals from and onto sampling, storing and measuring vessel surfaces yield irreproducible analytical data and biased results of metal complexing capacity.

The adsorption rates of dissolved lead(II) and copper(II) (at the level from 2 to 8×10^{-8} M) from seawater as well as adsorption/desorption rates from a 0.55 M NaCl on the electrochemical glass, quartz cells and assembly at pH values of 2.0, 4.0, 6.0 and 8.1 were measured by a DPASV. The results obtained for the contamination of water samples from a pH electrode at various pH values will also be discussed.

The aim of this research is oriented towards natural seawater conditions (pH and ionic strength) as well as the study of the adsorption and desorption of dissolved Pb(II) and Cu(II) ions at low concentration levels in a glass cell and assembly. It is very important to establish experimental conditions (sampling, pH, electrode assembly composition) under which the sample can be unaffected by a release and/or adsorption of trace metals.

Der Mechanismus der Kapillarenbildung in ionotropen Alginatgelen

J. Thumbs, H.-H. Kohler und K. Heckmann

Laboratorium für Grenzflächenchemie
Universität Regensburg, 93040 Regensburg BRD

Kapillaren von einheitlichem Durchmesser (8–300 μm) entstehen in einem Gel, welches durch Eindiffundieren von zweiwertigen Metallionen in ein Sol aus Na-Alginat gebildet wird. Bei der Gelbildung werden Alginatkettensmoleküle durch die Metallionen vernetzt. Der Übergang vom Sol zum Gel erfolgt in einer fortschreitenden Reaktionsfront. Untersuchungen ergeben, daß an dieser Front ein Prozeß dissipativer Strukturbildung stattfindet. Ausgelöst wird dies durch die gerichtete Kontraktion der Alginatketten zum Gel hin, welche infolge Reibung eine Kraft auf die umgebende wäßrige Lösung ausübt. Dadurch bildet sich ein hydrodynamisches Strömungsmuster - ähnlich der Rayleigh-Benard-Konvektion - aus. Dieses Strömungsmuster wird dem neu gebildeten Gel aufgeprägt und führt zu einer Struktur von geraden, mit wäßriger Lösung gefüllten Kapillaren.

Dazu wurde ein mathematisches Modell entwickelt, welches zum einen die Hydrodynamik des Systems, zum anderen die Anlagerung von Alginatmolekülen an die Gelfront beschreibt. Das Modell führt zu dem Ergebnis, daß die Strukturbildung oberhalb eines kritischen Wertes der Kontraktionsgeschwindigkeit einsetzt. Der Wert dieser kritischen Schwelle und die Strukturgröße hängen von den äußeren Parametern ab. In Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen erfordert die Bildung einer Kapillarstruktur gewisse Mindestwerte der Konzentrationen von Metallionen und Alginat. Aussagen des Modells über den Einfluß äußerer Parameter auf die Größe der gebildeten Struktur können mit experimentellen Ergebnissen korreliert werden.

Der große Volumenanteil der Hohlräume im Verhältnis zu den Kapillarenwänden bietet sich zum Beispiel für die Herstellung von Filtermembranen mit hohem Durchflußvermögen bei einheitlichem Porendurchmesser an. Zu diesem Zweck wurde das strukturierte Alginatgel durch einen Nachvernetzungsprozeß in eine langzeitbelastbare Polymermatrix überführt und, mit positivem Ergebnis, auf die Eigenschaften als Filtermembran getestet. Darüber hinaus wurden anorganisch gefüllte Kapillaren hergestellt und zu Keramiken gebrannt. Derartig strukturierte Keramiken eignen sich beispielsweise für die Herstellung von Ultrafiltrationsmembranen oder auch für Katalysatorkörper mit hoher innerer Oberfläche und gutem Durchflußvermögen.

H.-H. Kohler, J. Thumbs: Woher kommen die Kapillaren im Alginatgel?, *Chemie Ingenieur Technik*, **67** (1995) 489-492

J. Thumbs, H.-H. Kohler, *Capillaries in Alginate Gel as an Example of Dissipative Pattern Formation*, *Chemical Physics*, **208** (1996) 9-24

The importance of proper processing and interpretation of experimental data Examples in voltammetry

I. Pižeta, D. Omanović, Ž. Peharec and M. Branica

Center for Marine Research, Ruđer Bošković Institute, Zagreb, Croatia

Experiments for the physico-chemical characterization of materials and heterogeneous processes are carried out using different methods. They are often close to their sensitivity limits because of the nature of the experiment. A degree of the signal reproducibility directly depends on the signal/noise ratio. Thus, it is important that the processing and interpretation of the experimental data are well defined and uniformly accomplished.

Sigmoidal and peak-shaped signals frequently appear in colloidal and interface measurements depending on various techniques applied, similarly to the voltammetric measurements of the reduction and oxidation of reactants. In common are also the problems of noise elimination, baseline correction, readout of characteristic values, such as height, position, halfwidth and surface of a peak determination and resolution of the overlapped peaks. All these interventions are applied to the primary curves which mainly consist of few hundreds of points. Secondary curves, constructed from the readout of the characteristic values from the series of primary curves, consist of up to few tens of points. They are fitted to the selected models. The parameters of fitting and their confidence limits are influenced by the treatment of the primary curves, so before final interpretation of the results, repeated processing which comprises the change of model is often encountered.

The treatment of voltammetric signals sets an example for an appropriate application of the chosen steps in the procedure which affect the final results and conclusions.

Bindung von Metallionen und Protonen an Polyelektrolyte

A. Barwinski, B. Goette, M. Herzig, W. Knoche, H.-D. Narres*, A. Pohlmeier*, A. Schauer, Universität Bielefeld, * Forschungszentrum Jülich

Der Mechanismus der Bindung von Metallionen an kleine Liganden wird durch den von Eigen vorgeschlagenen Mechanismus beschrieben, nach dem die Komplexbildung in mehreren Schritten abläuft: Die Ionen treten zunächst zu einem outer-sphere-Komplex zusammen, in dem sie durch eine monomolekulare Solvenschicht voneinander getrennt sind und die Wechselwirkung zwischen ihnen rein elektrostatischer Natur ist. Dann tritt der Ligand in die innere Koordinationssphäre des Metallions ein, und es bildet sich unter Verdrängung eines Solvensmoleküls der inner-sphere-Komplex. Im Falle mehrzähliger Liganden kann sich daran die Chelatbildung anschließen. Dabei ist die Protonierung der Liganden immer als Konkurrenzreaktion zu berücksichtigen.

Mit kinetischen Methoden konnte gezeigt werden, daß der Eigen-Mechanismus auf Polyelektrolyte übertragen werden kann. Aus der Analyse der kinetischen Daten kann die Stabilität der einzelnen Komplexe bestimmt werden, während aus Gleichgewichtsmessungen häufig nur die Summen-Stabilität erhalten werden kann und nicht zwischen den einzelnen Komplexen unterschieden wird.

Als Beispiel wird die Bindung von Ni^{2+} und Al^{3+} an Liganden von ökologischer Bedeutung dargestellt; als Polyelektrolyte wurden Polycarboxylate, Pektin und Huminstoffe gewählt; zum Vergleich wurden die Bindung an die kleinen Liganden Histidin, Salicylat und Di- und Tricarboxylate untersucht.

**The determination of dimethylmercury in the sediment and seawater
Samples of the Kaštela Bay, Croatia (Eastern Adriatic coast)**

Ž. Kwokal¹, K. May², H. Emons², and Marko Branica¹

¹Center for Marine and Environmental Research, "Ruđer Bošković Institute",

Bijenička 54, POB 1016, 10001 Zagreb, Croatia

²ICG-7, Forschungszentrum Jülich, D-52425 Jülich, Germany

Dimethylmercury (CH₃)₂ Hg is highly volatile mercury organic species which is very difficult to detect in natural seawater samples. It was initially detected in the sediment and seawater samples of the Kaštela Bay (Eastern Adriatic coast) in the vicinity of a chlor-alkali plant.

An adequate sampling procedure followed by measurements in a laboratory situated near the area investigated, after a short interval, enabled us to avoid the loss of (CH₃)₂ Hg vapours. Prior to the measurements using a cold vapour atomic absorption spectrometry, the dimethylmercury ((CH₃)₂ Hg) was preconcentrated in a cryogenic trap, eluated and pyrolytically decomposed on an Au-wire.

The procedure was tested by the internal standard addition of Me₂ Hg and metallic mercury into the water and sediment samples. The detection limits determined in the seawater and sediment samples are 0,01 ng/L Me₂ Hg (450 ml volume of the water sample) and 0,002 ng/g (7-10 g weight of the sediment sample), respectively.

The dimethylmercury (CH₃)₂ Hg was determined at three stations in the Kaštela Bay, in the concentration range between 0,003 and 0,020 ng/g sediment, and 0,03-0,120 ng/L seawater.

The dimethylmercury was observed only in a very restricted area (of about 300 m²) of the Kaštela Bay although the total mercury concentrations in seawater and sediments were elevated in the same order of magnitude in larger area.

This indicates that dimethylmercury occurs only under very specific and restricted biogeochemical conditions. Further research will be oriented towards establishing these conditions.

Konformationsänderung von Polymethacrylsäure (PMA) durch Bindung von H^+ und Ni^{2+} :
Untersuchung mit SAXS und QELS

S. Haber-Pohlmeier[#], J. Kleimann[#], W. Knoche[#], A. Pohlmeier^{*}

[#] Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld

^{*} ICG-7, Forschungszentrum Jülich

Polymethacrylsäure (PMA) ist ein wasserlösliches Polymer, das eine wichtige Modells substanz für natürliche Polyelektrolyte wie Huminsäuren darstellt. In dieser Arbeit wird die Konformation einer PMA definierter Kettenlänge bei verschiedenen pH-Werten und bei der Reaktion mit dem Schwermetall Ni^{2+} untersucht. Die Bestimmung des Ionisationsgrades und des Assoziationsgrades von Ni^{2+} erfolgt dabei durch Auswertung von Titrationskurven und Bindungsisothermen. Die Größe des Polymers lassen sich mit Hilfe der Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) und der quasielastischen Lichtstreuung (QELS) bestimmen. Die Anwendung der SAXS erlaubt darüberhinaus eine Differenzierung zwischen verschiedenen Teilchengemetrien (Knäuel, Zylinder, etc.) des Polymers in Lösung und wird hier erstmalig auf Schwermetall-PMA Komplexe angewandt.

Voltammetrische Messungen in kolloidalen Verdickersystemen

Knittel, D.; Wei, Q.; Schollmeyer, E.

Deutsches Textilforschungszentrum Nord-West e.V. (DTNW), D-47798 Krefeld.

Es wurden Meßaufbauten für voltammetrische Untersuchungen für den Einsatz von Mikroelektroden (Durchmesser $\approx 20 \mu\text{m}$) erstellt. Der Meßplatz ist mit Mikropositioniergeräten versehen, um positionsabhängig in verschiedenen Tiefen von Druckverdickerpasten, Reduktions- und Oxidationsprozesse zu verfolgen. Der ausgearbeitete Meßaufbau zur positionsabhängigen Messung mittels Mikroelektroden in Verdickerschichten erschließt neue Untersuchungsmöglichkeiten zur Charakterisierung der Redoxprozesse in Druckpasten.

Der Einfluß von Alginat-Verdicker, der als kolloidale Lösung vorliegt, auf die voltammetrischen Signale an stationären Elektroden ist weniger ausgeprägt als es nach den makroskopischen Viskositätseigenschaften einer Druckpaste zu erwarten wäre. Die Stromsignale sind nur wenig von der Druckpastenkonzentration abhängig, sofern Bereiche über 1-2 % Verdicker untersucht werden. Die hohe nicht-Newton'sche Viskosität spielt eine eher geringe Rolle in ruhenden Lösungen. Offensichtlich dominiert eine Mikroviskosität den Stofftransport der elektroaktiven Substanzen zur Meßelektrode. Vor allem Natriumdithionit und Formaldehydsulfoxylate lassen sich mittels Pt-Mikroelektroden gut charakterisieren.

Die Messungen führten u.a. zur Aufklärung von Wechselwirkungen von Polysacchariden mit Sulfoxylaten. Diese Wechselwirkungen konnten durch FT-IR-spektroskopische Untersuchungen belegt werden. Messungen zur Sauerstoffdiffusion in zuvor unter Stickstoff gesetzte Druckverdickerpasten konnten zeigen, daß in verdicktem Medium die Diffusion von O_2 deutlich verlangsamt ist, so daß eine Stabilitätserhöhung der ansonsten empfindlichen Reduktionsmittel gegeben ist.

**Adsorption of Alkyl- and Alkyl-Aryl Sulphonates at Cotton Fibres -
Fibre Structure and pH dependent adsorption**

I. Soljačić, A.M. Grancarić, T. Pušić
University of Zagreb, Faculty of Technology
PO Box 818, 10000 Zagreb, Croatia

Ion adsorption of surfactants and other species on textile surface plays an important role in wet textile processing. It is well known that cationic surfactants show high adsorption on negative textile surface comparing with anionic surfactant which adsorption on textile surface is very low. An adsorption study of series of anionic surfactants on cotton fibres was performed. The material used was raw and bleached mercerised cotton thread. Mercerisation process consists of immersing the textile material in cold ($T = 15-18\text{ }^{\circ}\text{C}$) mercerisation solution (24 % NaOH) which contains anionic surfactant for 120 seconds, with and without tension, followed by subsequently rinsing with hot and cold water. Regardless whether it is done under tension or not, mercerisation process increases chemical reactivity of the fibre, due to fibre recrystallization of cellulose chains during mercerisation. The aim of the present paper is to investigate the influence of aromatic ring of anionic surfactants on its adsorption at cotton fibres. Adsorption was carried out in stainless steel bowls of Linitest (Original, Hanau) at $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, for time range from 0 to 30 min at pH 4 and pH 9. For that purpose three anionic surfactants were used, sodium dodecylsulphonate, sodium benzenesulphonate, and sodium naphthalene sulphonate. The amount of adsorbed surfactant on cotton was indirectly determined from the change of surfactant in solution. On the base of the surfactant adsorption on structural changed raw and bleached cotton fibres we had shown the influence of the aromatic ring of hydrophobic part of surfactant molecule on its adsorption properties.

Zeitliche Entwicklung der Belastungssituation von Nordsee-Miesmuscheln mit Nonylphenolen im Zeitraum von 1985-1995

K. Günther, H. W. Dürbeck, H. Prast, E. Kleist, B. Thiele, M. J. Schwuger
Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre. Institut 7: Angewandte Physikalische Chemie, Forschungszentrum Jülich GmbH, D-52425 Jülich

Anfang der achtziger Jahre konnte nachgewiesen werden, daß Abbauprodukte von Alkylphenolpolyethoxylaten (APEO) persistent und toxisch sind [1,2]. Die APEO gehören zur Klasse der nichtionischen Tenside. Die Belastung von Fließgewässern sowie der Meere mit diesen Substanzen stellt somit eine erhebliche Gefahr für aquatische Lebewesen dar. Aus diesem Grund verpflichteten sich verschiedene deutsche Industrieverbände freiwillig, ab 1986 auf den Einsatz dieser Tensidgruppe bei der Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln zu verzichten (Übergangsfrist bis 1992). Im Jahre 1991 wurde weiterhin bekannt, daß bestimmte Abbauprodukte der APEO, z.B. die Nonylphenole (NP), neben ihren toxischen Eigenschaften auch östrogene Wirkung besitzen [3]. Die retrospektive Analyse von geeigneten Biomatrices kann wertvolle Informationen zur Entwicklung der Belastungssituation der Umwelt mit NP liefern. Eine Erfolgskontrolle des freiwilligen Selbstverzichts der deutschen Industrie sollte somit möglich sein. Als Matrices wurden Miesmuscheln aus Eckwarderhörne/Nordsee untersucht, die regelmäßig seit 1985 gesammelt wurden. Die Probenahme, Probenaufarbeitung und Probenlagerung wurden nach den "Standard Operating Procedures (SOP)" der Umweltprobenbank des Bundes durchgeführt [4]. Die Analyse der NP erfolgte nach Wasserdampfdestillation und Flüssig/Flüssig-Extraktion mittels einer Kombination von Normalphasen-HPLC und GC-MS mit 4-n-NP als innerem Standard. Bei den untersuchten Miesmuscheln wurde in einem Zeitraum von 10 Jahren ein deutlicher Rückgang der NP-Konzentrationen von 4 ng/g (1985) auf 1,1 ng/g (1995) beobachtet.

- [1] Giger W, Stephanou E, Schaffner C (1981) *Chemosphere* 10: 1253-1263
- [2] McLeese D, Zitko V, Metcalfe C, Sergeant D (1980) *Chemosphere* 9: 79-82
- [3] Soto A, Justicia H, Wray J, Sonnenschein C (1991) *Environmental Health Perspectives* 92: 167-173
- [4] Umweltbundesamt (Editor), *Federal Environmental Specimen Bank: Standard Operating Procedures for Sampling, Transport, Storing, and Chemical Characterization of Environmental Specimens and Human Organ Specimens*, Erich Schmitt Verlag, Berlin, 1996.

Elektroumnetzung auf Kunststoffen durch Wasser / Decan

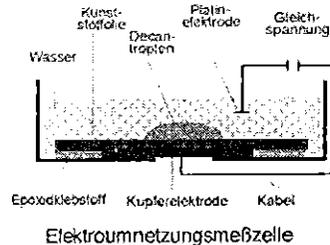
B. Janocha^{1,2)}, H. Bauser¹⁾, H. Brunner¹⁾, W. Göpel³⁾

1) Fraunhofer-Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik, Stuttgart

2) z.Zt. Institute of Catalysis and Surface Chemistry, PAN, Krakau

3) Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Universität Tübingen

Der Randwinkel von Wasser auf-Kunststoffoberflächen läßt sich durch elektrische Felder in starkem Maße beeinflussen. Dieses Phänomen wurde in einer mit Reinstwasser gefüllten Meßzelle untersucht, deren Boden eine Kunststoffolie mit einer an der Unterseite (außen) angebrachten Elektrode ist. Die Gegenelektrode taucht in das Wasser. Auf der Kunststoffolie sitzt unter Wasser ein Tropfen einer nichtleitenden Flüssigkeit (Decan), gleichsam als Sonde. Bei Anlegen einer Spannung kann der Randwinkel um bis zu 100° verändert werden. Dabei erfolgt die Abnahme des Wasserrandwinkels (und entsprechend die Zunahme des Decanrandwinkels) zunächst quadratisch mit der Spannung - entsprechend der integrierten Lippmann-Gleichung (1) - bis zu einem Sättigungsbereich, nach dessen Erreichen der Randwinkel bei weiterer Spannungszunahme nahezu konstant bleibt.



Elektroumnetzungsmesszelle

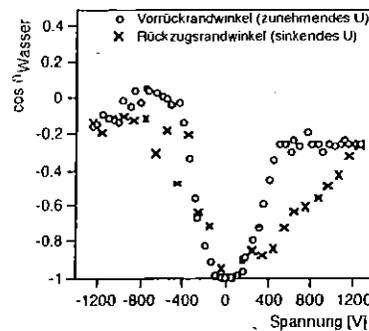


Decantröpfchen unter Wasser auf Paraffin (50 µm) bei -200 V (links) und -800 V (rechts)

$$\cos \vartheta_V = \cos \vartheta_0 + \frac{1}{2} \frac{\epsilon \epsilon_0}{d \cdot \gamma_l} (U - U_0)^2 \quad (1)$$

Der Verlauf der Elektroumnetzungskurven ist dabei stark von der chemischen Zusammensetzung der Kunststoffoberfläche abhängig.

Zur Deutung dieser beiden Effekte - Sättigungsrandwinkel und Einfluß der Kunststoffoberfläche - muß das klassische Modell der Elektrokapillarität erweitert werden. Bei höheren Feldstärken wird eine einsetzende Ladungsinjektion in die Kunststoffmatrix sowie eine Ausrichtung der Wasserdipole an der Grenzfläche zu berücksichtigen sein. Die beobachtete Hysterese zwischen Vorrück- und Rückzugsrandwinkeln fügt sich in dieses Bild ein als - bei abnehmender Spannung - sofortiger Abfluß der Ladungsträger von der Grenzfläche und verzögerter Freisetzung aus der Kunststoffmatrix. Unterschiede im Sättigungsverhalten zwischen positiver und negativer Ladung wird man auf deren unterschiedliche Wechselwirkungsenergien mit der Kunststoffmatrix und die je nach Orientierung der Wassermoleküle verschiedenen Möglichkeiten, Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Kunststoffoberfläche und Wasser auszubilden, zurückführen. Für die Beeinflussung der Elektroumnetzung durch die Protonenakzeptor- und -donatorfähigkeit der Kunststoffoberfläche spricht die Korrelation zwischen den Säure- und Base-Parametern der Kunststoffoberfläche nach van Oss und Chaudhury mit dem Verlauf der Elektroumnetzungskurven.



Elektroumnetzungskurve auf Paraffin (50 µm)

IR and NMR Studies on the Structure of Reverse Aggregate-Solubilized Water

Omar A. El Seoud and Luzia P. Novaki

Inst. Quím. USP, C.P. 26077, 05599-970, São Paulo, SP, Brazil; elseoud@iq.usp.br

The problem of the physico-chemical model that best describes the structure of water inside wet reverse micelles (RMs) and water-in-oil microemulsions (W/O μ Es) has not been solved. Thus, micelle-solubilized water has been pictured as present in "layers" of different structures, or as *one* type whose properties change continuously as a function of increasing the [water]/[surfactant] ratio, W/S.

We have used NMR and IR to investigate the state of solubilized water inside reverse aggregates of anionic (bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinates), cationic (quaternary ammonium chlorides and bromides) and nonionic (Brij-30) surfactants.

We have measured the ^1H NMR chemical shift of aggregate-solubilized D_2O - H_2O mixtures, and ^1H , ^{13}C NMR chemical shifts of the surfactant headgroups as a function of the deuterium content of solubilized water. Deuterium/protium fractionation factors for micellar water, ϕ_{M} , were calculated from the dependence of chemical shifts on the deuterium content of solubilized water. In all cases, ϕ_{M} was found to be unity, showing that water is not present in "layers" of different structures within the water pool. Note that ϕ_{M} provides a model-independent picture of the structure of reverse aggregate-solubilized water.

The decoupled ν_{OD} band of solubilized HOD was deconvoluted into component peaks for most of the above mentioned ionic surfactants. For example, for anionic surfactants, each ν_{OD} band was deconvoluted into a main band, and a small one. The main peaks obey Beer's law, and correspond to $92 \pm 3\%$ of the total peak area, i.e., there is one type of water present, this gives rise to the observed main peak. We discuss reasons for the averaging of water structure over the whole volume of the aqueous nanodroplet, namely, the small W/S, fluctuation of the aggregate interface; and hydration of species within water pool. (Support from CNPq, FAPESP, FINEP).

Modification of Pillared Montmorillonite by Polyvinyl Alcohol

Panasugin A.S.¹, Masherova N.P.²

¹ Belarusian State Polytechnic Academy, Research laboratory "NILOGAS",
65 F.Scoryna Av., 220027 Minsk, Belarus. Tel/Fax (375 17) 232 35 56

² National Institute of Higher Education, 15 Moskovskaya St., 220001 Minsk,
Belarus. Tel. (375 17) 224 99 22. Fax (375 17) 222 83 15

Smectite clay-based materials have been widely investigated to design efficient adsorbents. One approach to modification of the original clay is intercalation of oligomeric Al, Zr, Cr, Ti, etc. cations into the interlayer space of clay. In present paper montmorillonite modified by oligomeric $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ cations has been investigated as adsorbent of organic molecules. In order to adsorb organic molecules selectively from aqueous solution the adsorbent must be hydrophobic. For this reason investigated samples have been treated with polyvinyl alcohol solutions. Adsorptional properties of the obtained materials have been studied.

Lyotropic hexagonal mesomorphism of LC/I block copolymers in nematic solvents

Armin Schneider and Heino Finkelmann

Institut für Makromolekulare Chemie, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Sonnenstraße 5, D-79104 Freiburg

The micelle formation of block copolymers in solvents being selective for one block is a well known fact. The insolubility of one block results in the formation of spherical or non-spherical micelles. Their formation depends on the composition of the block copolymers as well as on the polarity of the solvent and the relative solubilities of the blocks in the solvent. Block copolymers consisting of a liquid crystalline (LC) and an isotropic (I) block are selective dissolved by low molecular weight liquid crystals (LMWLCs). Thus the formation of micelle-like aggregates are possible, where the insolubility of the isotropic block in the liquid crystalline solvent regulates the structure formation. Due to the anisotropic phase structure of the LMWLC the geometry of the micelles is additionally influenced by the elastic energy of the LC matrix and the formation of non-spherical aggregates is expected. For a LC/I block copolymer in a nematic solvent we could identify a lyotropic hexagonal mesophase in the high concentration regime.

The phase behavior of the LC/I block copolymer and the nematic solvent was investigated by contact preparation. In the isotropic phase, complete miscibility is found over the whole concentration range. By cooling the sample below 65°C, a birefringent fan-shaped texture is observed. Below 63°C, the formation of a fine structure in the fan-shaped texture occurs.

On annealing the samples with defined weight fractions of about 25 wt-% of the block copolymer at room temperature, a highly ordered striated texture is observed. In this texture, two different length scales can be distinguished. Fan-shaped and striated textures are commonly found in lyotropic hexagonal phases, where the striations result from a thermo-mechanical undulation of the columns. This spontaneous ordering of the samples on a macroscopic length scale without surface alignment or mechanical shear can be explained by the anisotropic phase structure of the nematic matrix and the minimization of the Frank elastic energy.

Due to the hygroscopic properties of the triethyleneoxide units, the addition of small amounts of heavy water leads to a selective solubilization of the isotropic block which forms the micelle cores. Similar to lyotropic liquid crystals in aqueous solution, it is possible to study the association and orientational behavior of the micelles by ^2H -NMR spectroscopy.

The Use of Bimetallic Oligomeric Complexes as Interlayer Fixers of Montmorillonite

Panasugin A.S.¹, Masherova N.P.², Ratko A.I.³

¹ Belarusian State Polytechnic Academy, Research laboratory "NIIOLOGAS", 65 F.Scoryna Av., 220027 Minsk, Belarus. Tel/Fax (375 17) 232 35 56

² National Institute of Higher Education, 15 Moskovskaya St., 220001 Minsk, Belarus. Tel. (375 17) 224 99 22. Fax (375 17) 222 83 15

³ Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Science, Minsk, Belarus

In recent years aluminosilicate materials with a layer-pillared structure have been widely used in some catalytic and sorption processes. These materials can be obtained by intercalation of oligomeric cations of metals into the interlayer space of clay minerals with an expanding structural cell (montmorillonite). Oligomeric complex of iron is one of the components used for preparing such materials. Our previous study was concerned with the investigation of the influence of the basicity and the concentration of the modifying solution containing Fe (III) oligomeric complex on the porous structure of pillared clay adsorbents. The present paper deals with the synthesis of bimetallic heteronuclear oligomeric complexes of Fe - Al, Fe - Ni, Fe - Zr, Fe - Cr and introduction of them into the interlayer space of montmorillonite. The influence of the nature of cations, the ratio of complex-forming cations of metals and the concentration of the modifying solution on the porous structure and the thermal stability of the prepared adsorbents has been studied.

Polymerisierbare Mikroemulsionen kationischer Gemini-Tenside mit hydrophilen und hydrophoben Spacergruppen

Michael Dreja und Bernd Tieke

Institut für Physikalische Chemie der Universität zu Köln, Luxemburger Str. 116, D-50939 Köln

Mikroemulsionen finden aufgrund ihrer mesoskopischen Strukturierung immer häufiger Anwendung als Reaktionsmedien, so auch in den Polymerwissenschaften. Durch Polymerisation von Styrol in o/w-Mikroemulsionen können Latexpartikel und vernetzte Mikrogele mit Durchmessern von einigen Nanometern erhalten werden. Allerdings bilden nur wenige Tenside ternäre Mikroemulsionen mit Styrol, wie z.B. die kationischen n-Alkyltrimethylammoniumhalogenide.

Neue Tenside mit verbesserten Eigenschaften sind daher wünschenswert, besonders für technische Anwendungen. Wir konnten zeigen, daß kationische polymerisierbare Tenside in ternärer Mikroemulsion mit der Ölkomponente copolymerisiert werden können und die resultierende Polymermorphologie abhängig von der Amphiphilstruktur ist [1]. Werden anstelle der üblichen Tenside mit nur einer hydrophoben Alkylkette dimere 'Gemini'-Tenside des Alkandyl- α,ω -bis(dimethylalkylammoniumbromid-Typs (m-s-m) verwendet, läßt sich das Phasen- und Polymerisationsverhalten über die Spacerlänge s des Tensids steuern, wenn m konstant gehalten wird. Es zeigt sich, daß die Solubilisierung von Styrol für m-s-m-Tenside mit $m=12$ deutlich gegenüber Dodecyltrimethylammoniumbromid erhöht ist und bei 25 °C für $s=10$ ein Maximum auftritt. Dies kann über einen kooperativen Effekt der Spacerkette für die Stabilisierung der Öl-Wasser-Grenzfläche erklärt werden. Die Teilchengröße der Latexpartikel nach Polymerisation nimmt mit der Größe des einphasigen Mikroemulsionsbereiches zu und ist damit abhängig von der spontanen Krümmung des Grenzflächenfilms [2]. Mit Hilfe von ^{60}Co - γ -Strahlung ist es möglich, Polymerisationen bei beliebigen Temperaturen durchzuführen. Es zeigt sich, daß das Phasenverhalten jeweils mit dem Polymerisationsverhalten korreliert werden kann. Neben den m-s-m-Tensiden mit hydrophoben flexiblen Alkyl-Spacern wurden auch neuartige Gemini-Tenside mit hydrophobem steifen Bisphenylen-Spacer und hydrophilen flexiblen Oligoethylenglycol-Spacern synthetisiert, die ebenfalls überlegene Solubilisierungseigenschaften aufweisen. Die Einflüsse dieser Spacergruppen auf das Phasen- und Polymerisationsverhalten werden im Vergleich zu den m-s-m-Tensiden diskutiert.

[1] (a) M. Dreja, B. Tieke, *Macromol. Rapid Commun.* **17**, 825 (1996). (b) M. Dreja, W. Pyckhout-Hintzen, B. Tieke, *Macromolecules* **31**, 272 (1998).

[2] M. Dreja, B. Tieke, *Langmuir* **14** (1998), im Druck.

Grenzflächenadsorbate bei der Reaktivextraktion

C. Czapla, H.-J. Bart

Universität Kaiserslautern, Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik
Gottlieb-Daimler-Straße, 67653 Kaiserslautern
Tel. 0631/205-2414, Fax 0631/205-2119, Email: bart@mv.uni-kl.de

Der makrokinetische Stoffübergang von Essigsäure aus einer wäßrigen Phase in eine organische Phase aus Tri-n-octylamin und Isododekan bzw. Toluol als Lösungsmittel wurde mittels einer modifizierten Nitsch-Zelle untersucht. Zusätzlich wurde der Einfluß chemischer Adsorptionsschichten, die aufgrund einer hydrophil-hydrophob orientierten Anlagerung von Tensiden an der Phasengrenzfläche zustandekommen, beobachtet.

Im Bereich relativ niedriger Essigsäurekonzentrationen wurde eine Transportlimitierung aufgrund einer heterogenen Grenzflächenreaktion ermittelt. Desweiteren wurde ein starker adsorbatspezifischer Einfluß der Grenzflächenladung auf den reaktionslimitierten Fluß beobachtet, denn anionenaktive Adsorbatschichten hemmen den Stoffübergang der anionischen Komponenten, während kationenaktive Schichten ihn steigern bzw. neutrale keinen Einfluß haben. In den verschiedenen Arbeiten von Ziegenfuß und Kirsch wurden die Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte im System Essigsäure/Wasser/Tri-n-octylamin/Isododekan (bzw. Toluol) ausführlich untersucht und mit Hilfe eines physikalisch-chemischen Modells beschrieben [Zieg93, Kirs96]. Mittels vergleichender, eigener Gleichgewichtsversuche wurde ausgeschlossen, daß die ionogenen Adsorbate einen Einfluß auf die entsprechenden Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte haben. Somit resultieren die markanten Effekte auf die Grenzflächenkinetik ausschließlich aus der Ladung der Adsorbmatrrix. Die Anwesenheit einer geladenen organisch/wäßrigen Grenzfläche ändert somit die Grenzflächenkonzentration extrahierbarer wäßriger Spezies. Osseo-Assare und Lin zeigten im Hinblick auf Systeme für die Flüssig-Flüssig-Extraktion von Metallen, daß aufgrund unterschiedlicher ionogener Adsorbate elektrostatische Wechselwirkungen zu berücksichtigen sind [Osse86]. Aus Gründen des besseren Verständnisses und der gezielten Beeinflussung des Stofftransports bei der Reaktivextraktion ist es nötig die Ladung der Grenzfläche von Emulsionen obiger Systeme mittels der Elektrophorese zu charakterisieren.

Literatur:

- [Kirs96] Kirsch, T.: Dissertation, Universität Kaiserslautern 1996
[Osse86] Osseo-Assare, K.; Lin, K.L.: Recent Developments in Separation Science (N.N. Li, J.M. Calo, eds.), CRC Press, Boca Raton 1986
[Zieg93] Ziegenfuß, H.: Dissertation, Universität Kaiserslautern 1993

CHARGE TRANSPORT AND RELAXATION IN LIGAND STABILIZED CdS COLLOIDS

U. Simon, V. Gollnick, H. Wiggers, and G. Schön

Universität GH Essen
Institut für Anorganische Chemie
Schützenbahn 70
D-45127 Essen

Progress in colloid chemistry allows the synthesis of well defined nanoscaled metal or semiconductor particles with uniform size and high reproducibility in mole scale¹⁾. With respect to possible applications in microelectronics we illustrated recently²⁾ that some of these materials comprise a powerful potential utilizing electronic inter particle interaction: If nanoparticles with a size of a few nanometers are arranged in a small spatial distance of approx. 1 nm, they build tunnel junctions with electrical capacitances down to 10^{-19} F. This allows a controlled charge transport between the particles by single electron tunneling (SET) up to the range of room temperature, which has been recognized to be a fundamental concept for an ultimate miniaturisation in electronics³⁾. Inspired by this fascinating idea a lot of efforts have been done to tailor one-, two- and three-dimensional nanoparticle arrangements and to examine the electrical properties experimentally⁴⁾ and theoretically⁵⁾. In this work we report the electrical properties of ethanethiole and ethanedithiole stabilized 3 nm CdS colloids, the synthesis of which has been described most recently⁶⁾. Temperature dependent charge transport and impedance measurements have been performed to determine the characteristic relaxation times and the charging energies, respectively. This work provides a further example that the charging energy in a three dimensional arrangement depends on the length of the ligand molecules.

References:

- 1) G. Schmid (Ed.), *Clusters and Colloids*, VCH, Weinheim, 1994
- 2) G. Schön and U. Simon, *Colloid Polym. Sci.* 1995 **273**, 101, *idib.* **273** 202; U. Simon, G. Schön in H.S. Nalwa (ed.) *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology* (in press)
- 3) K. K. Likharev, *IBM J. Res. Develop.* 1988 **32**, No. 1, 144
- 4) R. P. Andres, J. D. Bielefeld, J. I. Henderson, D. B. Janes, V. R. Kolagunta, C. P. Kubiak, W. J. Mahoney, and R. G. Osifchin, *Science* 1996 **273**, 1690; U. Simon, R. Flesch, H. Wiggers, G. Schön, G. Schmid, *J. Mater. Chem.* (in press)
- 5) V. Gasparian, and U. Simon, *Physica B* 1997 **240**, 289; U. Simon, V. Gasparian *Phys. Stat. Sol. (b)*, 1998 **205**, 223

ZUR ABTRENnung VON SCHWERMETALLEN AUS DEPONIESICKERWÄSSERN
MIT 8-HYDROXYCHINOLINEN

C. Chartroux¹⁾; T. Rambusch¹⁾; K. Gloe¹⁾; E. Weber²⁾; G. Subklew³⁾; M. J. Schwuger³⁾

¹⁾ Institut für Anorganische Chemie, TU Dresden, 01062 Dresden

²⁾ Institut für Organische Chemie, TU Bergakademie Freiberg, 09596 Freiberg

³⁾ Institut für Angewandte Physikalische Chemie, FZ Jülich, 52425 Jülich

Ein Problem, das in den nächsten Jahren zunehmend zu einer Belastung der Umwelt mit Schadstoffen führen kann, stellen Mülldeponien dar. Dabei können durch natürliche Auswaschprozesse in Kombination mit chemischen Reaktionen der deponierten Stoffe erhebliche Menge an toxischen Schwermetallen mobilisiert werden. Deshalb ist es wichtig, Trennverfahren zu entwickeln und ihre Anwendbarkeit für derartige Sickerwässer zu testen. Die Schwierigkeit besteht darin, daß diese Abwässer eine komplexe Zusammensetzung bei nur geringen Schadstoffkonzentrationen haben.

Verbindungen vom Typ der 8-Hydroxychinoline (1, 2) sind prinzipiell zur gemeinsamen Abtrennung von Schwermetallionen (Cu, Ni, Zn, Cd, Hg) aus neutralen verdünnten Lösungen anwendbar ^{[1], [2]}.



Im Hinblick auf eine Verbesserung von Löslichkeit, Stabilität und Selektivität ist im vorliegenden Fall eine Modifizierung des Extraktionsmittels wünschenswert. Die durchgeführten Untersuchungen ergaben, daß neu synthetisierte 2-Alkyl-8-Hydroxychinoline (2) Vorteile gegenüber den kommerziell verfügbaren 7-Alkyl-Derivaten LIX 26[®] sowie Kelex 100[®] (1) aufgrund der leichten synthetischen Zugänglichkeit und verbesserter Extraktionseigenschaften aufweisen.

[1] K. Gloe, H. Stephan, T. Krüger, A. Möckel, N. Woller, G. Subklew, M. J. Schwuger, R. Neumann, E. Weber, *Progr. Coll. Polym. Sci.* **101** (1996) 145

[2] H. Stephan, K. Gloe, T. Krüger, C. Chartroux, R. Neumann, E. Weber, A. Möckel, N. Woller, G. Subklew, M. J. Schwuger, *Solvent Extr. Res. & Devel. (Japan)* **3** (1996) 43

**SYNTHESE UND ADSORPTIONSVERMÖGEN VON 1-ALKYL-4-DIMETHYLAMINOPYRIDINIUM
VERBINDUNGEN – EIN WEG ZUR NUTZUNG DER NICHTLINEAREN OPTIK (SHG) IN DER
KOLLOIDFORSCHUNG**

Klaus Haage, Hubert Motschmann und Sung-Min Bae,

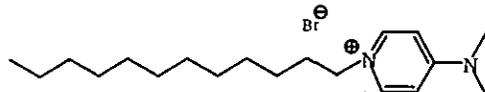
Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung,
Rudower Chaussee 5, D-12489 Berlin, Bundesrepublik Deutschland

Die Untersuchung des Adsorptionsvermögens der löslichen Tenside basiert hauptsächlich auf der Messung von Gleichgewichts-Oberflächenspannungen als einer Funktion der Konzentration. Die erzielbaren Isothermen werden dann mit thermodynamischen Modellen (LANGMUIR, FRUMKIN) interpretiert. Mit der Synthese von Verbindungen mit eindeutigem Tensidcharakter, die gleichzeitig durch Hyperpolarisierbarkeit in der Second Harmonic Generation (SHG) aktiv sind, können Voraussetzungen geschaffen werden, dieses Adsorptionsgleichgewicht auch optisch näher zu charakterisieren, ein wichtiger Schritt für die Beschreibung fluider Grenzflächen, der bei uns erfolgreich an diesem Tensid und an anderem Amphiphil erprobt wurde¹, (vergl. Beitrag: S.-M. Bae et al., 3. Nachwuchstage, Jülich 1998).

Synthetisiert wurde die homologe Reihe der 1-Alkyl-4-dimethylaminopyridinium-bromide (I) C₉ bis C₁₅, die sich für derartige SHG Untersuchungen als sehr geeignet erwies, da sie als typische Kationics die Oberflächen- und Grenzflächenspannung stark erniedrigen und gut löslich sind, die resultierenden Adsorptionsisothermen lassen sich thermodynamisch auswerten, und die c.m.c. Werte folgen der STAUFF-KLEVENS Gleichung. Die Synthese wurde in Anlehnung an BUNTON² und JERCHEL³ durch verbesserte Alkylierung von Dimethylaminopyridin erreicht. Bisher wurden diese Verbindungstypen nur als Phasentransfer- bzw. Micellkatalysatoren für Acylierungsreaktionen beschrieben^{4,5}. Als weiteren Tensidtyp dieser Struktur konnten wir auch ein Betainderivat gewinnen (II).

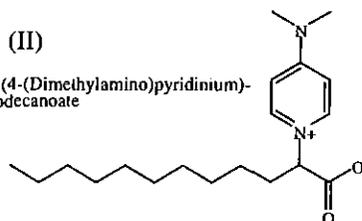
(I)

1-Dodecyl-4-(dimethylamino)-
pyridinium bromide



(II)

2-(4-(Dimethylamino)pyridinium)-
dodecanoate



¹ S. Bae, M. Harke, A. Goebel, K. Lunkenheimer, H. Motschmann und D. Prescher, *Langmuir*, 13, 6274-6278, (1997).

² C. A. Bunton, E. L. Dorwin, G. Savelli und V. C. Si, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 109 (2), 64-69, (1990).

³ D. Jerchel, H. Fischer, und K. Thomas, *Chem. Ber.*, 89, 2921, 2926, (1956).

⁴ G. Höfle, W. Steglich, und H. Vorbrüggen, *Angew. Chem.*, 90, 602-615, (1978).

⁵ S. Bhattacharya und K. Snehalatha, *Langmuir*, 11 (12), 4653-4660, 1995, und 13 (3), 378-384, (1997).

Charakterisierung und molekulare Struktur von Glasionomerzementen: IV Kontaktwinkel

R. ZIMEHL, M. ES-SOUNI

Institut für anorganische Chemie der Universität Kiel,
Otto-Hahn-Platz 6/7 , D - 24098 Kiel

H. FISCHER-BRANDIES

Klinik für Kieferorthopädie der Universität Kiel,
Arnold-Heller-Straße 16 , D-24105 Kiel

Glasionomerzemente (GIZ) werden als Befestigungswerkstoff für Brackets und als alternative Füllmaterialien verwendet, da sie eine schmelzschonendere Arbeitsweise ermöglichen als konventionelle Komposit-Materialien. Für die Haftung von Glasionomerzementen wird zu einem wesentlichen Anteil eine chemische Bindung zwischen dem Zahnschmelz und der Glasionomerzementmatrix verantwortlich gemacht. Das bei konventionellen Komposit-Materialien übliche Anätzen der Schmelzoberflächen durch die stark erodierende Phosphorsäure ist hier nicht mehr notwendig. Allerdings muß, um einen ausreichenden Materialverbund zu erzeugen, eine möglichst gute Benetzung der nativen Schmelzoberflächen mit den GIZ-Komponenten gesichert werden.

In der vorliegenden Studie wird die Benetzung unterschiedlich vorbehandelter Zahnoberflächen sowie eines kommerziellen Glasionomerzementes (Aqua Cem, De Trey Dentsply, 78467 Konstanz) durch Wasser untersucht. Es werden die Ergebnisse von Kontaktwinkelmessungen vorgestellt und mit Literaturdaten verglichen. Die Ergebnisse zeigen eindeutig den Einfluß der Vorbehandlung der Zahnschmelzoberfläche auf deren Benetzbarkeit. Das Präkonditionieren des Zahnschmelzes führt wahrscheinlich zur Auflösung hydrophober organischer Deckschichten und verbessert die Scherzugfestigkeit von Zahnschmelz-GIZ-Metallbracket-Klebungen.

THE CONTROL OF PORES IN ALUMINIUM-ZIRCONIUM PHOSPHATE GELS**T.F.Kouznetsova, S.I.Yeremenko, G.S.Lemeshonok**

Institute of General and Inorganic Chemistry,
Belarusian National Academy of Sciences,
9 Surganov Street, Minsk, 220072, Republic of Belarus

In this report extended data on preparing controlled-pore and high surface aluminium-zirconium phosphate gel adsorbents and catalytic supports are given. Tetrachloromethane and water vapour sorption, BET surface area measurements, X-ray and IR spectroscopy, thermal analysis techniques were applied to study variations in textural, structural and physico-chemical properties of aluminium-zirconium phosphate gels obtained by coprecipitation, at constant pH, of Al(III) and Zr(IV) cations taken in various per cent ratios using phosphoric acid and ammonium hydrate or ammonium hydrocarbonate as precipitating agents.

The dried gels exhibited a wide range of different pore textures extending from micropores to wide mesopores. At appropriate Zr/Al percentage was found the most expanded pore texture with the high overall surface areas. It has been suggested that the development of the gel porosity appears to have been controlled by the mode of enlargement of the micropore volume being obtained by exchanging interlayer ions of zirconium phosphate with polyhydroxycations containing aluminium.

This statement was examined into studying adsorption and bulk properties of polyhydroxyaluminium modified zirconium monohydrogen phosphate gel prepared by the refluxing procedure in phosphoric acid. In order to avoid the limitations of exchanging large enough ions such as polyhydroxyaluminium cations with the gallery ions, the first expanding the layers of ZrP by means of hexadecyl pyridinium ions was used.

The resulting materials showed apparent surface areas in the range 290-650 sq.m/g and pore volumes in the range of 0.11-0.59 cbcm/g. The uptake of hydroxyaluminium cation by the ZrP gel increased with increasing hexadecyl pyridinium chloride concentration in the initial solution. The preliminary exchange with hexadecyl pyridinium intercalates resulted in the most expanded pore texture with the high specific surface area and thermal stability.

Charakterisierung und molekulare Struktur von Glasionomerzementen:

V. Einfluß des Kunststoffanteils

R. ZIMEHL, S. SPRINGER*, H. FISCHER-BRANDIES*

Institut für anorganische Chemie,

*Klinik für Kieferorthopädie der Universität Kiel

Glasionomerzemente (GIZ) werden in der modernen Kieferorthopädie immer häufiger zur Klebung von Metallbrackets eingesetzt, da sie ein schmelzschonenderes Arbeiten erlauben als Komposits auf Polymerbasis. Auch als alternativer Füllstoff in der konservierenden Zahnmedizin werden vergleichbare Materialien diskutiert. Konventionelle GIZ bestehen aus einem Calcium-Aluminium-Silikat als anorganischer Glaskomponente und einer wäßrigen Polyelektrolytlösung. Durch Zumischen von verschiedenen Monomeren und Oligomeren können die Materialeigenschaften eines GIZ, je nach Mischungsverhältnis der Komponenten und dem jeweiligen Mischungsverfahren sehr stark variiert werden.

In der vorliegenden Studie wurde ein Glasionomerzement auf Polyacryl-co-Polymaleinsäure-Basis (Photac Fil Aplicap ;Espe, 82227 Seefeld/Oberbayern) mit steigenden Anteilen von lichthärtbaren glasionomerkompatiblen Mono- und Oligomeren und dem Aktivator Campherchinon verwendet.

Probeklebung von Metallbrackets wurden an frisch extrahierten und konditionierten Rinderzähnen durchgeführt. Die Zahnschmelz-GIZ-Metallbracket-Klebung wurden unter reproduzierbaren Laborbedingungen ausgehärtet. Dabei wurden Mundmilieubedingungen imitiert die Stärke der GIZ-Klebung wurde nach Lagerung von Probeklebung in Klimakammern unter physiologischen Bedingungen durch Scherabrißversuche (Erichsen-Prüfmaschine) bestimmt. Im Anschluß an die Scherabrißversuche wurde eine visuelle Beurteilung der Bruchmodi zur weiteren Beurteilung der Schmelzhaftung durchgeführt. Die Ergebnisse wurden statistisch ausgewertet.

APPLICATION OF "MASS TITRATION" TO THE MIXTURES OF METAL OXIDES

T. Preočanin, D. Dodlek, Z. Brzović and N. Kallay

Laboratory of Physical Chemistry, Faculty of Science, University of Zagreb, Croatia

The "Mass titration method" for determination of point of zero charge (J.S. Noh & J.A. Schwarz, *J. Colloid Interface Sci.* **130**(1989)157 and S. Žalac & N. Kallay, *J. Colloid Interface Sci.* **149**(1992)233) was extended to determination of surface charge of pure oxides and also to their mixtures. The surface charge in the aqueous silica and hematite mixed dispersion was determined as a function of pH and mixture composition. The results were confirmed by the potentiometric titrations and interpreted on the basis of the Surface Complexation Model.

**Synthesis and phase behavior of side-on attached
amphiphilic side-chain polymers**

Agustín Amigó-Melchior and Heino Finkelmann

Albert-Ludwig-Universität Freiburg

Institut für Makromolekulare Chemie

Sonnenstrasse 5

A new class of amphiphilic, side-chain liquid crystalline polymers has been prepared.

The amphiphilie is made up of a rigid, aromatic core with two terminal ethylenoxid chains of various length and is laterally attached to the polysiloxane backbone; the length of the spacer has also been varied. In water, these polymers show restricted lyotropic properties, namely smectic lamellar phases; the domain of existence of the mesophase being dependent on the structural variation.

The mesophase has been characterized by a combination of polarized optical microscopy, x-ray diffraction and ²H-NMR-spectroscopy. Based on these techniques, a model for the molecular organisation in the mesophase is proposed.

**Reduction of the Surfactant Residuals on Medical Care Textiles
by Applying Supercritical Carbon Dioxide**

B. Föllner ^[1], G. Rohm ^[1], J. Bohnen ^[1], H. Krüßmann ^[1], D. Knittel ^[2], E. Schollmeyer ^[2]

^[1] W-Forschungsinstitut für Reinigungstechnologie, D-47798 Krefeld

^[2] Deutsches Textilforschungszentrum Nord-West, D-47798 Krefeld

Surfactants on medical care textiles which get into contact with body fluids may cause medical problems. Therefore the concentration of the adsorbed surfactants on these textiles should be minimized. The commercial laundries meet this requirement of minimization by subjecting the surgery textiles to additional rinsing baths.

The objective of the cooperation research project with the DTNW was to remove the adsorbed surfactants from the medical care textiles most effectively by applying supercritical carbon dioxide. The problem solution consisted of two parts: (i) development of suitable extraction conditions with supercritical carbon dioxide in order to remove the anionic and non-ionic surfactants from the textiles and (ii) development of a sensitive analytical method in order to determine the surfactant residuals on the textiles which have been treated with supercritical carbon dioxide.

The supercritical fluid extraction-(SFE)-experiments were carried out in two extraction units which allow to check a broad spectrum of parameters in a timesaving manner. The extraction of alkyl benzene sulfonate (LAS) and an C₁₂₋₁₄-alkylpolyglycoether [mean degree of ethoxylation of 7 (FAEO-7)] from polyester and cotton was studied as a function of pressure and temperature as well as of type and concentration of the modifier. The amount of FAEO-7 residuals was determined by Thin Layer Chromatography (TLC) and by High Performance Liquid Chromatography (HPLC). LAS was titrated according to Epton.

The most promising results were achieved by supercritical extraction of FAEO-7 from polyester. Compared to the aqueous rinsing procedure, the amount of FAEO-7 on polyester can be reduced much better by modified supercritical carbon dioxide. The amount of LAS on polyester could also be reduced distinctly by supercritical carbon dioxide which was modified with isopropanol. But, compared to the samples which were rinsed eight times with water, the removal of LAS from polyester could not be improved.

In comparison to the rinsing procedure, the amount of FAEO-7 on cotton fabrics could be reduced much better by modified supercritical carbon dioxide at low pressure and high temperature. A reduction of FAEO-7 from cotton is also possible, but this extraction is less efficient than the rinsing procedure. LAS could not be extracted from cotton under the conditions investigated.

PERMEABILITY THROUGH THIN LIQUID FILMS

R. Krustev, H.J. Müller and D. Platikanov*

*Max-Planck Institut für Kolloid und Grenzflächenforschung
Rudower Chaussee 5, D-12489 Berlin***Department of Physical Chemistry, University of Sofia
1, J. Bourchier Ave., 1126 Sofia, Bulgaria*

One of the properties of liquid films, which is directly connected with their structure, is their permeability. The permeability of foam films for gases is also important in relation to the stability of the foams. Transport through the thinnest liquid films is especially interesting. These films are model for investigation the permeability through bilayers in general. Foam films are similar in their properties to the lipid bilayers which are the main structural component of the walls of living cells. Two different types of foam films stabilized by ionic surfactants exist - common black films (CBF) and Newton black films (NBF). The structure of these films is essentially different. The CBF have a thickness between 6 and 100 nm depending on the electrolyte concentration of the solution from which the film is drawn or the surrounding pressure. The thickness of a NBF is on the order of 3 - 5 nm, almost independent of the electrolyte concentration and pressure. Our earlier experimental results on the gas permeability through foam films show a „strange“ dependence of the permeability on film thickness. The permeability through thicker films is higher than through the thinner one. The film thickness was changed in these experiments by changing the electrolyte concentration in the film forming solutions. Changes in electrolyte concentration lead to changes in the properties of adsorption monolayers as well. Another way to change the film thickness is by changing the pressure of the surrounding atmosphere. In the present study special experimental cell was constructed. The gas permeability through thin liquid films at different high pressures in the surrounding atmosphere, respectively different thickness was measured. Our firstly obtained results show that the permeability is governed mainly by the distance between adsorption monolayers. The normal interaction between the monolayer molecules at small distances renders the monolayers more ordered and less permeable. These results are in favour of the theory of *Adsorption Enhanced Film Interaction* (AEFI). The theory gives the possibility to calculate the variation of adsorption density in the surface of a foam film depending on the Gibbs energy of film interaction ΔG^f . It takes into account the influence of the interaction between film surfaces on the chemical potential of the surfactant in the surface excess phase of the film. This influence results in an increase in adsorption when the transition CBF \longrightarrow NBF occurs under action of attractive forces between film surfaces.

SURFACE WAVE EXCITATION AND MEASUREMENT IN WETTING FILMS

Ph. Letocart, H. J. Schulze, R. Tsekov[©], B. Radoev[†]

*Max-Planck-Society, Research Group Colloids and Interfaces
at the Freiberg University of Mining and Technology
Freiberg/Saxony, Germany*

[©]*Dept. of Chemical Engineering, University of Cincinnati, Ohio, USA*

[†]*Dept. of Physical Chemistry, University of Sofia, Bulgaria*

Capillary waves on wetting films has been for a long time in many aspects subject of investigations, especially in the analysis of stability. In order to find other techniques to compare these results, a new method for excitation and measurement of time stationary, free running waves on wetting films was built up. The waves in the frequency range of 10 to 140 Hz were generated by an oscillating bubble against a quartz plate in a Derjaguin-Scheludko film balance. A microinterferometric technique was used to determine the dynamic thickness of the film at two spots (diameter: 1 μm) which were placed at two different radii, in order to measure the phase shift of a free running wave inside the film. By means of Fast Fourier Transform of the two thickness signals, analysis of such artificial waves delivers directly an information on the dispersion relation. The results from the experimentally measured dispersion equation are compared with a theoretical model based on the lubrication approximation. It is shown that there are significant discrepancies between experiment and theory which can not be explained by the classical DLVO-theory as well as by the assumption of a non-slip boundary condition.

Hydrolysis of phospholipid monolayers by phospholipase A₂

G. Brezesinski, U. Dahmen-Levison, and H. Möhwald

*Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung, Rudower Chaussee 5, D-12489
Berlin, Germany*

Phospholipase A₂ (PLA₂) is a small, water-soluble enzyme which stereoselectively hydrolyzes the sn-2 ester bonds of L-enantiomeric phospholipids. The phospholipase has been shown to have a catalytic preference for aggregated phospholipid substrates. The reaction at an interface can be divided into two different processes: interfacial-recognition followed by catalytic cleavage.

For the first process, interfacial recognition, chemically modified D-enantiomers of phospholipids have been used which are known to be recognized but not cleaved. Specific phospholipase A₂ adsorption studies were performed on phospholipid monolayers using fluorescence microscopy, film-balance measurements and grazing incidence x-ray diffraction (GIXD) experiments. Fluorescence microscopy studies show that the enzyme accumulates preferentially at the liquid-expanded/condensed interface. At low surface pressure enzyme penetration into the monolayer is observed, whereas at high pressures the area per molecule is reduced upon specific adsorption.

The monolayer structure, which is strongly dependent on the competitive interaction between hydrophobic and hydrophilic regions, is greatly affected by the adsorption of PLA₂. The tilt angle of the aliphatic chains of the monolayer is drastically reduced due to an enzyme-induced increase of the lipid packing efficiency (dehydration and reorientation of the head group).

Hydrolysis experiments have been performed on monolayers of L-enantiomeric phospholipids. In order to follow the enzyme activity FTIR spectroscopy has proven to be extremely valuable since product and educt are distinguished among others by vibrations in the carbonyl and the phosphate regions. The integrated intensity of the ester band was used to determine the composition of the monolayers by comparing the spectra with those of defined ternary mixtures (fatty acid, lysophospholipid, phospholipid). It has been determined that the reaction rate is enhanced in the liquid expanded/liquid condensed coexistence range. This result agrees with fluorescence microscopic observations.

The influence of the chemical structure of the phospholipid on the reaction rate was also investigated. It was shown that the reaction rate is slower for ether-ester lipids than for diester lipids in the condensed phase. The introduction of side branches reduces the hydrolysis efficiency even more.

K. W. Stöckelhuber, J. Mahnke, H. J. Schulze

Zerreißen wäßriger Benetzungsfilme

Max-Planck-Gesellschaft · Arbeitsgruppe Kolloide und Grenzflächen
am Institut für Silikatechnik der TU Bergakademie Freiberg
Chemnitzer Straße 40, D-09599 Freiberg
Tel: +49-3731-797-351 · Fax: +49-3731-797-351
e-mail: Werner.Stoeckelhuber@mpikgf.tu-freiberg.de

Das Zerreißen des trennenden dünnen Flüssigkeitsfilms ist ein wichtiger Elementarschritt bei vielen technisch relevanten Koaleszenzprozessen, wie zum Beispiel beim Anhaften eines Partikels an eine Gasblase in der Flotation.

Zum Studium dieses Vorgangs wurden in einer Derjaguin-Scheludko-Filmwaage die Stabilität dünner Benetzungsfilme auf definiert hydrophobisierten Substraten am System Blase / Platte untersucht. Eingesetzt wurden teilweise und vollständig mit HMDS methylierte Glasoberflächen sowie Langmuir-Blodgett-Filme, die auch durch Photodesorption, Photopolymerisation oder durch kontrollierten Filmkollaps im Mikrometermaßstab strukturiert wurden. Die so präparierten Oberflächen wurden mit *phase shift*- Interferenzmikroskopie und Tropfenkondensation charakterisiert.

Als Zerreißmechanismen konnten sowohl spinodale Entnetzung durch anwachsende Fluktuationen im Wasserfilm, als auch Nukleation an Gasblasenkeimen oder Heterogenitäten beobachtet werden.

Charakterisierung von Alkylpolyglycosiden mittels HPLC und Lichtstreuungsdetektion

G.Czichocki, K.Haage, H.Fiedler

MPI für Kolloid- und Grenzflächenforschung, Rudower Chaussee 5, 12489 Berlin

Alkylpolyglycoside sind sehr milde umweltverträgliche Tenside. Sie werden in industriellem Maßstab aus Zuckern und langkettigen Fettalkoholen durch sauer katalysierte Glycosidierung nach FISCER hergestellt. Die Eigenschaften der erhaltenen Tensidmischungen hängen nicht nur von der Natur der Bindung zwischen Zucker und Alkylkette ab (α - und β -Anomere), sondern auch von der Verteilung der Isomeren (Pyranoside, Furanoside), Oligomeren (Anzahl der Glycosideinheiten) und der Alkylhomologenverteilung. Außerdem können die amphiphilen Eigenschaften durch Einführung von Oxyethylen-Spacergruppen zwischen den beiden Molekülteilen beeinflusst werden.

Für die analytische Charakterisierung wurden Modellsubstanzen nach der KOENIGS-KNORR-Reaktion synthetisiert. Durch Kombination von reversed-phase und normal-phase HPLC lassen sich Alkylglycosidgemische nach der Alkylkettenlänge, der Zahl der Oligomereinheiten und Oxyethylengruppen sowie nach α - und β -Anomeren trennen. Die flüssigchromatographische Trennung ermöglicht die Analyse während der Synthese und ist Grundlage für die Entwicklung neuartiger Synthesemethoden. Die Möglichkeit der Trennung und Reinigung einzelner definierter Verbindungen aus diesen Mischungen von amphiphilen Nonionics durch präparative HPLC ist eine Voraussetzung für die Untersuchung des Verhaltens an Grenzflächen.

Lit.

V.Kahle, K.Tesanik, J. Chromatogr. 191 (1980) 121

D.W.Armstrong, H.L.Jin, J. Chromatogr. 462 (1989) 219

D.W.Armstrong, H.L.Jin, Chirality 1 (1989) 27

M.Lafosse, P.Marinier, B.Joseph, M.Dreux, J. Chromatogr. 623 (1992) 277

A.S.Feste, J.Khan, J. Chromatogr. 630 (1993) 129

E.M.Kutschmann, G.H.Findenegg, D.Nickel, W.vonRybinski, Colloid Polymer Sci. 273 (1995)565

H.Kahl, K.Kirmse, K.Quitsch, Tenside Surfactants Detergents 33 (1996) 26

K.Hill, W.von Rybinski, G.Stoll „Alkyl Polyglycosides - Technology, Properties and Applications“, VCH Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, 1997

What spreads „super“ ?- An analysis of the spreading performance of the single components of the trisiloxane superspreader type $M_2D^*-(CH_2)_3-(OCH_2CH_2)_n-OCH_3$

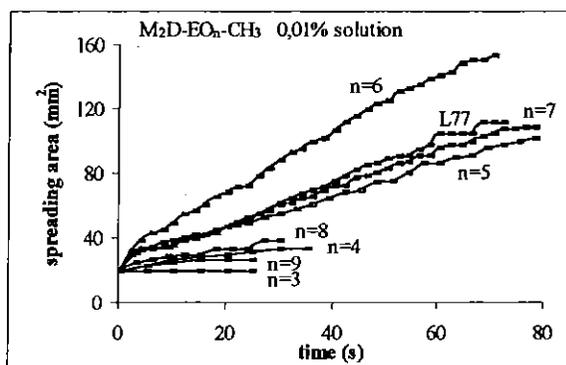
R. Wagner, Y. Wu, H. v. Berlepsch, F. Rexin, T. Pfohl, L. Kaganer

Max-Planck-Institute for Colloids and Surfaces, 12489 Berlin, Rudower Chaussee 5

Aqueous solutions of certain trisiloxane surfactants spread rapidly on low energy surfaces (polyethylene, polypropylene, natural waxes). Commercially available products (i.e. Silwet L77) consist of complex mixtures bearing species with four to eleven ethylene oxide units attached to the trisiloxane moiety. Attempts have been made to identify the factors which govern the spreading process. Since the single components of the superspreader mixtures had never been synthesized a detailed investigation of the impact of the oligo ethylene oxide chain length on the spreading performance had not been carried out.

Trisiloxane surfactants of the general structure $M_2D^*-(CH_2)_3-(OCH_2CH_2)_n-OCH_3$ ($n = 3-9$) have been synthesized from M_2D^H and the corresponding allyl derivatized oligo ethylene oxides. The spreading performance of aqueous solutions of these defined ethylene oxide derivatives has been investigated on $(CH_3)_3Si$ - modified silicon wafers (contact angle vs. water 91° , $26^\circ C$, 25% rel. humidity, $10\mu l$ drop volume).

A pronounced concentration and chain length dependence of the spreading performance was found. Species bearing short ($n=3$) or long ($n=9$) ethylene oxide chains are poor spreaders. The maximum spreading velocity was found for $n=6$. Minor deviations ($n=5$ or $n=7$) drastically reduce the ability to spread.



Asphaltene adsorption and desorption on clay minerals

T. Pernyeszi, Á. Patzkó, I. Dékány

Department of Colloid Chemistry Attila József University
H-6720 Szeged, Aradi Vértanúk tere. 1., Hungary

The adsorption of asphaltene from toluene on different clay minerals (kaolinite, illite, bentonite) and oil reservoir rocks was studied. From toluene one-step isotherm and toluene/n-heptane mixtures a two-step isotherm was recorded on different adsorbents. Surface modification by the adsorption of asphaltenes was characterized by a variety of structure-probing methods such as N₂-adsorption, X-ray diffraction (XRD), small-angle X-ray scattering (SAXS) measurements, and FTIR spectroscopy. The hydrophobizing effect of asphaltene on clays was also checked by immersion microcalorimetry. According to XRD studies, no intercalation of asphaltene occurs in toluene and toluene/n-heptane mixture on bentonites. The aggregation of clays particles by asphaltene also manifests itself in a decrease of specific surface areas determined by N₂-adsorption and porosity experiments.

The surface microstructure and porosity of the various asphaltene/reservoir rocks organocomplexes may be adequately characterized by a combination of different surface characterization technics. Desorption experiments of asphaltene from organokomplex surfaces were made in a flow high pressure system at 10-80 bar and 50-150 °C in organic liquids at different concentration of asphaltene peptisator.

Kolloidchemische Aspekte bei der Entwicklung pigmentierter InkJet-Tinten

M. Schultz, M. Schudel

R & D InkJet Inks, Pelikan Produktions AG, Leestr. 1, CH-8132 Egg

Wegen ihrer guten Licht- und Wasserbeständigkeit werden im Tintenstrahldruck immer häufiger neben den herkömmlichen farbstoffbasierenden Tinten solche auf Pigmentbasis eingesetzt. Insbesondere für breitformatige Ausdrücke, die dem Sonnenlicht ausgesetzt sind, gibt es zu Pigmenten als farbgebender Komponente keine Alternative. Aber auch im Bürobereich wird Pigmenten wegen ihrer Echtheitseigenschaften immer häufiger der Vorzug gegeben.

Im Gegensatz zu Lacken und Farben, die bei Pigmentteilchengrößen im Mikrometerbereich vergleichsweise geringe Anforderungen an die Suspensionsstabilität stellen, sind InkJet-Tinten feindisperse Systeme, die über einen Zeitraum von ein bis zwei Jahren keinerlei Aggregation, Flockulation oder gar Sedimentation zeigen dürfen. Sie dürfen weder die Druckkopfdüsen verstopfen noch auf dem Substrat zerfließen oder in benachbarte Tintentropfen hineinpenetrieren. Entsprechend anspruchsvoll sind Entwicklung, Produktion und Qualitätssicherung solcher Systeme.

Die meisten Probleme wurden in der Vergangenheit empirisch gelöst, doch die steigende Nachfrage nach Hochgeschwindigkeitsdruckverfahren macht es notwendig, bei der Entwicklung pigmentierter InkJet-Tinten gezielt kolloidchemische Aspekte einfließen zu lassen. Es wird gezeigt, wie kolloid- und oberflächenchemische Eigenschaften beim Dispergierprozeß, für die Stabilisierung, das Druckverhalten sowie bei der Wechselwirkung zwischen Tinte und Substrat kontrolliert werden.

Determination of heavy metals in alluvial loams within the middle reach of the Vistula Valley

Jerzy Golimowski, Marcin Ciesielski, Beata Krasnodębska-Ostrega

University of Warsaw, Faculty of Chemistry

Elżbieta Mycielska-Dowgiallo

University of Warsaw, Faculty of Geography

Martin Sulkowski

Institut für Umweltforschung und Angewandte Geochemie, Universität G.H. Essen

The investigation of alluvial loams enables the retrospective estimation of the environmental pollution. The colloidal fraction of alluvial loams, deposited by the river during hundred of years, is an excellent sorbent for many elements. Hence, the alluvial loams become the peculiar bank of the specimens represented an environmental pollution in the past, at the places located many kilometres away of the sampling area.

Sampling of alluvial loams studied in this work was done in the area of the Vistula River flood, near Plock. The sampling points were chosen in such a way, that there was no influence of human activities from neighbour villages. The samples were collected from both river-sides, in the area situated out of the existing flood defences.

The analytical studies were conducted after drying and subsequent isolation of 63 μm fraction. One part of the samples was dissolved in the mixture of nitric and perchloric acids, in a microwave digester; the other part was subjected to the sequential extraction in the aim to conduct the speciation analysis. The heavy metals were determined in the digested solutions and extracts (after UV-irradiation) by the use of ICP-MS and DPASV methods, and in the solid samples - by XRF method. The correlation between the content of some heavy metals in alluvial loams and the periods of development of metal industry on the south part of Poland was shown.

Adsorption von Polyvinylamin an Polykieselsäuren

I. Voigt¹, F. Simon¹, S. Spange², H.-J. Jacobasch¹

¹ Institut für Polymerforschung Dresden e.V., Hohe Straße 6, D-01069 Dresden
² Lehrstuhl für Polymer Chemie, Technische Universität Chemnitz, Straße der Nationen 62, D-09111 Chemnitz

Die Adsorption organischer Polyelektrolytmoleküle an anorganischen Substraten ist eine Möglichkeit zur Synthese neuartiger Hybridmaterialien mit definiert einstellbaren Oberflächeneigenschaften. Dabei erscheint insbesondere die kationische Modifizierung von Polykieselsäurepartikel mit Polyvinylamin interessant. Im Gegensatz zum häufig genutzten Poly(diallyldimethylammoniumchlorid) sind hier die Ladungszentren unmittelbar an der Rückgratkette der Polymermoleküle lokalisiert, so daß sphärische Hybridmaterialien mit substratnahen Aminogruppen erhalten werden.

Der Adsorptionsprozeß aus wäßrigen Polymerlösungen wird von verschiedenen Parametern beeinflusst. Die Ladungsdichten des Polyelektrolyten und der Substratoberfläche werden vom pH-Wert der wäßrigen Lösung bestimmt. Die Ionenstärke der Lösung beeinflusst die Konformation der Polyelektrolytmoleküle.

Zur Charakterisierung des Konformationsverhaltens der Polyvinylamine in wäßrigen Elektrolytlösungen wurden unter Variation der Molmasse, der Ladungsdichte und der Fremdelektrolytkonzentration statische und dynamische Lichtstreuungsmessungen vorgenommen. Bei Anbindung der Polyvinylamine an planare Polykieselsäureoberflächen wurde durch rasterkraftmikroskopische Experimente eine Aufweitung der Polyelektrolytketten belegt

Die Adsorptionsgleichgewichte zwischen Substrat und Polyvinylaminlösung wurden anhand von Adsorptionsisothermen (bestimmt aus photoelektronenspektroskopischen Untersuchungen der Adsorbate) in Abhängigkeit von pH-Wert und Elektrolytkonzentration der wäßrigen Phase quantifiziert. Die Nettooberflächenladungen und die Brønstedt-Säure-Base-Eigenschaften der Hybride wurde durch potentiometrische Titrations und elektrokinetische Messungen untersucht.

Die Ergebnisse der Untersuchungen ermöglichen eine klare mechanistische Deutung des Adsorptionsprozesses von Polyvinylamin an brønstedsauren Substraten.

Characterization and modification of the mechanical properties of black lipid membranes

Günther Bähr, Anke Diederich, and Mathias Winterhalter

Department of Biophysical Chemistry, Biozentrum, University of Basel
Klingelbergstraße 70, CH-4056 Basel, Switzerland

Black lipid membranes (BLMs) are very good electric isolators. In contrast to supported lipid bilayers this allows to detect even small defects in the nanometer range can be easily detected by an increase in the electric conductance. Moreover, they are a widely used model system for biological cell membranes. Cells have a cytoskeleton at the inner side of the cell membrane and a glycocalix at the outer side, which are important for the structure and function of the cell. In this context we study the influence of polymers adsorbing electrostatically to the membrane and of polymers inserting with hydrophobic anchors into the membrane on the mechanical properties of the BLMs.

The transfection of DNA through cell membranes is of great importance in gene therapy. Experimentally it was shown that the presence of polylysine enhances the effectivity of transfection. In order to elucidate the role of polylysines in this process, we investigate the influence of the degree of polymerization of polylysine on the mechanical properties of BLMs upon adsorption.

For our studies we used an electroporation setup which allows to monitor the defect formation in BLMs with high temporal resolution. With this setup, rectangular 10 μ s voltage pulses of step-wise increasing height are applied until a defect is formed. The BLM then discharges over the defect and the voltage-time curve is recorded with a fast storage oscilloscope. From this curve the defect-widening kinetics can be determined. Moreover, when the kinetics is viscosity-determined the value of the viscosity can be determined.

In the poster we present and discuss our results for different modifications of the mechanical properties of BLMs.

Modellierung elektrokinetischer Messungen

F. Simon, A. Pohlers, M. Börner, H.-J. Jacobasch

Institut für Polymerforschung Dresden e.V., Hohe Straße 6, D-01069 Dresden

Elektrokinetische Experimente haben sich zur Beschreibung von Oberflächeneigenschaften fester Körper etabliert. In der Regel führt man sie an Systemen durch, bei denen die Festkörperoberfläche im chemischen Gleichgewicht mit einer wäßrigen Elektrolytlösung bekannter Zusammensetzung steht. Es ist bekannt, daß sich an der Grenzfläche fest/flüssig eine elektrochemische Doppelschicht ausbildet. Ihr Aufbau hängt von den Eigenschaften der Festkörperoberfläche und den Eigenschaften der flüssigen Phase ab. Eine Änderung der chemischen Zusammensetzung der flüssigen Phase (z.B. Variation der Ionenstärke oder des pH-Wertes) verschiebt die Lage des chemischen Gleichgewichts und verändert damit den Aufbau der elektrochemischen Doppelschicht. Das experimentell bestimmbare elektrokinetische Potential (Zetapotential ζ) widerspiegelt als geeignete „Sonde“ die Ladungsverhältnisse in der elektrochemischen Doppelschicht.

In dem Beitrag wird ein Modell der elektrochemischen Doppelschicht diskutiert, daß die zwei wesentlichen Mechanismen spezifische Ionenadsorption und Dissoziationsreaktionen für die Ausbildung von Überschlußladungen in der Grenzschicht in Betracht zieht. Das Modell liefert ein Gleichungssystem, daß die molaren freien Adsorptionsenthalpien aller im Elektrolyten vorhandenen Ionen und die Ladungsdichte der diffusen Schicht als Parameter enthält. Durch die Wahl geeigneter Parameter lassen sich Funktionen $\zeta = \zeta(\text{pH}, c_{\text{Elektrolyt}})$ berechnen. Die Modellierungen zeigen, wie sich Veränderungen im Adsorptions-/Dissoziationsverhalten der Festkörperoberfläche auf das elektrokinetische Potential auswirken. Dabei wird deutlich, daß das elektrokinetische Potential eine sehr empfindliche Größe für Veränderungen der Oberflächeneigenschaften ist.

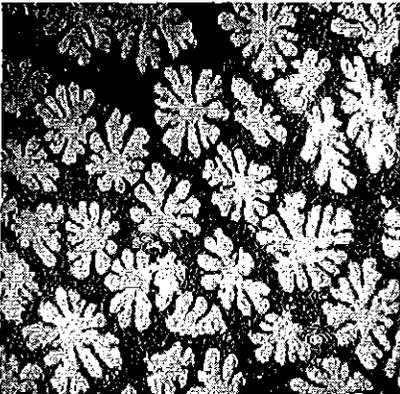
Das vorgestellte Modell läßt sich auch für die Interpretation von experimentell gewonnenen Funktionen $\zeta = \zeta(\text{pH}, c_{\text{Elektrolyt}})$ benutzen. In diesem Fall werden die Wertetripel [ζ ; pH; $c_{\text{Elektrolyt}}$] genutzt, um die chemischen Gleichgewichte über die Bestimmung der molaren freien Adsorptionsenthalpien bzw. der Gleichgewichtskonstanten zu quantifizieren. Mit Hilfe der gewonnenen thermodynamischen Daten können Brønsted-Säure-Base-Eigenschaften und Dispersionswechselwirkungen der untersuchten Festkörperoberflächen beschrieben werden.

Phasenübergänge in Monoschichten von geradkettigen und 2-methyl-substituierten Alkoholen an der Luft-Wasser Grenzfläche

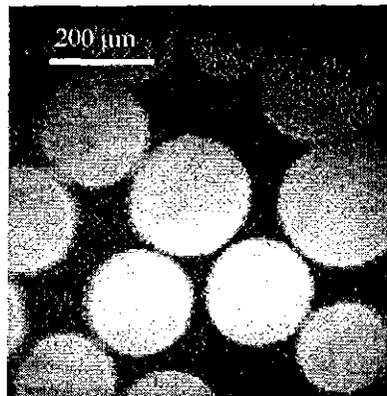
G. Emrich, S. Siegel, D. Vollhardt

Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung,
Rudower Chaussee 5, D 12489 Berlin

Vertreter der beiden homologen Reihen wurden mit einer Kombination aus konventioneller Filmwaagentchnik und Brewsterwinkel Mikroskopie (BAM) systematisch untersucht. Als Beispiele werden die Filmdruck - molekulare Fläche ($\pi - A$) - Isothermen von n-Dodecanol, n-Tetradecanol und 2-Methyl-hexadecanol für mehrere Temperaturen diskutiert. Die Morphologie der unter Gleichgewichts- bzw. Nichtgleichgewichtsbedingungen entstehenden Domänen wird anhand von Videobildern verfolgt und interpretiert. Die BAM gestattet hierbei den Nachweis von Phasenübergängen in Systemen, in deren Isothermen die Plateauregion wenig ausgeprägt und somit der Phasenübergang schlecht bestimmbar ist. Die bei variiertem Temperatur ermittelten Filmdrücke fügen sich insgesamt in ein gemeinsames verallgemeinertes $\pi - T$ - Diagramm für den Hauptphasenübergang der Monoschichten der verschiedenen Alkoholreihen ein.



Nichtgleichgewichtsdomänen der
n-Dodecanol-Monoschichten,
 $T=10^{\circ}\text{C}$



Gleichgewichtsdomänen, die in der
Plateauregion von n-Tetradecanol-
Monoschichten gebildet werden,
 $T=25^{\circ}\text{C}$

Do lecithin wormlike micelles behave like equilibrium polymers?

P.A. Cirkel, G.J.M. Koper

Leiden Institute of Chemistry, The Netherlands

**Die Fällungspolymerisation von Acrylsäure in
überkritischem Kohlendioxid als kolloidchemisches Problem**

U. Fehrenbacher, M. Ballauff

Polymer-Institut
Universität Karlsruhe
Kaiserstraße 12
76128 Karlsruhe

O. Muth, Th. Hirth

Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie (ICT)
Joseph-von-Fraunhofer Strasse 7
76327 Pfinztal-Berghausen

Die Polymerisation von Acrylsäure in überkritischem Kohlendioxid stellt ein interessantes kolloidchemisches Problem dar, da die generierte Polyacrylsäure in Partikelform anfällt und die bisher vorliegenden Erkenntnisse auf einen definierten Teilchenbildungsmechanismus hinweisen [1]. Diese Ergebnisse, die den Ausgangspunkt unserer Untersuchungen darstellen, legen einen Mechanismus nahe, bei dem die heterogene Polymerisation in definierter Weise an kolloidalen Partikeln abläuft.

In unserem Beitrag stellen wir die ersten Ergebnisse zu kinetischen und kolloidchemischen Untersuchungen der Polymerisation von Acrylsäure in *sc*-CO₂ vor, die diesen Mechanismus überprüfen sollen. Mit Hilfe einer Hochdruckapparatur, die turbidimetrische Messungen erlaubt, wird die Partikelbildung während der Polymerisation *in-situ* verfolgt. Diese Untersuchungen werden durch *ex-situ* Analysen der Partikel, wie die Röntgenkleinwinkelstreuung und die Rasterelektronenmikroskopie ergänzt. Bisher vorliegende Daten sind in qualitativer Übereinstimmung mit dem vorgeschlagenen kinetischen Modell.

T. J. Romack, E. E. Maury, J. M. DeSimone, *Macromolecules* 1995, 28, 912

Amphiphile Strukturen im katalytischen Prozeß der Glucosidierung

H.Fiedler, G.Czichocki und K.Haage

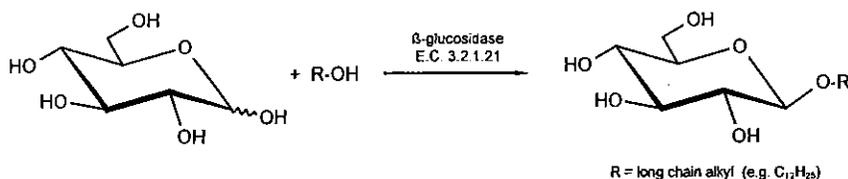
Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung

Rudower Chaussee 5, D-12489 Berlin-Adlershof, Bundesrepublik Deutschland

Die Möglichkeiten der Beeinflussung von Stereoselektivität und Reaktionsgeschwindigkeit der Synthese von O-Alkylglucosiden durch Aggregate amphiphiler Verbindungen wird an der sauer katalysierten sowie der enzymatisch katalysierten Glucosidierung von Dodecanol untersucht.

Die sauer katalysierte Alkoholyse von Zuckern (klassische Fischer-Glycosidierung bei hohen Temperaturen und niedrigem Druck) führt unter technischen Bedingungen in Abhängigkeit von der Reaktionszeit zu Gemischen aus Isomeren und deren α - und β -Anomeren. Zur Analyse der Beeinflussbarkeit der Selektivität der Glucosidierung von Dodecanol wird der Verlauf der Reaktion unter katalytischer Beteiligung von Lewis-Säuren in verschiedenen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur und Normaldruck untersucht. Dabei wird der Einfluß von Aggregaten amphiphiler Zusätze auf die Zusammensetzung der Glucosidierungsprodukte an 3 Beispielen ionischer Tenside beschrieben.

Die enzymatische Glucosidierung von Dodecanol wird im Detail untersucht bezüglich des Einflusses von pH-Wert, Substratkonzentration, Art des organischen Lösungsmittels und des verwendeten kolloidalen Systems.



Insbesondere wird der Einfluß von Mikroemulsionen auf die Umsatzrate studiert.

Zur Analyse der erhaltenen Produktgemische wurden HPLC-Methoden entwickelt, die zur Trennung aller vorkommenden Isomeren und Anomeren führen. Mit Methoden der präparativen Flüssigchromatografie (MPLC) ist die Gewinnung von Proben reiner Isomere im Grammbereich möglich. Die Isolierung der anomeren Glucoside wird im präparativen Maßstab an chiralen Phasen bearbeitet.

An improved Local Balance Model for the Diffuse Double Layer

S. Woelki and H.-H. Kohler

*University of Regensburg
Institute of Analytical Chemistry, Chemo- and Biosensors, D-93040 Regensburg, Germany*

In many cases of colloidal chemistry ion-specific phenomena, like adsorption or micellization of ionic amphiphiles, turn out to be difficult to describe on the basis of the common Poisson-Boltzmann-Stern equations. This may be due to a number of simplifying assumptions usually made in this approach.

As an alternative to the ordinary Poisson-Boltzmann equation, a set of local balance differential equations is presented derived from electrostatics and thermodynamics without further approximations. The approach includes characteristic polarisation energies, activity coefficients and excluded volume terms for each component of the solution. Activity coefficients of the ions within the ionic cloud are modelled in dependence on field strength, ionic composition and self-atmosphere potentials (including image forces). The permittivity of the solution is considered as a function of composition and field strength.

Exact numerical solutions of the system of differential equations are calculated for plane, cylindrical and spherical particles. It is found that the electrostatic potential and the electric field as well as the concentration of the counterions in the neighbourhood of a charged particle strongly depend on the ionspecific parameters mentioned above, especially on the excluded volume and polarisation effects. This leads to strongly counterion-sensitive contributions to the total Gibbs energy of the system.

Effektive Unterdrückung von Mehrfachstreuung in der Dynamischen und Statischen Lichtstreuung in einem 3D-Kreuzkorrelations-Experiment

L.B. Aberle, M. Kleemeier, P. Hülstede, S. Wiegand, W. Schröer, W. Staude*

Institut für Anorg. und Phys. Chemie, *Institut für Experimentelle Physik
Universität Bremen

Die Dynamische und Statische Lichtstreuung haben sich als wichtige Methoden zur Charakterisierung von kolloidalen Suspensionen und Polymer-Lösungen etabliert. Allerdings ist die Auswertung solcher Lichtstreuexperimente oft durch das Auftreten von mehrfach gestreutem Licht in optisch trüben Suspensionen erschwert oder gar unmöglich. Wir präsentieren eine experimentelle Realisierung der sogenannten 3D-Kreuzkorrelationstechnik, mit der der Einfluß dieser Mehrfachstreuprozesse auf die Meßdaten unterdrückt werden kann. Diese Technik nutzt aus, daß die Intensität des einfach gestreuten Lichtes korreliert ist, wenn die detektierten Streulichtkomponenten denselben Streuvektor besitzen. In einer von Schätzel vorgeschlagenen 3-dimensionalen Streugeometrie ist es möglich, gleichzeitig zwei Streuexperimente am selben Streuvolumen durchzuführen, die zwar eine unterschiedliche Streugeometrie aber denselben Streuvektor besitzen. Werden die Detektorsignale der beiden Streuexperimente kreuzkorreliert, so erhält man - abgesehen von einem zeitunabhängigen Untergrund - die Korrelationsfunktion des einfach gestreuten Lichtes. In der Dynamischen Lichtstreuung führt dies - selbst bei der Verwendung von stark streuenden Proben - zur korrekten Bestimmung der effektiven Diffusionskonstante. Aus der effektiven Diffusionskonstante lassen sich der hydrodynamische Partikelradius und Informationen über die hydrodynamischen Wechselwirkungen der suspendierten Teilchen gewinnen.

Im Bereich der Statischen Lichtstreuung ist es mit Hilfe der 3D-Kreuzkorrelationstechnik möglich, die Intensität des einfach und mehrfach gestreuten Lichtes zu bestimmen. Durch die Selektion des einfach gestreuten Lichtes in Abhängigkeit vom Beobachtungswinkel läßt sich der differentielle Streuquerschnitt der Streuteilchen selbst für optisch sehr trübe Proben ermitteln. Die Resultate für den differentiellen Streuquerschnitt lassen sich durch theoretische Berechnungen auf der Grundlage der Mie-Theorie beschreiben und auswerten. Darüberhinaus zeigen wir Meßergebnisse, bei denen die Länge des optischen Weges, den das Streulicht durch die Probe zurückzulegen hat, variiert wurde. Die experimentell ermittelten Anteile des einfach und mehrfach gestreuten Lichtes stimmen mit Ergebnissen aus Monte-Carlo-Simulationsrechnungen überein.

**POLYELEKTROLYT MULTISCHICHTEN AUF KOLLOIDALEN TEMPLATEN - EIN NEUER WEG ZU
KONTROLLIERTEN SUPRAMOLEKULAREN NANOSTRUKTUREN**

Edwin Donath, Gleb B. Sukhorukov¹, H. Lichtenfeld und Helmut Möhwald

Max-Planck-Institut für Kolloide und Grenzflächen, Rudower Chaussee 5, D - 12489 Berlin

¹Institut für Kristallographie der Russischen Akademie der Wissenschaften, Leninski Pro. 59,
117333, Moskau, Rußland

Die Technik der Selbstassemblierung von dünnen Multischichten durch sequentielle Adsorption von Makroionen auf planare makroskopische Substrate [1] wurde auf kolloidale, elektrisch geladene Template übertragen. Die treibende Kraft für die kontrollierte Bildung von Multischichten ist die elektrostatische Anziehung der unterschiedlich geladenen filmbildenden Komponenten. Neben Polyelektrolytmolekülen können andere geladenen Substanzen wie z. B. Proteine, Nukleinsäuren, Lipide und anorganische Nanopartikel in den Filmaufbau einbezogen werden. Dadurch ist es möglich, auf kolloidalen Trägern Filme mit vorgegebener Dicke und in einem weiten Bereich variabler chemischer Zusammensetzung herzustellen. Der Filmaufbau wird über die Messung des Zeta-Potentiales kontrolliert und mit Einzelteilchenstreulichtmessungen quantifiziert. Das Dickenwachstum des Films erfolgt proportional mit der Anzahl der adsorbierten Schichten. Für Polyelektrolytfilme beträgt der Schichtdickenzuwachs ca. 3 nm pro Schichtpaar.

Ein neuer Weg wurde mit der Beschichtung von wieder auflösbaren kolloidalen Templaten beschritten. Schwach vernetzte submikroskopische und mikroskopische monodisperse Melaminharzpartikel können selbst im beschichteten Zustand bei pH-Werten < 1,6 aufgelöst werden. Die entstehenden Melaminharzoligomere werden durch Dialyse oder Zentrifugation entfernt. Die Schichtstrukturen bleiben dagegen vollständig erhalten. Auf diese Weise erhält man dreidimensionale geschlossene Mikro- und Nanokapseln, die für kleine polare Moleküle durchlässig sind, dagegen aber makromolekulare Substanzen ausschließen. Mit Hilfe reversibel bindender Komponenten im Film können perspektivisch makromolekulare Substanzen oder Nanopartikel in das Innere des geschlossenen Polymerfilms eingebracht werden. Durch die Herstellung dieser geschlossenen Filme mit kontrollierten Eigenschaften bieten sich verschiedene Perspektiven. Die Kapseln können z. B. für den Wirkstofftransport, oder auch als Mikro- und Nanoreaktionsräume mit neuartigen Anwendungsmöglichkeiten in Frage kommen.

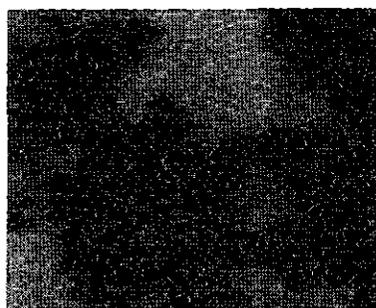
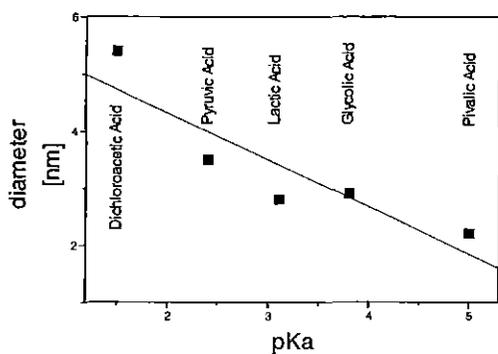
1. G. Decher, *Science* 277, 1732 (1997).
2. G.B. Sukhorukov et al. *Polym. Advan. Technol.*, (1998), in press.
3. E. Donath et al. *Angew. Chemie*, (1998), in press.

SIZE AND SHAPE SELECTIVITY IN THE SYNTHESIS OF NANOSTRUCTURED METAL COLLOIDS

Matthias Maase, Bernd Tesche and Manfred T. Reetz*

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 45470 Mülheim a.d. Ruhr, Germany

Recently, we have reported the size selective synthesis of a variety of transition metal colloids by means of electrochemical reduction.¹ Using chemical reduction, particle size is supposed to be mainly governed by the kinetics of nucleation and particle growth.² In the present study we show that the redox potential of the reducing agent affects the kinetics hence the particle size. Several novel THF soluble tetraoctylammonium carboxylates were used as reducing agents and colloid stabilizer simultaneously. The reducing strength of the carboxylates has been estimated by the pK_a value of the corresponding acid hence the appropriate reducing agents have been picked just by comparing well-known thermodynamic properties. The oxidation potentials of the compounds under experimental conditions were determined later by Cyclic Voltammetry. All experiments were run under exactly the same conditions. The reducing agents were quite similar in structure only differing in the α -substituent of the carboxylate. Using these different reducing agents we were able to synthesise palladium nanoparticles in the range of 2 to 6 nm. Tetraoctylammonium glycolate turned out to give triangular shaped particles with an abundance of up to 60%. This is the first example of a reducing agent that controls both size and shape of the nanoparticles while additionally acting as a stabilizer. Considering the results of EL-SAYED,³ the carboxylate group seems to be responsible for affecting the nanocrystal growth thus determining its shape. Further investigations showed that the triangular shaped particles are completely flat and are supposed to be trigonal prisms.



----- 20 nm

¹ M.T. Reetz, W. Helbig, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7401

² J. Turkevich, J. Hillier, P.C. Stevenson, *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, 55

³ T. S. Ahmadi, Z.L. Wang, T.C. Green, A. Henglein, M. A. El-Sayed, *Science* **1996**, *272*, 1924

PARAMETERVORHERSAGEN UND EIGENSCHAFTSVERGLEICHE DURCH KORRELATIONEN ZWISCHEN RÖNTGEN- UND HYDRODYNAMISCHEN DATEN VON BIOPOLYMEREN

Helmut Durchschlag¹ und Peter Zipper²

¹ Institut für Biophysik und Physikalische Biochemie, Universität Regensburg

² Institut für Physikalische Chemie, Universität Graz

Röntgenkristallstrukturanalyse und Röntgenkleinwinkelstreuung gehören zu den aussagekräftigsten Methoden der Strukturforschung an Biopolymeren im Kristall bzw. in Lösung. Demgegenüber liefern hydrodynamische Methoden (analytische Ultrazentrifugation, Größenausschlußchromatografie, Viskosimetrie, Densimetrie) wesentlich weniger Information, sind aber leichter und schneller zu handhaben. Um die von den verschiedenen Techniken erhaltene Information vergleichen zu können, ist die Ableitung quantitativer Beziehungen zwischen den erhaltenen Parametern (z.B. M , \bar{v} , R_G , V , SN , p , f/f_0 , s , D , R_0 , R_{90} , v , $[\eta]$) erforderlich. Streumassenradius R_G und Volumen V können durch Streumethoden (Röntgenkleinwinkel- und Lichtstreuung) experimentell bestimmt, aber auch aus den Atomkoordinaten errechnet werden [1]. Zur Erzielung zahlreicher Querbeziehungen zwischen Röntgen- und hydrodynamischen Daten wurden Biopolymere durch einfache Vollkörper (Kugeln, Rotationsellipsoide) angenähert [2-5]. Durch geschickte Kombination verschiedener theoretischer Ansätze lassen sich hydrodynamische Parameter (z.B. s , D , $[\eta]$) aus Röntgendaten (z.B. R_G , V , SN) berechnen und umgekehrt. Wegen der geringeren Genauigkeit hydrodynamischer Daten erweist sich jedoch das zweite Verfahren als wesentlich problematischer. Eine Reihe weiterer Beziehungen (bestimmte Radien-, Oberflächen- und Volumenverhältnisse, V/M , komplexere Relationen zwischen mehreren Parametern) liefert Hinweise auf Teilchenanisotropie und -anisotropie, Hydratation, Oberflächenrauigkeit etc. Detaillierte Fehlerfortpflanzungsrechnungen erlauben eine exakte Überprüfung der vorhergesagten Strukturparameter. Dies ist eine wesentliche Voraussetzung für die Vorhersage der Auswirkungen von sehr kleinen Strukturänderungen von Biopolymeren, wie sie etwa als Folge von Ligandenbindungen oder Veränderungen äußerer Einflüsse (z.B. pH, Temperatur) auftreten. Zusätzlich wird die Gültigkeit einzelner, (semi)empirischer Beziehungen getestet und verbessert. Die gezeigten Beispiele umfassen zahlreiche globuläre Biopolymere verschiedener Größe und Gestalt (einfache und konjugierte Proteine, Apo- und Holoenzyme, Viren, Ribonukleinsäuren). Durch Vollkörperansätze konnte weitgehende Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der Röntgendiffraktion bzw. -streuung und der Hydrodynamik erzielt werden. Für inhomogene Partikel und Hohlkörper waren jedoch wesentliche Modifizierungen der erwähnten Vorgangsweise angezeigt. Sehr komplexe Systeme erforderten eine Modellierung aus vielen Kugeln; auch diese Mehrteilchenansätze erlaubten die genaue Berechnung hydrodynamischer Parameter aus kristallografischen Daten [6].

[1] Durchschlag, H., Zipper, P., Wilfing, R., Purr, G.: J. Appl. Cryst. 24 (1991) 822-831.

[2] Durchschlag, H., Zipper, P., Purr, G., Jaenicke, R.: Colloid Polym. Sci. 274 (1996) 117-137.

[3] Durchschlag, H., Zipper, P.: J. Mol. Struct. 383 (1996) 223-229.

[4] Durchschlag, H., Zipper, P.: J. Appl. Cryst. 30 (1997) 1112-1124.

[5] Durchschlag, H., Zipper, P.: Progr. Colloid Polym. Sci. 107 (1997) 43-57.

[6] Zipper, P., Durchschlag, H.: Progr. Colloid Polym. Sci. 107 (1997) 58-71.

VORHERSAGEN DER PARTIELLEN MOLAREN UND SPEZIFISCHEN VOLUMINA VERSCHIEDENER ORGANISCHER UND BIOCHEMISCHER MAKROMOLEKULARER UND NIEDERMOLEKULARER VERBINDUNGEN

Helmut Durchschlag¹ und Peter Zipper²

¹ Institut für Biophysik und Physikalische Biochemie, Universität Regensburg

² Institut für Physikalische Chemie, Universität Graz

Die Kenntnis partieller molaren und spezifischer Volumina von Makromolekülen und niedermolekularen Verbindungen ist eine wesentliche Voraussetzung für die Anwendung zahlreicher physikalisch-chemischer und biochemischer Methoden, etwa für die Bestimmung von Molmassen mit Hilfe von Streumethoden oder hydrodynamischen Techniken [1-2]. Instabilität der Proben und Substanzmangel sind häufige Ursachen für die Notwendigkeit, die zumeist mittels Densimetrie durchgeführte experimentelle Volumenbestimmung durch rechnerische Verfahren zu ersetzen. Spezielle Ansätze und Näherungen für einzelne Substanzgruppen erlauben die Vorhersage verschiedener Volumengrößen in Zwei- und Multikomponentenlösungen, z.B. die rechnerische Bestimmung der isomolalen und isopotentialen Volumina von einfachen und konjugierten Proteinen sowie von Protein-Liganden-Komplexen unter nativen und denaturierenden Bedingungen bzw. in Anwesenheit großer Additivkonzentrationen [3-5]. Bei der Suche nach einem universellen Verfahren, das die zuverlässige Vorhersage der Volumina niedermolekularer und makromolekularer Verbindungen ermöglichen sollte, ist uns kürzlich die Entwicklung eines einfachen Algorithmus gelungen, der es erlaubt, die partiellen molaren und spezifischen Volumina organischer und biochemischer Substanzen verschiedenster chemischer Zusammensetzung und Struktur zu berechnen [5-7]. Die verwendete *ab initio* Methode basiert auf der Anwendung geeigneter Volumeninkremente für Atome, Ionen und/oder Gruppen sowie einiger Korrekturen für Covolumen, Ringbildung, Mizellisierung bzw. Ionisation (Elektrostriktion). Wie ein Vergleich mit experimentellen Daten zeigt, ist die exakte Vorhersage der partiellen Volumina zahlreicher Verbindungen möglich: nichtionische und ionische organische Substanzen; anorganische Elektrolyte; monomere und mizellare Detergenzien und Lipide; Kohlenhydrate und Polysaccharide; Nucleobasen, Nucleoside, Nucleotide, Polynucleotide und Nucleinsäuren; Aminosäuren, Aminosäurereste, Peptide, Polyaminosäuren, nichtkonjugierte und konjugierte Proteine; synthetische Polymere. Für komplexe Verbindungen empfiehlt sich der Einsatz von Differenzrechnungen, die letztlich nur den Volumenunterschied zwischen zu ermittelnder Verbindung und Referenzverbindung berücksichtigen müssen. Die für die Anwendung in wässriger Lösung abgeleiteten Volumeninkremente beinhalten bereits alle Wechselwirkungen mit dem verwendeten Lösungsmittel, sind aber auf organische Lösungsmittel nur bedingt übertragbar.

- [1] Durchschlag, H.: *in*: Thermodynamic Data for Biochemistry and Biotechnology (Hinz, H.-J., Ed.) Springer, Berlin (1986) pp. 45-128
- [2] Durchschlag, H.: *in*: Landolt-Börnstein New Series VII (Hinz, H.-J., Ed.) Springer, Berlin (1998) im Druck
- [3] Durchschlag, H.: *Biochem. (Life Sci. Adv.)* 7 (1988) 181-188.
- [4] Durchschlag, H.: *Colloid Polym. Sci.* 267 (1989) 1139-1150.
- [5] Durchschlag, H., Zipper, P.: *J. Appl. Cryst.* 30 (1997) 803-807.
- [6] Durchschlag, H., Zipper, P.: *Progr. Colloid Polym. Sci.* 94 (1994) 20-39.
- [7] Durchschlag, H., Zipper, P.: *Jorn. Com. Esp. Deterg.* 26 (1995) 275-292.

PHYSIKALISCH-CHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN DER WECHSELWIRKUNG VON NATRIUMDODECYLSULFAT MIT PROTEINEN

H. Durchschlag, K.-J. Tiefenbach, B. Kuchenmüller, R. Weber und R. Jaenicke
Institut für Biophysik und Physikalische Biochemie, Universität Regensburg

Mit hydrodynamischen, spektroskopischen, elektrophoretischen, chromatographischen und thermodynamischen Methoden wurde die Wirkung des anionischen Detergenz Natriumdodecylsulfat (SDS) auf verschiedene Proteine untersucht [1-8] und mit den durch chaotrope Denaturierungsmittel (Guanidiniumchlorid, Harnstoff, Säure) erzielten Ergebnissen verglichen [4]. Die Analyse der aus niedermolekularen, mizellaren und makromolekularen Komponenten bestehenden Gemische erfordert eine Reihe von erheblichen Modifizierungen der konventionellen Techniken und Datenauswertungen (z.B. Verwendung von Fluoreszenzmarkern, computerunterstützte Reihenanalysen). Das Studium der nativen Proteine, des Detergenz und der Protein-Detergenz Komplexe unter verschiedenen experimentellen Bedingungen erlaubt es, Struktur und Strukturänderungen der untersuchten Komponenten zu erhalten. Während analytische Ultrazentrifugation, Größenausschlußchromatographie, Viskosimetrie und Densimetrie es gestatten, Molmassen und Gesamtstruktur dieser Moleküle zu erfassen [4-6], liefern die spektroskopischen Methoden (UV-Absorption, Fluoreszenzexcitation und -emission, Nah- und Fern-UV Circular dichroismus) eher lokale Details der durch das Detergenz verursachten Veränderungen in der Umgebung aromatischer Reste [4]. Die Elektrophorese in Anwesenheit von SDS ist die Methode der Wahl, um schnell und effizient Untereinheitenmassen von einfachen und konjugierten Proteinen ermitteln zu können [1, 2, 7]. Gleichgewichtszentrifugation, Elektrophorese und Chromatographie bei variabler Detergenzkonzentration können dazu verwendet werden, um das Bindungsverhalten von SDS an Proteine genauer zu analysieren [5, 6, 8]. Die so erhaltenen Bindungsisothermen zeigen, daß reduzierte Proteine ein höheres SDS-Bindungsvermögen aufweisen als nichtreduzierte und daß zumindest zwei Bindungsniveaus vorliegen (etwa 0.4 - 0.6 g SDS / g Protein bei niederen SDS-Konzentrationen und 0.8 - 1.8 g/g bei hohem SDS-Gehalt, in Abhängigkeit von der Anzahl der Disulfidbrücken und dem Reduktionszustand der verwendeten Proteine). Natur und Ausmaß der Detergenzbindung an Proteine sind auf ionische und hydrophobe Wechselwirkungen zurückzuführen. Die CMC des Detergenz, die Größe und Gestalt der Mizellen und der Protein-Detergenz-Komplexe werden durch die experimentellen Bedingungen (z.B. Konzentration, Ionenstärke, Temperatur, Druck) beeinflusst.

- [1] Durchschlag, H., Christl, P., Jaenicke, R.: *Progr. Colloid Polym. Sci.* 86 (1991) 41-56.
- [2] Durchschlag, H., Binder, S., Christl, P., Jaenicke, R.: *Jorn. Com. Esp. Deterg.* 25 (1994) 407-422 und Anexo 26-27.
- [3] Durchschlag, H., Zipper, P.: *Jorn. Com. Esp. Deterg.* 26 (1995) 275-292.
- [4] Durchschlag, H., Weber, R., Jaenicke, R.: *in: Proceedings of the 4th World Surfactants Congress, Vol. 1, A.E.P.S.A.T., Barcelona (1996) pp. 519-534.*
- [5] Durchschlag, H., Tiefenbach, K.-J., Jaenicke, R.: *Jorn. Com. Esp. Deterg.* 27 (1997) 185-196 und Anexo 35-36.
- [6] Tiefenbach, K.-J., Durchschlag, H., Jaenicke, R.: *Progr. Colloid Polym. Sci.* 107 (1997) 102-114.
- [7] Durchschlag, H., Jaenicke, R.: *Chimica oggi - Chemistry today* 15, No. 9/10 (1997) 15-24.
- [8] Durchschlag, H., Kuchenmüller, B., Tiefenbach, K.-J., Jaenicke, R.: *Jorn. Com. Esp. Deterg.* 28 (1998) im Druck.

UNTERSUCHUNG VON STRAHLENSCHÄDEN AN KOMPONENTEN DES AUGES UND STRATEGIEN ZUR VERHINDERUNG UND REPARATUR VON SCHÄDEN

H. Durchschlag, C. Fochler, K. Abraham und B. Kulawik
Institut für Biophysik und Physikalische Biochemie, Universität Regensburg

Die durch Einwirkung ionisierender bzw. nichtionisierender Strahlung (Röntgen, UV) erzielten Strahlenschäden der wichtigsten wasserlöslichen Komponenten des Säugetierauges (Kristalline und andere Proteine, Hyaluronsäure, Glaskörper, Kammerwasser) wurden mit verschiedenen Methoden der physikalischen Biochemie untersucht [1-3]. UV-Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie sowie Untersuchungen des Circular dichroismus deckten zahlreiche Veränderungen der Chromophore und Fluorophore der beteiligten Biopolymere und niedermolekularen Komponenten auf und ergaben Hinweise auf Änderungen der Helikalität sowie auf partielle Auffaltung und Aggregationsphänomene. Größenausschlusschromatographie, analytische Ultrazentrifugation, Densimetrie, Viskosimetrie und Lichtstreuung registrierten Änderungen der globalen Strukturen der beteiligten Proteine und Polysaccharide. Elektrophoresen erlaubten Aussagen bezüglich Fragmentierung, Auffaltung und Quervernetzung. Zusätzlich eingesetzte analytische Methoden lieferten Information über die Integrität bestimmter Gruppen (SH, SS) bzw. über das Auftreten stabiler schädlicher Spezies (H_2O_2). Durch zahlreiche Maßnahmen und Zusatz bestimmter Additiva können zahlreiche Modifizierungen der Einwirkung von Röntgen- bzw. UV-Strahlung erzielt werden [2-7]. Bedingt durch gravierende Unterschiede in den Primärreaktionen der verwendeten Strahlungsarten, können typische 'OH-Scavenger die Polymere des Auges effektiv gegen Röntgenstrahlung schützen, während Verbindungen, die selbst Absorption im verwendeten UV-Bereich aufweisen, sich als wirkungsvolle Schutzsubstanzen („chemische Filter“) gegen UV-Licht erweisen. Einige wenige Substanzen, wie z.B. Ascorbat, sind in der Lage, Schutzwirkung gegen beide Strahlenarten zu bieten und erlauben auch eine geringfügige chemische Reparatur bereits eingetretener Schädigungen. Die erzielten Ergebnisse sind für das Verständnis pathologischer Veränderungen des Auges (Transparenzverlust, Kataraktogenese) und ihrer Vermeidung und Reparatur von Bedeutung. Im Vergleich zu anderen Proteinen (vgl. [2]), weisen Kristalline eine hohe Stabilität gegen verschiedene Arten von schädlichen Einflüssen (Anwesenheit chaotroper Agenzien, Strahlung) auf. Da Augenlinseproteine keinen wesentlichen Turnover haben, ist ihre außergewöhnliche Stabilität und ihre Fähigkeit als Chaperone zu fungieren und Aggregationen unterdrücken zu können (α -Kristalline), offensichtlich eine *Conditio sine qua non*, um wesentliche strukturelle Änderungen und Denaturierung dieser Proteine während der gesamten Lebensspanne zu verhindern.

- [1] Durchschlag, H., Fochler, C., Abraham, K., Kulawik, B.: *in: Radiation Research 1895-1995*, Vol. 1 (Hagen, U., Jung, H., Streffer, C., Eds.) 10th ICRR Society, Würzburg (1995) p. 201.
- [2] Durchschlag, H., Fochler, C., Feser, B., Hausmann, S., Seroneil, T., Swientek, M., Swoboda, E., Winklmaier, A., Wlcek, C., Zipper, P.: *Radiat. Phys. Chem.* 47 (1996) 501-505.
- [3] Fochler, C., Durchschlag, H.: *Progr. Colloid Polym. Sci.* 107 (1997) 94-101.
- [4] Durchschlag, H., Zipper, P.: *Radiat. Environ. Biophys.* 24 (1985) 99-111.
- [5] Durchschlag, H., Zipper, P.: *Z. Naturforsch.* 45c (1990) 645-654.
- [6] Durchschlag, H., Wlcek, C., Zipper, P., Wilfing, R.: *in: Proc. 5th Working Meeting on Radiation Interaction* (Mai, H., Brede, O., Mehnert, R., Eds.) Zfl, Leipzig (1991), pp. 123-130.
- [7] Durchschlag, H., Zipper, P.: *in: Anticarcinogenesis and Radiation Protection 2* (Nygaard, O.F., Upton, A.C., Eds.) Plenum Press, New York (1991) pp. 269-274.

Schriften des Forschungszentrums Jülich. Reihe Umwelt:

1. **Energiemodelle in der Bundesrepublik Deutschland. Stand der Entwicklung**
IKARUS-Workshop vom 24. bis 25. Januar 1996
herausgegeben von S. Molt, U. Fahl (1997), 292 Seiten
ISBN 3-89336-205-3

2. **Ausbau erneuerbarer Energiequellen in der Stromwirtschaft**
Ein Beitrag zum Klimaschutz
Workshop am 19. Februar 1997, veranstaltet von der Forschungszentrum Jülich GmbH und der Deutschen Physikalischen Gesellschaft
herausgegeben von J.-Fr. Hake, K. Schultze (1997), 138 Seiten
ISBN 3-89336-206-1

3. **Modellinstrumente für CO₂-Minderungsstrategien**
IKARUS-Workshop vom 14. bis 15. April 1997
herausgegeben von J.-Fr. Hake, P. Markewitz (1997), 284 Seiten
ISBN 3-89336-207-X

4. **IKARUS-Datenbank - Ein Informationssystem zur technischen, wirtschaftlichen und umweltrelevanten Bewertung von Energietechniken**
IKARUS. Instrumente für Klimagas-Reduktionsstrategien
Abschlußbericht Teilprojekt 2 „Datenbank“
H.-J. Laue, K.-H. Weber, J. W. Tepel (1997), 90 Seiten
ISBN 3-89336-214-2

5. **Politiksznarien für den Klimaschutz**
Untersuchungen im Auftrag des Umweltbundesamtes
Band 1. Szenarien und Maßnahmen zur Minderung von CO₂-Emissionen in Deutschland bis zum Jahre 2005
herausgegeben von G. Stein, B. Strobel (1997), 410 Seiten
ISBN 3-89336-215-0

6. **Politiksznarien für den Klimaschutz**
Untersuchungen im Auftrag des Umweltbundesamtes
Band 2. Emissionsminderungsmaßnahmen für Treibhausgase, ausgenommen energiebedingtes CO₂
herausgegeben von G. Stein, B. Strobel (1997), 110 Seiten
ISBN 3-89336-216-9

7. Modelle für die Analyse energiebedingter Klimagasreduktionsstrategien

IKARUS. Instrumente für Klimagas-Reduktionsstrategien

Abschlußbericht Teilprojekt 1 „Modelle“

P. Markewitz, R. Heckler, Ch. Holzapfel, W. Kuckshinrichs, D. Martinsen,

M. Walbeck, J.-Fr. Hake (1998), VI, 276 Seiten

ISBN 3-89336-220-7

8. Politikszenerarien für den Klimaschutz

Untersuchungen im Auftrag des Umweltbundesamtes

Band 3. Methodik-Leitfaden für die Wirkungsabschätzung von Maßnahmen zur Emissionsminderung

herausgegeben von G. Stein, B. Strobel (1998), VIII, 95 Seiten

ISBN 3-89336-222-3

9. Horizonte 2000

6. Wolfgang-Ostwald-Kolloquium der Kolloid-Gesellschaft

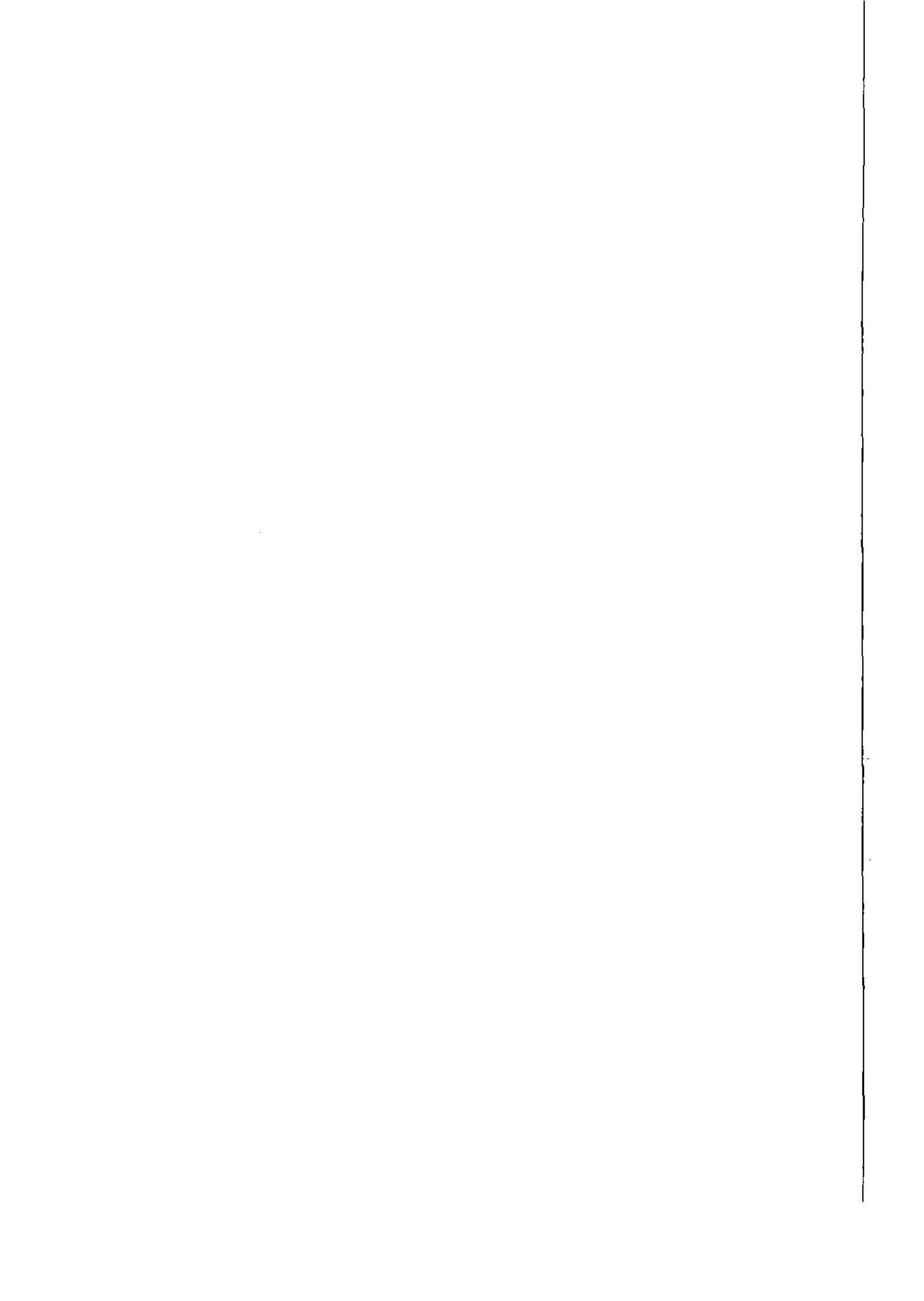
3. Nachwuchstage der Kolloid- und Grenzflächenforschung

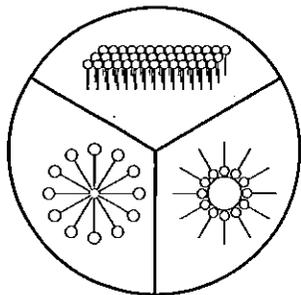
Kurzfassungen der Vorträge und Poster

zusammengestellt von F.-H. Haegel, H. Lewandowski, B. Krahl-Urban (1998),

150 Seiten

ISBN 3-89336-223-1





Dieser Band enthält die Kurzfassungen der Vorträge und Posterpräsentationen des 6. Wolfgang-Ostwald-Kolloquiums der Kolloid-Gesellschaft „Horizonte 2000“ und der 3. Nachwuchstage der Kolloid- und Grenzflächenforschung.

Diese Tagungen fanden vom 3. bis 6. Juni 1998 im Forschungszentrum Jülich statt.

Forschungszentrum Jülich



Band / Volume 9
ISBN 3-89336-223-1

Umwelt
Environment