

Diskussion

Es konnte gezeigt werden, dass sich modifiziertes β -Cyclodextrin an Bentonit binden lässt. Für die gemessene, durchschnittliche Ladung von 3,2+Ladungen pro Cyclodextrin wurde ein 120% Ionen-Austausch erreicht. Es wird angenommen, dass die höher geladenen Cyclodextrine bevorzugt adsorbieren.

Die Adsorptionsdaten von 4-Chlorphenol an dem so modifizierten Bentonit wurden gemessen. Sie weisen auf eine wesentlich schlechtere Bindung des 4-Chlorphenols an den modifizierten Bentonit hin, als bei mit hydrophoben Kationen wie mit Dimethyldioctadecylammonium belegtem Bentonit festgestellt wurde (Michot et al., 1991). Eine Berechnung des Besetzungsgrades der Cyclodextrine belegt eine niedrige, prozentuale Röhrenbesetzung. Sie überschreitet auch bei 1600ppm 4-Chlorphenol-Lösung bei Zugabe von etwa 1% Adsorber eine 15%-ige Belegung nicht. Ein Grund dürfte die Tatsache sein, dass Cyclodextrin gemäss der Messung des Zwischenschichtabstandes von 8,7Å hauptsächlich quer in die Schicht eingelagert wird, also mit verschlossenen Öffnungen. Die Diffraktometer-Messungen zeigten zusätzlich ein schwaches Signal bei einem Zwischenschichtabstand von 11Å, was auf stehende aber gequetschte Röhren hinweist. Eine Einlagerung von 4-Chlorphenol wird damit in beiden Fällen erschwert. Weil Cyclodextrin modifizierter Bentonit neben einer deutlich kleineren Affinität zu 4-Chlorphenol auch eine kleine Kapazität aufweist, ist er für eine 4-Chlorphenoladsorption weniger geeignet. Deshalb scheint die Eignung für allgemeine Schadstoff-Adsorptionszwecke wenig versprechend. Da die Cyclodextrine jedoch nur kleine Moleküle binden, könnte ihre Anwendung für besondere Zwecke, wie etwa für die Entfernung eines speziellen Giftstoffes aus stark kontaminierten Gewässern diskutiert werden.

Literatur

- Deratani, A., Lelièvre, G., Maraldo, T., Sébille, B.**, 1989: Carbohydr. Res., 192, 215-222;
Haderlein, S., 1992: Die Bedeutung mineralischer Oberflächen für die Mobilität von substituierten Nitrophenolen und Nitrobenzolen in Böden und Grundwasser, Diss ETH Nr.9744, 1-101;
Harrien-Rees, K., 1993: Minerals in waste and effluent treatment, Industrial Minerals May, 304, 29-39;
Michot, L.J. & Pinnavia, Th.J., 1991: Adsorption of chlorinated phenols from aqueous solution by surfactant-modified pillared clay; Clays & Clay Min. 34, 581-585;
Santarén, J., 1993: European market developments for absorbent clays. Industrial Minerals January, 304, 35-47;
Szejtli, J., 1982: Cyclodextrins and their inclusion complexes; Akadémiai, Budapest, 1-275

Wasserbenetzbare und -dispergierbare organophile Tone

Ruth Haas

*Tonmineralogisches Labor des Institutes für Geotechnik, ETH-Zürich
Sonneggstrasse 5, CH-8092 Zürich*

Zusammenfassung

Organophile Tone werden häufig als Zusatz zu Emulsionen und organischen Werkstoffen verwendet, wie z.B. Farben oder Schmierfetten, deren Thixotropie sie günstig beeinflussen. Ihr Einsatz in wasserhaltigen Werkstoffen hingegen ist durch ihre Hydrophobizität stark eingeschränkt. In Laborversuchen wurden neue zu 100% organophile Tone hergestellt, welche sowohl durch Wasser benetzbar sind als auch organische Schadstoffe adsorbieren. Die maximale 2-Chlorphenol Adsorption der neuen organophilen Tönen erreichte Vermiculit mit der höchsten Ladungsdichte von ca. ≥ 0.8 pro 1/2 Elementarzelle. In der Reihenfolge der 2-Chlorphenol Adsorption absteigend wird er gefolgt von Laponit (0.45-0.5 Ladungen pro 1/2 Elementarzelle), Montigel und Wyoming-Bentonit (0.3-0.34 Ladungen pro 1/2 Elementarzelle).

Einleitung

Bei der Herstellung organophiler Tone werden die natürlichen anorganischen Kationen des Tones gegen organische Kationen ausgetauscht. Dabei verändert sich drastisch das Verhalten der Tone - von hydrophil werden sie organophil. Organophile Bentonite haben ein breites Anwendungsfeld, z.B. in der Mineralöl- und Waschmittelindustrie, der chemischen Industrie und anderen Bereichen (z.B. JASMUND & LAGALY, 1993). Unter anderem wird häufig deren Einsatz zur Abwasserbehandlung - als Alternative zu Aktivkohle- und in Tonbarrieren diskutiert, da organisch modifizierte Tone mit langen Alkylketten eine hohe Adsorptionsfähigkeit gegenüber organischen Verbindungen wie z.B. CKW aufweisen (z.B. BOYD & JAYNES, 1992; BOYD et al., 1988; WOLFE et al., 1986; MORTLAND et al., 1986; LEE et al., 1989). STOCKMEYER & KRUSE (1991) zeigten, dass von verschiedenen kommerziell erhältlichen organophilen Bentoniten der zu 50% organophile Bentonit Tixosorb der Firma Südchemie die stärkste Adsorption organischer Schadstoffe in Relation zum Kohlenstoffgehalt aufwies. Als Adsorption wurde dabei die Summe aller aus der Lösung entfernten Stoffe bezeichnet.

Die zur Zeit kommerziell erhältlichen zu 100% organophilen Bentonite sind jedoch hydrophob, dispergieren schlecht in Wasser und bieten daher bei der Verarbeitung mit anderen wasserhaltigen tonigen Materialien ernsthafte Mischprobleme (wie z.B. Mischung in Deponiebarrieren).

Material

Tone: Laponit EX 0101/A (synthetischer Hektorit der Firma Südchemie, Bayern), Na-Bentonit aus Wyoming, Ca-Bentonit aus Bayern (Handelsbezeichnung Montigel, Südchemie) und Vermiculit aus Santa Olalla (Spanien). Auswahlkriterium war die unterschiedliche Schichtladung der 4 Tone. Die Schichtladung wurde nach LAGALY (1982 und 1992) bestimmt. Die Tone enthalten keinen organischen Kohlenstoff mit Ausnahme von Montigel (0.03 Gew.-%). Im folgenden werden die Tone als Laponit, Wyoming-Bentonit, Montigel und Vermiculit bezeichnet.

Laponit wurde in Pulverform bezogen und direkt weiterverwendet. Von den anderen Tönen wurde die Fraktion $< 2\mu\text{m}$ nach Beschallung mit 20kHz in wässriger Suspension durch Sedimentation gewonnen. Vorhergehend wurden die Tone wie folgt behandelt: Wyoming-Bentonit wurde durch Zitrat-Dithionit Extraktion (MEHRA & JACKSON, 1960) von Eisenoxiden befreit. Vermiculit wurde mit siedendem H_2O_2 expandiert und mit einem Stabmixer zerkleinert. Der Austausch der 2-wertigen Kationen durch Na^+ im Zwischenschichtraum erfolgte für Montigel und Vermiculit durch 2-maligem Austausch für 24h in 1 M NaCl-Lösung. Wyoming-Bentonit, welcher zu 75% schon in Na^+ -Form ist, wurde ebenfalls 2mal für 24h mit 1 M NaCl-Lösung versetzt. Der Na^+ -Anteil konnte dadurch jedoch nicht gesteigert werden. Anschliessend wurden die Tone 6x mit einer Alkohol/Wasser Mischung (60:40) Chlorid-frei gewaschen, zentrifugiert, bei 55°C getrocknet, gemahlen und bei Raumtemperatur gelagert. Tabelle 1 gibt eine Übersicht der wichtigsten Eigenschaften der Tone.

Tabelle 1: Eigenschaften der Tone

Ton	Schichtladung/ 1/2 Elementarzelle	Gesamtoberfläche [m^2/g]	CEC (mäq/100g)	CEC $< 2\mu\text{m}$ (mäq/100g)
Wyoming-Bentonit	0.3-0.34	600	72	80
Montigel	0.33-0.37	500	60	70
Laponit	0.45-0.5	350	100	
Vermiculit	≥ 0.8	600	-	120-150*
Tixosorb	0.3	600	80-100	
Tixogel	0.3	500	80-100	

*der Fraktion $< 2\mu\text{m}$ und expandiert mit H_2O_2

Zu Vergleichszwecken wurden zwei kommerziell erhältliche organophile Bentonite der Firma Südchemie, Bayern, ausgewählt. Tixosorb wird aus ungereinigtem bayerischem Ca-Bentonit hergestellt und wird zu 50% seiner Kationenaustauschkapazität (CEC) im Trockenverfahren mit Dimethyl-dioctadecylammonium belegt. Tixogel VP wird im Nassverfahren aus einem Na-Bentonit (Wyoming) hergestellt. 100% seines CEC sind durch 100% Dimethyl-dioctadecylammonium ausgetauscht.

Organische Kationen: Als kommerziell erhältliche organische Kationen finden Alkylammonium-Ionen als Tenside das breiteste Anwendungsfeld. Aus dieser Gruppe wurde zu Vergleichszwecken Dimethyl-Dioctadecyl-Ammoniumbromid (im folgenden kurz als DMDO⁺ bezeichnet) ausgewählt (Fluka, purum $> 98\%$).

Synthese von DTMEA²⁺-Dibromid: Bei dieser Arbeit wurde ein Kation mit 2 polaren Enden synthetisiert, um die Wirkung von organischen Kationen mit 2 Ladungszentren bezüglich Schadstoffadsorption, "pillaring" Effekt und Dispergierungsverhalten in Wasser zu untersuchen. Di-Trimethyl-Eicosan-Ammonium-Dibromid (im folgenden kurz als DTMEA²⁺ bezeichnet) ist das Produkt der Synthese einer $n_c=20$ Alkylkette mit 2 methylierten (polaren) Enden und erfolgte in mehreren Teilschritten. 1,20-Dibromeicosan wurde nach WOOLFORD (1962) über Kolbe-Synthese aus 11-Bromundecansäure (pract. Fluka, rekristallisiert in Hexan) hergestellt und anschliessend mit Trimethylamin zu Di-Trimethyl-eicosan-ammonium-dibromid umgesetzt. Insgesamt wurden 0.7 g dieses organischen Kations hergestellt. Dessen Molekülgrösse beträgt ca.: Länge = ca. 35\AA , Querschnitt $a \times b = 4.1 \times 4.6\text{\AA}$ (Tabelle 2).

Tabelle 2: Name und Strukturformel der organischen Kationen

Name	Abkürzung	Strukturformel (ohne Br ⁻)	C (Gew.-%)*
Dimethyldioctadecylammoniumbromid Summenformel $\text{C}_{38}\text{H}_{80}\text{BrN}$	DMDO ⁺	$\text{CH}_3 \text{---} (\text{CH}_2)_{17} \text{---} \text{N}^+ \text{---} \text{CH}_3$	82.8
Ditrimethyleicosan ammoniumdibromid Summenformel $\text{C}_{26}\text{H}_{58}\text{Br}_2\text{N}_2$	DTMEA ²⁺ 78.4	$\text{CH}_3 \text{---} \text{N}^+ \text{---} (\text{CH}_2)_{20} \text{---} \text{N}^+ \text{---} \text{CH}_3$	CH ₃

* bezogen auf Formel ohne Br⁻

Sorbanten: Als Beispiel eines Problemstoffes wurde 2-Chlorphenol eingesetzt (zur Synthese, Merck), da das Adsorptionsvermögen von organophilen Tonen bezüglich Chlorphenolen und polychlorierten Phenolen gut untersucht ist (BOYD et al., 1988; MICHOT & PINNAVAIA, 1991; MORTLAND et al., 1986; SRINIVASAN, 1990A; SRINIVASAN, 1990B).

Wasser: Für die Batchexperimente wurde entsalztes Wasser verwendet, welches zusätzlich durch ein "Milli-Q185 Plus Aufbereitungssystem für hochreines Wasser" (Millipore) aufbereitet wurde. Dieses System erzeugt Reinstwasser mit einem TOC-Gehalt von ≤ 5 ppb. Der pH dieses Wassers liegt bei ca. 6.

Methoden

Herstellung der organophilen Tone: Die Tone wurden in wässriger Suspension entsprechend 100% der CEC unter intensivem Rühren mit den in Aethanol gelösten quaternären Alkylammonium-Bromiden versetzt. Bei den DMDO⁺-Ionen wurde die Suspension für 1h auf 70°C erhitzt und dann für 24h bei Raumtemperatur gehalten. Bei DTMEA²⁺ wurde die Suspension aus Unkenntnis der Stabilitätsgrenzen nicht erhitzt. Die Suspension wurde 4x mit einem Aethanol/Wassergemisch (60/40) gewaschen, zentrifugiert und bei 55°C an der Luft getrocknet. Die Basisabstände der Tonminerale wurden an orientierten Präparaten am Röntgendiffraktometer (Philips APD 1700, Cu α Röhre) bestimmt und sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Adsorptionsversuche: Das Adsorptionsverhalten von 2-Chlorphenol wurde im Batchverfahren untersucht. Die Lösungskonzentration von 2-Chlorphenol betrug 100ppm bei einem pH von 6. Die Versuche wurden in 10ml Teflon⁵ FEP Zentrifugenröhrchen ("fluorinated ethylene propylene", Nalge Company) mit Schraubdeckelverschluss durchgeführt. Zu der eingewogenen Menge an modifiziertem Ton (je 50mg) wurden 10ml der wässrigen 2-Chlorphenol Lösung pipettiert. Die Mischung wurde mit einem Vortex-Mixer für wenige Minuten geschüttelt und auf einen Überkopfschüttler (20 Umdrehungen min⁻¹) bei Raumtemperatur für 24 Stunden unter Lichtabschluss geschüttelt. Die Phasentrennung Lösung/Ton erfolgte durch Zentrifugieren bei 24°C (2900g für 30min). Der pH der Lösung blieb konstant. Parallel dazu wurden Vergleichslösungen ohne Feststoff angesetzt und genau gleich wie die Proben/Lösungsmischung behandelt.

Die Lösungskonzentration an 2-Chlorphenol wurde mit Hochleistungs-Flüssig-Chromatographie (HPLC) bestimmt (Säule: ET 200/8/4 Nucleosil γ C₁₈, mobile Phase Methanol/Wasser 55:45, Fliessgeschwindigkeit 0.8 ml/min bei 31°C, UV-Wellenlänge 197nm, wässrige Standardlösung 100ppm 2-Chlorphenol).

Resultate

Wasserbenetzbarkeit: Im Gegensatz zu den DMDO⁺-Tonen lassen sich die DTMEA²⁺-Tone von Wasser benetzen. Der röntgenographisch ermittelte Basisabstand von getrockneten und nachträglich mit Wasser benetzten DTMEA²⁺-Tonmineralen ist identisch. (Tab. 4). Das spricht für eine ausschliessliche Benetzung der äusseren Oberflächen. Bei Berücksichtigung des Platzbedarfes des DTMEA²⁺-Ions an den äusseren Oberflächen der Tonminerale und der zur Verfügung stehenden Fläche wird klar, dass bei Wyoming-Bentonit, Montigel und Laponit das organische Kation genügend Platz hat, um als Monoschicht auf der Oberfläche zu liegen (Tab. 3). Einzig beim Vermiculit müsste es sich entweder abgeknickt krümmen oder zur Oberfläche schräg gestellt gebunden sein.

Tabelle 3: Berechnung des Platzbedarfes des DTMEA²⁺-Ions an die äusseren Oberflächen der Tonminerale und die theoretisch zur Verfügung stehende Fläche der Tonminerale für 2 Ladungszentren.

Kation bzw. Tonmineral	Basisfläche (a*b) der Elementarzelle [Å ²]	Schichtladung pro 1/2 Elementarzelle	verfügbarer Platz für DTMEA ²⁺ an äuss. Oberfläche [Å ²]
DTMEA ²⁺	(4.6*35 = 161) ⁺		
Wyoming-Bentonit	5.18*9 = 46.6	0.3-0.34	ca. 280
Montigel	5.18*9 = 46.6	0.33-0.37	ca. 260
Laponit	5.25*9.18 = 48.2	0.45-0.5	ca. 200
Vermiculit	5.35*9.25 = 49.5	≥ 0.8	ca. 125

⁺ Platzbedarf für DTMEA²⁺

Die Phasentrennung Lösung/Ton durch die Zentrifugation, erfolgte bei den DTMEA²⁺-Tonen problemlos. Die DMDO⁺-Tone und die kommerziell vertriebenen organophilen Bentonite hingegen dispergierten schlecht und ein Teil davon schwamm auch nach langer Zentrifugationsdauer obenauf.

Durch die flächenhafte Anlagerung von DTMEA²⁺ an die äusseren Oberflächen sind die polaren Enden nicht durch hydrophobe Alkylketten von Wasser abgeschirmt und theoretisch könnten die polaren Enden des DTMEA²⁺-Ions durch Wasser umgeben werden. Bei den DMDO⁺-Tonen hingegen ist das einzige positive Ladungszentrum an die Tonmineraloberfläche gebunden, die hydrophoben Alkylketten ragen von den Tonmineralen weg und schirmen vermutlich das positive Ladungszentrum von Wasser ab.

Schichtgitterabstand: Aufgrund der Basisabstände kann geschlossen werden, dass der Ionentausch bei den niedrig geladenen Schichtsilikaten von Laponit, Wyoming-Bentonit und Montigel zu 100% erfolgte und die organischen Kationen sich annähernd parallel in Einfach- und Doppelschichten zur negativen Tonmineraloberfläche hin eingeregelt haben (LAGALY & WEISS, 1971). Bei dem DMDO⁺-Vermiculit sind neben dem Peak bei 23.7Å 2 Peaks bei 12.1 bzw. 12,7Å zu erkennen. Diese können nicht einem Na-Ion im Zwischenschichttraum zugeschrieben, da die 11.8Å bei Vermiculiten in der Na-Form sehr scharf definiert sind (Newman, 1987). Diese Peaks werden daher als Basisreflexe 2. und 3. Ordnung interpretiert und der Einlagerung der DMDO⁺-Kationen zugeschrieben. Bei dem DTMEA²⁺-Vermiculit wird der Peak bei ca. 12Å auch einem 002 Basisreflex infolge DTMEA²⁺ Einlagerung zugeschrieben (001 Peak bei 23.7Å). Die kleine Schulter bei 14.2Å hingegen entspricht dem Vermiculit in der Mg-Form und lässt auf unvollständige Umwandlung von Mg- in Na-Vermiculit schliessen. Der grosse Basisabstand bei 23.7Å wird durch Pseudodreifachschichten oder geneigte Einlagerung des organischen Kations erklärt (LAGALY & WEISS, 1970).

Tabelle 4: Basisabstände der Proben. Reihenfolge bei mehreren Werten nach abfallender Peakintensität.

Ton	Schichtabstand Å					
	Ausgangs- material lufttrocken	Fraktion <2µm in Na-Form	DMDO ⁺ getrocknet	DTMEA ²⁺ getrocknet	DTMEA ²⁺ Alk/H2O 60/40	DTMEA ²⁺ wasser- benetzt(1)
Wyoming-Bent.	12.4	12.4	25	14.1	-	14.3
Montigel	15.2	12.7	28.4	14.3-15	15-20	14.3
Laponit	13.3	-	22.2	14.4	18	14.5
Vermiculit	14.2	*11.8 14.2	*12.7 12.1 19 38.8	*23.7 12.0 S=14.2 S=19.4 S=33.4	15 17 34	12.3 23.3

*: expandiert mit H₂O₂, S=Schulter; (1) = Debye-Scherrer Kamera (Filmmethode)
- = nicht gemessen

Zwischen berechnetem und gemessenem Kohlenstoff-Gehalt (C_{org}) der DTMEA²⁺-Tone besteht ein beträchtlicher Unterschied (Tab. 5). Bei allen Proben wurde bei der Mikroelementaranalyse weniger C_{org} gemessen als theoretisch aufgrund der CEC und

des organischen Kations berechnet wurde. Daraus wird interpretiert, dass der Austausch der natürlichen anorganischen Kationen durch das DTMEA²⁺-Ion zu weniger als 100% erfolgte.

2-Chlorphenol-Adsorption: 2-Chlorphenol wurde an allen Proben unterschiedlich adsorbiert (Tab. 5, Figur 1). 2-Chlorphenol wurde am besten von Tixogel VP adsorbiert, welcher zu 100% seiner CEC durch DMDO⁺ ersetzt ist. Generell gesehen adsorbierten die DMDO⁺-Tone bei gleichem Probengewicht mehr 2-Chlorphenol als die entsprechenden DTMEA²⁺-Tone. DTMEA²⁺-Vermiculit, welcher noch quellfähige Schichten und die grösste Ladungsdichte der untersuchten Tone aufweist, adsorbiert jedoch 2-Chlorphenol ähnlich gut wie DMDO⁺-Laponit, -Montigel und -Wyoming-Bentonit.

Wird die 2-Chlorphenol Adsorption in Relation zum C_{org}-Gehalt der organophilen Tone betrachtet (Figur 2, Tabelle 5), so adsorbieren DTMEA²⁺-Vermiculit und Tixosorb annähernd gleich viel, aber im Vergleich zu den anderen Tönen beträchtlich mehr.

Tabelle 5: 2-Chlorphenol Adsorption und Kohlenstoffgehalt C_{org} der organophilen Tone.

organophiler Ton	organisches Kation	2-CP Adsorption		Gesamt-C _{org} berechnet aus CEC [Gew.-%]	Gesamt-C _{org} gemessen [†] [Gew.-%]
		mg 2-CP gTon	mg 2-CP 100mg C		
Wyoming-Bentonit	DTMEA ²⁺	1.7	1.6	12.8	10.8
Montigel	DTMEA ²⁺	2.0	2.3	10.4	8.9
Laponit	DTMEA ²⁺	4.7	4.5	14.8	10.5
Vermiculit	DTMEA ²⁺	11.8	11.6	20.2	10.2
Wyoming-Bentonit	DMDO ⁺	16	5.8	26	-
Montigel	DMDO ⁺	16.6	6.8	23	-
Laponit	DMDO ⁺	14.6	4.5	31	-
Vermiculit	DMDO ⁺	5.8	1.4	38.5	-
Tixosorb	DMDO ⁺	14.6	11.5	13*	-
Tixogel VP	DMDO ⁺	18	7	25*	-

* = geschätzt aufgrund der Belegungsgrades und der CEC; † = Mikroelementaranalyse
- = nicht bestimmt

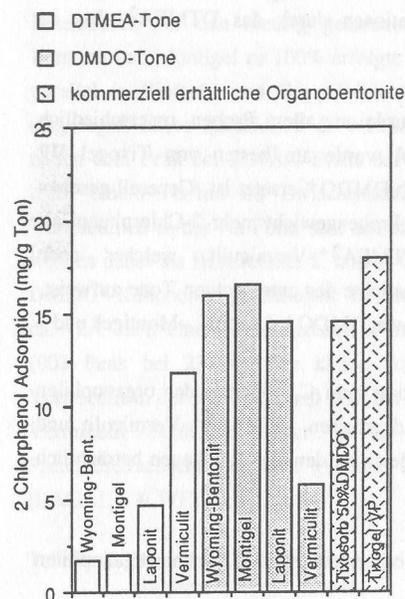


Fig. 1: Adsorption von 2-Chlorphenol an je 50mg Probe aus einer 100ppm wässrigen 2-CP Lösung bei pH 6.

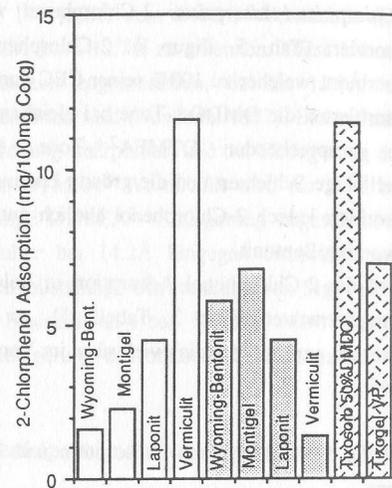


Fig. 2: Adsorption von 2-Chlorphenol im Verhältnis zum C_{org} der organophilen Tone

Diskussion

In Laborversuchen wurden neue organophile DTMEA²⁺-Tone hergestellt, welche sowohl in ähnlichem Ausmass organische Schadstoffe adsorbieren wie kommerziell erhältliche Dimethyl-Dioctadecyl-ammonium-Bentonite (kurz DMDO⁺), als auch - im Gegensatz zu den mit 100% der CEC belegten DMDO⁺-Tonen - von Wasser benetzbar sind. Die Schadstoffadsorption wurde mit 2-Chlorphenol getestet.

Die Benetzung mit Wasser der DTMEA²⁺-Tone erfolgt an den äusseren Oberflächen. Das hier synthetisierte organische Kation weist zwei polare Enden auf. Beide positiven Ladungszentren des organischen Kations sind vermutlich an die negative äussere Oberfläche der Tonminerale gebunden. Der verfügbare Platz an der äusseren Oberfläche ist so gross, dass sich theoretisch auch die Alkylketten parallel zur Oberfläche anlagern und damit die polaren Enden des Kations nicht vom Wasser abschirmen. Bei den DMDO⁺-Tonen hingegen ist das einzige positive Ladungszentrum an die Tonoberfläche gebunden, die hydrophoben Alkylketten

hingegen ragen von den Tonmineralen weg und schirmen das positive Ladungszentrum von Wasser ab.

Hinweis für diese Hypothese ist die Phasentrennung Lösung/Ton bei der Zentrifugation, welche bei den DTMEA²⁺-Tonen problemlos erfolgte. Bei den DMDO⁺-Tonen hingegen schwamm ein Teil des Tones auch nach langer Zentrifugationsdauer obenauf.

Bei den DTMEA²⁺-Tone nimmt die 2-Chlorphenol Adsorption unabhängig vom C_{org} -Gehalt und dem Basisabstand mit zunehmender Schichtladung zu. Der C_{org} -Gehalt der 4 DTMEA²⁺-Tone ist annähernd gleich (ca. 10 Gew.%), ebenso der Schichtgitterabstand im trockenen Zustand (ca. 14-14.5Å) mit Ausnahme von DTMEA²⁺-Vermiculit (ca. 23Å).

Bei den DMDO⁺-Tonen incl. Tixosorb und Tixogel VP steht die 2-Chlorphenol Adsorption in keinem Zusammenhang mit Schichtladung, C_{org} -Gehalt und Basisabstand.

Prinzipiell kann aus der Adsorption von 2-Chlorphenol geschlossen werden, dass DTMEA²⁺-Tone zur Adsorption von organischen Schadstoffen geeignet sind.

Ein wesentlicher Vorteil der neuentwickelten DTMEA²⁺-Tone gegenüber sonstigen organophilen Tone ist die Benetzbarkeit durch Wasser, welche den Anwendungsbereich erst ermöglichen.

Danksagung: Die vorliegende Arbeit wurde vom KWF-Fond finanziert. Für die Anregungen und Unterstützung bei Synthese und Laborarbeit danke ich M. Gautschi, C. Fleischmann und G. Kahr, für die Ueberarbeitung des Manuskripts G. Kahr, F. Madsen, L. Meier und R. Nüesch.

Literatur:

- Boyd, St. A., Jaynes, W. F., 1992: Role of layer charge in organic contaminant sorption by organo-clays. Pre-meeting workshop CMS and SSSA on "Layer charge characteristics of clays". Minneapolis, draft manuscript.
- Boyd, St. A., Shaobai, S., Lee, J.-F., Mortland, M. M., 1988: Pentachlorphenol sorption by organo-clays. *Clays Clay Min.* **36**, 125-130.
- Jasmund, K., Lagaly, G. (HRSG:), 1993: Tonminerale und Tone. Steinkopf Verlag Darmstadt, pp. 1-490.

Lagaly, G., 1982: Layer charge heterogeneity in vermiculites. *Clay Clay Minerals*, **30**, 215-222.

Lagaly, G., 1992: Layer charge determination by alkylammonium ions. Pre-meeting workshop CMS and SSSA on "Layer charge characteristics of clays". Minneapolis, manuscript.

Lagaly, G., Weiss, A., 1970: Anordnung und Orientierung kationischer Tenside auf Silicatoberflächen. Teil II: Paraffinähnliche Strukturen bei den n-Alkylammoniumschichtsilicaten mit hoher Schichtladung (Glimmer). *Kolloid-Z. u. Z., Polymere* **237**, 364-368.

Lagaly, G., Weiss, A., 1971: Anordnung und Orientierung kationischer Tenside auf Silicatoberflächen. Teil IV: Anordnung von n-Alkylammoniumschichtsilicaten bei niedrig geladenen Schichtsilicaten. *Kolloid-Z. u. Z., Polymere* **243**, 48-55.

Lee, J.-F., Mortland, M. M., Boyd, St. A., 1989: Shape selective adsorption of aromatic molecules from water by tetramethylammonium-smectite. *J.Chem.Soc. Faraday Trans.*, **85**, 2953-2962.

Mehra, O. P., Jackson, M. L., 1960: Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. In: *Clays and clay minerals. Proc. 7th Conf. Natl. Acad. Sci. Natl. Res. Council. Pub., Washington, D.C.*, 237-317.

Michot, L. J., Pinnavaia Th. J., 1991: Adsorption of chlorinated phenols from aqueous solution by surfactant-modified pillared clays. *Clays Clay Min.*, **39**, 634-641.

Mortland, M. M., Shaobai, S., Boyd, S. A., 1986: Clay-organic complexes as adsorbents for phenol and Chlorophenols. *Clays Clay Min.* **34**, 581-585.

Newman, A. C. D. (ed.), 1987: *Chemistry of clays and Clay Minerals. Mineralogical Society Monograph No 6*. pp. 1-480.

Srinivasan, K. R., Fogler, H. S., 1990a: Use of inorgano-organo-clays in the removal of priority pollutants from industrial wastewaters: structural aspects. *Clays Clay Min.* **38**, 277-286.

Srinivasan, K. R., Fogler, H. S., 1990b: Use of inorgano-organo-clays in the removal of priority pollutants from industrial wastewaters: Adsorption of Benzo(a)pyrene and Chlorophenols from aqueous solutions. *Clays Clay Min.* **38**, 287-293.

Stockmeyer, M., Kruse, K., 1991: Adsorption of Zn and Ni ions and phenol and diethylketones by bentonites of different organophilics. *Clay Minerals* **26**, 431-434.

Wolfe, T. A., Demirel, T., Baumann, E. R., 1986: Adsorption of organic pollutants on montmorillonite treated with amines. *J.WPCF* **58**, 68-76.

Woolford, R. G., 1962: The electrolysis of w-Bromocarboxylic acids. *Can. J. Chem.* **40**, 1846-1850.