

Bindungsverhalten

Die sequentielle Extraktion zeigt, daß auch hier das Arsen praktisch nicht an leicht austauschbare Ionen bzw. Carbonate gebunden vorliegt. Ein großer Teil des Arsens geht zusammen mit den leicht löslichen Eisenverbindungen in Lösung (tertiärer Sand ca. 40 %; tertiärer Ton ca. 80 %)

Tab 6: Sequentielle Extraktion des tertiären Sandes GA 11
As: 274 ppm; Gesamtgehalt Fe_2O_3 7,3 %

	As	As-ges	Fe_2O_3	Fe-Ges.
	mg/l	%	mg/l	%
Na-Ac pH 8	0,1	0,04	9	0,01
Na-Ac pH 5	1,2	0,4	11400	15,6
Na-Dithion.	105	38,3	36000	49,3

Tab 7: Sequentielle Extraktion des tertiären Tones GA21
As: 65 ppm; Gesamtgehalt Fe_2O_3 6,2 %

	As	As-ges	Fe_2O_3	Fe-Ges.
	mg/l	%	mg/l	%
Na-Ac pH 8	0,04	0,06	9	0,02
Na-Ac pH 5	0,32	0,5	2000	3,2
Na-Dithion.	54	83,1	12000	19,4

Experimentelle Untersuchungen zur Adsorption von Chlorokomplexen und Kolloiden der Platingruppenelemente (PGE) auf Montmorilloniten, mit besonderer Berücksichtigung der Bestimmung der adsorbierten Spezies

B. Skerstupp¹, G. Frank² & H. Urban¹

¹ Institut für Geochemie, Universität Frankfurt, Senckenberganlage 28, D-60054 Frankfurt am Main

² Hoechst AG, Angewandte Physik, 65929 Frankfurt am Main

KURZZUSAMMENFASSUNG

Zur Feststellung des geochemischen Verhaltens der Platingruppenelemente (PGE) in der anorganischen Bodenfraktion wurden Modellsysteme Tonmineral/PGE-Spezies-Lösung experimentell untersucht. Die mit verschiedenen Kationen beladenen Montmorillonite KSF und K10 wurden mit anionischen Chlorokomplexen und metallisch-feindispersen Kolloiden der PGE ausgetauscht. Das Adsorptionsverhalten der einzelnen PGE differiert: stärkste Anreicherungen fanden sich für Pt und Rh auf Na- und HA-Montmorilloniten. Oberflächenanalytische Untersuchungen (ESCA) konnten Pt, Pd und Ru nachweisen, wobei letzteres die höchsten Konzentrationen aufwies. Die gefundenen PGE-Spezies sind alle mit Sauerstoff koordiniert und kationisch austauschbar auf den Schichten adsorbiert, was auf eine Hydrolyse hinweist. Neben dem Ligandenaustausch wurden für Pt und Ru auch Redoxreaktionen beobachtet.

EINLEITUNG

Neuere Studien zur Verteilung der Platingruppenelemente (PGE) in Böden, Stäuben, Schlämmen und Wässern entlang von Kraftfahrzeugstraßen zeigen in den genannten Materialien deren deutliche Zunahme, insbesondere von Platin (ZEREINI & URBAN, 1994). Dies weist auf eine Emission der PGE aus Autoabgaskatalysatoren hin, deren Einsatz in den letzten zehn Jahren forciert wurde. Über die Art der emittierten Spezies ist bislang aufgrund des äußerst schweren analytischen Nachweises im ppt-Bereich nur wenig bekannt, aber es dürfte es sich um eine Mischung aus metallisch- und oxidisch-feindispersen Partikeln handeln, welche teilweise säurelöslich ist (ALT et al., 1993).

Theoretische, experimentelle und lagerstättenkundliche Untersuchungen zum geochemischen Verhalten der PGE konnten den Nachweis für deren, wenn auch geringe, Mobilität in unterschiedlichen Milieus erbringen (WOOD et al., 1992). Grundsätzlich erscheint ein signifikanter PGE-Transport mit einer Löslichkeit > 1 ppb nur in komplexierter Form möglich. Unter Oberflächenbedingungen sollten in Lösung Hydroxokomplexe auftreten, begleitet von Chlorokomplexen, die vermutlich in stark saurer, oxidierter Umgebung dominieren. Diskutiert werden auch mögliche Komplexe mit organischen Liganden, wie beispielsweise Huminsäuren, oder ein Transport in kolloidaler Form (COOK et al., 1992).

Im Rahmen dieser experimentellen Untersuchung wird versucht, mittels einfacher Modellsysteme Tonmineral / PGE-Chlorokomplexe und -Kolloide in Lösung erste Hinweise auf das geochemische Verhalten der PGE in der anorganischen Bodenfraktion zu erhalten. Von besonderem Interesse erscheint die Interaktion mit Montmorillonit, dessen hohe Adsorptionsfähigkeit eine Möglichkeit zur Anreicherung darstellt. Neben der Quantität sollte auch die Spezies der adsorbierten PGE auf der Oberfläche festgestellt werden, um Aussagen zur weiteren geochemischen Mobilität zu gewinnen. Analytische Limits erlauben nur die Betrachtung von PGE-Lösungen im ppm-Bereich.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Montmorillonite KSF und K10 (Fluka AG) sind säure-aktivierte Bentonite mit unterschiedlich großer Oberfläche (KSF: 10 m²/g; K10: 200 m²/g). Ihre Kationenaustauschkapazität (CEC) beträgt für KSF 50 und für K10 30 meq/100g (CROOKS et al., 1993). Durch Zentrifugieren wurde die Fraktion 5 - 10 µm abgetrennt, welche den geringsten Fremdphasenanteil aufwies. Je 10 g davon wurden mit jeweils 250 ml 1 M Lösungen von NaCl, KCl, NH₄CH₃COO, MgCl₂ und CaCl₂ für 5 Tage bei 18°C unter ständigem Schütteln ausgetauscht. Die Suspensionen wurden mehrfach gewaschen, der Festanteil bei 60°C getrocknet, leicht im Achatmörser gemahlen und im Exsikkator gelagert.

Jeweils 1 g der relativ homoionischen Produkte X-KSF und X-K10 wurde mit 100 ml unterschiedlich konzentrierter (1, 10, 100 ppm) PGE-Lösungen in verd. HCl (pH = 1 - 2, [Cl] = 0.1 M) versetzt. Die Lösungen enthielten nach Reinigung mit einem Kationenaustauscher die folgenden anionischen PGE-Chlorokomplexe: [PtCl₆]²⁻, [PdCl₄]²⁻, [RhCl₆]³⁻, [RuCl₆]³⁻, [OsCl₆]²⁻, [IrCl₆]²⁻. Weitere Proben wurden in 100 ml unstabiler, wässriger PGE-Sole (100 ppm, pH = 8) suspendiert, welche aus der Reduktion gelöster PGE-Chlorokomplexes stammten. Die Sole enthielten jeweils metallische, feinverteilte Pd-, Pt- oder Rh-Partikel, deren Partikelgröße (2 - 10 nm) und -größenverteilung denen der PGE in einem Autoabgaskatalysator ähneln. Alle Suspensionen wurden nach 10 Tagen Reaktionszeit durch Zentrifugieren getrennt, mehrfach gewaschen, der Montmorillonit bei 60°C getrocknet, gemahlen und im Exsikkator aufbewahrt.

Röntgenbeugungsspektren von Texturpräparaten (Belegungsdichte 5 mg/cm²) unterschiedlicher Fraktionen (Gesamt- bis < 0,1 µm) wurden auf einem Diffraktometer Müller Mikro 111 mit Cu-Röhre (30 mA / 34 kV) und Ni-Filter untersucht. Alle Spektren der Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR) (4000 - 400 cm⁻¹) wurden mit einem Gerät Bruker IFS 66 aufgezeichnet. Es wurden KBr-Tabletten verwandt mit 250 mg KBr und 2 mg Probensubstanz.

Eine chemische Analyse erfolgte mittels wellenlängendispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse (WDRFA). 10 Haupt- und 12 Spurenelemente wurden in Glastabletten von KSF, K10 und deren kationenausgetauschten Produkten mit einem Philips PW 1400 bestimmt. Die Resultate wurden zur Errechnung der Strukturformeln um den Anteil des "löslichen" SiO₂ und Al₂O₃ korrigiert. Ammonium wurde separat naßchemisch bestimmt.

Die UV/VIS-Spektroskopie lieferte Absorptionsspektren der PGE-Lösungen und -Kolloide, und wurde auf einem Shimadzu UV-240 P/N 204-5800-Gerät über einen Wellenlängenbereich 190 - 900 nm in 1 cm-Küvetten durchgeführt. Die PGE-Gehalte vor und nach dem Austausch in den Lösungen und auf den Montmorilloniten wurden mit Hilfe der Atomabsorptionsspektrometrie mit Graphitrohr (GFAAS) auf einem Gerät Perkin Elmer 5100 PC gemessen. Die Bestimmung der adsorbierten PGE erfolgte nach quantitativem Austausch mit Kristallviolett (100 ppm in H₂O).

Die Elektronenspektroskopie für Chemische Analyse (ESCA) wurde im Forschungslabor der Hoechst AG auf einem ESCA PHI 5500 von Perkin Elmer durchgeführt. Es wurde mit nichtmonochromatisierter Mg Kα- (1253.6 eV) und Al Kα-Strahlung (1486.6 eV) gemessen. Die Bindungszustände (Referenz: aliphatisches C-Signal bei 285.0 eV) wurden mittels eines rechnerischen Peakfits über eine Komponentenzerlegung bestimmt. Der Meßfehler für Bindungsenergien (BE) der Hauptelemente ist < 0.1 eV, für die PGE beträgt er ca. 0.2 eV.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Röntgendiffraktometrie (Abb.1) bestätigt das Vorliegen dioktaedrischer Smekтите, die nach dem Hofmann-Klemen-Test eindeutig Montmorillonite sind, und keine mixed-layer enthalten. Der Basisreflex (001) ist bei KSF symmetrisch und zeigt einen relativ guten Ordnungsgrad an, reflektiert bei K10 mit seiner Breite die strukturelle Störung aus der Säureaktivierung. K10 scheint außerdem Montmorillonite mit unterschiedlichen Zwischenschichtkationen zu beinhalten. Eine Abtrennung der Fraktion < 2 µm für die weitere Untersuchung ist im Falle von KSF nicht sinnvoll, da hier der Smektitanteil stark ab-, und der von Gips zunimmt. Verunreinigungen (< 10 Vol.%) in den Grobfractionen sind 1M-Illit, Quarz und Kaolinit, und in den Feinstfraktionen zusätzlich Gips, Phillipsit und ein nicht näher bestimmtes Mixed-layer-Tonmineral.

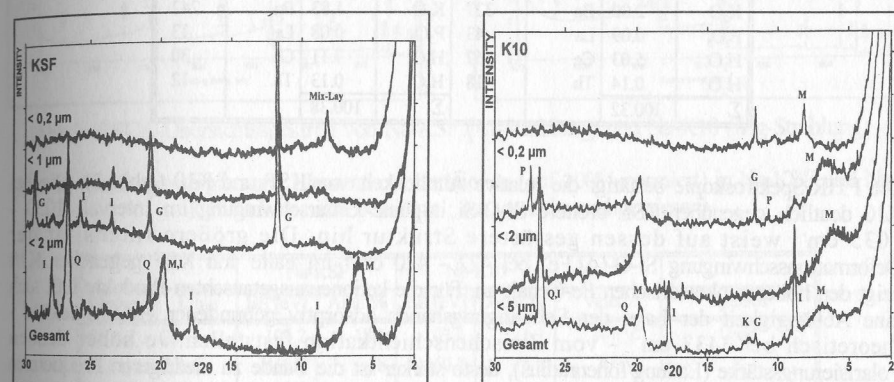
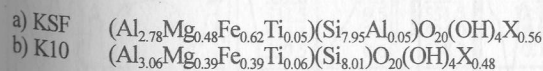


Abb.1: Röntgendiffraktometrische Phasenanalyse der Gesamt- und einzelner Teilfraktionen von KSF und K10 (Abkürzungen: M = Montmorillonit, I = Illit, Q = Quarz, K = Kaolinit, G = Gips, P = Phillipsit, Mix-Lay = Mixed-layer-Mineral)

Die chemische Zusammensetzung der Fraktionen 5 - 10 µm von KSF und K10 (Tab. 1) wurde mittels RFA festgestellt. Die dargestellten Werte sind um den Anteil des "löslichen" SiO₂ und Al₂O₃ korrigiert, und ergeben folgende Strukturformeln:



Für KSF läßt sich eine geringe tetraedrische Al-Substitution und ein höherer oktaedrischer Fe- und Mg-Gehalt als für K10 annehmen. Ti ist in die Oktaederschichten eingebaut, während Ca Bestandteil einer Fremdphase (Gips) ist. Beide Montmorillonite werden offenbar als H-Formen geliefert, was auch ihr stark saurer pH-Wert in Suspension verrät. Im Spurenelementbereich zeigen Sr und Ba auch bei den kationenausgetauschten Proben X-KSF und X-K10 keine Konzentrationsabnahme gegenüber den Ausgangsmaterialien. Aufgrund des Fehlens einer Austauschfähigkeit liegt hier wohl ein Einbau in die Oktaederschichten vor. Ni und Cr zeigen eine starke Streuung ihrer Konzentrationen in den einzelnen Proben und liegen vermutlich in einer akzessorischen Fremdphase vor.

Tab. 1: Chemische Zusammensetzung von KSF und K10 (Mittelwerte aus 7 Analysen)

KSF				K10			
Oxid	Gew.%	Element	ppm	Oxid	Gew.%	Element	ppm
SiO ₂	63.10	V	63	SiO ₂	63.32	V	52
TiO ₂	0.48	Cr	64	TiO ₂	0.62	Cr	38
Al ₂ O ₃	19.07	Ni	38	Al ₂ O ₃	20.52	Ni	6
Fe ₂ O ₃	6.55	Rb	121	Fe ₂ O ₃	4.14	Rb	70
MnO	0.03	Sr	65	MnO	0.01	Sr	33
MgO	2.54	Y	47	MgO	2.11	Y	16
CaO	0.67	Zr	200	CaO	0.30	Zr	317
Na ₂ O	0.62	Nb	18	Na ₂ O	0.21	Nb	30
K ₂ O	2.00	Ba	327	K ₂ O	1.83	Ba	242
P ₂ O ₅	0.09	La	43	P ₂ O ₅	0.08	La	13
H ₂ O	5.03	Ce	67	H ₂ O	7.11	Ce	30
H ₂ O ⁺	0.14	Th	18	H ₂ O ⁺	0.13	Th	12
Σ	100.32			Σ	100.38		

Die FTIR-Spektroskopie bestätigt die relative Ähnlichkeit von KSF und K10 (Abb. 2). Die bei K10 deutlich gegenüber KSF breitere Si-O-Si in-plane Gitterschwingung im Intervall 1053 - 1035 cm⁻¹ weist auf dessen gestörtere Struktur hin. Die größere Intensität der Deformationsschwingung Si-O-(Al,Fe) bei 422 - 420 cm⁻¹ im Falle von KSF gegenüber K10 zeigt den höheren oktaedrischen Fe-Gehalt an. Für die kationenausgetauschten Produkte läßt sich eine Abhängigkeit der Lage der Schwingungsbande adsorptiv gebundener H₂O-Moleküle - theoretisch bei 3433 cm⁻¹ - vom Zwischenschichtkation feststellen: Je höher dessen Polarisierungsstärke (Ladung/Ionenradius), desto stärker ist die Bande zu niedrigeren Frequenzen verschoben.

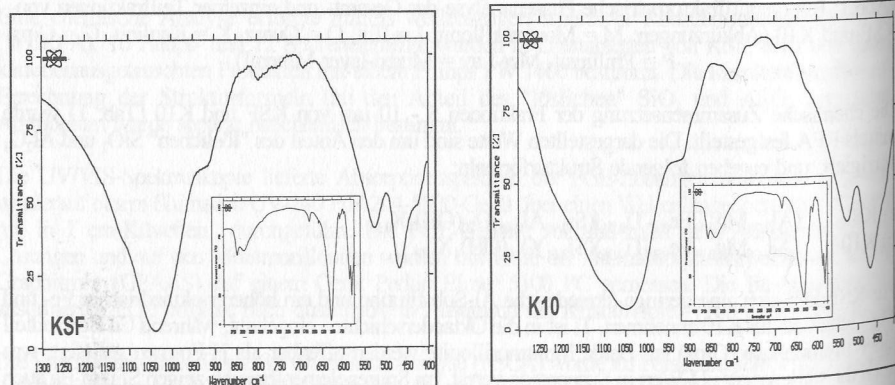


Abb. 2: Transmissions-FTIR-Spektren von KSF und K10 im Nah- (1300 - 400 cm⁻¹) und Übersichtsbereich (4000 - 400 cm⁻¹)

ESCA wurde nur an den Na-ausgetauschten Formen durchgeführt, da diese unter den hergestellten kationenausgetauschten Proben das beste Delaminationsverhalten zeigen, und infolgedessen auch die größte, einer potentiellen Adsorption zugänglichen Oberfläche besitzen. Die Übersichtsspektren von Na-KSF und Na-K10 sind dargestellt (Abb. 3).

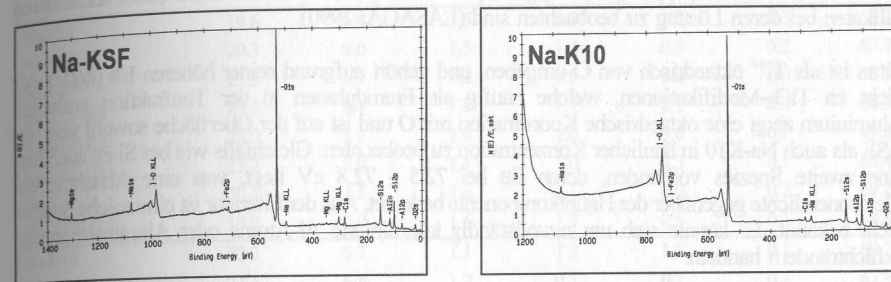


Abb.3: ESCA-Übersichtsspektren von Na-KSF (Al-Strahlung) und Na-K10 (Mg-Strahlung)

Tab. 2: Bindungsenergien und Elementkonzentrationen (auf 100% normiert) in Na-KSF und Na-K10 (n.b. = nicht bestimmt ; n.n. = nicht nachgewiesen)

		Na-KSF		Na-K10		Valenz	Spezies
Element	Linie	BE [eV]	Atom%	BE [eV]	Atom%		
Si	2p	103.2	18.1	103.4	21.3	4+	Oxid
Ti	2p3/2	460.0	n.b.	460.2	n.b.	4+	"
Al	2p	75.0	5.7	75.0	5.2	3+	"
		72.5	0.5	72.3	0.3		
Fe	2p3/2	713.8	1.4	713.5	1.0	3+	Oxid
		n.n.		710.1	0.1	2+	"
Mg	2p	50.5	1.6	50.4	1.0	2+	Oxid austauschbar
	1s	n.n.		1305.2	0.1		
Ca	2p3/2	347.9	0.1	n.n.		2+	Sulphat
Na	1s	1072.1	1.8	1072.2	1.4	1+	austauschbar
K	2p	293.8	0.2	293.3	0.1	1+	"
		532.6	49.7	532.7	44.8		
		531.5	9.5	531.5	12.7		
		534.4	3.1	534.0	8.1		
		529.5	0.6	528.9	0.7		
O	1s					2-	Si-O
							Al-O
							O-H
C	1s	285.0	5.7	285.0	3.4	4-	C-H
		286.5	1.2	286.8	0.6	4+	C-O
		289.2	0.4	288.6	0.2	4+	C=O
N	1s	401.9	0.4	n.n.		5+	N

Die detektierten Elemente und ihre gemessenen Parameter finden sich in Tab. 2. Die Element- und Bindungszuordnung geschah mittels der Rechnerbibliothek von Perkin Elmer. Silicium ist tetraedrisch mit O koordiniert und erwartungsgemäß auf Na-K10 stärker als auf Na-KSF konzentriert, da die Oberflächenvergrößerung aus der Säureaktivierung von einer bevorzugten Lösung der Oktaederschichten begleitet wird. Die gemessenen BE sind innerhalb des Meßfehlers identisch mit den Literaturwerten für K10 (STÖCKER et al., 1988).

Einige der mit den PGE ausgetauschten Proben enthalten zusätzlich eine zweite Si-Spezies, mit einer EB im Intervall 104.0 - 104.8 eV (max. 10% des gesamten Si). Die leicht gegenüber der Hauptkomponente erhöhte EB zeigt eine Zunahme der Elektronendichte an, während der relativ große Schwankungsbereich als Hinweis auf die Existenz unterschiedlich stark hydrolysierten Silanol- (Si-OH) und Siloxan-Gruppen (Si-O-Si) gewertet werden kann, wie sich auch auf Quarz und anderen Silikaten bei deren Lösung zu beobachten sind (LASAGA, 1990).

Titan ist als Ti^{4+} oktaedrisch von O umgeben, und gehört aufgrund seiner höheren EB (460.0 eV) nicht zu TiO_2 -Modifikationen, welche häufig als Fremdphasen in der Tonfraktion auftreten. Aluminium zeigt eine oktaedrische Koordination mit O und ist auf der Oberfläche sowohl von Na-KSF als auch Na-K10 in ähnlicher Konzentration zu beobachten. Gleichfalls wie bei Si ist auch hier eine zweite Spezies vorhanden, deren EB bei 72.5 - 72.8 eV liegt, was eine Abnahme der Elektronendichte gegenüber der Hauptkomponente bedeutet. Aus der Literatur ist eine solche Spezies nicht bekannt. Es könnte sich um unvollständig koordinierte Al-Atome oder Aluminate an den Schichtändern handeln.

Eisen tritt in Na-KSF nur als Fe^{3+} auf, und zeigt eine BE (713.8 eV), die gegenüber einer rein oxidischen Bindung erhöht und typisch für eine Hydroxo- oder Oxohydroxoverbindung ist. Dies läßt schließen, daß es ebenfalls in der Oktaederschicht sitzt. Na-K10 enthält zusätzlich einen geringen Anteil (< 10%) Fe^{2+} , was aufgrund der vorangegangenen Säureaktivierung nicht zu erwarten war. Magnesium ist, wie auch Eisen, in Na-KSF stärker auf der Oberfläche konzentriert als im Falle von Na-K10, und befindet sich in der Oktaederschicht in einer oxidartigen Umgebung. Na-K10 enthält zusätzlich ca. 10 % des Mg^{2+} in austauschbarer Form als Zwischenschichtkation, was durch eine zweite Spezies mit rein ionischer BE (1305.2 eV) belegt wird, was bereits von STÖCKER et al. (1988) qualitativ erkannt wurde.

Natrium liegt als austauschbares Zwischenschichtkation vor und ist an der Oberfläche beider Proben stark angereichert (Abb. 4). Eine Invertierung dieser Verhältnisse ist für Kalium feststellbar, dessen Oberflächenkonzentration eine extreme Verarmung aufweist.

Der Sauerstoffpeak in beiden Proben beinhaltet vier Komponenten. Die Hauptkomponente bei 532.6 eV entspricht dem Wert für Quarz (SiO_2) und ist der Tetraederschicht zuzuordnen. Der zweitgrößte Teilpeak bei 531.5 eV ähnelt dem Wert für Korund ($\alpha-Al_2O_3$) und stammt aus der Oktaederschicht. Der drittgrößte Peak bei ca. 534.0 eV, der in Na-K10 stärker auftritt, entstammt H_2O . Die kleinste Komponente bei ca. 529.0 eV ist nur mit großer Unsicherheit zuzuordnen, und könnte aus der zweiten Al-Komponente stammen.

Die in Na-KSF für Calcium gemessene BE ist identisch mit derjenigen in Gips (348 eV), der bereits in den Röntgendiffraktogrammen auftauchte (Abb. 1). Er dürfte aus dem Säureaktivierungs-prozeß stammen, und ist in den Feinfraktionen relativ fest mit dem Montmorillonit aggregiert. Der sich auf der Oberfläche als Verunreinigung befindende Kohlenstoff liegt in drei Formen vor: aliphatisch, carbonatisch und in Etherbindung. Stickstoff ist ebenfalls als Verunreinigung aus der Luft vorhanden, und dürfte zu einer Ammoniumverbindung gehören.

Die chemische Zusammensetzung ausgewählter Proben vor und nach dem PGE-Austausch zeigt die folgende Tab. 3, welche nur die strukturell relevanten Elemente umfaßt.

Tab. 3: Chemische Zusammensetzung (Atom%) der Oberflächen ausgewählter Proben von Na-KSF und Na-K10 vor und nach dem PGE-Austausch (auf 100% normiert, ohne Verunreinigungen = Ca, C, N)

Probe	Si	Al	Fe	Mg	Na	K	O
Na-KSF	19.6	6.8	1.5	1.7	1.9	0.3	68.2
Na-KSF-Pt	20.3	9.0	1.5	1.0	0.3	0.2	67.7
Na-KSF-Pd	23.3	6.1	1.2	0.9	0.0	0.0	68.5
Na-KSF-Rh	20.3	8.1	1.8	1.1	0.1	0.3	68.3
Na-KSF-Ru	23.0	5.9	1.0	1.0	0.0	0.1	69.0
Na-KSF-Os	23.2	5.9	1.1	1.0	0.3	0.1	68.4
Na-KSF-Ir	20.4	7.5	1.6	1.1	0.0	0.2	69.2
HA-KSF-Pt(s)	19.9	7.9	1.6	1.2	0.5	0.1	68.8
Na-K10	22.2	5.7	1.1	1.2	1.5	0.1	69.2
Na-K10-Pt	23.1	6.8	1.2	0.7	0.2	0.1	67.9
Na-K10-Pd	20.2	8.3	1.6	0.9	0.1	0.3	68.6
Na-K10-Ru	20.8	7.5	1.6	1.2	0.0	0.1	68.8
Na-K10-Os	20.6	7.8	1.7	1.4	0.2	0.2	68.1
Na-K10-Ir	23.0	6.0	1.1	0.8	0.1	0.1	68.9
Na-K10-PGE	23.1	5.8	0.9	0.7	0	0.1	69.4
HA-K10-Rh(s)	21.3	6.0	1.4	1.2	0.3	0.0	69.8

Deutlich erkennbar ist die nach dem PGE-Austausch stark reduzierte Na-Konzentration, die in einigen Fällen auf einen vollständigen Austausch im Oberflächenbereich hinweist. Allerdings können hierfür nicht die PGE verantwortlich sein, da sie zum einen anionisch vorliegen, und zum anderen in wesentlich geringerer Menge ausgetauscht werden. Es muß daher angenommen werden, daß ein intensiver H^+ -Austausch mit den stark sauren Lösungen stattgefunden hat. Die relativ konstanten K-Konzentrationen vor und nach dem Austausch spiegeln die erhöhte Bindungsstärke zum Montmorillonit gegenüber anderen austauschbaren Kationen wider.

Vergleicht man die Zusammensetzung der Oberfläche mit dem Gesamtchemismus, so läßt sich für bestimmte Elemente eine Anreicherung oder Verarmung konstatieren (Abb. 4), bei gleichem Trend für Na-KSF und Na-K10. Die in den Schichten strukturell gebundenen Kationen (Si, Al, Fe, Mg) sind auf der Oberfläche etwas verarmt, während der Sauerstoff leicht angereichert erscheint. Dies sollte nicht überinterpretiert werden, da ein Meßfehler von bis zu 20 % bei der quantitativen Bestimmung mit ESCA auftreten kann.

Aussagekräftiger ist das Verhalten der austauschbaren Kationen, von denen Na^+ stark auf der Oberfläche angereichert ist. K^+ -Ionen sind dagegen auf der Oberfläche kaum vorhanden. Bei einer angenommenen Austrittstiefe der Elektronen von $60 \pm 20 \text{ \AA}$ in Silikaten (HOCELLA & BROWN, 1988) kann daraus gefolgert werden, daß offenbar während der Untersuchung im Hochvakuum ein Schichtpaket mit einer Dicke von mindestens 6 TOT-Schichten ($9.6 \text{ \AA}$, dehydratisiert) vorgelegen hat. Es könnte somit eine schichtweise Zonierung der Zwischenschichtkationen existieren. Ob dies Effekte sind, die aus der Untersuchungsmethodik im Hochvakuum resultieren, kann nicht beantwortet werden. In jedem Falle besteht bezüglich der austauschbaren Kationen keine Äquivalenz der Gesamtzusammensetzung zu der der Oberfläche.

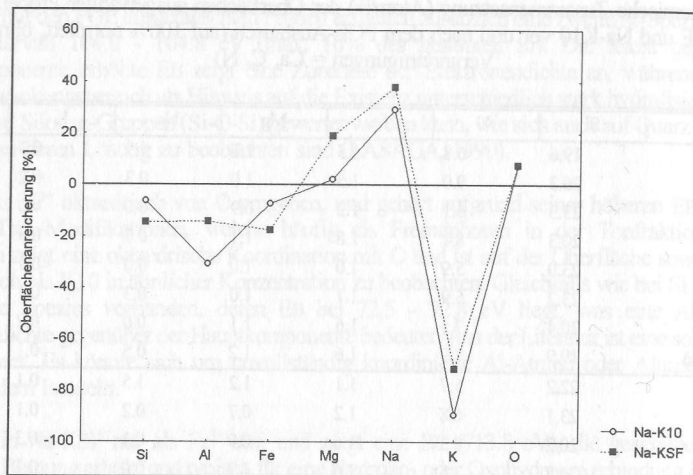


Abb. 4: Oberflächenanreicherung (conc.(Oberfl.)/conc.(Gesamt)) einzelner Elemente von Na-KSF und Na-K10

Das Adsorptionsverhalten der Montmorillonite gegenüber den einzelnen PGE ist in Abb. 5 dargestellt.

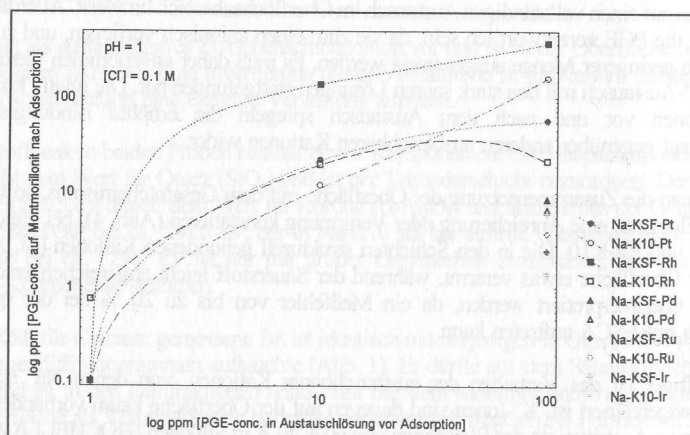


Abb. 5: Adsorptionsverhalten von Na-KSF und Na-K10 gegenüber den PGE (gestrichelte Kurven stellen nur Trends dar; im Falle von Pt und Rh wurden auch Austauschversuche mit Lösungskonzentrationen von 1 und 10 ppm unternommen)

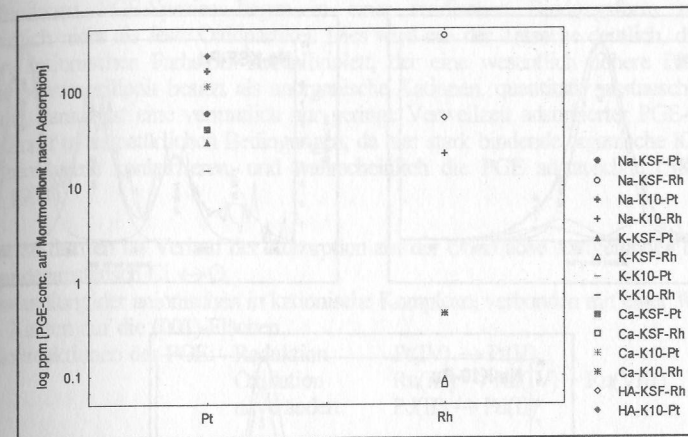


Abb. 6: Adsorptionsverhalten von X-KSF und X-K10 gegenüber in $H_2O + HCl$ gelösten Pt- und Rh-Chlorokomplexen ($c = 100 \text{ ppm}$)

Das Adsorptionsverhalten von Na-KSF und Na-K10 gegenüber den PGE ist in Abb. 5 wiedergegeben. Eine generelle höhere Adsorptionsfähigkeit der mit einer größeren Oberfläche ausgestatteten K10-Proben ist zu verneinen. Diese Unabhängigkeit von der hauptsächlich aus Tetraederschichten bestehenden, vergrößerten Oberfläche deutet auf eine Adsorption an den Kanten hin, wie sie auch für Anionen in einem sauren Medium zu erwarten ist. Die höchsten Absolutkonzentrationen zeigt Rh, gefolgt von Pt. Für Pd, Ru und Ir (Os konnte nicht bestimmt werden) läßt sich für eine PGE-Ausgangskonzentration = 100 ppm keine Anreicherung auf dem Festkörper gegenüber der Lösung feststellen.

Abb. 6 illustriert das Adsorptionsverhalten der mit unterschiedlichen Kationen ($X = Na, K, Ca, HA$) ausgetauschten Proben. Dabei zeigt sowohl Pt als auch Rh für die Na- und HA-Formen die höchsten Absolutkonzentrationen. Die Na-Formen sollten die am stärksten ausgeprägte Tendenz zur Delamination in einzelne Schichten in Lösung besitzen, und damit die kleinsten Schichtpakete aufweisen. Insgesamt scheint für Rh aufgrund des größeren Differenzen zwischen den einzelnen Substraten eine stärkere Abhängigkeit von der Natur dessen austauschbaren Kations zu bestehen. Interessanterweise werden auch Rh- und Pd-Sole im Gegensatz zu Pt-Sole in nachweisbarer Menge adsorbiert.

Röntgenographisch ließen sich an den PGE-ausgetauschten Proben keine Vergrößerungen des Schichtabstandes beobachten, was als Hinweis auf eine Adsorption nur auf den Kanten zu werten wäre, und einen Einbau in den Schichtzwischenraum ausschließen sollte. Ein weiterer Austausch der PGE mit Hilfe des organischen Farbstoffes Kristallviolett führte zu einem vollständigen Übertritt der PGE in die Lösung. Dies impliziert ein Vorliegen als kationischer Komplex auf der Oberfläche, welche scheinbar den PGE-Komplex bei der Adsorption modifiziert hat. Zur Feststellung möglicher Reaktionen wurden im Folgenden ESCA-Untersuchungen an den PGE-Proben durchgeführt. Es konnten Pt, Pd und Ru qualitativ nachgewiesen werden (Abb. 7); Rh, Ir und Os lagen unterhalb der Nachweisgrenze. Ein rechnerischer Peakfit nach Kurvenzerlegung erbrachte den Nachweis der in Tab. 4 aufgelisteten PGE-Spezies, und ermöglichte die Berechnung ihrer Konzentrationen.

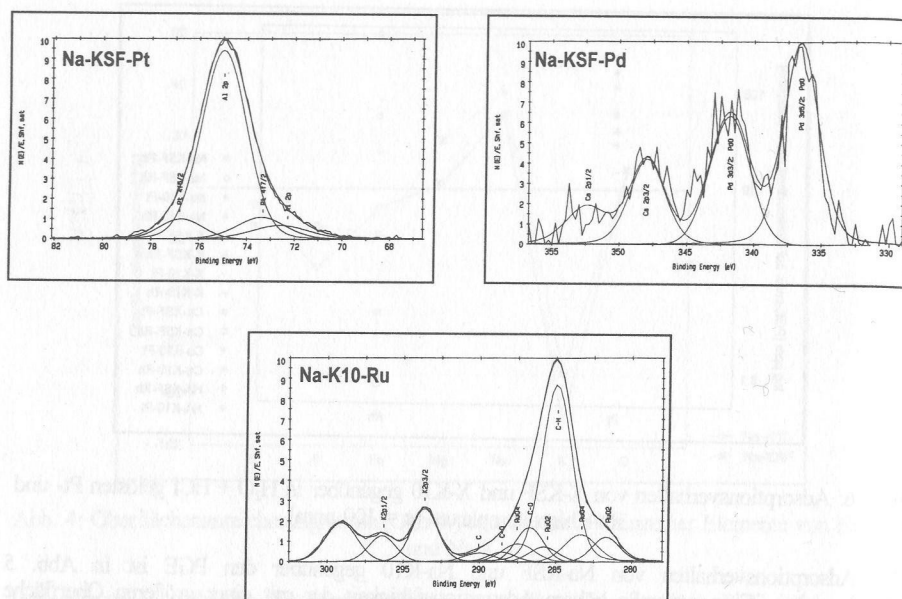


Abb.7: ESCA-Spektren von Na-KSF-Pt, Na-KSF-Pd und Na-K10-Ru mit Komponentenbestimmung nach Kurvenauflösung

Tab. 4: Linien, Bindungsenergien, Halbwertsbreiten (FWHM) und Oberflächenkonzentrationen der PGE, und Feststellung des chemical shifts gegenüber reinen Metallen

Probe	Linie	BE [eV]	FWHM	Atom-%	Spezies	Metall [eV]	Shift [eV]
KSF-Na-Pt	Pt 4f5/2	76.7	2.20	0.051	PtO	71.5	+ 1.9
	Pt 4f7/2	73.4	2.31				
K10-Na-Pt	Pt 4f5/2	76.7	2.12	0.049	PtO		+ 1.9
	Pt 4f7/2	73.4	2.40				
KSF-Na-Pd	Pd 3d3/2	341.8	3.54	0.018	PdO	335.0	+ 1.5
	Pd 3d5/2	336.5	3.08				
K10-Na-Pd	Pd 3d3/2	342.2	2.78	0.004	PdO		+ 1.9
	Pd 3d5/2	336.9	2.91				
KSF-Na-Ru	Ru 3d3/2	287.4	2.13	0.065	RuO ₄	280.0	+ 3.3
	Ru 3d5/2	283.3	2.25				
	Ru 3d3/2	285.8	2.09	0.065	RuO ₂		+ 1.7
	Ru 3d5/2	281.7	2.16				
K10-Na-Ru	Ru 3d3/2	287.5	2.48	0.091	RuO ₄		+ 3.4
	Ru 3d5/2	283.4	2.51				
	Ru 3d3/2	285.8	2.22	0.073	RuO ₂		+ 1.7
	Ru 3d5/2	281.7	2.11				

Alle gefundenen PGE-Spezies liegen in einer oxidischen Bindungsform vor, allerdings wahrscheinlich nicht als feste Oxidpartikel. Dies wird aus der Tatsache deutlich, daß die Spezies durch den kationischen Farbstoff Kristallviolett, der eine wesentlich höhere Bindungsaffinität gegenüber Montmorillonit besitzt als anorganische Kationen, quantitativ austauschbar sind. Eine Konsequenz daraus ist eine vermutlich nur geringe Verweilzeit adsorbierter PGE-Komplexe auf Montmorillonit unter natürlichen Bedingungen, da hier stark bindende organische Komplexbildern (z.B. Huminsäuren) konkurrieren, und wahrscheinlich die PGE austauschen (SKERSTUPP & URBAN, 1994).

Drei Prozesse dürften im Verlauf der Adsorption auf der Oberfläche stattgefunden haben:

- Ligandenaustausch $\text{Cl} \leftrightarrow \text{O}$
- Umwandlung der anionischen in kationische Komplexe, verbunden mit einer Wanderung von den Kanten auf die (001)-Flächen.
- Redoxreaktionen der PGE:

Reduktion	$\text{Pt(IV)} \rightarrow \text{Pt(II)}$
Oxidation	$\text{Ru(III)} \rightarrow \text{Ru(IV)} + \text{Ru(VIII)}$
unverändert	$\text{Pd(II)} \rightarrow \text{Pd(II)}$

Die Frage, ob es sich bei den koordinierten Sauerstoffen um solche aus dem Gerüst, bzw. Wasser oder OH-Gruppen handelt, kann mit der durchgeführten Methodik nicht abschließend geklärt werden. Eventuell liegt eine Koordination an die Sauerstoffe der Tetraederschichten vor, bei gleichzeitiger Sättigung der übrigen Valenzen durch eine Mischung aus H_2O - und OH-Liganden. Der Austausch der einfach negativ geladenen Chloridionen gegen ungeladene Wassermoleküle erklärt dann auch das Vorliegen kationischer Komplexe nach dem Ligandenaustausch. Es dürfte sich somit um das Endprodukt einer Hydrolysereaktion handeln, wie sie auch von anderen Übergangselementen bekannt ist. Die abgelaufenen Redoxreaktionen, die unterschiedlichen Oberflächenkonzentrationen der nachgewiesenen PGE und die Adsorption der Rh- und Pd-Sole werden in einer kommenden Publikation näher erörtert werden.

LITERATUR

- Alt, F., Bambauer, A., Hoppstock, K., Mergler, B. & Tölg, G. (1993): Platinum traces in airborne particulate matter. Determination of whole content, particle size distribution and soluble platinum.- Fresenius J. Anal. Chem., **346**, 693-696
- Cook, N.J., Wood, S.A. & Zhang, Y. (1992): Transport and fixation of gold, platinum, and palladium around the Lac Sheen copper-nickel-PGE occurrence in Quebec, Canada.- J. Geochem. Explor., **46**, 187-228
- Crooks, J.E., El-Daly, H., El-Sheikh, M.Y., Habib, A.-F.M. & Zaki, A.B. (1993): Kinetics of ion-exchange on montmorillonite clays.- Int. J. Chem. Kinetics, **25**, 161-168
- Hochella, M.F., jr. & Brown, G.E., jr. (1988): Aspects of silicate surface and bulk structure analysis using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).- Geochim. Cosmochim. Acta, **52**, 1641-1648
- Lasaga, A.C. & Gibbs, G.V. (1990): Ab initio quantum mechanical calculations of water-rock interactions: adsorption and hydrolysis reactions.- Am. J. Sci., **290**, 263-295

Skerstupp, B. & Urban, H. (1994): Min. Assoc. Can., Ann. Meet., Waterloo, 1994, Progr. Abstr., 19, A104

Stöcker, M., Jens, K.-J., Riis, T. & Grepstad, J.K. (1988): Characterization of Ni-exchanged montmorillonites by x-ray photoelectron spectroscopy.- J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, **84**, 1863-1870

Wood, S.A., Mountain, B.W. & Pan, P. (1992): The aqueous geochemistry of platinum, palladium and gold: recent experimental constraints and a re-evaluation of theoretical predictions.- Can. Mineral., **30**, 955-982

Zereini, F. & Urban, H. (1994): Platingruppenelemente (PGE) in Schlamm- und Abwasserproben aus Absetzbecken der Autobahnen A8 und A66.- In: Matschullat, J. & Müller, G. (Eds.): Geowissenschaften und Umwelt.- Springer, Berlin, S. 171-175

Eine kritische Betrachtung der Silber-Thioharnstoff-Methode (AgTu) zur Bestimmung der Kationenaustauschkapazität und Vorstellung eines neuen methodischen Ansatzes

R. Dohrmann u. W. Echle

Institut für Mineralogie und Lagerstättenlehre, RWTH Aachen, Wüllnerstr. 2, 52056 Aachen

Die Kationenaustauschkapazität (KAK) wird wegen ihrer hohen analytischen Aussagekraft im Bereich der Tonmineralogie häufig verwendet. Ihr Anwendungsspektrum reicht von der semiquantitativen Bestimmung des (Ton-) Mineralbestandes bis zur Abschätzung des Rückhaltepotentials einer technischen Barriere gegenüber Schadstoffen aus einem Deponiekörper. Die zahlreichen Methoden, die in den vergangenen Jahrzehnten v.a. im Bereich der Bodenkunde entwickelt wurden, sind jedoch sehr zeitaufwendig und bei ungünstiger mineralogischer Zusammensetzung auch stark fehleranfällig. Die von CHHABRA et al. (1975) entwickelte Schnellmethode (AgTu (b)) zur Bestimmung des S- und T-Werts in nur einem Schritt birgt ähnliche Schwachpunkte. Aufgrund umfangreicher eigener Analysen ist es gelungen, mit Hilfe eines neuen methodischen Ansatzes diese Fehlerquellen weitgehend zu eliminieren.

Materialien

Zur Prüfung der KAK-Bestimmungsmethode wurden folgende Materialien verwendet: Reuverton, Bohnerz, Mergel, Posidonienschiefer (ECHLE et al. 1994), Milos-Bentonit (DECHER et al. 1994), reiner Dolomit (Algerien), Faser gypsum (Polen) und Calcit (Fa. Merck). Die Proben sollten ein möglichst breites Spektrum häufig vorkommender Sedimente mit bei der Bestimmung der KAK (T-Wert) sowie der austauschfähigen Kationen (S-Wert) störenden Beimengungen abdecken.

Methoden

Die semiquantitative Bestimmung des Mineralbestandes der Tonfraktion erfolgte z.T. nach schonender Aufbereitung mit 0,01N Ammoniaklösung, z.T. nach TRIBUTH und LAGALY (1986). Der Karbonatgehalt wurde nach DOHRMANN (1993) mit Hilfe einer Karbonataufschlußanlage zur Bestimmung stabiler Isotopenverhältnisse, der C_{org} -Gehalt mit dem LECO CR12-Kohlenstoffanalysator an zuvor entkarbonatisierten Proben bestimmt.

Die KAK (S- und T-Wert) wurde mit der von CHHABRA et al. (1975) vorgeschlagenen Silber-Thioharnstoff-Methode (AgTu (b)): 0,01M $AgNO_3$, 0,1M Thioharnstoff, 0,1M Ammoniumacetat bestimmt. Zur Kontrolle wurden die ermittelten Werte mit der an MEHLICH (1948) angelehnten und als Schüttelmethode modifizierten (DOHRMANN et al. 1994) DIN-Methode (19684 Teil 8; 1977) verglichen. Alle Messungen wurden mindestens als Doppelbestimmungen durchgeführt und sind hier als Mittelwerte dargestellt. Bei Routineanalysen ist von einem Fehlerbereich von $\pm 1-3\%$ auszugehen.