

## ERKENNUNG UND IDENTIFIZIERUNG VON TONMINERALEN MIT ORGANISCHEN STOFFEN

Gerhard Lagaly

Institut für anorganische Chemie  
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel  
Olshausenstraße 40, D-2300 Kiel, BRD

### Abstract

Intercalation and cation exchange reactions are described that are used for determination and identification of kaolinite and 2/1 clay minerals.

Exchange of alkylammonium ions in smectites and vermiculites provides the most suitable method for qualitative and quantitative determination of these minerals in clays. The (mean) layer charge, charge distribution and interlayer exchange capacity are measured with high reliability. The content of montmorillonite in bentonites is obtained from the carbon content of the alkylammonium derivatives. The type of charge distribution can be indicative of the origin and history of the 2/1 clay minerals.

Mixtures of vermiculites and smectites are easily detected and analyzed. In many cases even the layer charges of mixed smectites can be determined.

### Zusammenfassung

Es werden Einlagerungs- und Kationenaustauschreaktionen zur Erkennung und Identifizierung von Kaolinit und Dreischichttonmineralen beschrieben.

Der Eintauch von Alkylammoniumionen in Smectite und Vermiculite erlaubt die qualitative und quantitative Bestimmung dieser Minerale in Tonen. Gleichzeitig lassen sich Schichtladung, Ladungsverteilung und Zwischenschicht-Kationenaustauschvermögen genau ermitteln. Der Montmorillonitgehalt in Bentoniten kann aus dem Kohlenstoffgehalt der Alkylammonium-Derivate zuverlässig bestimmt werden. Aus der Ladungsverteilung können unter Umständen Hinweise auf die Entwicklung der Dreischicht-Tonminerale erhalten werden.

Vermiculite und Smectite sind mit der Alkylammonium-Methode gut nebeneinander zu erkennen und zu bestimmen. In vielen Fällen sind auch Montmorillonite mit unterschiedlicher Schichtladung nebeneinander bestimmbar.

### Einführung

Verschiedene intrakristalline Reaktionen werden genutzt, Tonminerale zu erkennen (Abb. 1):

- Einlagerungsreaktionen beim Nachweis von Kaolinit: geeignete anorganische oder organische Verbindungen werden zwischen die Silicatschichten aufgenommen.
- Verdrängungsreaktionen bei der Umsetzung von Smectiten und Vermiculiten mit Glycol oder Glycerin: Die organischen Moleküle verdrängen das Zwischenschichtwasser.
- Solvatationsreaktionen: Getrocknete Vermiculite und Smectite, deren Schichtzwischenräume weitgehend frei von Wasser sind, können Glycol und Glycerin in den Schichtzwischenraum aufnehmen. Die treibende Kraft ist die Solvation der Zwischenschichtkationen. Bei hoher Schichtladung reicht die Solvation der Kaliumionen nicht mehr aus, die Schichtaufweitung zu erzwingen (Unterscheidung von Vermiculiten und Smectiten nach Behandlung mit KCl, siehe den Beitrag von H. Tributh in diesem Band sowie MALLA and DOUGLAS, 1987).
- Kationenaustauschreaktionen bei der Umsetzung der 2/1 Tonminerale mit Methylblau und Alkylammoniumionen.

### Nachweis von Kaolinit

Kaolinit kann eine Reihe verschiedenartiger Verbindungen (Abb. 2) einlagern. Zum Nachweis von Kaolinit in Tonen und Böden eignet sich Dimethylsulfoxid (DMSO); Hydrazinhydrat ist etwas schwerer zu handhaben. Die Proben (eine Vorbehandlung ist bei Tonen oft nicht notwendig) werden mit DMSO verrieben und mindestens 48 h in Suspension bei etwa 70 °C aufbewahrt. Nach Absaugen oder Abzentrifugieren wird die feuchte Probe röntgenographisch untersucht, z.B. nach dem von H. Tributh beschriebenen Verfahren. (Die Suspension in DMSO kann direkt auf keramische Platten aufgesaugt werden.)

Im Diffraktogramm verschwindet der (001)-Reflex des Kaolinit bei  $2\theta = 12.4^\circ$ , während der (001)-Reflex der Einlagerungsverbindung bei  $2\theta = 7.9^\circ$  auftaucht. Diese Veränderung im Röntgendiagramm ist charakteristisch für Kaolinit und zeigt die Anwesenheit von Kaolinit an. Kaolinit läßt sich dadurch mühelos neben Chloriten und Serpentinmineralen erkennen (zum Nachweis von Halloysit siehe dort).

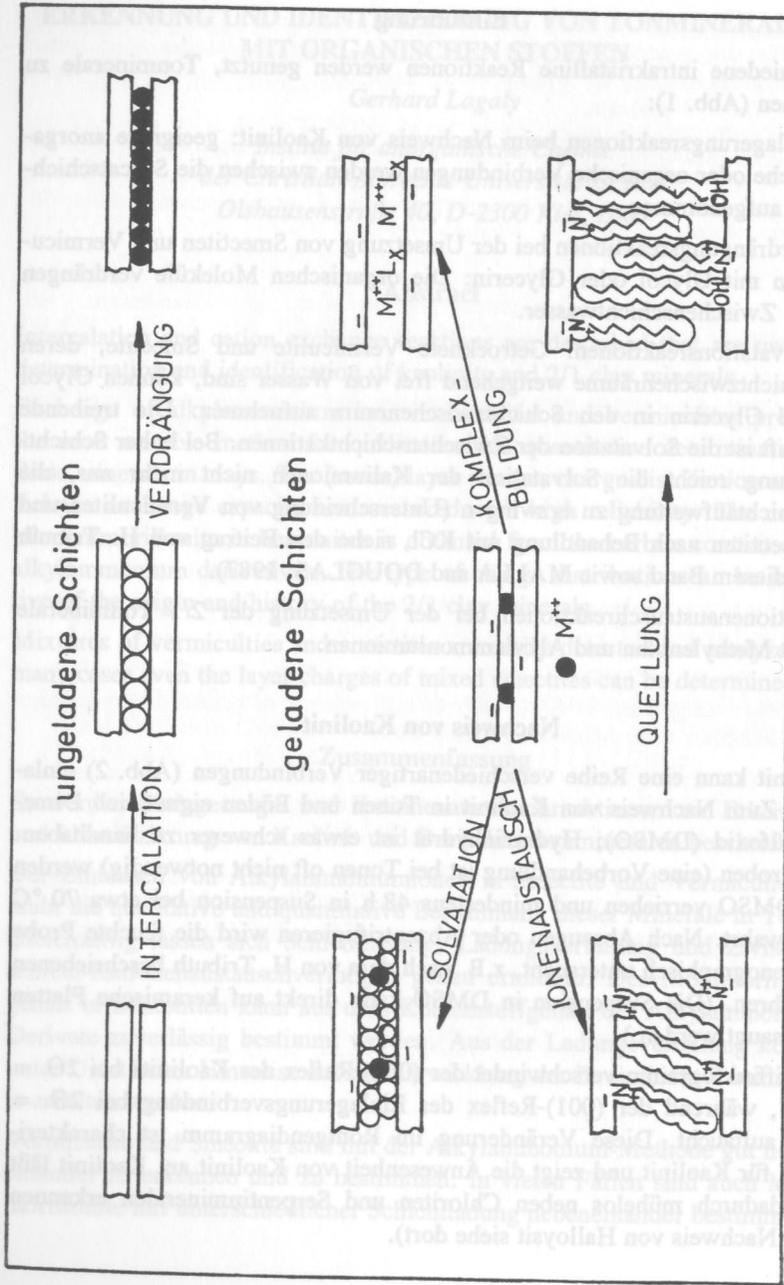


Abbildung 1: Intrakristalline Reaktionen von Tonmineralen

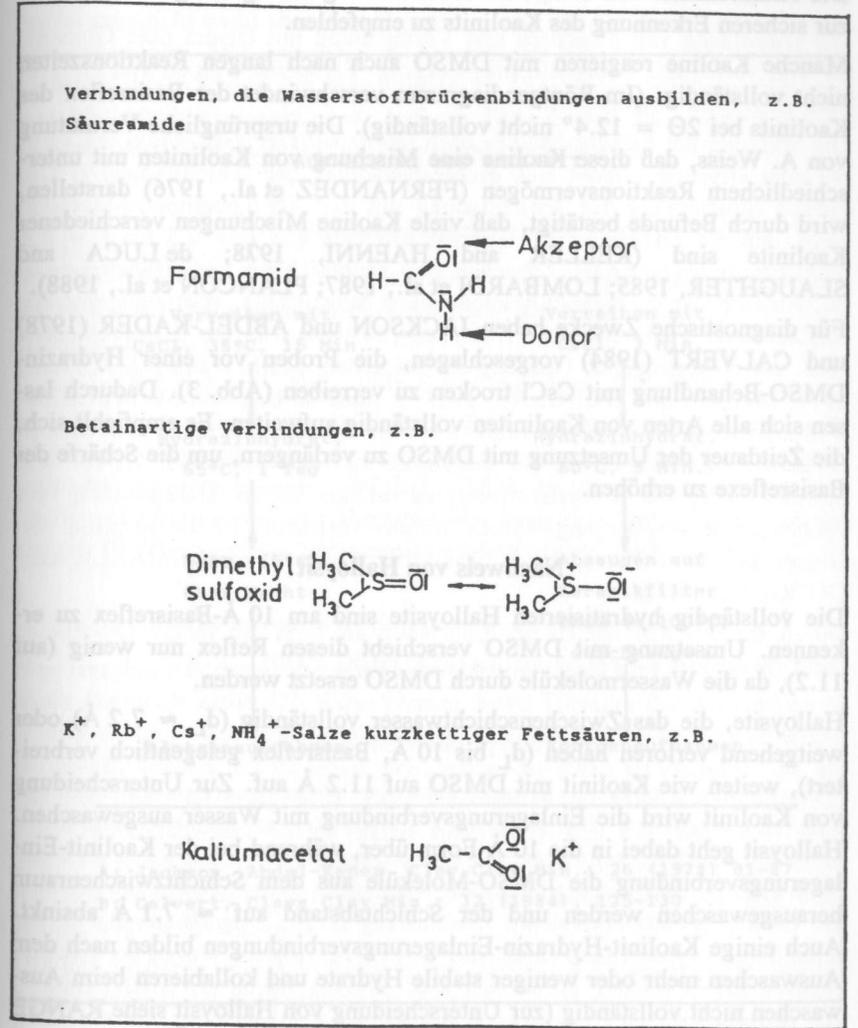


Abbildung 2: Gastmoleküle, die in Kaolinit eingelagert werden können

Die Reaktionszeit von zwei oder mehreren Tagen mag lästig sein, ist aber zur sicheren Erkennung des Kaolinites zu empfehlen.

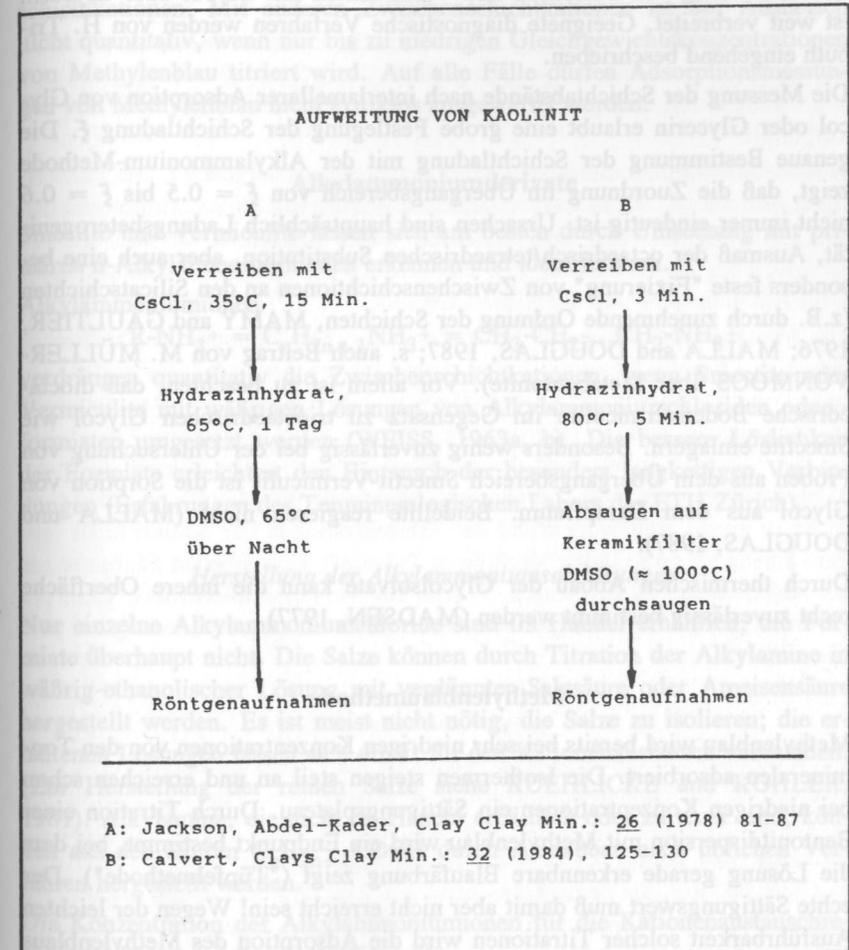
Manche Kaoline reagieren mit DMSO auch nach langen Reaktionszeiten nicht vollständig. (Im Röntgendiagramm verschwindet der Basisreflex des Kaolinites bei  $2\theta = 12.4^\circ$  nicht vollständig). Die ursprüngliche Vermutung von A. Weiss, daß diese Kaoline eine Mischung von Kaoliniten mit unterschiedlichem Reaktionsvermögen (FERNANDEZ et al., 1976) darstellen, wird durch Befunde bestätigt, daß viele Kaoline Mischungen verschiedener Kaolinite sind (KELLER and HAENNI, 1978; de LUCA and SLAUGHTER, 1985; LOMBARDI et al., 1987; PLANCON et al., 1988).

Für diagnostische Zwecke haben JACKSON und ABDEL-KADER (1978) und CALVERT (1984) vorgeschlagen, die Proben vor einer Hydrazin-DMSO-Behandlung mit CsCl trocken zu verreiben (Abb. 3). Dadurch lassen sich alle Arten von Kaoliniten vollständig aufweiten. Es empfiehlt sich, die Zeitdauer der Umsetzung mit DMSO zu verlängern, um die Schärfe der Basisreflexe zu erhöhen.

#### Nachweis von Halloysit

Die vollständig hydratisierten Halloysite sind am  $10 \text{ \AA}$ -Basisreflex zu erkennen. Umsetzung mit DMSO verschiebt diesen Reflex nur wenig (auf  $11.2$ ), da die Wassermoleküle durch DMSO ersetzt werden.

Halloysite, die das Zwischenschichtwasser vollständig ( $d_L \approx 7.2 \text{ \AA}$ ) oder weitgehend verloren haben ( $d_L$  bis  $10 \text{ \AA}$ , Basisreflex gelegentlich verbreitert), weiten wie Kaolinit mit DMSO auf  $11.2 \text{ \AA}$  auf. Zur Unterscheidung von Kaolinit wird die Einlagerungsverbindung mit Wasser ausgewaschen. Halloysit geht dabei in die  $10 \text{ \AA}$ -Form über, während bei der Kaolinit-Einlagerungsverbindung die DMSO-Moleküle aus dem Schichtzwischenraum herausgewaschen werden und der Schichtabstand auf  $\approx 7.1 \text{ \AA}$  absinkt. Auch einige Kaolinit-Hydrazin-Einlagerungsverbindungen bilden nach dem Auswaschen mehr oder weniger stabile Hydrate und kollabieren beim Auswaschen nicht vollständig (zur Unterscheidung von Halloysit siehe RANGE et al., 1968). Am sichersten ist die Unterscheidung von Halloysit und Kaolinit über die erhöhte Einlagerungsgeschwindigkeit von Formamid (CHURCHMAN, 1990).



**Abbildung 3:** Verfahren zur vollständigen Aufweitung aller Typen von Kaolinen

### Nachweis von Smectiten und Vermiculiten

Die Umsetzung von Smectiten und Vermiculiten mit Glycol oder Glycerin ist weit verbreitet. Geeignete diagnostische Verfahren werden von H. Tributh eingehend beschrieben.

Die Messung der Schichtabstände nach interlamellarer Adsorption von Glycol oder Glycerin erlaubt eine grobe Festlegung der Schichtladung  $\xi$ . Die genaue Bestimmung der Schichtladung mit der Alkylammonium-Methode zeigt, daß die Zuordnung im Übergangsbereich von  $\xi = 0.5$  bis  $\xi = 0.6$  nicht immer eindeutig ist. Ursachen sind hauptsächlich Ladungsheterogenität, Ausmaß der octaedrisch/tetraedrischen Substitution, aber auch eine besonders feste "Fixierung" von Zwischenschichtionen an den Silicatschichten (z.B. durch zunehmende Ordnung der Schichten, MAMY and GAULTIER, 1976; MALLA and DOUGLAS, 1987; s. auch Beitrag von M. MÜLLER-VONMOOS über Metabentonite). Vor allem ist zu beachten, daß dioctaedrische Bodenvermiculite im Gegensatz zu trioctaedrischen Glycol wie Smectite einlagern. Besonders wenig zuverlässig bei der Untersuchung von Proben aus dem Übergangsbereich Smectit-Vermiculit ist die Sorption von Glycol aus dem Dampfraum. Beidellite reagieren nicht (MALLA und DOUGLAS, 1987).

Durch thermischen Abbau der Glycololvate kann die innere Oberfläche recht zuverlässig bestimmt werden (MADSEN, 1977).

### Methylenblaumethode

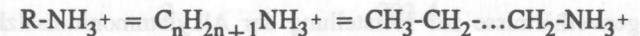
Methylenblau wird bereits bei sehr niedrigen Konzentrationen von den Tonmineralen adsorbiert. Die Isothermen steigen steil an und erreichen schon bei niedrigen Konzentrationen ein Sättigungsplateau. Durch Titration einer Bentonitdispersion mit Methylenblau wird ein Endpunkt bestimmt, bei dem die Lösung gerade erkennbare Blaufärbung zeigt ("Tüpfelmethode"). Der echte Sättigungswert muß damit aber nicht erreicht sein! Wegen der leichten Ausführbarkeit solcher Titrations wird die Adsorption des Methylenblaus zur Bestimmung des Montmorillonitgehaltes in Bentoniten benutzt. Das kann nur ein Näherungsverfahren sein, da die Reaktion eine Kationenaustauschreaktion ist und die Menge des gebundenen Methylenblaus von der Schichtladung abhängt, also nicht gleich hoch für alle Montmorillonite ist. Nach den Meßergebnissen von BRINDLEY und THOMPSON (1970) liegt der Sättigungswert für Na<sup>+</sup> und Li<sup>+</sup>-Montmorillonite sogar über dem Kationenaustauschvermögen, weil zusätzlich Ionenpaare Methylenblaukation +

Anion gebunden werden. Die Methylenblauzugabe bis zum Koagulationspunkt entspricht wohl eher dem Kationenaustauschvermögen der Zwischenschichtkationen. Mit anderen Zwischenschichtkationen ist der Austausch nicht quantitativ, wenn nur bis zu niedrigen Gleichgewichtskonzentrationen von Methylenblau titriert wird. Auf alle Fälle dürfen Adsorptionsmessungen von Methylenblau nicht kritiklos ausgewertet werden.

### Alkylammoniumderivate

Smectite und Vermiculite lassen sich am besten durch Umsetzung mit primären n-Alkylammoniumionen erkennen und identifizieren.

Alkylammoniumionen



verdrängen quantitativ die Zwischenschichtkationen, wenn Smectite oder Vermiculite mit wäßrigen Lösungen von Alkylammoniumchloriden oder -formiaten umgesetzt werden (WEISS, 1963a, b). Die bessere Löslichkeit der Formiate erleichtert den Eintauch der besonders langkettigen Verbindungen (Erfahrungen des Tonmineralogischen Labors der ETH Zürich).

### Herstellung der Alkylammoniumsalzlösungen

Nur einzelne Alkylammoniumchloride sind im Handel erhältlich, die Formiate überhaupt nicht. Die Salze können durch Titration der Alkylamine in wäßrig-ethanolischer Lösung mit verdünnter Salzsäure oder Ameisensäure hergestellt werden. Es ist meist nicht nötig, die Salze zu isolieren; die erhaltenen Lösungen lassen sich direkt für den Kationenaustausch verwenden. (Zur Herstellung der reinen Salze siehe RUEHLICKE und KOHLER, 1981). Alkylamine, die nicht im Handel erhältlich oder zu teuer sind, können aus den Säuren C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>COOH durch Azidabbau nach üblichen Verfahren hergestellt werden.

Die Konzentration der Alkylammoniumionen für die Kationenaustauschreaktionen hängt von der Kettenlänge ab:

Kettenlänge n = n <sub>c</sub>	Konzentration der Alkylammoniumionen
< 6	2 molL <sup>-1</sup>
7 bis 10	0.5 molL <sup>-1</sup>
11 bis 15	0.1 molL <sup>-1</sup>
> 15	0.05 molL <sup>-1</sup>

Der pH-Wert der Lösung soll auf 6.5-7 eingestellt werden.

Als Beispiel sei die Herstellung von 1 L einer 0.1 m Dodecylammoniumchloridlösung beschrieben. Es werden 18.5 g Dodecylamin in 100 mL Ethanol unter leichtem Erwärmen gelöst. Nach Zugabe von 500 mL Wasser wird mit verdünnter Salzsäure (etwa 2 n; theoretischer Verbrauch an 2 n Salzsäure: 50 mL) auf pH = 7 eingestellt. Nach 5 bis 10 min wird der pH-Wert kontrolliert und gegebenenfalls nachgestellt. Schließlich wird auf 1 L aufgefüllt.

Andere Alkylammoniumsalze werden entsprechend hergestellt. Bei kurzkettingen Aminen ( $n_c < 10$ ) werden nahezu konzentrierte Säuren eingesetzt. Gegen Ende der Titration muß verdünnte Säure zugegeben werden, um ein Übertitrieren zu vermeiden. Zur Herstellung der Alkylammoniumformiate wird Ameisensäure statt Salzsäure verwandt.

Die Mengenverhältnisse zur Herstellung der Alkylammoniumsalzlösungen gehen aus Tabelle 1 hervor. Es sei darauf hingewiesen, daß die letzten Anteile von Salzsäure oder Ameisensäure in sehr kleinen Schritten zugesetzt werden müssen, um ein Übertitrieren (pH < 6.5) zu vermeiden. Gegen Ende der Titration ändert sich der pH-Wert schon bei der Zugabe kleinster Mengen Säure sehr stark. Im allgemeinen müssen die Mengen an Alkylamin nicht zu genau eingewogen und die Konzentrationen der Säuren nicht sehr genau bekannt sein. Daher sind die in Tabelle 1 angegebenen Säuremengen als Anhaltswerte zu betrachten. Wurde aus Versehen übertitriert, kann der pH-Wert mit kleinen Mengen Alkylamin (in Ethanol gelöst) korrigiert werden.

#### Kationenaustausch

Bei Smectiten soll die zugesetzte Menge an Alkylammoniumionen etwa dem zweifachen Kationenaustauschvermögen entsprechen. Für 1 g Smectit mit einem Kationenaustauschvermögen von 1 mval also 2 mval Alkylammoniumsalz oder 20 mL 0.1 m Alkylammoniumsalzlösung. Geeignet sind Proben von 100 mg, die dementsprechend mit 2 mL 0.1 m Lösung umzusetzen sind. Die Proben werden in kleinen verschließbaren Glasgefäßen, die möglichst in Zentrifugeneinsätze passen, sorgfältig in der Tensidlösung dispergiert und mindestens 20 Stunden unter gelegentlichem Durchschütteln bei 65 °C gehalten. Danach wird zentrifugiert, mit Ethanol gewaschen und nochmals in gleicher Weise mit der Tensidlösung umgesetzt. Bei Lösungen höherer Konzentration (>0.1 m) genügt 1 mL der Alkylammoniumsalzlösung. Bei den besonders langkettigen Verbindungen ( $n_c > 15$ ) müssen für 100 mg 4 mL verwandt oder die Probemenge muß auf 50 mg halbiert werden.

Tabelle 1: Mengenverhältnisse zur Herstellung von jeweils 1 L Alkylammoniumsalzlösung

Kettenlänge $n_c$	Konzentration molL <sup>-1</sup>	Menge Alkylamin g	Verbrauch an Salzsäure oder Ameisensäure
4	2	146.3	200 mL konz. *)
5	2	174.3	Salzsäure
6	2	202.4	
7	0.5	57.6	
8	0.5	64.6	250 mL
9	0.5	71.6	(2 molL <sup>-1</sup> )
10	0.5	78.6	
11	0.1	17.1	
12	0.1	18.5	50 mL
13	0.1	19.9	(2 molL <sup>-1</sup> )
14	0.1	21.3	
15	0.1	22.7	
16	0.05	12.1	25 mL
17	0.05	12.8	(2 molL <sup>-1</sup> )
18	0.05	13.5	

\*) 200 mL konz. HCl (etwa 10 molL<sup>-1</sup>) bzw. 75 mL konz. Ameisensäure (etwa 26 molL<sup>-1</sup>)

Nach dem Kationenaustausch ist sorgfältig, etwa 10mal, bei  $n_c > 14$ - bis 15mal auszuwaschen, um überschüssiges Alkylammoniumsalz quantitativ zu entfernen. Nicht vollständig ausgewaschene Proben verfälschen die Schichtladungsbestimmung. Zum Auswaschen werden die Proben nach Abdekantieren oder besser nach Abzentrifugieren in 2-5 mL Wasser-Ethanol (Volumenverhältnis etwa 2:1) dispergiert. Nach etwa einer Stunde (oder länger), in der die Proben vor allem gegen Ende des Waschvorgangs auf etwa 65 °C erwärmt werden sollten (Trockenschrank!), wird zentrifugiert. Zweckmäßig wird bei den letzten Schritten nur Ethanol verwandt. Die Proben trocknen dann schnell an der Luft und können gut verrieben werden. Möglichst unmittelbar vor der Röntgenaufnahme müssen die Proben sorgfältig bei 65 °C in einem guten Vakuum ( $p > 0.01$  Torr = 1.3 Pa) getrocknet werden. Bis zur und während der Röntgenaufnahme dürfen sie wegen ihres ausgeprägten Adsorptionsvermögens nicht mit der Laborluft für längere Zeit in Berührung kommen. Sie können z.B. im Exsikkator über  $P_4O_{10}$  aufbewahrt werden. Während der Röntgenaufnahmen im Diffraktometer kann getrockneter Stickstoff durch die Meßkammer geleitet oder die Luftfeuchtigkeit durch Einstellen eines kleinen Gefäßes mit  $P_4O_{10}$  herabgesetzt werden. (Am sichersten ist die Trocknung in Lindemann-Glasröhrchen, die vor den Debye-Scherrer Aufnahmen abgeschmolzen werden. Doch kommt die Debye-Scherrer Technik in vielen Instituten langsam außer Gebrauch.)

Wenn nur der Smectit erkannt und die Schichtladung nicht bestimmt werden soll, kann natürlich nachlässiger verfahren werden.

Ein wirkungsvolles Schnellverfahren für kleine Smectitmengen (etwa 50 mg) wurde von RUEHLICKE und KOHLER (1981) beschrieben. Die Überführung in die Natriumform erleichtert die Dispergierung und den Umsatz mit Alkylammoniumionen (Abb. 4).

Vermiculite werden mit der doppelten Menge an Alkylammoniumchloridlösung umgesetzt, also mit 4 mL 0.1 m Lösung pro 100 mg. Bei den meist grobteiligeren Vermiculiten läuft der Kationenaustausch langsam ab. Daher sind Reaktionsperioden von etwa einer Woche zu empfehlen; bei makrokristallinen Proben soll die Austauschlösung häufiger gewechselt werden.

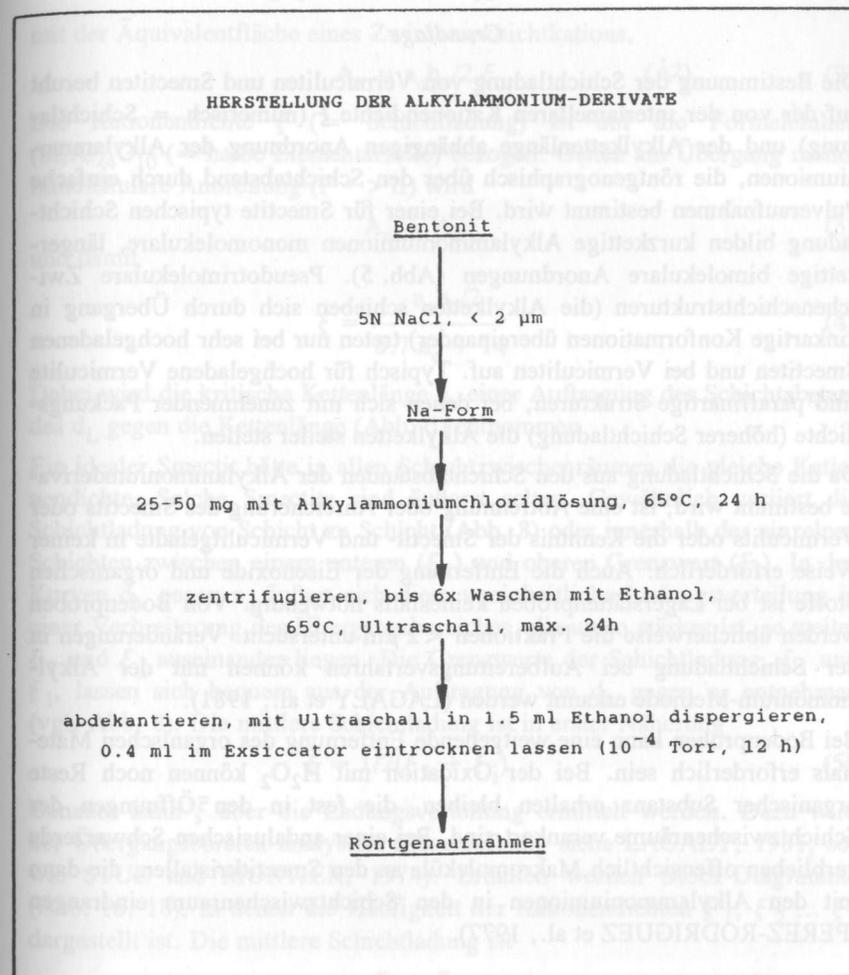


Abbildung 4: "Schnellverfahren" zur Umsetzung von Smectiten mit Alkylammoniumionen

### Bestimmung der Schichtladung

#### Grundlage

Die Bestimmung der Schichtladung von Vermiculiten und Smectiten beruht auf der von der interlamellaren Kationendichte  $\xi$  (numerisch = Schichtladung) und der Alkylkettenlänge abhängigen Anordnung der Alkylammoniumionen, die röntgenographisch über den Schichtabstand durch einfache Pulveraufnahmen bestimmt wird. Bei einer für Smectite typischen Schichtladung bilden kurzketzige Alkylammoniumionen monomolekulare, längerketzige bimolekulare Anordnungen (Abb. 5). Pseudotrimolekulare Zwischenschichtstrukturen (die Alkylketten schieben sich durch Übergang in kinkartige Konformationen übereinander) treten nur bei sehr hochgeladenen Smectiten und bei Vermiculiten auf. Typisch für hochgeladene Vermiculite sind paraffinartige Strukturen, bei denen sich mit zunehmender Packungsdichte (höherer Schichtladung) die Alkylketten steiler stellen.

Da die Schichtladung aus den Schichtabständen der Alkylammoniumderivate bestimmt wird, ist eine Abtrennung oder Anreicherung des Smectits oder Vermiculits oder die Kenntnis der Smectit- und Vermiculitgehalte in keiner Weise erforderlich. Auch die Entfernung der Eisenoxide und organischen Stoffe ist bei Lagerstättenproben keinesfalls notwendig. Von Bodenproben werden üblicherweise die Fraktionen  $< 2 \mu\text{m}$  untersucht. Veränderungen in der Schichtladung bei Aufbereitungsverfahren können mit der Alkylammonium-Methode erkannt werden (LAGALY et al., 1981).

Bei Bodenproben kann eine weitgehende Entfernung des organischen Materials erforderlich sein. Bei der Oxidation mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  können noch Reste organischer Substanz erhalten bleiben, die fest in den Öffnungen der Schichtzwischenräume verankert sind. Bei einer andalusischen Schwarzerde verblieben offensichtlich Makromoleküle an den Smectitkristallen, die dann mit den Alkylammoniumionen in den Schichtzwischenraum eindringen (PEREZ-RODRIGUEZ et al., 1977).

#### Smectite

Typisch ist eine stufenweise Zunahme des Schichtabstandes von 13.4-13.6 Å (Monoschichten) auf 17.7 Å (bimolekulare Schichten) und ev. auf etwa 22 Å (pseudotrimolekulare Schichten) (Abb. 6). Die Bestimmung der Schichtladung beruht auf dem Vergleich der Fläche (Abb. 7) eines Alkylammoniums

$$A_c = 1.27 \cdot 4.5 n_c + 14 \quad (\text{Å}^2) \quad (1)$$

mit der Äquivalentfläche eines Zwischenschichtkations,

$$A_e = a_o b_o / 2 \xi \quad (\text{Å}^2) \quad (2)$$

Die Kationendichte  $\xi$  (= Schichtladung) ist auf die Formeleinheit  $(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}$  (= halbe Elementarzelle) bezogen. Genau am Übergang mono/bimolekulare Anordnung (I' --> II) wird

$$A_c = A_e \quad (3)$$

und damit

$$\xi = \frac{a_o b_o / 2}{5.7 n_c + 14} \quad (4)$$

Dabei wird die kritische Kettenlänge  $n_c$  einer Auftragung des Schichtabstandes  $d_L$  gegen die Kettenlänge (Abb. 6) entnommen.

Ein idealer Smectit hätte in allen Schichtzwischenräumen die gleiche Kationendichte. Solche Smectite sind äußerst selten. Gewöhnlich variiert die Schichtladung von Schicht zu Schicht (Abb. 8) oder innerhalb der einzelnen Schichten zwischen einem unteren ( $\xi_1$ ) und oberen Grenzwert ( $\xi_i$ ). In den Kurven  $d_L$  gegen  $n_c$  äußert sich diese uneinheitliche Ladungsverteilung in einer Verbreiterung des Übergangsbereiches, die umso stärker ist, je weiter  $\xi_1$  und  $\xi_i$  auseinander liegen. Die Grenzwerte der Schichtladung,  $\xi_1$  und  $\xi_i$ , lassen sich bequem aus der Auftragung von  $d_L$  gegen  $n_c$  entnehmen (vgl. Abb. 8). Die mittlere Schichtladung ist in erster Näherung

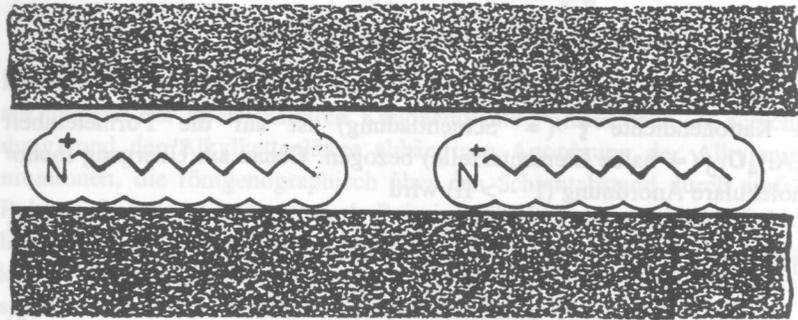
$$\bar{\xi} = 1/2(\xi_1 + \xi_i). \quad (5)$$

Genauer kann  $\bar{\xi}$  über die Ladungsverteilung ermittelt werden. Dazu wird der Übergangsbereich analysiert (Beschreibung siehe LAGALY, 1981; sowie STUL and MORTIER, 1974). Erhalten werden Block-Diagramme (Abb. 16, 18), in denen die Häufigkeit der Kationendichten  $\xi_1, \xi_2 \dots \xi_i$  dargestellt ist. Die mittlere Schichtladung ist

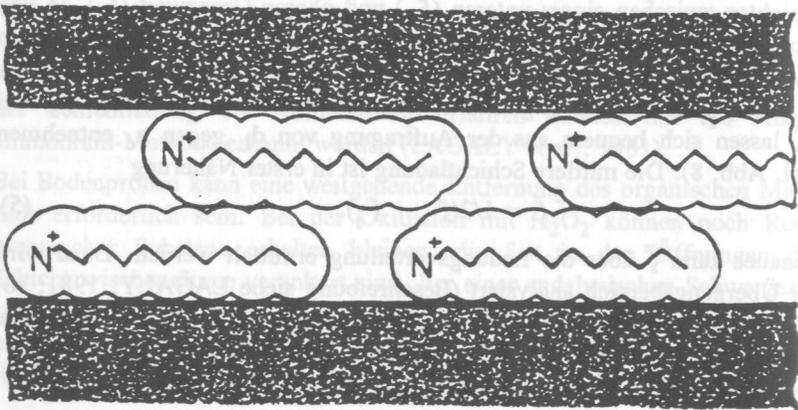
$$\bar{\xi} = j \sum v_j \frac{\xi_j + \xi_{j+1}}{2} / j \sum v_j \quad (6)$$

wenn  $v_j$  die Häufigkeit eines Schichtzwischenraumes mit einer Kationendichte zwischen  $\xi_j$  und  $\xi_{j+1}$  ist.

Zur genauen Festlegung der Schichtladung sind nach Gl. (5) oder (6) immer die Schichtabstände mehrerer Alkylammonium-Derivate erforderlich. Bei



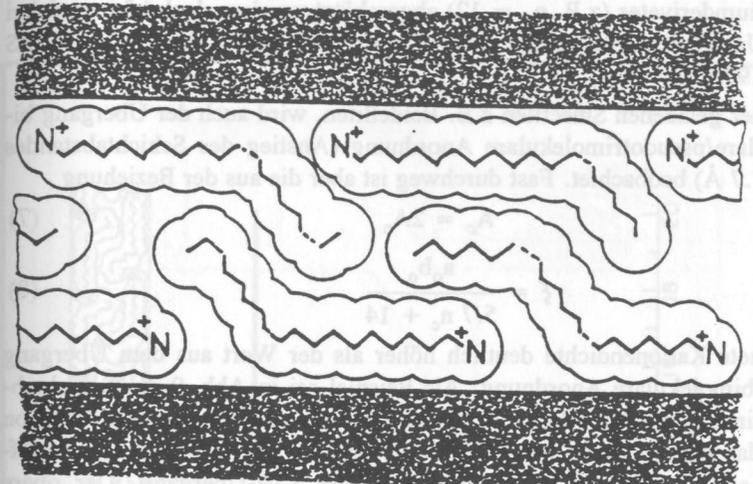
a



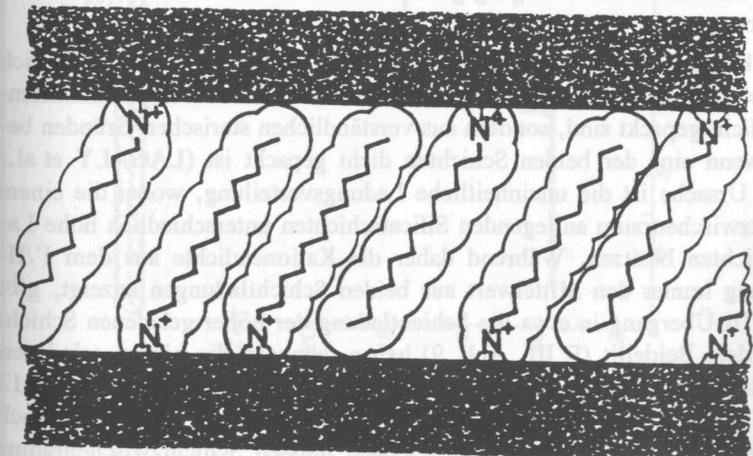
b

Abbildung 5: Anordnung der Alkylammoniumionen zwischen den Silicat-schichten

a) monomolekular, b) bimolekular, c) pseudotrimolekular, d) paraffinartig



c



d

Abbildung 5: Fortsetzung

umfangreichen Serienmessungen mag  $\bar{\xi}$  aus dem Schichtabstand eines Alkylammoniumderivates (z.B.  $n_c = 12$ ) abgeschätzt werden, doch können dabei unter Umständen gravierende Fehler auftreten (vgl. Abb. 5, 6 in OLIS et al., 1990).

Bei höher geladenen Smectiten z.B. Beidelliten, wird auch der Übergang bimolekulare/pseudotrimolekulare Anordnung (Anstieg des Schichtabstandes über 17.7 Å) beobachtet. Fast durchweg ist aber die aus der Beziehung

$$A_c = 2A_e \quad (7)$$

$$\bar{\xi} = \frac{a_0 b_0}{5.7 n_c + 14} \quad (8)$$

berechnete Kationendichte deutlich höher als der Wert aus dem Übergang mono-/bimolekulare Anordnung. Als Beispiel sei in Abb. 9 der Schichtabstand eines Beidellits (Probe B III) angegeben. An der Kurve fällt schon durch das kurze Plateau bei 17.7 Å auf, daß der II'/III-Übergang eine offenbar andere Kationendichte anzeigt als der I'/II-Übergang. Der obere Grenzwert aus dem Übergang mono-/bimolekular (I'/II) ist  $\xi_{i,III} = 0.48 \text{ eq}/(\text{Si, Al})_4\text{O}_{10}$ . Aus dem Anstieg des Schichtabstandes über 17.7 Å (II'/III) folgt  $\xi_{i,III} = 0.56 \text{ eq}/(\text{Si, Al})_4\text{O}_{10}$ . Entsprechend treten Unterschiede im unteren Grenzwert und im Mittelwert auf. Auch die Ladungsverteilung aus dem II'/III-Übergang gäbe ein deutlich anderes Bild als aus dem I'/II-Übergang.

Der Übergang in pseudotrimolekulare Strukturen erfolgt offensichtlich nicht, wenn im Schichtzwischenraum beide Schichten von Alkylammoniumionen dicht gepackt sind, sondern aus verständlichen sterischen Gründen bereits, wenn eine der beiden Schichten dicht gepackt ist (LAGALY et al., 1976). Ursache ist die uneinheitliche Ladungsverteilung, wobei die einem Schichtzwischenraum anliegenden Silicatschichten unterschiedlich hohe Ladungsdichten besitzen. Während daher die Kationendichte aus dem I'/II-Übergang immer den Mittelwert aus beiden Schichtladungen anzeigt, gibt der II'/III-Übergang in etwa die Schichtladung der höher geladenen Schichten an. In dem Beidellit (B III, Abb. 9) haben demnach die höchst geladenen Schichten eine Schichtladung von etwa  $0.56 \text{ eq}/(\text{Si, Al})_4\text{O}_{10}$  (aus  $n_c = 12$  bei II' nach Gl. (8)). Die höchste Kationendichte (aus  $n_c = 6$  bei I' nach Gl. (4)) ist  $0.48 \text{ eq}/(\text{Si, Al})_4\text{O}_{10}$ . Demnach müssen Schichtzwischenräume vorkommen, die zwischen Schichten mit Ladungsdichten von 0.40 und 0.56  $\text{ eq}/(\text{Si, Al})_4\text{O}_{10}$  liegen. ( $\bar{\xi}$  ohne Teilchengrößenkorrektur berechnet, s.w.u.)

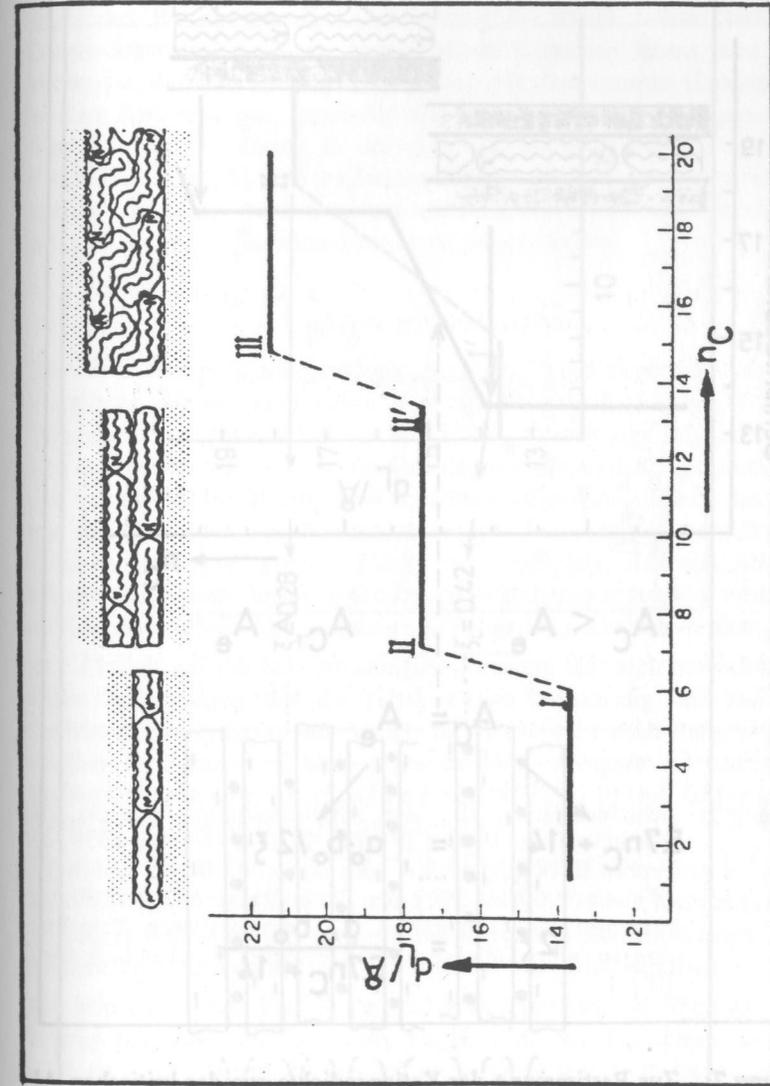


Abbildung 6: Änderung des Schichtabstandes von Alkylammonium-Smectiten,  $d_L$ , mit der Alkylkettenlänge  $n_c$  ( $n_c$  = Zahl der Kohlenstoffatome in der Alkylkette)

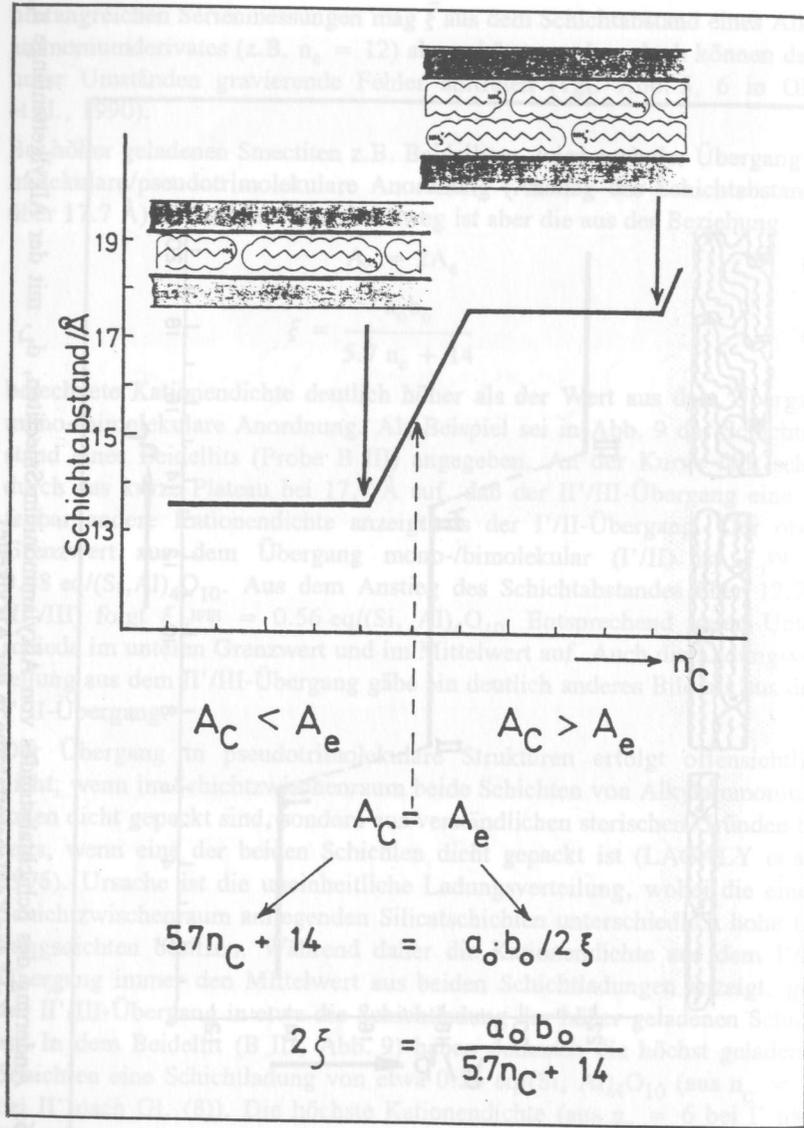


Abbildung 7: Zur Bestimmung der Kationendichte aus der kritischen Alkylkettenlänge am Übergang von der mono- zur bimolekularen Anordnung

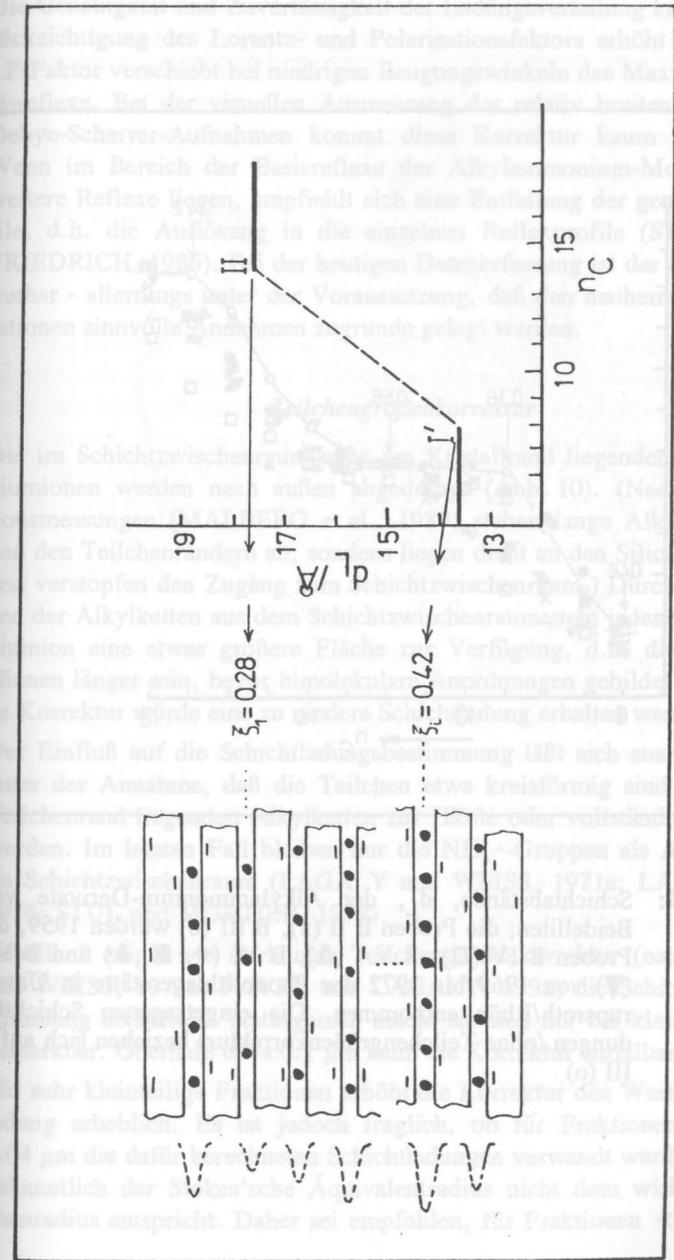
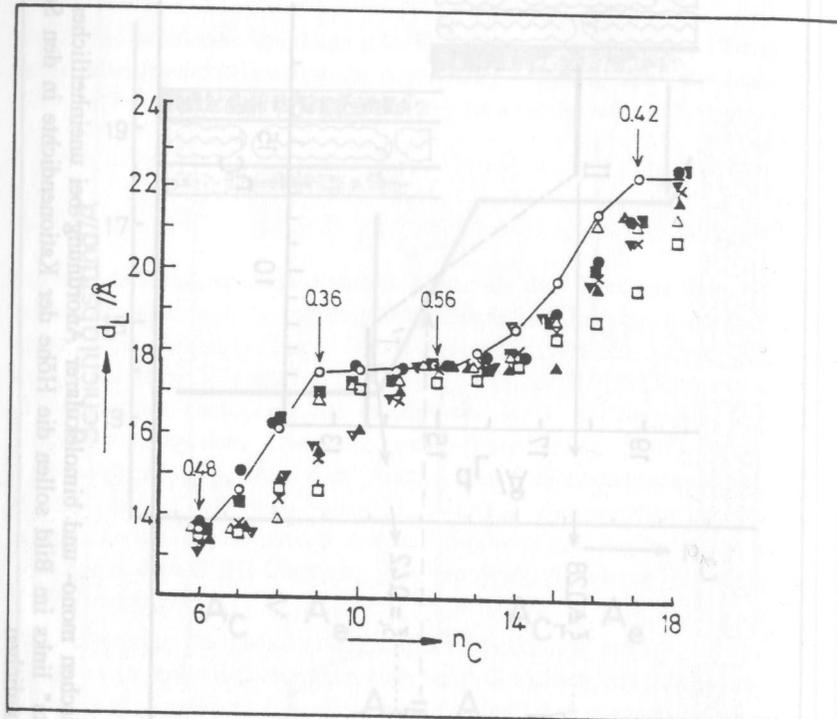


Abbildung 8: Übergangsbereich zwischen mono- und bimolekularer Anordnung bei uneinheitlicher Ladungsverteilung. Die "Peaks" links im Bild sollen die Höhe der Kationendichte in den Schichtzwischenräumen veranschaulichen.



**Abbildung 9:** Schichtabstände,  $d_L$ , der Alkylammonium-Derivate von Beidelliten; die Proben B II (x), B III (o) wurden 1959, die Proben B IV (□), B VA (Δ), B VI (●, ■, ▲) und B VII (▼) von 1969 bis 1972 der Phonolithlagerstätte in Unterroth/Rhön entnommen. Die eingetragenen Schichtladungen (ohne Teilchengrößenkorrektur) beziehen sich auf B III (o)

Die Genauigkeit und Zuverlässigkeit der Ladungsverteilung kann durch Berücksichtigung des Lorentz- und Polarisationsfaktors erhöht werden. Der LP-Faktor verschiebt bei niedrigen Beugungswinkeln das Maximum der Basisreflexe. Bei der visuellen Ausmessung der relativ breiten Reflexe von Debye-Scherrer-Aufnahmen kommt diese Korrektur kaum zum Tragen. Wenn im Bereich der Basisreflexe der Alkylammonium-Montmorillonite weitere Reflexe liegen, empfiehlt sich eine Entfaltung der gemessenen Profile, d.h. die Auflösung in die einzelnen Reflexprofile (STANJEK und FRIEDRICH, 1986). Bei der heutigen Datenerfassung ist der Aufwand vertretbar - allerdings unter der Voraussetzung, daß den mathematischen Operationen sinnvolle Annahmen zugrunde gelegt werden.

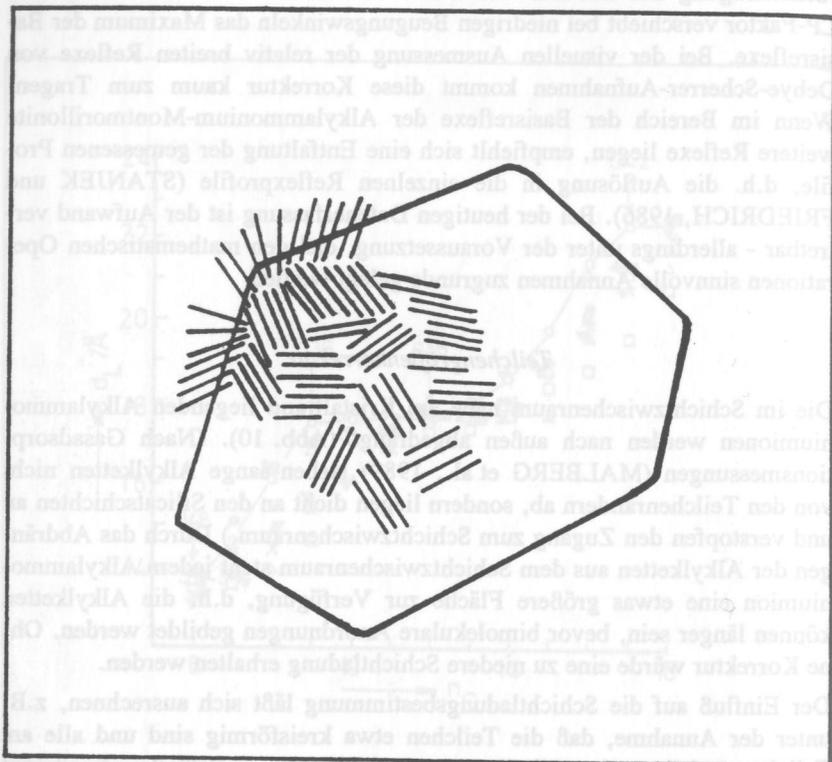
#### Teilchengrößenkorrektur

Die im Schichtzwischenraum nahe am Kristallrand liegenden Alkylammoniumionen werden nach außen abgedrängt (Abb. 10). (Nach Gasadsorptionsmessungen (MALBERG et al., 1989) stehen lange Alkylketten nicht von den Teilchenrändern ab, sondern liegen dicht an den Silicatschichten an und verstopfen den Zugang zum Schichtzwischenraum.) Durch das Abdrängen der Alkylketten aus dem Schichtzwischenraum steht jedem Alkylammoniumion eine etwas größere Fläche zur Verfügung, d.h. die Alkylketten können länger sein, bevor bimolekulare Anordnungen gebildet werden. Ohne Korrektur würde eine zu niedere Schichtladung erhalten werden.

Der Einfluß auf die Schichtladungsbestimmung läßt sich ausrechnen, z.B. unter der Annahme, daß die Teilchen etwa kreisförmig sind und alle am Teilchenrand liegenden Alkylketten zur Hälfte oder vollständig abgedrängt werden. Im letzten Fall bleiben nur die  $\text{NH}_3^+$ -Gruppen als Ankergruppen im Schichtzwischenraum (LAGALY und WEISS, 1971a; LAGALY et al., 1976; STUL und MORTIER, 1974).

Tabelle 2 zeigt, wie stark eine Teilchengrößenkorrektur (nach LAGALY und WEISS, 1971a; FAVRE und LAGALY, 1991) die Schichtladungsbestimmung beeinflusst. Naturgemäß macht sie sich nur bei kleinen Teilchen bemerkbar. Oberhalb etwa  $0.1 \mu\text{m}$  kann die Korrektur entfallen.

Für sehr kleinteilige Fraktionen erhöht die Korrektur den Wert der Schichtladung erheblich. Es ist jedoch fraglich, ob für Fraktionen unter etwa  $0.04 \mu\text{m}$  die dafür berechneten Schichtladungen verwandt werden sollen, da bekanntlich der Stokes'sche Äquivalenzradius nicht dem wirklichen Teilchenradius entspricht. Daher sei empfohlen, für Fraktionen  $< 0.04 \mu\text{m}$  die



**Abbildung 10:** Die Alkylketten randständiger Alkylammoniumionen werden aus dem Schichtzwischenraum abgedrängt. Dadurch wird eine Teilchengrößenkorrektur erforderlich.

für  $0.04 \mu\text{m}$  Teilchendurchmesser berechneten Schichtladungen zu benutzen. Für nicht fraktionierte Proben  $< 2 \mu\text{m}$  wird am besten ein Mittelwert benutzt, z.B. das arithmetische Mittel der Schichtladungen für  $0.04 \mu\text{m}$  und  $2 \mu\text{m}$  Teilchen (Tabelle 2) (WESTFEHLING, 1987). Als einfache Näherungsformel (ab  $n_c > 9$ ) kann für  $A_c$  statt Gl. (1) die Beziehung

$$A_c = 5.7 n_c + 9 \quad (\text{\AA}^2) \quad (9)$$

verwandt werden (Tabelle 2).

#### Vermiculite

In hochgeladenen Vermiculiten ( $\xi > 0.7 \text{ eq}/(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}$ ) stehen die Alkylammoniumionen schräg zur Silicatschicht, wobei der Neigungswinkel  $\alpha$  (zwischen Kettenlängsachse und Silicatschicht) mit zunehmender Schichtladung ansteigt. Aus der Neigung der Alkylketten kann daher mit einer Eichkurve die Schichtladung bestimmt werden. Bei ideal ausgebildeten paraffinartigen Strukturen nimmt der Schichtabstand linear mit der Kettenlänge zu (Abb. 11). Aus der mittleren Schichtabstandszunahme  $\Delta d_L$  ergibt sich der Neigungswinkel:

$$\sin \alpha = \Delta d_L / 1.27 \quad (10)$$

Zwischen Ketten mit einer geraden Zahl von Kohlenstoffatomen und mit einer ungeraden Zahl kann die Schichtabstandszunahme alternieren (Abb. 11a), aber nur bei Neigungswinkeln über  $60^\circ$  (BENEKE und LAGALY, 1982). Wenn die Schichtabstände alternieren, wird  $\Delta d_L$  nur aus den Schichtabständen bei geradzahligem ( $n_c = 8, 10, 12, \dots, 18$ ) oder ungeradzahligem Ketten ermittelt. Bei ausreichend regelmäßiger Alternation kann ein Berechnungsverfahren von HÄUSLER und STANJEK (1988) angewandt werden.

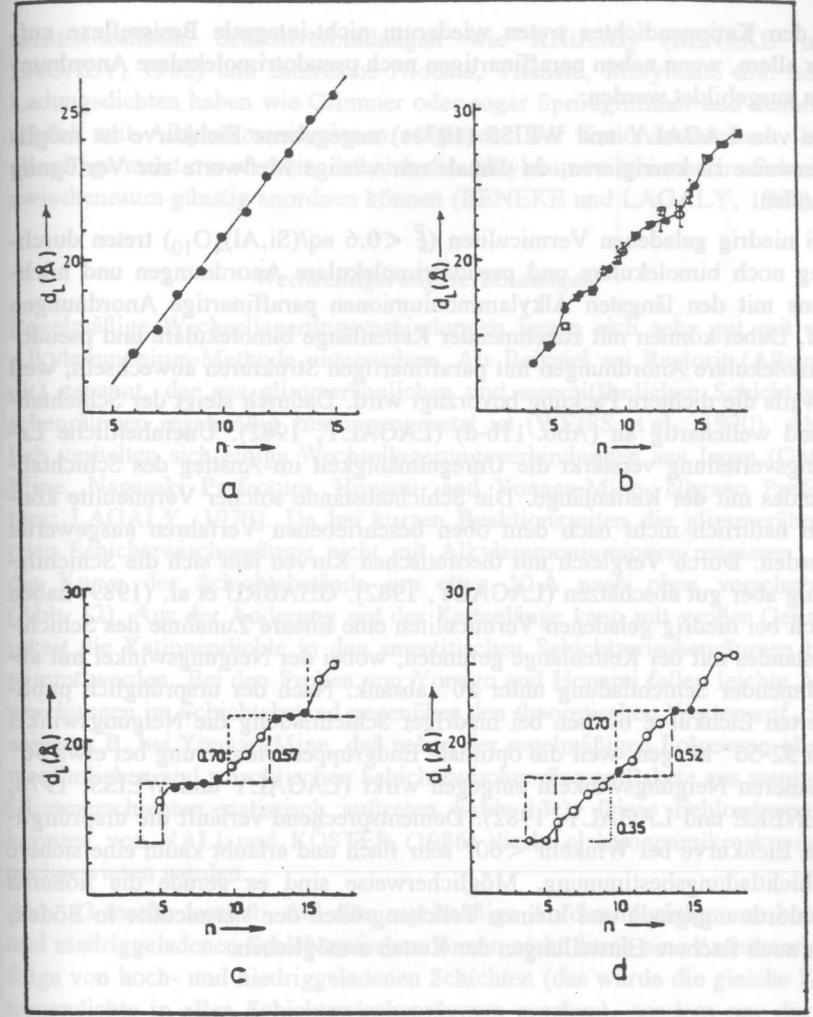
Die Schichtladung von Vermiculiten in Böden läßt sich gut aus der mittleren Schichtabstandszunahme bestimmen (RUEHLICKE und NIEDERBUDDE, 1985). Der Zusammenhang zwischen Schichtladung und Neigungswinkel wurde aus einer Eichkurve von LAGALY und WEISS (1971c) entnommen. Die Arbeiten von RUEHLICKE und NIEDERBUDDE (1985) zeigen, daß Vermiculite sehr gut neben Smectiten bestimmt werden können.

Eine uneinheitliche Ladungsverteilung macht sich offenbar erst bei ausreichend großen Unterschieden bemerkbar. Änderungen der Kationendichte innerhalb einzelner Schichtzwischenräume können durch die Flexibilität der paraffinartigen Anordnung abgefangen werden. Bei stärkeren Unterschieden

**Tabelle 2:** Berechnung der Schichtladungen ( $eq/(Si,Al)_4O_{10}$ ) aus der Alkylkettenlänge  $n_c$  in Abhängigkeit von dem Teilchendurchmesser<sup>1)</sup> (Westfelling, 1987)

$n_c$	$A_c^2)$	Teilchendurchmesser							0.04- 2 $\mu m$	aus Gl. (9)
		0.02 $\mu m$	0.04 $\mu m$	0.06 $\mu m$	0.1 $\mu m$	0.6 $\mu m$	2 $\mu m$			
6	48.0	0.541	0.512	0.503	0.495	0.486	0.485	0.499	0.541	
7	53.7	.493	.462	.452	.445	.435	.434	.448	.478	
8	59.4	.454	.422	.412	.404	.394	.392	.407	.428	
9	65.0	.422	.389	.378	.370	.360	.358	.373	.387	
10	70.7	.389	.361	.350	.342	.331	.329	.343	.354	
11	76.4	.374	.337	.326	.317	.307	.305	.319	.326	
12	82.0	.352	.317	.306	.296	.286	.284	.298	.302	
13	87.7	.335	.299	.287	.279	.268	.266	.280	.281	
14	93.4	.320	.283	.271	.263	.252	.250	.263	.263	
15	99.1	.306	.269	.258	.249	.237	.236	.249	.247	
16	104.7	.295	.257	.245	.236	.225	.223	.237	.233	
17	110.4	.284	.246	.234	.225	.213	.211	.226	.221	
18	116.1	.275	.236	.224	.214	.203	.201	.215	.209	

1) Berechnet unter der Annahme, daß die Alkylammoniumionen zur Hälfte oder nur mit der Endgruppe im Schichtzwischenraum verankert sind. Angegeben sind die Mittelwerte aus beiden Anordnungsmöglichkeiten.  
 2) Flächenbedarf des flach liegenden Alkylammoniumions (in  $\text{Å}^2$ )



**Abbildung 11:** Schichtabstände der Alkylammonium-Derivate von Vermiculiten mit hoher (a, Carl Moss Ranch, Llano County, Texas,  $\bar{\xi} \geq 0.8$ ), mittlerer (b, dunkle und helle Kristalle, Südafrika,  $\bar{\xi} \approx 0.75$ ) und niedriger Schichtladung (c, Beni-Buxera, Spanisch Marokko,  $\bar{\xi} \approx 0.63$ ; d, Young River, Australien,  $\bar{\xi} \approx 0.61$ )  
 • integrale, o nicht-integrale (00l)-Reflexe.

in den Kationendichten treten wiederum nicht-integrale Basisreflexe auf, vor allem, wenn neben paraffinartigen noch pseudotrimolekulare Anordnungen ausgebildet werden.

Die von LAGALY und WEISS (1971c) angegebene Eichkurve ist möglicherweise zu korrigieren, da damals nur wenige Meßwerte zur Verfügung standen.

Bei niedrig geladenen Vermiculiten ( $\bar{f} < 0.6 \text{ eq}/(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}$ ) treten durchweg noch bimolekulare und pseudotrimolekulare Anordnungen und höchstens mit den längsten Alkylammoniumionen paraffinartige Anordnungen auf. Dabei können mit zunehmender Kettenlänge bimolekulare und pseudotrimolekulare Anordnungen mit paraffinartigen Strukturen abwechseln, weil jeweils die dichtere Packung bevorzugt wird. Dadurch steigt der Schichtabstand wellenartig an (Abb. 11b-d) (LAGALY, 1982). Uneinheitliche Ladungsverteilung verstärkt die Unregelmäßigkeit im Anstieg des Schichtabstandes mit der Kettenlänge. Die Schichtabstände solcher Vermiculite können natürlich nicht nach dem oben beschriebenen Verfahren ausgewertet werden. Durch Vergleich mit theoretischen Kurven läßt sich die Schichtladung aber gut abschätzen (LAGALY, 1982). GHABRU et al. (1989) haben auch bei niedrig geladenen Vermiculiten eine lineare Zunahme des Schichtabstandes mit der Kettenlänge gefunden, wobei der Neigungswinkel mit abnehmender Schichtladung unter  $50^\circ$  absank. Nach der ursprünglich publizierten Eichkurve bleiben bei niedriger Schichtladung die Neigungswinkel bei  $52\text{-}56^\circ$  hängen, weil die optimale Endgruppenorientierung bei etwa  $56^\circ$  kleineren Neigungswinkeln entgegen wirkt (LAGALY und WEISS, 1970; BENEKE und LAGALY, 1982). Dementsprechend verläuft die ursprüngliche Eichkurve bei Winkeln  $< 60^\circ$  sehr flach und erlaubt kaum eine sichere Schichtladungsbestimmung. Möglicherweise sind es gerade die höheren Fehlordnungsgrade und kleinen Teilchengrößen der Vermiculite in Böden, die auch flachere Einstellungen der Ketten ermöglichen.

#### Glimmer

Glimmer wurden bisher nicht erwähnt, weil sie sehr langsam mit Alkylammoniumionen reagieren (WEISS et al., 1956). Dies erlaubt indes, Glimmer von Vermiculiten mit nur wenig niedrigerer Schichtladung zu unterscheiden. So reagieren die aus Glimmern durch Eintausch von Bariumionen (Graf von REICHENBACH and RICH, 1969) unter leichter Abnahme der Schichtladung gewonnenen Derivate gut mit Alkylammoniumionen (BENEKE and LAGALY, 1982). Es sei erwähnt, daß viele anorganische,

nicht-silicatische Schichtverbindungen wie  $\text{KNiAsO}_4$  (BENEKE und LAGALY, 1982) und zahlreiche Niobate, Titanate, Molybdate u.a. hohe Ladungsdichten haben wie Glimmer oder sogar Sprödglimmer und dennoch schnell mit Alkylammoniumionen reagieren. Der Kationenaustausch läuft allerdings meist nur so weit, daß sich die Alkylammoniumionen im Schichtzwischenraum günstig anordnen können (BENEKE und LAGALY, 1982).

#### Wechselagerungsverbindungen

Regelmäßige Wechselagerungsverbindungen lassen sich sehr gut mit der Alkylammonium-Methode untersuchen. Als Beispiel sei Rectorit (Allevardit) genannt, der aus glimmerähnlichen und smectitähnlichen Schichtzwischenräumen regelmäßig zusammengesetzt ist (WEISS et al., 1970). Ähnlich verhalten sich einige Wechselagerungsverbindungen aus Japan (Goto-Mine, Nagasaki Prefecture, Honami- and Yonago-Mine, Nagano Prefecture; LAGALY, 1979). Da bei kurzen Reaktionszeiten die glimmerähnlichen Schichtzwischenräume nicht mit Alkylammoniumionen reagieren, ist die Kurve der Schichtabstände um etwa  $10 \text{ \AA}$  nach oben verschoben (Abb. 12). Aus der Änderung mit der Kettenlänge kann mit großer Genauigkeit die Kationendichte in den smectitischen Schichtzwischenräumen bestimmt werden. Bei den Proben von Yonago and Honami fallen leichte Abweichungen im Schichtabstand gegenüber den theoretischen Werten auf. Sie zeigen z.B. bei Yonago-Mine, daß neben der regelmäßigen Folge von glimmerähnlichen und smectitischen Schichtzwischenräumen Pakete aus wenigen Glimmerschichten statistisch auftreten (Abb. 13c). Diese Fehlordnungen konnten von VALI und KÖSTER (1986) direkt elektronenmikroskopisch nachgewiesen werden.

Abb. 13 macht deutlich, daß eine regelmäßige Aufeinanderfolge von hoch- und niedriggeladenen Schichtzwischenräumen nicht durch eine Aufeinanderfolge von hoch- und niedriggeladenen Schichten (das würde die gleiche Kationendichte in allen Schichtzwischenräumen ergeben), sondern nur durch polare Schichten entstehen kann. Daher ist auch nicht unverständlich, daß bei höher geladenen Smectiten Schichtzwischenräume mit unsymmetrischer Ladungsverteilung beobachtet werden.

Eine statistische Verteilung nicht-smectitischer Schichtzwischenräume in Smectiten läßt sich häufig daran erkennen, daß die Schichtabstände der Plateaus (vgl. Abb. 6) nicht bei  $13.4\text{-}13.6 \text{ \AA}$  und  $17.7 \text{ \AA}$  liegen.

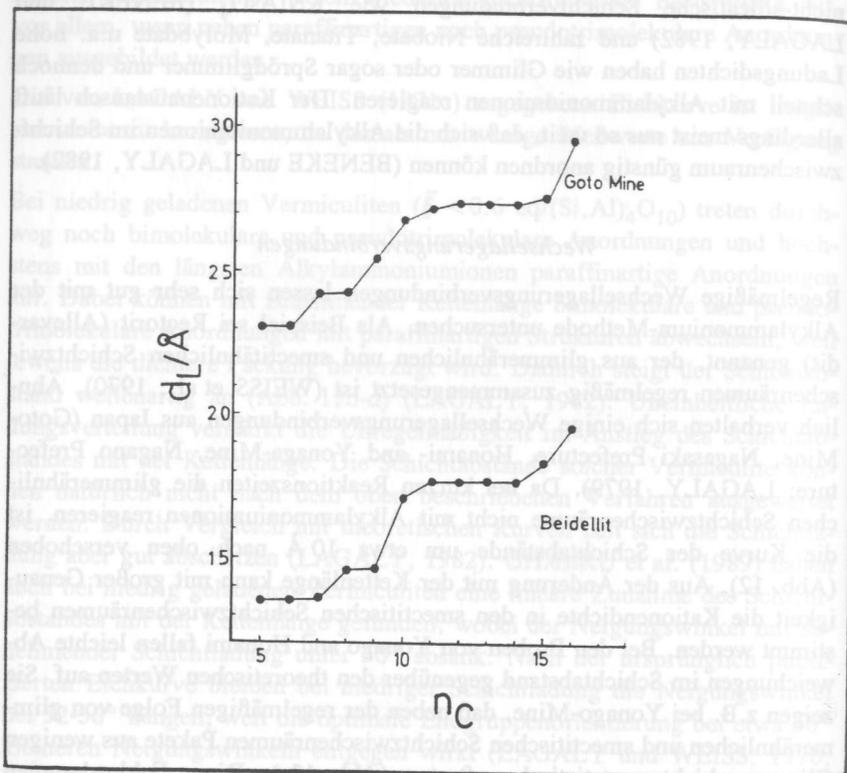


Abbildung 12: Schichtabstand der Alkylammonium-Derivate einer regelmäßigen Wechsellagerungsverbindung (Goto Mine, Nagasaki Prefecture, Japan) im Vergleich zu Beidellit (B IV, Unterrupsroth, Rhön)

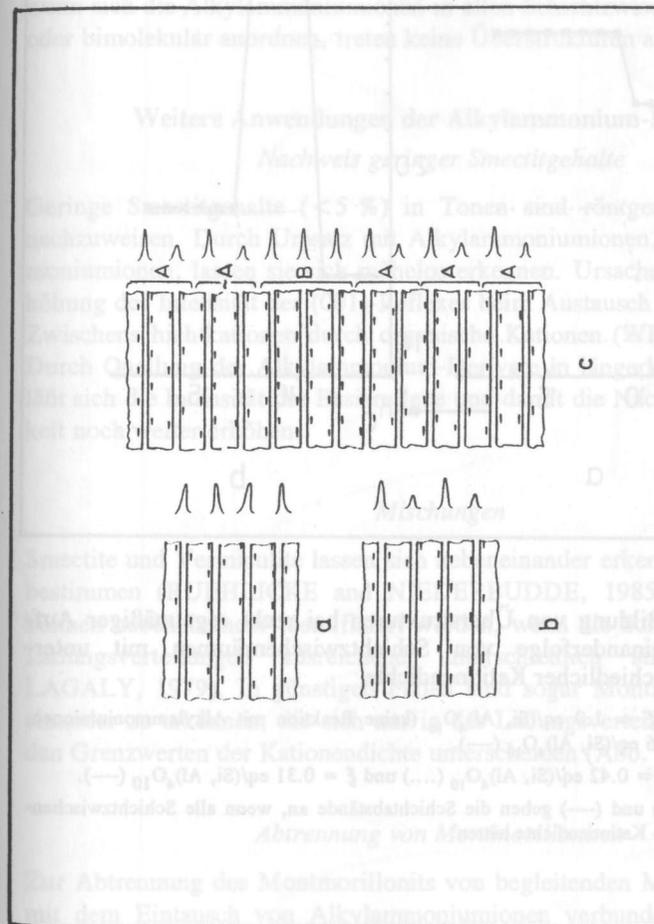
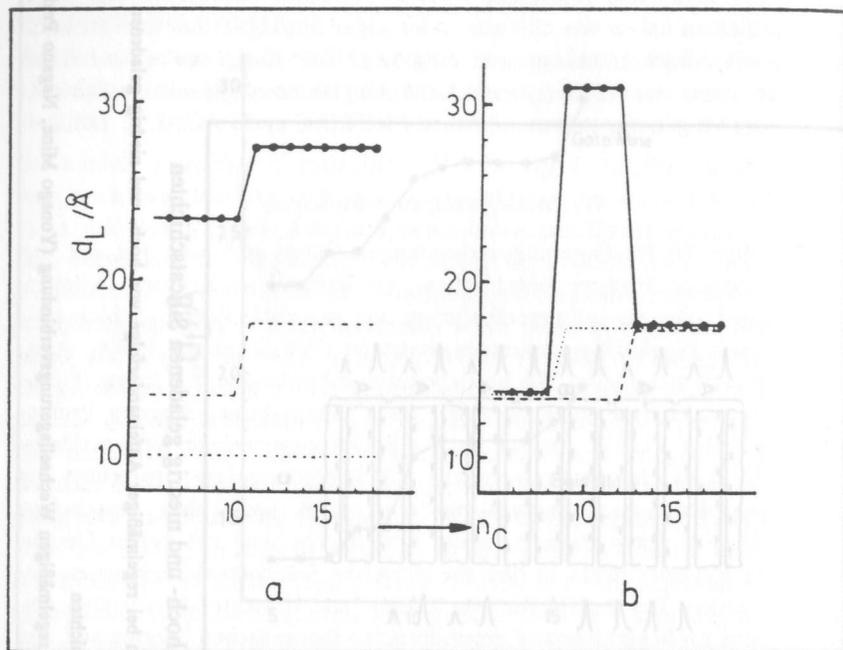


Abbildung 13: Wechsellagerungsstrukturen aus hoch- und niedrig geladenen Silicatschichten

- (a) Gleiche Kationendichte in allen Schichtzwischenräumen bei regelmäßiger Aufeinanderfolge von hoch- und niedrig geladenen Silicatschichten
- (b) Regelmäßig alternierende Kationendichte bei polaren Schichten
- (c) Baufehler durch Pakete aus Glimmerschichten in einer regelmäßigen Wechsellagerungsverbindung (Yonago Mine, Nagano Prefecture, Japan)



**Abbildung 14:** Bildung von Überstrukturen bei recht regelmäßiger Aufeinanderfolge von Schichtzwischenräumen mit unterschiedlicher Kationendichte

- (a) Kationendichten  $\xi \approx 1.0 \text{ eq}/(\text{Si, Al})_4\text{O}_{10}$  (keine Reaktion mit Alkylammoniumionen, ...) und  $\xi = 0.36 \text{ eq}/(\text{Si, Al})_4\text{O}_{10}$  (—).  
 (b) Kationendichte  $\xi = 0.42 \text{ eq}/(\text{Si, Al})_4\text{O}_{10}$  (...) und  $\xi = 0.31 \text{ eq}/(\text{Si, Al})_4\text{O}_{10}$  (—).  
 Die Kurven (...) und (—) geben die Schichtabstände an, wenn alle Schichtzwischenräume die gleiche Kationendichte hätten.

Überstrukturen (Abb. 14) können bei Smectiten auftreten, wenn die Ladungsverteilung eine gewisse Regelmäßigkeit aufweist. Dann folgen bei bestimmten Alkylkettenlängen mono- und bimolekulare Zwischenschichten regelmäßig aufeinander, und der Schichtabstand steigt auf Werte um  $30 \text{ \AA}$  (im Idealfall  $13.6 + 17.7 = 31.3 \text{ \AA}$ ) an. Bei kürzeren oder längeren Ketten, wenn sich die Alkylammoniumionen in allen Schichtzwischenräumen mono- oder bimolekular anordnen, treten keine Überstrukturen auf.

### Weitere Anwendungen der Alkylammonium-Methode

#### Nachweis geringer Smectitgehalte

Geringe Smectitgehalte ( $<5 \%$ ) in Tonen sind röntgenographisch kaum nachzuweisen. Durch Umsatz mit Alkylammoniumionen, z.B. Dodecylammoniumionen, lassen sie sich mühelos erkennen. Ursache ist die starke Erhöhung der Intensität des (001)-Reflexes beim Austausch der anorganischen Zwischenschichtkationen durch organische Kationen (WEISS et al., 1971). Durch Quellung der Alkylammonium-Derivate in längerkettigen Alkoholen läßt sich die Intensität der Basisreflexe und damit die Nachweisempfindlichkeit noch weiter erhöhen.

#### Mischungen

Smectite und Vermiculite lassen sich nebeneinander erkennen und eindeutig bestimmen (RUEHLICKE and NIEDERBUDDE, 1985). Auch Smectite können nebeneinander identifiziert werden, wenn die Schichtladungen oder Ladungsverteilungen ausreichend unterschiedlich sind (FREY und LAGALY, 1979). In günstigen Fällen sind sogar Montmorillonite nebeneinander zu erkennen, die sich nur in der Ladungsverteilung, nicht aber in den Grenzwerten der Kationendichte unterscheiden (Abb. 15).

#### Abtrennung von Montmorilloniten

Zur Abtrennung des Montmorillonits von begleitenden Mineralen kann die mit dem Eintausch von Alkylammoniumionen verbundene Hydrophobierung oder die Änderung der Dichte ausgenutzt werden. Da fast alle Minerale durch Alkylammoniumionen hydrophobiert werden, erfordern derartige Abtrennungsverfahren sehr genau ausgesuchte experimentelle Bedingungen. Hinzu kommt, daß kleine Mengen an überschüssigem Alkylammoniumsalz die Oberflächen wieder hydrophil machen. ABUDELGAWAD et al. (1985)

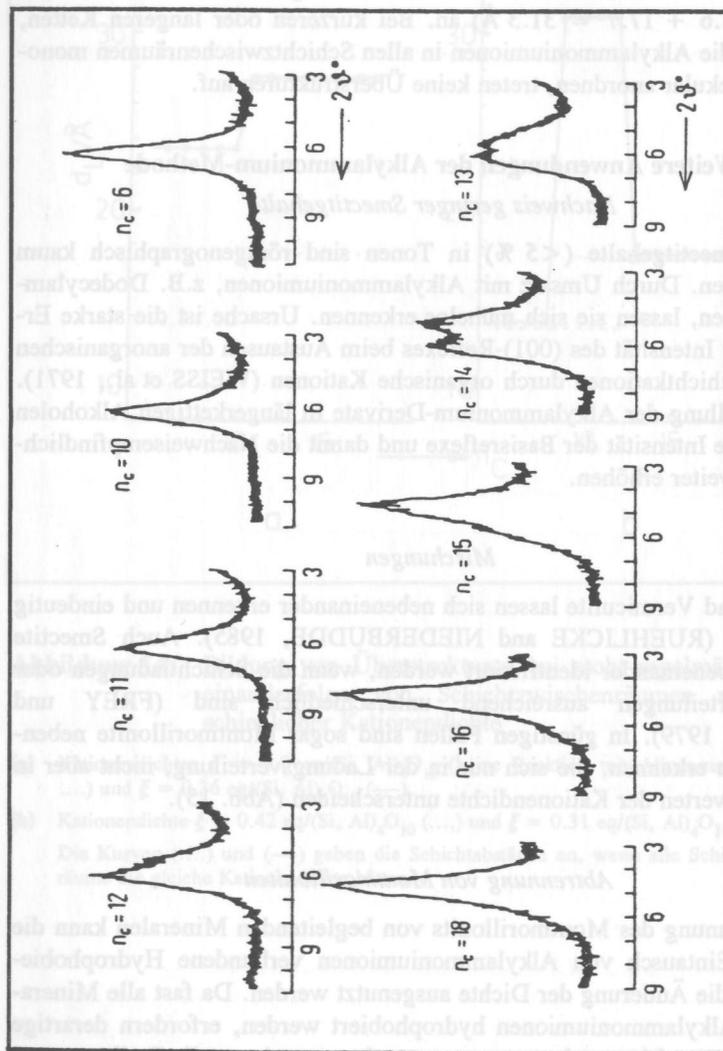


Abbildung 15: Analyse eines Bentonitgemenges aus zwei Montmorilloniten mit nahezu gleicher mittlerer Schichtladung ( $\bar{f} = 0.30 \text{ eq}/(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}$ ), gleichen Grenzwerten der Kationendichte, aber unterschiedlicher Ladungsverteilung (Diffraktogramme der Alkylammonium-Derivate)

beschreiben die Abtrennung des Palygorskits von Smectiten durch Reaktion mit Dodecylammoniumionen. Nach der Umsetzung dispergiert der Palygorskit deutlich besser als der Smectit, der einen Bodensatz bildet. Ein erfolgreiches Verfahren zur Abtrennung des Montmorillonits über die Dichte wurde von M. Müller-Vonmoos (Tonmineralogisches Labor, IGB, ETH Zürich) ausgearbeitet. Die Abtrennung ist nahezu quantitativ und erlaubt eine sehr genaue Bestimmung des Montmorillonitgehaltes.

#### Kationenaustauschvermögen

Aus der mittleren Schichtladung  $\bar{f}$  läßt sich das Kationenaustauschvermögen der Zwischenschichtkationen ausrechnen. Da die Formeleinheit  $(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}$  bei Smectiten (ohne Zwischenschichtkation) eine Molmasse von etwa 360 g hat, ist das Kationenaustauschvermögen pro Gramm Silicat,  $C_i$ :

$$C_i = \bar{f} \cdot \frac{1000}{360} \quad (\text{meq/g}) \quad (11)$$

Wird auf 1 Gramm Alkylammonium-Smectit bezogen, ist näherungsweise

$$C_i' = \bar{f} \cdot \frac{1000}{(360 + \bar{f} M_c)} \quad (\text{meq/g}) \quad (12)$$

wobei  $M_c$  die Molmasse des Alkylammoniumions ist.

Genau wäre

$$C_i' = \bar{f} \cdot \frac{1000}{(360 + \zeta M_c)} \quad (\text{meq/g}) \quad (13)$$

wobei  $\zeta$  die Gesamtmenge der Alkylammoniumionen (im Schichtzwischenraum und an den Kanten) ist.  $\zeta$  wird aus dem Kohlenstoffgehalt des Alkylammonium-Derivates ausgerechnet (MALBERG et al., 1989).

Mit  $C_i$  wird nur das Austauschvermögen der Zwischenschichtkationen erfaßt. Durch die an den Kanten gebundenen Kationen (Austauschvermögen  $C_e$ ) ist das gesamte Austauschvermögen größer:

$$C_t = C_i + C_e \quad (14)$$

Der Anteil der Kationen an den Kanten ist nur dann aus dem experimentell gemessenen Kationenaustauschvermögen, ( $C_{\text{exp}}$ ), zu ermitteln, wenn der Montmorillonitgehalt in der Probe genau bekannt ist oder die Proben weitgehend aus reinem Smectit bestehen. Sehr sorgfältige Bestimmung des

Montmorillonitgehalts von etwa 18 Bentonitproben und des Gesamtaustauschvermögens (Ammoniumrhodanid-Methode) im Tonmineralogischen Labor der ETH Zürich (LAGALY et al., 1977; LAGALY, 1981) haben bestätigt, daß etwa 20 % des Gesamtaustauschvermögens  $C_t$  auf die Kationen an den Kanten entfallen, also  $C_e \approx 0.20 C_t$  ist (siehe auch HENDRICKS, 1942). Zu ähnlichen Befunden kommen VOGT und KÖSTER (1978) bei der chemischen Analyse einer Vielzahl weitgehend reiner Smectite, wobei die Schichtladung wiederum über die Alkylammonium-Methode festgelegt wurde. Das bedeutet aber auch, daß eine falsche Schichtladung erhalten wird, wenn zur Berechnung aus der analytisch-chemischen Zusammensetzung das volle experimentelle Kationenaustauschvermögen eingesetzt wird. Daher ist auch die Korrektur der Gl. (4) zur Bestimmung der Schichtladungen von Smectiten aufgrund chemischer Analysen nach LAIRD et al. (1989) sinnlos und physikalisch unrealistisch.

#### Montmorillonitgehalt

Der Montmorillonitgehalt einer Probe kann recht gut abgeschätzt werden, wenn der Kohlenstoffgehalt eines oder besser mehrerer Alkylammonium-Derivate bestimmt und mit dem theoretischen Gehalt (aus der Schichtladung + 25 % für die Alkylammoniumionen an den Kanten) verglichen wird. Dies sei an einem Beispiel erläutert. Ein gut getrockneter Calcium-Bentonit enthalte nach der Umsetzung mit Decylammoniumionen 7 % Kohlenstoff. Nach der Alkylammonium-Methode ist die mittlere Schichtladung  $0.29 \text{ eq}/(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}$ . Da zusätzlich maximal 25 % von 0.29 Alkylammoniumionen an den Kanten gebunden werden, sind  $0.29 + 0.07 = 0.36$  Alkylammoniumionen pro Formeleinheit vorhanden. Aus dem Kohlenstoffgehalt von 7 % folgt, daß der Bentonit  $7/(10 \cdot 12) = 0.058$  Mole =  $0.058 \cdot 158,3 = 9.23$  g Decylammoniumionen (Molmasse 158.3) enthält. Dies entspricht  $0.058/0.36 = 0.161$  Mole Montmorillonit pro 100 g. Die Bentonitmenge von  $100 - 9.23 = 90.77$  g enthält damit  $0.161 \cdot 360 = 58$  g Smectit. Der Bentonit besteht demnach aus  $58/90.8 = 64$  % Montmorillonit. (Die Korrektur in bezug auf die Calciumionen erübrigt sich fast. Da die  $90.77$  g anorg. Substanz  $0.161$  Mole Smectit enthalten, waren ursprünglich noch  $0.161/0.18 \cdot 40 = 1.2$  g Calciumionen gebunden.  $0.161$  Mole Montmorillonit entsprechen  $0.161 \cdot (360 + 0.18 \cdot 40) = 59.1$  g Ca-Montmorillonit. Der Montmorillonitgehalt ist  $59.1/(90.8 + 1.2) = 64$  %).

#### Entwicklungsgeschichte

Die genaue Bestimmung der Ladungsverteilung könnte zur Ermittlung der Bildungs- und Entwicklungsgeschichte von Tonmineralen beitragen. Die charakteristischen Eigenschaften von Bentoniten und Tonen können sich mit fortschreitendem Abbau der Lagerstätte verändern. Starke Schwankungen in der Ladungsverteilung zeigen z.B. die Beidellite, die von 1959-1972 an verschiedenen Stellen der Phonolithlagerstätte in Unterrupstroth entnommen worden waren (Abb. 9). Gegenüber der ursprünglichen Standardprobe (B III) besitzt der letzte, in etwas größerer Menge entnommene Beidellit (B VII - 18/4) eine sehr breite Ladungsverteilung. Nach Untersuchungen von NADEAU et al. (1985) enthält die Probe B II (von 1959) in der  $< 1.4 \mu\text{m}$ -Fraktion neben Beidellit deutliche Mengen Montmorillonit, die auf eine komplexe Bildungsgeschichte des wohl hydrothermal entstandenen Smectits hinweisen.

Innerhalb von Bentonit-Lagerstätten scheint sich der untere Grenzwert in der Kationendichte stärker zu verändern als der obere (Bentonitlagerstätte in Pörndorf, Niederbayern, wohl durch saure Verwitterung von Tuff entstanden; s. Abb. 6a in: LAGALY und WEISS, 1976).

Bei Lagerstättenbentoniten treten auffallend häufig mixed-layer-artige Ladungsverteilungen auf (Abb. 16), die auf kooperative Effekte (LAGALY, 1986) bei der Bildung hindeuten. Ein weiterer Punkt, der beachtet werden sollte, ist die Veränderung der Ladungsverteilung mit der Teilchengröße. Bei Lagerstättentonen ist sie meist gering, kann aber ausgeprägt sein bei Smectiten aus Böden (RENGASAMY et al., 1976, LAGALY et al., 1985) (Tabelle 3, Abb. 17). Allerdings liegen über Smectite in Böden bisher nur wenige Werte vor.

Eine auffallende Veränderung zeigt die Ladungsverteilung eines brasilianischen Bentonits (Abb. 18) (FAVRE und LAGALY, 1991). Unterhalb einer Korngröße von  $0.06 \mu\text{m}$  zieht sich die sehr breite Verteilung zusammen. Ob zwei Montmorillonite mit unterschiedlicher Genese vorliegen?

#### Technische Bedeutung

Die Alkylammoniumderivate von Bentoniten, vor allem mit quartären Alkylammoniumionen, haben als Zusatzstoffe, Dispersionshilfsstoffe, Thixotropierungsmittel und Adsorptionsmittel eine vielfältige technische Bedeutung (LAGALY und FAHN, 1983). Eine mögliche Verwendung in Depnieabdichtungen (WEISS, 1988) wird ihre technische Bedeutung weiter erhöhen.

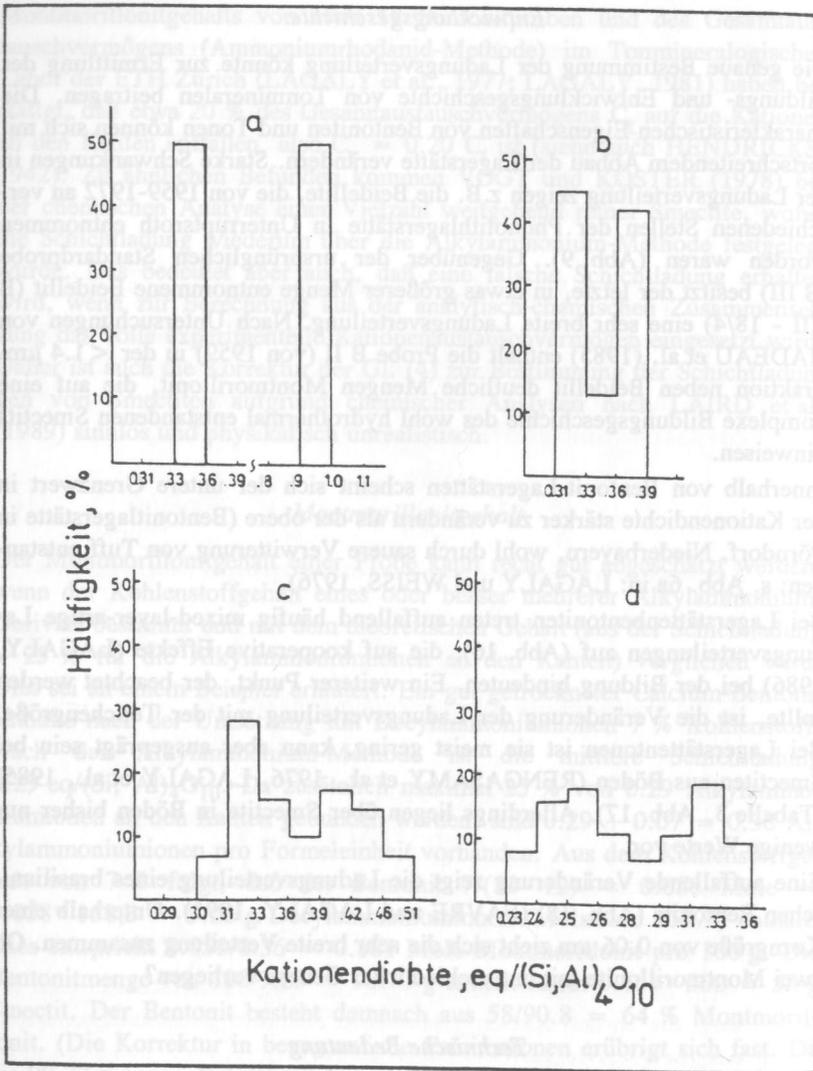


Abbildung 16: Bei Smectiten werden alle Übergänge von der idealen Wechsellagerungsstruktur (a) zu einer breiten "mixed-layer"-artigen Verteilung (d) gefunden:

- (a) Idealfall, bisher nicht gefunden;
- (b) Bentonit, La Petatera, Mexiko;
- (c) Beidellit, BII, Unterrupsroth, Rhön;
- (d) Ponza Bentonit, Italien.

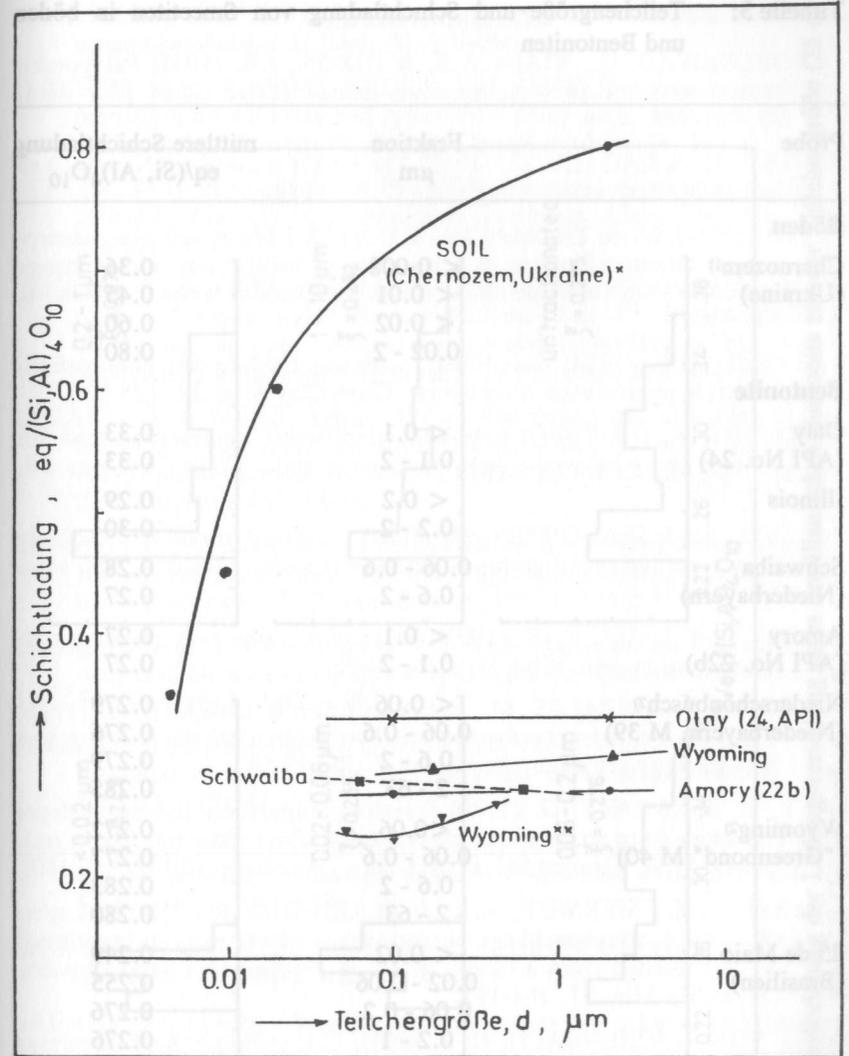


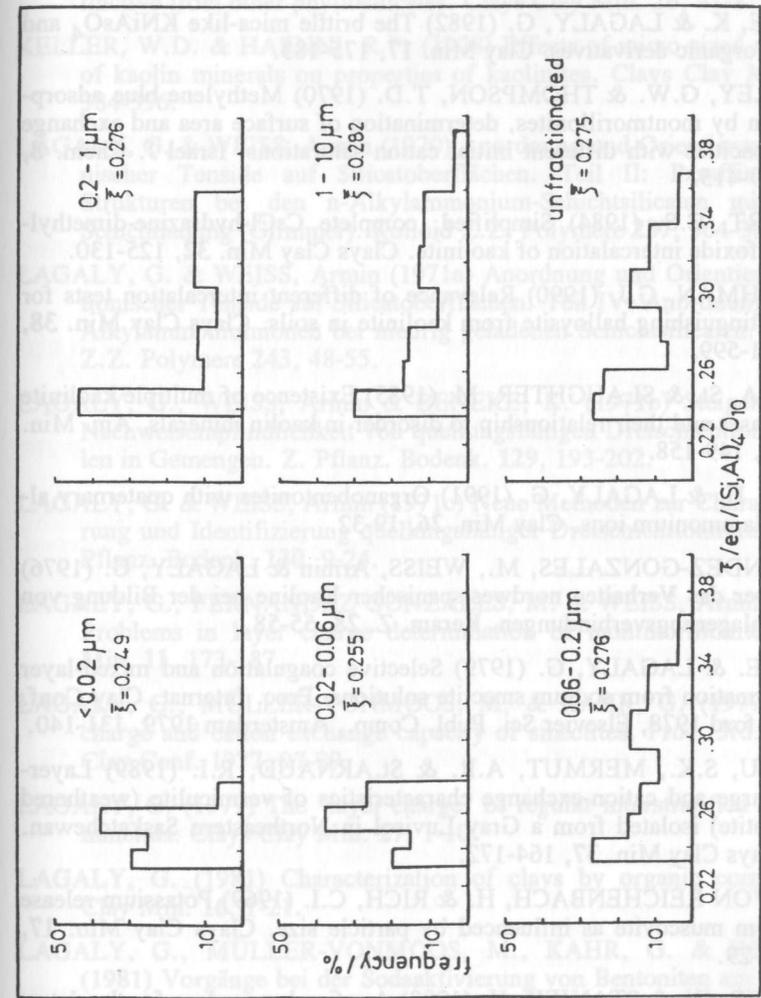
Abbildung 17: Veränderung der Schichtladung mit der Teilchengröße

\* Tributh, 1976; \*\* Rengasamy et al., 1976).

**Tabelle 3:** Teilchengröße und Schichtladung von Smectiten in Böden und Bentoniten

Probe	Fraktion $\mu\text{m}$	mittlere Schichtladung $\text{eq}/(\text{Si, Al})_4\text{O}_{10}$
<b>Böden</b>		
Chernozem <sup>1)</sup> (Ukraine)	< 0.008	0.36
	< 0.01	0.45
	< 0.02	0.60
	0.02 - 2	0.80
<b>Bentonite</b>		
Otay (API No. 24)	< 0.1	0.33
	0.1 - 2	0.33
Illinois	< 0.2	0.29
	0.2 - 2	0.30
Schwaiba (Niederbayern)	0.06 - 0.6	0.28
	0.6 - 2	0.27
Amory (API No. 22b)	< 0.1	0.27
	0.1 - 2	0.27
Niederschönbusch <sup>2)</sup> (Niederbayern, M 39)	< 0.06	0.279
	0.06 - 0.6	0.276
	0.6 - 2	0.279
Wyoming <sup>2)</sup> ("Greenbond" M 40)	< 0.06	0.272
	0.06 - 0.6	0.277
	0.6 - 2	0.283
25 de Maio (Brasilien)	< 0.02	0.249
	0.02 - 0.06	0.255
	0.06 - 0.2	0.276
Wyoming <sup>3)</sup>	0.2 - 1	0.276
	1 - 10	0.282
	< 0.05	0.24
	0.05 - 0.1	0.23
	0.1 - 0.2	0.25
	0.2 - 0.5	0.26

1) Tributh, 1976; 2) Westfelling, 1987; 3) Rengasamy et al., 1976.



**Abbildung 18:** Veränderung der Ladungsverteilung eines brasilianischen Bentonits mit der Teilchengröße (25 de Maio, Bentonit Uniao Nordeste, S.A.)

## Literaturverzeichnis

- ABUDELGAWAD, G., VIANI, B.E. & DIXON, J.B. (1985) Palygorskit separation from dodecylammonium-treated clays. *Clays Clay Min.* **33**, 438-442.
- BENEKE, K. & LAGALY, G. (1982) The brittle mica-like  $\text{KNiAsO}_4$  and its organic derivatives. *Clay Min.* **17**, 175-183.
- BRINDLEY, G.W. & THOMPSON, T.D. (1970) Methylene blue adsorption by montmorillonites, determination of surface area and exchange capacities with different initial cation saturations. *Israel J. Chem.* **8**, 409-415.
- CALVERT, C.S. (1984) Simplified, complete  $\text{CsCl}$ -hydrazine-dimethylsulfoxide intercalation of kaolinite. *Clays Clay Min.* **32**, 125-130.
- CHURCHMAN, G.J. (1990) Relevance of different intercalation tests for distinguishing halloysite from kaolinite in soils. *Clays Clay Min.* **38**, 591-599.
- De LUCA, St. & SLAUGHTER, M. (1985) Existence of multiple kaolinite phases and their relationship to disorder in kaolin minerals. *Am. Min.* **70**, 149-158.
- FAVRE, H. & LAGALY, G. (1991) Organobentonites with quaternary alkylammonium ions. *Clay Min.* **26**, 19-32.
- FERNANDEZ-GONZALES, M., WEISS, Armin & LAGALY, G. (1976) Über das Verhalten nordwestspanischer Kaoline bei der Bildung von Einlagerungsverbindungen. *Keram. Z.* **28**, 55-58.
- FREY, E. & LAGALY, G. (1979) Selective coagulation and mixed-layer formation from sodium smectite solutions. *Proc. Internat. Clay Conf. Oxford 1978*, Elsevier Sci. Publ. Comp., Amsterdam 1979, 131-140.
- GHABRU, S.K., MERMUT, A.R. & St. ARNAUD, R.I. (1989) Layer-charge and cation-exchange characteristics of vermiculite (weathered biotite) isolated from a Gray Luvisol in Northeastern Saskatchewan. *Clays Clay Min.* **37**, 164-172.
- GRAF VON REICHENBACH, H. & RICH, C.I. (1969) Potassium release from muscovite as influenced by particle size. *Clays Clay Min.* **17**, 23-29.
- HÄUSLER, W. & STANJEK, H. (1988) A refined procedure for the determination of the layer charge with alkylammonium ions. *Clay Min.* **23**, 333-337.
- HENDRICKS, S.B. (1942) Lattice structure of clay minerals and some properties of clays. *J. Geol.* **50**, 276-290.
- JACKSON, M.L. & ABDEL-KADER, F.H. (1978) Kaolinite intercalation procedure for all sizes and types with X-ray diffraction spacing distinctive from other phyllosilicates. *Clays Clay Min.* **26**, 81-87.
- KELLER, W.D. & HAENNI, R.P. (1978) Effects of micro-sized mixtures of kaolin minerals on properties of kaolinites. *Clays Clay Min.* **26**, 384-396.
- LAGALY, G. & WEISS, Armin (1970) Anordnung und Orientierung kationischer Tenside auf Silicatoberflächen. Teil II: Paraffinähnliche Strukturen bei den n-Alkylammonium-Schichtsilicaten mit hoher Schichtladung (Glimmer). *Kolloid Z.Z. Polymere* **237**, 364-368.
- LAGALY, G. & WEISS, Armin (1971a) Anordnung und Orientierung kationischer Tenside auf Silicatoberflächen. Teil IV: Anordnung von n-Alkylammoniumionen bei niedrig geladenen Schichtsilicaten. *Kolloid Z.Z. Polymere* **243**, 48-55.
- LAGALY, G., WEISS, Armin & BENEKE, K. (1971b) Steigerung der Nachweismempfindlichkeit von quellungsfähigen Dreischichttonmineralen in Gemengen. *Z. Pflanz. Bodenk.* **129**, 193-202.
- LAGALY, G. & WEISS, Armin (1971c) Neue Methoden zur Charakterisierung und Identifizierung quellungsfähiger Dreischichttonminerale. *Z. Pflanz. Bodenk.* **130**, 9-24.
- LAGALY, G., FERNANDEZ GONZALES, M. & WEISS, Armin (1976) Problems in layer charge determination of montmorillonites. *Clay Min.* **11**, 173-187.
- LAGALY, G., MÜLLER-VONMOOS, M. & KAHR, G. (1977) Layer charge and cation exchange capacity of smectites. *Proc. 3rd. Europ. Clay Conf. 1977*, 97-99.
- LAGALY, G. (1979) The "layer charge" of regular interstratified 2/1-clay minerals. *Clays Clay Min.* **27**, 1-10.
- LAGALY, G. (1981) Characterization of clays by organic compounds. *Clay Min.* **16**, 1-21.
- LAGALY, G., MÜLLER-VONMOOS, M., KAHR, G. & FAHN, R. (1981) Vorgänge bei der Sodaaktivierung von Bentoniten am Beispiel eines Bentonits von Neuseeland. *Keram. Z.* **33**, 278-283.
- LAGALY, G. (1982) Determination of layer charge heterogeneity in vermiculites. *Clays Clay Min.* **30**, 215-222.

- LAGALY, G. & FAHN, R. (1983) Ton- und Tonminerale. In: Ullmann's Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 23, 311-326.
- LAGALY, G., TRIBUTH, H., SANDER, H. & CRACIUN, C. (1985) Die Korngrößenverteilung von Bentoniten und ihr Einfluß auf röntgenographische und rheologische Eigenschaften. *Keram. Z.* 37, 75-79.
- LAGALY, G. (1986) Smectitic clays as ionic macromolecules. In: Developments in ionic polymers. vol. 2, (A.D. Wilson and H.J. Prosser, editors). Elsevier Appl. Sci. Publ. Ltd., London, 77-140.
- LAIRD, D.A., SCOTT, A.D. & FENTON, T.E. (1989) Evaluation of the alkylammonium method of determining layer charge. *Clays Clay Min.* 37, 41-46.
- LOMBARDI, G., RUSSELL, J.D. & KELLER, W.D. (1987) Compositional and structural variations in the size fraction of a sedimentary and a hydrothermal kaolin. *Clays Clay Min.* 35, 321-335.
- MADSEN, F.T. (1977) Surface area measurements of clay minerals by glycerol sorption on a thermobalance. *Thermochimica Acta* 21, 89-93.
- MALBERG, R., DEKANY, I. & LAGALY, G. (1989) Short chain alkylammonium montmorillonites and alcohols: Gas adsorption and immersional wetting. *Clay Min.* 24, 631-647.
- MALLA, P.B. & DOUGLAS, L.A. (1987) Identification of expanding layer silicates: Layer charge vs. expansion properties. *Proc. Internat. Clay Conf.*, Denver 1985, (L.G. Schultz, H. van Olphen & F.A. Mumpton, editors) The Clay Mineral Society, Bloomington, Indiana, 277-283.
- MAMY, J. & GAULTIER, J.P. (1976) Etude de l'évolution de l'ordre cristalline dans la montmorillonite en relation avec la diminution d'échangeabilité du potassium. *Proc. Internat. Clay Conf.* 1975, (S.W. Bailey, editor), Appl. Publ. Ltd. Wilmette, Illinois, 149-155.
- NADEAU, P.H., FARMER, V.C., McHARDY, W.J. & BAIN, D.C. (1985) Compositional variations of the Unterrupsthal beidellite. *Am. Min.* 70, 1004-1010.
- OLIS, A.C., MALLA, P.B. & DOUGLAS, L.A. (1990) The rapid estimation of the layer charges of 2:1 expanding clays from a single alkylammonium ion expansion. *Clay Min.* 25, 39-50.
- PEREZ-RODRIGUEZ, J.L., WEISS, Armin & LAGALY, G. (1977) A natural clay organic complex from Andalusian Black Earth. *Clays and Clay Min.* 25, 243-251.

- PLANCON, A., GIESE, R.F. & SNYDER, R. (1988) The Hinckley index for kaolinites. *Clay Min.* 23, 249-260.
- RANGE K.-J., RANGE A. & WEISS Armin (1968) Zur Existenz von Kaolinit-Hydraten. *Z. Naturforsch.* 23b, 1144-1147.
- RENGASAMY, P., VON ASSCHE, J.B. & UYTTERHOEVEN, J.B. (1976) Particle size of Wyoming bentonite and its relation to the cation exchange capacity and the homogeneity of the charge density. *Farad. Trans. I*, 2, 376-381.
- RUEHLICKE, G. & KOHLER, E.E. (1981) A simplified procedure for determining layer charge by the n-alkylammonium method. *Clay Min.* 16, 305-307.
- RUEHLICKE, G. & NIEDERBUDDE, E.A. (1985) Determination of layer charge density of expandable 2:1 clay minerals in soils and loess sediments using the alkylammonium method. *Clay Min.* 20, 291-300.
- STANJEK, H. & FRIEDRICH, R. (1986) The determination of layer charge by curve-fitting of Lorentz- and polarization corrected X-ray diagrams. *Clay Min.* 21, 183-190.
- STUL, M.S. & MORTIER, W.J. (1974) The heterogeneity of the charge density in montmorillonites. *Clays Clay Min.* 22, 391-396.
- TRIBUTH, H. (1976) Die Umwandlung der glimmerartigen Schichtsilikate zu aufweitbaren Dreischicht-Tonmineralen. *Z. Pflanz. Bodenk.*, 7-25.
- VALI, H. & KÖSTER, H.M. (1986) Expanding behaviour, structural disorder, regular and random irregular interstratification of 2:1 layer silicates studied by high-resolution images of transmission electron microscopy. *Clay Min.* 21, 827-859.
- VOGT, K. & KÖSTER, H.M. (1978) Zur Mineralogie, Kristallchemie und Geochemie einiger Montmorillonite aus Bentoniten. *Clay Min.* 13, 25-43.
- WEISS, A., MEHLER, A. & HOFMANN, U. (1956) Kationenaustausch und innerkristallines Quellungsvermögen bei den Mineralen der Glimmergruppe. *Z. Naturforsch.* 11b, 435-438.
- WEISS, Armin (1963a) Mica-type layer silicates with alkylammonium ions. *Clays Clay Min.* X, 191-224.
- WEISS, Armin (1963b) Organische Derivate der glimmerartigen Schichtsilicate. *Ang. Chem.* 75, 113-122.

- WEISS, Armin, BECKER, H.O. & LAGALY, G. (1970) Determination of charge density sequence in regular interstratified mica-type layer silicates by means of their n-alkylammonium derivatives. I. Layer charge sequence in Allevardite from Hungary. Proc. Intern. Clay Conf., Tokyo 1969, Vol. II, Israel Univ. Press, Jerusalem 1970, 67-73.
- WEISS, Armin, LAGALY, G. & BENEKE, K. (1971) Steigerung der Nachweisempfindlichkeit von quellungsfähigen Dreischichttonmineralen in Gemengen. Z. Pflanz. Bodenk., 129, 193-202.
- WEISS, Armin (1988) Über die Abdichtung von Mülldeponien mit Tonen unter besonderer Berücksichtigung des Einflusses organischer Bestandteile im Sickerwasser. In: Tonmineralogie und Bodenmechanik (M. Müller-Vonmoos, Editor) 133. Mitteilung des Instituts für Grundbau und Bodenmechanik, Zürich 1988, 77-90.
- WESTFEHLING, R. (1987) Über den Ladungsnullpunkt von Tonmineralen. Dissertation, Universität Kiel.

## BESTIMMUNG DER ZWISCHENSCHICHTLADUNG VON SMECTIT-ILLIT-WECHSELLAGERUNGEN IN KALIUM-BENTONITEN

M. Müller-Vonmoos, G. Kahr und F.T. Madsen

*Tonmineralogisches Labor des Instituts für Grundbau und Bodenmechanik  
der ETH Zürich*

### Abstract

The smectite-illite-mixed-layers of K-bentonites from Kinnekulle (Sweden) and Montana (USA) were separated as a fraction  $< 0.2 \mu\text{m}$  after short boiling in soda and repeated ultrasonic treatments. The mean interlayer charge was calculated from the cation exchange capacity, the content of fixed potassium and the molecular mass of the mixed layers. Values from 0.38 to 0.47 charges/FU were calculated. From two samples the interlayer charge was determined using the alkylammonium method. Up to 41 % of the fixed potassium was exchanged by 40 treatments. The interlayer charge of one sample confirmed the calculated value. From the other sample the interlayer charge could not be determined. The interlayer charge of the mixed layers increased linearly with the content of fixed potassium although the same effects of temperature and pressure is assumed for all samples. Therefore, increasing amounts of potassium ions in the interlayer span may contribute to increasing interlayer charge densities.

### Zusammenfassung

Zur Berechnung der Zwischenschichtladung von Smectit-Illit-Wechselagerungsminerale in Kalium-Bentoniten von Kinnekulle (Schweden) und Montana (USA) wurden die Wechsellagerungen nach Aufkochen in Sodalösung und wiederholter Beschallung als Fraktion  $< 0,2 \mu\text{m}$  abgetrennt. Die Zwischenschichtladung wurde aus der Kationenaustauschkapazität, dem Gehalt an fixiertem Kalium und der Molmasse der Wechsellagerungen berechnet. Die Werte lagen zwischen 0,38 und 0,47 Ladungen/FE. Von zwei Proben wurde die Zwischenschichtladung auch nach der Alkylammonium-Methode bestimmt. Trotz 40maligem Austausch ließen sich nur bis 41 % des fixierten Kaliums austauschen. Die nach der Alkylammonium-Methode bestimmte Zwischenschichtladung einer der beiden Proben bestätigte den berechneten Wert. Bei der anderen Probe war die Zwischenschichtladung nicht zu bestimmen. Mit steigendem Gehalt an fixiertem Kalium nahm die Zwischenschichtladung der Wechsellagerungen linear zu, obwohl für alle Pro-