

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

$\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 2-3 \text{H}_2\text{O}$, verwendet. Die Locron-Konzentration der verwendeten Lösung betrug 2 % (w/v) und entsprach 5.1 mg Al/ml. In die vorher im Wasserbad auf 100 °C erhitzten Locron-Lösungen wurde der trockene Na-Vermiculit gegeben. Das Vermiculit/Lösungsverhältnis betrug 1g/100ml. Die Suspensionen wurden 10 und 60 Minuten bei 100 °C gehalten und danach mit Wasser salzfrei gewaschen. Zum Vergleich wurden Na-Vermiculit und Na-Smectit Wyoming < 2 µm mit AHK 6 Stunden in einer Schüttelmaschine bei Raumtemperatur behandelt. Die unbehandelten Proben und deren Reaktionsprodukte wurden naßchemisch (HF/HClO_4 -Aufschluß) nach HERMANN (1974) analysiert. Die Röntgendiagramme wurden mit Hilfe eines automatischen STOE-Diffraktometers in Bragg-Brentano-Geometrie und unter Verwendung von $\text{CoK}\alpha$ -Strahlung aufgenommen, während die thermogravimetrischen Analysen mit der Apparatur STA (Firma Netzsch) erfolgten.

Ergebnisse

1. Röntgenanalyse

Die röntgenographischen Untersuchungen zeigen in Übereinstimmung mit der Literatur, daß Smectit und Vermiculit nach Behandlung mit AHK bei Raumtemperatur Basisebenenabstände von 19.1 bzw. 14.6 Å aufweisen (s. AHS und AHV_{rt} , Abb. 1). Erst bei einer Reaktionstemperatur von 100°C wird ein AHV mit einem Basisebenenabstand von 19.1 Å erhalten (s. AHV_{10} und AHV_{60} , Abb. 1). Die Intensitätsverhältnisse in den Röntgendiagrammen der Proben AHV_{10} und AHV_{60} lassen erkennen, daß bereits nach 10 Minuten der maximale Reaktionsgrad erreicht ist. Aus Abbildung 2 ist ersichtlich, daß die Ausbildung der 19.1 Å Phase in erheblichem Maße von der Reaktionstemperatur abhängt. Bei 100°C tritt der 14.6 Å Peak fast vollständig zurück, der 19.1 Å Peak erreicht seine maximale Intensität.

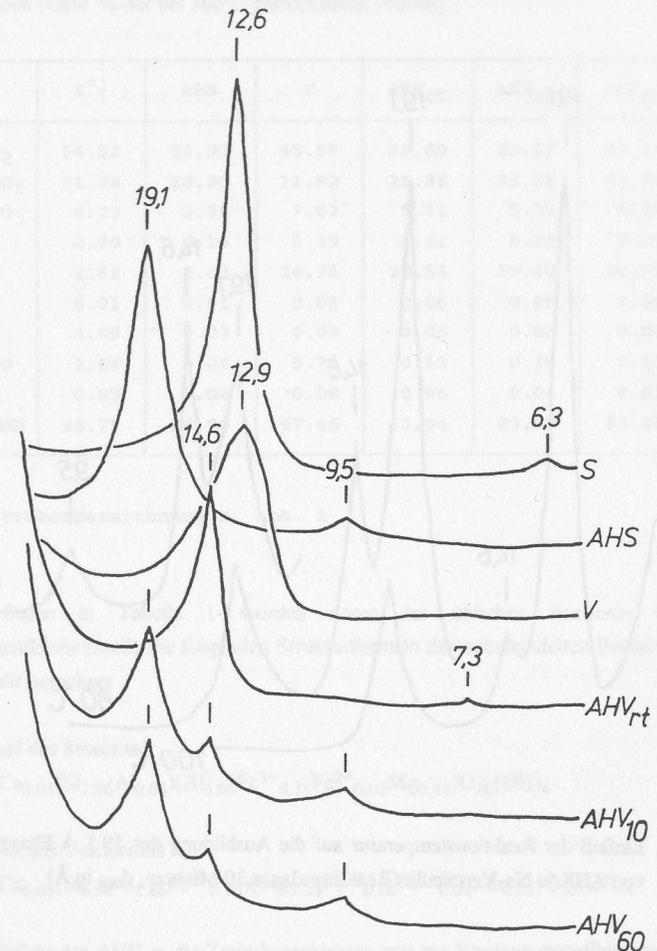


Abb. 1: Röntgendiagramme von Na-Vermiculit < 0.2 µm und Na-Smectit < 2 µm nach unterschiedlicher Behandlung : S = Na-Smectit; AHS = bei Raumtemperatur behandelter Smectit; V = Na-Vermiculit; AHV_{rt} = bei Raumtemperatur behandelter Vermiculit; AHV_{10} und AHV_{60} = 10 und 60 Minuten bei 100°C behandelte Vermiculite (d_{001} in Å).

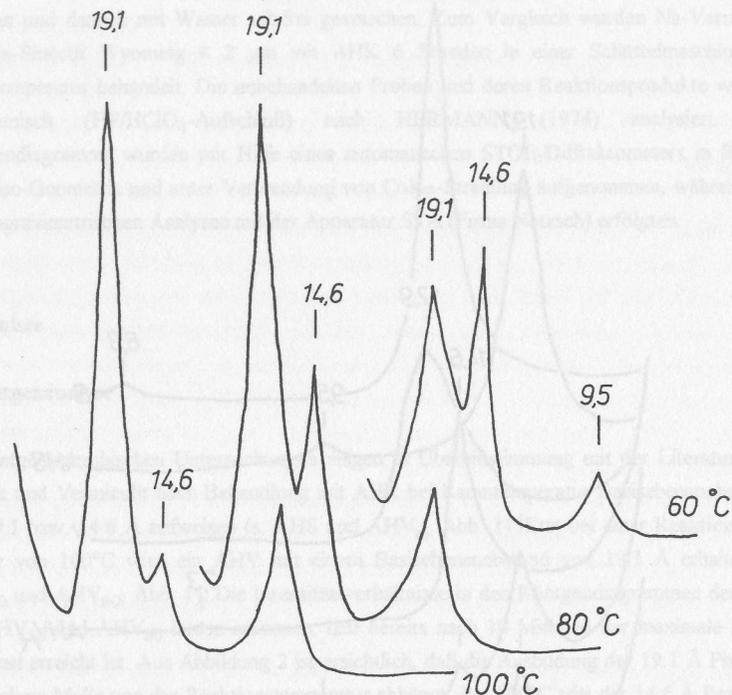


Abb. 2: Einfluß der Reaktionstemperatur auf die Ausbildung der 19.1 Å Phase beim Einbau von AHK in Na-Vermiculit (Reaktionsdauer 30 Minuten, d_{001} in Å).

2. Chemische Analyse

Der Vergleich der in der Tabelle 1 dargestellten chemischen Zusammensetzungen der unbehandelten Proben mit denen der Reaktionsprodukte zeigt, daß die ursprünglich in den Zwischenschichten vorhandenen Natriumionen durch die Behandlung mit AHK-Lösungen nahezu vollständig ausgetauscht worden sind.

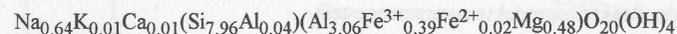
Tab. 1: Chemische Zusammensetzung der Ausgangsminerale und der mit AHK behandelten Proben (Gew. % der bei 300°C getrockneten Proben).

	s*)	AHS	V	AHV _{rt}	AHV ₁₀	AHV ₆₀
SiO ₂	64.52	52.92	45.58	35.50	33.63	33.64
Al ₂ O ₃	21.36	28.30	11.92	21.88	25.08	25.62
Fe ₂ O ₃	4.25	3.38	7.02	5.42	5.32	5.20
FeO	0.20	0.16	0.39	0.31	0.22	0.22
MgO	2.61	2.03	26.76	20.53	19.40	18.95
MnO	0.01	0.01	0.08	0.06	0.05	0.05
CaO	0.09	0.03	0.05	0.05	0.03	0.03
Na ₂ O	2.66	0.09	5.76	0.13	0.10	0.11
K ₂ O	0.09	0.04	0.09	0.06	0.04	0.03
SUMME	95.79	86.96	97.65	83.94	83.87	83.85

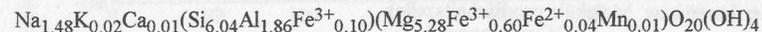
*) Probenbezeichnung s. Abb. 1

Aus den Daten in Tabelle 1 wurden unter der üblichen Annahme von 44 Anionladungen/Einheitszelle die folgenden Strukturformeln der unbehandelten Proben Smectit und Vermiculit berechnet:

Strukturformel des Smectits:



Strukturformel des Vermiculits:



Durch den Einbau der AHK in die Zwischenschichten tritt ein Verdünnungseffekt ein, der zur Abnahme der Gehalte der der Silicatschicht zuzuordnenden Elemente führt. Da hierbei jedoch ihre Relation erhalten bleibt, lassen sich unter Verwendung der SiO₂-Gehalte als Bezugsgröße die auf die Silicatschicht und auf die Zwischenschicht der Reaktionsprodukte entfallenden Anteile des Aluminiums getrennt berechnen.

Da auch die Schichtladung unverändert bleibt, kann unter Berücksichtigung der Elektroneutralitätsbedingung weiterhin die Anzahl der den Zwischenschichtaluminiumionen zugeordneten Hydroxylionen berechnet werden. Somit können die Analysendaten der Tabelle 1 um die aus

den Strukturformeln der behandelten Proben berechneten Gewichtsanteile der Silicatschicht-OH- und der Zwischenschicht-OH-Gruppen ergänzt werden (Tab. 2).

Tab. 2: Anteile (%) der Silicatschicht-OH-Gruppen (H_2O_s) und der Zwischenschicht-OH-Gruppen (H_2O_z) am Gewicht der bei 300°C getrockneten Proben.

	s*)	AHS	V	AHV _{rt}	AHV ₁₀	AHV ₆₀
Summen Element- gehalte (s. Tab. 1)	95.79	86.96	97.65	83.94	83.87	83.85
H_2O_s	4.83	3.96	4.43	3.45	3.27	3.27
H_2O_z	-	5.01	-	5.24	7.22	7.46
SUMME	100.62	95.93	102.08	92.63	94.36	94.58
Differenz zu 100 %	+0.62	-4.07	+2.08	-7.37	-5.64	-5.42

*) Probenbezeichnung s. Abb. 1

Schließlich lassen sich die Wassergehalte der bei 300°C getrockneten Proben aus der Differenz zwischen der Summe der Analysenwerte zu 100 bestimmen.

In Tabelle 3 sind die unter den beschriebenen Voraussetzungen berechneten Besetzungen der Zwischenschichten der Reaktionsprodukte zusammengestellt.

Tab. 3: Zwischenschichtbesetzung der Reaktionsprodukte nach Trocknung bei 300°C (Anzahl der Ionen bzw. Moleküle pro Einheitszelle).

	AHS	AHV _{rt}	AHV ₁₀	AHV ₆₀
Al^{3+}	1.91	2.53	3.45	3.55
OH^-	5.06	6.07	8.83	9.13
H_2O	2.04	4.20	3.39	3.27
OH/Al	2.65	2.40	2.56	2.57
(OH+ H_2O)/Al	3.72	4.06	3.54	3.49

Die OH/Al-Verhältnisse des Smectits und der verschiedenen Behandlungsvarianten des Vermiculits sind einander ähnlich. Nach Trocknung bei 300°C herrscht unter den Liganden des Zwischenschichtaluminiums das OH-Ion vor.

3. Thermogravimetrie

In Abbildung 3 sind die Thermogramme der vor Meßbeginn mit einer Luftfeuchte von 55% ins Gleichgewicht gesetzten Proben für den Temperaturbereich 20-700°C dargestellt.

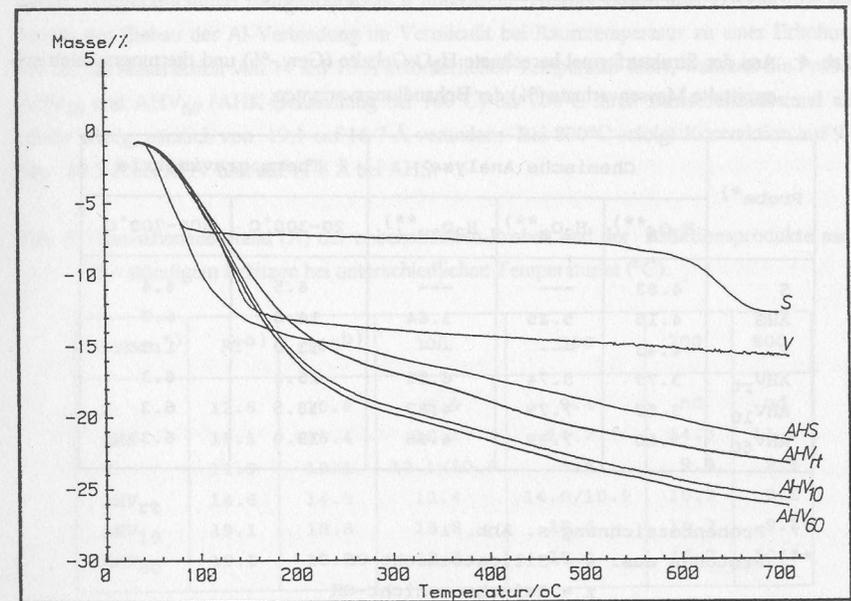


Abb. 3: Thermogramme von Smectit < 2 µm und Vermiculit < 0.2 µm vor und nach der Behandlung mit AHK (Probenbezeichnung s. Abb. 1).

Die nicht mit AHK behandelten Proben S und V zeigen nach der bei 200°C abgeschlossenen Abgabe des Zwischenschichtwassers nur noch eine geringe Massenänderung, bis beim Smectit bei etwa 550°C die Dehydroxylierung der Silicatschichten einsetzt, die bei 700°C nahezu abgeschlossen ist.

Die behandelten Proben erleiden dagegen im Temperaturbereich 300-700°C eine stetige Massenabnahme, die mit nur langsam abnehmender, im Vergleich aller Proben ähnlicher Rate verläuft.

In Tabelle 3 werden die aus der chemischen Analyse berechneten Wassergehalte mit den thermogravimetrisch bestimmten Massenverlusten verglichen. Erwartungsgemäß liegen die bis 300°C eintretenden Massenverluste deutlich über den Zwischenschichtwassergehalten der chemischen Analyse, da von feuchten Proben ausgegangen wurde. Nimmt man an, daß die bei Erhitzung auf 300°C beobachteten Massenverluste auf die Abgabe von Zwischenschichtwassermolekülen zurückzuführen sind, so erhöht sich die Zahl der Liganden der Zwischenschichtaluminiumionen deutlich.

Tab. 4: Aus der Strukturformel berechnete H₂O-Gehalte (Gew.-%) und thermogravimetrisch ermittelte Massenverluste (%) der Behandlungsvarianten.

Probe*)	Chemische Analyse			Thermogravimetrie	
	H ₂ O _S **)	H ₂ O _Z **)	H ₂ O _{ZW} **)	20-300 °C	300-700 °C
S	4.83	---	---	6.5	4.4
AHS	4.15	5.25	3.64	14.5	6.7
V	4.43	---	---	13.0	1.9
AHV _{rt}	3.79	5.74	6.53	16.1	6.3
AHV ₁₀	3.52	7.79	4.82	18.5	6.3
AHV ₆₀	3.50	7.99	4.66	19.0	6.3

*) Probenbezeichnung s. Abb. 1

**) Protonen aus: s = Silicatschicht-OH
z = Zwischenschicht-OH
zw = Zwischenschicht-H₂O

Sie erreicht bei Smectit wegen der geringeren Ladungsdichte der Silicatschichten Werte über 6, läßt aber auch bei den mit AHK behandelten Vermiculiten die Möglichkeit einer fast vollständig monomeren Struktur der Al-OH-H₂O-Komplexe offen.

Die Massenverluste im Temperaturbereich 300-700°C sind weit überwiegend auf Dehydroxylierung zurückzuführen, obwohl das Auftreten einzelner Wassermoleküle in der Vermiculitstruktur bis zu Temperaturen von 700°C nachgewiesen ist. Das Thermogramm des

AHK-behandelten Smectits weist keine deutliche Dehydroxylierungsstufe auf. Eine Unterscheidung zwischen der Dehydroxylierung der Silicatschichten und der der Zwischenschichten lassen die Meßwerte nicht zu.

4. Thermische Stabilität der behandelten Proben

Die thermogravimetrische Beobachtung der Massenverluste im Temperaturbereich 300 bis 700 °C wirft die Frage auf, welche Veränderung der Basisebenenabstände im Laufe der thermischen Zersetzung der Proben erfolgt. Daher wurden die AHV und der AHS auf verschiedenen Temperaturstufen röntgenographisch untersucht. Hierbei zeigte sich (s. Tab. 5), daß bereits der Einbau der Al-Verbindung im Vermiculit bei Raumtemperatur zu einer Erhöhung der für die Kontraktion von 14 auf 10 Å erforderlichen Temperatur führt, während die Proben AHV₁₀ und AHV₆₀ (AHK-Behandlung bei 100°C) bis 700°C ihren Basisebenenabstand nur relativ wenig, nämlich von 19.1 auf 16.7 Å verändern. Bei 800°C erfolgt Kontraktion auf 9.8 bzw. 10.5 Å bei AHV und auf 11.8 Å bei AHS.

Tab. 5: Basisebenenabstand (Å) der unbehandelten Proben und der Reaktionsprodukte nach 3 - stündigem Erhitzen bei unterschiedlichen Temperaturen (°C).

Proben*)	RT ^{a)}	105 ^{b)}	300	500	700	800
S	12.6	10.8	9.9	9.4	nd	nd
AHS	19.1	16.4	16.1	14.7	14.3	11.8
V	12.9	12.1	12.1/10.4	9.8	9.8	9.8
AHV _{rt}	14.6	14.3	13.4	14.0/10.9	10.3	9.8
AHV ₁₀	19.1	18.8	18.8	18.4	16.7	9.8
AHV ₆₀	19.1	18.8	18.8	18.4	16.7	10.5

*) Probenbezeichnung s. Abb. 1; a) RT = Raumtemperatur; b) = über Nacht auf 105 °C erhitzt

Schlußfolgerungen

Durch Behandlung von Na-Vermiculit (Teilchengröße $< 0.2 \mu\text{m}$) mit Aluminiumhydroxo-Komplexen (Locron) kann ein Aluminiumhydroxo-Vermiculit (AHV) mit einem Basisebenenabstand von 19.1 \AA hergestellt werden. Die Herstellung gelingt in wäßriger Lösung bereits nach 10 Minuten bei Temperaturen von $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Bei vollständigem Ersatz der ursprünglich vorhandenen Natriumionen in den Zwischenschichten weist das Reaktionsprodukt ein OH/Al-Verhältnis von 2.57 auf. Das $(\text{OH}+\text{H}_2\text{O})/\text{Al}$ -Verhältnis in der Zwischenschicht der AHV beträgt im Gleichgewicht mit Luft einer relativen Feuchte von 55 % annähernd 6. Der AHV wird im Temperaturbereich $300\text{-}700^\circ\text{C}$ kontinuierlich dehydroxyliert und weist auch nach Erhitzung auf 700°C noch einen Basisebenenabstand von 16.7 \AA auf.

Im Gegensatz zu der des Smectits erfolgt die vollständige Aufweitung des Vermiculits auf 19.1 \AA nur bei Verwendung von Proben geringer Teilchengröße ($< 0.2 \mu\text{m}$). Bei der Untersuchung der Korngrößenfraktionen $0.2\text{-}0.6 \mu\text{m}$ und $0.6\text{-}2.0 \mu\text{m}$ zeigte sich, daß mit zunehmender Korngröße ein steigender Anteil einer Komponente mit einem Basisebenenabstand von 14.6 \AA erhalten wird. Die Ursachen dieses Korngrößeneffektes bedürfen der Klärung durch weitere Untersuchungen.

Literatur

- Brindley, G.W., Sempels, R.E., 1977: Preparation and properties of some hydroxy-aluminum beidellites. *Clay Miner.*, **12**, 229-237.
- Hermann, A.G., 1975: *Praktikum der Gesteinsanalyse*. Springer Verlag, Berlin-Heidelberg.
- Hsu, P.H., Bates, T.F., 1964: Fixation of hydroxy-aluminum polymers by vermiculite. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **28**, 763-769.
- Hsu, P.H., 1992: Reaction of OH-Al polymers with smectites and vermiculites. *Clays Clay Miner.*, **40**, 300-305.
- Lahav, N., Shani, U. und Shabtai, J., 1978: Cross-linked smectites. I. Synthesis and properties of hydroxy-aluminum-montmorillonite. *Clays Clay Miner.*, **26**, 107-115.

Bestimmung des Diagenesegrades von Tonen aus der thermoanalytischen Dehydroxylation

G. Kahr und F.T. Madsen

Institut für Geotechnik, Tonmineralogisches Labor, Sonneggstr. 5, ETH-Zentrum,
CH-8092 Zürich

Zusammenfassung

An gemahlene bituminösen Tongesteinsproben der Schweiz mit unterschiedlichem Diagenese- und Metamorphosegrad wurden thermoanalytische Untersuchungen (Thermoanalyse gekoppelt mit der Analyse der entstehenden Gase) durchgeführt. In dieser Arbeit wird vor allem der Verlauf der Wasserabgabe bei der thermoanalytischen Aufheizung betrachtet. Die höchste Abgabetemperatur des Strukturwassers aus den Proben, welche der Dehydroxylation der Smektite/Illite zugeordnet wurde, ist zwar ein Indikator für die Metamorphose, doch als absolutes Maß ist diese Dehydroxylation von zu vielen Faktoren abhängig.

Die Zunahme der höchsten Dehydroxylationstemperatur der Tongesteinsproben verläuft parallel zur Zunahme der Verschiebung des Isotopenverhältnisses von $\text{C}^{13}/\text{C}^{12}$ der organischen Substanz mit zunehmendem Metamorphosegrad (HOEFS & FREY, 1976).

Einleitung

Nach MACKENZIE (1970) wird die Temperatur der Strukturwasserabgabe der Tone (Dehydroxylation) von der Ionenform, der Substitution der Oktaederkationen und dem Typ der Oktaederschicht beeinflusst. Die unterschiedliche Abgabe des adsorbierten Wassers um die austauschbaren Kationen ist bei tieferer Temperatur ($< 300^\circ\text{C}$) von der Hydratationsenergie abhängig. Die Verschiebung der Temperatur des Dehydroxylationsspeaks wird durch die Größe der adsorbierten Kationen beeinflusst. Den größten Einfluß hat die Substitution des dem Hydroxyl benachbarten Hauptoktaederkations Al^{3+} durch Mg^{2+} , wodurch die Dehydroxylation stark zu höheren Temperaturen hin verschoben wird. Auch der Ersatz von Si^{4+} durch Al^{3+} in der Tetraederschicht bewirkt eine Temperaturerhöhung. Wird hingegen Al^{3+} durch Fe^{3+} und Fe^{2+} in der Oktaederschicht ersetzt, ist eine Herabsetzung der Temperatur des Dehydroxylationsspeaks zu beobachten. Dioktaedrische Schichtsilikatminerale geben das Hydroxylwasser früher ab als die trioktaedrischen Minerale.