

Material und Methode

a) Präparation und Charakterisierung der Organo-Vermiculite

Für die Experimente wurde ein russischer Vermiculit (Fa. Thermax, A-3300 Greinsfurth) mit einer Kationenaustauschkapazität (KAK) von $1,62 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$ verwendet.

Nach Dispergierung von 20 g Ton in 1 l destilliertem Wasser wurden die Chloride der quartären Alkylammoniumionen Hexadecyltrimethylammonium (HDTMA⁺), Hexadecylpyridinium (HDPY⁺), Benzethonium (BE⁺), Trimethylphenylammonium (TMPA⁺) und Tetramethylammonium (TMA⁺) jeweils in den der KAK entsprechenden Mengen zugegeben. In einer weiteren Versuchsreihe wurde HDPY⁺ in Konzentrationen von 10, 15, 20, 30 und 50 % der KAK eingesetzt. Nach ca. 18 h Reaktionszeit wurden die Suspensionen filtriert, mehrmals mit Ethanol/Wasser (60:40) gewaschen, so daß überschüssige Salze entfernt werden konnten. Der organische C-Gehalt wurde mit Hilfe der Dichromat-Oxidation bzw. mit dem automatischen C-Analysator (LECO) ermittelt. Die Charakterisierung der Quellungszustände der Organo-Tonkomplexe erfolgte in Bragg-Brentano Geometrie mit Hilfe von $\text{CoK}\alpha$ Strahlung im Bereich von $0,5^\circ$ bis zu 10° 2θ . Die Organo-Tone wurden dazu in Ethanol/Wasser (60:40) dispergiert und auf Glasobjektträger sedimentiert. Sie wurden im Exsikkator unter Vakuum über P_2O_5 getrocknet.

b) Sorptions- und Desorptionsmessungen

Jeweils 1 g Organo-Ton wurde in 10 ml bidestilliertem Wasser oder in synthetischem Grundwasser (SGW) (Zusammensetzung in BORS et al., 1991) dispergiert und mit KI in den Konzentrationen von 10^{-8} bis $1 \text{ mmol}\cdot\text{ml}^{-1}$ und mit $37 \text{ kBq } ^{125}\text{I}^-$ ($5 \cdot 10^{-13} \text{ mmol}\cdot\text{ml}^{-1}$) für 3 Tage im Schüttelapparat bei 22°C inkubiert. Zur Charakterisierung der Desorption wurden die aktiven Mineralproben nach Zentrifugation und Dekantierung wieder in 10 ml H_2O oder SGW ohne $^{125}\text{I}^-$ Zugabe dispergiert und geschüttelt. Aus der Aktivität der Lösung vor und nach der Gleichgewichtseinstellung wurden die Verteilungskoeffizienten (K_d -Werte) berechnet. K_d ist dabei definiert als das Verhältnis der Konzentrationen in der festen und in der flüssigen Phase. Sorptions- und Desorptionsisothermen wurden mit Hilfe der folgenden Beziehungen berechnet:

$$[I^-]_1 = [I^-]_0 \cdot A_1/A_0 \quad (1)$$

$$[I^-]_s = [I^-]_1 \cdot K_d \quad (2)$$

- $[I^-]_1$ = Gleichgewichtskonzentration der jeweiligen Schüttellösungen in $\text{mmol}\cdot\text{ml}^{-1}$
 $[I^-]_0$ = Anfangskonzentration von Träger-Iodid in $\text{mmol}\cdot\text{ml}^{-1}$
 A_1 = $^{125}\text{I}^-$ -Aktivität der Gleichgewichtslösungen in $\text{Ipm}\cdot\text{ml}^{-1}$
 A_0 = $^{125}\text{I}^-$ -Aktivität am Anfang der Sorptionsexperimente in $\text{Ipm}\cdot\text{ml}^{-1}$
 $[I^-]_s$ = Menge des sorbierten Iodids in $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$

Ergebnisse und Diskussion

In Tabelle 1 sind die unterschiedlichen Alkylammoniumgehalte der Vermiculite ihren Schichtabständen und den Verteilungskoeffizienten (K_d) gegenübergestellt.

Tab. 1: Organischer C-Gehalt, Alkylammonium-Aufnahmerate, Schichtabstände und K_d -Werte für Iodidionen in Alkylammonium-Vermiculit.

Vermiculit Behandlung	C_{org} [%]	Alkylammonium Aufnahme* [$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$] % der KAK	Basis abstand [Å]	K_d [$\text{ml}\cdot\text{g}^{-1}$]	
HDTMA ⁺	9.9	125	27	34.0	260
HDPY ⁺	18.0	216	44	53.0	6200
BE ⁺	9.7	159	24	34.0	900
TMPA ⁺	0.5	6	3	14.5	1
TMA ⁺	0.0	---	---	14.5	2
unbehandelt	0.0	---	---	14.5	3

*berechnet nach dem organischen C-Gehalt

Die Ergebnisse weisen auf einen Zusammenhang zwischen der Art der organischen Kationen, dem Aufweitungszustand und der Iodidsorption hin. Langkettige und verzweigte organische Kationen (HDTMA⁺, HDPY⁺ und BE⁺) werden danach deutlich besser von den Vermiculiten aufgenommen als die wesentlich kürzeren nicht verzweigten (TMPA⁺, TMA⁺). Eine vollständige Belegung der Vermiculite mit Alkylammoniumionen konnte aber in keinem Fall erreicht werden. Die Belegung des Vermiculits mit HDPY⁺ führt, im Vergleich zu den anderen hier verwendeten Alkylammoniumionen, zu besonders hohen K_d -Werten.

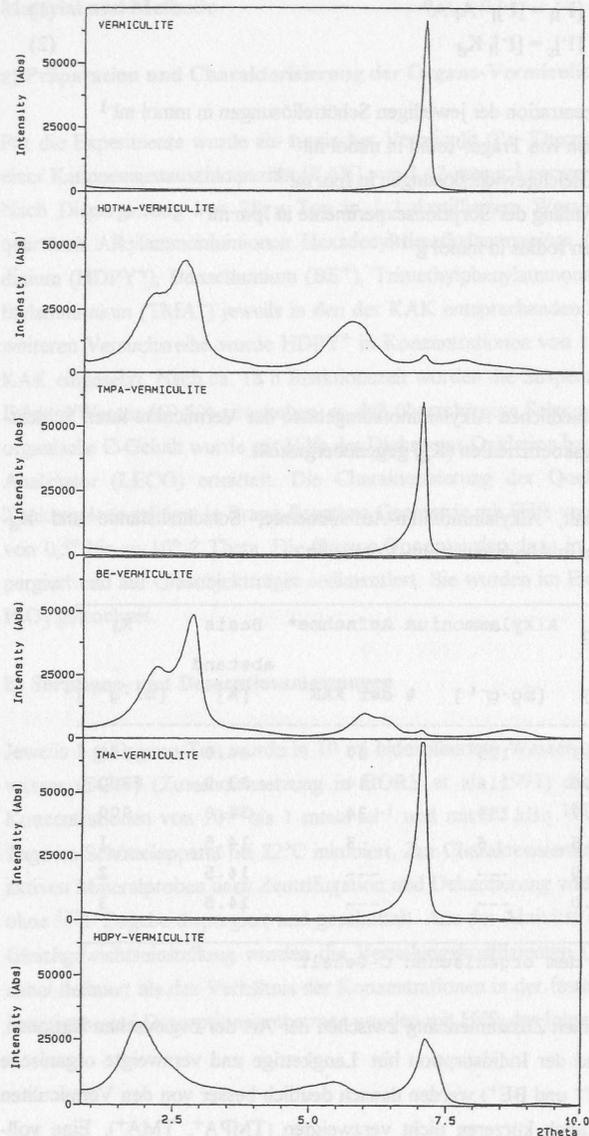


Abb. 1: Röntgendiagramme des unbehandelten und des mit unterschiedlichen Alkylammoniumionen behandelten Vermiculits (CoK α -Strahlung).

Abbildung 1 zeigt die Röntgendiffraktogramme des unbehandelten und des mit unterschiedlichen Alkylammoniumionen belegten Vermiculits. Die Röntgeninterferenzen ergeben sich aus

wechselnden Abfolgen expandierter und unveränderter Silicatschichten. Gleichzeitig auftretende Überstrukturreflexe deuten auf die Bildung von Wechsellagerungsstrukturen.

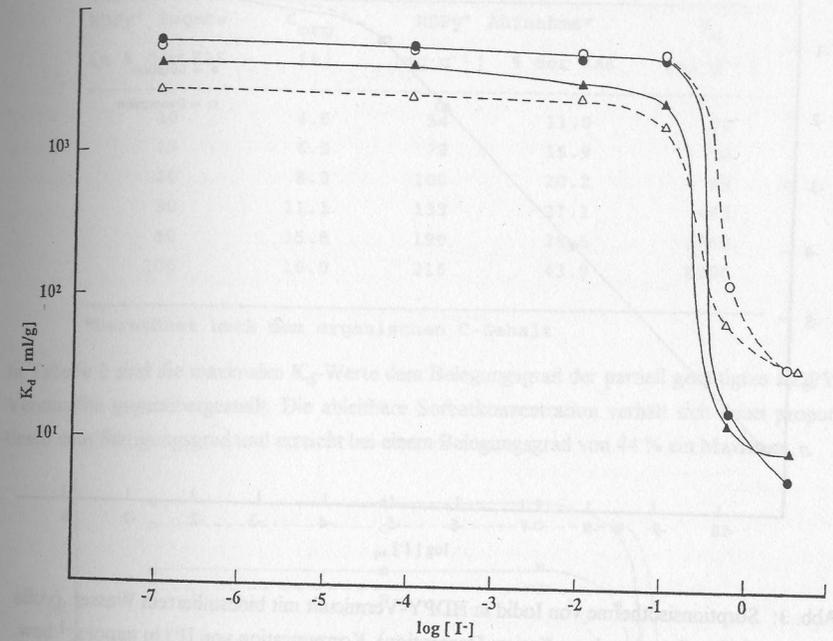


Abb. 2: Sorption und Desorption von Iodidionen in HDPY-Vermiculit mit bidestilliertem Wasser und SGW als Gleichgewichtslösung (volle Zeichen: Sorption, leere Zeichen: Desorption, Kreise: bidestilliertes Wasser, Dreiecke: SGW). Konzentration von $[I^-]$ in $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$.

Die Abhängigkeit der K_d -Werte für Sorption und Desorption als Funktion der Sorbatkonzentration ($\text{mmol Iodid}\cdot\text{g}^{-1}$ HDPY-Vermiculit) ist in Abbildung 2 dargestellt. Aus dem Kurvenverlauf wird ersichtlich, daß bei Sorbatkonzentrationen von 10^{-7} bis 10^{-1} $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ und der Verwendung von bidestilliertem Wasser als Lösungsmittel gleichbleibend hohe K_d -Werte erhalten werden. Höhere Iodidkonzentrationen am Austauscher haben ein extremes Absinken der Sorption zur Folge. Bei der Verwendung des SGW als Elektrolyt ergeben sich insgesamt niedrigere K_d -Werte. Dies deutet auf eine mögliche Konkurrenzreaktion mit den im SGW gelösten Ionen hin. Die Übereinstimmung der K_d -Werte für die Sorption und Desorption zeigt die Reversibilität der Reaktion (KIM & LANG, 1982).

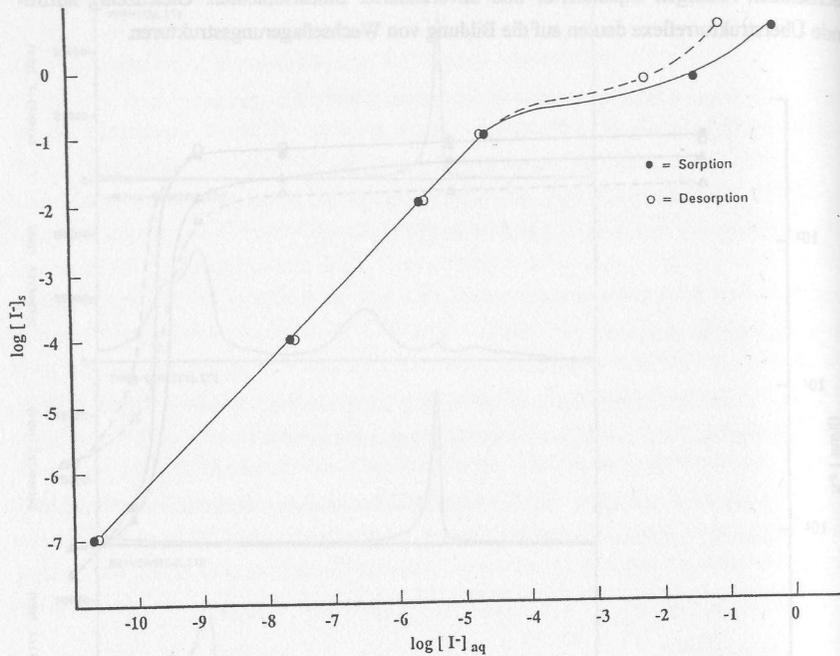


Abb. 3: Sorptionsisotherme von Iodid in HDPY-Vermiculit mit bidestilliertem Wasser. (volle Kreise: Sorption, leere Kreise: Desorption). Konzentration von [I⁻] in mmol·g⁻¹ bzw. mmol·ml⁻¹.

Aus der Sorbatkonzentration und den Verteilungskoeffizienten wurden Sorptions- und Desorptionsisothermen des HDPY-Vermiculits berechnet (Abb. 3). Für die Beschreibung der Beziehung zwischen Iodidkonzentration in der Gleichgewichtslösung und in der festen Phase kann in beiden Fällen die linearisierte Freundlichisotherme herangezogen werden.

An Hand des Isothermenverlaufs lassen sich dabei drei, durch verschiedene Steigungen gekennzeichnete Bereiche unterscheiden. Bis zu einer Sorbatkonzentration von ca. $5 \cdot 10^{-1}$ mmol·g⁻¹ verläuft die Isotherme linear und besitzt eine Steigung von 1. Für mittlere und hohe Sorbatkonzentrationen wird dagegen keine Linearität festgestellt. Der Gesamtverlauf der Isotherme deutet auf mindestens zwei unterschiedliche Sorptionsmechanismen hin.

Tab. 2: Organischer C-Gehalt, HDPY⁺-Aufnahme und Gleichgewichts-K_d-Werte für Iodidionen in Vermiculit nach Behandlung mit HDPY⁺ in unterschiedlichen Konzentrationen.

HDPY⁺ Zugabe in % der KAK	C _{org} [%]	HDPY⁺ Aufnahme* [mg·g⁻¹]	% der KAK	K _d [ml·g⁻¹]
10	4.5	54	11.0	27
15	6.5	78	15.9	52
20	8.3	100	20.2	89
30	11.1	133	27.1	463
50	15.8	190	38.5	5765
100	18.0	216	43.9	6200

*berechnet nach dem organischen C-Gehalt

In Tabelle 2 sind die maximalen K_d-Werte dem Belegungsgrad der partiell gesättigten HDPY-Vermiculite gegenübergestellt. Die ableitbare Sorbatkonzentration verhält sich dabei proportional zum Sättigungsgrad und erreicht bei einem Belegungsgrad von 44 % ein Maximum.

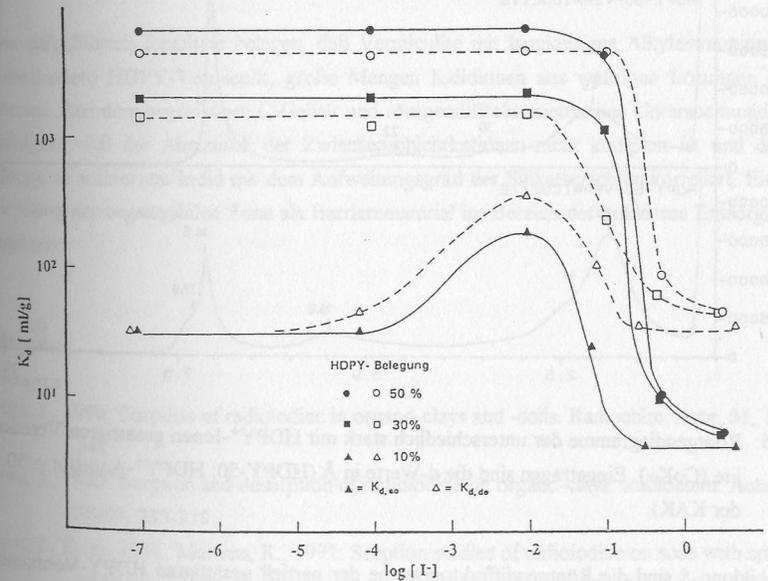


Abb. 4: Sorption und Desorption des Iodids bei unterschiedlichem Sättigungsgrad des HDPY-Vermiculits. Konzentration von [I⁻] in mmol·g⁻¹.

Die Abhängigkeit der Iodid-Sorption und -Desorption vom Sättigungsgrad partiell belegter HDPY-Vermiculite ist in Abbildung 4 dargestellt. Danach ist der Sorptionsverlauf bei mittleren und hohen HDPY-Belegungen der Vermiculite prinzipiell vergleichbar. Das Sorptionsverhalten ändert sich dagegen bei einem geringeren Sättigungsgrad.

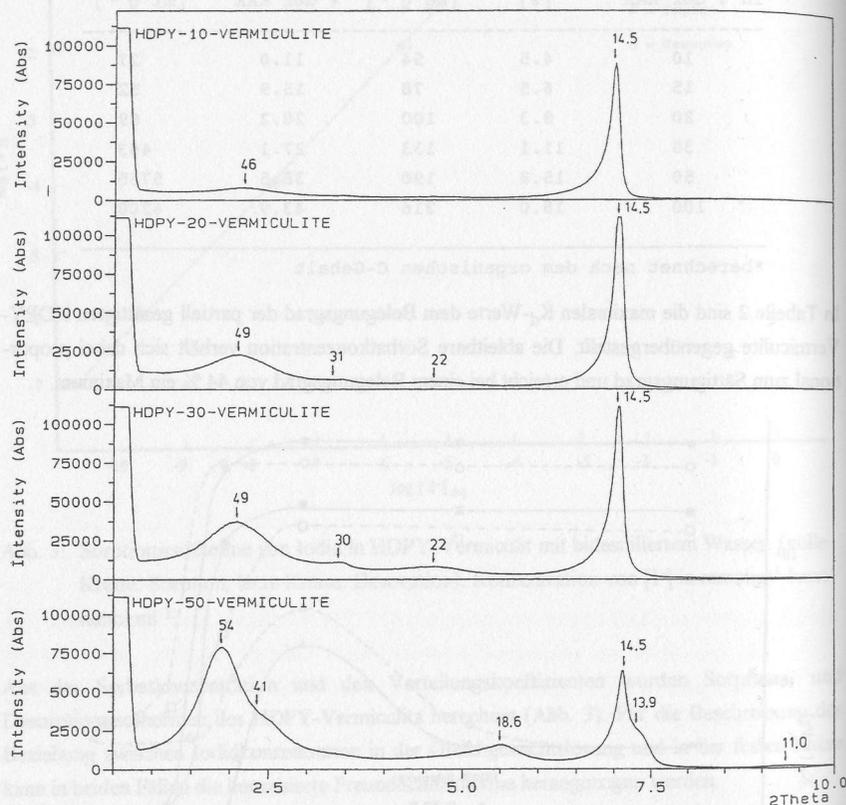


Abb. 5: Röntgendiagramme der unterschiedlich stark mit HDPY⁺-Ionen gesättigten Vermiculite (CoK α). Eingezeichnet sind die d-Werte in Å (HDPY-50: HDPY⁺-Angebot = 50 % der KAK).

In Abbildung 5 sind die Röntgendiffraktogramme der partiell gesättigten HDPY-Vermiculite zusammengefasst. Alle in dieser Abbildung dargestellten Röntgendiffraktogramme werden durch aufgeweitete und unveränderte Vermiculitphasen bestimmt. Die zusätzlich auftretenden Röntgeninterferenzen verschieben sich mit steigendem HDPY-Gehalt der Vermiculite zu

kleineren Winkeln. Daraus resultiert ein Ansteigen der entsprechenden d-Werte von 46,2 auf 54 Å. Gleichzeitig wird eine Zunahme der Intensität dieser Reflexe mit steigendem Belegungsgrad beobachtet. Das Auftreten von Überstrukturreflexen und die gleichzeitige Zunahme ihrer Intensitäten geben einen Hinweis auf die Ausbildung von Wechsellagerungsstrukturen. Ein Ansteigen der d-Werte mit steigendem Sättigungsgrad könnte als Ordnungszunahme der Wechsellagerungsstruktur interpretiert werden.

Im Falle einer 1:1 Wechsellagerung, bestehend aus Mg²⁺ gesättigten und HDPY⁺ gesättigten Vermiculitschichten, sollte sich ein d-Wert von 56 Å einstellen. Die aufgeweitete Phase würde in diesem Fall durch nahezu senkrecht zur Basisebene orientierte Alkylammoniumketten gebildet.

Die Annahme, daß als Folge des Eintausches von HDPY⁺ in Vermiculit 1:1 Wechsellagerungsphasen (HDPY-50-Vermiculit) gebildet werden, wird durch das Vorhandensein von Überstrukturreflexen und dazugehöriger höherer Ordnungsreflexe (18,6 Å/003; 13,9 Å/004; 11,0 Å/005) bestätigt.

Zusammenfassung und Ausblick

Die aufgeführten Resultate belegen, daß Vermiculite mit langkettigen Alkylammoniumionen, insbesondere HDPY-Vermiculit, große Mengen Iodidionen aus wäßrigen Lösungen binden können. Aus dem organischen C-Gehalt und röntgendiffraktometrischen Untersuchungen wird gefolgert, daß der Austausch der Zwischenschichtkationen nicht komplett ist und daß die Menge an sorbiertem Iodid mit dem Aufweitungsgrad der Silikatschichten korreliert. Eine Anwendung der organophilen Tone als Barrierematerial im Bereich der nuklearen Entsorgung ist angezeigt.

Literatur

- Bors, J., 1990: Sorption of radioiodine in organo-clays and -soils. *Radiochim. Acta*, **51**, 139-143.
- Bors, J., 1992: Sorption and desorption of radioiodine on organo-clays. *Radiochim. Acta*, **58/59**, 235-238.
- Bors, J., Erten, H.N., Martens, R., 1991: Sorption studies of radioiodine on soils with special references to soil microbial biomass. *Radiochim. Acta*, **52/53**, 317-325.
- Bors, J., Gorny, A., 1992: Studies on the interactions of HDPY-vermiculite with radioiodine. *Applied Clay Sci.*, **7**, 245-250.

- Boyd, A., Lee, J., Mortland, M.M., 1988: Attenuating organic contaminant mobility by soil modification. *Nature*, **333**, 345-347.
- Boyd, A., Shaobai, S., Lee, J., Mortland, M.M., 1988: Pentachlorophenol sorption by organo-clays. *Clays Clay Miner.*, **36**, 125-130.
- Favre, H., Lagaly, G., 1991: Organo-bentonites with quaternary alkylammonium ions. *Clay Miner.*, **26**, 19-32.
- Jones, T.R., 1983: The properties and uses of clays which swell in organic solvents. *Clay Miner.*, **18**, 399-410.
- Karlsson, F., 1990: Utilization of certain chemical and physical properties of smectite for isolation of radioactive waste in Sweden. *Sci. Geol., Mem.*, **87**, 65-73.
- Kim, J.I., Lang, H., 1982: Standardization of the batch experiment for the migration study of radionuclides in the geologic media. In: K.E. Maas and A. Huf (Eds.), *Proc. of the U.S./FRG Bilateral Workshop Berlin, Munich, Oct. 25-29. 1982*, 32-36.
- Lagaly, G., 1982: Layer charge heterogeneity in vermiculites. *Clays Clay Miner.*, **30**, 215-222.
- Lagaly, G., Weiss, A., 1969: Determination of the layer charge in mica-type layer silicates. In: L. Heller (Ed.), *Proc. Int. Clay Conf.*, **1**, Tokyo 1969, 61-89.
- Lieser, K.H., Steinkopff, T.H., 1989: Chemistry of radioactive iodine in the hydrosphere and in the geosphere. *Radiochim. Acta*, **46**, 49-55.
- Mortland, M.M., 1970: Clay-organic complexes and interactions. *Adv. Agron.*, **22**, 75-117.
- Stockmeyer, M.R., 1991: Adsorption of organic compounds on organophilic bentonites. *Appl. Clay Sci.*, **6**, 39-57.
- Weiss, A., 1963: Mica-type layer silicates with alkylammonium ions. *Clays Clay Miner.*, **10**, 191-223.

Umsetzung von aktivierten Schichtsilicaten mit ausgewählten Tensiden und Farbstoffen

H. Hohmuth und H. Hofmann

Institut für Technische Chemie der TU Bergakademie Freiberg,
Leipziger Str. 23, D-09599 Freiberg

1. Einführung und theoretische Betrachtungen

Seit längerer Zeit werden tonmineralhaltige Produkte bei der Wasserreinigung eingesetzt. Tone und Bentonite werden hauptsächlich als Flockungsmittel -auch gemeinsam mit konventionellen Flockungsmitteln, wie Aluminium- und Eisensalzen- sowie organischen Flockulanzien verwendet. Umfangreiche Literaturübersichten finden sich bei WALTHER & WINKLER (1981) und LEE (1990).

Gegenüber Metallsalzen bringt der Einsatz von Tonmineralen folgende wesentliche Vorteile:

- die gebildeten Feststoffe sind gegenüber den gelartigen Metalloxidhydraten weniger voluminös und enthalten weniger Wasser, so daß ihre Weiterverarbeitung weniger problematisch ist,
- das behandelte Wasser kann nicht durch das Flockungsmittel verunreinigt werden.

Von besonderer Bedeutung für die Wasserreinigung sind Bentonite. Abbauwürdige Bentonitvorkommen mit hohen Montmorillonitgehalten sind relativ selten. Verbreiteter sind Tone mit montmorillonithaltigen Mixed-Layer-Mineralen. Von diesen wurde als Flockungsmittel besonders der Friedländer Ton untersucht, der 38-53 % eines unregelmäßigen Muscovit-Montmorillonit-Mixed-Layer-Mineral enthält (LEE, 1990; FICHTNER, 1973).

Die Wechselwirkung der Tonminerale mit den im Wasser molekular oder kolloidal gelösten Stoffen stellt einen komplexen Prozeß dar. Er beinhaltet u. a.:

- Sorptionsprozesse an den inneren und äußeren Oberflächen der Tonmineralpartikel,
- Bildung von Flocken aus - teilweise kolloidalen - Teilchen.

Werden Tone gemeinsam mit Metallsalzen verwendet, spielt auch die Wechselwirkung mit den Metallionen sowie deren Hydrolyseprodukten eine Rolle.

Bekanntlich sind Montmorillonitpartikel aus negativ geladenen Schichtsilicaten aufgebaut. Ihre hauptsächlich an der inneren Oberfläche angeordneten negativen Überschlußladungen werden durch hydratisierte Zwischenschichtkationen neutralisiert. Sie enthalten jedoch an bestimmten Stellen der Oberfläche auch positiv geladene Bereiche, die mit anionischen Spezies wechselwirken können (HOFMANN, 1991).