

## 6. Literatur

- Adam, G., Läuger, P. u. Stark, G., 1988: Physikalische Chemie und Biophysik, Berlin-Heidelberg-New York-London-Paris-Tokyo.
- Cho, W. J., Oscarson, D. W. u. Hahn, P. S., 1993: The measurement of apparent diffusion coefficients in compacted clays: an assesment of methods. *Appl. Clay Science*, **8**, 283-294.
- Crank, J., 1957: *The Mathematics of Diffusion*, Oxford.
- Dörhöfer, G. u. Maier, J., 1991: Schadstoffminimierung und -transport in Tongesteinen am Beispiel der Sondermüllabfalldeponie Münchhegagen. In: 1. Statusbericht "Deponieuntergrund", BMFT-Projekt Nr. 1460605AO, Hannover.
- Dörhöfer, G. u. Maier, J., 1992: Schadstoffminimierung und -transport in Tongesteinen am Beispiel der Sondermüllabfalldeponie Münchhegagen. In: 2. Statusbericht "Deponieuntergrund", BMFT-Projekt Nr. 1460605AO, Hannover.
- Kohler, E. E. u. Heimerl, H., 1994: Die Eignung der Tone der Oberen Süßwassermolasse als Deponieabdichtungsmaterial. Berichtsheft 2 zum 2. Statusseminar am 20. April 1994. Hrsg.: Prof. Dr. Ing. P. A. Wilderer, Dr. U. Potzel, Dipl.-Ing. V. Rehbein.
- Kohler, E. E. u. Heimerl, H., 1994: Schadstoffmobilität und Schadstoffbindung im klüftigen Untergrund der SAD Münchhegagen. *Z. Angew. Geol.* (eingereicht)
- Kohler, E. E., Heimerl, H. u. Radlinger, P., 1993: Die Rolle der Tonmineralogie bei der Beurteilung der geologischen Barriere. 3. Statusbericht "Deponieuntergrund", BMFT-Projekt Nr. 1460605AO, Hannover.
- Lennartz, B. 1992: Verlagerungsverhalten ausgewählter Pflanzenbehandlungsmittel in wassergesättigten und -ungesättigten Böden, Schriftenreihe des Institutes für Wasserwirtschaft und Landschaftsökologie der Christian Albrechts-Universität Kiel, **18**, Kiel.
- Mann, U., 1993: Stofftransport durch mineralische Deponiebasisabdichtungen, Schriftenreihe des Institus für Grundbau, **19**, Bochum.
- Scheidegger, A. E., 1961: General theory of dispersion in porous media, *J. Geophysical Res.* **56**, 3273-3278.
- Schneider, W. u. Göttner, J. J., 1989: Ermittlung von Basisdaten zur numerischen Simulation der Schadstoffausbreitung in mineralischen Deponieabdichtungen, UFOPLAN 103 02 228.
- Stief, K., 1992: Gedanken zur geologischen Barriere von Deponien, Müll und Abfall, **2**, 85-94.
- Sudicky, E. O. u. Frind, E. O., 1982: Contaminant Transport in Fractured Porous media: Analytical Solutions for a System of Parallel Fractures, *Wat. Resourc. Res.*, **18**, 6, 1634-1642.
- Veulliet, E. J., 1994: Simulation von Schadstoffmigration im geklüfteten Grundgebirge. *Schr. Angew. Geol.*, **28**, Karlsruhe.
- Wagner, C., 1943: Über die Konzentrationsverteilung von Legierungsbestandteilen, die aus einem Trägergasstrom in einen Metallblock eindiffundieren, *Z. Physik. Chem.*, **192**, 3/4, 157-162.

## Sorptionsmechanismus des anionischen Tensids Natriumdodecylsulfat (NaDS) an homoionischen Montmorilloniten

J. González, A. Pohlmeier, H.-D. Narres und M. J. Schwuger

Institut für Angewandte Physikalische Chemie (IPC),  
Forschungszentrum Jülich (KFA), 50425 Jülich

### Zusammenfassung

Anionische Tenside bilden beim Überschreiten des Löslichkeitsproduktes mit den Kationen des Montmorillonits ein Oberflächenpräzipitat an  $\text{Ca}^{2+}$ - und  $\text{Pb}^{2+}$ -Montmorillonit. Beim Erreichen der CMC wird dieses in die Micellen solubilisiert. Erfolgt keine Präzipitation, wie dies bei  $\text{Mg}^{2+}$ - und  $\text{Cd}^{2+}$ -Montmorillonit der Fall ist, werden die Kationen als Gegenionen an die NaDS-Micellen assoziiert. Für beide Mechanismen erfolgt eine Mobilisierung der Kationen von der Montmorillonitoberfläche in die micellare Phase; die Mechanismen sind jedoch grundsätzlich verschieden.

### 1 Einleitung

Tenside gehören zu den am meist verbrauchten organischen Chemikalien in Industrie und Haushalten (STACHE, 1992). Nach ihrer Verwendung, z. B. in Wasch- und Reinigungsmitteln, gelangen sie über die Abwässer in die Kläranlagen. Durch unzureichend geklärte Abwässer kann es zu einer Akkumulation in den Sedimenten kommen. Zusätzlich erfolgt eine Tensidakkumulation im Klärschlamm (KUHN, 1991), wobei es durch dessen Nutzung in der Landwirtschaft zu einem Tensideintrag in die Böden kommt. Während die Adsorption von Tensiden an Feststoff-Elektrolyt-Grenzflächen sehr gut untersucht ist, existieren vergleichsweise wenige Arbeiten zur Wechselwirkung von Tensiden mit Montmorillonit. Daher behandelt die vorliegende Arbeit die Wechselwirkung eines ausgewählten anionischen Tensids, Natriumdodecylsulfat (NaDS), mit Metallionen an der Grenzfläche Tonmineral/Elektrolyt als Modell für Prozesse in Böden. Es wird das Verteilungsgleichgewicht essentieller ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) und toxischer ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) Metallionen an definierten homoionischen Montmorilloniten ( $\text{Mg}^{2+}$ -,  $\text{Ca}^{2+}$ -,  $\text{Cd}^{2+}$ - und  $\text{Pb}^{2+}$ -Montmorillonit) untersucht.

Zum Sorptionsmechanismus anionischer Tenside an Schichtsilicaten sind bisher nur wenige Arbeiten erschienen (WAYMAN, 1963; HOWER, 1970; LAW, 1966) die zudem sehr widersprüchlich sind. Die besten Hinweise liefern die Publikationen von HANNA und SIFFERT (HANNA, 1979; ZUNDEL, 1984; SIFFERT, 1985; SIFFERT, 1992); sie beschreiben den Sorptionsmechanismus anionischer Tenside an homoionischen Kaoliniten und Illiten als eine Oberflächenpräzipitation an diesen Mineralen.

Diese Ergebnisse stimmen gut mit den Wechselwirkungen von Metallionen und anionischen Tensiden in wässriger Lösung überein. Anionische Tenside präzipitieren in wässrigen Lösungen mit Metallionen unter Bildung von Metallseifen. Es sind bereits systematische Untersuchungen mit Erdalkalitionen ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ) und toxischen ( $\text{Tl}^+$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ) Kationen an Fettsäureanionen durch Turbiditätsmessungen vorgenommen worden (PEACOCK, 1980). Dieser Mechanismus wurde quantitativ am System Erdalkalimetallionen - NaDS untersucht (KALLAY, 1985; KALLAY, 1986; KRZANIC, 1979). Sobald schließlich die kritische Micellkonzentration (CMC) des Tensids überschritten wird, tritt eine Auflösung (Solubilisierung) des Niederschlags ein.

## 2 Theorie

Die Präzipitation zu Metallseifen kann durch Gleichung (1) dargestellt werden:



Das Löslichkeitsprodukt  $K_L$  wird definiert als:

$$K_L = a_M \cdot a_{\text{DS}}^2 = m_M \cdot m_{\text{DS}}^2 \cdot \gamma_M \cdot \gamma_{\text{DS}}^2 \quad (2)$$

$a_i$  : Aktivität der Species  $i$  in der Gleichgewichtslösung

$m_i$  : Konzentration der Species  $i$  in der Gleichgewichtslösung

$\gamma_i$  : Aktivitätskoeffizient (berechnet nach der Davis-Gleichung)

Sobald die Konzentration an Dodecylsulfat in der Gleichgewichtsphase die kritische Micellbildungskonzentration überschreitet (CMC), findet eine Auflösung des Niederschlags statt. Der Solubilisationsverlauf wird (KALLAY, 1985) durch Gleichung (3) beschrieben:

$$m_{\text{DS}} = \beta \cdot m_M^{-\alpha} + \frac{2}{X^{\text{ass.}}} \left( m_M - \frac{K_L \cdot m_M^{2\alpha}}{\gamma_M \cdot \gamma_{\text{DS}}^2 \cdot \beta^2} \right) \quad (3)$$

$\alpha$  und  $\beta$  stellen empirische Konstanten dar, welche die CMC in Gegenwart von Metallionen reduzieren;  $X^{\text{ass.}}$  ( $0 \leq X^{\text{ass.}} \leq 1$ ) ist die Assoziationskonstante. Sie wird aus der Steigung einer Auftragung von  $m_{\text{DS}}$  gegen  $m_M$  nach Gl. (3) berechnet und ist definiert als:

$$X^{\text{ass.}} = \frac{m_{\text{M}(\text{Micelle})}}{m_{\text{DS}(\text{Micelle})}} \quad (4)$$

Löslichkeitsprodukte  $K_L$  und Assoziationskonstanten  $X^{\text{ass.}}$  werden zur Beschreibung der Sorption von NaDS an den homoionischen Montmorilloniten eingesetzt.

Da es sich bei den betrachteten Prozessen um die Präzipitation an einer Grenzfläche (Tonmineral-Elektrolyt) handelt, kann die präzipitierte Menge auch formal als spezifischer Grenzflächenüberschuß betrachtet werden. Er berechnet sich nach (EVERETT, 1992):

$$n_{\text{DS}}^{\sigma(v)} = \frac{(m_{\text{DS}}^0 - m_{\text{DS}}^{\text{eq.}}) \cdot V}{M} \quad (5)$$

$n_{\text{DS}}^{\sigma(v)}$  : Spezifischer Grenzflächenüberschuß an  $\text{DS}^-$ ,  $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$

$m_{\text{DS}}^0$  : Anfangskonzentration an  $\text{DS}^-$ ,  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$m_{\text{DS}}^{\text{eq.}}$  : Gleichgewichtskonzentration an  $\text{DS}^-$ ,  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$V$  : Volumen der Gleichgewichtslösung, L

$M$  : Masse des Adsorbens, g

## 3 Material und Methoden

Die Montmorillonite wurden durch Sedimentation von Ca-Bentonit (Südchemie AG) gewonnen. Anschließend erfolgt ein Kationenaustausch, um die homoionischen Montmorillonite ( $\text{Mg}^{2+}$ -,  $\text{Ca}^{2+}$ -,  $\text{Cd}^{2+}$ - und  $\text{Pb}^{2+}$ -Montmorillonit) herzustellen. Tabelle 1 enthält die charakteristischen Kenndaten der verwendeten Montmorillonite:

Tabelle 1: Kenndaten der homoionischen Montmorillonite

	K.A.K. meq. · 100g <sup>-1</sup>	spezifische Oberfläche (BET, N <sub>2</sub> ) m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup>	d <sub>001</sub> Å
Na <sup>+</sup> -Montmorillonit	98,1	88,7	10,9
Ca <sup>2+</sup> -Montmorillonit	97,0	82,9	14,9
Mg <sup>2+</sup> -Montmorillonit	91,4	25,6	14,6
Cd <sup>2+</sup> -Montmorillonit	90,2	55,8	14,8
Pb <sup>2+</sup> -Montmorillonit	89,1	54,9	12,7

Der Schichtabstand  $d_{001}$  wurde für die luftgetrockneten Proben durch Röntgen-Pulverdiffraktometrie ermittelt. Natriumdodecylsulfat wurde von der Firma Fluka AG mit einem Reinheitsgrad von mindestens 98% bezogen. Die Metallsalze wurden in ihrer Nitratform, nach Möglichkeit in suprapur-Qualität - ansonsten in p. A. Qualität, von der Firma Merck verwendet.

Die Sorptionsisothermen wurden nach dem Batch-Verfahren bestimmt. Dazu wurden Montmorillonitsuspensionen von 15 g · L<sup>-1</sup> hergestellt und mit den entsprechenden NaDS-Konzentrationen versetzt. Es erfolgte ein Schütteln in einem Über-Kopf-Schüttler über einen Zeitraum von 24 Stunden bis zur Gleichgewichtseinstellung. Nach anschließendem 30 minütigen Zentrifugieren bei 20.000 U.p.M. ließen sich im Zentrifugat die mobilisierte Menge Metallionen mit der Flammen-AAS sowie die Gleichgewichtskonzentrationen des NaDS durch

das Verfahren der Zwei-Phasentitration (HOFMANN, 1976) bestimmen. Die Suspensionskonzentration betrug für die Metallmobilisierungen  $0,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ .

#### 4 Ergebnisse

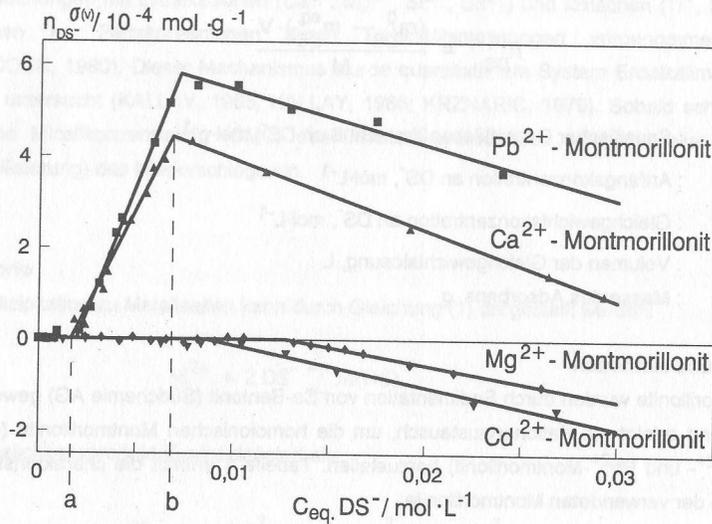


Abb. 1: Spezifischer Grenzflächenüberschuß  $n_{\text{DS}}^{\sigma(v)}$  an homoionischen Montmorilloniten

Das Sorptionsverhalten, bzw. der Verlauf des spezifischen Oberflächenüberschusses  $n_{\text{DS}}^{\sigma(v)}$  an den verschiedenen Montmorilloniten zeigt zwei unterschiedliche Mechanismen:  $\text{Ca}^{2+}$ - und  $\text{Pb}^{2+}$ -Montmorillonit weisen einen S-förmigen Sorptionsverlauf auf; während für  $\text{Mg}^{2+}$ - und  $\text{Cd}^{2+}$ -Montmorillonit zunächst keine Sorption vorzuliegen scheint, und ab einem bestimmten Wert für  $c_{\text{eq. DS}^-}$  ein negativer Verlauf von  $n_{\text{DS}}^{\sigma(v)}$  auftritt. An  $\text{Ca}^{2+}$ - und  $\text{Pb}^{2+}$ -Montmorillonit können deutlich zwei Phasenübergänge erkannt werden, die hier zur Veranschaulichung für das System  $\text{Ca}^{2+}$ -Montmorillonit und NaDS mit „a“ und „b“ bezeichnet werden. Am Punkte „a“ wird das Löslichkeitsprodukt, definiert nach Gl. (2), erreicht, es erfolgt eine Präzipitation von  $\text{Ca}(\text{DS})_2$  bzw.  $\text{Pb}(\text{DS})_2$  an der Montmorillonitoberfläche. Im Bereich  $a < c_{\text{eq. DS}^-} < b$  nimmt  $n_{\text{DS}}^{\sigma(v)}$  linear mit  $c_{\text{eq. DS}^-}$  zu. Hier findet ausschließlich eine Präzipitation an den äußeren Montmorillonitoberflächen statt, es kommt zu keiner Intercalation in den Zwischenschichten. Dies wird durch röntgenographische Messungen bestätigt, die keine Schichtaufweitung zeigen (s. Abb. 3 und Abb. 4). In „b“ wird die kritische Micellkonzentration (CMC) von NaDS erreicht, nun erfolgt eine Solubilisation des  $\text{Ca}(\text{DS})_2$ - bzw.  $\text{Pb}(\text{DS})_2$ -Präzipitats von der Montmorillonitoberfläche in das Micellinnere, dies führt zum Rückgang von  $n_{\text{DS}}^{\sigma(v)}$ .

$\text{Pb}^{2+}$ -Montmorillonit zeigt ein analoges Verhalten zu  $\text{Ca}^{2+}$ -Montmorillonit. Der Präzipitationsverlauf von  $n_{\text{DS}}^{\sigma(v)}$  verläuft steiler, da  $\text{Pb}(\text{DS})_2$ -Montmorillonit ein kleineres Löslichkeitsprodukt als  $\text{Ca}(\text{DS})_2$ -Montmorillonit aufweist (s. Tabelle 2). Damit kann der höhere Wert für  $n_{\text{max.}}^{\sigma(v)}$  erklärt werden.

Die Sorption von  $\text{DS}^-$  an  $\text{Mg}^{2+}$ - und  $\text{Cd}^{2+}$ -Montmorillonit verläuft nach einem anderen Mechanismus. Zunächst erfolgt unter den vorliegenden experimentellen Bedingungen keine Reaktion des  $\text{DS}^-$  mit der Montmorillonitoberfläche, da die Löslichkeitsprodukte nicht erreicht werden ( $n_{\text{DS}}^{\sigma(v)} = 0$ ). Erst nach der Ausbildung der micellaren Phase findet ein negativer Verlauf von  $n_{\text{DS}}^{\sigma(v)}$  statt. Dieses Verhalten kann auf eine Abstoßung der negativ geladenen Micellen von der negativen Montmorillonitoberfläche zurückgeführt werden.

Dieser Mechanismus kann auch durch die Untersuchung der vom Montmorillonit mobilisierten Menge Metallionen bestätigt werden. In Abb. 2 ist der Mobilisierungsgrad der einzelnen Metallionen als Funktion von  $c_{\text{eq. DS}^-}$  aufgetragen. Zunächst werden die Prozesse am Beispiel des  $\text{Ca}^{2+}$ -Montmorillonits erläutert.

Bei  $c_{\text{eq. DS}^-} < „a“$  bildet sich ein Gleichgewicht zwischen gebundenem und freiem  $\text{Ca}^{2+}$  aus. Diese Oberflächendissoziation wird durch die Zugabe von NaDS verstärkt, der Anstieg der  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration ist nur auf die Bildung wasserlöslicher Ca-DS-Komplexe mit einer möglichen Stöchiometrie  $\text{Ca}(\text{DS})^+$  zurückzuführen, nicht jedoch auf den Ionenaustausch  $\text{Na}^+$  gegen  $\text{Ca}^{2+}$ : Ionenaustauschexperimente mit  $\text{NaNO}_3$  an  $\text{Ca}^{2+}$ -Montmorillonit zeigen einen vernachlässigbaren Austausch von  $\text{Na}^+$  gegen  $\text{Ca}^{2+}$  sowie für die anderen Metallionen aus ihren entsprechenden Montmorilloniten.

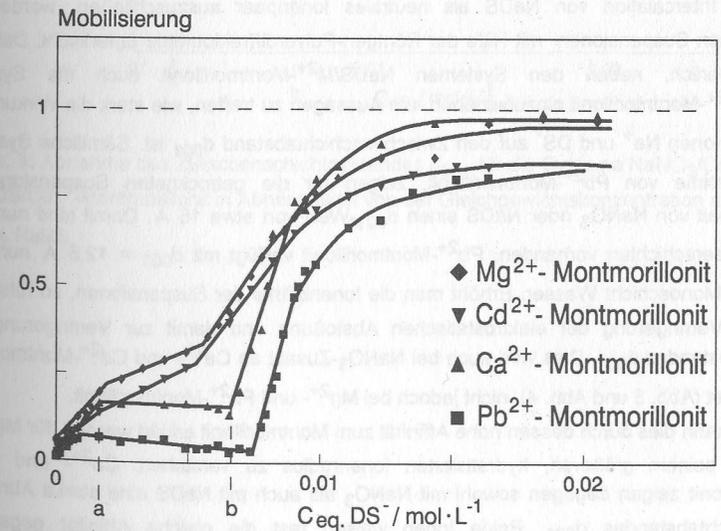


Abb. 2: Präzipitation- und Mobilisierung von  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{Cd}^{2+}$  aus ihren homoionischen Montmorilloniten durch  $\text{DS}^-$ .

Sobald bei  $c_{\text{eq}}^{\text{DS}} = „a“$  das Löslichkeitsprodukt von  $\text{Ca}(\text{DS})_2$  überschritten wird, tritt die Oberflächenpräzipitation des  $\text{DS}^-$  an der Montmorillonitoberfläche ein (s. a. Abb. 1). Das führt im Bereich „a“  $< c_{\text{eq}}^{\text{DS}} < „b“$  zum Rückgang der  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration in der Gleichgewichtsphase und damit zu einem Rückgang der Mobilisierung. Beim Erreichen der CMC in  $c_{\text{eq}}^{\text{DS}} = „b“$ , findet eine starke Metallmobilisierung von der Montmorillonitoberfläche durch Solubilisierung von  $\text{Ca}(\text{DS})_2$ , in der micellaren Phase statt. Mit zunehmender Konzentration wird aus dem Verlauf der mobilisierten Metallmenge mit Hilfe von Gl. (3) der Assoziationsgrad  $X^{\text{ass}} = 0,09$  bestimmt. Die Kompensation der negativen Montmorillonitladungen erfolgt nun durch  $\text{Na}^+$ . Damit kann die Ladungsneutralität des Schichtsilicats erhalten werden und es entsteht dabei  $\text{Na}^+$ -Montmorillonit, dies kann röntgendiffraktometrisch bestätigt werden. Der Solubilierungsprozeß von  $\text{Ca}^{2+}$  macht sich auch in der Sorptionsisotherme (s. Abb. 1) durch eine Abnahme von  $n_{\text{DS}}^{\sigma(v)}$  bemerkbar. Für das System  $\text{DS}^-/\text{Pb}^{2+}$ -Montmorillonit verläuft der Präzipitations- und Mobilisierungsprozeß analog zum oben besprochenen, man erhält  $X^{\text{ass}} = 0,11$ .

Die Systeme  $\text{DS}^-/\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{DS}^-/\text{Cd}^{2+}$ -Montmorillonit zeigen über den gesamten Verlauf von  $c_{\text{eq}}^{\text{DS}}$  kein Präzipitationsverhalten, es erfolgt eine stetige Metallmobilisierung. Sobald die CMC überschritten wird, tritt eine verstärkte Mobilisierung ein, sie ist auf die Assoziation von  $\text{Cd}^{2+}$ -an den Micellen zurückzuführen ( $X^{\text{ass}} = 0,04$ , bzw.  $0,05$ ). In diesem Fall findet keine Solubilisierung statt, es erfolgt eine Mobilisierung des Metallions von der Montmorillonitoberfläche an die Micellgrenzfläche. Auch dieses Ergebnis ist konsistent zu den Sorptionsisothermen von  $\text{DS}^-$  an  $\text{Mg}^{2+}$ - und  $\text{Cd}^{2+}$ -Montmorillonit (s. Abb. 1).

Um eine Intercalation von NaDS als neutrales Ionenpaar auszuschließen, werden die getrockneten Suspensionen mit Hilfe der Röntgen-Pulverdiffraktometrie untersucht. Dabei ist es erforderlich, neben den Systemen  $\text{NaDS}/\text{M}^{2+}$ -Montmorillonit auch die Systeme  $\text{NaNO}_3/\text{M}^{2+}$ -Montmorillonit einzubeziehen, um Aussagen zu treffen, wie stark die Wirkung der einzelnen Ionen  $\text{Na}^+$  und  $\text{DS}^-$  auf den Zwischenschichtabstand  $d_{001}$  ist. Sämtliche Systeme, mit Ausnahme von  $\text{Pb}^{2+}$ -Montmorillonit, zeigen für die getrockneten Suspensionen in Abwesenheit von  $\text{NaNO}_3$  oder NaDS einen  $d_{001}$ -Wert von etwa  $15 \text{ \AA}$ . Damit sind nur noch zwei Wasserschichten vorhanden.  $\text{Pb}^{2+}$ -Montmorillonit verfügt mit  $d_{001} = 12,5 \text{ \AA}$  nur noch über eine Monoschicht Wasser. Erhöht man die Ionenstärke der Suspensionen, so führt dies zu einer Verringerung der elektrostatischen Abstoßung und damit zur Verringerung des Schichtabstandes  $d_{001}$ . Dies wird auch bei  $\text{NaNO}_3$ -Zusatz an  $\text{Ca}^{2+}$ - und  $\text{Cd}^{2+}$ -Montmorillonit beobachtet (Abb. 3 und Abb. 4), nicht jedoch bei  $\text{Mg}^{2+}$ - und  $\text{Pb}^{2+}$ -Montmorillonit.

Für  $\text{Pb}^{2+}$  kann dies durch dessen hohe Affinität zum Montmorillonit erklärt werden, für  $\text{Mg}^{2+}$  ist dies aus seinem größeren, hydratisierten Ionenradius zu verstehen.  $\text{Ca}^{2+}$ - und  $\text{Cd}^{2+}$ -Montmorillonit zeigen dagegen sowohl mit  $\text{NaNO}_3$  als auch mit NaDS eine starke Abnahme des Schichtabstandes  $d_{001}$ . Beide Ionen weisen fast die gleiche Affinität gegenüber mineralischen Oberflächen auf und verfügen über vergleichbare Ladungsdichten.

Abbildungen 3 und 4 zeigen eine  $d_{001}$ -Abnahme von  $\text{Ca}^{2+}$ - und  $\text{Cd}^{2+}$ -Montmorillonit mit zunehmender Konzentration an  $\text{NaNO}_3$  bzw. NaDS an.  $\text{Ca}^{2+}$ -Montmorillonit zeigt in Gegenwart von  $\text{NaNO}_3$  eine lineare Abnahme von  $d_{001}$ , für NaDS fällt sie wesentlich stärker aus. Der stärkere Rückgang des Zwischenschichtabstandes ist auf das Überschreiten des Löslichkeitsproduktes von  $\text{Ca}(\text{DS})_2$  bei „a“ zurückzuführen. Sobald die CMC in „b“ erreicht wird, nimmt dieser Effekt nicht weiter zu, es werden  $\text{Na}^+$ -Ionen benötigt um die negativen Micellgrenzflächenladungen zu kompensieren. Der  $d_{001}$ -Abstand beträgt nun konstant  $11 \text{ \AA}$ . Durch den Solubilisierungsvorgang werden sämtliche  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen aus den Zwischenschichten mobilisiert und durch  $\text{Na}^+$  ausgetauscht (s. Abb. 2). Bei Zugabe von NaDS zu  $\text{Cd}^{2+}$ -Montmorillonit findet keine Präzipitation von  $\text{Cd}(\text{DS})_2$  statt. Der resultierende, lineare Abfall von  $d_{001}$  verläuft deutlich schwächer als bei Zugabe von  $\text{NaNO}_3$ . Dieser Effekt muß weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

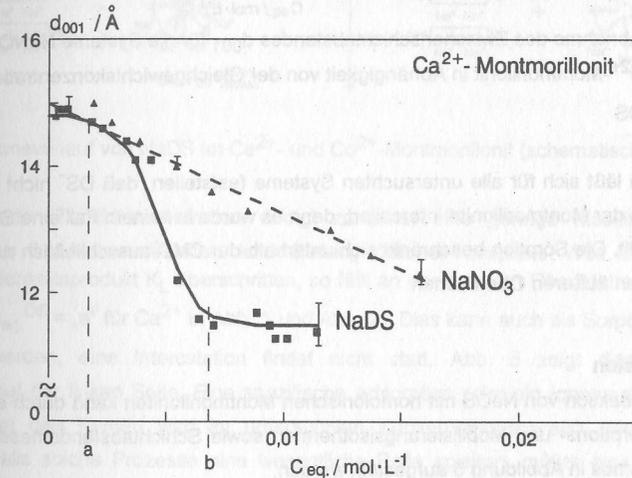


Abb. 3: Abnahme des Zwischenschichtabstandes  $d_{001}$  für die Systeme  $\text{NaNO}_3/\text{Ca}^{2+}$ - und  $\text{NaDS}/\text{Ca}^{2+}$ -Montmorillonit in Abhängigkeit von der Gleichgewichtskonzentration an  $\text{NaNO}_3$  bzw. NaDS.

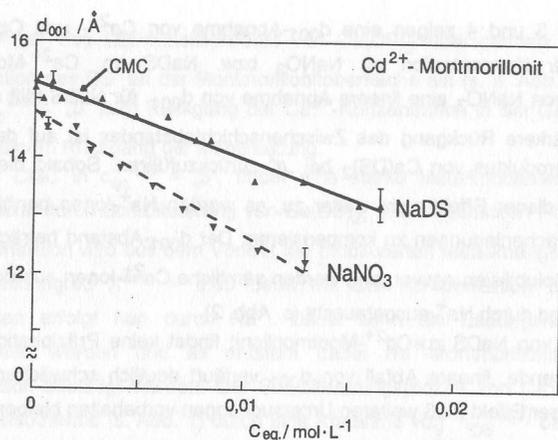


Abb. 4: Abnahme des Zwischenschichtabstandes  $d_{001}$  für die Systeme  $\text{NaNO}_3/\text{Cd}^{2+}$ - und  $\text{NaDS}/\text{Cd}^{2+}$ -Montmorillonit in Abhängigkeit von der Gleichgewichtskonzentration an  $\text{NaNO}_3$ , bzw.  $\text{NaDS}$

Weiterhin läßt sich für alle untersuchten Systeme feststellen, daß  $\text{DS}^-$  nicht in die Zwischenschichten der Montmorillonite intercaliert, denn es wurde in keinem Fall eine Schichtaufweitung festgestellt. Die Sorption beschränkt sich unterhalb der CMC ausschließlich auf eine Präzipitation an den äußeren Oberflächen.

### 5 Diskussion

Für die Reaktion von  $\text{NaDS}$  mit homoionischen Montmorilloniten kann durch eine Kombination von Adsorptions- und Mobilisierungsisothermen sowie Schichtabstandsmessungen folgender Mechanismus in Abbildung 5 aufgestellt werden:

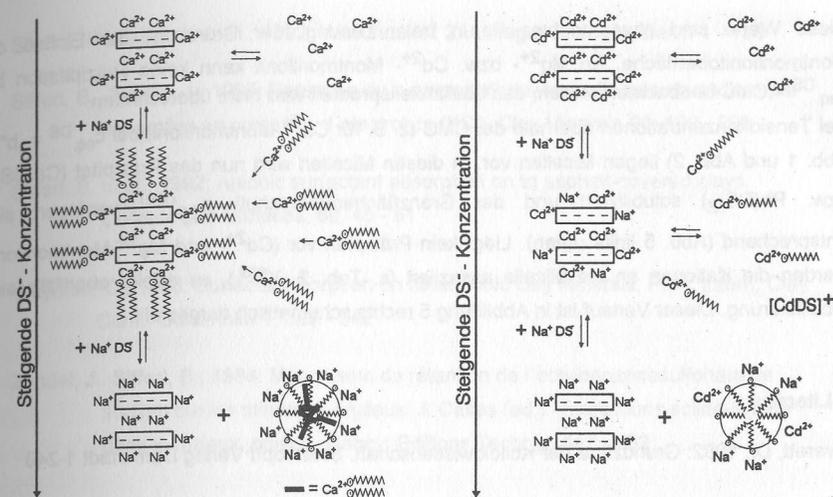


Abb. 5: Sorptionsverlauf von  $\text{NaDS}$  an  $\text{Ca}^{2+}$ - und  $\text{Cd}^{2+}$ -Montmorillonit (schematisch)

Mit zunehmender Tensidkonzentration erfolgt zunächst eine geringe Mobilisierung der Metallionen aus den Montmorilloniten durch Bildung löslicher Komplexe. Wird unterhalb der CMC das Löslichkeitsprodukt  $K_L$  überschritten, so fällt an der äußeren Oberfläche unlösliches  $\text{M}(\text{DS})_2$  aus ( $c_{\text{eq}}^{\text{DS}} = \text{„a“}$  für  $\text{Ca}^{2+}$  in Abb. 1 und Abb. 2). Dies kann auch als Sorption von  $\text{DS}^-$  interpretiert werden, eine Intercalation findet nicht statt. Abb. 5 zeigt diesen Prozeß schematisch auf der linken Seite. Eine spezifische Adsorption oder ein Ionenaustausch  $\text{DS}^-$  gegen  $\text{OH}^-$  an den Kanten wird im untersuchten Konzentrationsbereich ebenfalls nicht beobachtet. Falls solche Prozesse eine wesentliche Rolle spielten, müßte eine Adsorption auch an  $\text{Mg}^{2+}$ - bzw.  $\text{Cd}^{2+}$ -Montmorillonit gefunden werden, dies ist jedoch nicht der Fall. Die Löslichkeitsprodukte können so für  $\text{Ca}(\text{DS})_2$  bzw.  $\text{Pb}(\text{DS})_2$  an der Montmorillonitoberfläche bestimmt werden (s. Tab. 2).

Tabelle 2: Löslichkeitsprodukte von  $\text{Ca}(\text{DS})_2$ - und  $\text{Pb}(\text{DS})_2$ -Montmorillonit, berechnete CMC-Werte sowie Assoziationskonstanten  $\chi^{\text{ass}}$ .

System	$-\log K_L$	CMC, $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	$\chi^{\text{ass}}$
$\text{DS}^-/\text{Ca}^{2+}$ -Montmorillonit	9,9	6,6	0,09
$\text{DS}^-/\text{Pb}^{2+}$ -Montmorillonit	10,6	7,5	0,11
$\text{DS}^-/\text{Cd}^{2+}$ -Montmorillonit	-	5,3	0,04
$\text{DS}^-/\text{Mg}^{2+}$ -Montmorillonit	-	5,6	0,05

Diese Werte sind etwas kleiner als in freier Lösung, der Grund ist der Einfluß der Montmorillonitoberfläche. An  $Mg^{2+}$ - bzw.  $Cd^{2+}$ - Montmorillonit kann keine Präzipitation bei  $c_{eq}^{DS} < CMC$  beobachtet werden, das Löslichkeitsprodukt wird nicht überschritten.

Bei Tensidkonzentrationen oberhalb der CMC (z. B. für  $Ca^{2+}$ -Montmorillonit bei  $c_{eq}^{DS} = „b“$  in Abb. 1 und Abb. 2) liegen Micellen vor. In diesen Micellen wird nun das Präzipitat  $(Ca(DS)_2)$ , bzw.  $Pb(DS)_2$  solubilisiert und der Grenzflächenüberschuß  $n_{DS}^{\sigma(v)}$  verringert sich entsprechend (Abb. 5 links unten). Liegt kein Präzipitat vor ( $Cd^{2+}$ - und  $Mg^{2+}$ -Montmorillonit) werden die Kationen an die Micelle assoziiert (s. Tab. 2,  $X^{ass.}$ ), es erfolgt ebenfalls eine Mobilisierung. Dieser Verlauf ist in Abbildung 5 rechts schematisch dargestellt.

## 6 Literatur

- Everett, D., 1992: Grundzüge der Kolloidwissenschaft. Steinkopff Verlag Darmstadt 1-248
- Hanna, H., Somasundaran, P., 1979: Equilibration of kaolinite in aqueous inorganic and surfactant solutions. *Journal of Colloid and Interface Sci.* **70**, 181 - 191
- Hoffmann, A., 1976: Zweiphasen-Titration von Aniontensiden mittels einer verbesserten Rührmethode. *Fette, Seifen, Anstriche*, **78**, 367 - 368
- Hower, W., 1970: Adsorption of surfactants on montmorillonite. *Clays and Clay Min.*, **18**, 97 -105
- Kallay, N. et al., 1986: Precipitation of surfactant salts: The effect of counterion exchange on micelles. *Acta Chemica Scandinavia, A* **40**, 257 - 260
- Kallay, N. et al., 1985: Solubility and enthalpy of precipitation of magnesium, calcium, strontium and barium dodecyl sulfates. *Journal of Colloid and Interface Sci.*, **106**, 452 - 458
- Krznicar, I. et al., 1979: Association and precipitation of alkaline earth dodecyl sulphate in aqueous media. *Croatia Chemica Acta*, **52**, 183 - 189
- Kuhnt, G., Knief, K., 1991: Ökologisches Verhalten von Tensiden in Böden. Kiel, 1 - 72, Geographisches Institut der Universität Kiel
- Law, J., Kunze, G., 1966: Reaction of surfactants with montmorillonite: adsorption mechanisms. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **30**, 321 - 327
- Peacock, J., Matijevic, E., 1980: Precipitation of alkylbenzene sulfonates with metal ions. *Journal of Colloid and Interface Sci.*, **77**, 548 - 554

Stache, H., Großmann, H., 1992: Waschmittel. 2. Auflage, Springer, Berlin 1 - 139

Siffert, B., Zundel, J., 1985: Retention du n-paraocylbenzènesulfonate de sodium par les argiles en presence d'electrolyte (KCl). *Clay Minerals* **20**, 189 - 208

Siffert, B. et al., 1992: Anionic surfactant adsorption on to asphalt-covered clays. *Colloids and Surfaces*, **69**, 45 - 51

Wayman, C., 1963: Surfactant Sorption on heteroionic clay minerals. *Proc. Intern. Clay Conf.*, Stockholm **1**, 329 - 342

Zundel, J., Siffert, B., 1984: Mécanisme de rétention de l'octylbenzènesulfonate de sodium sur les minéraux argileux. *J. Cases (ed.): Interactions solide-liquide dans le milieux poreux*. Nancy: Editions Technip, 447 - 462