

Kontaminationsanstieg im Eluat ist entsprechend steil, fällt nach kurzer Durchströmungsdauer jedoch ebenso schnell wieder ab. Erst danach wurden tieferliegende Kontaminationsbereiche von der Tensidlösung erfaßt. Aufgrund der schwachen Schadstoffbindung konnten, über erhebliche Zeiträume hinweg, erhöhte Kontaminationswerte ermittelt werden.

Folgerungen für die Sanierungspraxis:

- Insgesamt ist bei der Durchströmung verschiedener Tone mit BRIJ 35-Niotensidlösung nach Austausch der ersten Porenvolumina eine deutliche Abnahme der Schadstoffgehalte im Eluat zu ermitteln.
- Bei Böden mit mikroporösen Porenanteilen ist mit einem scheinbar raschen Sanierungserfolg, jedoch gleichzeitig einer möglichen erheblichen Residualsättigung zu rechnen.
- Smectitisch dominierte Tone ermöglichen einen homogeneren Schadstoffaustrag, die Dekontaminationszeiten werden aufgrund der geringen Durchlässigkeiten jedoch erheblich verlängert.
- Bevorzugte Wegigkeiten werden während der Sanierung zuerst erfaßt. In nicht quellfähigen Tonen ist davon auszugehen, daß sich eine inhomogene Durchströmung entlang größerer Trennflächen entwickelt und erst mit fortschreitender Sanierungsdauer auch tieferliegende Bereiche in die Sanierungsmaßnahme miteinbezogen werden.

LITERATURVERZEICHNIS

- Dubin, M.M. (1975): Physical adsorption of gases and vapors in micropores. - In: Cadenhead, D.A. [Hrsg.]: Progress in Surface and Membrane Science, 9: 1-70; New York (Academic Press).
- Haus, R. (1993): Mikrogefügeänderungen toniger Böden nach Kohlenwasserstoffkontamination und Tensideinsatz - Porenverteilung, Durchlässigkeit und Sorption. - Schr. Angew. Geol. Karlsruhe, 25, 193 S.; Karlsruhe.
- LFU-BW Landesanstalt für Umweltschutz, Baden-Württemberg (1991): Handbuch Mikrobiologische Bodenreinigung. - Materialien zur Altlastenbearbeitung, 7, 233 S.; Karlsruhe.
- Lide, D.R. [Hrsg.] (1993): CRC-Handbook of Chemistry and Physics. - 74. Aufl.; Boca Raton, London, Tokyo (CRC).
- Moudgil, B.M., Soto, H. & Somasundaran, P. (1988): Adsorption of Surfactants on Minerals. - In: Somasundaran, P., Soto, H. & Moudgil, B.M. [Eds.]: Reagents in mineral technology. - Surf. Sci. Ser., 27: 79-104; New York.
- Theng, B.K.G. (1979): Formation and properties of clay-polymer complexes. - Develop. Soil Sci., 9: 362 S.; Amsterdam, Oxford, New York (Elsevier).
- Tiehm, A. (1994): Der Einfluß von Tensiden auf die Mobilisierung und den mikrobiellen Abbau von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen. - Diss. Univ. Karlsruhe, 107 S.; Karlsruhe.
- UBA Umweltbundesamt (1990): Lagerung und Transport wassergefährdender Stoffe - Beurteilung und Behandlung von Mineralölschadensfällen im Hinblick auf den Grundwasserschutz. - 143 S.; Berlin.
- Walzenbach, J. (1991): Mineralöle in Locker- und Festgesteinen - Untersuchungen zur Durchlässigkeit, Saugspannung und Kapillarität. - Schr. Angew. Geol. Karlsruhe, 12, 152 S.; Karlsruhe.

Smectite - Synthese und Röntgenstrukturanalyse am Beispiel von Fluorohectorit

W. Kagermeier und K.-J. Range, Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg

1. Einleitung

Smectite sind Tonminerale mit niedriger Schichtladung, die aufgrund ihrer Eigenschaften, z. B. der Quellfähigkeit, des Kationenaustauschvermögens, der hohen Adsorptionskapazität und ihrer ökologischen Unbedenklichkeit in den verschiedensten Lebensbereichen An- und Verwendung finden. Sie werden in der chemischen Industrie als Builder in Waschmitteln, in der pharmazeutischen Industrie in Salben und Emulsionen, in der Nahrungsmittelindustrie zur Filtration von Bier und Wein, in der Bauindustrie als Bohrspülungen und Betonzusätze und im Umweltschutz, z.B. als Deponieabdichtungen verwendet. Zumeist werden natürliche Materialien, wie der Bentonit verwendet, es werden aber auch immer mehr synthetische Tonminerale entwickelt.

Die systematische Untersuchung der Tonminerale wird durch die Vielzahl der Variationsmöglichkeiten in ihrer Zusammensetzung erschwert. Es gibt nur sehr wenige „reine“ Tonminerale. Meistens treten sowohl tetraedrische als auch oktaedrische Substitutionen durch ein oder mehrere Elemente auf. Dieser Einbau ist weniger durch die Chemie dieser Elemente als durch ihre Ionenradien, die in einem gewissen Bereich schwanken dürfen, bestimmt. Somit kann man den Ursprung und Wert der negativen Überschußladung, die einen großen Einfluß auf die Eigenschaften der Tonminerale hat, nicht genau zu bestimmten Strukturelementen zuordnen. Eine genaue Beschreibung der Zusammensetzung und des Aufbaus dieser Tonminerale ist nur durch das Vermessen von Einkristallen möglich. Dies ist an verschiedenen Glimmern, z. B. dem Taeniolit (TORAYA et al., 1977) gelungen, konnte bisher aber noch an keinen Smectiten durchgeführt werden. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Synthese und Einkristallstrukturbestimmung von Fluorohectorit.

Grim (1968) gibt einen Überblick über den Beginn der Tonmineralsynthesen.

Die Darstellung von Dreischichttonmineralien findet ihren Ausgangspunkt in der klassischen Arbeit von Noll (1936).

Tonmineralsynthesen werden auf unterschiedlichen Wegen und von den verschiedensten Edukten ausgehend durchgeführt.

Noll (1935) und Strese und Hofmann (1941) setzen Mischungen aus Oxiden und Hydroxiden bei höheren Temperaturen unter Druck um.

Sedletzky (1937) verwendet die gleichen Edukte, bringt sie aber bei Normaldruck zur Reaktion.

Gruner (1944) bringt Feldspäte (z. B. Albit) mit Aluminiumhydroxid und Kaliumchlorid bei höheren Temperaturen unter Druck zur Reaktion.

2. Synthese von Fluorohectorit

2.1 Hochdruckversuche

Die Versuche, Fluorohectorit bei hohen Temperaturen unter Druck darzustellen, werden in einer modifizierten Belt - Apparatur, deren Aufbau und Wirkungsweise bei K.-J. Range und R. Leeb (1975) ausführlich beschrieben ist, durchgeführt.

Als Probenbehälter dienen mit einem Deckel verschließbare Platintiegel. Das Heizen dieser Tiegel erfolgt in Graphitöfen durch elektrische Widerstandsheizung. Mit Hilfe eines angeschlossenen „Programmers“ ist es möglich, definierte Aufheiz- und Abkühlphasen vorzugeben. Die Temperaturbestimmung erfolgt anhand einer Eichkurve aus der Leistung des Generators.

Bevor die Edukte eingesetzt werden, werden sie folgendermaßen getrocknet:

NaF, KF, und MgF_2 bei $150^\circ C$ im Trockenschrank; MgO und $SiO_2 \cdot x H_2O$ bei $800^\circ C$ im Ofen.

Die Edukte werden entsprechend der gewünschten Zusammensetzung, in einem Ansatz im Grammaßstab, eingewogen und in einer Kugelmühle innig vermischt. Teile dieses Gemisches werden in einer kleinen Presse mit einem Hammer zu Tabletten gepreßt, deren Größe den Platintiegeln genau entspricht. Die Tabletten werden bündig in die Tiegel gedrückt, so daß diese vollständig mit Probensubstanz gefüllt sind. Danach werden die

Tiegel mit Platindeckeln verschlossen und in Bornitridtiegel gegeben, die in die Graphitöfen eingebaut werden.

Nach der Reaktion liegen die Fluorohectorite zumeist in mikrokristalliner Form vor, sie treten aber auch in Form von farblosen Plättchen auf. Durch Pulverdiffraktometeraufnahmen können als Nebenprodukte vor allem Quarz, Enstatit und Forsterit nachgewiesen werden.

Mit Hilfe der Strukturdaten eines Kaliumfluorohectoriteinkristalls kann ein theoretisches Pulverdiffraktogramm für Kaliumfluorohectorit erstellt werden. Abbildung 1 zeigt den Vergleich dieses theoretischen mit einem gemessenen Pulverdiffraktogramm.

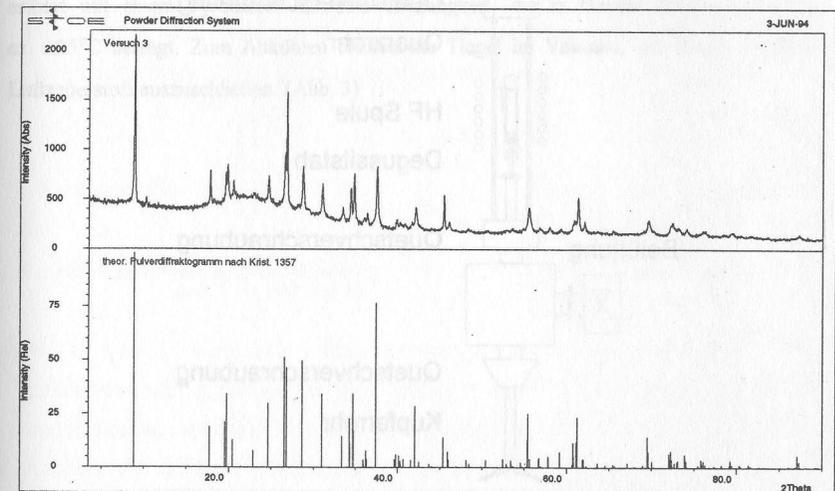


Abb. 1: Gemessenes und theoretisches Pulverdiffraktogramm von Kaliumfluorohectorit

2.2 Hochfrequenz (HF)-Synthese

Als Edukte werden dieselben Chemikalien wie bei den Hochdruckversuchen verwendet; das sind bei $800^\circ C$ gegläute Kieselsäure ($SiO_2 \cdot x H_2O$) und MgO , sowie bei $150^\circ C$ im Trockenschrank getrocknetes LiF , MgF_2 und KF bzw. NaF . Zunächst werden aus SiO_2 in einem Preßwerkzeug Tabletten gepreßt und gewogen. Dann werden die Einwaagen der übrigen Edukte entsprechend der gewünschten Summenformel berechnet, etwas im

Überschuß eingewogen, die Tabletten gepreßt und durch Abschaben auf die exakte Einwaage gebracht. Diese Tabletten werden im Trockenschrank bei 150°C ausgeheizt. Die HF-Versuche werden in einer am Lehrstuhl aufgebauten Anlage (Abb. 2) durchgeführt.

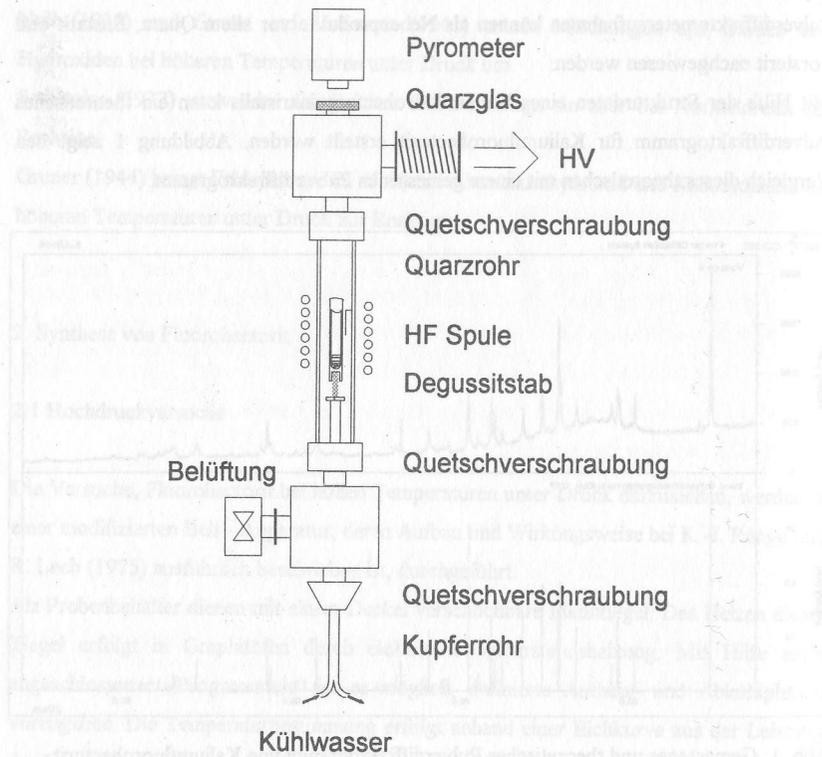


Abb. 2: Schematischer Aufbau der HF-Anlage

Eine Quarzglasröhre wird mittels eines Pumpensystems auf Hochvakuum ($<10^{-4}$ Torr) evakuiert. Außerhalb des Rohrs befindet sich eine wassergekühlte Spule, über die ein hochfrequenter Strom geschickt wird, der am Tiegel ankoppelt und diesen dadurch heizt. Es ist möglich, verschiedene Spulen zu verwenden. Für das Ausheizen der Tiegel und die eigentliche Reaktion wird eine Spule verwendet, die in etwa so lang wie der Tiegel ist, um ein gleichmäßiges Heizen zu gewährleisten. Zum Abschmelzen der Tiegel wird eine Spule

mit zwei doppellagigen Windungen verwendet, um einen möglichst kleinen Bereich des Tiegels bzw. des Deckels auf höchste Temperaturen, die deutlich höher als der Schmelzpunkt des Tiegelmaterials (Mo: 2620°C) sein müssen, erhitzen zu können.

Bei den in dieser Arbeit beschriebenen Versuchen wurden Molybdäntiegel verwendet, die speziell für diese Versuche in der mechanischen Werkstatt der Universität Regensburg hergestellt worden sind. Aus massiven Stäben wurden die Tiegel gebohrt und die Deckel gedreht.

Vor dem eigentlichen Versuch werden die Tiegel und Deckel bei ca. 1900 - 2000°C im Hochvakuum ausgeheizt, um Verunreinigungen zu entfernen. Die Temperaturmessung erfolgt mit einem Pyrometer auf eine Genauigkeit, die in diesem Temperaturbereich ca. $\pm 25^\circ\text{C}$ beträgt. Zum Abkühlen bleiben die Tiegel im Vakuum, um Oxidation durch Luftsauerstoff auszuschließen. (Abb. 3)

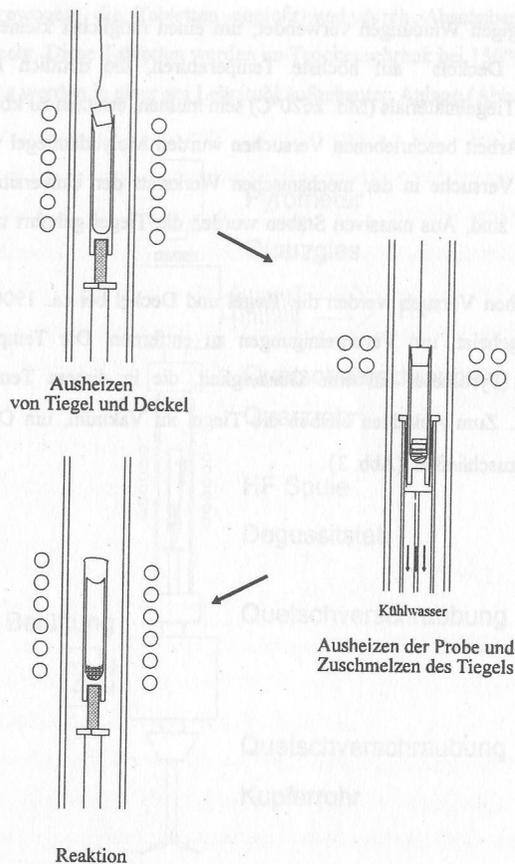


Abb. 3: Schematischer Ablauf der HF-Versuche

Die Edukttabletten werden nach steigendem Schmelzpunkt in den Tiegel gefüllt, dieser mit dem unteren Teil in einem wassergekühlten Kupferrohr befestigt und in das Quarzrohr eingeführt, an dessen oberem Ende der Deckel mit einem Wolframfaden frei schwingend aufgehängt worden ist. Der Deckel sitzt locker am Tiegel auf, so daß das Evakuieren möglich bleibt. Das Vakuum wird vorsichtig angelegt, damit die Probe nicht aus dem Tiegel gesaugt wird. Um dies zu erschweren, werden die Edukte in Tabletten gepreßt und nicht einfach in Pulverform in die Tiegel eingewogen. Der Tiegel wird mit der Abschmelzspule am oberen Ende zur Rotglut (ca. 800 - 1000°C) erhitzt. Durch Wärmeleitung wird auch die Probe erwärmt und so wird adsorbiertes Wasser aus der Probe entfernt. Man darf nicht zu stark heizen, um die Fluoride nicht zu vertreiben. Nach

10 Minuten wird der Stromkreis unterbrochen, der Deckel in den Tiegel geschoben und die Spule um den Deckel justiert (Abb. 3). In maximal 20 Sekunden langen "Heizstößen" wird bei nun bis zur Mitte intensiv gekühltem Tiegel dieser am Deckel zum Schmelzen erhitzt, sodaß sich ein kompakter Schmelzpfropfen bilden kann.

Nach dem Abkühlen wird der Tiegel unter dem Lichtmikroskop auf Dichtigkeit überprüft, die Spule gewechselt und der Tiegel aufgesetzt auf einem Korundstab erneut in das Quarzrohr eingeführt. Nach dem Anlegen des Vakuums wird der Tiegel 15 min lang auf 1850 - 1900°C erhitzt, wobei die Reaktion stattfindet (Abb. 3).

Nach dem Abkühlen wird der Tiegel aus der Apparatur entfernt. Die Proben mit KF werden an der Luft, die mit NaF, wegen des entstandenen quellfähigen Na - Hectorits unter Ausschluß von Feuchtigkeit in einer "Glove - Box" geöffnet.

Die synthetisierten Fluorohectorite liegen jeweils einphasig und mikrokristallin vor.

3. Röntgenstrukturanalyse

3.1 Strukturbestimmung

Ein $120 \times 60 \times 10 \mu\text{m}$ großes farbloses Plättchen, das aus dem Produktgemisch eines Hochdruckversuches isoliert werden konnte, wird für die röntgenographischen Untersuchungen auf einen Glasfaden aufgeklebt. Mit Hilfe von Schwenk- und anschließenden Weissenbergaufnahmen wird ein monoklines System bestimmt, das sehr gut mit dem von Toraya et al. (1977) für Taeniolit bestimmten übereinstimmt.

Der Kristall wird an einem automatischen Vierkreisdiffraktometer mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung vermessen.

Mit dem Programm SEARCH werden im Bereich von $6.12 \leq \theta \leq 15.3$ 25 Reflexe ermittelt, aus denen die Gitterkonstanten berechnet werden. Die Strukturrechnung erfolgt in der von Toraya angegebenen monoklinen Raumgruppe C 2/m (Nr. 12) mit dem Programm SHELX-76.

Nach der Datenreduktion bleiben von den gemessenen 1471 Reflexen 742 symmetrieunabhängige Reflexe mit einem internen R-Wert von 0.061 für die

Strukturverfeinerung übrig. Für die eigentliche Rechnung werden nur die 478 Reflexe mit $F > 3\sigma(F)$ verwendet.

Mit allen Punktlagen und isotropen Temperaturfaktoren ergibt die Strukturverfeinerung einen R-Wert von 0.075 und einen R_w -Wert von 0.050. Nach einer numerischen Absorptionskorrektur mit dem Programm DIFABS ($R_{int} = 0.047$) wird die Strukturrechnung mit allen Punktlagen und anisotropen Temperaturfaktoren mit einem R-Wert von 0.062 und einem R_w -Wert von 0.040 abgeschlossen. Eine ausführliche Beschreibung der Strukturrechnung erfolgt an anderer Stelle (KAGERMEIER, 1994).

Tabelle 1: Strukturdaten von Kaliumfluorohectorit

Kristallsystem	: monoklin
Raumgruppe	: C 2/m (Nr. 12)
Gitterparameter	: $a = 5.238(7) \text{ \AA}$ $b = 9.090(8) \text{ \AA}$ $c = 10.127(9) \text{ \AA}$ $\beta = 99.85(4)^\circ$
Volumen der EZ	: $475.1(9) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten pro EZ	: $Z = 2$

3.2 Strukturbeschreibung

Bei dem vermessenen Kristall handelt es sich um ein Dreischichttonmineral. Die kleinsten Baueinheiten sind Tetraeder aus Sauerstoffatomen und Oktaeder aus Sauerstoff- und Fluoratomen. Die Tetraeder sind identisch, mit Si-Atomen besetzt und in der ab-Ebene eckenverknüpft, wodurch sie eine hexagonale Netzebene bilden.

Es treten zwei verschiedene verzerrte Oktaeder auf, die durch die Besetzung durch M1- bzw. M2- Kationen unterschieden werden. Ein weiteres Unterscheidungsmerkmal ist, daß die Fluoratome in den M2 - Oktaedern in cis-, in den M1 - in trans- Stellung stehen, d.h. in den M2 - Oktaedern wird eine Kante durch zwei Fluoratome gebildet, wogegen die Fluoratome der M1 - Oktaeder jeweils nur mit Sauerstoffatomen eine Kante bilden. Alle dieser Oktaeder sind mit Mg^{2+} - oder Li^+ - Ionen besetzt. Es handelt sich somit um ein trioktaedrisches Tonmineral.

Die Struktur baut sich aus einer Schicht kantenverknüpfter Oktaeder auf, an die parallel zur Schicht von oben und unter je eine Tetraederschicht über die zu dieser Schicht

senkrechtstehenden Sauerstoffatome ankondensiert sind (Abb. 3). Damit sich die Schichten in ihrer Ausdehnung in der Ebene besser aneinander anpassen, tritt Oktaederabflachung und eine Drehung der Tetraeder auf.

Durch die Tetraederschichten von zwei verschiedenen Dreischichten werden hexagonale Kavitäten gebildet, in denen sich die Kaliumatome befinden.

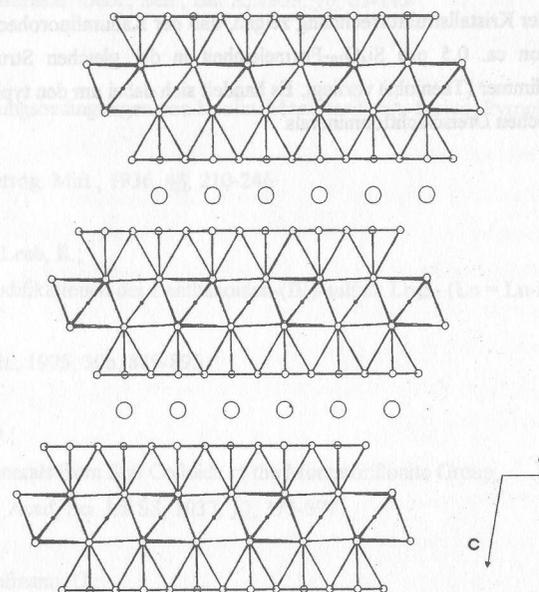


Abb.3 Dreischichtstruktur des Kaliumfluorohectorit

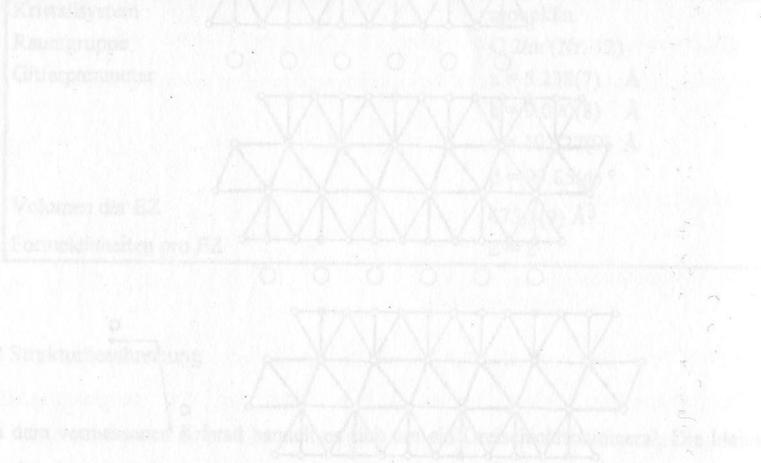
3. Zusammenfassung

Synthetischer Fluorohectorit wurde entsprechend der Summenformel $M_xLi_xMg_{3-x}Si_4O_{10}F_2$ dargestellt, wobei die Schichtladung pro Si_4O_{10} -Formeleinheit x im Bereich von 0.2 bis 0.6 lag und als Zwischenschichtkationen M entweder Kalium- oder Natriumionen eingebaut wurden.

Als Edukte wurden Siliziumdioxid, Magnesiumoxid, Magnesiumfluorid, Lithiumfluorid und Kalium- bzw. Natriumfluorid verwendet. Die Synthese erfolgte auf zwei Arten. In einer modifizierten Belt - Apparatur (RANGE und LEEB, 1975) wurde ein entsprechend der gewünschten Summenformel in Platintiegel eingewogenes Gemisch bei einer Temperatur

von 1700°C und einem Druck von 5.4 kbar zur Reaktion gebracht. Mit Hilfe dieser Methode konnten Kaliumfluorohectoriteinkristalle dargestellt werden, die auf einem Röntgenvierkreisdiffraktometer vermessen und deren Kristallstruktur bestimmt werden konnte. In anderen Versuchen erfolgte die Synthese in einem Molybdäntiegel, der im Hochvakuum mit Hilfe von hochfrequentem Strom auf Temperaturen von 1800 bis 1900°C geheizt wurde. Auf diese Weise war die einphasige Darstellung von Kalium- und Natriumfluorohectorit im Grammaßstab möglich.

Die Ergebnisse der Kristallstrukturrechnung zeigen, daß der Kaliumfluorohectorit mit einer Schichtladung von ca. 0.5 pro Si_4O_{10} -Formeleinheit in der gleichen Struktur wie der entsprechende Glimmer (Taeniolit) vorliegt. Es handelt sich dabei um den typischen Aufbau eines trioktaedrischen Dreischichttonminerals.



4. Literaturverzeichnis

Grim, R.E.;

Clay Mineralogy, 1968, McGraw - Hill Inc., 40

Gruner, J.W.;

Hydrothermal Alteration of Feldspars in Acid Solutions between 300 und 400°C,
Econ. Geol., 1944, 29, 578-589

Kagermeier, W.;

Smectite - Synthese und Röntgenstrukturanalyse am Beispiel von Fluorohectorit,
Dissertation, Universität Regensburg, 1994

Noll, W.;

Mineralbildung im System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$,
Neues Jahrb. Mineral. Geol., Beil., Bd. A, 1935, 70, 65-115

Noll, W.;

Über die Bildungsbedingungen von Kaolin, Montmorillonit, Sericit, Pyrophyllit und Anacim,
Mineralog. Petrog. Mitt., 1936, 48, 210-246

Range, K.-J., Leeb, R.;

Hochdruckmodifikationen der Lanthanoiden-(III)-sulfide Ln_2S_3 ($\text{Ln} = \text{Lu-Ho, Y}$) mit U_2S_3 -
Struktur,
Z. Naturforsch., 1975, 30b, 889-895

Sedletsky, I.D.;

Genesis of Minerals from Soil Colloids of the Montmorillonite Group,
Compt. Rend. Acad. Sci. URSS, 1937, 17, 375-377

Strese, H., Hofmann, U.;

Synthese von Magnesiumsilikat - Gelen mit zweidimensional regelmäßiger Struktur,
Z. Anorg. Allgem. Chemie., 1941, 247, 65-95

Toraya, H., Iwai, S., Marumo, F., Hirao, M.;

The Crystal Structure of Taeniolite, $\text{KLiMg}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$,
Z. Kristallogr., 1977, 146, 73-83