Untersuchungen zum Sorptionsverhalten p-substituierter Anilin- und Phenolderivate an organisch aktivierte Tone und Bentonite

Autoren: Dipl.-Chem. H.Hohmuth, TU Bergakademie Freiberg, Fakultät für Chemie und Physik, Institut für Technische Chemie, Leipziger Str. 29, D-09596 Freiberg
Prof.em. Dr.sc.nat. H.Hofmann, Goethestr. 9, D-09599 Freiberg
CI M. Müller, Am Mühlteich 40, D-09599 Freiberg

Abstract:

Es ist seit längerem bekannt, daß durch Einbau von Alkyl- und Arylammoniumionen organisch aktivierte Tone und Bentonite (Organo-Clays) aus wäßrigen Lösungen verschiedene organische Verbindungen aufnehmen können. Das Sorptionsvermögen der Organo-Clays hängt vor allem von der Art des Schichtsilicates, der Struktur der organischen Kationen und der Adsorptive ab.

Es wurden Untersuchungen zum Einfluß folgender Einflußgrößen auf die Sorptionskapazität für organische wasserlösliche Verbindungen durchgeführt:

- Art des schichtsilicathaltigen Rohstoffes (Bentonite aus Bayern, dem Westerwald und der Lausitz sowie Tone von Guttau und Friedland),
- Art des organischen Kations (Alkylammonium-, Alkyl-aryl-dimethyl-ammonium, Alkyl-chloraryl-dimethyl-ammonium-, Dialkyl-dimethyl-ammoniumionen),
- Mengenverhältnis schichtsilicathaltiger Rohstoff zu organischen Ammoniumionen und
- Art des Adsorptivs (p-substituierte Anilin- und Phenolderivate mit den Substituenten -OH, $-CH_3$, -Cl, $-NH_2$, $-NO_2$).

Es konnte gezeigt werden, daß es für jeden schichtsilicathaltigen Rohstoff eine optimale Belegung mit den jeweiligen organischen Kationen gibt. Die Lage des Optimums ist abhängig von der KAK des Rohstoffes, dem organischen Kation und dem Adsorptiv. Die Sorptionskapazität der Organo-Clays für die untersuchten Adsorptive hängt wesentlich von der Art des organischen Kations im Tonmineral und dem Adsorptiv ab. Der schichtsilicathaltige Rohstoff hat nur einen untergeordneten Einfluß auf das Sorptionsverhalten der daraus hergestellten Organoclays.

1. Einleitung und theoretische Betrachtungen

Tonminerale reagieren mit vielen organischen Stoffen. Die Art der Wechselwirkung reicht von der physikalischen Adsorption bis zur Ausbildung polarer Verbindungen. Einen Überblick gibt Bild 1.

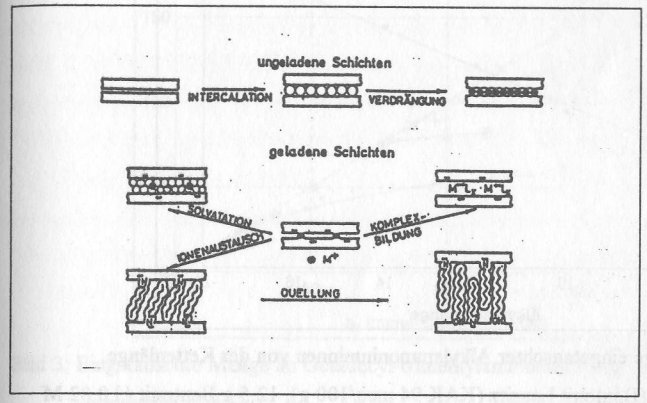

Bild 1: Wechselwirkungen von Tonmineralen mit organischen Stoffen (JASMUND et al. 1993)

Von besonderem Interesse sind die Produkte, die sich bei der Umsetzung von Dreischichttonmineralen mit organischen Ammoniumverbindungen bilden. Diese sollen im folgenden als Organo-Clays bezeichnet werden. Die Organo-Clays können als Salze bzw. als Sorptionskomplexe aufgefaßt werden. Die Bildung der Organo-Clays kann durch Umsetzung eines H-Clays mit einem Amin (1) oder durch Ionenaustausch der anorganischen hydratisierten Zwischenschichtkationen durch organische Ammoniumionen (2) erfolgen.

(1) $[H-(Y)_3]+R-NH_2 \rightarrow [(R-NH_3)^+(Y)_3^-]$

(2) $[M_{aq}^+-(Y)_3]+R-NH_3^+ \rightleftarrows [(R-NH_3)^+(Y)_3^-]+M_{aq}^+$

$(Y)_3$ - Schichtsilicat-Anion
R - organischer Rest
M_{aq}^+ - hydratisiertes Metallion

Die technische Herstellung der Organo-Clays erfolgt praktisch nur nach Reaktion (2).

Die Lage des Gleichgewichtes der Reaktion (2) wird hauptsächlich von der Ladungsdichte des Tonminerals und von der Art des organischen Ammoniumions bestimmt. In Bild 2 ist die Abhängigkeit der Menge eingebauter organischer Ammoniumionen von der Alkylkettenlänge für einen ausgewählten Bentonit dargestellt.

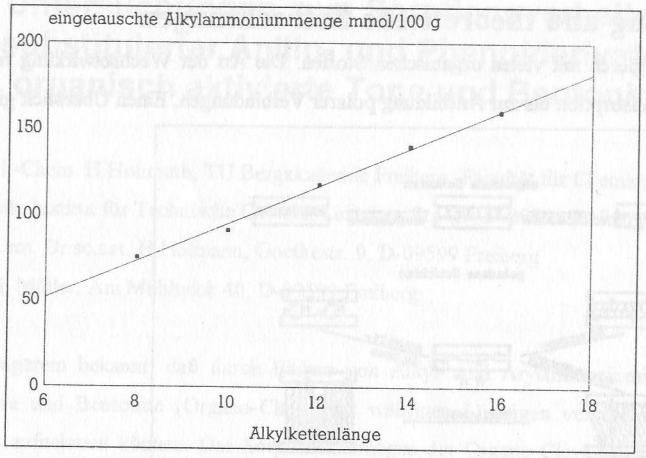

Bild 2: Abhängigkeit der Menge eingetauschter Alkylammoniumionen von der Kettenlänge (SCHWARZ 1988) (Bentonit Lausitz (KAK 94 meq/100 g), 12,5 g Bentonit / l 0,02 M Alkylammoniumchloridlösung)

Mit steigender Alkylkettenlänge steigt die Bindungsfestigkeit an. In der von HAUSER (1939) aufgestellten Reihe der Bindungsfestigkeiten von Kationen durch Tonminerale ($Li^+ < Na^+ ... K^+ < Rb^+ < Cs^+ < Mg^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+} < H$) sind die Alkylammoniumionen ab einer Kettenlänge von C_8 rechts vom Wasserstoff einzuordnen.

Die Menge der von den verschiedenen tonmineralhaltigen Rohstoffen gebundenen organischen Ammoniumionen wird in erster Linie von der KAK der Rohstoffe bestimmt, wobei die KAK zweckmäßigerweise durch Austausch der anorganischen Zwischenschichtkationen gegen organische bestimmt wird (z.B. nach MASAR et al. 1987). Die Abhängigkeit der Beladung verschiedener tonmineralhaltiger Rohstoffe von der vorgelegten Menge organischer Ammoniumionen ist in Bild 3 graphisch dargestellt.

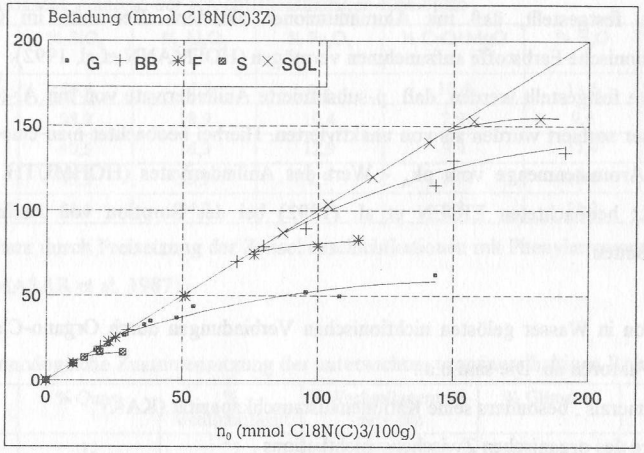

Bild 3: Eingetauschte Menge an Octadecyl-trimethylammoniumionen in Abhängigkeit der vorgelegten Menge

Die Herstellung der Organo-Clays kann mittels einer Naß- oder Trockentechnologie erfolgen. Bei der Naßtechnologie wird eine wäßrige Tonmineralsuspension mit Lösungen der organischen Ammoniumverbindungen umgesetzt und der gebildete Organo-Clay abgetrennt. Zur Herstellung hochwertiger Organo-Clays können der tonmineralhaltige Rohstoff in die Na-Form überführt und die die Nicht-Tonminerale z.B. in einem Hydrozyklon abgetrennt werden. Bei der Trockentechnologie wird der grubenfeuchte tonmineralhaltige Rohstoff mit den organischen Ammoniumverbindungen intensiv vermengt und längere Zeit "reifen" gelassen. Zur Herstellung von Organo-Clays aus stark verwachsenen bzw. minderwertigen Bentoniten können Mühlen, z.B. Rührwerkskugelmühlen, verwendet werden (HOFMANN et al. 1988). Man erhält dadurch im Vergleich zur normalen Technologie höherwertige Produkte.

Die Wechselwirkungen von Bentoniten mit nichtionischen organischen Verbindungen, z.B. substituierten Aromaten, können auf Wechselwirkungen der organischen Moleküle mit der Silicatoberfläche, den Wassermolekülen im Schichtzwischenraum oder den Zwischenschichtkationen zurückgeführt werden.

Die Sorption von Benzen und Benzenderivaten durch natürliche Bentonite ist u.a. abhängig von der Polarität der organischen Moleküle, häufig werden unpolare Moleküle besser sorbiert als polare .

Durch Einbau Brönsted-saurer Zwischenschichtkationen verändert sich das Sorptionsvermögen der Dreischichtminerale signifikant.

So wurde z.B. festgestellt, daß mit Aluminiumionen aktivierte Bentonite im Gegensatz zu unaktivierten anionische Farbstoffe aufzunehmen vermögen (HOFMANN et al. 1992).
Weiterhin konnte festgestellt werden, daß p-substituierte Anilinderivate von mit Al-Ionen belegten Bentoniten besser sorbiert wurden als von unaktivierten. Hierbei beobachtet man eine Abhängigkeit der sorbierten Aromatenmenge vom pk_A - Wert des Anilinderivates (HOHMUTH 1994). Einen ähnlichen Effekt beobachteten EIGEN et al. (1992) bei der Sorption von Anilinderivaten an Cu-Montmorilloniten.

Die Sorption von in Wasser gelösten nichtionischen Verbindungen durch Organo-Clays hängt von verschiedenen Faktoren ab. Die sind u.a.:
- Art des Tonminerals , besonders seine Kationenaustauschkapazität (KAK) ,
- Art und Menge des organischen Zwischenschichtkations ,
- Korngrößenverteilung, Porenstruktur,
- Wassergehalt im Schichtzwischenraum,
- Art des Adsorptivs,
- pH-Wert der Lösung.

2. Materialien und Methoden

2.1 Materialien

2.1.1 Tonmineralhaltige Rohstoffe

Die untersuchten tonmineralhaltigen Rohstoffe sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Ausgewählte Analysenergebnisse sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengefaßt.

Tabelle 1: Übersicht über die verwendeten tonmineralhaltigen Rohstoffe

Rohstoff	Kurzzeichen	Herkunft
Bentonit Bayern	BB	Standardbentonit der Firma Südchemie AG, München
Bentonit Westerwald	WW	Bentonit I der Fuchs'schen Tongruben Ransbach-Baumbach
Bentonit Lausitz	SOL	Bentonitprobe SOL III/80 aus einem Probeschurf (Lausitz)
Ton Guttau	G	Fetton der Firma Feuerfest Wetro GmbH, Guttau
Kaolin Seilitz	S	Seilitzer Rohkaolin, Kaolin- und Tonwerk Seilitz-Löthain

Tabelle 2: Chemische Analyse der schichtsilicathaltigen Rohstoffe

Rohstoff	% SiO_2	% Al_2O_3	% Fe_2O_3	% CaO+MgO	% H_2O	KAK [1] (meq/100 g)
BB	54,4	15,5	6,1	10,4	13,6	131
WW	58,2	18,9	10,4	2,9	9,6	90
SOL	40,5	16,3	12,9	9,9	17,4	105
G	45,9	35,9	2,9	0,7	10,9	31
S	54,1	34,7	2,7	0,8	11,2	25,5

[1]KAK: Bestimmt durch Freisetzung der Zwischenschichtkationen mit Phenylammoniumionen (nach MASAR et al. 1987)

Tabelle 3: Mineralogische Zuammensetzung der untersuchten tonmineralhaltigen Rohstoffe

Rohstoff	% Quarz	% Montmorillonit	% Wechsellagerungs-minerale	% Glimmer	% Kaolinit
BB	12	75	-	-	-
WW	8	75	-	-	-
SOL	1	81	-	-	-
G	7	-	12	22	54
S	35	-	30	-	30

2.1.2 Organische Ammoniumverbindungen

Die zur Herstellung der Organo-Clays verwendeten organischen Ammoniumverbindungen sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4: Chemische Zusammensetzung der organischen Ammoniumverbindungen

($^1R^2R^3R^4R\ N^+\ X^-$)

Kurzzeichen	^1R	^2R	^3R	^4R	X^-
C12N	$C_{12}H_{25}$	H	H	H	Cl
C18N	$C_{18}H_{37}$	H	H	H	Cl
(C12)2N(C)2	$C_{12}H_{25}$	$C_{12}H_{25}$	CH_3	CH_3	Cl
C12N(C)2CPh	$C_{12}H_{25}$	$CH_2C_6H_5$	CH_3	CH_3	Cl
C12N(C)2CPhCl	$C_{12}H_{25}$	$CH_2C_6H_3Cl_2$	CH_3	CH_3	Cl
C18N(C)3	$C_{18}H_{37}$	CH_3	CH_3	CH_3	Cl

2.1.3 Adsorptive

Als Adsorptive wurden p-substituierte Anilin- und Phenolderivate mit den Substituenten CH_3, OH, Cl, NH_2 und NO_2 verwendet. Die Verbindungen wurden als p.a.- Ware verwendet.

2.2 Methodik

2.2.1 Herstellung der Organo-Clays

Die Herstellung der unterschiedlich belegten Organo-Clays erfolgte in Rührreaktoren durch Variation der Konzentration der organischen Ammoniumverbindungen. Das Volumen der Reaktionslösung und der Feststoffgehalt wurden konstant gehalten. Die von den tonmineralhaltigen Rohstoffen aufgenommene Menge organischer Ammoniumionen wurde indirekt aus der Differenz zwischen der vorgelegten und der nach der Umsetzung noch vorhandenen Menge bestimmt. Die Bestimmung der organischen Ammoniumionen erfolgte mittels der Zweiphasenantagonisttitration nach CROSS (1965).

Die erforderliche Umsetzungsdauer der tonmineralhaltigen Rohstoffe mit den organischen Ammoniumionen wurde in Vorversuchen ermittelt. Dabei wurde festgestellt, daß der Austausch der anorganischen Zwischenschichtkationen durch organische Ammoniumionen nach weniger als 10 min praktisch abgeschlossen war. Zur Sicherheit wurde eine Reaktionszeit von 1 h gewählt.

Die Reaktionstemperatur betrug 60 °C und wurde aus Arbeiten von LÖBEL (1989) zur Synthese von Organo-Clays übernommen.

Zur Herstellung der Organo-Clays wurde eine kleintechnische Rührwerksapparatur mit zehn 16 l-Glashängegefäßen verwendet.

Zu 15 l deionisiertem Wasser wurden unter Rühren 400 g Schichtsilicat gegeben. Innerhalb 2 h wurde auf 60 °C aufgeheizt. Danach wurde die berechnete Menge der organischen Ammoniumverbindungen zugegeben und 1 h gerührt. Nach Abstellen des Rührers setzte sich der Organo-Clay ab und in der überstehenden klaren Lösung wurden Ca^{2+}- und Mg^{2+}-Ionen sowie die Restkonzentration an organischen Ammoniumverbindungen bestimmt. Die überstehende Lösung wurde abgehebert, der Organo-Clay 3 x mit je 5 l deionisiertem Wasser aufgeschlämmt und die Waschlösungen jeweils abgehebert. Die Organo-Clay-Suspension bei 50 °C getrocknet und in einer Haushaltsschlagmühle auf < 125 µm zerkleinert.

2.2.2 Durchführung der Sorptionsversuche

Zur Gewinnung von Aussagen über den Einfluß der variierten Herstellungsparameter auf die Sorptionskapazität der Organo-Clays wurde eine Standardmethode verwendet.

Es wurde mit einer Adsorptivausgangskonzentration von 5 mmol/l gearbeitet. In 100 ml-Glasflaschen wurden 80 ml Adsorptivlösung und 400 mg Organo-Clay gegeben und 2 h bei 20 °C geschüttelt. Der Organo-Clay wurde abzentrifugiert (6500 min^{-1}, 5 min) und in der klaren Lösung die Endkonzentration photometrisch bestimmt. Es wurden die Zweistrahlphotometer Specord UV-VIS

und M 500.2 der Firma Carl Zeiss Jena verwendet. Im Bereich von 200 bis 300 nm wurden die Maxima bestimmt . Als Extinktionsmaß diente die Fläche unter der Wellenlänge-Extinktions- Kurve. Im Gültigkeitsbereich des Lambert-Beerschen-Gesetzes wurden Konzentrations-Extinktions-Eichkurven aufgestellt und die gemessenen Extinktionen mittels der Regressionsgeraden in Konzentrationen umgerechnet.

Aus der Differenz zwischen Ausgangskonzentration c_0 und Endkonzentration c_E und der bekannten Adsorbensmasse m_{Ads} sowie dem Volumen wurde die Sorptionskapazität B (in mmol/100 g) des Organo-Clays berechnet: (3) $B = \frac{(c_0 - c_E) * V}{m_{Ads}}$

3. Ergebnisse

3.1 Einfluß des Belegungsgrades der tonmineralhaltigen Rohstoffe auf die Sorptionskapazität der Organo-Clays

Die Sorptionskapazität der Organo-Clays für die untersuchten Adsorptive ist bis zu einem für jeden tonmineralhaltigen Rohstoff charakteristischen Wert (max. 90 % der KAK) proportional der Menge an organischen Zwischenschichtkationen. Größere Mengen organischer Zwischenschichtkationen führten zu keiner weiteren Steigerung der Sorptionskapazität bzw. verringerten sie sogar. Für zwei ausgewählte Beispiele ist dies in Bild 4 dargestellt.

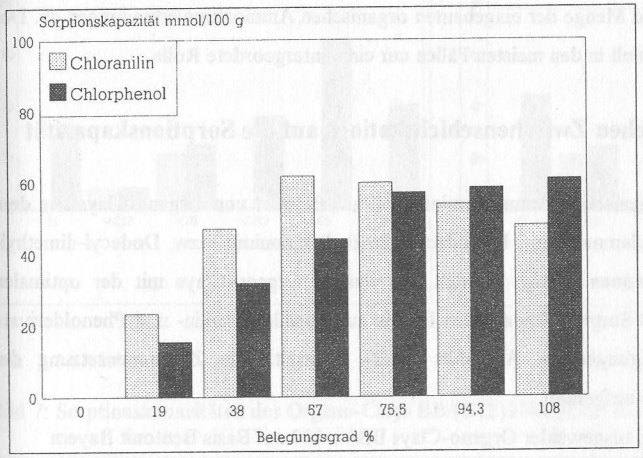

Bild 4: Einfluß der Sorptionskapazität eines Organo-Clays vom Belegungsgrad

Eine Belegung des tonmineralhaltigen Rohstoffs über die Grenzmenge hinaus ist daher nicht sinnvoll.

3.2 Einfluß des tonmineralhaltigen Rohstoffes auf die Sorptionskapazität

In Bild 5 ist die Abhängigkeit der Sorptionskapazität von Organo-Clays aus unterschiedlichen tonmineralhaltigen Rohstoffen für p-Kresol graphisch dargestellt.

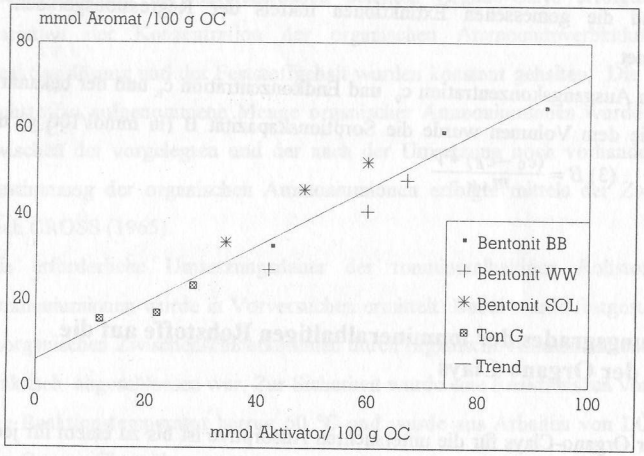

Bild 5: Sorptionskapazität als Funktion der Menge an organischen Zwischenschichtkationen und verschiedener tonmineralhaltiger Rohstoffe

Das Sorptionsverhalten von Organo-Clays aus verschiedenen tonmineralhaltigen Rohstoffen hängt praktisch nur von der Art und Menge der eingebauten organischen Ammoniumverbindungen ab. Der tonmineralhaltige Rohstoff spielt in den meisten Fällen nur eine untergeordete Rolle

3.3 Einfluß des organischen Zwischenschichtkations auf die Sorptionskapazität

Der Einfluß der Art des organischen Ammoniumions soll am Beispiel von Organo-Clays aus dem Bentonit Bayern und Dodecylammonium-, Di-dodecyl-dimethylammonium- bzw. Dodecyl-dimethyl-2,4-dichlorbenzyl-ammoniumionen gezeigt werden. Es wurden Organo-Clays mit der optimalen Belegung hergestellt und die Sorptionskapazitäten für die ausgewählten Anilin- und Phenolderivate unter vergleichbaren Bedingungen (s. Abschnitt 2.2.2) ermittelt. Die Zusammensetzung der Organo-Clays ist in Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5: Zusammensetzung ausgewähler Organo-Clays BB/...-100 auf Basis Bentonit Bayern

organisches Ammoniumion	C12N	(C12)2N(C)2	C12N(C)2CPhCl
Beladung mmol/100 g Organo-Clay	121	92	95

In den Bildern 6 -8 sind die erhaltenen Ergebnisse zusammengestellt.

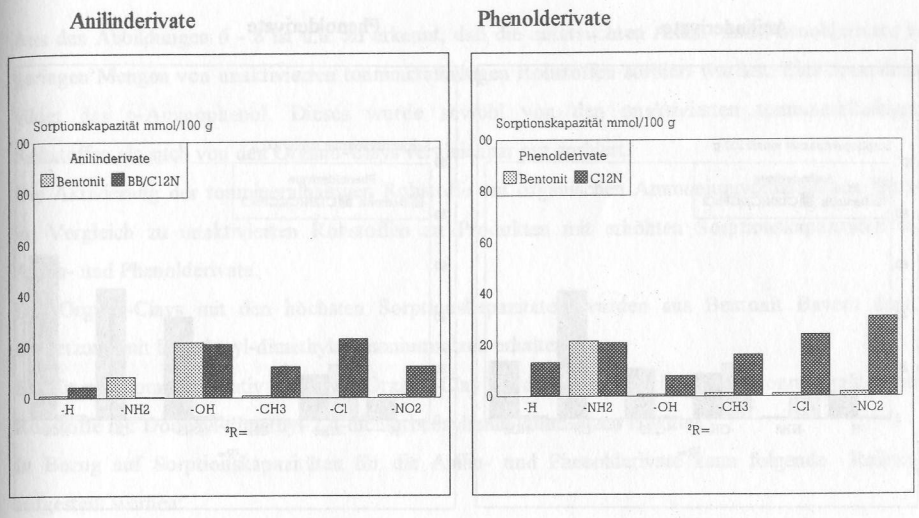

Bild 6: Sorptionskapazitäten des Organo-Clays BB/C12N für Anilin- und Phenolderivate

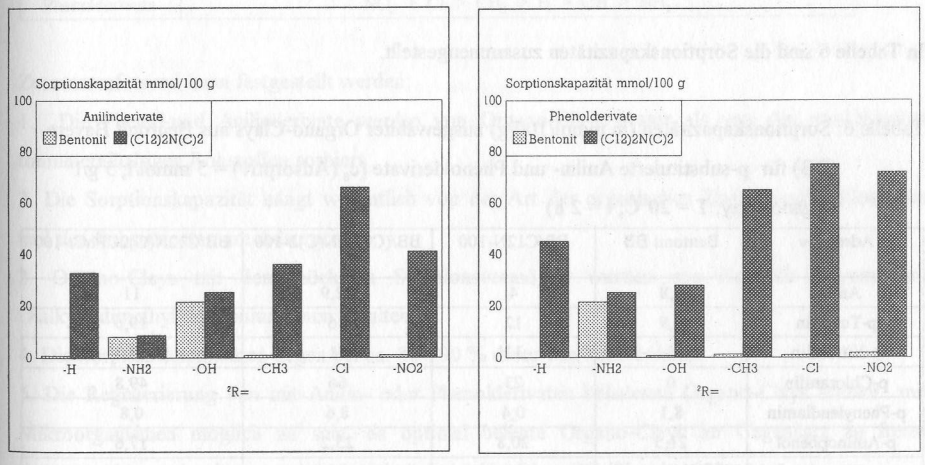

Bild 7: Sorptionskapazitäten des Organo-Clays BB/(C12)2N(C)2 für Anilin- und Phenolderivate

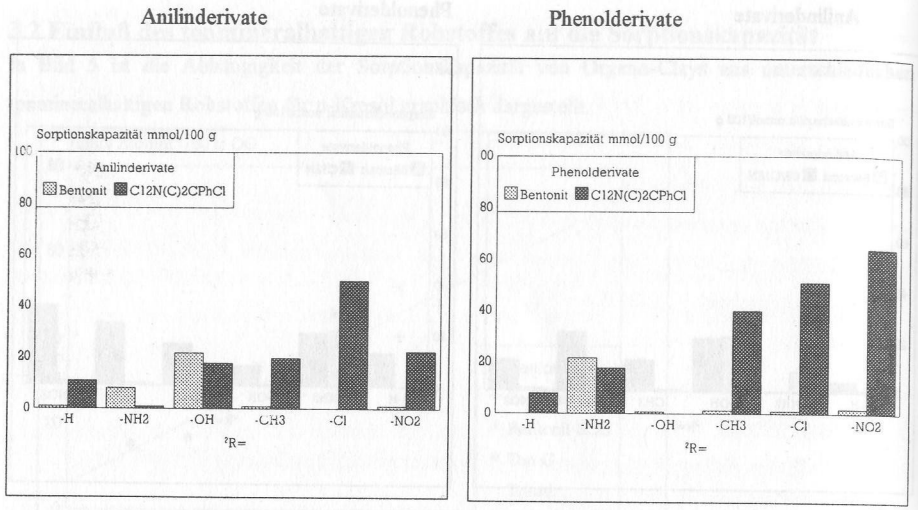

Bild 8: Sorptionskapazitäten des Organo-Clays BB/C12N(C)2CPhCl für Anilin- und Phenolderivate

In Tabelle 6 sind die Sorptionskapazitäten zusammengestellt.

Tabelle 6: Sorptionskapazitäten (in mmol/100 g) ausgewählter Organo-Clays aus Bentonit Bayern (BB) für p-substituierte Anilin- und Phenolderivate (c_0 (Adsorptiv) = 5 mmol/l; 5 g/l Organo-Clay; T = 20°C; t = 2 h)

Adsorptiv	Bentonit BB	BB/C12N-100	BB/(C12)2N(C)2-100	BB/C12N(C)2CPhCl-100
Anilin	0,8	4	32,9	11
p-Toluidin	0,9	12	36	19,6
p-Nitranilin	1	12	41	22,2
p-Chloranilin	0	23	66	49,8
p-Phenylendiamin	8,1	0,4	8,6	0,8
p-Aminophenol	21,5	20,8	25,2	17,6
Phenol	0	13	45	8
p-Kresol	1,3	16	65	40
p-Nitrophenol	1,8	31	72	64
p-Chlorphenol	1	24	75	51
Hydrochinon	0,7	8	28	0

Aus den Abbildungen 6 - 8 ist u.a. zu erkennt, daß die untersuchten Anilin- und Phenolderivate in geringen Mengen von unaktivierten tonmineralhaltigen Rohstoffen sorbiert wurden. Eine Ausnahme bildet das p-Aminophenol. Dieses wurde sowohl von den unaktivierten tonmineralhaltigen Rohstoffen als auch von den Organo-Clays vergleichbar gut sorbiert.

Die Aktivierung der tonmineralhaltigen Rohstoffe mit organischen Ammoniumverbindungen führte im Vergleich zu unaktivierten Rohstoffen zu Produkten mit erhöhten Sorptionskapazitäten für Anilin- und Phenolderivate.

Die Organo-Clays mit den höchsten Sorptionskapazitäten wurden aus Bentonit Bayern durch Umsetzung mit Didodecyl-dimethylammoniumsalzen erhalten.

Ein für p-Chloranilin relativ selektiver Organo-Clay wurde durch Aktivierung der tonmineralhaltigen Rohstoffe mit Dodecyl-dimethyl-2,4-dichlorbenzylammoniumsalzen erhalten.

In Bezug auf Sorptionskapazitäten für die Anilin- und Phenolderivate kann folgende Reihung aufgestellt werden:

Anilinderivate	$Cl > NO_2 > CH_3 > H > OH > NH_2$
Phenolderivate	$NO_2 > Cl > CH_3 > H > OH > NH_2$

Zusammenfassend kann festgestellt werden:

1. Die Phenol-und Anilinderivate werden von Organo-Clays besser als von den unaktivierten tonmineralhaltigen Rohstoffen sorbiert.
2. Die Sorptionskapazität hängt wesentlich von der Art der organischen Zwischenschichtkationen und den Substituenten am Adsorptiv ab.
3. Organo-Clays mit dem höchsten Sorptionsvermögen wurden aus Bentonit Bayern und Dialkyla-dimethyl-ammoniumionen erhalten.
4. Die Sorptionskapazitäten liegen bei ca. 80 - 90 % derer von Aktivkohlen.
5. Die Regenerierung von mit Anilin- oder Phenolderivaten beladenen Organo-Clays scheint mit Mikroorganismen möglich zu sein, da optimal belegte Organo-Clays im Gegensatz zu freien quartären Ammoniumionen praktisch nicht bakterizid wirken (Weißbrodt 1993).

4. Danksagung

Die vorgestellten Ergebnisse wurden im Rahmen eines von der AiF und der DECHEMA geförderten Projektes (Nr. 383 D) erhalten. Wir danken für die gewährte Unterstützunge bei der Bearbeitung des Vorhabens.

5. Literatur

Cross JT	1965	The identification and determination of cationic surface-active agents with sodium tetraphenylaboron. The Analyst 90: 315
Eigen H	1992	Wechselwirkung von Anilinderivaten mit homoionischen Montmorilloniten. DTTG Hannover, S. 139
Hauser EA	1939	Colloidal phenomena, New York, Mc Graw Hill Book
Hofmann H	1988	DD 270058
Hofmann H, Hohmuth H	1992	Umsetzung von aktivierten Schichtsilicaten mit ausgewählten Tensiden und Farbstoffen. DTTG Hannover, S. 45
Hohmuth H	1994	Synthese und Charakterisierung ausgewählter Organo-Clays. Dissertation, TU Bergakademie Freiberg
Jasmund K, Lagaly G	1993	Tonminerale und Tone. Steinkopf Verlag Darmstadt
Löbel U	1989	Herstellung und Charakterisierung von Organo-Clay-Verbindungen aus Bentonit der Lagerstätte Jelsovy Potok. Diplomarbeit, Bergakademie Freiberg
Masar J et al.	1987	Hydrothermal synthesis of montmorillonit containing iron in structure. Chem Papers 41: 343
Schwarz J	1988	Umsetzung ausgewählter Tonrohstoffe mit organischen Ammoniumverbindungen. Diplomarbeit, Bergakademie Freiberg
Weißbrodt E	1993	persönliche Mitteilung

Chirale Erkennung in Smectiten

Josef Breu

Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg,
D–93047 Regensburg

Zusammenfassung

Smectit–Einlagerungsverbindungen stellen ideale Systeme dar, um molekulare Erkennung von Kationen in zweidimensionaler Anordnung zwischen den starren, strukturierten Oberflächen des Silicat–Wirtsgitters zu untersuchen. Die Ergebnisse von Gitterenergieminimierungen für eine Monoschicht chiraler Komplexkationen (Tris(2,2'-Bipyridin)ruthenium(II)) intercaliert in Saponit belegen zweierlei: Die Struktur der Zwischenschicht wird durch ein Zusammenspiel von Wirt–Gast– und Gast–Gast–Wechselwirkungen bestimmt. Die Oberflächenstruktur der Silicatschichten modifiziert die Struktur der Zwischenschicht. Das Energieminimum für racemische Schichten und für enantiomerenreine Schichten wird mit verschieden zweidimensionalen Packungsmustern beobachtet. Die chirale Erkennung ist in den lateralen Wechselwirkungen zwischen den Gastmolekülen begründet.

1. Einleitung

Oktaedrische Trischelatkomplexe wie Tris-(1,10-Phenanthrolin)– oder Tris-(2,2'-Bipyridin)– Komplexe ($[M(phen)_3]^{n+}$, $[M(bpy)_3]^{n+}$, $M = Fe^{2+}, Ru^{2+}, Ni^{2+}\ldots$) haben eine helikale Struktur. Blickt man entlang der C_3–Achse des Oktaeders dann beschreiben die drei Brücken gebildet von den zweizähnigen Liganden eine Rechts– bzw. eine Linkshelix (Abb. 1). Solche Komplexe sind somit chiral, sie treten in zwei Stereoisomeren, Λ und Δ, auf, die sich wie Bild und Spiegelbild oder wie linke und rechte Hand zueinander verhalten.

1981 veröffentlichte YAMAGISHI ein unerwartetes Phänomen chiraler Erkennung (YAMAGISHI und SOMA, 1981). Während enantiomerenreines $[Fe(phen)_3]^{2+}$ nur bis zur Kationenaustauschkapazität an Montmorillonit adsorbiert wurde, beobachtete er für racemische Komplexsalzlösungen, im Einklang mit früheren Untersuchungen (BERKHEISER und MORTLAND, 1977; TRAYNOR et al., 1978; LOEPPERT et al., 1979), eine Intersalation [1] bis zum Doppelten der Kationenaustauschkapazität.

Nachdem Smectite achiral sind, gibt es keine einfache Erklärung für die Ursache und den Mechanismus dieser chiralen Erkennung (KAMAT et al., 1991; VILLEMURE, 1991;

[1] Der Begriff Intersalation wird hier für die Einlagerung von Kationen unter Mitnahme der Anionen in den Zwischenschichtraum von Smectiten verwendet.