

- Moore, D.M., Reynolds jr., R.C., 1989: X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. Oxford University Press, Oxford New York.
- Odén S., 1916: Über die Vorbehandlung der Bodenproben zur mechanischen Analyse. Bull. Geol. Inst. Univ. Upsala, **16**, 136-158.
- Roth C.B., Jackson, M.L., Syers, J.K., 1969: Deferration effect on structural ferrous-ferric iron ratio and cec of vermiculites and soils. Clays Clay Miner., **17**, 253-264.

## Wechselwirkung von Anilinderivaten mit homoionischen Montmorilloniten

H. Eigen\*) und M.J.Schwuger

Institut für Angewandte Physikalische Chemie,  
Forschungszentrum Jülich GmbH, Postfach 1913, D-52428 Jülich

\*) Diese Arbeit ist Teil der Dissertation von Helmut Eigen an der Universität Düsseldorf

### 1. Einleitung

In der Bundesrepublik Deutschland werden pro Jahr ca. 200000 t Anilinderivate produziert. Sie finden Anwendung bei der Herstellung von Farbstoffen, Pharmazeutika sowie Agrochemikalien. Durch kommunale und industrielle Abwässer (ROTH, 1988) sowie durch den Abbau von Pflanzenschutzmitteln (GORING & HAMACKER, 1972) gelangen diese Aniline in die Umwelt, wo sie aufgrund ihrer Toxizität und ihrer Kanzerogenität als Schadstoffe zu betrachten sind.

Als eine der wichtigsten anorganischen Komponenten von Böden und vielen Sedimenten gelten die Montmorillonite, deren Reaktivität stark von der Art des eingelagerten Zwischenschichtkations beeinflusst wird.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, den Einfluß des Zwischenschichtkations von Montmorilloniten auf die Wechselwirkung mit Anilinderivaten zu bestimmen.

### 2. Material und Methoden

Die verwendeten homoionischen Na-, Ca-, Fe<sup>III</sup>-, Ni<sup>II</sup>-, Cu<sup>II</sup>-Montmorillonite (Teilchengröße < 2µm) wurden aus Na-Bentonit (Wyoming) durch Sedimentation, dreimaligen Ioneneintausch mit dem jeweiligen Chlorid (1,5 x Schichtsilicats) und anschließender Dialyse hergestellt.

Die Adsorptive Anilin (p.a. Merck), 4-Toluidin (>99% Merck), 4-Chloranilin (>98% Merck), 4-Nitroanilin (>98% Fluka) wurden wie vom Hersteller erhalten verwendet.

Die Adsorptionsmessungen erfolgten mit Hilfe der Batch-Methode bei 25°C, pH 7 und 10 g/l Suspensionskonzentration. Die Schichtsilicate wurden durch 30-minütige Zentrifugation bei 50000 g (Centrifon T-324 Kontron) abgetrennt und die Anilinkonzentration im Überstand mittels UV/VIS - Derivativspektroskopie (UVIKON 860 Kontron) vermessen.

Der Schichtabstand der Montmorillonite wurde mit Hilfe eines Röntgenpulverdiffraktometers T-3000 der Firma Seiffert bestimmt.

Die Messungen der Adsorptionswärmen erfolgte isotherm in einem Tronac Batch-Kalorimeter.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1 Adsorption von Anilin an homoionischen Montmorilloniten

Abb. 1a zeigt die Adsorptionsisothermen für Anilin an verschiedenen homoionischen Montmorilloniten. Die untersuchten Montmorillonite besitzen eine unterschiedlich große Adsorptionskapazität für Anilin. Dabei hat das Zwischenschichtkation einen erheblichen Einfluß auf die Adsorption.

Die Übergangsmetall - Schichtsilicate  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$  - Montmorillonit (Anilin/Cu-Montm.  $n^{\sigma}_{\text{max}} = 1800 \mu\text{mol/g}$  entspr. 17 Massen % .) zeigen eine bis zu 8-fach höhere Adsorption von Anilin als die Hauptgruppenmetall (Na, Ca)-Montmorillonite (Anilin/Na-Montm.  $n^{\sigma}_{\text{max}} = 220 \mu\text{mol/g}$ ). Mit Ausnahme von Na-Montmorillonit zeigen alle Isothermen einen stufenförmigen Verlauf.

In Abbildung 1b sind die Isothermen bei niedrigen Gleichgewichtskonzentrationen dargestellt. Bei  $c < 1 \text{ mmol/l}$  adsorbieren Ca-,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -, und  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Montm. nur geringe Mengen Anilin ( $n^{\sigma} < 20 \mu\text{mol/g}$ ).

Erst bei höheren Gleichgewichtskonzentrationen ( $c > 1 \text{ mmol/l}$ ) steigen diese Isothermen steil an, wobei eine Schichtaufweitung der bei  $T = 25^{\circ}\text{C}$  vakuumgetrockneten Montmorillonite von  $12,5 \text{ \AA}$  auf  $15,1 \text{ \AA}$  gemessen wird. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten könnte die Inhibition der Adsorption in der Zwischenschicht der Montmorillonite bei kleinen Lösungskonzentrationen sein. Erst ein genügend hohes chemisches Potential in der freien Lösung ermöglicht eine Einlagerung in die Zwischenschicht des Montmorillonits, was mit einer Schichtaufweitung verbunden ist.

Da Na-Montmorillonit in wässriger Suspension voll peptisiert vorliegt, ist dessen gesamte Oberfläche sofort zugänglich, so daß diese Isotherme keine Stufen besitzt und die Form einer L2-Typ Isotherme (GILES et al., 1960) aufweist.

Eine Ausnahme bildet der  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Montmorillonit, dessen Adsorptionsisotherme, aufgrund seiner hohen Affinität zum Anilin, dem  $\text{H}_2$ -Typ (GILES et al., 1960) entspricht.

Der Grund für die weitaus höheren Adsorptionskapazitäten  $n^{\sigma}_{\text{max}}$  der Übergangsmetall-Montmorillonite soll für den Fall der Wechselwirkung von Anilin mit  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Montmorillonit näher diskutiert werden.

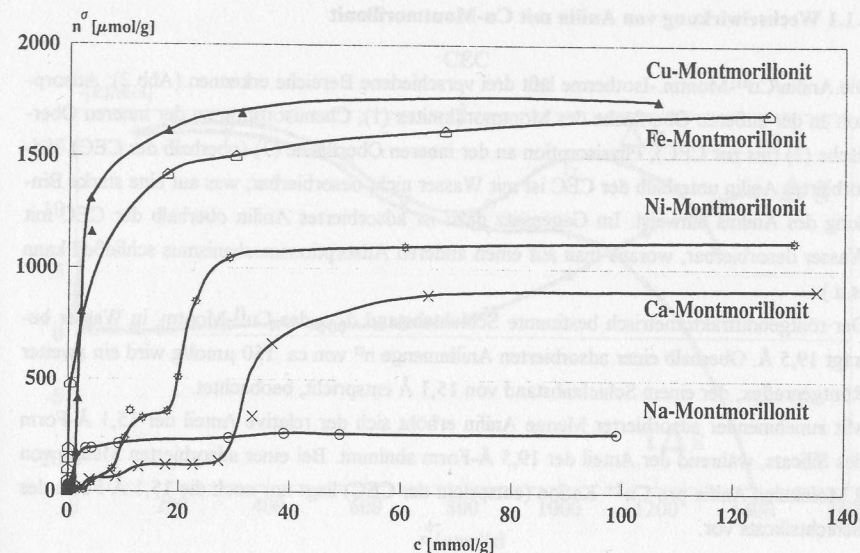


Abb. 1a: Adsorptionsisothermen von Anilin an homoionischen Montmorilloniten.

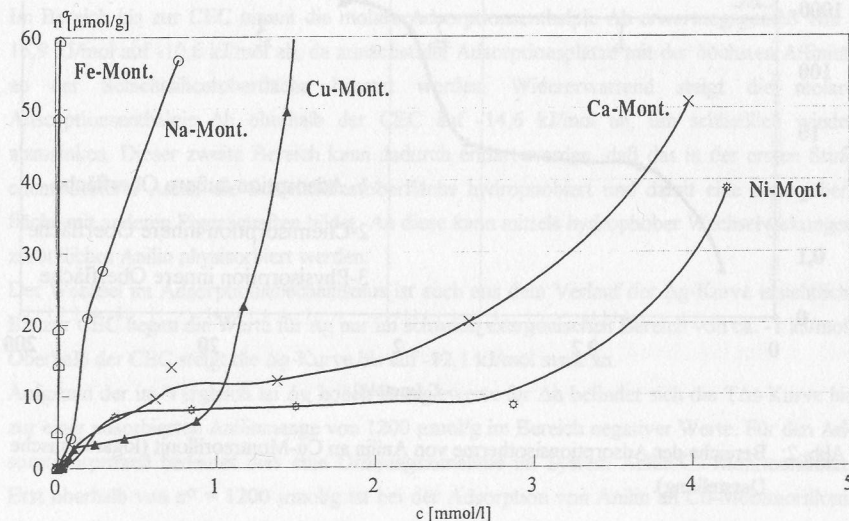


Abb. 1b: Ausschnittsvergrößerung des Anfangsbereiches der Adsorptionsisothermen in Abb. 1a.



### 3.1.1 Wechselwirkung von Anilin mit Cu-Montmorillonit

Die Anilin/Cu<sup>II</sup>-Montm.-Isotherme läßt drei verschiedene Bereiche erkennen (Abb.2): Adsorption an der äußeren Oberfläche des Montmorillonites (1), Chemisorption an der inneren Oberfläche (2) (bis zur CEC), Physisorption an der inneren Oberfläche (3) (oberhalb der CEC). Adsorbiertes Anilin unterhalb der CEC ist mit Wasser nicht desorbierbar, was auf eine starke Bindung des Anilins hinweist. Im Gegensatz dazu ist adsorbiertes Anilin oberhalb der CEC mit Wasser desorbierbar, woraus man auf einen anderen Adsorptionsmechanismus schließen kann (s.u.).

Der röntgendiffraktometrisch bestimmte Schichtabstand  $d_{001}$  des Cu<sup>II</sup>-Montm. in Wasser beträgt 19,5 Å. Oberhalb einer adsorbierten Anilinemenge  $n^\sigma$  von ca. 150  $\mu\text{mol/g}$  wird ein zweiter Röntgenreflex, der einem Schichtabstand von 15,1 Å entspricht, beobachtet.

Mit zunehmender adsorbierter Menge Anilin erhöht sich der relative Anteil der 15,1 Å-Form des Silicats, während der Anteil der 19,5 Å-Form abnimmt. Bei einer adsorbierten Menge von 2 Molekülen Anilin pro Cu<sup>2+</sup>-Kation (entspricht der CEC) liegt nur noch die 15,1 Å-Form des Schichtsilicats vor.

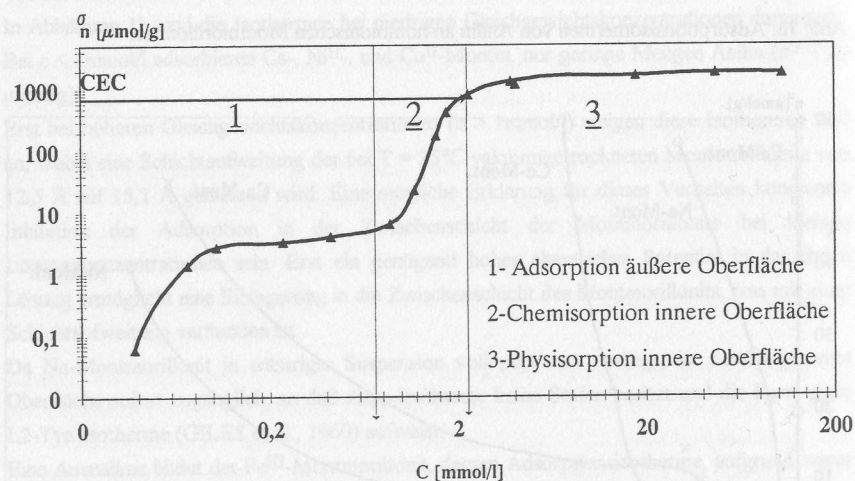


Abb. 2: Bereiche der Adsorptionsisotherme von Anilin an Cu-Montmorillonit (logarithmische Darstellung).

Näheren Aufschluß über den Adsorptionsprozeß ergeben mikrokalorimetrische Untersuchungen (Abb.3).

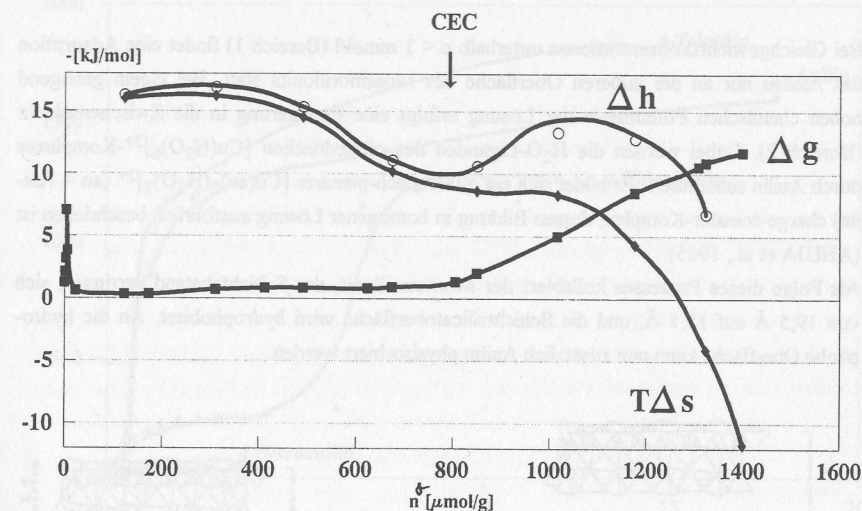


Abb. 3: Molare Adsorptionsenergien der Adsorption von Anilin an Cu-Montmorillonit.

Im Bereich bis zur CEC nimmt die molare Adsorptionseenthalpie  $\Delta h$  erwartungsgemäß von -16,9 kJ/mol auf -10,6 kJ/mol ab, da zunächst die Adsorptionsplätze mit der höchsten Affinität an der Schichtsilicatoberfläche besetzt werden. Widererwartend steigt die molare Adsorptionseenthalpie  $\Delta h$  oberhalb der CEC auf -14,6 kJ/mol an, um schließlich wieder abzusinken. Dieser zweite Bereich kann dadurch erklärt werden, daß das in der ersten Stufe chemisorbierte Anilin die Schichtsilicatoberfläche hydrophobiert und damit eine neue Oberfläche mit anderen Eigenschaften bildet. An diese kann mittels hydrophober Wechselwirkungen zusätzliches Anilin physisorbiert werden.

Der Wechsel im Adsorptionsmechanismus ist auch aus dem Verlauf der  $\Delta g$ -Kurve ersichtlich. Bis zur CEC liegen die Werte für  $\Delta g$  nur im schwach exergonischen Bereich von ca. -1 kJ/mol. Oberhalb der CEC steigt die  $\Delta g$ -Kurve bis auf -12,1 kJ/mol stark an.

Aufgrund der im Vergleich zu  $\Delta g$  hohen Energiewerte für  $\Delta h$  befindet sich die  $T\Delta s$ -Kurve bis zur einer adsorbierten Anilinemenge von 1200  $\mu\text{mol/g}$  im Bereich negativer Werte. Für den Adsorptionsprozeß bedeutet dies eine Ordnungszunahme im System Anilin/Cu-Montmorillonit. Erst oberhalb von  $n^\sigma = 1200 \mu\text{mol/g}$  ist bei der Adsorption von Anilin an Cu-Montmorillonit eine Abnahme der Ordnung festzustellen.

Aufgrund dieser Untersuchungen läßt sich für die Adsorption von Anilin an Cu-Montmorillonit folgendes Modell aufstellen (Abb.4).

Bei Gleichgewichtskonzentrationen unterhalb  $c < 1$  mmol/l (Bereich 1) findet eine Adsorption des Anilins nur an der äußeren Oberfläche des Montmorillonits statt. Bei einem genügend hohen chemischen Potential in der Lösung erfolgt eine Einlagerung in die Zwischenschicht (Bereich 2). Dabei werden die  $H_2O$ -Liganden des oktaedrischen  $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ -Komplexes durch Anilin substituiert. Es bildet sich ein quadratisch-planarer  $[Cu(an)_2(H_2O)_2]^{2+}$  ( $an =$  Anilin) charge-transfer-Komplex, dessen Bildung in homogener Lösung ausführlich beschrieben ist (AHUJA et al., 1965).

Als Folge dieses Prozesses kollabiert der Montmorillonit, der Schichtabstand verringert sich von 19,5 Å auf 15,1 Å, und die Schichtsilicatoberfläche wird hydrophobiert. An die hydrophobe Oberfläche kann nun zusätzlich Anilin physisorbiert werden.

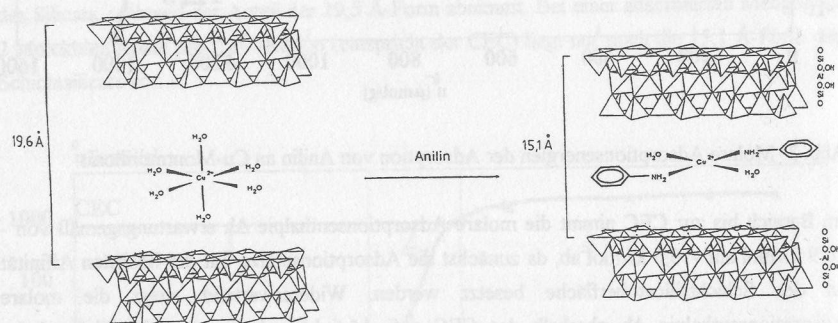


Abb. 4: Modell zur Adsorption von Anilin an Cu-Montmorillonit.

### 3.2 Wechselwirkung von Anilinderivaten mit Cu-Montmorillonit

Abb. 5 zeigt den Einfluß des Substituenten auf die Wechselwirkung von Anilinderivaten mit homoionischen Montmorilloniten am Beispiel der Adsorption p-substituierter Aniline an Cu-Montmorillonit.

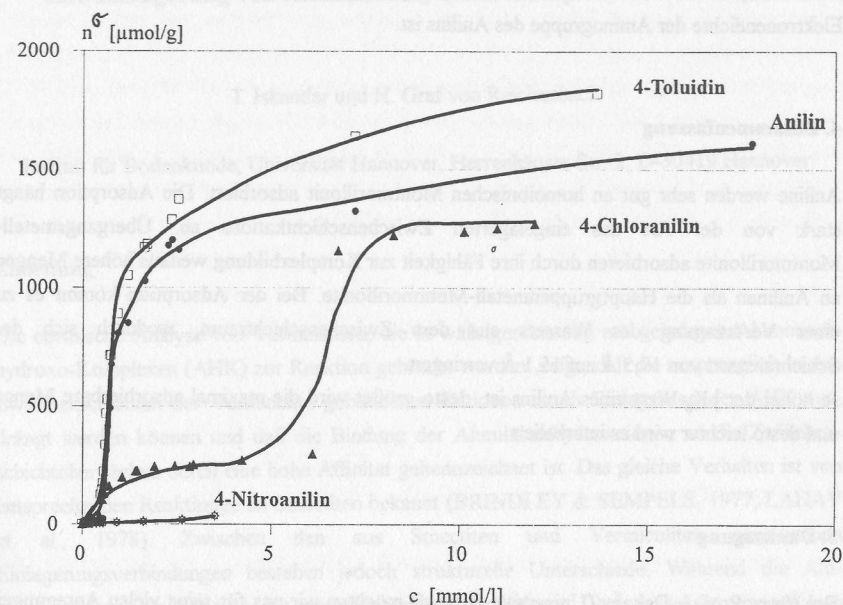


Abb. 5: Adsorptionsisothermen para - substituierter Anilinderivate an Cu-Montmorillonit.

Tab. 1: Einfluß des  $pK_s$ -Wertes auf die Gleichgewichtsparameter bei der Adsorption para-substituierter Anilinderivate an Cu-Montmorillonit.

	$pK_s$	$n_{\sigma_{max}}$ [ $\mu\text{mol/g}$ ]	$c_I$ [mmol/l]	$\Delta h_{max}$ [kJ/mol]
4-Toluidin	5,10	1817	0,38	-13,39
Anilin	4,58	1772	0,57	-11,53
4-Chloranilin	4,17	1234	6,17	-0,28
4-Nitroanilin	1,00	35	nicht bestimmbar.	nicht bestimmbar

$c_I$  = Gleichgewichtskonzentration bei der die Interkalation beginnt.

$\Delta h_{max}$  = AdsorptionSENTHALPIE bei maximaler Bedeckung  $n_{\sigma_{max}}$

Mit zunehmender Basizität (steigendem  $pK_s$ -Wert) steigen die maximal adsorbierbare Menge  $n_{\sigma_{max}}$  und die molare AdsorptionSENTHALPIE  $\Delta h$ . Die Gleichgewichtskonzentration  $c_I$ , bei der eine Interkalation in die Zwischenschicht beginnt, wird mit abnehmenden  $pK_s$ -Wert der Aniline größer. Diese Beobachtung unterstützt das oben vorgeschlagene Modell. Ein Anilino-



Metallkomplex wird an der Sorbenoberfläche gebildet, der umso stabiler ist, je größer die Elektronendichte der Aminogruppe des Anilins ist.

#### 4. Zusammenfassung

Aniline werden sehr gut an homoionischen Montmorillonit adsorbiert. Die Adsorption hängt stark von der Art des eingelagerten Zwischenschichtkations ab. Übergangsmetall-Montmorillonite adsorbieren durch ihre Fähigkeit zur Komplexbildung weitaus höhere Mengen an Anilinen als die Hauptgruppenmetall-Montmorillonite. Bei der Adsorption kommt es zu einer Verdrängung des Wassers aus dem Zwischenschichtraum, wodurch sich der Schichtabstand von 19,5 Å auf 15,1 Å verringert.

Je höher der  $pK_s$ -Wert eines Anilins ist, desto größer wird die maximal adsorbierbare Menge und desto leichter wird es interkaliert.

#### 5. Danksagung

Bei Herrn Prof. I. Dekany (Universität Szeged) möchten wir uns für seine vielen Anregungen und sein reges Interesse an dieser Arbeit bedanken.

Zudem danken wir Frau Birgit Mainz für die akkurate Durchführung der mikrokalorimetrischen Messungen.

#### 6. Literatur

- Ahuja, I.S., Brown, D.H., Nuttall, R.H., Sharp, D.W.A., 1965: J. Inorg. Nucl. Chem. 27, 1105.
- Giles, C.H., MacEwan, T.H., Nakhwa, S.H., Smith, D., 1960: J. Chem. Soc. 3973.
- Goring, C.A.I., Hamacker, J.W., 1972: Organic Chemicals in the Soil Environment. Marcel Dekker, New York 201-203.
- Roth, 1988: Wassergefährdende Stoffe. 9. Erg. Lfg., 12/88.

### Zur Einlagerung von Aluminiumhydroxo-Komplexen in Vermiculit

I. Iskandar und H. Graf von Reichenbach

Institut für Bodenkunde, Universität Hannover, Herrenhäuser Str. 2, D-30419 Hannover

#### Einleitung

Die chemische Analyse von Vermiculiten, die in wäßriger Lösung mit geladenen Aluminiumhydroxo-Komplexen (AHK) zur Reaktion gebracht wurden, zeigt, daß die ursprünglich in den Zwischenschichten der Vermiculite gebundenen Kationen durch Einlagerung der AHK verdrängt werden können und daß die Bindung der Aluminiumhydroxoionen an die Zwischenschichtoberflächen durch eine hohe Affinität gekennzeichnet ist. Das gleiche Verhalten ist von entsprechenden Reaktionen an Smectiten bekannt (BRINDLEY & SEMPELS, 1977; LAHAV et al., 1978). Zwischen den aus Smectiten und Vermiculiten gewonnenen Einlagerungsverbindungen bestehen jedoch strukturelle Unterschiede. Während die Aluminiumhydroxo-Smectite (AHS) einen Basisebenenabstand von 19 Å aufweisen, expandieren Aluminiumhydroxo-Vermiculite (AHV) bei gleicher Behandlung nur auf 14,5 Å (HSU und BATES, 1964; HSU, 1992). Als Ursache hierfür kommt eine Reihe von strukturellen und kinetischen Gründen in Betracht, zu denen auch ein Einfluß der Teilchengröße gehören kann.

Die hier beschriebenen Untersuchungen sollten zeigen, ob bei Verwendung von Vermiculiten geringer Teilchengröße ( $< 0.2 \mu\text{m}$ ) eine Erhöhung der Basisebenenabstände auf 19 Å durch Einlagerung von AHK erhalten werden kann, und welche Zusammensetzung und welche thermische Stabilität solche Reaktionsprodukte gegebenenfalls aufweisen.

#### Material und Methoden

Der untersuchte Vermiculit wurde unter der Bezeichnung "Vermiculit Rußland" von der Firma Thermax, Österreich, bezogen. Nach Vorzerkleinerung wurden die Minerale in wässriger Suspension mit dem Ultraturax gemahlen und die Korngrößenfraktion  $< 0.2 \mu\text{m}$  durch Sedimentation abgetrennt. Die Proben wurden durch wiederholtes Auswaschen mit 1 n NaCl-Lösungen mit Natriumionen belegt, salzfrei gewaschen und nach Gefriertrocknung für die weiteren Untersuchungen benutzt. Als Aluminiumhydroxo-Komplex (AHK) wurde LO-CRON S (Firma Hoechst), ein Aluminiumhydroxychlorid mit der Summenformel