

BESTIMMUNG DES KATIONENAUSTAUSCHVERMÖGENS UND DER OBERFLÄCHE VON BENTONITEN, ILLIT UND KAOLINIT DURCH METHYLENBLAUADSORPTION

G. KAHR und F.T. MADSEN

Tonmineralogisches Labor des Instituts für Geotechnik, ETH, CH-8092 Zürich

ZUSAMMENFASSUNG

Farbstoffkationen wie Methyleneblau werden an Tonmineralen hauptsächlich durch Kationenaustausch adsorbiert. Deshalb ist ihre Adsorption von den austauschbaren Kationen am Tonmineral, vom pH und von der Konzentration der Farbstoffkationen abhängig. Durch Methyleneblauadsorption lässt sich die Kationenaustauschkapazität von Tonen bestimmen, wenn die Proben in der Natrium-Form vorliegen und der pH neutral ist. Man erhält dann die gleichen Werte, wie sie mit der Ammoniumazetatmethode bestimmt werden. Die Oberfläche der Bentonite lässt sich aus der Methyleneblauadsorption nur berechnen, wenn die Fläche pro Ladung des Montmorillonits etwa der Fläche des Methyleneblaukations von 130 \AA^2 entspricht, d.h. die Zwischenschichtladung des Montmorillonits muss 0,28 - 0,33 Ladungen pro halbe Elementarzelle betragen.

Die Untersuchungen haben die Erfahrungen bei der Anwendung der Methyleneblaumethode bestätigt, dass nämlich mit optimaler Dispergierung, mit einem bestimmten Ton-Wasser-Verhältnis sowie konstantem pH und Dispergierungsmittelkonzentration und einer vorgegebenen Methyleneblau-Anfangsmenge gearbeitet werden muss, um reproduzierbare Ergebnisse erreichen zu können. Mit diesen Voraussetzungen lässt sich die Methyleneblauadsorption zur Qualitätskontrolle ähnlicher Tone und Tongemische anwenden.

EINLEITUNG

Die Bestimmung des Kationenaustauschvermögens (KAV) von Tonmineralen ist eine der fundamentalen Analysen zur Charakterisierung ihrer Eigenschaften. Die anerkannten Methoden der KAV-Bestimmungen, wie Ammonium-Sättigung und Barium-Austausch, sind relativ zeitaufwendig und müssen auch sorgfältig ausgeführt werden. Die Adsorption von kationischen Farbstoffen aus der Lösung an die Tone bietet eine potentiell schnelle und einfache Möglichkeit zur Bestimmung des Kationenaustauschvermögens. Deshalb werden für die Qualitätskontrolle von tonigen Materialien in der tonverarbeitenden Industrie die mittels der Methyleneblauadsorption bestimmten Methyleneblauwerte benutzt.

Je nach der Art, wie die Bestimmung ausgeführt wird, erhält man aber unterschiedliche Methyleneblauwerte. Die dann aus den Methyleneblauwerten berechneten Kationenaustauschvermögen, spezifischen Oberflächen und mechanischen Parameter sind dementsprechend von den angewendeten Methoden abhängig.

Bei der Methyleneblauadsorption wird das Methyleneblaukation gegen die austauschbaren Kationen der Tonminerale eingetauscht (HOFMANN & DAMMLER, 1969). Deshalb ist die Methyleneblauadsorption, wie auch bei andern Kationenaustausch-Reaktionen an Tonmineralen, stark von der Dispergierung der Tone, vom pH der Suspension, der eingesetzten Methyleneblaukonzentration und von der Art der austauschbaren Kationen abhängig.

Dies führte zur Standardisierung von Methoden, nach denen der Methyleneblauwert in der Industrie bestimmt wird. So titriert man die Tonsuspension nach API RP 13 B (1974) in einer 0,5-n Schwefelsäure mit einer 0,01-molaren Methyleneblaulösung. In der Giesserei-Industrie werden zur Untersuchung von bentonithaltigen Formsanden 2-proz. Natriumpyrophosphat oder Schwefelsäure-Pyrophosphatlösungen als Dispergierungsmittel verwendet. Die so bestimmten Methyleneblauwerte sind zur Qualitätskontrolle eines bestimmten Tones gut geeignet. Sie ergeben vor allem wegen der pH-abhängigen Kantenladung der Tonminerale zu niedrige Kationenaustauschvermögen (KAV), wenn sie in Schwefelsäure bestimmt werden (positive Kantenladung), und zu hohe Werte nach Dispergierung in Natriumpyrophosphatlösungen (negative Kantenladung), wie dies ALTHER (1983) in seinen Untersuchungen gefunden hat.

Der Endpunkt der Methyleneblauadsorption an Tonen wird meist nach der Halomethode bestimmt (API RP 13 B, 1974; VDG P 35, 1975). Dabei gibt man zu einer gerührten Tonsuspension nach und nach bestimmte Mengen Methyleneblaulösung und tüpfelt mit einem Glasstab jeweils einen Tropfen der Suspension auf ein Filterpapier. Zunächst breitet sich eine farblose Wasserfront kreisförmig im Filterpapier aus, während im

Zentrum der blau gefärbte Ton am Papier haften bleibt. Beim Erreichen des Endpunktes erscheint ein hellblauer Halo. Die Tonsuspension wird dann zwei Minuten weitergerührt, und es wird erneut durch eine Tüpfelprobe geprüft, ob sich wieder ein blauer Halo bildet. Ist das der Fall, so ist der Endpunkt erreicht. Andernfalls wird vorsichtig weiter titriert, bis der Halo nach zwei Minuten zusätzlicher Rührzeit nicht mehr verschwindet.

Nach der Methode von ROBERTSON & WARD (1951) wird zu Tonsuspensionen mit steigender Konzentration (6 Tests zur gleichen Zeit) immer gleichviel einer bestimmten Methyleneblaulösung zugegeben und nach 20 Minuten abfiltriert. Das erste nur leicht blaue Filtrat wird als Endpunkt der maximalen Aufnahme betrachtet. BINDERNAGEL et al. (1963), das VDG-MERKBLATT P 35 (1975) und SONDERLING & NELTNER (1983) bestimmen nach einem ähnlichen Verfahren den Endpunkt spektrophotometrisch. Dabei wird ein Ueberschuss an Methyleneblaulösung zugegeben, und in der überstehenden Lösung wird nach Abzentrifugieren oder Abfiltrieren des suspendierten Materials die Restkonzentration von Methyleneblau photometrisch bei Wellenlänge von 650 - 670 nm bestimmt.

Nach HANG & BRINDLEY (1970) und BOUST (1984) können die Oberfläche und das Kationenaustauschvermögen von Tonen in der Natriumform durch Methyleneblauadsorption bestimmt werden. Dabei wird die Oberfläche aus dem Methyleneblauverbrauch beim optimalen Flockungspunkt und das Austauschvermögen aus dem Adsorptionsplateau, d.h. der maximalen Methyleneblauaufnahme, berechnet. Als optimaler Flockungspunkt wird der Methyleneblaugehalt bezeichnet, bei dem nicht mehr alles zugegebene Methyleneblau adsorbiert wird. Das entspricht in einer Darstellung, in der die adsorbierte gegen die zugegebene Menge Methyleneblau aufgetragen ist, dem Punkt, wo eine Abweichung von der 45 Grad-Geraden beginnt. Beim optimalen Flockungspunkt wird eine monomolekulare Bedeckung mit Methyleneblau angenommen.

Im Gegensatz zu HANG & BRINDLEY (1970) fanden HOFMANN et al. (1967) keine gute Übereinstimmung zwischen der Methyleneblauadsorption und der Oberfläche von Kaoliniten, Halloysiten und einem Illit. Bei den Bentoniten wurde nur eine Abweichung bei einem höhergeladenen Bentonit zwischen der adsorbierten Menge Methyleneblau und der Oberfläche festgestellt. Für alle von ihnen untersuchten Tone stimmte die Methyleneblauadsorption gut mit der Menge der austauschbaren Kationen überein. Es wurde auch bemerkt, dass bei sorgfältiger Ausführung der Methyleneblauwert nicht ungenauer als die direkte Bestimmung des Kationenaustauschvermögens mit andern Methoden ist. Die Methyleneblaumethode wird deshalb von praktisch allen Bentonitproduzenten als Qualitätskontrolle der Abbaugüte verwendet.

Nach BRINDLEY & THOMPSON (1970) hängt die Methyleneblauadsorption sehr von der Art der Kationen am Ton ab. Sie ist nur in der Lithium- und Natriumform vollständig. Die unvollständige Methyleneblauadsorption bei höherwertigen Gegenionen wird von HOFMANN & DAMMLER (1969) auf die begrenzte Quellung und von BRINDLEY & THOMPSON (1970) auf sterische Probleme beim Austausch der höherwertigen austauschbaren Ionen durch das Methyleneblaukation zurückgeführt.

KELLY (1984) führt in seinem Review-Artikel aus, dass viele Eigenschaften der Tone sich mit den Messungen der Methyleneblaumethode korrelieren lassen. Die Methode ist weit verbreitet, weil sie einfach und schnell auszuführen ist. Übereinstimmende Ergebnisse lassen sich aber nur erzielen, wenn sie nach einem bestimmten Standard ausgeführt werden. Bei seinen Untersuchungen konnte er die Methode des maximalen Flockungspunktes nach HANG & BRINDLEY (1970) nicht nachvollziehen. Auch beobachtete er eine Verschiebung des Endpunktes nach niedrigeren Methyleneblauwerten mit steigendem Tonanteil in der Suspension bei gleichem Volumen (1 - 10 g Ton in 400 ml Wasser). Dies war bei der Endpunktbestimmung sowohl mit dem Halotest, als auch mit der photometrischen Methode der Fall. Um die Resultate verschiedener Anwender der Methyleneblaumethode miteinander vergleichen zu können, müssten die Bestimmungen nach einer fixen Methode und nach Eichung mit einem Standard ausgeführt werden. Als Standardmaterial benutzen viele Anwender der Methyleneblaumethode den Wyoming-Bentonit SWy-1 (Source Clay Minerals Repository).

In der vorliegenden Studie wurde der Methyleneblauwert von MX-80, Montigel, Arizona-Bentonit, Illit (Massif Central) und Kaolinit (China Clay) bestimmt, und die so erhaltenen Werte des Austauschvermögens und der Oberfläche wurden mit den nach anderen Methoden erhaltenen Werten verglichen. Auch wurde die Methyleneblauadsorption in Abhängigkeit der Verdünnung der Tonsuspension untersucht.

MATERIAL UND METHODEN

Es wurden die zwei normal geladenen Montmorillonite MX-80 und Montigel (Ladungsdichte/halbe Formeleinheit = 0.30 bzw. 0.28), der hochgeladene Montmorillonit Arizona (=0.36), der Illit vom Massif Central und der Kaolinit China Clay untersucht. Die Kationenaustauschvermögen (KAV), die Oberfläche und die Oberfläche pro Ladung sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die Austauschvermögen wurde mit der Ammoniumazetatmethode nach Auswaschen mit Alkohol bestimmt. Die Oberfläche von MX-80 und Montigel wurde aus dem Montmorillonitgehalt berechnet (MÜLLER-VONMOOS & KAHR, 1983). Die Oberfläche des Arizona-Bentonits und des Illits (97 m²/g) wurde durch Adsorption von Glycerin bestimmt (MADSEN, 1977). Die Oberfläche von Illit und Kaolinit wurde durch Adsorption von Stickstoff nach der BET-Methode bestimmt (MÜLLER-VONMOOS et al., 1985).

Tabelle 1

Austauschvermögen, Oberfläche und die damit berechnete Oberfläche pro austauschbares Ion der untersuchten Tone

Ton	Austauschvermögen (Konz. NH ₄ ⁺ -Ionen/g) mäq./g	Oberfläche m ² /g	Oberfläche pro NH ₄ ⁺ -Ion Å ² /Ton+
MX-80	0.76	562	123
Montigel	0.62	493	132
Arizona	1.20	820	114
Illit	0.27	105 (97)	65 (60)
Kaolinit	0.038	24	103

Bezeichnung	Herkunft	natürliche Kationen
MX-80	Na-Bentonit, Wyoming (USA)	Na
Montigel	Ca-Bentonit, Bayern (BRD)	Ca
Arizona SAz-1	Apache Country, Arizona (USA)	Ca
Illit	Massif Central, Le Puy (F)	Ca
Kaolinit	China Clay, St. Austin, Cornwall (GB)	Ca

Die Methyleneblauadsorption wurde nach folgenden Vorbehandlungen untersucht. Je 2 g ofentrockener (105 °C) Montmorillonit, 4 g Illit und 10 g Kaolinit wurden einerseits in 60 ml entsalztem Wasser und andererseits in 60 ml entsalztem Wasser, in dem 2 g Na₄P₂O₇ x 10 H₂O gelöst wurden, mit Ultraschall behandelt. Als dritte Art der Vorbehandlung wurden die Proben in entsalztem Wasser beschallt und anschliessend mit Dowex 50-Na⁺ in die Natriumform umgewandelt. Alle Suspensionen wurden in einem Messkolben auf 100 ml aufgefüllt. Jeweils 10 ml dieser Suspension wurden nach Zugabe von 40 ml entsalztem Wasser mit 0,01 molarer Methyleneblaulösung (Methyleneblaulösung (Methyleneblaulösung, Merck, Mr = 319,86) titriert. Der Endpunkt wurde nach der Halomethode bestimmt. Als Filterpapier wurde Schleicher und Schüll LS 14 und für die etwas schleppenden Uebergänge, wie beim Illit, das härtere Filterpapier Schleicher und Schüll Nr. 576 verwendet.

In einer weiteren Versuchsserie wurde das Ton-Wasser-Verhältnis verändert. Dabei wurde die Natriumform der Tone mit entsalztem Wasser auf die gewünschte Konzentration verdünnt. Nach der Zugabe von zunehmenden Mengen 0.01 molarer Methyleneblaulösung zu einer Reihe von Zentrifugenröhrchen aus Glas mit dem gleichen Tongehalt wurde zentrifugiert und dann die noch vorhandene Methyleneblaukonzentration in der überstehenden Lösung photometrisch (Lange LP 1W Filterphotometer) bei 620 nm gemessen. Bei den ersten Versuchen wurden 0.04 g Bentonit, 0.08 g Illit und 0.2 g Kaolinit mit zunehmenden Mengen 0.01 molarer Methyleneblaulösung von 0.2 bis 3 ml versetzt und auf 5, 25, 100ml in den Zentrifugenröhrchen mit Wasser aufgefüllt. In weiteren Experimenten wurde mit grösseren Gesamtvolumen von 50 bis 500ml bei entsprechend erhöhten Tongehalten gearbeitet.

RESULTATE UND DISKUSSION

Die Ergebnisse der Untersuchungen der Methyleneblauadsorption bei verschiedenen Vorbehandlungen sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

Kationenaustauschvermögen und Oberfläche, berechnet aus dem Methyleneblau-Verbrauch nach der Halomethode. Vorbehandlung der Proben durch Beschallen in Wasser, Beschallen in Na₄P₂O₇, sowie Umwandlung in die Natriumform nach Beschallen.

Ton Tonmenge /100 ml	Vorbehandlung	Kationenaustausch- vermögen mMol/g	Oberfläche = 782,9 x mMol/g m ² /g
MX-80 2 g	Wasser	0,70	548
	Na ₄ P ₂ O ₇	0,75	587
	Na-Form	0,70	548
Montigel 2 g	Wasser	0,50	391
	Na ₄ P ₂ O ₇	0,65	509
	Na-Form	0,65	509
Arizona 2 g	Wasser	0,65	509
	Na ₄ P ₂ O ₇	1,10	861
	Na-Form	1,15	900
Illit 4 g	Wasser	0,10	78
	Na ₄ P ₂ O ₇	0,20	156
	Na-Form	0,25	196
Kaolinit 10 g	Wasser	0,035	27
	Na ₄ P ₂ O ₇	0,055	43
	Na-Form	0,035	27

Die Ergebnisse mit der Zugabe von bestimmten Mengen von Methyleneblaulösung und die photometrische Bestimmung der noch vorhandenen Methyleneblaukonzentration in der überstehenden Lösung für Kaolinit, Illit, MX-80 und Arizona sind in den Figuren 1 - 4 dargestellt. Bei diesen Versuchen hat es sich durch die nicht vollständige Adsorption des Methyleneblaus bei kleinen Methyleneblauzugaben gezeigt, dass eine minimale Methyleneblaukonzentration vorhanden sein muss, damit der erste Ionenaustausch beginnt. Diese Konzentration variiert je nach Ton zwischen 10⁻⁶ und 10⁻⁵ mol/l. Die Halomethode wies deshalb vor allem bei den Bentoniten am Anfang einer Titration freies Methyleneblau nach. Dies ist in den Figuren 1 - 4 (oben) gut sichtbar an der Methyleneblaukonzentration, welche bei kleinen Methyleneblauzugaben über der Nachweisgrenze des Filterpapiers LS 14 lag.

Mit zunehmender Methyleneblauzugabe wurde eine minimale Methyleneblaukonzentration in der überstehenden Lösung meist etwas vor der Menge erreicht, welche dem Austauschvermögen der Tone mit Ammoniumacetat entsprach. Diese Konzentrationsminimumkurve wurde umso breiter, je verdünnter die Tonsuspension vorlag. Dadurch trat auch die von KELLY (1984) beobachtete Verschiebung des Endpunktes mit zunehmender Verdünnung der Tonsuspension auf, wenn mit der Halomethode als Endpunktindikator gearbeitet wurde. Berechnet man mit der Methyleneblauzugabekonzentration bei dieser minimalen Methyleneblaukonzentration in

der überstehenden Lösung die monomolekulare Bedeckung an Methylenblau, so erhält man relativ gute spezifische Oberflächenwerte für die untersuchten Tone.

Tabelle 3

Spezifische Oberflächenwerte, berechnet bei der Methylenblauzugabe (Zugabe MB) mit der minimal gemessenen Methylenblaukonzentration in der überstehenden Lösung unter der Annahme einer monomolekularen Bedeckung an Methylenblau.

Ton	Ton-Konz. g / 100 ml	Zugabe MB ml	Adsorption mMol / g	Oberfläche m ² / g
China Clay	5.0	15	0.03	23.5
Illit MC	1.0	15	0.15	118
MX-80	0.3	20	6.7	522
Arizona	0.2	20	1.0	782

Dieser Befund sollte nicht überbewertet werden, da noch zu wenig Resultate von solchen Versuchen vorliegen.

Der optimale Flockungspunkt vor dem Zentrifugieren konnte nicht immer erkannt werden, da vor allem bei den Bentoniten und dem Illit in der Nähe der optimalen Adsorption eher eine Dispergierung zu beobachten war. Dies wurde auch in der Arbeit von KELLY (1984) beschrieben.

Die Abweichung von der 45 Grad-Geraden in der graphischen Darstellung der eingesetzten gegen die adsorbierte Methylenblaukonzentration, wie dies von HANG & BRINDLEY (1970) beschrieben wurde, konnte nicht als Kriterium für den maximalen Flockungspunkt und der daraus abgeleiteten, monomolekularen Bedeckung verwendet werden. Die beobachteten Abweichungen von der 45 Grad-Geraden entsprachen eher dem Austauschvermögen (ausser beim Kaolinit). Ebenso ergaben die Adsorptionplateaus, die dem Austauschvermögen entsprechen sollten, dementsprechend immer zu hohe Austauschwerte.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Die Untersuchungen bestätigen sehr deutlich, dass das Kationenaustauschvermögen von Bentoniten nur in der Natriumform, gemäss BRINDLEY & THOMPSON (1970) auch in der Lithiumform, durch Methylenblauadsorption bestimmt werden kann. Bei dem in der Natriumform vorliegenden Bentonit MX-80 erhält man gute Werte nach allen drei Vorbehandlungen. Dagegen sind die Werte von Montigel und Arizona-Bentoniten, die vorwiegend Calcium und Magnesium als Gegenionen enthalten, nach Beschallen in entsalztem Wasser deutlich zu tief. Vermutlich wurde der Montmorillonit beim Dispergieren in der Natriumpyrophosphatlösung weitgehend in die Natriumform umgewandelt.

Im Unterschied zum Kaolinit scheint die Umwandlung in die Natriumform auch bei der Bestimmung des Austauschvermögens des Illits notwendig zu sein. Das hohe Austauschvermögen des Kaolinites nach Dispergierung in der Natriumpyrophosphatlösung scheint auf die Adsorption von Pyrophosphat an den grossen Kantenflächen des Kaolinites zurückzuführen zu sein. Dabei werden die Kanten negativ geladen und neue Austauschplätze für das Methylenblau geschaffen. HOFMANN et al. (1967) vermuteten, dass auch die Bildung von Methylenblau-Hydroxid beim hohen pH der Pyrophosphatlösungen für den höheren Methylenblauwert verantwortlich ist.

Aus der Methylenblauadsorption mit der Halomethode liess sich die Oberfläche von MX-80 und Montigel in der Natriumform recht gut bestimmen; dagegen waren die Werte beim höher geladenen Arizona-Bentonit und vor allem beim hoch geladenen Illit in der Natriumform zu hoch. Die Untersuchungen zeigen also, dass die Oberfläche von Bentoniten durch Methylenblauadsorption beim entsprechenden Wert für das Austauschvermögen nur bestimmt werden kann, wenn ihre Oberfläche pro Ladung mit der Oberfläche des Methylenblaukations einigermassen übereinstimmt, d.h. wenn die mit der Alkylammoniummethode bestimmte Ladungsdichte des Montmorillonits 0,28 - 0,33 Ladungen pro halbe Elementarzelle beträgt (MÜLLER-VONMOOS & KAHR, 1983). Der entscheidende Vorgang bei der Adsorption der kationischen

Farbstoffmoleküle ist der Kationenaustausch, wie dies schon durch die Messungen von ESMODI (1949) bestätigt wurde. Für andere Festkörper sind ähnliche Mechanismen zu erwarten (GILES et al, 1969).

Die Untersuchungen haben die Erfahrungen bei der Anwendung der Methylenblaumethode bestätigt, dass mit optimaler Dispergierung, mit einem bestimmten Ton-Wasser-Verhältnis und mit einer vorgegebenen Anfangsmethylenblaukonzentration gearbeitet werden muss, um reproduzierbare Ergebnisse erreichen zu können. Mit diesen Voraussetzungen lässt sich die Methylenblaumethode zur Qualitätskontrolle ein und desselben Bentonits einsetzen (MÜLLER-VONMOOS & KAHR, 1982; ALTHER, 1983; HIGGS, 1988).

ANHANG

Praktische Ausführung zur Bestimmung des Methylenblauwertes.

Die hier beschriebene Halomethode stellt die einfachste im Labor durchzuführende Routineanalyse dar. Es wurde auf die Beschreibung der aufwendigeren Bestimmung der Methylenblaukonzentration in der überstehenden Lösung mit dem Photometer, nach Zugabe einer bestimmten Menge Methylenblau zum Ton und dann dem Abzentrifugieren des Tons, verzichtet.

0.5 g Bentonit (bei Tonen mit kleinerem Austauschvermögen 1g) werden mit 1g Natriumhexametaphosphat (Puffer pH 7 und Dispersionsmittel) versetzt, 50 ml entsalztes Wasser hinzugegeben und mit Ultraschall dispergiert. Mit einer Bürette wird dann die 0.01 molare Methylenblaulösung (3.198g Methylenblaulösung in einem Liter Wasser) zuerst in 1 bis 0.5 ml Schritten und in der Nähe des Endpunktes tropfenweise zu der mit einem Magnetrührer gerührten Suspension hinzugegeben. Nach jeder Zugabe wird mit einem Glasstab ein Tropfen auf ein Filterpapier LS 14 (Schleicher und Schüll) gegeben und so auf das Erscheinen des Halos geprüft. Der Verbrauch an Methylenblaulösung in ml entspricht bei einer Einwaage von 1g Ton dem Austauschvermögen in mÄq./100g Ton.

LITERATUR

- Alther, G.R., 1983: The Methylene Blue Test for Bentonite Liner Quality Control, Geotechnical Testing Journal, 6(3), 128 - 132.
- API RP 13B, 1974: API recommended practice standard procedure for testing drilling fluids. 9.32 - 9.36.
- Bindernagel, I., Granitzki, K.E., & Orth, K., 1963: Schnellverfahren zur Bestimmung der Methylenblauadsorption auf der Oberfläche von montmorillonithaltigen Tonmineralien, Giesserei, 50, 457 - 460.
- Boust, D., 1984: Mesures des surfaces spécifiques de sédiment marin. Bulletin de Liaison du LCPC No. 134, 60.
- Brindley, G.W., and Thompson, T.D., 1970: Methylene blue absorption by montmorillonites. Determination of surface areas and exchange capacities with different initial cation saturations (Clay-organic studies XIX), Israel Journal of Chemistry 8, 405 - 415.
- Esmodi B.S., 1949: Adsorption of Dyestuffs by montmorillonite. Clay Minerals Bull. 3, 76-79.
- Giles, C.H., D'Silva, A.P. & Trivedi, A.S.; 1969: Use of dyes for specific surface measurement. In: D.H. Everett and R.H. Ottewill (Editors), Surface area determination, Proc. Int. Symp. Surface area determination 1969, Butterworths, London, 317-329.
- Hang, P.T., and Brindley, G.W., 1970: Methylene blue absorption by clay minerals. Determination of surface areas and cation exchange capacities (Clay-organic studies XVIII). Clays and Clay Minerals 18, 203 - 212.
- Higgs, N.B., 1988: Methylene Blue Adsorption as a Rapid and Economical Method of Detecting Smectite, Geotechnical Testing Journal 11(1), 68 - 71.

Hofmann, U., Schaller D., Kottenhahn H., Dammler I., & Marcos S. 1967: Die Adsorption von Methylenblau an Kaolin, Ton, Bentonit. *Giesserei* 54, 97 - 101.

Hofmann, U., und Dammler, I., 1969: Methylenblauadsorption an Montmorillonit. *Chimia* 23, 476 - 480.

Kelly, W.J., 1984: Review of the Methylene blue Test, *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 5 (11-12), 886 - 894.

Madsen, F.T., 1977: Surface area measurements of clay minerals by glycerol sorption on a thermobalance. *Thermochimica Acta* 21, 89 - 93.

Müller-Vonmoos, M., und Kahr, G., 1982: Bereitstellung von Bentoniten für Laboruntersuchungen. *NAGRA NTB* 82 - 04.

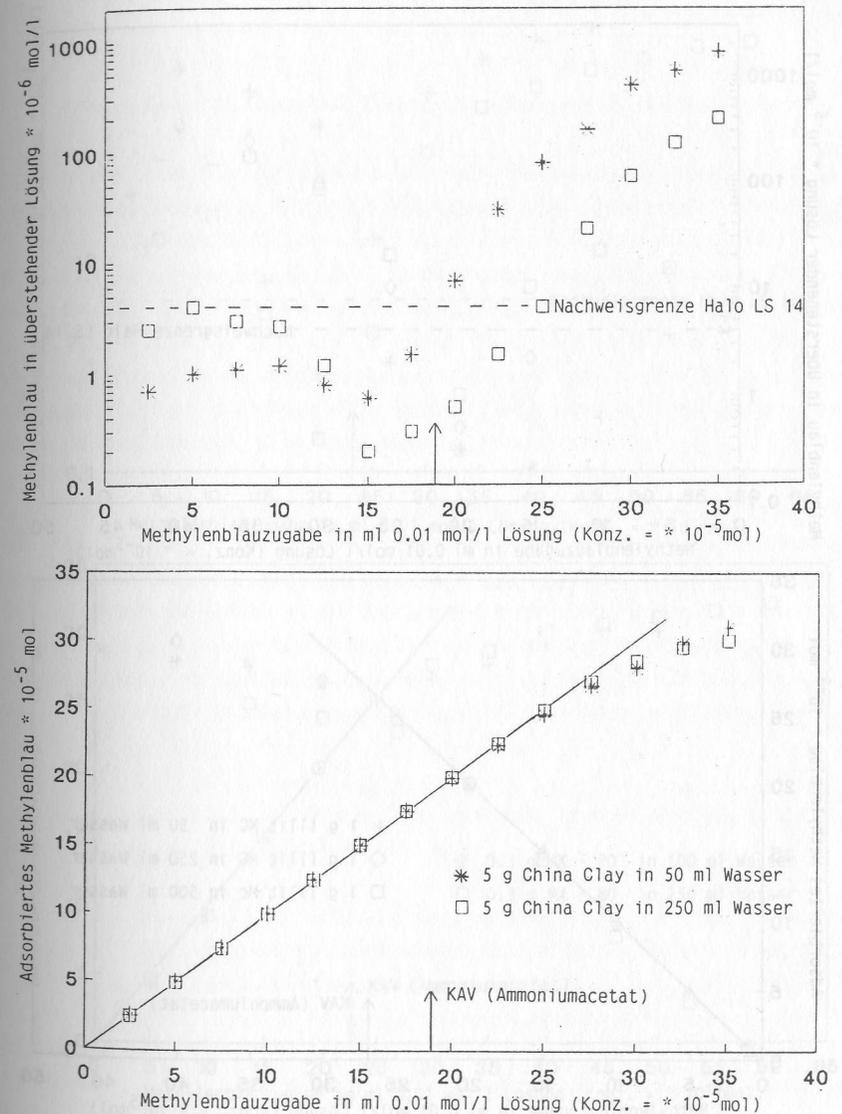
Müller-Vonmoos, M., & Kahr, G., 1983: Mineralogische Untersuchungen von MX-80 und Montigel. *NAGRA NTB* 83 - 12.2

Müller-Vonmoos, M., Honold, P., & Kahr, G., 1985: Das Scherverhalten reiner Tone. *Mitteilungen des IGB der ETH*, Nr. 128.

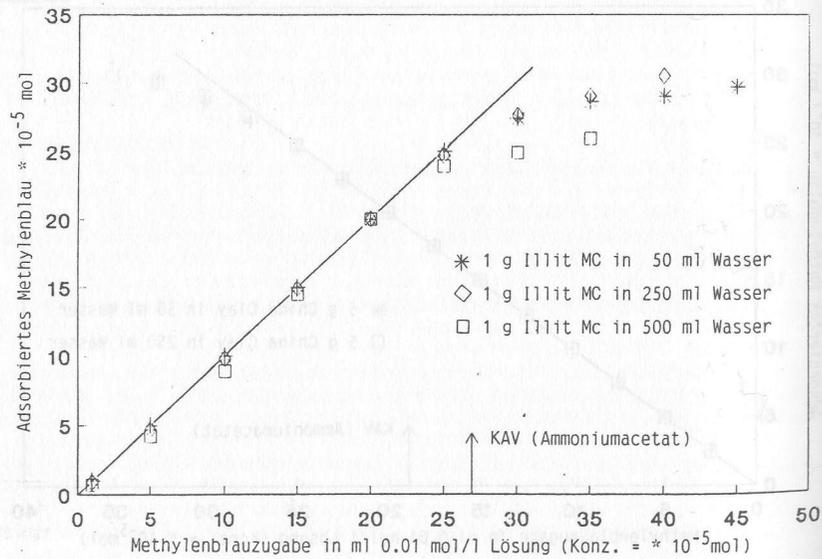
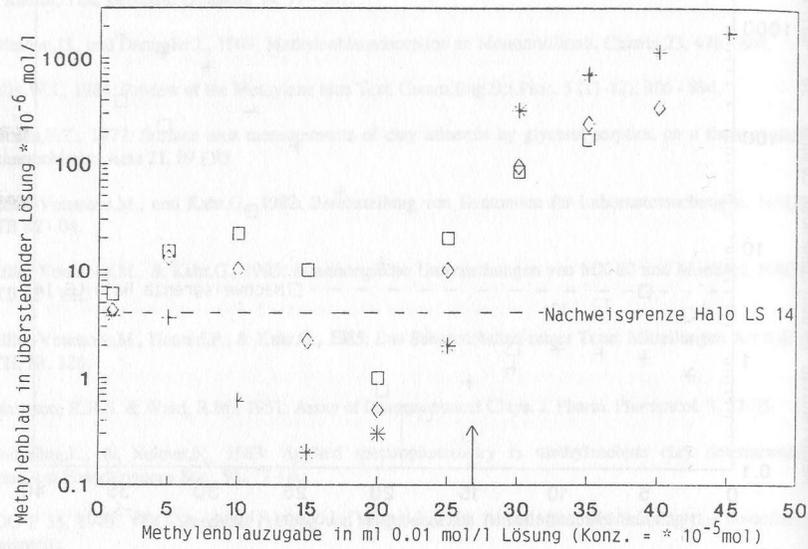
Robertson, R.H.S. & Ward, R.M., 1951: Assay of Pharmaceutical Clays. *J. Pharm. Pharmacol.* 3, 27-35.

Sonderling, L., & Neltner, S., 1983: Applied spectrophotometry in methyleneblue clay determinations. *Trans. Am. Foundrymen Soc.*, 91, 77 - 80.

VDG P 35, 1975: VDG-Merkblatt Prüfung von tongebundenen Formstoffen, Bestimmung des bindefähigen Tonanteils.

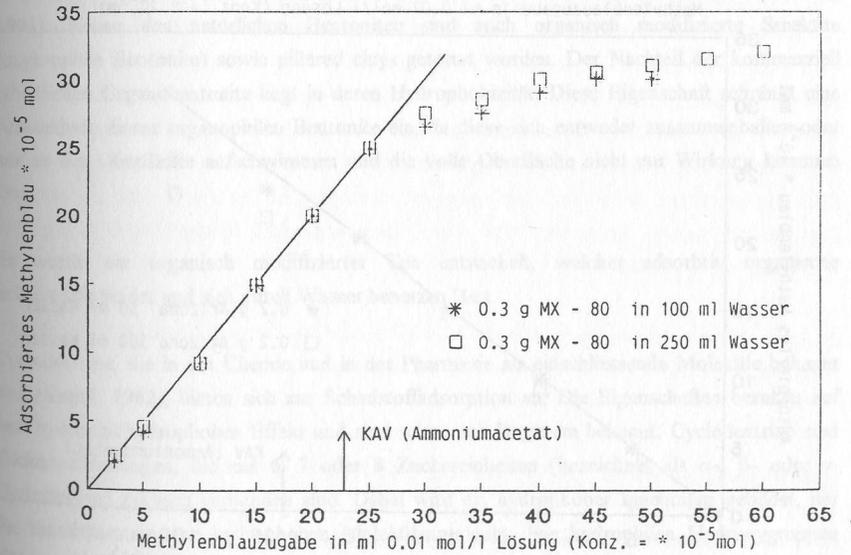
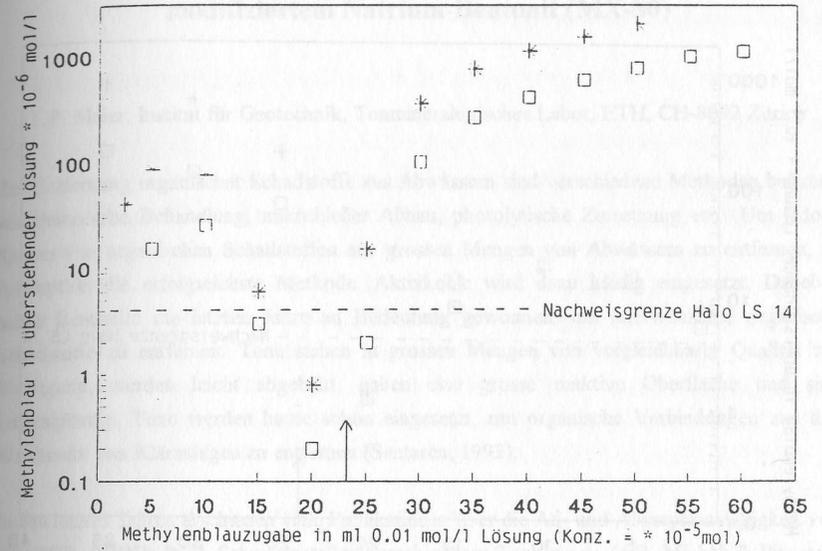


Figur 1: Kaolinit (China Clay)
 Photometrisch gemessene Methylenblaukonzentration in der überstehenden Lösung und der daraus abgeleiteten, adsorbierten Methylenblau menge in Abhängigkeit der Zugabe Methylenblaulösung zu einer Suspension von 5 g Kaolinit (China Clay) in 50 und 250 ml Wasser.



Figur 2: Illit MC

Photometrisch gemessene Methyleneblaukonzentration in der überstehenden Lösung und der daraus abgeleiteten, adsorbierten Methyleneblaumenge in Abhängigkeit der Zugabe Methyleneblaulösung zu einer Suspension von 1 g Illit in 50, 250 und 500 ml Wasser.



Figur 3: Bentonit MX-80

Photometrisch gemessene Methyleneblaukonzentration in der überstehenden Lösung und der daraus abgeleiteten, adsorbierten Methyleneblaumenge in Abhängigkeit der Zugabe Methyleneblaulösung zu einer Suspension von 0.3 g Kaolinit Bentonit MX-80 in 100 und 250 ml Wasser.

Adsorption von 4-Chlorphenol an mit kationisiertem β -Cyclodextrin modifiziertem Natrium-Bentonit (MX-80)

L.P. Meier, Institut für Geotechnik, Tonmineralogisches Labor, ETH, CH-8092 Zürich

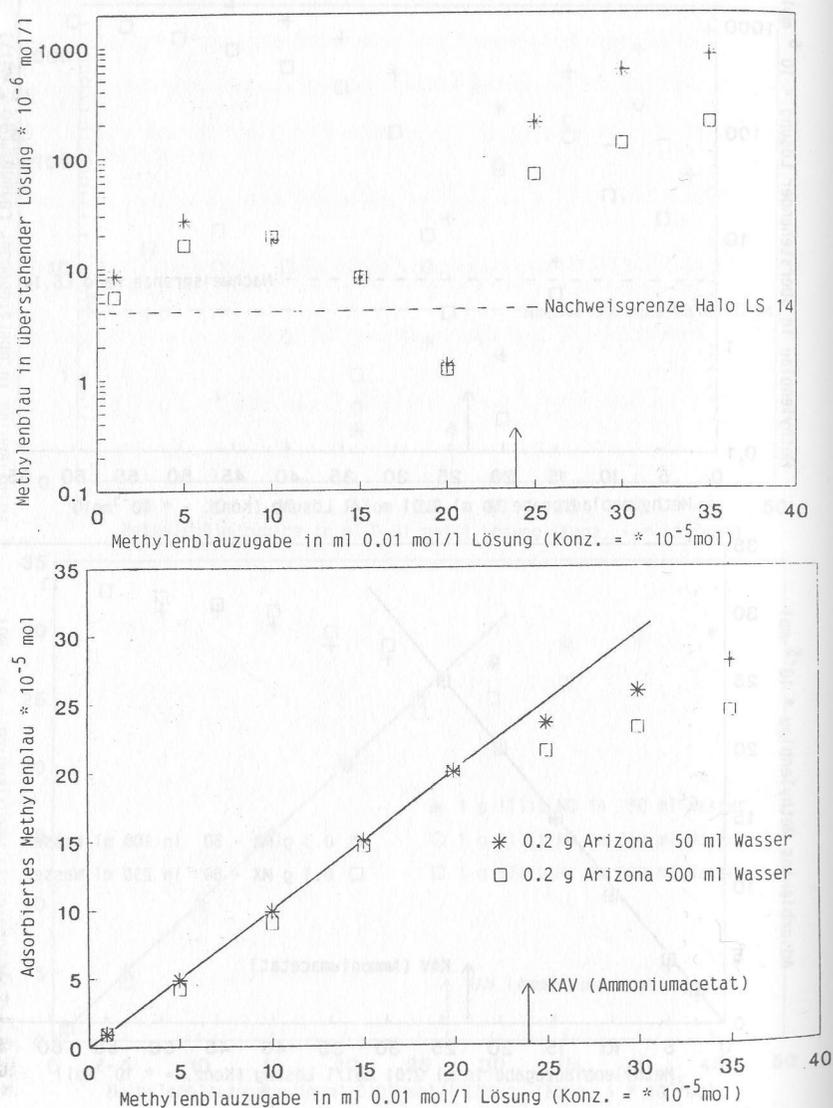
Zur Entfernung organischer Schadstoffe aus Abwässern sind verschiedene Methoden bekannt, wie thermische Behandlung, mikrobieller Abbau, photolytische Zersetzung etc.. Um jedoch Spuren von organischen Schadstoffen aus grossen Mengen von Abwässern zu entfernen, ist Adsorption die erfolgreichste Methode. Aktivkohle wird dazu häufig eingesetzt. Daneben haben Bentonite die letzten Jahre an Bedeutung gewonnen, um unerwünschte organische Schadstoffe zu entfernen. Tone stehen in grossen Mengen von vergleichbarer Qualität zur Verfügung, werden leicht abgebaut, haben eine grosse reaktive Oberfläche und sind kostengünstig. Tone werden heute schon eingesetzt, um organische Verbindungen aus den Abwässern von Kläranlagen zu entfernen (Santarén, 1993).

In den letzten Jahren erschienen viele Publikationen über die Ad- und Absorptionsfähigkeit von z.B. PCB, PCDD, PCP, Schwermetallen verschiedener Tone u.s.w. (z.B. Michot & Pinnavia, 1991). Neben den natürlichen Bentoniten sind auch organisch modifizierte Smektite (organophile Bentonite) sowie pillared clays getestet worden. Der Nachteil der kommerziell erhältlichen Organobentonite liegt in deren Hydrophobizität. Diese Eigenschaft schränkt eine Anwendung dieser organophilen Bentonite ein, da diese sich entweder zusammenballen oder nur an der Oberfläche aufschwimmen und die volle Oberfläche nicht zur Wirkung kommen kann.

Es wurde ein organisch modifizierter Ton entwickelt, welcher adsorbtiv organische Schadstoffe bindet und sich durch Wasser benetzen lässt.

Cyclodextrine, die in der Chemie und in der Pharmazie als einschliessende Moleküle bekannt sind (Szejtli, 1982), bieten sich zur Schadstoffadsorption an. Die Eigenschaften beruhen auf dem hydrophil/hydrophoben Effekt und sind schon seit längerem bekannt. Cyclodextrine sind Zuckerverbindungen, die aus 6, 7 oder 8 Zuckereinheiten (bezeichnet als α -, β - oder γ -Cyclodextrin) zyklisch verbunden sind. Dabei wird ein hydrophober Innenraum gebildet, der die Einschliessung von hydrophoben Molekülen erlaubt. Die hydrophilen Hydroxygruppen bilden die Aussenhülle und garantieren die Benetzbarkeit. Cyclodextrine sind als Oligosaccharide biologisch abbaubar und daher nicht umwelttoxisch.

Nachteilig wirkt sich aus, dass nur ein Molekül pro Cyclodextrin-Molekül aufgenommen werden kann. Sie besitzen also eine niedrige Kapazität. Falls Cyclodextrine jedoch eine hohe



Figur 4: Bentonit-Arizona

Photometrisch gemessene Methylenblaukonzentration in der überstehenden Lösung und der daraus abgeleiteten, adsorbierten Methylenblaumenge in Abhängigkeit der Zugabe Methylenblaulösung zu einer Suspension von 0.2 g Bentonit-Arizona in 50 und 500 ml Wasser.