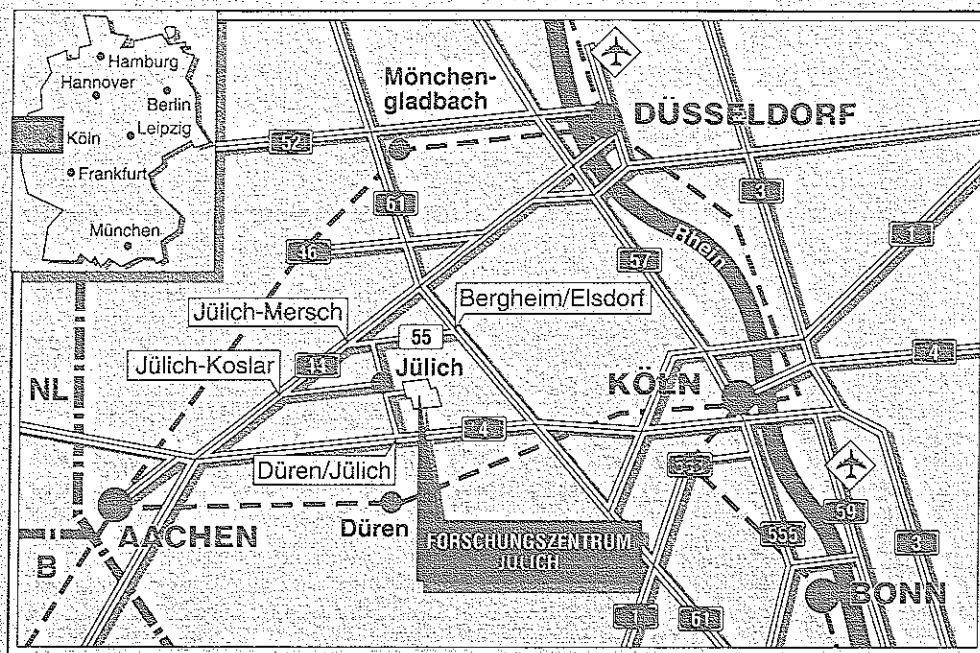


Institut für Angewandte Physikalische Chemie

**Wechselwirkung von Anilinen,
Tensiden und ihren Mischungen
mit homoionischen Montmorilloniten**

Helmut Eigen





Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2920

ISSN 0944-2952

Institut für Angewandte Physikalische Chemie Jül-2920

D 61 (Diss. Universität Düsseldorf)

Zu beziehen durch : Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon : 024 61 / 61 - 61 02 · Telefax : 024 61 / 61 - 61 03 · Telex : 833 556-70 kfa d

Wechselwirkung von Anilinen, Tensiden und ihren Mischungen mit homoionischen Montmorilloniten

Helmut Eigen

मानवस्य चित्तं नाना विधा विचाराणां
वशात् नाना विधा विचाराणां
वशात् नाना विधा विचाराणां
वशात् नाना विधा विचाराणां

वशात् नाना विधा विचाराणां

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung und Problemstellung	1
1.1. Allgemeine Einleitung	1
1.2. Literaturübersicht	1
1.3. Zielsetzung und Vorgehensweise	2
2. Theoretische Grundlagen	4
2.1. Eigenschaften der Montmorillonite	4
2.1.1. Allgemeine Bauprinzipien der Montmorillonite	4
2.1.2. Quellung und Peptisation	6
2.1.3. Wasserstruktur im Montmorillonit-Zwischenschichtraum	6
2.2. Eigenschaften der Adsorptive	10
2.2.1. Aniline	10
2.2.2. Tenside	10
2.3. Thermodynamische Grundlagen der Adsorption	15
3. Experimenteller Teil	22
3.1. Verwendete Substanzen	20
3.1.1. Adsorbentien und ihre Kenndaten	20
3.1.1.1. Präparation homoionischer Montmorillonite	20
3.1.2. Adsorptive und ihre Kenndaten	22
3.2. Meßmethoden	23
3.2.1. Isothermenbestimmung	23
3.2.2. Röntgendiffraktometrie	24
3.2.3. Kalorimetrie	25
3.2.4. Infrarotspektroskopie	26
3.2.5. UV/VIS-Reflexionsspektroskopie	27
4. Ergebnisse und Diskussion	30
4.1. Einfluß des Zwischenschichtkations auf die Wechselwirkung von Anilinen mit homoionischen Montmorilloniten	30
4.1.1. L-Typ-Systeme	31
4.1.1.1. Na ⁺ -Montmorillonit	31
4.1.2. S-Typ-Systeme	38
4.1.2.1. Cu ^{II} -Montmorillonit	57
4.1.2.2. Ni ^{II} -Montmorillonit	58
4.1.2.3. Ca ²⁺ -Montmorillonit	64
4.1.3. H-Typ-Systeme	70
4.1.3.1. Fe ^{III} -Montmorillonit	70

4.1.4	Allgemeines Adsorptionsmodell zur Wechselwirkung von Anilinderivaten mit homoionischen Montmorilloniten	83
4.2	Wechselwirkung von Anilin mit homoionischen Montmorilloniten in Gegenwart von Tensiden des Typs $C_{12}H_{25}-W$	89
4.2.1	Wechselwirkung von Tensiden des Typs $C_{12}H_{25}-W$ mit Cu^{II} - und Ca^{2+} -Montmorillonit	90
4.2.2	Einfluß von Tensiden des Typs $C_{12}H_{25}-W$ auf die Wechselwirkung von Anilin mit Cu^{II} - und Ca^{2+} -Montmorillonit	94
5.	Zusammenfassung	105
6.	Literaturverzeichnis	107
7.	Anhang	114
	I. Liste der verwendeten Symbole	114
	II. Adsorptionsdaten	116
	III. Kalorimeterdaten	123

Das Prinzip aller Dinge ist das Wasser.
Aus Wasser ist alles, und in Wasser kehrt alles zurück

Thales

1. Einleitung und Zielsetzung

1.1 Allgemeine Einleitung

In der Bundesrepublik Deutschland werden pro Jahr ca. 200000 t Anilinderivate produziert [1]. Sie finden Verwendung bei der Herstellung von Farbstoffen, Pharmazeutika und Agrochemikalien. Durch kommunale und industrielle Abwässer sowie durch landwirtschaftliche Anwendungen gelangen große Mengen dieser Anilinderivate in die aquatische und terrestrische Umwelt, wo sie wegen ihrer großen Toxizität und Kanzerogenität als Schadstoffe zu betrachten sind [2].

Neben den Anilinderivaten geraten aufgrund ihrer großen Anwendungsvielfalt auch beträchtliche Mengen von Tensiden in Gewässer und Böden. Obwohl Tenside nicht toxisch sind, besitzen sie durch ihre grenzflächenaktiven Eigenschaften einen erheblichen Einfluß auf die Sorption von Schadstoffen an Böden und Sedimenten, und somit auf deren Mobilität [3-4].

Der Aufbau des Bodens ist sehr heterogen, was eine modellhafte Beschreibung der Wechselwirkung von Schadstoffen mit Böden und Sedimenten sehr einschränkt. Daher sind Modelluntersuchungen an definierten Bodenkomponenten zu bevorzugen, die eine möglichst genaue Beschreibung der Wechselwirkungen ermöglichen. Als eine der wichtigsten und reaktivsten Komponenten des mineralischen Bodenhorizonts und der Sedimente gilt der zu der Gruppe der Schichtsilicate zugehörige Montmorillonit. Die Reaktivität des Montmorillonits wird dabei wesentlich durch seine Schichtladung und die Art seines Zwischenschichtkations beeinflusst [5-6]. Aufgrund ihrer hohen Reaktivität wird den Montmorilloniten ein wesentlicher Einfluß auf den Schadstofftransport in Böden und Sedimenten zugesprochen [7-8].

1.2 Literaturübersicht

Die Wechselwirkung von Anilinderivaten mit Montmorilloniten wurde bereits in einer Reihe von Publikationen beschrieben. Der Hauptanteil dieser Untersuchungen beschäftigt sich mit der Wechselwirkung von Montmorilloniten mit Anilinen aus der Gasphase oder aus reinen Flüssigkeiten. Die Arbeitsgruppe von S. Yariv und L. Heller [9-11] kommt aufgrund von IR-spektroskopischen, röntgendiffraktometrischen und differentialthermoanalytischen Messungen zu dem Ergebnis, daß in Montmorilloniten mit einem Übergangsmetall als Zwischenschichtkation die Anilinderivate durch eine direkte Koordinierung über das freie Elektronenpaar der Anilin-Aminogruppe an das Kation gebunden werden. Für den Fall eines Hauptgruppenmetall-Montmorillonits wird gezeigt, daß die Bindung der Anilinderivate über eine Wasserstoffbrücke an die am Zwischenschichtkation koordinierten Wassermoleküle erfolgt.

In wässriger Lösung dagegen gibt es über die Wechselwirkung von Anilinderivaten mit Montmorilloniten nur sehr wenige Untersuchungen. Moreale et al. [12] untersuchen die Adsorption von Anilinderivaten an homoionischen Montmorilloniten in stark verdünnten wässrigen

Lösungen. Sie stellen fest, daß Hauptgruppenmetall-Montmorillonite mit den Zwischenschichtkationen Na^+ , K^+ und Ca^{2+} weitaus größere Mengen an Anilinderivaten adsorbieren als das Übergangsmetall-Schichtsilicat Cu^{II} -Montmorillonit. Darüber hinaus beobachteten Moreale et al. [12] eine Zunahme der Adsorption mit abnehmender Löslichkeit der Anilinderivate. Die aus der Temperaturabhängigkeit der Adsorptionsisothermen berechneten Adsorptionseenthalpien der Hauptgruppenmetall-Montmorillonite liegen um einen Faktor 15 höher als die entsprechenden Werte für Cu^{II} -Montmorillonit. Diese Daten stehen damit jedoch in direktem Widerspruch zu den Ergebnissen von S. Yariv und L. Heller, die eine starke Komplexbindung von Anilinderivaten an Cu^{II} -Montmorillonit und eine relativ schwache Wasserstoffbrückenbindung zu den Hauptgruppenmetall-Montmorilloniten postulieren.

Spätere Untersuchungen von Moreale et al. [13] haben ergeben, daß die Anilinsorption an Cu^{II} -Montmorillonit mit höheren Gleichgewichtskonzentrationen stark zunimmt. Dieses Verhalten wird auf eine Komplexbindung zurückgeführt. Eine Begründung für das unterschiedliche Adsorptionsverhalten bei hohen und geringen Anilinkonzentrationen wird von den Autoren jedoch nicht gegeben.

Während die Adsorption von Anilinderivaten und einer Vielzahl anderer chemischer Substanzen für homoionische Montmorillonite teilweise untersucht ist, sind die Kenntnisse über den Einfluß von Tensiden auf diese Adsorptionsprozesse sehr unzureichend. Lediglich der Einfluß von Tensiden auf die Adsorption von Phenolen und anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen an verschiedenen Schichtsilicaten ist bislang in der Literatur [14-17] ausführlich beschrieben. Über die Wirkung von Tensiden auf die Anilinsorption liegen jedoch zur Zeit noch keine Untersuchungsergebnisse vor.

1.3 Zielsetzung und Vorgehensweise

Eine der grundlegenden Fragen zur Wechselwirkung von Anilinderivaten mit Montmorilloniten in wässriger Lösung ist, welchen Einfluß das Zwischenschichtkation auf diese Adsorptionsprozesse ausübt. Um dieser Frage nachzugehen, muß die Verwendung von homoionischen Montmorilloniten vorausgesetzt werden. Homoionische Montmorillonite, die nur noch eine Art von Zwischenschichtkation enthalten, werden aus natürlichem Montmorillonit durch Kationenaustausch hergestellt. Um zu gewährleisten, daß sich die gebildeten Montmorillonite in ihren Eigenschaften deutlich unterscheiden, werden die Kationen Na^+ , Ca^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} und Fe^{3+} ausgewählt und jeweils in das Schichtsilicat eingetauscht. Auf die grundlegenden Unterschiede der verwendeten homoionischen Montmorillonite wird in Kapitel 2.1 noch ausführlich eingegangen.

In der Literatur wird postuliert, daß die Adsorption von Anilin an Montmorillonit in erster Linie über die Aminogruppe des Anilins erfolgt. Um den Einfluß der Anilin-Aminogruppe auf den Adsorptionsvorgang genauer zu untersuchen, sollten verschiedene Anilinderivate herange-

zogen werden. Ausgewählt werden Anilin, 2-,3-,4-Toluidin, 2-,3-,4-Chloranilin und 4-Nitroanilin, die sich in ihrem pKs-Wert deutlich unterscheiden. Da sich je nach Art und Stellung des Substituenten im Anilinderivat die Elektronendichte der Aminogruppe ändert, sollte sich dies unmittelbar auf die Wechselwirkung mit dem jeweiligen Montmorillonit auswirken.

Die thermodynamischen Wechselwirkungsparameter sollen mittels Mikrokalorimetrie und Adsorptionsexperimenten bestimmt werden. Um die strukturellen Aspekte der Anilinbindung an die Montmorillonit-Oberfläche aufzuklären, werden oberflächenspektroskopische Methoden wie die IR- und UV/VIS-Reflexionsspektroskopie sowie die Röntgendiffraktometrie verwendet. Aus den so gewonnenen Daten wird anschließend unter Berücksichtigung der Literatur ein allgemeines Modell zur Anilinderivatadsorption an homoionischen Montmorilloniten erstellt.

Im zweiten Teil der Arbeit soll der Einfluß von Tensiden auf den erstellten Mechanismus der Anilinadsorption untersucht und diskutiert werden. Für diese Untersuchungen wird ein nicht-ionisches Tensid (Octaethylenglycolmonododecylether, C12E8), ein kationisches Tensid (Dodecyltrimethylammoniumbromid, DTB) und ein anionisches Tensid (Natriumdodecylsulfat, SDS) verwendet, die sich nur in der Ladung ihrer Kopfgruppe, jedoch nicht in der Länge ihres Alkylrestes unterscheiden. Die Kopfgruppen der Tenside sind entscheidend für die Adsorption an den Montmorillonit [18]. Sie sollten je nach Ladung die Oberfläche des Schichtsilicats in unterschiedlicher Weise modifizieren und somit die Adsorption der Anilinderivate in verschiedener Weise beeinflussen.

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Eigenschaften der Montmorillonite

2.1.1. Allgemeine Bauprinzipien der Montmorillonite

Für das Verständnis des Sorptionsverhaltens organischer Verbindungen an homoionischen Montmorilloniten ist die Kenntnis ihres Strukturaufbaus unabdingbar.

Die Montmorillonite gehören zu den 2:1-Typ-Schichtsilicaten. Ihnen liegt ein monoklines Translationsgitter mit der Raumgruppe $C_{2/m}$ zugrunde [18]. Das Bauprinzip (Abb.1) der 2:1-Schichtsilicate wird wie folgt beschrieben [19-20]:

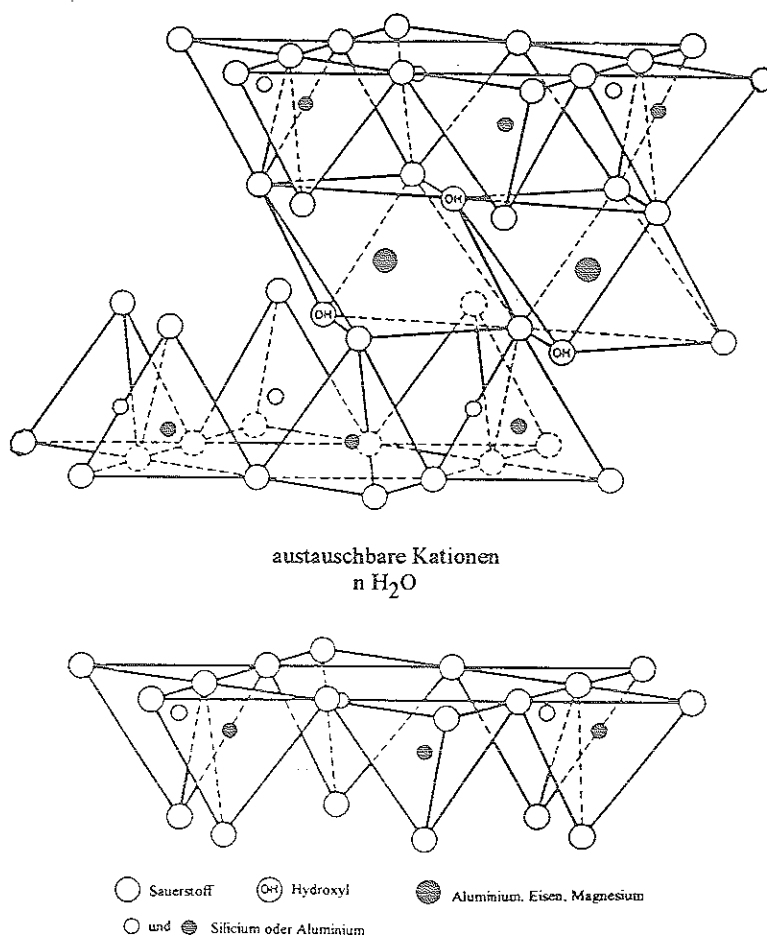
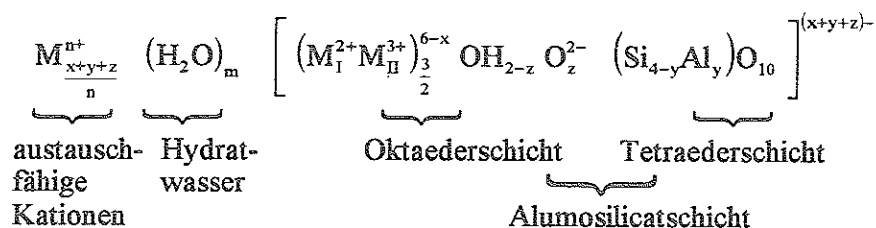


Abb. 1 Kristallstruktur der 2:1 Schichtsilicate [8]

Die Si^{4+} -Ionen sind tetraedrisch von vier O^{2-} -Ionen umgeben. Sie haben je drei Eck- O^{2-} -Ionen mit Nachbartetraedern gemeinsam. Die verknüpfenden O^{2-} -Ionen liegen praktisch in einer Ebene, so daß ein nahezu unendliches Flächennetz entsteht, in dem immer sechs Tetraeder zu

Ringen zusammengeschlossen sind. Die freien Tetraederspitzen ragen alle auf der gleichen Seite dieser Schicht heraus. Zwei solcher Tetraederschichten sind über Metallkationen M_I^{2+} , M_{II}^{3+} (meist Al^{3+} oder Mg^{2+} , seltener Fe^{3+}) miteinander kondensiert. Die verknüpfenden Kationen haben eine oktaedrische Koordination. Zur Vervollständigung dieser Koordination werden jeweils OH^- -Ionen aufgenommen. Pro Formeleinheit Si_4O_{10} existieren drei Oktaederlücken, die mit M_I^{2+} - oder M_{II}^{3+} -Kationen aufgefüllt werden können. Sind alle Oktaederlücken mit M_I^{2+} -Kationen aufgefüllt, spricht man von trioctahedralen Schichtsilicaten. Wenn 2/3 aller Oktaederlücken mit M_{II}^{3+} -Kationen gefüllt sind, nennt man diese Schichtsilicate dioctahedral.

Die Formel pro Einheitszelle der 2:1 Schichtsilicate sieht wie folgt aus :



Für die Erzeugung negativer Überschußladungen gibt es drei Möglichkeiten:

- Die 4 Siliciumkationen können durch y Aluminiumkationen ersetzt werden.
- Die Kationen M_I^{2+} - und M_{II}^{3+} in den drei Oktaederlücken der Einheitszelle mit der Ladung +6 können durch Kationen der Ladung 6-x ersetzt werden.
- Die 2 OH^- -Gruppen werden durch z O^{2-} -Ionen ersetzt.

Diese in der Schicht auftretenden Ladungen werden nach dem Elektroneutralitätsprinzip durch $\frac{x+y+z}{n}$ hydratisierbare Kationen M mit der Ladung n+ ausgeglichen. Diese Kationen halten die einzelnen negativ geladenen Schichten des Montmorillonits mittels elektrostatischer Wechselwirkung zusammen. Das chemische Verhalten der Schichtsilicate ist stark abhängig von der Schichtladung $\zeta = x+y+z$. Bei einer Schichtladung ζ von 0,25 bis 0,55, wobei $x \gg y+z$ sein muß, nennt man das 2:1 Schichtsilicat Montmorillonit. Bei Montmorilloniten, die nur eine Art von Zwischenschichtkationen besitzen, spricht man von homoionischen Montmorilloniten. Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die wichtigsten Eigenschaften der in dieser Arbeit verwendeten homoionischen Montmorillonite.

Tab. 1 Eigenschaften der verwendeten homoionischen Montmorillonite

Zwischenschichtkation des Montmorillonits	Peptisierung	Komplexbildung mit Anilin nachgewiesen	Bemerkungen
Na ⁺	vorhanden	keine	
Ca ²⁺	keine	keine	
Ni ²⁺	keine	oktaedrischer Komplex	
Cu ²⁺	keine	tetragonal-planarer Komplex	Oxydation von Aromaten nachgewiesen [22]
Fe ³⁺	keine	nicht genau bekannt	Zwischenschichtkation liegt als Polyhydroxykation vor

2.1.2 Quellung und Peptisation

Die Bindungskräfte zwischen den einzelnen Schichten der Montmorillonite und den Zwischenschichtkationen Mⁿ⁺ beruhen auf elektrostatischen Wechselwirkungen und steigen mit zunehmender Schichtladung. Diesen Bindungskräften entgegen wirkt die Hydratation der Zwischenschichtkationen, die eine Expansion des Schichtabstands d₀₀₁ zur Folge hat.

Bei hohen Schichtladungen und einer geringen Hydratisierbarkeit des Zwischenschichtkations ist das Schichtsilicat in wässriger Lösung nicht quellbar. Bei mittlerer und kleiner Schichtladung dagegen sind die Kationen hydratisiert. Dadurch sind sie innerhalb der aufgenommenen Hydratschicht beweglich und lassen sich gegen Kationen der umgebenden Lösung reversibel austauschen. Das Kationenaustauschvermögen CEC (*cation exchange capacity* in mval/100g) ist das Maß für das Austauschvermögen eines Montmorillonits. Das Quellvermögen wird entscheidend von der Art der Zwischenschichtkationen und der Elektrolytkonzentration der umgebenden Lösung beeinflusst. Auch in verdünnten Elektrolytlösungen und in reinem Wasser bleibt die quasikristalline Struktur bei den meisten Zwischenschichtkationen erhalten. Nur Li⁺- und Na⁺-Montmorillonit quellen aufgrund der großen Hydratationszahl und der kleinen positiven Ladung der Zwischenschichtkationen (Na⁺, Li⁺) gegen unendlich. Diesen Vorgang nennt man Peptisation. Montmorillonite mit höher geladenen Zwischenschichtkationen, wie beispielsweise Ca²⁺ oder Cu²⁺, peptisieren nicht.

2.1.3 Wasserstruktur im Montmorillonit-Zwischenschichtraum

Wichtig für die Interpretation der Interkalation organischer Verbindungen in Montmorillonite ist die Betrachtung der Wasserstruktur im Zwischenschichtraum. Für den Vorgang der Interkalation muß Wasser aus dem Zwischenschichtraum desorbiert oder zumindest die Wasserstruktur verändert werden.

Nach Stillinger [23] verursacht jedoch schon die bloße Anwesenheit eines Moleküls in Wasser eine Verformung der Wasserstruktur, in dem die in der Umgebung des Moleküls befindlichen Wasserstoffbrücken gedehnt werden.

Nach der Theorie von Eisenberg und Kauzmann [24] ist die zu beobachtende Struktur von flüssigem Wasser abhängig von der Zeitskala. Dies heißt, die betrachtete Struktur von flüssigem Wasser ist ein dynamisches Konzept, welches auch für die an der Oberfläche von Montmorilloniten adsorbierten Wassermoleküle gelten sollte. Dabei unterscheidet man zwei Grenzfälle:

a) V-Struktur (vibrationally averaged)

-relativ lange Zeitspanne im Vergleich zur Schwingung einer H-Bindung in flüssigem Wasser (10^{-13} s) aber kurz im Vergleich zur Diffusion eines Wassermoleküls über eine Strecke in der Größenordnung des eigenen Moleküldurchmessers (10^{-11} s). Bei der V-Struktur *sieht* ein Wassermolekül die räumliche Anordnung seiner nächsten Nachbarn und es werden nur die Schwingungsbewegungen der Wassermoleküle betrachtet.

b) D-Struktur (diffusionally averaged)

-Diese Struktur beinhaltet die Effekte der Schwingung, Rotation und Translation eines Wassermoleküls und ist stärker geordnet als die V-Struktur, weil nur die wahrscheinlichste Anordnung der Wassermoleküle in einem größeren Zeitraum betrachtet wird.

Welchen dieser beiden Extremfälle man nun beobachtet, hängt stark von der verwendeten Meßmethode ab, mit der man Aussagen zur Wasserstruktur machen will. Abbildung 2 gibt die Zeitskalen für die gebräuchlichsten Meßmethoden zur Untersuchung der Wasserstruktur wieder.

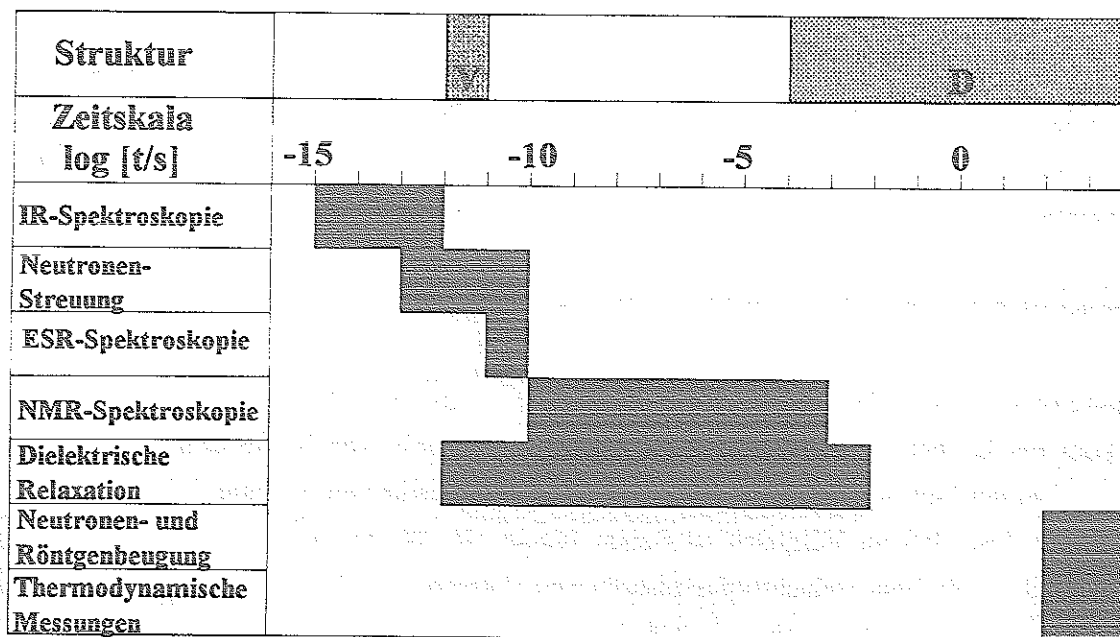


Abb. 2 Zeitskalen der gebräuchlichsten Methoden zur Untersuchung der Wasserstruktur

Wasserstruktur innerhalb kurzer Zeitintervalle (V-Struktur)

Die IR-Spektroskopie von Montmorilloniten zeigt, daß Wasser eine Vorzugsorientierung [25] im Montmorillonit-Zwischenschichtraum besitzt. Dabei können im Zwischenschichtraum zwei unterschiedliche Typen von Wasser unterschieden werden:

- 1) sehr fest gebundenes, direkt an das Zwischenschichtkation koordiniertes Wasser
- 2) labiles, in der äußeren Hydratationssphäre des Zwischenschichtkations und an den Alumosilicatschichten gebundenes Wasser, welches eine höhere Mobilität als das unter 1) genannte Wasser besitzt.

Dabei hängt die Stabilität der Wasserstruktur wesentlich von der Natur des Zwischenschichtkations und der Ladungsdichte der Silicatoberfläche ab.

Neutronenstreuungsexperimente von Cebula et al. [26] zeigen, daß Wassermoleküle im Montmorillonit-Schichtzwischenraum weitaus langsamer diffundieren als in freiem Wasser. Mittels dielektrischer Relaxation stellte er jedoch fest, daß die Reorientierung der Wassermoleküle nach einer Störung in Na^+ - und K^+ -Montmorillonit in vergleichbarer Größenordnung wie in freiem Wasser ist. Dies bedeutet, daß die Wassermoleküle in Montmorilloniten mit relativ großen monovalenten Kationen nahezu die gleiche Beweglichkeit wie in freiem Wasser besitzen. Im Gegensatz dazu gleicht die Relaxationszeit der Wassermoleküle in Mg^{2+} -, Ca^{2+} -, Sr^{2+} -, und Ba^{2+} -Montmorillonit der von hexagonalem Eis I_h (ice hexagonal). Dies läßt auf eine starke Fixierung der Wassermoleküle im Zwischenschichtraum der Montmorillonite mit bivalenten Zwischenschichtkationen schließen.

Bei Betrachtung von kurzen Zeiträumen unterscheidet sich die Struktur von Wasser in flüssigem Zustand bzw. das Wasser im Montmorillonit-Zwischenschichtraum nur unwesentlich von hexagonalem Eis I_h . Es besteht jedoch eine große Diskrepanz zwischen den spektroskopischen Ergebnissen und den thermodynamischen Messungen die eine unendliche Zeitskala repräsentieren.

Wasserstruktur innerhalb langer Zeitintervalle (D-Struktur)

So unterscheiden sich die thermodynamischen Eigenschaften von flüssigem Wasser und hexagonalem Eis I_h beträchtlich. Für das Zwischenschichtwasser von Montmorilloniten ist dies jedoch nicht der Fall, wie P.F. Low et al. [27-31] in einer Reihe von Arbeiten zeigen konnten.

Sie stellten fest, daß im Vergleich zu freiem Wasser die Wasserstoffbrückenstruktur des im Montmorillonit-Zwischenschichtraum adsorbierten Wassers sowohl eine größere Dehnbarkeit als auch eine größere Komprimierbarkeit besitzt. Zudem zeigen die Wasserstoffbrücken im Montmorillonit eine weitaus größere Stabilität als in freiem Wasser.

Zusammenfassend kann aus den thermodynamischen Parametern geschlossen werden, daß die Struktur des Wassers im Zwischenschichtraum unabhängig vom Wassergehalt des Montmorillonits, der von hexagonalem Eis I_h ähnelt.

Aus diesem Grunde kann man davon ausgehen, daß das interlamellare Wasser von Montmorilloniten eine äußerst hohe, von der Art des Zwischenschichtkations abhängige, thermodynamische bzw. auch kinetische Stabilität besitzt [32].

2.2. Eigenschaften der Adsorptive

2.2.1 Aniline

Generell zeigen die Aniline als primäre aromatische Amine eine weitaus schwächere Basizität (Anilin: $pK_s = 4,60$) als die aliphatischen Amine (Benzylamin: $pK_s = 9,36$), da das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms in die Mesomerie des Phenylringes einbezogen wird und das Anilin somit resonanzstabilisiert ist. Zudem senkt der Phenylring aufgrund seines -I-Effektes die Elektronendichte am freien Elektronenpaar des Stickstoffs und erniedrigt so zusätzlich die Basizität der Aniline. So bilden die Aniline erst mit starken Mineralsäuren Salze, die in wässriger Lösung jedoch weitestgehend hydrolytisch gespalten werden. Die relativ niedrige Elektronendichte am Stickstoffatom der Aniline wirkt sich auch auf deren Komplexeigenschaften aus. So bilden die Aniline zwar mit den meisten Übergangsmetallen π -Donator σ -Akzeptor-Komplexe [33-40], die jedoch in wässriger Lösung nicht sehr stabil sind. Dabei nimmt die Komplexstabilität der am Phenylring substituierten Aniline mit steigender Basizität zu [39-40].

2.2.2 Tenside

Tenside sind niedermolekulare grenzflächenaktive Stoffe, die aus einem hydrophoben organischen Rest und einer hydrophilen Gruppe bestehen. Aufgrund der Ladung der hydrophilen Gruppe werden die Tenside in folgende vier Klassen eingeteilt:

Typ	Beispiele hydrophiler Gruppen	Name
anionisch	$-\text{COO}^{(-)}$ $-\text{O}-\text{SO}_3^{(-)}$ $-\text{SO}_3^{(-)}$	Seifen Sulfate Sulfonate
kationisch	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{N}^{(+)}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad \text{Br}^{(-)}$	Trimethyl-ammoniumbromid
zwitter-ionisch	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{N}^{(+)}-\text{CH}_2-\text{COO}^{(-)} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	N-Betaine
nichtionisch	$-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{OH}$	Polyethylenglycole

Die Wirkungsweise der Tenside beruht auf ihrem amphiphilen Aufbau, aufgrund dessen sie eine Reihe von interessanten und wichtigen Eigenschaften besitzen. Zu den wichtigsten Eigenschaften der Tenside gehören die Mizellbildung und ihre Grenzflächenaktivität.

Mizellbildung und Solubilisierung

Tenside liegen in verdünnten Lösungen als Einzelmoleküle oder Ionen vor. Erhöht man die Tensidkonzentration, bilden sich oberhalb einer bestimmten Konzentration spontan Assoziationskolloide, sogenannte Mizellen. Die Mizellen entstehen aufgrund einer Entropiezunahme im System Tensid/Wasser. Die Entropieänderung setzt sich zusammen aus dem Entropieanteil der Wassermoleküle um die Alkylketten, dem Entropieanteil der Alkylketten beim Übergang von der Lösung in den Mizellkern und einem Entropieanteil infolge der Veränderung der Hydratation der polaren Gruppe beim Übergang in die Mizelle. Die Konzentration, bei der sich auf Grund der Aggregatbildung die physikalischen Eigenschaften ändern, nennt man kritische Mizellkonzentration CMC (critical micelle concentration). Oberhalb der CMC ist das Aggregat die thermodynamisch stabile Form des Tensids, die im Gleichgewicht mit Einzelmolekülen in der Lösung steht.

Eine wichtiges Merkmal der Mizellen ist die Fähigkeit, wenig lösliche oder unlösliche Stoffe durch Einlagerung in die Mizelle zu lösen. Diesen Vorgang nennt man Solubilisierung. Bis zum Erreichen der CMC bleibt die Löslichkeit für derartige Stoffe praktisch konstant, oberhalb der CMC dagegen wächst die Löslichkeit stark an. Es besteht ein scharfer Grenzwert für die Aufnahme der solubilisierten Phase, wodurch sich dieser Vorgang von der Emulgierung unterscheidet.

Der physikalisch-chemische Mechanismus der Solubilisierung entspricht einem Verteilungsgleichgewicht des Stoffes zwischen zwei untereinander nicht mischbaren Phasen. Unpolare Stoffe werden dabei im Mizellinneren angereichert, was bei Kugelmizellen zu einem "Aufquellen" der Mizelle führt (Abb. 3a). Stoffe, die selbst eine polare Gruppe besitzen, aber deren Hydratation nicht ausreicht, um wasserlöslich zu sein, werden in die Palisadenschicht mit eingebaut, wobei die polare Gruppe mit der wässrigen Phase in Kontakt bleibt (Abb. 3b). Bei nichtionischen Tensiden, die eine große Anzahl polarer Gruppen im Molekül besitzen, kann die Solubilisierung im hydrophoben Teil der Mizelle erfolgen, wenn die Wechselwirkung der Fremdstoffe (z.B. Phenole) zu den Ethoxygruppen groß ist. Die Solubilisierung ist ein Vorgang, der unter Abnahme der freien Energie stattfindet, das heißt, in Mizellen solubilierte Substanzen liegen in einem thermodynamisch stabilen Zustand vor.

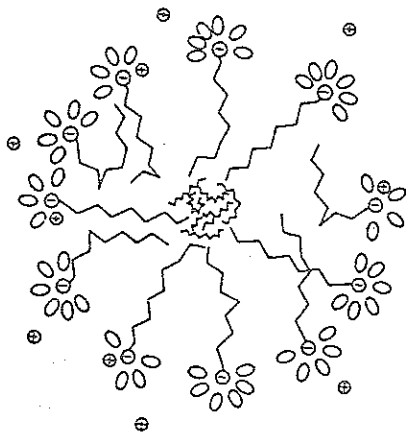


Abb.3a Solubilisierung apolarer Stoffe in einer Kugelmizelle

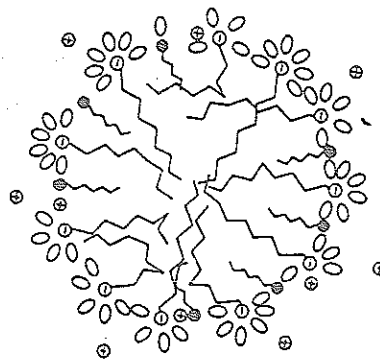


Abb.3b Solubilisierung schwachpolarer Stoffe in einer Kugelmizelle

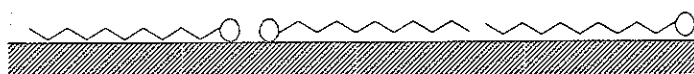
Tensidadsorption an festen Grenzflächen

Durch ihren amphiphilen Charakter reichern sich Tenside besonders stark an Grenzflächen an. Bei der Grenzfläche Wasser/Luft hat dies beispielsweise eine Erniedrigung der Oberflächenspannung des Wassers zur Folge.

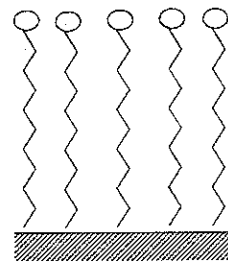
Im Falle der Wasser/Festkörper-Grenzfläche ist die Konsequenz der Anreicherung von Tensiden u.a. eine Änderung der Polarität des Festkörpers. Die Anreicherung ist stark abhängig von der Ladung und der Polarität der Tenside und des Festkörpers. Man unterscheidet dabei für verschiedene Festkörper folgende Adsorptionsmechanismen [41]:

a) Unpolare, hydrophobe Oberflächen

Die Bindung von Tensiden an unpolaren, hydrophoben Oberflächen erfolgt in erster Linie durch Dispersionskräfte. Dabei ist die Orientierung der Tensidmoleküle am Festkörper meist von der Adsorptkonzentration abhängig. Zu Beginn der Adsorption orientieren sich die Tensidmoleküle parallel zur Oberfläche. Mit Fortschreiten der Adsorption richten sich die Tensidmoleküle auf, so daß sie sich bei voller Oberflächenbedeckung senkrecht zum Festkörper anordnen. Bei diesem Adsorptionsprozeß wird das Adsorptionsmaximum generell bei einer Gleichgewichtskonzentration nahe der CMC beobachtet.



parallele Anordnung

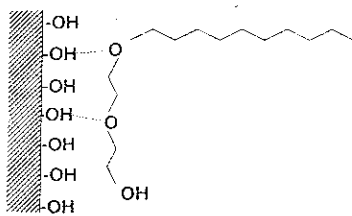


senkrechte Anordnung

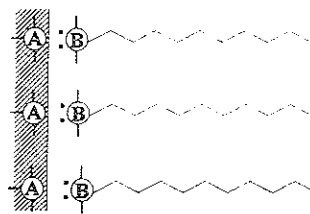
b) Polare, ungeladene Oberflächen

Die Bindung von Tensiden an polaren, ungeladenen Oberflächen erfolgt durch Wasserstoffbrückenbindungen, Säure-Base-Reaktionen, Dipolwechselwirkungen und Dispersionskräfte. Dabei bestimmt das Verhältnis zwischen den Dispersionskräften und den polaren Wechselwirkungen die Form der Adsorption. Überwiegen die Dispersionskräfte, so ähnelt der beobachtete Adsorptionsmechanismus dem an unpolaren Oberflächen. Dies bedeutet, daß die hydrophile Kopfgruppe des Tensids in die Lösung gerichtet ist, während die Alkylkette sich in Kontakt mit dem Festkörper befindet.

Überwiegen die polaren Wechselwirkungen zwischen Tensid und Festkörper, so sind bei der Adsorption die hydrophilen Kopfgruppen des Tensids zur Oberfläche gerichtet.



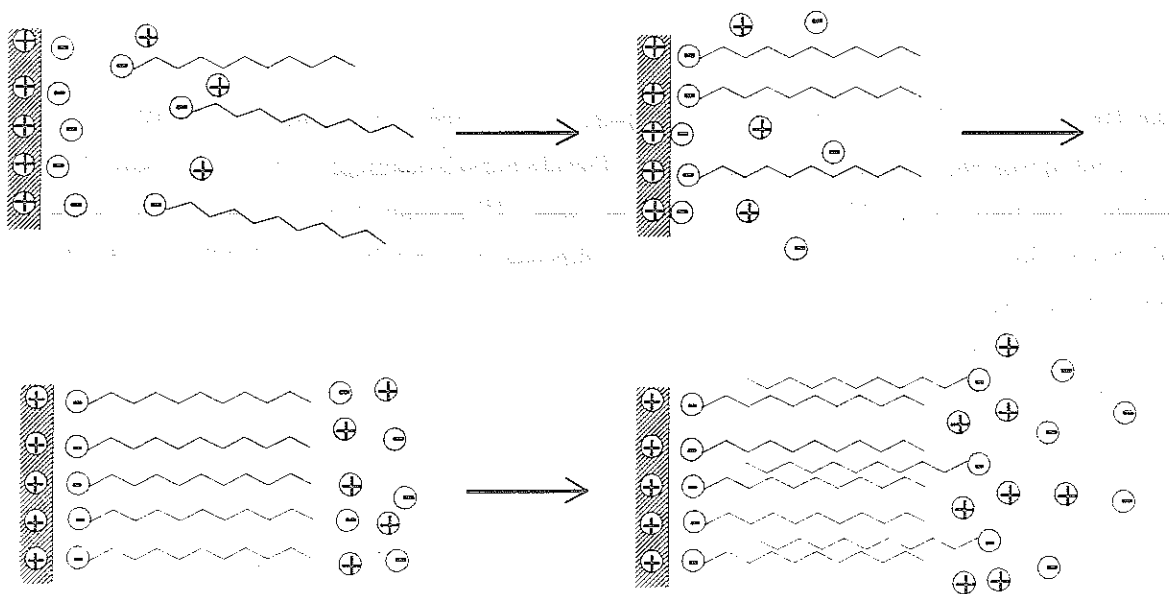
Wasserstoffbrückenbindung



Säure-Base-Wechselwirkung

c) Oberflächen mit permanenten Ladungen

Bei einer Adsorption ionischer Tenside an permanent geladenen Festkörperoberflächen werden die dort vorhandenen Gegenionen durch die geladenen Tenside ausgetauscht. Die Bindung der Tenside an der Festkörperoberfläche erfolgt durch Coulomb-Wechselwirkungen. Eine zusätzliche Stabilisierung der adsorbierten Tensidschicht wird durch eine laterale, hydrophobe Wechselwirkung der Tensidalkylketten erreicht. Beim Ausgleich aller permanenten Ladungen des Festkörpers durch das Tensid wird der Ladungsnullpunkt des Systems erreicht. Weitere Tensidmoleküle können nun durch hydrophobe Wechselwirkungen mit den Alkylketten der an der Oberfläche adsorbierten Tensidmoleküle adsorbiert werden. Dabei kommt es zu einer Umladung der Oberfläche des Festkörpers.



Ladungsnullpunkt

hydrophobe Wechselwirkungen

In der an der Festkörperoberfläche adsorbierten Tensidschicht können nun wie in den Mizellen in wässriger Lösung schlecht lösliche Substanzen angereichert werden. Auf diese Weise kann die Adsorptionskapazität von Festkörpern für bestimmte Substanzen beträchtlich erhöht werden.

2.3 Thermodynamische Grundlagen der Adsorption

Adsorptionsisothermen

Die Adsorption aus Lösungen läßt sich am besten mit Hilfe des sogenannten Grenzflächenüberschusses beschreiben [42-44].

Für die Adsorption eines Adsorptivs 1 in Lösung an einer festen Grenzfläche S ist die volumenbezogene adsorbierte Menge $n_1^{\sigma(v)}$ definiert [45-46] als die Überschußmenge der Komponente 1 im System gegenüber einem hypothetischen Referenzsystem, das die gleiche Gesamtmenge n_1^o in Lösung enthält, in dem aber keine Adsorption stattfindet. (Gln. 1,2)

$$n_1^{\sigma} = \frac{n_1^o - n_1}{m_s} \quad (1)$$

n_1^o = Ausgangsmenge des Adsorptivs 1 in Lösung [mol]

n_1 = Menge des Adsorptivs 1 im Gleichgewicht [mol]

m_s = Masse des Adsorbens [g]

mit $n_1^o = V \cdot c_1^o$ und $n_1 = V \cdot c_1$ ergibt sich aus (1) Gleichung (2)

$$n_1^{\sigma(v)} = \frac{V}{m_s} \cdot (c_1^o - c_1) \quad (2)$$

Die graphische Auftragung von $n_1^{\sigma(v)}$ gegen c_1 ergibt die Adsorptionsisotherme des Adsorptivs 1 an einem Adsorbens S.

Die so erhaltenen Adsorptionsisothermen geben Auskunft über den Mechanismus der Adsorption. Ein gutes Hilfsmittel zur Interpretation von Adsorptionsisothermen aus Lösungen ist die Klassifikation nach Giles et al. [48]. Nach Giles kann man die Adsorptionsisothermen in vier Gruppen mit mehreren Untergruppen einteilen (Abb.4).

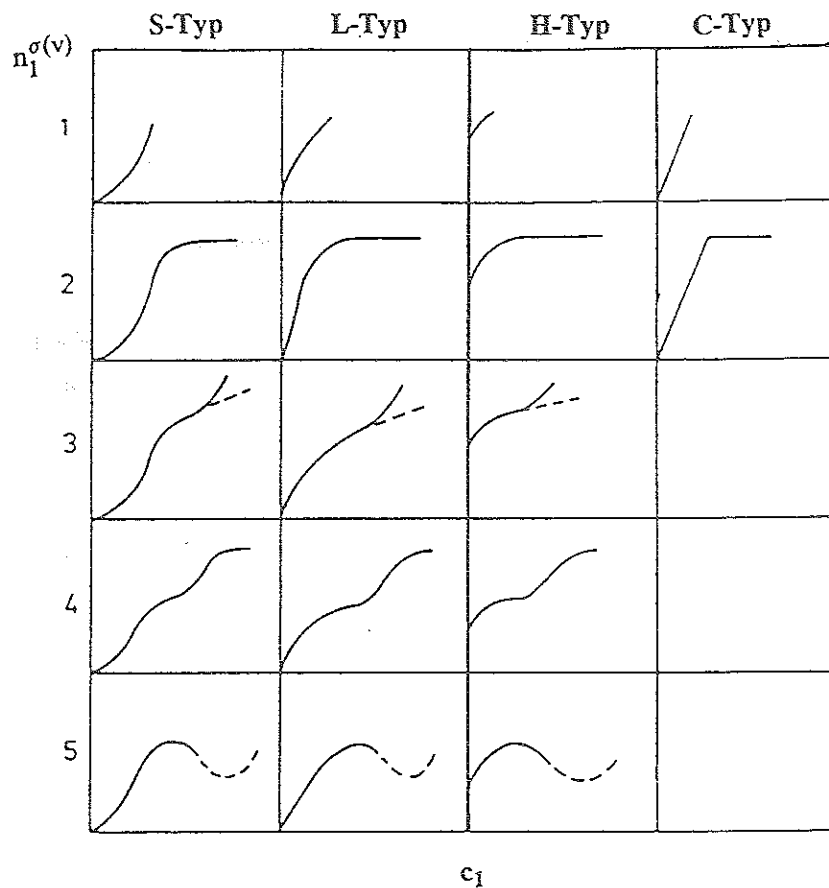


Abb. 4 Einteilung der Adsorptionsisothermen in Lösung nach der Klassifikation von Giles et al. [48]

Dabei unterscheidet man folgende Typen:

- L-Typ (Langmuir-Typ) Der L-Typ entspricht einem Adsorptionsmechanismus, bei dem es mit zunehmender Belegung der Plätze an der Oberfläche für weitere an der Oberfläche neu ankommende Moleküle immer schwerer wird, einen freien Adsorptionsplatz zu finden. Der L-Typ läßt sich gut mit einer Langmuir-Isotherme (3) beschreiben. Dabei wird vorausgesetzt, daß die freie Energie der Adsorption über den gesamten Konzentrationsbereich der Adsorptionsisotherme konstant ist. Dies bedeutet, daß alle Adsorptionsplätze auf der Oberfläche energetisch equivalent sind und keine lateralen Wechselwirkungen zwischen den Adsorptmolekülen stattfinden.

$$\theta = \frac{n_{L,t}^{\sigma(v)}}{n_{L,t}^{\sigma(v)}} = \frac{K_L \cdot c_1}{1 + K_L \cdot c_1} \quad (3)$$

θ = Bedeckungsgrad

$n_{L,t}^{\sigma(v)}$ = maximale adsorbierte Menge [mol·g⁻¹]

K_L = Langmuir-Gleichgewichtskonstante [l·mol⁻¹]

- S-Typ
(Sigmoid-Typ)

S-Typ-Isothermen weisen auf einen kooperativen Adsorptionsmechanismus hin. Das heißt, daß schon auf der Adsorbensoberfläche vorhandene Moleküle den neu zu adsorbierenden Molekülen die Adsorption erleichtern. Der Grund dafür ist beispielsweise eine Wechselwirkung der Adsorptmoleküle untereinander. Eine andere Erklärung ist, daß die schon adsorbierten Moleküle zuvor nicht zugängliche Bereiche des Adsorbens für die neu zu adsorbierenden Moleküle zugänglich machen.

- H-Typ
(High-affinity-Typ)

Bei dem H-Typ handelt es sich um einen Spezialfall des L-Typs, bei dem durch sehr starke Wechselwirkungen zwischen Adsorbens und Adsorptiv es praktisch zu einer vollständigen Adsorption des Adsorptivs aus der Lösung kommt.

- C-Typ
(Constant-
Partition-Typ)

Die C-Typ zeichnet sich durch einen linearen Verlauf der Adsorptionsisotherme aus. Dies bedeutet, daß bei der Adsorption die Anzahl der freien Adsorptionsplätze auf der Oberfläche konstant bleibt.

Adsorptionsenergien

Aus der Langmuir-Gleichgewichtskonstanten K_L läßt sich mit Hilfe der Van't Hoff'schen-Gleichung (4) die totale molare freie Adsorptionsenthalpie $\Delta_{21,g}$ berechnen.

$$\Delta_{21,g} = -RT \ln K_L \quad (4)$$

Diese Bestimmung der totalen freien molaren Adsorptionsenthalpie $\Delta_{21,g}$ mit Hilfe der Van't Hoff'schen Gleichung (4) ist jedoch nicht zufriedenstellend, da auf diese Weise nur eine über den gesamten Adsorptionsprozeß betrachtet durchschnittliche freie molare Adsorptionsenthalpie bestimmt werden kann.

Zur Aufklärung von Adsorptionsmechanismen jedoch benötigt man die Größe der freien Adsorptionsenthalpie in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad der Adsorbensoberfläche.

Zudem lassen sich viele experimentell bestimmte Adsorptionsisothermen nicht oder nur unzureichend mit einer Langmuirschen Adsorptionsisotherme beschreiben.

Eine bessere, allgemein gültige Methode zur Bestimmung der integralen freien Adsorptionsenthalpie $\Delta_{21}G$ beschreibt Dekany et al. [49] für eine ideal verdünnte Lösung aus der integrierten Form der Gibbsschen Adsorptionsisothermen (5).

$$\Delta_{21}G = -RT \int_{c_1=0}^{c_1} \frac{n_1^{\sigma(v)}}{c_1} dc_1 \quad (5)$$

Die Bestimmung von $\Delta_{21}G$ erfolgt durch Auftragung von $\frac{n_1^{\sigma(v)}}{c_1}$ gegen c_1 und partieller Integration in einem beliebigen Intervall der erhaltenen Kurve. Aus der Division von $\Delta_{21}G$ in einem Intervall durch die im gleichen Intervall adsorbierte Adsorptivmenge $n_1^{\sigma(v)}$ ergibt sich die differentielle freie molare Adsorptionsenthalpie $\Delta_{21}g$

$$\Delta_{21}g = \frac{\partial \Delta_{21}G}{\partial n_1^{\sigma(v)}} \quad (6)$$

Aus einer Auftragung von $\Delta_{21}g$ gegen $n_1^{\sigma(v)}$ erhält man die Abhängigkeit der freien molaren Adsorptionsenthalpie von der adsorbierten Menge.

Die Summe aller $\Delta_{21}G$ -Werte von einer adsorbierten Menge $n_1^{\sigma(v)}=0$ bis zur maximal adsorbierten Menge $n_{1,t}^{\sigma(v)}$ (7) ergibt die totale integrale freie Adsorptionsenthalpie $\Delta_{21}G_t$.

$$\Delta_{21}G_t = \sum_{n_1^{\sigma(v)}=0}^{n_{1,t}^{\sigma(v)}} \Delta_{21}G \quad (7)$$

Division der totalen freien Adsorptionsenthalpie $\Delta_{21}G_t$ durch die maximale adsorbierte Menge $n_{1,t}^{\sigma(v)}$ ergibt die differentielle freie molare Adsorptionsenthalpie $\Delta_{21}g_t$ (Gl. 8). Sie ist ein Maß für die durchschnittliche Affinität zwischen Adsorptiv und Adsorbens über den gesamten Adsorptionsprozeß betrachtet und entspricht der totalen freien molaren Adsorptionsenthalpie $\Delta_{21}g_t$, die man mit der Van't Hoffschen Gleichung (4) erhält.

$$\Delta_{21}g_t = \frac{\Delta_{21}G_t}{n_{1,t}^{\sigma(v)}} \quad (8)$$

Mit dem 1. Hauptsatz der Thermodynamik erhält man für eine isobare Zustandsänderung im geschlossenen System, dem totalen Differential der Enthalpie H und mit dem auf die chemische

Reaktion entfallenden Anteil $dH = \sum_i \nu_i \cdot H_i \cdot d\xi$ die Grundgleichung (9) der Kalorimetrie [50].

$$dQ + dW_{el} + dW_{me} = C_p \cdot dT + \Delta_r H \cdot d\xi \quad (9)$$

dQ = Wärmemenge [J]

C_p = Wärmekapazität [$J \cdot K^{-1}$]

ξ = Reaktionslaufzahl

W_{el} = elektrische Arbeit (Gerätekonstante) [J]

W_{me} = mechanische Arbeit (Gerätekonstante) [J]

Für einen isothermen Prozeß ist $C_p \cdot dT = 0$ und die Gerätekonstanten W_{el} und W_{me} lassen sich durch Kalibrationsmessungen bestimmen.

Titrationsskalorimetrisch läßt sich nur eine Gesamtwärme $d_G Q$ messen, die sich aus der Verdünnungswärme $d_D Q$ des Adsorptivs und der integralen Adsorptionswärme $d_{21} Q$ zusammensetzt. Die Verdünnungswärme $d_D Q$ läßt sich jedoch durch eine kalorimetrische Messung ohne Adsorbens bestimmen, so daß aus der Differenz (10) von $d_G Q$ und $d_D Q$ die integrale Adsorptionswärme $d_{21} Q$ für ein bestimmtes Titrationsintervall indirekt bestimmt werden kann.

$$d_{21} Q = d_G Q - d_D Q \quad (10)$$

$d_G Q$ = Gesamtwärme [J]

$d_D Q$ = Verdünnungswärme des Adsorptivs [J]

$d_{21} Q$ = Adsorptionswärme [J]

Der Bezug der Adsorptionswärme $d_{21} Q$ auf die Masse des Adsorbens m_s (11) ergibt die integrale Adsorptionseenthalpie $\Delta_{21} H$

$$\Delta_{21} H = \frac{d_{21} Q}{m_s} \quad (11)$$

Die Summe aller integralen Adsorptionseenthalpien $\Delta_{21} H$ von $n_1^{\sigma(v)}=0$ bis zum Adsorptionsmaximum $n_{1,i}^{\sigma(v)}$ ergibt die totale integrale Adsorptionseenthalpie $\Delta_{21} H_t$.

$$\Delta_{21} H_t = \sum_{n_1^{\sigma(v)}=0}^{n_{1,i}^{\sigma(v)}} \Delta_{21} H \quad (12)$$

Der Bezug von $\Delta_{21}H$ in einem betrachteten Intervall auf die im gleichen Intervall adsorbierte Adsorptivmenge $n_1^{\sigma(v)}$ (13) ergibt die differentielle molare Adsorptionsenthalpie $\Delta_{21}h$.

Eine Auftragung von $\Delta_{21}h$ gegen $n_1^{\sigma(v)}$ gibt Auskunft über die auf ein Mol Adsorpt bezogene Stärke der Bindung zwischen Adsorpt und Adsorbens bei einem bestimmten Bedeckungsgrad.

Für die Adsorption in Lösung ist die molare Adsorptionsenthalpie eine Austauschenthalpie, da sie auch die Enthalpien der Verdrängung des Lösungsmittel von der Adsorptivoberfläche umfaßt. Sie stellt also keine Absolutwerte der Bindungsstärke dar, sondern nur relative Größen. Unter konstanten Bedingungen können jedoch die molaren Adsorptionsenthalpien unterschiedlicher Adsorptiv/Adsorbens-Systeme untereinander verglichen werden.

$$\Delta_{21}h = \frac{\partial \Delta_{21}H}{\partial n_1^{\sigma(v)}} \quad (13)$$

Eine über den gesamten Adsorptionsprozeß gesehene durchschnittliche Bindungsstärke des Adsorptivs zum Adsorbens gibt die totale differentielle molare Adsorptionsenthalpie $\Delta_{21}h_t$. Sie wird durch Division der totalen integralen Adsorptionsenthalpie $\Delta_{21}H_t$ und der maximalen adsorbierten Menge $n_{1,t}^{\sigma(v)}$ (14) erhalten.

$$\Delta_{21}h_t = \frac{\Delta_{21}H_t}{n_{1,t}^{\sigma(v)}} \quad (14)$$

Mit Hilfe der Gibbs-Helmholtz-Gleichung (15-18) lassen sich aus den jeweiligen Adsorptionsenthalpien und freien Adsorptionsenthalpien die zugehörigen Adsorptionsentropien berechnen.

$$\Delta_{21}S = \frac{\Delta_{21}H - \Delta_{21}G}{T} \quad \text{und} \quad \Delta_{21}S_t = \frac{\Delta_{21}H_t - \Delta_{21}G_t}{T} \quad (15, 16)$$

$$\Delta_{21}s = \frac{\Delta_{21}h - \Delta_{21}g}{T} \quad \text{und} \quad \Delta_{21}s_t = \frac{\Delta_{21}h_t - \Delta_{21}g_t}{T} \quad (17, 18)$$

$\Delta_{21}S$ = differentielle molare Adsorptionsentropie [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]

$\Delta_{21}S_t$ = totale differentielle molare Adsorptionsentropie [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]

Adsorptionsvolumen

Aus dem Produkt der maximal adsorbierten Menge $n_{1,t}^{\sigma(v)}$ mit dem Molvolumen V_m des Adsorptivs 1 (19) erhält man das theoretische Volumen $v_{1,t}^{\sigma(v)}$, welches das Adsorpt 1 bei maximaler Bedeckung einnimmt.

$$v_{1,t}^{\sigma(v)} = V_m \cdot n_{1,t}^{\sigma(v)} \quad (19)$$

Das Produkt aus der Hälfte der theoretischen Oberfläche des Montmorillonits ($a_s = 755 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [51]) und dem röntgendiffraktometrisch ermittelten Schichtabstand $d_{001,t}$ des Montmorillonits bei maximaler Adsorptivbedeckung $n_{1,t}^{\sigma(v)}$ ergibt das theoretisch zur Verfügung stehende Montmorillonit-Zwischenschichtvolumen $v_{s,t}$. Dieser Wert setzt jedoch voraus, daß die einzelnen Schichten des Montmorillonits ideal übereinander liegen und sich nicht versetzt zueinander anordnen.

$$v_{s,t} = \frac{a_s \cdot (d_{001,t} - 9,6 \cdot 10^{-10})}{2} \quad (20)$$

$d_{001,t}$ = Montmorillonit-Schichtabstand bei maximaler Bedeckung [m]

a_s = theoretische Montmorillonit-Oberfläche [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$]

$v_{s,t}$ = Montmorillonit-Zwischenschichtvolumen bei maximaler Bedeckung [$\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$]

$9,6 \cdot 10^{-10}$ = kleinster Abstand zwischen zwei Montmorillonitschichten [m]

Aus dem Quotienten von $v_{1,t}^{\sigma(v)}$ und $v_{s,t}$ erhält man Aussagen über die relative Raumauffüllung $\Phi_{1,t}^{\sigma(v)}$ der Montmorillonit-Zwischenschichten mit einem Adsorptiv 1.

$$\Phi_{1,t}^{\sigma(v)} = \frac{v_{1,t}^{\sigma(v)}}{v_{s,t}} \quad (21)$$

3. Experimenteller Teil

3.1 Verwendete Substanzen

3.1.1 Adsorbentien und ihre Kenndaten

3.1.1.1 Präparation homoionischer Montmorillonite

Das Ausgangsmaterial zur Herstellung der homoionischen Montmorillonite war Na-Bentonit (Wyoming Upton Nr. 9). Zur Reinigung und Homogenisierung des Ausgangsmaterials wurde zunächst ein Sedimentationsschritt durchgeführt. Dazu wurden auf 100 l Wasser 400 g Na-Bentonit unter starkem Rühren hinzugefügt. Anschließend wurde der Bentonit 24 h gequollen und dann wieder stark gerührt. Dann erfolgt ein Sedimentationsschritt, um die Partikelfraktion $< 2\mu\text{m}$ zu erhalten [52]. Die Sedimentationszeit t beträgt dabei 8h pro 10 cm Sedimentationsstrecke.

Nach der Sedimentation wurde der Überstand vorsichtig abgesaugt, ungefähr 100 ml entnommen 30 min bei 50000 g in einer Kontron Centrikon T-324 Kühltzentrifuge zentrifugiert. Anschließend erfolgte eine Vakuumtrocknung und Wägung des erhaltenen Pellets, um den Montmorillonitgehalt im Überstand zu ermitteln.

Aus dem Montmorillonitanteil im Überstand und der CEC des Montmorillonits (0,8 mval/g) wurde die zuzugebende Menge Metallsalz für den Eintauch in die Zwischenschicht ermittelt.

Die Salzmenge entsprach in etwa dem 1,5 fachen der CEC (ca. 1,2 mval/g).

Das eingewogene Salz wurde in 1 l Wasser gelöst und unter starkem Rühren zu dem Montmorillonitüberstand hinzugefügt und bei 70°C ca. 8h gerührt.

Anschließend erfolgte erneut eine Sedimentation des erhaltenen Montmorillonits, die überstehende Salzlösung wurde verworfen und das Gefäß mit deionisiertem Wasser aufgefüllt.

Die Eintauchprozedur erfolgte noch zweimal.

Anschließend ist die gesamte homoionische Montmorillonitsuspension zentrifugiert und der pelletierte Montmorillonit wiederum in deionisiertem Wasser suspendiert worden, so daß eine gut fließende Suspension entstand. Diese wurde in Dialyseschläuche (Serva $d=5\text{cm}$, Porengröße $< 0,02\mu\text{m}$) gefüllt und über 1 Monat dialysiert. Nach der Dialyse wurde die Montmorillonitsuspension bei 30000 g 1h zentrifugiert, der Montmorillonit bei 25°C bis zu Gewichtskonstanz vakuumgetrocknet, fein gemörsert und charakterisiert (Tab.2).

Tab.2 Kenndaten der verwendeten homoionischen Montmorillonite

	Na ⁺ -Montm.	Ca ²⁺ -Montm.	Ni ^{II} -Montm.	Cu ^{II} -Montm.	Fe ^{III} -Montm.
SiO ₂ (a)	57,75	57,21	55,58	57,64	58,14
Al ₂ O ₃ (a)	18,72	19,54	18,93	18,88	19,18
Na ₂ O (f)	2,00	0,27	0,10	0,00	0,00
MgO (a)	3,28	3,41	3,28	2,98	3,55
CaO (a)	0,39	1,96	0,16	0,13	0,14
K ₂ O (a)	0,13	0,14	0,10	0,21	0,19
TiO ₂ (a)	0,09	0,10	0,10	0,12	0,10
Fe ₂ O ₃ (a)	4,29	4,33	4,25	4,37	9,03
CuO (a)	0,04	0,03	0,01	4,28	0,03
NiO (a)	0,07	0,04	3,76	0,01	0,02
H ₂ O (b)	13,80	13,00	11,84	12,1	9,70
Summe	100,56	100,03	101,11	100,72	100,07
N ₂ -BET-Oberfläche [m ² ·g ⁻¹] (c)	48	45	41	45	41
Metallhydrolysekonstante Log K ₁₁ (45)	-14,2	-12,8	-10,5	-8,0	-2,2
Dehydratationsenthalpien (Dehydratationstemp.) ^(d) $\Delta_v H_{H_2O}$ [J·g ⁻¹] (T_{v,H_2O} [°C])	177 (156), 83 (704), -25 (896)	243 (158), 69 (709), -24 (904)	237 (175), 75 (705), -24 (909)	158 (203), 88 (710), -30 (860)	152 (183), 62 (700), 20 (798), -10(914)
Schichtabstand in Suspens. d _{001S1} [nm] ^(e)	nicht bestimmbar	1,93	1,96	1,98	2,04
Schichtabstand vakuumgetr. d _{001T} [nm] ^(e)	1,31	1,54	1,29	1,26	1,32

(a) Röntgenfluoreszenz RFA (Gew.%) (b) Thermogravimetrie TG (Gew %)

(c) Carlo-Erba Milestone 100

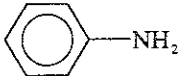
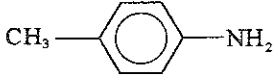
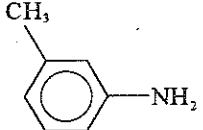
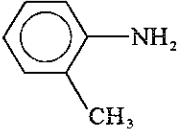
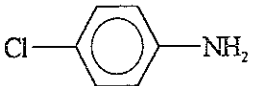
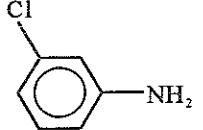
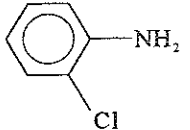
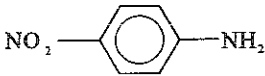
(d) Differenzthermoanalyse DTA Netsch STA 409

(e) Röntgenpulverdiffraktometrie Seiffert T-3000

(f) Atomabsorptionsspektrometrie

3.1.2 Adsorptive und ihre Kenndaten

Tab.3 Kenndaten der verwendeten Anilinderivate

Name (Hersteller)	Formel	$\lambda_{\max}$ [nm] $\epsilon_{\max}$ [l/mol·cm] [53]	Löslichkeit [g/l] [mol/l] [54]	pKs-Wert [55]	a_m *) [m ² /mol]
Anilin (Merck p.a.)		230, 280 8600, 1430	34 $3,6 \cdot 10^{-1}$	4,60	$0,40 \cdot 10^6$
4-Toluidin (Merck>99%)		237, 291 12600, 1500	17 $1,6 \cdot 10^{-1}$	5,10	$0,43 \cdot 10^6$
3-Toluidin (Merck>99%)		235, 288 11000, 1480	10 $9,3 \cdot 10^{-2}$	4,67	$0,43 \cdot 10^6$
2-Toluidin Merck p.a.		233, 285 11500, 1490	15 $1,4 \cdot 10^{-1}$	4,46	$0,43 \cdot 10^6$
4-Chloranilin (Merck>98%)		243, 296 11700, 1500	2,6 $2,0 \cdot 10^{-2}$	3,93	$0,46 \cdot 10^6$
3-Chloranilin (Merck>98%)		242, 294 10600, 1450	5,4 $4,2 \cdot 10^{-2}$	3,46	$0,46 \cdot 10^6$
2-Chloranilin (Merck>98%)		236, 290 11200, 1480	3,8 $3,0 \cdot 10^{-2}$	2,57	$0,46 \cdot 10^6$
4-Nitroanilin (Fluka>98%)		381 13500	0,8 $5,7 \cdot 10^{-3}$	1,00	$0,47 \cdot 10^6$

Tab. 4 Kenndaten der verwendeten Tenside

Name	Formel	V_m [m ³ /mol] *)	CMC [mol/l]
Natriumdodecylsulfat SDS	$C_{12}H_{25} - SO_4^- Na^+$	$3,12 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-3}$ [56]
Dodecyltrimethylammoniumbromid DTB	$C_{12}H_{25} - N^+(CH_3)_3 Br^-$	$3,44 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$ [40]
Octaethylenglycolmonododecylether C12E8	$C_{12}H_{25} - [O - CH_2 - CH_2]_8 - OH$	$9,15 \cdot 10^{-4}$	$0,8 \cdot 10^{-4}$ [40]

*) aus der mit PCMODEL 1.03 angenäherten van der Waals Oberfläche der Moleküle berechnet.

3.2 Meßmethoden

3.2.1 Isothermenbestimmung

Zur Messung der Adsorption von Anilinderivaten und Tensiden an homoionischen Montmorilloniten wurde die Batch-Methode [57] angewendet.

Dazu wurden in 16 ml PP-Zentrifugengefäßen 5 ml homogene 40 g/l Montmorillonit-Suspension mit Hilfe einer Gilson-Pipette gegeben und anschließend 10 ml Anilinderivat- bzw. Tensidlösungen unterschiedlicher Konzentrationen hinzugefügt. Für Na-Montmorillonit betrug die Suspensionskonzentration nur 10 g/l, da Na-Montmorillonit-Suspensionen höherer Konzentration nicht mehr fließfähig sind.

Anschließend wurden die Zentrifugengefäße verschlossen und bei 25 °C in einem thermostatisierten Kreisschüttler bei 300 upm 24 h bis zur Gleichgewichtseinstellung geschüttelt.

Hieran erfolgte eine 30 minütige Zentrifugation der Versuchsproben in einer Kontron Kühlzentrifuge Centrikon T-324 mit Festwinkelrotor bei 25°C und 50000 g. Der Überstand wurde pipettiert und die Anilininlösungen in einem Kontron Uvikon 860 UV-Photometer im Wellenlängenbereich von 200-400 nm vermessen.

Beim Pipettieren können Adsorbatpartikel aufgewirbelt werden, die die Konzentrationsbestimmung durch Lichtstreuung verfälschen. Deshalb wurde die Konzentration des Überstandes durch Vergleich der Summe der Maxima und Minima der 2. Ableitung der UV-Spektren (Derivativspektroskopie) [58-59] der Meß- und der Eichlösung mit Gleichung (22) bestimmt.

$$\frac{E_1}{E_1^0} \cdot c_1^0 = c_1 \quad (22)$$

E_1^0 = Extinktion der Eichlösung

E_1 = Extinktion der Meßlösung im Gleichgewicht

Der Fehler der photometrischen Messung wird vom Gerätehersteller zu 0,01% angegeben. Der mittlere Meßfehler der absoluten Konzentration, der durch Wäge- und Pipettierfehler bei der Herstellung der Eichlösungen entsteht, liegt bei ca. 1%. Dies bedeutet eine Genauigkeit für c_1 -Werte der Adsorptionsisothermen von ca. 1%. Für die Genauigkeit der $n_1^{(v)}$ -Werte ergibt sich aufgrund der Addition der Fehler von c_1^0 , c_1 und m_s eine durchschnittliche Genauigkeit von ca. 5%. Die Konzentrationsbestimmung der Tensidlösungen erfolgte mit Hilfe einer TOC-Analyse in einem Rosemount TOC-Analysator durch Vergleich der TOC-Werte des Überstandes mit einer Eichlösung bekannter Konzentration.

Die Konzentration der Einzelkomponenten von Anilin/Tensid-Gemischen wird folgendermaßen ermittelt. Zunächst wird die Anilinkonzentration photometrisch bestimmt und aus der erhaltenen Konzentration der TOC-Wert der Anilininlösung errechnet. Im Anschluß daran

werden die TOC-Werte der Anilin/Tensid-Gemische gemessen. Aus der Subtraktion der berechneten Anilin-TOC-Werte vom TOC-Wert der Anilin/Tensid-Gemische wird der TOC-Wert und damit die Gleichgewichtskonzentration des Tensids in Lösung bestimmt. Aus den ermittelten Gleichgewichtskonzentrationen c_1 werden die adsorbierten Mengen $n_1^{\sigma(v)}$ mit Gleichung 2, Kapitel 2.3 berechnet.

3.2.2 Röntgendiffraktometrie

Im Anschluß an die Bestimmung der Adsorptionsisothermen wurden der Schichtabstand der Montmorillonit-Adsorbate in einem Röntgenpulverdiffraktometer Seiffert T-3000 mit horizontalem Probenhalter bestimmt. Zu diesem Zweck wurden die feuchten Adsorbate homogenisiert, auf einen Probenträger aufgebracht und, um eine Austrocknung zu verhindern, mit einer Mylar-Folie abgedeckt. Anschließend wurde das Adsorbat im Winkelbereich von 1θ bis 6θ vermessen.

Die Montmorillonit-Schichtabstände d_{001} können aus der Lage des Maximums des d_{001} -Montmorillonit-Reflexes mit Hilfe der Braggschen-Gleichung direkt bestimmt werden [60]. Nach der Interkalation von Anilinderivaten in den Montmorillonit-Schichtzwischenraum konnte in Suspension neben dem d_{001S1} -Reflex ein weiterer d_{001S2} -Reflex vermessen werden. Mit zunehmender adsorbierter Anilinderivatmenge wurde ein Verschieben des d_{001S1} -Reflexes zu größeren θ -Werten beobachtet. Zudem konnte eine lineare Abnahme des prozentualen

Intensitätsverhältnisses $I_{\% (S1)} = \frac{I_{001S1}}{I_{001S2} + I_{001S1}} \cdot 100$ des d_{001S1} -Röntgenreflexes mit zunehmender adsorbierter Anilinmenge beobachtet werden (Abb.5).

Im Anschluß an die Messungen in Suspension wurden die Montmorillonit/Adsorptiv-Adsorbate in einem Exsikkator über Silicagel bei 25°C und $1,3\text{ Pa}$ (10^{-2} Torr) 24 h vakuumgetrocknet. Danach wurde der Schichtabstand d_{001T} der Montmorillonit-Proben im Röntgenpulverdiffraktometer nach der gleichen Methode wie oben beschrieben ermittelt. Die Genauigkeit der gemessenen Schichtabstände beträgt aufgrund der Breite der d_{001} -Montmorillonit-Reflexe ca. $\pm 0,01\text{ nm}$.

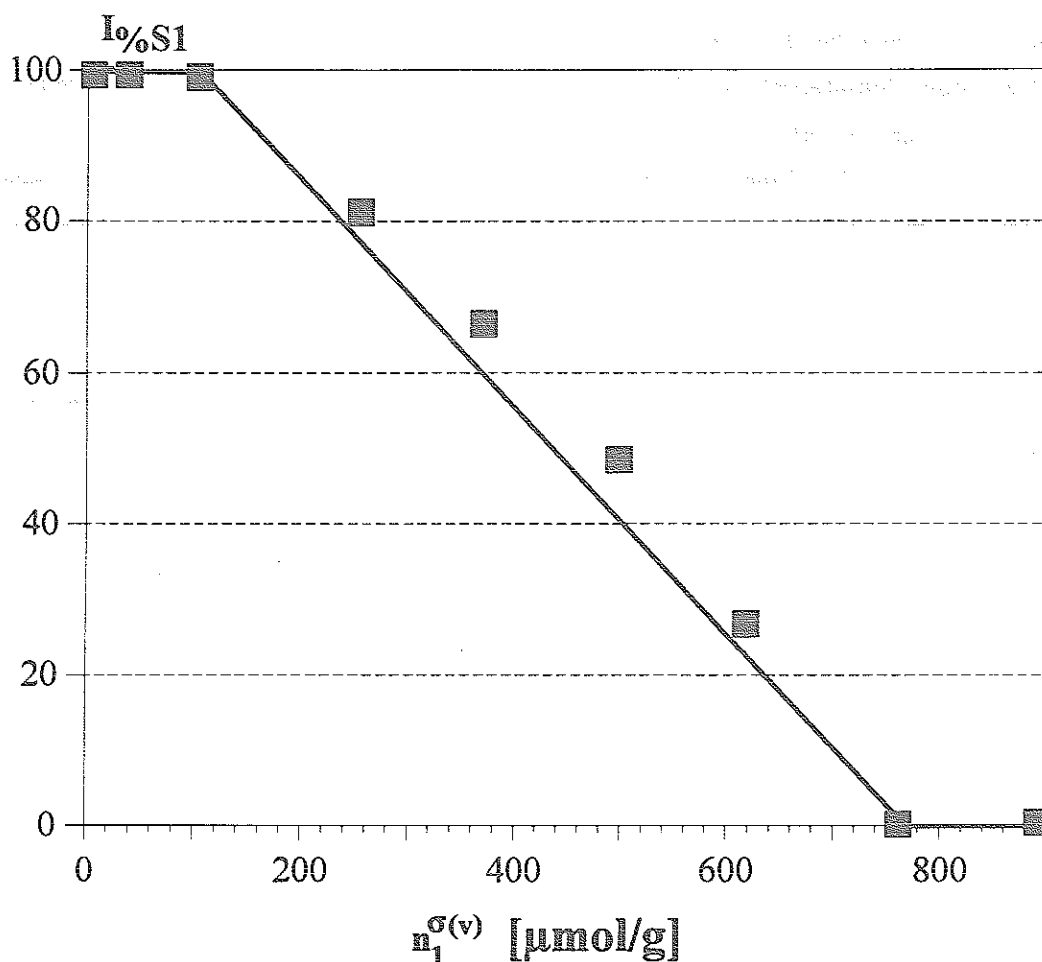


Abb. 5 Abhängigkeit des prozentualen Intensitätsanteils $I_{0\%S1}$ des $d_{001}S1$ -Röntgenreflexes von Cu^{II} -Montmorillonit von der adsorbierten Anilinmenge $n_1^{\sigma(v)}$

3.2.3 Kalorimetrie

Die Bestimmung der Adsorptionswärmen von Anilinen und Tensiden an homoionischen Montmorilloniten erfolgte isotherm in einem Titrationsmikrokalorimeter der Firma Tronac Inc. Orem, Utah. Die genaue Funktionsweise des Gerätes ist von Christensen et al. [61] ausführlich beschrieben und wird hier nicht näher erläutert. Die Adsorptionswärmen wurden wie folgt ermittelt:

Die Meßzelle wurde mit 25 ml einer 10 g/l Montmorillonit-Suspension gefüllt, verschlossen und auf 25°C thermostatisiert. Unter permanenter Rührung wurden mit einer Geschwindigkeit von 0,25 ml/min 8 mal 1 ml Anilin bzw. Tensidlösungen in die Meßzelle titriert. Die Konzentrationen der Anilin und Tensidlösungen betrugen je nach Löslichkeit und Affinität zum Adsorbens $1 \cdot 10^{-1}$ mol/l für Anilin, $5 \cdot 10^{-2}$ mol/l für 2-,3-,4-Toluidin, $2 \cdot 10^{-2}$ mol/l für 2-,3-,4-Chloranilin und $1 \cdot 10^{-2}$ mol/l für die untersuchten Tenside.

Der bei der Adsorption auftretende Wärmeeffekt Q pro Zeit t wird vermessen. Aus einer Auftragung von Q/t gegen t erhält man ein Diagramm, in dem die einzelnen Titrationsintervalle

als Wärmepeaks zu erkennen sind. Die Integration dieser Wärmepeaks in einem Zeitintervall Δt , welches dem Zeitintervall der Titration entspricht, ergibt die Änderung der Wärmemenge $d_G Q$ für dieses Zeitintervall.

Zur Bestimmung der Verdünnungswärmen $d_D Q$ wurden unter den gleichen Versuchsbedingungen wie oben geschildert 8 mal 1 ml Anilinderivat- bzw. Tensidlösung zu 25 ml destilliertem Wasser titriert. Dabei konnte jedoch in allen Fällen kein meßbarer Wärmeeffekt beobachtet werden, so daß dieser Term in der Bestimmung der Adsorptionswärme $d_{21} Q$ vernachlässigt werden kann [62].

Die Genauigkeit pro Titrationsintervall kann mit $\pm 0,025$ mJ angesetzt werden, was für den aus $d_{21} Q$ und der Masse m_s des Adsorbens mit Gleichung 11 bestimmten Wert für $\Delta_{21} H$ eine Genauigkeit von $\pm 0,1$ J ergibt. Für die mit Gleichung 11 berechneten $\Delta_{21} H_i$ -Werte ergibt sich mit den Regeln der Fehlerfortpflanzung [63] daraus eine Genauigkeit von $\pm 0,3$ J. Die Größe des Fehlers für die differentiellen molaren Adsorptionseenthalpien $\Delta_{21} h$ und $\Delta_{21} h_i$ ist von Fall zu Fall recht unterschiedlich und hängt wesentlich von den Größen für $\Delta_{21} H$ und $\Delta_{21} H_i$ ab.

Die zur Berechnung der $\Delta_{21} h$ -Werte notwendigen Größen von $\partial \Delta_{21} h$ wurden durch Iteration aus den Isothermen der jeweiligen Systeme ermittelt.

3.2.4 Infrarotspektroskopie

Die Infrarotspektroskopie ist eine der meist verwendeten Methoden zur Untersuchung struktureller Veränderungen adsorbierter organischer Moleküle an Schichtsilikaten. Die generelle Theorie, experimentelle Techniken und Anwendung zur Aufnahme und Interpretation IR-spektroskopischer Untersuchungen von an Festkörpern adsorbierten Verbindungen wird von Little et al. [64] ausführlich beschrieben.

Um vernünftige IR-spektroskopische Messungen adsorbierter organischer Verbindungen an Montmorilloniten zu erhalten, müssen eine Reihe von Bedingungen erfüllt sein. Da Montmorillonite selbst ein ausgeprägtes IR-Spektrum zeigen, dürfen sich die IR-Banden adsorbierter Moleküle mit denen des Schichtsilicats nicht überlappen. Der Montmorillonit sollte im Hochvakuum gut getrocknet werden, da die Banden des an Montmorillonit adsorbierten Wassers sehr breit und stark ausgeprägt sind. Die Masse der adsorbierten Moleküle an der Montmorillonit-Oberfläche sollte nicht unter 5 Gew.% liegen, da deren IR-Banden ansonsten zu schwach ausgeprägt und damit nicht interpretierbar sind.

Eine Technik zur Untersuchung adsorbierter Moleküle an Montmorilloniten, die sich bewährt hat, ist die Methode der selbsttragenden Filme (self-supporting-films)

Zur Herstellung selbsttragender Montmorillonit-Filme bekannter Adsorptkonzentration wurden 6 ml einer 4 g/l Montmorillonit-Suspension mit 6 ml Adsorptivlösung bekannter Konzentration in ein 16 ml PP-Zentrifugenröhrchen gefüllt und bei 25°C bis zur Gleichgewichtseinstellung geschüttelt. Im Anschluß daran wurden 2 ml des Reaktionsgemisches auf einen runden Teflon-

träger mit einem Durchmesser von 25 mm gegeben. Der im Zentrifugenröhrchen befindliche Rest des Reaktionsgemisches wurde zentrifugiert und die adsorbierte Menge an Adsorptiv wie in Kapitel 3.2.1 beschrieben, bestimmt.

Aus der auf dem Teflonträger befindlichen Suspension wurde durch langsames Verdampfen im Abzug innerhalb von 24 h das Wasser bis zur Luftrockene entfernt. Dadurch bildete sich auf dem Teflonträger ein dünner durchsichtiger Montmorillonit-Film, der anschließend im Exsikkator über Silicagel bei 1,3 Pa (10^{-2} Torr) und 25°C 24 h vakuumgetrocknet wurde. Der getrocknete Montmorillonit-Adsorbat-Film wurde vorsichtig mit einem Mikrospatel von dem Teflonträger entfernt, auf einen IR-Probenhalter aufgebracht und in einem Perkin-Elmer 1024B IR-Spektrometer in Transmission im Wellenzahlbereich von 400 bis 4000 cm^{-1} vermessen.

3.2.5 UV/VIS-Reflexionsspektroskopie

Eine wichtige Methode zur Aufklärung von Chemisorptionsmechanismen organischer Adsorptive an Festkörperoberflächen ist die UV/VIS-Reflexionsspektroskopie. Sie hat sich insbesondere bewährt für die Bestimmung der Oberflächenacidität, Bildung von Charge-Transfer-Komplexen und Redoxreaktion von Festkörperoberflächen [65].

Bei der UV/VIS-Reflexionsspektroskopie tritt an Stelle des Bouguer-Lambert-Beerschen Gesetzes die Kubelka-Munk-Funktion (23), die einen Zusammenhang zwischen diffusem Reflexionsvermögen R_{∞} , dem Absorptionskoeffizienten K und dem Streukoeffizienten S einer Probe herstellt.

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2 \cdot R_{\infty}} = \frac{K}{S} \quad (23)$$

Die Kubelka-Munk-Funktion gilt wie das Bouguer-Lambert-Beersche Gesetz nur für stark verdünnte Lösungen.

In der Praxis wird die Reflexion der zu untersuchenden Probe R_p auf die bekannte Reflexion eines Weißstandards R_s bezogen und so eine relative Größe $R'_{\infty} = \frac{R_p}{R_s}$ in Abhängigkeit von der

Wellenlänge gemessen.

Die Versuchsdurchführung erfolgte in einem Kontron Uvikon 860 mit Integrationskugelnzusatz (Taylor-Kugel). In einer 4 ml Suprasil-Quarzküvette wurden 3 ml einer 10 g/l Cu^{II} -Montmorillonit-Suspension gegeben. Mit Hilfe einer 1 ml Hamilton-Spritze wurden unter intensiver Rührung 1 ml $5 \cdot 10^{-2}$ mol/l Anilinderivat-Suspension schnell injiziert. Im Abstand von 1 min wurden anschließend UV/VIS-Reflexionsspektren im Wellenlängenbereich von 400 bis 900 nm gegen einen BaSO_4 -Weißstandard aufgenommen.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Einfluß des Zwischenschichtkations auf die Wechselwirkung von Anilinen mit homoionischen Montmorilloniten

Die Abbildung 6 stellt vergleichend die Adsorptionsisothermen von Anilin für verschiedene homoionische Montmorillonite dar.

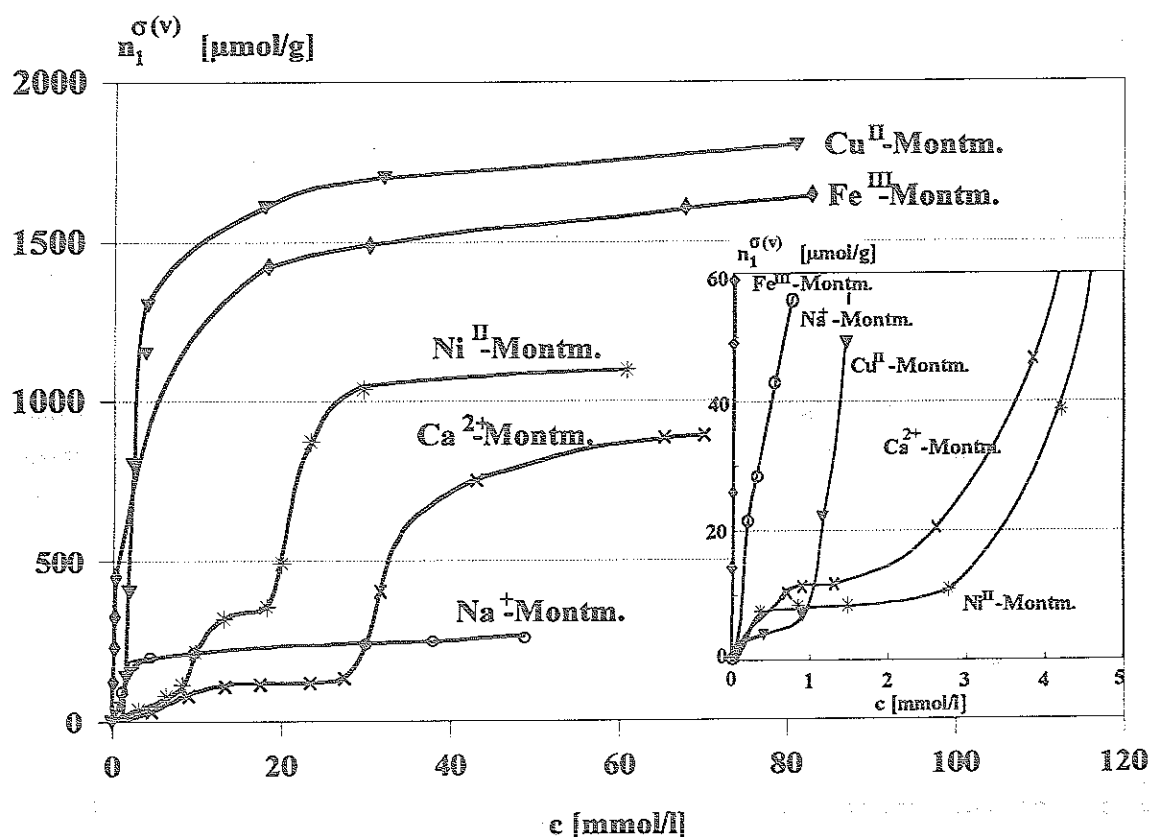


Abb. 6 Adsorptionsisothermen von Anilin an homoionischen Montmorilloniten.

(Die kleine Abbildung zeigt eine Ausschnittsvergrößerung des Isothermenanfangsbereichs)

Allgemein läßt sich beobachten, daß die Übergangsmetall-Schichtsilicate Cu^{II} -, Ni^{II} - und Fe^{III} -Montmorillonit ein bis zu 10-fach höheres Adsorptionsmaximum $n_{\text{Li}}^{\sigma(v)}$ für Aniline besitzen als die Hauptgruppenmetall-Montmorillonite Na^+ - und Ca^{2+} -Montmorillonit.

Diese Beobachtungen weisen auf spezifische Wechselwirkungen der Anilinderivate mit dem Montmorillonit-Zwischenschichtkation hin, die sowohl Auswirkungen auf die Form als auch auf das Adsorptionsmaximum der Adsorptionsisothermen besitzen. Die Isothermen der Anilin-

derivatadsorption an den untersuchten homoionischen Montmorilloniten lassen sich nach Giles et al. (s. Seite 16) in drei Typen klassifizieren:

- | | |
|---------|--|
| - L-Typ | Na^+ -Montmorillonit |
| - S-Typ | Cu^{II} , Ni^{II} und Ca^{2+} -Montmorillonit |
| - H-Typ | Fe^{III} -Montmorillonit |

Die Gliederung der sich anschließenden Diskussion erfolgt in Anlehnung an diese Klassifizierung. Im folgenden werden aus Übersichtsgründen nur die Wechselwirkungen der 4-substituierten Anilinderivate mit den einzelnen homoionischen Montmorilloniten betrachtet. Die Ergebnisse der Wechselwirkungen der 2- und 3-substituierten Anilinderivate unterscheiden sich nur unwesentlich von denen der 4-substituierten Anilinderivate und sind im Anhang aufgeführt. Im Anschluß an die Diskussion der Adsorptionsmechanismen der Anilinderivate an den einzelnen homoionischen Montmorilloniten soll ein allgemeines Modell der Anilinadsorption an Montmorilloniten erstellt werden.

4.1.1 L-Typ Systeme

4.1.1.1 Na^+ -Montmorillonit

Allgemeine Einleitung

Der Na^+ -Montmorillonit kann in vielerlei Hinsicht als die Basissubstanz für die Wechselwirkungen von Anilinderivaten mit Montmorilloniten angesehen werden. Na^+ -Kationen bilden in wässriger Lösung keine stabilen Komplexe mit Stickstoffliganden oder aromatischen Systemen. Daraus läßt sich ableiten, daß keine direkten Wechselwirkungen zwischen dem Zwischenschichtkation Na^+ und einem Anilinmolekül zu erwarten sind.

Darüber hinaus verursacht das Na^+ -Kation keine hydrolytische Dissoziation von Wasser, so daß auch keine Acidifizierung der Montmorillonitoberfläche durch Na^+ -Zwischenschichtkationen erfolgt. Das wiederum bedeutet, daß keine Adsorption eines Anilinmoleküls als Aniliniumkation als Folge einer Protonierung in unmittelbarer Nachbarschaft eines Na^+ -Kations möglich ist.

Aufgrund der hohen Hydratationszahl des Na^+ -Kations bei kleiner Ladung und der kleinen Schichtladung ($\xi = 0,33$) des Schichtsilicats [66] liegt Na^+ -Montmorillonit im Gegensatz zu den anderen untersuchten homoionischen Montmorilloniten in wässriger Lösung voll peptisiert vor. Dies bedeutet, daß die einzelnen Alumosilicatschichten frei in Lösung vorliegen und die gesamte theoretische Oberfläche A_{gesamt} von $780 \text{ m}^2/\text{g}$ des Na^+ -Montmorillonits für ein Adsorptiv direkt, das heißt ohne Transport durch die interlamellaren Schichten des Silicats, zugänglich ist. Die Peptisation, und damit die direkte Zugänglichkeit der gesamten Montmo-

rillonitoberfläche, ist auch die Ursache für den in Abbildung 7 dargestellten L_2 -Typ der Anilinderivatisothermen des Na^+ -Montmorillonits.

Adsorptionsuntersuchungen

Der L_2 -Typ der Adsorptionsisothermen ermöglicht eine modellhafte Beschreibung der experimentellen Daten mit Hilfe der Langmuirschen Adsorptionsisothermen (Gl. 3).

In Tabelle 5 sind die Konstanten K_L und $n_{L,i}^{\sigma(v)}$ der Anpassung der Langmuir-Gleichung an die Isothermen-Meßwerte aufgelistet. Die Gleichgewichtskonstante K_L ist ein Maß für die Steilheit und damit für die Affinität des Adsorptivs zum Adsorbens. Tendenziell nehmen die K_L -Konstanten mit steigendem pK_s -Wert der Aniline zu. Die maximale Adsorptionskapazität $n_{L,i}^{\sigma(v)}$ nimmt exponentiell mit steigendem pK_s -Wert der Anilinderivate zu.

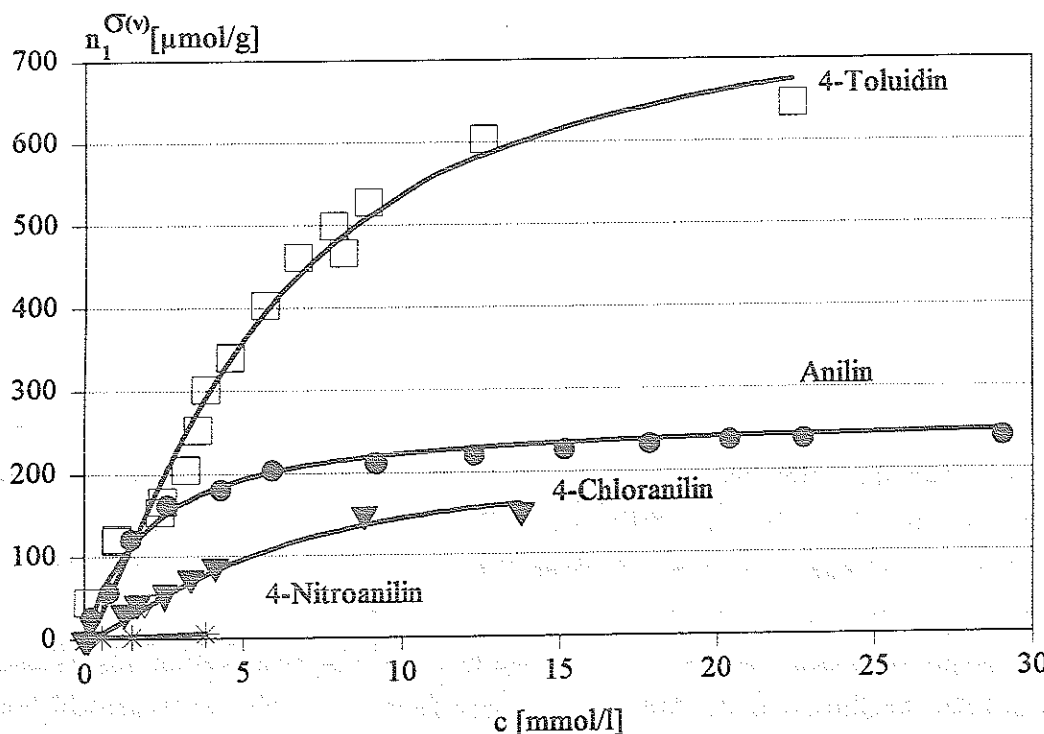


Abb. 7 Adsorptionsisothermen 4-substituierter Anilinderivate an Na^+ -Montmorillonit

Eine Ausnahme bildet das Anilin, dessen $n_{L,i}^{\sigma(v)}$ -Wert bezüglich seines pK_s -Wertes zu niedrig ist. Die Ursache dafür kann die im Vergleich zu den Toluidinen höhere Wasserlöslichkeit des Anilins sein.

Tab. 5 Langmuir-Konstanten K_L und $n_{L,t}^{\sigma(v)}$ der Adsorption von Anilinderivaten an Na^+ -Montmorillonit

	Anilin	4-Toluidin	4-Chloranilin	4-Nitroanilin
pKs	4,60	5,10	3,93	1,00
Löslichkeit [g/l]	34	17	2,6	0,8
K_L [l/mol]	531	259	178	0,1
$n_{L,t}^{\sigma(v)}$ [$\mu\text{mol/g}$]	262	772	184	40
Korrelation r^2	0,989	0,979	0,957	0,915

Weitere Aussagen zur Thermodynamik der Anilinadsorption an Na^+ -Montmorillonit geben die kalorimetrischen Messungen.

Adsorptionsenergien

Die in der Mikrokalorimetrie gemessenen Adsorptionswärmen der Adsorption von Anilinderivaten an Na^+ -Montmorillonit sind sehr klein und dadurch mit recht großen Fehlern behaftet. Aus diesem Grund kann keine genaue Aussage über den Verlauf der molaren Adsorptionsenthalpien $\Delta_{21}h$ während des Adsorptionsprozesses gemacht werden.

Einen signifikanten Hinweis auf den Gesamtadsorptionsprozeß geben jedoch die thermodynamischen Daten am Adsorptionsmaximum $n_{L,t}^{\sigma(v)}$, die in Tabelle 6 aufgelistet sind. Die molaren Adsorptionsenthalpien $\Delta_{21}h_t$ des Na^+ -Montmorillonits liegen im Vergleich zur Anilinderivatadsorption an allen anderen untersuchten homoionischen Montmorilloniten bei sehr kleinen Werten von 0 bis -4 kJ/mol. Diese sehr niedrigen $\Delta_{21}h_t$ -Werte weisen auf eine sehr schwache Bindung hin. Es kann sich hierbei beispielsweise um eine hydrophobe Wechselwirkung oder um eine schwache Wasserstoffbrückenbindung handeln.

Eine Ausnahme bildet das Anilin mit einem $\Delta_{21}h_t$ -Wert von -8 kJ/mol. Der Grund dafür ist jedoch nicht bekannt.

Die freien molaren Adsorptionsenthalpien $\Delta_{21}g_t$ sind mit durchschnittlich -5 kJ/mol vergleichsweise hoch. Sie liegen damit in der gleichen Größenordnung wie die $\Delta_{21}g_t$ -Werte für die Adsorption der Aniline an Cu^{II} -Montmorillonit. Eine Erklärung hierfür ist die direkte Zugänglichkeit der gesamten Na^+ -Montmorillonit-Oberfläche, wo somit keine Inhibierung der Adsorption vorliegt. Dabei kann festgestellt werden, daß mit zunehmenden pKs-Werten die aus den Isothermen berechneten $\Delta_{21}g_t$ -Werte tendenziell negativer werden. Dies bedeutet, daß mit zunehmender Basizität der Aniline ihre Affinität zur Na^+ -Montmorillonit-Oberfläche größer wird.

Tab. 6 Thermodynamische Daten der Anilinderivatadsorption an Na⁺-Montmorillonit

Adsorptiv	pKs-Wert	$\Delta_{21}g_i$ [kJ/mol]	$\Delta_{21}h_i$ [kJ/mol]	$T \cdot \Delta_{21}s_i$ [kJ/mol]	$n_{1,i}^{\sigma(v)}$ [μmol/g]
4-Toluidin	5,10	-5,4	-2,2	+3,2	646
Anilin	4,60	-6,1	-8,3	-2,2	264
4-Chloranilin	3,93	-3,9	-2,0	+1,9	152
4-Nitroanilin	1,00	-2,3	0,0	+2,3	38

Die Adsorptionsentropien $T \cdot \Delta_{21}s_i$ der Anilinderivate an Na⁺-Montmorillonit nehmen mit Ausnahme von Anilin durchweg positive Werte an. Dies bedeutet, über den gesamten Adsorptionsprozeß gesehen, eine Ordnungsabnahme im betrachteten Anilinderivat/Na⁺-Montmorillonit-System.

Aufgrund der vollständigen Peptisation des Na⁺-Montmorillonits in wässriger Lösung besitzt das Silicat keine geordnete Schichtstruktur. Dies hat zur Folge, daß der Montmorillonit in wässriger Suspension keinen Röntgenreflex zeigt. Nach der Adsorption größerer Anilin- bzw. Toluidinmengen können jedoch Reflexe im Röntgendiffraktogramm beobachtet werden.

Interkalation

Oberhalb einer adsorbierten Toluidin- bzw. Anilinmenge $n_{1,i}^{\sigma(v)}$ von ca. 200 μmol/g kann im Röntgendiffraktogramm ein d_{001S2} -Reflex beobachtet werden, der einem Schichtabstand von ca. 1,6 nm bzw. ca. 1,5 nm (siehe Tab. 7) entspricht. Daraus läßt sich schlußfolgern, daß die Toluidine und Aniline durch ihre Adsorption an Na⁺-Montmorillonit eine Aggregation des Schichtsilicats und damit eine Ordnung der Schichtenstruktur bewirken. Eine geordnete Schichtenstruktur im Na⁺-Montmorillonit kann ebenfalls durch Vakuumtrocknung erzielt werden, wodurch es möglich wird, den d_{001T} -Abstand des Schichtsilicats über den gesamten Adsorptionsprozeß hinweg zu verfolgen.

Abbildung 8 zeigt den Schichtabstand d_{001T} des vakuumgetrockneten Na⁺-Montmorillonits in Abhängigkeit von der adsorbierten Toluidinmenge $n_{1,i}^{\sigma(v)}$. Hierbei ist eine Schichtaufweitung des Alumosilicats um 0,14 nm von 1,31 nm auf 1,45 nm bei einer adsorbierten Menge von $n_{1,i}^{\sigma(v)} = 660 \mu\text{mol/g}$ zu beobachten, was ein eindeutiger Beweis für eine Interkalation des 4-Toluidins in den Na⁺-Montmorillonit-Zwischenschichtraum ist.

Tabelle 7 vergleicht die röntgenpulverdiffraktometrisch ermittelten Schichtabstände d_{001S2} und d_{001T} von Na⁺-Montmorillonit nach maximaler Anilinderivatadsorption $n_{1,i}^{\sigma(v)}$ aus Wasser mit den Schichtabständen d_{001A} nach der Adsorption der Anilinderivate als reine Verbindungen.

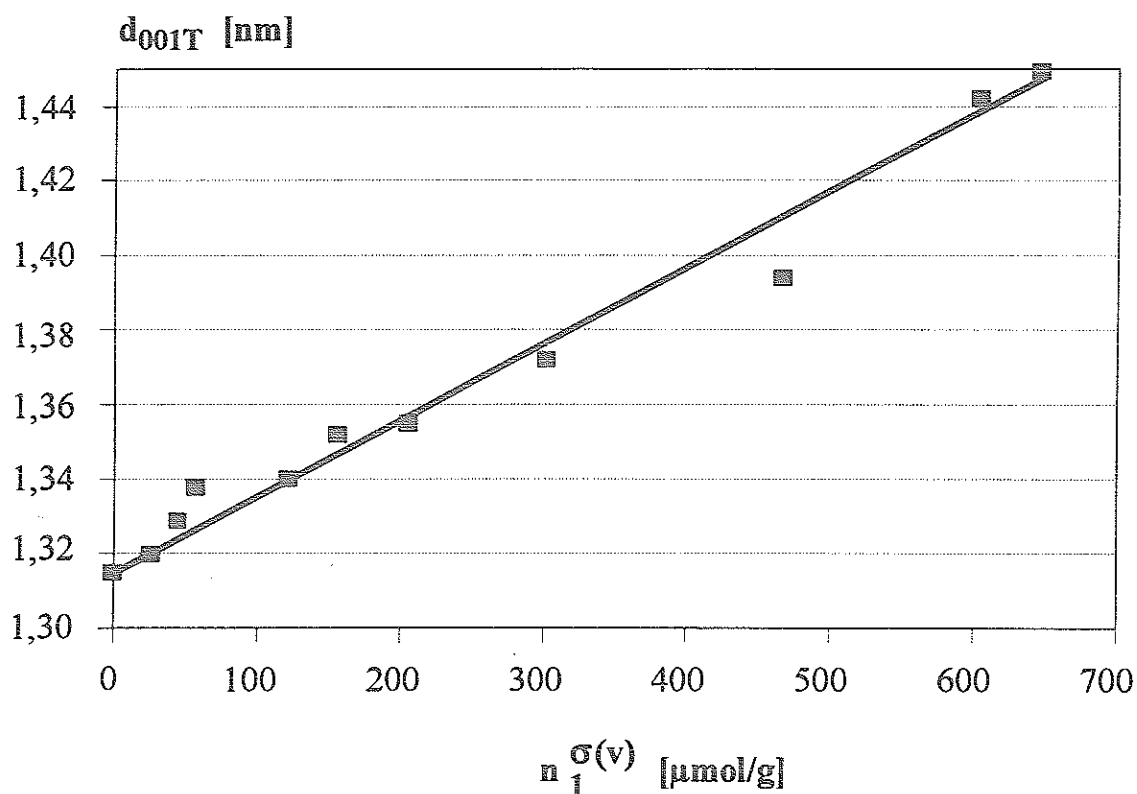


Abb. 8 Abhängigkeit des Schichtabstands d_{001T} von vakuumgetrocknetem Na^+ -Montmorillonit von der adsorbierten Toluidinmenge $n_1^{\sigma(v)}$

Der Schichtabstand d_{001T} von vakuumgetrocknetem Na^+ -Montmorillonit beträgt 1,31 nm. Für in Wasser suspendierten Na^+ -Montmorillonit läßt sich kein Schichtabstand d_{001S1} ermitteln, da wie bereits erwähnt, dieses Schichtsilicat in Wasser vollständig peptisiert vorliegt.

Die gemessenen Schichtabstände d_{001T} von vakuumgetrocknetem Na^+ -Montmorillonit nach maximaler Adsorption von Anilinen aus Wasser zeigen im Vergleich zu den Schichtabständen d_{001A} nach Adsorption von reinen Anilinen um ca. 0,15 nm bis 0,2 nm geringere Werte. Daraus läßt sich folgern, daß in Wasser nicht alle verfügbaren Plätze an der Schichtsilicatoberfläche mit Anilinderivaten belegt werden.

Der vakuumgetrocknete Na^+ -Montmorillonit zeigt nach der Adsorption von Chloranilinen aus Wasser mit $d_{001T} = 1,33$ nm nur eine geringfügige Schichtaufweitung von 0,02 nm. Hingegen ist nach der Adsorption reiner Chloraniline eine Schichtaufweitung um ca. 0,25 nm festzustellen. Dieser Unterschied in der Schichtaufweitung weist darauf hin, daß in reinen Chloranilinen alle auf der Na^+ -Montmorillonit-Oberfläche zur Verfügung stehenden Adsorptionsplätze durch Chloraniline besetzt werden, wohingegen im Falle der Adsorption aus wässriger Chloranilin-Lösung nur ein Teil der verfügbaren Plätze belegt wird.

Die gemessenen Schichtabstände d_{001T} und d_{001A} des Na^+ -Montmorillonits nach der Adsorption von 4-Nitroanilin unterscheiden sich nur unwesentlich von dem Schichtabstand d_{001T} vor

der Adsorption. Daraus folgt, daß 4-Nitroanilin weder in wässriger Lösung noch als reine Verbindung in größeren Mengen an Na^+ -Montmorillonit adsorbiert.

Tab. 7 Röntgendiffraktometrisch ermittelte Schichtabstände von Na^+ -Montmorillonit nach maximaler Adsorption von Anilinderivaten aus Wasser und in reiner Verbindung
 d_{001T} = Schichtabstand des vakuumgetrockneten Na^+ -Montmorillonits
 d_{001S2} = Schichtabstand des 2. Reflexes von Na^+ -Montmorillonit in Suspension
 d_{001A} = Schichtabstand von Na^+ -Montmorillonit in reinen Anilinderivaten

	Wasser	4-Toluidin	Anilin	4-Chloranilin	4-Nitroanilin
d_{001S2} [nm]	-	1,63	1,52	-	-
d_{001T} [nm]	1,31	1,45	1,34	1,33	1,31
d_{001A} [nm]	-	1,62	1,51	1,56	1,34

Strukturaufklärung

Die adsorbierten Anilinnengen aus wässriger Lösung sind zu gering, um mit Hilfe der IR-Spektroskopie etwas über die Bindung der Aniline zum Na^+ -Montmorillonit aussagen zu können.

Aufschluß über die Natur der Bindung geben die Untersuchungen von S. Yariv et al. [10]. Sie schließen aus ihren Untersuchungen, daß die Bindung des Anilins über eine Wasserstoffbrücke (Abb.9) erfolgt. Bei dieser Bindungsart zwischen dem Anilinderivat und dem Na^+ -Kation handelt es sich um eine sehr schwache Wasserstoffbrückenbindung, bei deren Bildung die große Solvathülle des Na^+ -Kations weitestgehend zerstört wird.

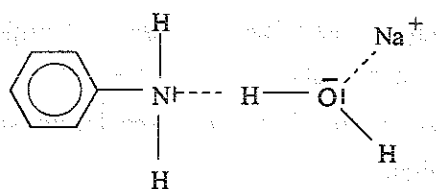


Abb. 9 Bindung von Anilin an Na^+ -Montmorillonit nach S.Yariv et al. [10]

Dieser Bindungsmechanismus erklärt eine Reihe von Untersuchungsergebnissen. Durch die Zerstörung der Solvathülle des Na^+ -Kations werden insgesamt mehr Wassermoleküle freigesetzt als Anilinderivat-Moleküle an das Na^+ -Kation binden, woraus eine Entropiezunahme im betrachteten System ($\Delta s > 0$) resultiert. Genau dieser Effekt konnte anhand einer positiven molaren Adsorptionsentropie Δs gemessen werden (Tab. 6).

Die Zerstörung der Solvathülle des Na^+ -Montmorillonits erklärt auch die in der Röntgendiffraktometrie festgestellte Aggregation der Schichtsilicatpartikel. Da durch die nun fehlende

Solvathülle des Na^+ -Kations seine Ladung nicht abgeschirmt wird, können sich die Schichtsilicatpartikel wieder einander nähern.

Die Abnahme des Adsorptionsmaximums $n_{\text{Li}}^{\sigma(v)}$ mit abnehmendem pKs-Wert der Anilinderivate spricht für einen Gleichgewichtszustand, bei dem nicht alle verfügbaren Adsorptionsplätze mit Anilinderivaten besetzt werden. Seinem pKs-Wert entsprechend besitzt das Anilin einen zu niedrigen $n_{\text{Li}}^{\sigma(v)}$ -Wert für die Adsorption an Na^+ -Montmorillonit, was zusätzlich auf einen Einfluß der Löslichkeit der Aniline auf den Adsorptionsmechanismus schließen läßt.

Nach Auswertung der Meßergebnisse und der Literaturdaten kommt man für die Adsorption von Anilinderivaten an Na^+ -Montmorillonit zu dem Ergebnis, daß die Bindung der Aniline über eine Wasserstoffbrücke zu einem Wassermolekül erfolgt, das am Na^+ -Kation koordiniert ist. Darüber hinaus ist die Adsorption zusätzlich durch hydrophobe Wechselwirkungen der Anilinderivate mit der Schichtsilicatoberfläche beeinflusst.

Überblick über die L-Typ-Systeme

- Na^+ -Montmorillonit ist das Basissystem für Wechselwirkung von Anilinen mit Montmorilloniten
- die Peptisation des Na^+ -Montmorillonit ermöglicht die Adsorption an der gesamten Oberfläche ohne vorherige Diffusion durch den Montmorillonit-Zwischenschichtraum, was sich in einem Langmuir-Typ der Adsorptionsisothermen widerspiegelt
- die Anilinderivatadsorption verursacht eine Agglomeration des Na^+ -Montmorillonits in wässriger Lösung
- die totalen molaren Adsorptionseenthalpien $\Delta_{2,1}h_t$ sind mit durchschnittlich -2.2 kJ/mol sehr klein und weisen auf eine schwache Bindung der Anilinderivate zur Montmorillonitoberfläche hin
- die Bindung der Aniline erfolgt über eine Wasserstoffbrücke zu einem polarisierten Wassermoleküle, welches den Na^+ -Zwischenschichtkationen direkt benachbart ist [10].

4.1.2 S-Typ-Systeme

Als Beispiel für die Anilinderivat/Montmorillonit-Systeme, die eine Adsorptionsisotherme vom S_4 -Typ zeigen, wird im folgenden die Wechselwirkung 4-substituierter Anilinderivate mit Cu^{II} -Montmorillonit diskutiert. Im Anschluß daran soll dann ergänzend auf die Unterschiede der anderen S_4 -Typ-Isothermen-Systeme zu dem hier diskutierten Fall eingegangen werden.

4.1.2.1 Cu^{II} -Montmorillonit

Allgemeine Einleitung

Das Übergangsmetall-Schichtsilicat Cu^{II} -Montmorillonit peptisiert in wässriger Lösung nicht. Dies bedeutet, daß der Cu^{II} -Montmorillonit zwei Oberflächenarten, und zwar eine innere und eine äußere Oberfläche, mit unterschiedlichen Eigenschaften besitzt. Während die äußere Oberfläche, die in direktem Kontakt mit der Lösung steht, mit ca. $40 \text{ m}^2/\text{g}$ ($A_{\text{außen}}$) in etwa der Stickstoff-BET-Oberfläche entspricht, errechnet sich aus der Kristallgeometrie [51] für die innere Oberfläche nicht peptisierter Montmorillonite ein Wert von ca. $720 \text{ m}^2/\text{g}$ (A_{innen}). Die physikalischen und chemischen Eigenschaften des an der inneren Oberfläche befindlichen Wassers unterscheiden sich wesentlich von denen des an der äußeren Oberfläche adsorbierten Wassers [51], wie beispielsweise in der Acidität, der Dielektrizitätskonstanten und dem Molvolumen. Darüber hinaus ist die innere Oberfläche des Montmorillonit-Zwischenschichttraums für Moleküle durch Diffusion schwerer zu erreichen als die äußere Oberfläche.

Eine besondere Eigenschaft des Cu^{II} -Montmorillonits ist, daß sein Zwischenschichtkation Cu^{2+} in wässriger Lösung stabile Komplexe mit aromatischen Aminen bildet. Ferner besitzt das Cu^{2+} -Kation die Möglichkeit, ein Elektron aufzunehmen. Das elektrochemische Standard-Potential dieses Oxydationsmittels beträgt $E_0 \text{ Cu}^+/\text{Cu}^{2+} = +0,17 \text{ mV}$.

Adsorptionsisothermen

In der Abbildung 10 sind die Adsorptionsisothermen 4-substituierter Anilinderivate an Cu^{II} -Montmorillonit wiedergegeben. Die Adsorptionsisothermen der untersuchten Anilinderivate zeigen mit Ausnahme der 4-Nitroanilinisotherme über den gesamten Konzentrationsbereich einen Verlauf, wie er für den S_4 -Typ nach Giles [48] charakteristisch ist. Dieser Isothermen-Typ wird im allgemeinen bei einem kooperativen Adsorptionsmechanismus beobachtet.

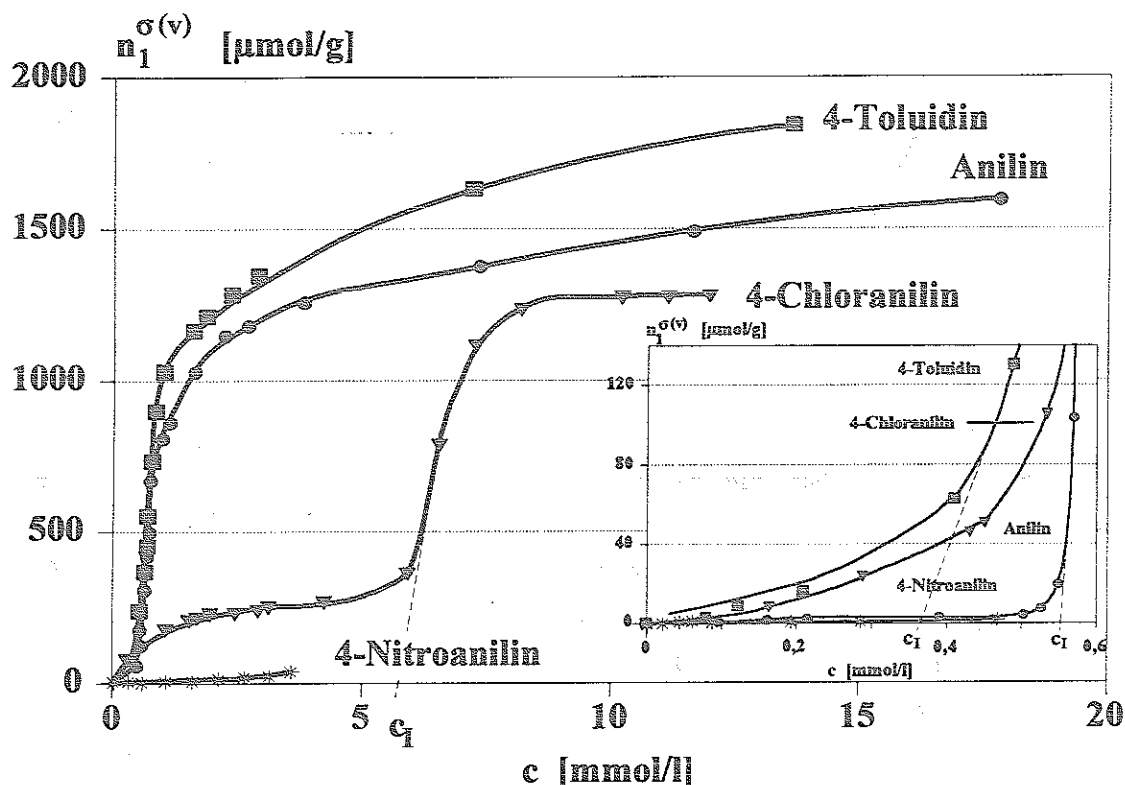


Abb. 10 Adsorptionsisothermen 4-substituierter Anilinderivate an Cu^{II} -Montmorillonit
(Die kleine Abbildung zeigt eine Ausschnittsvergrößerung des Isothermenanfangsbereichs)

Die oben dargestellten Adsorptionsisothermen lassen sich anhand ihres Kurvenverlaufes in zwei Bereiche einteilen, wobei als Übergang beider Bereiche die Gleichgewichtskonzentration c_1 (Interkalationskonzentration) definiert wird. Die numerischen Werte von c_1 werden durch die Extrapolation des Isothermenanstiegs auf die Abzisse ermittelt.

Innerhalb des ersten Bereichs zeigen die Adsorptionsisothermen einen flachen, nahezu linearen Verlauf. Im zweiten Bereich oberhalb von $c = c_1$ steigen die Adsorptionsisothermen steil an. Dieser Isothermenanstieg kann nur durch eine Interkalation der Aniline in den Zwischenschichtraum der Montmorillonite erklärt werden, da der Platzbedarf der adsorbierten Mengen $n_1^{\sigma(v)}$ bei Gleichgewichtskonzentrationen oberhalb von c_1 zu groß ist, um durch eine Adsorption an der äußeren Oberfläche erklärt werden zu können. Auf diesen Sachverhalt wird im Unterpunkt "Interkalation" noch einmal näher eingegangen.

Abbildung 11 zeigt die Abhängigkeit der c_1 -Werte vom pKs-Wert der 4-substituierten Anilinderivate. Die c_1 -Werte verschieben sich dabei mit abnehmendem pKs-Wert der Anilinderivate zu höheren Gleichgewichtskonzentrationen. So ist ein Anstieg der Adsorptionsisotherme im Falle des 4-Chloranilins erst oberhalb einer Gleichgewichtskonzentration c_1 von 6,10 mmol/l zu beobachten, während ein Anstieg der 4-Toluidinisotherme bereits bei einer Gleichgewichtskonzentration von $c_1 = 0,38 \text{ mmol/l}$ erkennbar ist.

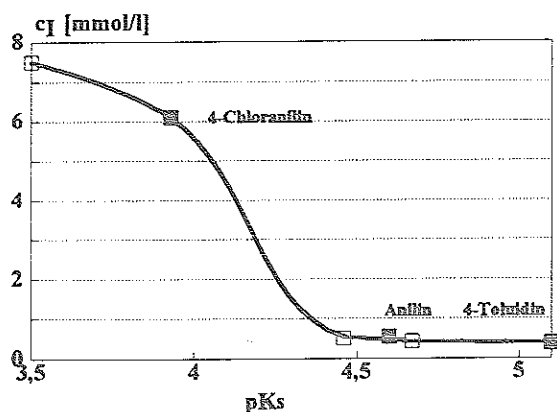


Abb. 11 Abhängigkeit der Gleichgewichtskonzentration c_I vom pK_s -Wert substituierter Anilinderivate bei der Adsorption an Cu^{II} -Montmorillonit
 ■ = Anilin u. 4-substituierte Aniline
 □ = 2- u. 3-substituierte Aniline

Der erste Bereich der Adsorptionsisothermen bei kleinen Gleichgewichtskonzentrationen wurde, wie schon in der Einleitung erwähnt, von A. Moreale et al. [12] intensiv untersucht. In diesem Bereich zeigen die Anilinderivatisothermen an Cu^{II} -Montmorillonit ein nahezu lineares Adsorptionsverhalten, wobei die Steigung der Adsorptionsisothermen und damit die Affinität mit abnehmender Löslichkeit der Anilinderivate zunimmt. Dies bedeutet, daß in diesem Konzentrationsbereich hydrophobe Wechselwirkungen zwischen den Anilinderivaten und der äußeren Schichtsilicatoberfläche eine wichtige Rolle für den Adsorptionsprozeß spielen.

Die 4-Chloranilin-Isotherme für Cu^{II} -Montmorillonit zeigt unterhalb ihres c_I -Wertes einen Plateauwert von ca. $200 \mu\text{mol/g}$. Die röntgendiffraktometrischen Messungen, die im nächsten Abschnitt dieser Arbeit ausführlich behandelt werden, konnten zeigen, daß in diesem Konzentrationsbereich keine Interkalation des 4-Chloranilins in den Zwischenschichtraum des Cu^{II} -Montmorillonits erfolgt. Für den Plateauwert von $200 \mu\text{mol/g}$ errechnet sich ein Platzbedarf des liegenden 4-Chloranilin-Adsorpts von ca. $90 \text{ m}^2/\text{g}$, was ungefähr der doppelten äußeren Oberfläche des Montmorillonits ($A_{\text{außen}} = 40 \text{ m}^2/\text{g}$) entspricht. Dies bedeutet für den Fall der 4-Chloranilinadsorption die Ausbildung einer Doppelschicht auf der äußeren Oberfläche des Cu^{II} -Montmorillonits, bevor eine Interkalation in den Zwischenschichtraum erfolgt.

Der zweite Bereich der Anilinderivatisothermen für Cu^{II} -Montmorillonit oberhalb der Gleichgewichtskonzentration c_I ist gekennzeichnet durch einen starken Anstieg der adsorbierten Anilinmenge $n_{\text{I}}^{\sigma(\text{v})}$ infolge einer Interkalation in den Zwischenschichtraum des Cu^{II} -Montmorillonits (siehe auch Unterpunkt "Interkalation" in diesem Kapitel).

Die Adsorptionsmaxima $n_{\text{I},\text{I}}^{\sigma(\text{v})}$ der Anilinderivatisothermen für Cu^{II} -Montmorillonit nehmen dabei linear mit steigendem pK_s -Wert der Anilinderivate zu (Abb. 12). Daraus läßt sich ableiten, daß das Adsorptionsmaximum $n_{\text{I},\text{I}}^{\sigma(\text{v})}$ der Anilinderivatadsorption an Cu^{II} -Montmorillonit durch ein Gleichgewicht bestimmt wird, welches von der Elektronendichte des freien Elektronenpaares der Aminogruppe im Anilin abhängt.

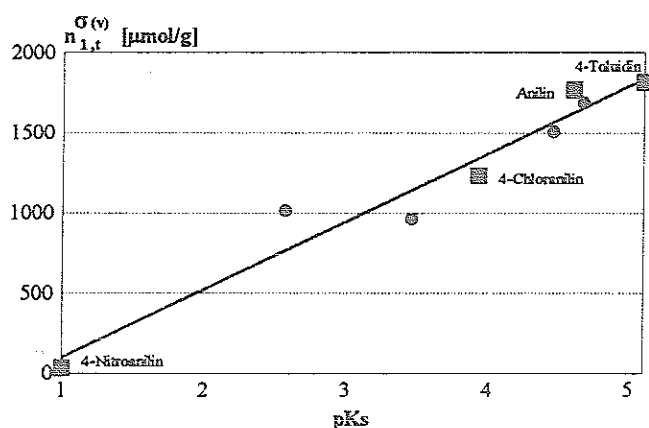


Abb. 12 Abhängigkeit der Adsorptionsmaxima $n_{1,t}^{\sigma(v)}$ vom pKs-Wert der Anilinderivate bei der Adsorption an Cu^{II} -Montmorillonit

■ = Anilin u. 4-substituierte Aniline

● = 2- u. 3-substituierte Aniline

Die Adsorptionsmaxima $n_{1,t}^{\sigma(v)}$ von 4-Toluidin und Anilin an Cu^{II} -Montmorillonit liegen mit ca. 1800 $\mu\text{mol/g}$ sehr hoch (ca. 17 Gew. %). Diese $n_{1,t}^{\sigma(v)}$ -Werte entsprechen mit einem Platzbedarf (Tab. 4) von 720 m^2/g für Anilin (770 m^2/g für 4-Toluidin) vergleichsweise dem Platzbedarf, den eine Doppelschicht Anilin pro Zwischenschichtraum beansprucht. Anders formuliert, läßt sich für den gemessenen $n_{1,t}^{\sigma(v)}$ -Wert eine vollständige Bedeckung der gesamten Schichtsilicatoberfläche (780 m^2/g) mit Anilin ableiten.

Bezieht man die $n_{1,t}^{\sigma(v)}$ -Werte auf die Anzahl der Cu^{2+} -Zwischenschichtkationen (390 $\mu\text{mol/g}$), so ergibt sich eine Adsorption von vier Anilinmolekülen pro Cu^{2+} -Kation. Für den Fall der 4-Chloranilinadsorption oberhalb von c_1 , beträgt die adsorbierte Menge ca. 800 $\mu\text{mol/g}$. Diese Menge entspricht einer Adsorption von zwei 4-Chloranilin-Molekülen pro Cu^{2+} -Zwischenschichtkation, oder anders ausgedrückt, dem Platzbedarf, den eine Monolage 4-Chloranilin pro Cu^{II} -Montmorillonit-Zwischenschichtraum beansprucht.

Die hohen Adsorptionsmaxima $n_{1,t}^{\sigma(v)}$ der Anilinderivatadsorption an Cu^{II} -Montmorillonit weisen darauf hin, daß bei der Adsorption eine Interkalation der Anilinmoleküle in den Zwischenschichtraum des Montmorillonits stattfindet. Diese Interkalation läßt sich mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie nachweisen.

Interkalation

Eine Interkalation von Anilinderivatmolekülen in die Cu^{II} -Montmorillonit-Zwischenschicht sollte eine Veränderung des Schichtabstandes nach sich ziehen.

Beispielhaft für die Anilinderivatadsorption sind in der Abbildung 13 die Röntgendiffraktogramme des Cu^{II} -Montmorillonits in wässriger Suspension nach der Adsorption unterschiedlicher Anilinemengen $n_1^{\sigma(v)}$ dargestellt. Der mittlere Schichtabstand d_{001S1} von Cu^{II} -Montmorillonit beträgt in Suspension 1,98 nm, wobei in der Zwischenschicht 4 Monolagen Wasser adsorbiert sind.

Die Adsorption von 50 $\mu\text{mol/g}$ Anilin (Abb. 13A) entspricht der Bedeckung der äußeren Oberfläche des Cu^{II} -Montmorillonits durch eine halbe Monolage Anilinemoleküle. Da die Adsorption von 50 $\mu\text{mol/g}$ Anilin an Cu^{II} -Montmorillonit keinen Einfluß auf die Form und die Lage des $d_{001\text{S}1}$ -Röntgenreflexes besitzt, kann eine Interkalation des Anilins in die Zwischenschicht nicht nachgewiesen werden.

Oberhalb einer adsorbierten Menge $n_1^{\sigma(v)}$ von ca. 150 $\mu\text{mol/g}$ (Abb. 14) Anilin wird im Röntgendiffraktogramm neben dem $d_{001\text{S}1}$ -Reflex ein zweiter Reflex $d_{001\text{S}2}$ (Abb. 13B + 13C) beobachtet, aus dem sich ein Schichtabstand von ca. 1,51 nm für Cu^{II} -Montmorillonit errechnet. Dieser $n_1^{\sigma(v)}$ -Wert von 150 $\mu\text{mol/g}$ entspricht genau dem c_T -Wert der Adsorptionsisotherme, bei dem ein starker Anstieg der adsorbierten Menge $n_1^{\sigma(v)}$ beobachtet wird.

Dieser zweite Reflex wird durch die Interkalation des Anilins in die Zwischenschicht verursacht. Das Anilin verdrängt dabei in der Zwischenschicht vorhandenes Wasser, das ein größeres Volumen beansprucht als das Anilin. Die Folge ist ein Kollabieren des Cu^{II} -Montmorillonits von 1,98 nm auf 1,51 nm. Dieser Prozeß scheint nicht gleichzeitig am gesamten Schichtsilicat zu erfolgen; denn es nimmt nicht nur die Intensität des $d_{001\text{S}1}$ -Reflexes zugunsten der Intensität des $d_{001\text{S}2}$ -Reflexes ab, sondern auch der dem $d_{001\text{S}1}$ -Reflex entsprechende Schichtabstand des Cu^{II} -Montmorillonits nimmt im Verlaufe des Adsorptionsprozesses linear von 1,98 nm auf 1,76 nm ab (Abb. 14). Diese Abstandsverminderung um 0,22 nm entspricht exakt dem Abstand, den eine Monolage Wasser in der Montmorillonit-Zwischenschicht beansprucht. Man kann sich die Verminderung des Schichtabstands auf 1,76 nm dadurch erklären, daß bei der Interkalation des Anilins zunächst nur eine Wasserschicht verdrängt wird. Diesen Schichtabstand von 1,76 nm kann man zu Beginn der Interkalation im Röntgendiffraktogramm nicht erfassen, da er vom Reflex des reinen Cu^{II} -Montmorillonits bei 1,98 nm überdeckt wird. Aus diesem Grund ist lediglich eine Verbreiterung des $d_{001\text{S}1}$ -Reflexes beobachtbar (Abb. 9B), der einem scheinbaren Schichtabstand von 1,85 nm entspricht. Der *vorkollabierte* Montmorillonit mit einem Schichtabstand von 1,76 nm ist nun das bevorzugte Adsorbens für weiteres Anilin. Die Folge einer weiteren Anilinadsorption ist dann ein Kollabieren des Cu^{II} -Montmorillonits zur 1,51 nm-Form.

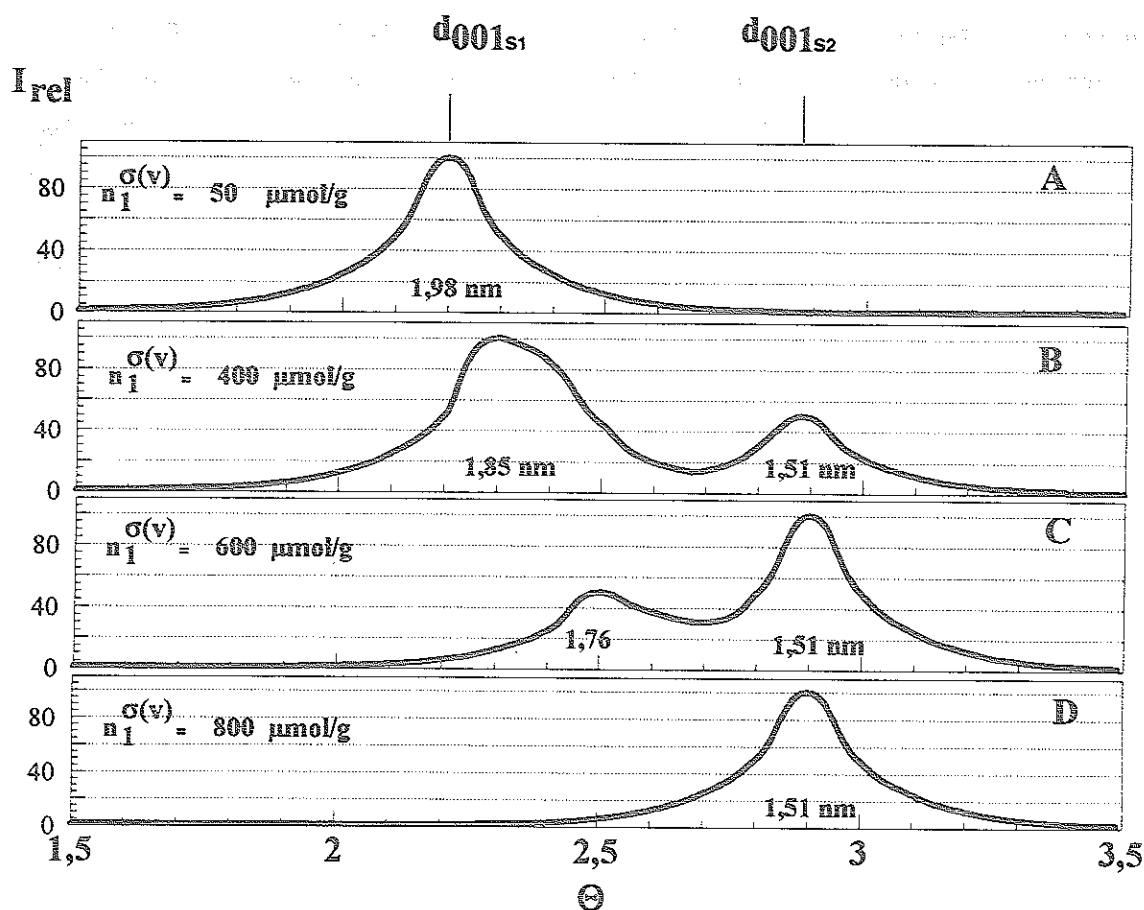


Abb. 13 Abhängigkeit der Cu^{II} -Montmorillonit-Röntgenreflexe in wässriger Suspension von der adsorbierten Anilinemenge $n_1^{\sigma(v)}$ (schematisch)

Wie die Röntgendiffraktogramme der Abbildung 13 verdeutlichen, handelt es sich bei den drei beschriebenen Schichtabstandsformen von 1,98 nm, 1,76 nm und 1,51 nm um die Maxima einer statistischen Verteilung der Schichtabstände im Anilin/ Cu^{II} -Montmorillonit-Adsorpt, was bedeutet, daß die drei genannten Formen in ihren Schichtabständen keine Homogenität aufweisen. Diese Tatsache erklärt auch, warum im Röntgendiffraktogramm kein sprunghafter Wechsel von der 1,98 nm- zur 1,76 nm-Form erfolgt, sondern mit zunehmender Menge adsorbierten Anilins eine kontinuierliche Veränderung des d_{001S1} -Peaks hinsichtlich seiner Lage und Größe beobachtet wird. Die Abbildung 13B zeigt exemplarisch für die Adsorption von 400 $\mu\text{mol/g}$ Anilin an Cu^{II} -Montmorillonit, daß die Schichtabstände in diesem Anilin/Montmorillonit-Adsorpt durchschnittlich 1,85 nm betragen und zu einem geringen Anteil bereits die 1,51 nm-Form des kollabierten Montmorillonits entstanden ist. Je mehr Anilin nun an den Cu^{II} -Montmorillonit adsorbiert, desto mehr bildet sich über die 1,76 nm-Form des Schichtsilicats die 1,51 nm-Form. Daß diese Form den kollabierten Endzustand des Schichtsilicats darstellt, belegt der d_{001S2} -Reflex, der mit zunehmender Anilinadsorption an Intensität gewinnt, aber nicht seine Lage verändert (Abb. 13B, C, D).

Wie bereits angesprochen, stellt sich im Röntgendiffraktogramm der d_{001S1} -Reflex des Montmorillonites als Summe aus den beiden Reflexen der 1,98 nm-Form und der 1,76 nm-Form dar. Mit Zunahme der 1,76 nm-Form des Schichtsilikats verschiebt sich allmählich der d_{001S1} -Reflex von 100% Intensität des 1,98 nm- Cu^{II} -Montmorillonits zu 100% Intensität des 1,76 nm- Cu^{II} -Montmorillonit/Anilin-Systems. Die Abbildung 14 zeigt, daß bei einer adsorbierten Anilinnmenge $n_1^{\sigma(v)}$ von 800 $\mu\text{mol/g}$, die der Kationenaustauschkapazität (CEC) entspricht, der Cu^{II} -Montmorillonit vollständig kollabiert ist. Es liegt nun ausschließlich die 1,51 nm-Form des Schichtsilikats vor, in deren Zwischenschichtraum eine Monolage Anilin Platz findet.

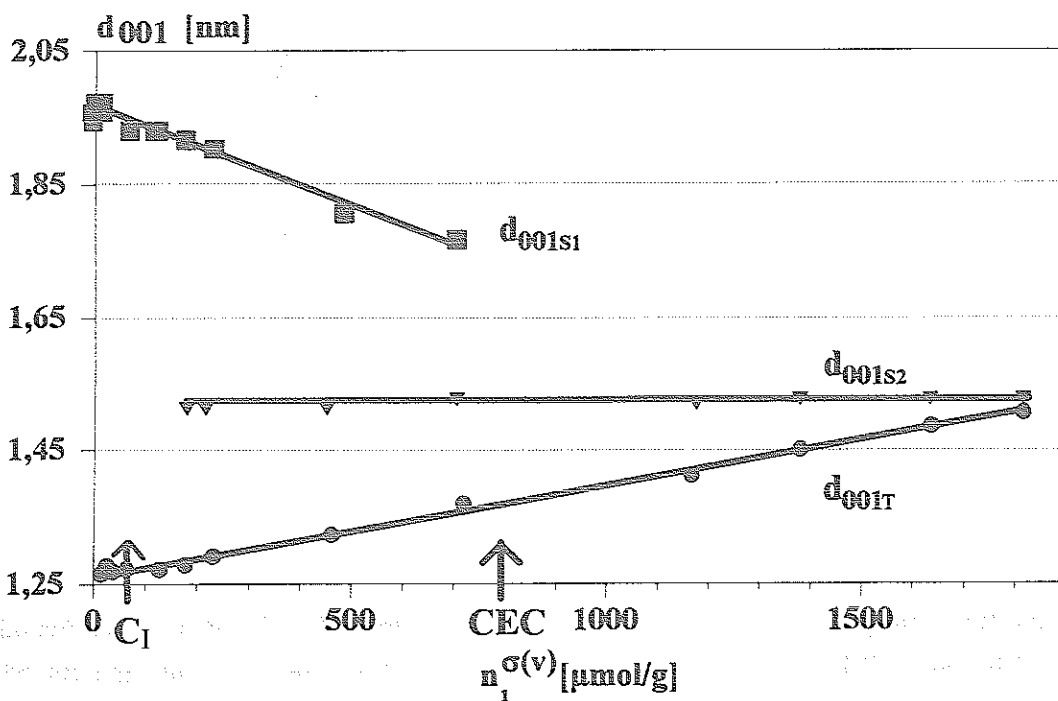


Abb. 14 Abhängigkeit der Cu^{II} -Montmorillonit-Schichtabstände von der adsorbierten Anilinnmenge $n_1^{\sigma(v)}$

d_{001T} = Schichtabstand des vakuumgetrockneten Cu^{II} -Montmorillonits

d_{001S1} = Schichtabstand des 1. Reflexes von Cu^{II} -Montmorillonit in Suspension

d_{001S2} = Schichtabstand des 2. Reflexes von Cu^{II} -Montmorillonit in Suspension

Aus der Differenz zwischen dem Schichtabstand des Montmorillonit/Anilin-Adsorbats in Suspension d_{001S1} und dem in vakuumgetrocknetem Zustand d_{001T} läßt sich der Schichtabstand ermitteln, den das in der äußeren Hydratationssphäre des Zwischenschichtkations schwach gebundene Wasser beansprucht. Dieses schwach gebundene Wasser kann durch Vakuumtrocknung des Montmorillonits vollständig entfernt werden.

In Abbildung 14 erkennt man, daß der Schichtabstand des vakuumgetrockneten Cu^{II} -Montmorillonits d_{001T} mit zunehmender Menge adsorbierten Anilins $n_1^{\sigma(v)}$ linear zunimmt. An der

CEC befindet sich in Suspension in der Zwischenschicht jedoch noch eine Monolage an schwach adsorbierten Wassermolekülen. Das geht aus der Differenz von ca. 0,2 nm zwischen dem d_{001S2} -Schichtabstand und dem d_{001T} -Schichtabstand des Cu^{II} -Montmorillonits bei einer adsorbierten Menge $n_{\text{L}}^{\sigma(\text{v})}$ Anilin von 800 $\mu\text{mol/g}$ (CEC) hervor. Diese noch vorhandene Schicht schwach gebundenen Wassers wird nun durch die Adsorption von zusätzlichem Anilin aus der Zwischenschicht verdrängt. Dieser Vorgang spiegelt sich in der Annäherung der d_{001T} an die d_{001S2} -Kurve bis zum Adsorptionsmaximum $n_{\text{L}}^{\sigma(\text{v})}$ der Anilinadsorption wieder. Bei maximaler Anilinadsorption ist der Cu^{II} -Montmorillonit-Schichtabstand in Suspension identisch mit dem nach der Vakuumtrocknung.

Um den größtmöglichen Schichtabstand zu ermitteln, der durch die Adsorption von Anilinen an Montmorilloniten erreichbar ist, wurde der Schichtabstand d_{001A} von vakuumgetrockneten Montmorilloniten nach der Adsorption reiner Aniline gemessen. So kann festgestellt werden, daß der Schichtabstand d_{001T} des vakuumgetrockneten Cu^{II} -Montmorillonits bei maximaler Anilinadsorption $n_{\text{L}}^{\sigma(\text{v})}$ aus wässriger Lösung identisch ist mit dem Schichtabstand, den man nach der Adsorption aus reinem Anilin d_{001A} erhält (Tab. 8).

Das weist darauf hin, daß bei der Adsorption aus Wasser und der Adsorption aus reinem Anilin der gleiche Endzustand erreicht wird. Aus diesem Grunde ist ein Vergleich der hier erhaltenen Ergebnisse mit den von S.Yariv et al. [9] beschriebenen Modellen zum Bindungsmechanismus der Anilinderivate an homoionischen Montmorilloniten zulässig. Dieser Bindungsmechanismus wird an späterer Stelle näher diskutiert werden.

In der Tabelle 8 sind noch einmal die Schichtabstände von Cu^{II} -Montmorillonit nach der maximalen Adsorption von Anilinderivaten aus Wasser und aus reiner Verbindung zusammengefaßt.

Tab. 8 Röntgendiffraktometrisch ermittelte Schichtabstände von Cu^{II} -Montmorillonit nach maximaler Anilinderivatadsorption $n_{\text{L}}^{\sigma(\text{v})}$ aus wässriger Lösung und aus reiner Verbindung

d_{001T} = Schichtabstand des vakuumgetrockneten Cu^{II} -Montmorillonits

d_{001S2} = Schichtabstand des 2. Reflexes von Cu^{II} -Montmorillonit in Suspension

d_{001A} = Schichtabstand von Cu^{II} -Montmorillonit in reinen Anilinderivaten

	Wasser	4-Toluidin	Anilin	4-Chloranilin	4-Nitroanilin
d_{001S2} [nm]	1,98	1,63	1,52	1,58	-
d_{001T} [nm]	1,26	1,61	1,51	1,54	1,26
d_{001A} [nm]	-	1,62	1,50	1,64	1,31

Zu einem ganz anderen Ergebnis führt die Untersuchung der Adsorption von 4-Chloranilin an Cu^{II} -Montmorillonit. Nach der Adsorption von 4-Chloranilin aus wässriger Lösung ist der Schichtabstand um 0,06 nm kleiner als nach der Adsorption aus der reinen Verbindung. Dies kann nur dadurch erklärt werden, daß die Adsorption des 4-Chloranilins aus wässriger Lösung unvollständig abläuft.

4-Nitroanilin verursacht bei der Adsorption aus Wasser keine Veränderung des Cu^{II} -Montmorillonit-Schichtabstands, was bedeutet, daß keine Interkalation des 4-Nitroanilins stattfindet. Selbst aus reiner Verbindung interkaliert nur eine geringe Menge des 4-Nitroanilins in den Cu^{II} -Montmorillonit, was an der geringen Schichtaufweitung um 0,05 nm feststellbar ist. Zusammenfassend betrachtet bestätigen die oben genannten Ergebnisse der röntgendiffraktometrischen Untersuchungen die Schlußfolgerungen aus den Adsorptionsmessungen, wonach mit steigendem pKs-Wert der Anilinderivate, das heißt in der Reihenfolge 4-Nitroanilin, 4-Chloranilin, Anilin und 4-Toluidin, das Adsorptionsmaximum $n_{\text{Li}}^{\sigma(\text{v})}$ für Cu^{II} -Montmorillonit zunimmt.

Weitere Ergebnisse zur Aufklärung der Adsorptionsmechanismen der Anilinderivate an Cu^{II} -Montmorillonit gibt die energetische Betrachtung des Adsorptionsprozesses.

Adsorptionsenergien

Abbildung 15 zeigt exemplarisch für die Anilin- und Toluidinadsorption die Abhängigkeit der differentiellen molaren Adsorptionsenergien $\Delta_{21}\text{h}$, $\Delta_{21}\text{g}$ und $T \cdot \Delta_{21}\text{s}$ von der an Cu^{II} -Montmorillonit adsorbierten Anilinmenge $n_1^{\sigma(\text{v})}$. Im Bereich geringer adsorbierter Anilinmengen $n_1^{\sigma(\text{v})} < 50 \mu\text{mol/g}$ (entspricht Gleichgewichtskonzentrationen unterhalb von c_1) werden nur sehr kleine molare Adsorptionseenthalpien $\Delta_{21}\text{h}$ gemessen. Die $\Delta_{21}\text{h}$ -Werte liegen in diesem Bereich für das System Anilin/ Cu^{II} -Montmorillonit bei durchschnittlich -1 kJ/mol. Die sehr kleine molare Adsorptionseenthalpie $\Delta_{21}\text{h}$ sagt aus, daß die Bindung der Anilinmoleküle zum Cu^{II} -Montmorillonit unterhalb von c_1 nur sehr schwach ist. Diese Beobachtung wiederum bestätigt die Annahme einer hydrophoben Wechselwirkung der Anilinmoleküle mit der äußeren Oberfläche des Cu^{II} -Montmorillonits.

Oberhalb der Gleichgewichtskonzentration c_1 , das heißt mit beginnender Anilininterkalation in den Cu^{II} -Montmorillonit, ist ein starker Anstieg der molaren Adsorptionseenthalpie $\Delta_{21}\text{h}$ zu beobachten. Die $\Delta_{21}\text{h}$ -Werte steigen dabei im Falle des Anilins auf eine stark exotherme Enthalpie von -17 kJ/mol und beim 4-Toluidin sogar auf -40 kJ/mol an. Diese Werte liegen in der Größenordnung einer Kationenaustauschreaktion kationischer Tenside in Montmorillonite [15]. Daraus folgt, daß ab einer bestimmten Konzentration der Lösung die Zwischenschicht des Cu^{II} -Montmorillonits für die Anilinderivate zugänglich wird. Da dieser Vorgang mit einem hohen Wärmegegewinn verbunden ist, läßt sich daraus eine starke Bindung der Anilinderivate in der Cu^{II} -Montmorillonit-Zwischenschicht ableiten.

Es stellt sich nun die Frage, welche Ursache der Interkalation der Anilinderivate in den Cu^{II} -Montmorillonit-Zwischenschichtraum oberhalb von c_1 zu Grunde liegt.

Eine Erklärung ist, daß aufgrund der Konzentrationserhöhung das chemische Potential in der Lösung soweit ansteigt, daß sich oberhalb einer bestimmten Lösungskonzentration eine Mischphase zwischen dem Anilinderivat und der geordneten Wasserphase [32] in der Zwischenschicht bildet. Infolgedessen wird die geordnete Wasserstruktur (Eis I_h -Struktur) im Montmorillonit-Zwischenschichtraum zerstört, wodurch eine nahezu ungehinderte Diffusion weiterer Anilinderivat-Moleküle in den Zwischenschichtraum erfolgen kann. Diesen kooperativen Mechanismus, der sich in einer Adsorptionsisothermen vom S-Typ widerspiegelt, kann man sich vereinfacht als ein *Schmelzen* der hexagonalen Eis I_h -Struktur (siehe Kapitel 2.2) in der Montmorillonit-Zwischenschicht infolge einer *Schmelzpunktniedrigung* durch das Anilinderivat vorstellen. Es ist anzunehmen, daß nicht nur eine Erhöhung der Anilinderivatkonzentration, sondern auch jede andere Substanz, die in den Zwischenschichtraum des Montmorillonit eindringt und damit die Wasserstruktur in der Zwischenschicht zerstört, eine Interkalation fördert. Auf diesen Punkt wird im Kapitel 4.2 "Tensideinfluß" noch einmal näher eingegangen.

Der bereits erwähnte Zusammenhang, daß die Interkalation mit steigendem pKs-Wert der Anilinderivate zu kleineren Gleichgewichtswerten c_1 verschoben wird, deutet darauf hin, daß die Aniline als Aniliniumkationen interkalieren, da mit zunehmendem pKs-Wert des Anilinderivats der Anteil an Aniliniumkationen in Lösung stark zunimmt. Eine andere Erklärung ist, daß die Affinität zwischen dem freien Elektronenpaar der Anilinderivate und den Adsorptionsplätzen in der Montmorillonit-Zwischenschicht entscheidend für die Interkalation der Aniline ist.

Oberhalb des beobachteten Maximums des Kurvenverlaufs in Abbildung 15, bei einer adsorbierten Anilin- bzw. Toluidinmenge von $n_{1,t}^{\sigma(v)} = 250 \text{ } \mu\text{mol/g}$ sinken die molaren Adsorptionseenthalpien bis zur Kationenaustauschkapazität (CEC) von $n_1^{\sigma(v)} = 800 \text{ } \mu\text{mol/g}$ auf Werte von -5 kJ/mol für Toluidin bzw. -10 kJ/mol für Anilin. Die $\Delta_{21}h$ -Kurven durchlaufen an der CEC ein Minimum, steigen anschließend bei $n_1^{\sigma(v)} = 1200 \text{ } \mu\text{mol/g}$ wieder auf $\Delta_{21}h$ -Werte von -10 bis -14 kJ/mol an, um dann bis zum Adsorptionsmaximum $n_{1,t}^{\sigma(v)}$ gegen Null abzusinken.

Die Tatsache, daß die molare Adsorptionseenthalpie $\Delta_{21}h$ an der CEC ein Minimum durchläuft, ist ein Hinweis darauf, daß unter- und oberhalb der CEC zwei unterschiedliche Adsorptionsmechanismen vorliegen. Auf diesen Punkt wird auf Seite 49 im Unterpunkt "Strukturaufklärung" noch einmal genauer eingegangen.

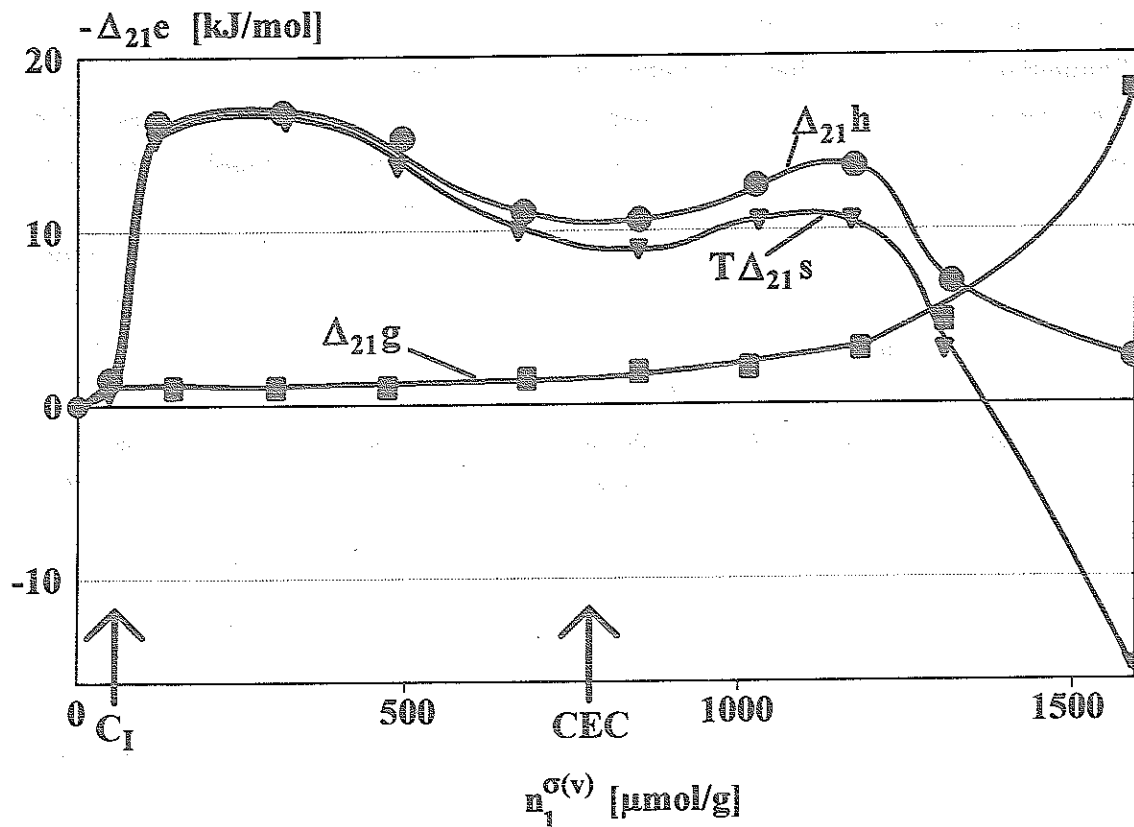


Abb. 15 Abhängigkeit der molaren Adsorptionsenergien von der adsorbierten Anilinmenge $n_1^{\sigma(v)}$ an Cu^{II} -Montmorillonit

Diese Annahme zweier unterschiedlicher Adsorptionsmechanismen wird auch durch den Verlauf der Δ_{21g} -Kurven des Anilins und der Toluidine gestützt. Unterhalb der CEC liegen die Δ_{21g} -Werte der Anilin- bzw. Toluidinadsorption an Cu^{II} -Montmorillonit konstant bei $-0,5 \text{ kJ/mol}$, während sie oberhalb der CEC ansteigen.

Bedingt durch die relativ geringen Δ_{21g} -Werte unterhalb einer adsorbierten Menge von $n_1^{\sigma(v)} = 800 \text{ μmol/g}$, verläuft die $T \cdot \Delta_{21s}$ -Kurve gemäß der Gibbs-Helmholtz-Gleichung im negativen Wertebereich parallel zur molaren Adsorptionseenthalpie Δ_{21h} , und zwar bei geringfügig kleineren Energiewerten. Dies weist darauf hin, daß das System durch die Anilinadsorption eine hohe Ordnungszunahme erfährt. Erst bei adsorbierten Toluidin- bzw. Anilinmengen von $n_1^{\sigma(v)} > \text{CEC}$ sinkt die molare Entropie Δ_{21s} stark ab und verläuft oberhalb von $n_1^{\sigma(v)} = 1200 - 1300 \text{ μmol/g}$ im positiven Wertebereich.

Die kalorimetrisch erfaßten integralen Adsorptionseenthalpien Δ_{21H} der Chloranilin- und 4-Nitroanilinadsorption an Cu^{II} -Montmorillonit bewegen sich in der Größenordnung des Meßfehlers und sind somit mit einem zu großen Fehler behaftet, um genaue Aussagen über den Verlauf der molaren Adsorptionseenthalpien Δ_{21h} treffen zu können.

Die Tabelle 9 faßt die thermodynamischen Daten am Adsorptionsmaximum $n_{L,i}^{\sigma(v)}$ der Anilinderivatadsorption an Cu^{II} -Montmorillonit zusammen.

Die Affinität zum Cu^{II} -Montmorillonit steigt mit zunehmender Basizität der Anilinderivate. Das belegen die mit steigendem pKs-Wert der Anilinderivate exergonischeren Δ_{21g_i} -Werte. Auch die über den gesamten Adsorptionsprozeß betrachtet durchschnittliche relative Bindungsstärke der Anilinderivate zur Cu^{II} -Montmorillonit-Oberfläche nimmt mit der Stärke der Basizität zu. Dies dokumentieren die mit dem pKs-Wert linear ansteigenden Δ_{21h_i} -Werte der Anilinderivatadsorption an Cu^{II} -Montmorillonit.

Interessant ist die Betrachtung der Adsorptionsentropien Δ_{21s_i} der unterschiedlichen Anilinderivate. Die Adsorptionsentropien nehmen mit kleiner werdendem pKs-Wert der Anilinderivate immer positivere Werte an, so daß die Chloraniline und das 4-Nitroanilin über den gesamten Adsorptionsprozeß gesehen positive Adsorptionsentropien besitzen. Eine genauere Interpretation der Entropieterme ist jedoch hier nicht möglich, da das Gesamtsystem Anilinderivat/Montmorillonit/Wasser zu komplex ist, um detaillierte Aussagen über die Entropie des Adsorptionsmechanismus machen zu können.

Tab. 9 Thermodynamische Daten der Anilinderivatadsorption an Cu^{II} -Montmorillonit am Adsorptionsmaximum $n_{L,i}^{\sigma(v)}$

Adsorptiv	pKs-Wert	Δ_{21g_i} [kJ/mol]	Δ_{21h_i} [kJ/mol]	$T\Delta_{21s_i}$ [kJ/mol]	$n_{L,i}^{\sigma(v)}$ [μmol/g]	c_i [mmol/l]
4-Toluidin	5,10	-5,6	-13,4	-7,8	1817	0,38
Anilin	4,60	-6,2	-10,2	-4,0	1772	0,55
4-Chloranilin	3,93	-2,2	-0,3	+1,9	1234	6,10
4-Nitroanilin	1,00	-2,5	0,0	+2,5	35	-

Nach der Beschreibung des Interkalationsmechanismus soll mit Hilfe der UV-Reflexions- und der IR-Spektroskopie der Frage nach der Art der Bindung der Aniline an den Cu^{II} -Montmorillonit nachgegangen werden.

Strukturaufklärung

Nach der Adsorption von Anilinderivaten oberhalb der Interkalationskonzentration c_i läßt sich eine intensive Grünfärbung des erhaltenen Cu^{II} -Montmorillonit/Anilinderivat-Adsorbats beobachten. Diese Tatsache spricht für die Bildung eines charge-transfer-Komplexes in der Cu^{II} -Montmorillonit-Zwischenschicht. Nach Ansäuerung des Adsorbats mit starken Mineralsäuren auf einen pH-Wert von 2 verschwindet die Färbung augenblicklich. Diese Beobachtung gibt einen weiteren Hinweis auf die Bildung eines charge-transfer-Komplexes, und zwar zwischen

der Aminogruppe des Anilinderivats und dem Cu^{2+} -Zwischenschichtkation. Die Entfärbung im stark sauren Milieu läßt sich dann so erklären, daß das freie Elektronenpaar der Anilin-Aminogruppe durch die Protonierung nicht mehr für eine Komplexbildung mit einem Cu^{2+} -Kation zur Verfügung steht.

In der Literatur wird für Cu^{2+} die Bildung einer Reihe von Dianilin-dihalogen-Kupfer(II)-Komplexen der Form $[\text{CuX}_2\text{an}_2]$ (X =Halogen, Pseudohalogen, an=Anilin, Toluidine, Chloraniline) in nicht-wässriger Lösung beschrieben [33-36, 39-40]. Die Standardbildungsenthalpie Δh_b der $[\text{CuX}_2\text{an}_2]$ -Komplexbildung in Toluol liegt nach Marov et al. [68] bei -20,1 kJ/mol. Damit ist dieser Energiewert nur geringfügig größer als die in dieser Arbeit bis zur Kationenaustauschkapazität (CEC) berechnete totale molare Adsorptionseenthalpie $\Delta_{21}h_{\text{CEC}}$ von -15 kJ/mol der Anilinadsorption an Cu^{II} -Montmorillonit.

Spektroskopische Messungen im fernen IR und die UV/VIS-Reflexionsspektren weisen diesen Komplexen eine quadratisch-planare Grundstruktur [69-70] zu. In diesen Komplexen liegen zusätzlich längere Bindungen zu Halogenoliganden von Nachbarkomplexen vor, ähnlich dem $[\text{CuCl}_2\text{py}_2]$ -Komplex.

Abbildung 16 zeigt die UV/VIS-Reflexionsspektren der Anilinadsorption an Cu^{II} -Montmorillonit in wässriger Suspension.

Die erhaltenen Spektren sind, wie für charge-transfer Übergänge üblich, sehr breit und nicht strukturiert. Die Intensität der Reflexionsbanden nimmt mit der Zeit zu. Ein Vergleich der Bandenlagen der UV/VIS-Reflexionsspektren der farbigen Anilin/ Cu^{II} -Montmorillonit- bzw. Toluidin/ Cu^{II} -Montmorillonit-Suspensionen mit den in der Literatur beschriebenen Pulverspektren der $[\text{CuX}_2\text{an}_2]$ -Komplexe (Tab. 10) zeigt eine weitestgehende Übereinstimmung in der Lage der Banden. Die Verschiebungen der Bandenlagen sind dadurch zu erklären, daß CT-Übergänge stark von der chemischen Umgebung des Komplexes abhängen und Lösungsmiteffekte eine große Rolle spielen. Die Reflexionsbanden der Cu^{II} -Montmorillonit/Anilinderivat-Adsorbate in Pulverform zeigten zu geringe Intensitäten, um ausgewertet zu werden.

Zusammengefaßt sprechen diese Ergebnisse für die Bildung eines quadratisch-planaren Kupfer(II)-Komplexes in der Cu^{II} -Montmorillonit-Zwischenschicht.

Die Frage nach der Ladung des Komplexes und der Art des Liganden X im $[\text{CuX}_2\text{an}_2]$ -Komplex kann hier nicht eindeutig geklärt werden. Während in der Literatur der Ligand stets ein Anion ist und somit der $[\text{CuX}_2\text{an}_2]$ -Komplex keine Ladung trägt, kann dies nicht für den Komplex in der Cu^{II} -Montmorillonit-Zwischenschicht angenommen werden. Nach dem Elektroneutralitätsprinzip muß der Komplex eine zweifach positive Ladung besitzen, was bedeutet, daß der Ligand X keine Ladung tragen darf. Der einzige in großem Überschuß verfügbare Neutralligand im Zwischenschichtraum ist Wasser. Daraus läßt sich folgern, daß die Bildung eines quadratisch-planaren $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{an})_2]^{2+}$ -Komplexes am wahrscheinlichsten ist.

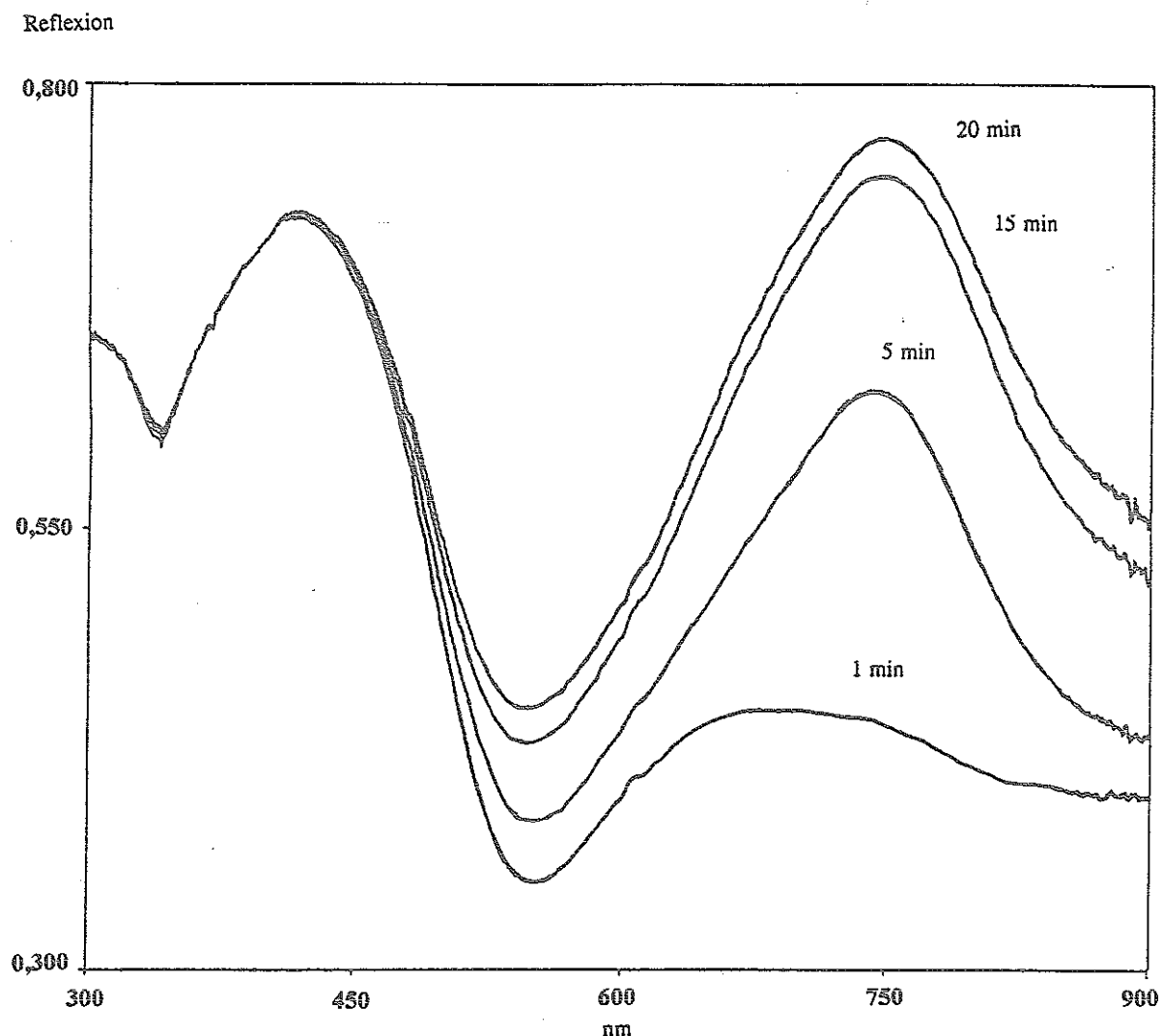


Abb. 16 UV/VIS-Reflexionsspektren der Adsorption von Anilin an Cu^{II} -Montmorillonit in Abhängigkeit von der Zeit ($c^0 = 3,75 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$, $m/V = 7,5 \text{ g/l}$, $T = 25^\circ\text{C}$)

Tab. 10 Vergleich der UV-Reflexionsbanden der Anilin/ Cu^{II} -Montmorillonit- und Toluidin/ Cu^{II} -Montmorillonitadsorbate in Wasser mit den jeweiligen UV-Reflexionsbanden der Dianilino-dichloro-kupfer(II)-Komplexe [69-70]

	Anilin	4-Toluidin
UV-Reflexionsbanden [nm] der	755	723
Anilinderivat/ Cu^{II} -Montmorillonit-Adsorbate	440	448
UV-Reflexionsbanden [nm] von $[\text{CuCl}_2\text{L}_2]$, [69,70]	710	750
L=Anilin bzw. 4-Toluidin	570	530

Wie Abbildung 17 zeigt, bildet sich aus dem oktaedrischen Kupferhexaquo-komplex mit Anilin unter Abgabe von 4 Molekülen Wasser ein quadratisch-planarer Dianilino-diaquo-kupfer(II)-Komplex $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{an})_2]^{2+}$. Dieser Komplex besitzt eine weitaus geringere Ausdehnung entlang der d_{001} -Achse des Cu^{II} -Montmorillonits als der Hexaquo-komplex, was sich gut mit

den röntgendiffraktometrischen Untersuchungen in Einklang bringen läßt. Diese Daten haben gezeigt, daß sich nach Interkalation des Anilins in die Zwischenschicht des Cu^{II} -Montmorillonits der Schichtabstand verringert.

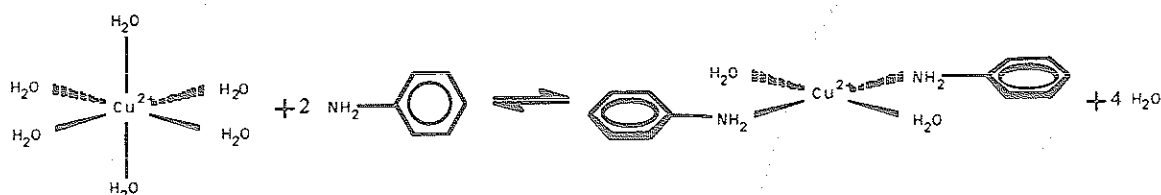


Abb. 17 Reaktionsmechanismus für die Bildung eines quadratisch-planaren Dianilino-diaquo-kupfer(II)-Komplexes $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{an})_2]^{2+}$ aus einem oktaedrischen Kupfer(II)-hexaquo-komplex und zwei Molekülen Anilin

Der gebildete Komplex ist nicht stabil, da sich unter Sauerstoffeinfluß das Cu^{II} -Montmorillonit/Anilinderivat-Adsorbat innerhalb einer Stunde schwarz färbt. Erfolgt die Anilinadsorption hingegen unter Inertatmosphäre (Argon), so findet keine Schwarzfärbung des Cu^{II} -Montmorillonits statt. Dies ist ein Hinweis auf eine Oxydation des Anilins an der Montmorillonit-Oberfläche durch Luftsauerstoff.

Aufgrund der hohen adsorbierten Anilinemengen bietet sich eine Untersuchung der Anilin/ Cu^{II} -Montmorillonit-Adsorbate mit Hilfe der Infrarotspektroskopie an, um die Komplexbildung und mögliche chemische Umsetzungen des Anilins nachzuweisen.

Eine Grundvoraussetzung, um Adsorptionsphänomene mittels der IR-Spektroskopie untersuchen zu können, ist, daß sich die IR-Banden des Adsorbens und des Adsorptivs nach Möglichkeit nicht überlagern. Diese Bedingung ist weitestgehend für die beiden Ausgangskomponenten Cu^{II} -Montmorillonit und Anilin erfüllt (Abb. 18a+18b).

Das IR-Spektrum des Cu^{II} -Montmorillonits besitzt sehr ausgeprägte ν Si-O und ν Al-O Valenzschwingungen bei 1120 bzw. 1040 cm^{-1} [71] und eine Reihe nicht zuzuordnender Banden im Bereich von 920 bis 780 cm^{-1} , die die Identifikation einer an der Oberfläche adsorbierten Substanz unterhalb von 1200 cm^{-1} praktisch unmöglich machen. Deshalb sind die in Abbildung 18 gezeigten IR-Spektren nur im Wellenzahlenbereich von 1200 bis 4000 cm^{-1} dargestellt.

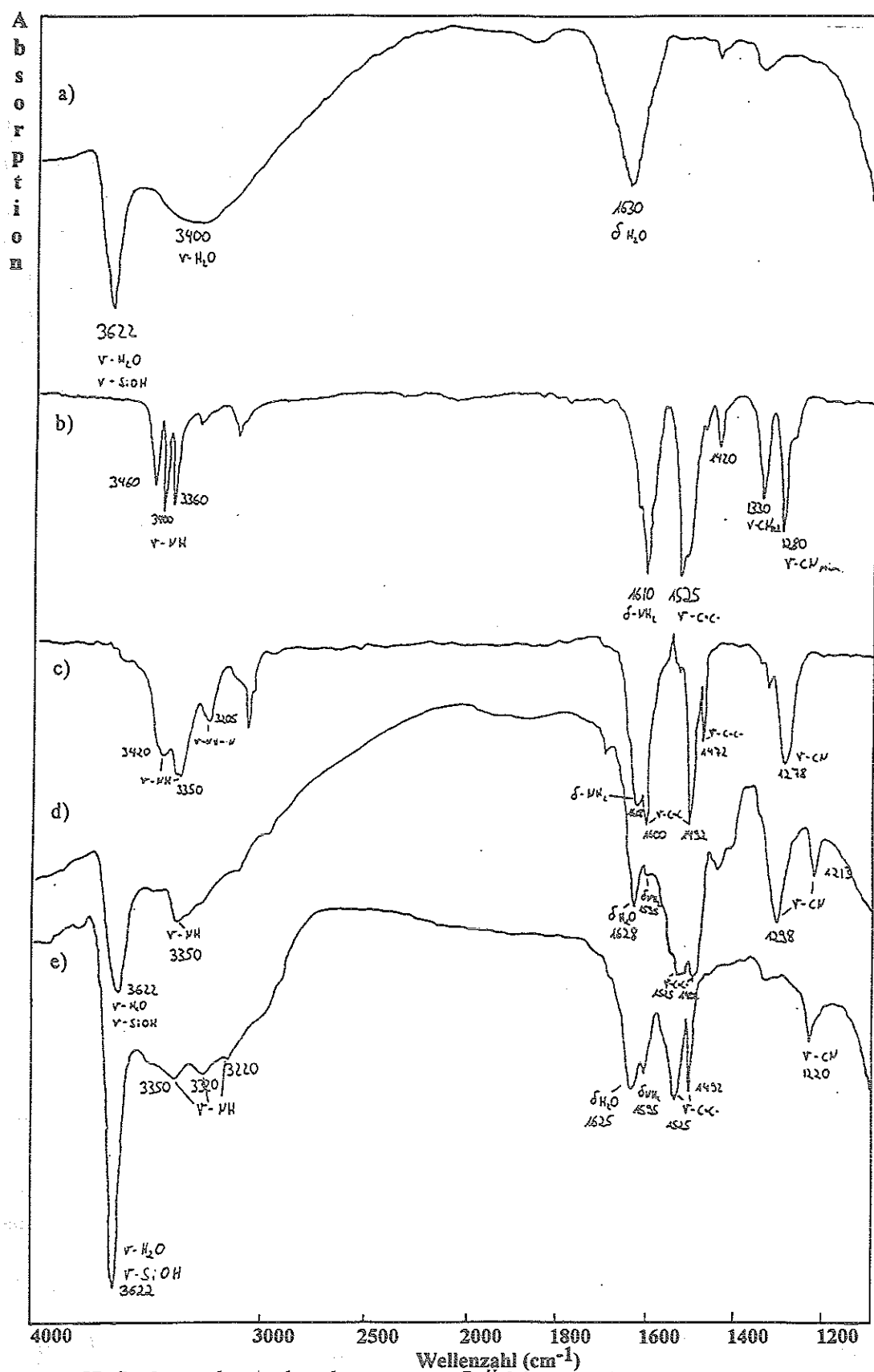


Abb. 18 IR-Spektren der Anilinadsorption an Cu^{II} -Montmorillonit

a) Cu^{II} -Montmorillonit

b) Anilin

c) Cu^{II} -Montmorillonit + Anilin (Luft), $n_1^{\sigma(v)} = 1350 \mu\text{mol/g}$

d) Cu^{II} -Montmorillonit + Anilin (Argon)

e) 4-Amino-diphenylamin (mögl. Umwandlungsprodukt des Anilins)

Die in Abbildung 18a gezeigten Absorptionsbanden des Cu^{II} -Montmorillonits bei 3600, 3400 und 1630 cm^{-1} werden durch die verschiedenen Spezies des an der Schichtsilicatoberfläche gebundenen Wassers (siehe Kap. 2) hervorgerufen. Sie sind je nach Wassergehalt des Montmorillonits unterschiedlich stark ausgeprägt. Die breite Bande bei 3400 cm^{-1} ist der $\nu_2\text{-OH}$ Valenzschwingung des in der äußeren Koordinationssphäre der Zwischenschichtkationen gebundenen Wassers zuzuordnen. Die Bande bei 3600 cm^{-1} entspricht der $\nu_1\text{-OH}$ Valenzschwingung des direkt am Cu^{2+} -Kation koordinierten Wassers [72]. Das IR-Signal bei 1630 cm^{-1} besteht aus zwei übereinander gelagerten $\delta\text{ HOH}$ -Deformationsbanden der beiden unterschiedlichen Wasserspezies des Montmorillonits, wobei die schwache $\delta\text{ HOH}$ -Bande des labil gebundenen Wassers von der ausgesprochen intensiven Deformationsbande des koordinierten Wassers überdeckt wird [73].

Abbildung 18b zeigt das IR-Spektrum von Anilin. Die charakteristischen Banden für das aromatische Amin Anilin (Tab. 11) sind die antisymmetrische und die symmetrische $\nu\text{-NH}_2$ Valenzschwingung bei 3440 cm^{-1} bzw. 3376 cm^{-1} , die $\delta\text{-NH}_2$ -Deformationsschwingung bei 1619 cm^{-1} und die $\nu\text{-CN}_{\text{arom.}}$ -Valenzschwingung bei 1278 cm^{-1} .

Im Bereich zwischen 1450 und 1600 cm^{-1} des Anilinspektrums befinden sich drei dem aromatischen Ring zugehörige $\nu\text{C}=\text{C}_{\text{arom.}}$ -Valenzschwingungen bei 1600 , 1492 und 1472 cm^{-1} [33, 34].

Tab. 11 Vergleich der charakteristischen IR-Banden der Anilin- Cu^{II} -Montmorillonit-Adsorbate und 4-Amino-diphenylamin mit den Literaturdaten

	$\nu\text{-NH}_2\text{ [cm}^{-1}\text{]}$	$\delta\text{-NH}_2\text{ [cm}^{-1}\text{]}$	$\nu\text{-CN [cm}^{-1}\text{]}$	$\nu\text{-C}=\text{C}_{\text{arom.}}\text{ [cm}^{-1}\text{]}$	$\delta\text{ HOH [cm}^{-1}\text{]}$
Anilin	3420, 3350, 3205	1618	1278	1600, 1492, 1472	-
Anilin/Cu-Montm.	3350	1590	1298, 1213	1525, 1492,	1628
4-Amino-diphenylamin [76]	3460, 3400, 3360	1610	1330, 1280	1525, 1501, 1472	
Anilin/Cu-Montm. (Argon)	3350, 3320, 3220	1595	1220	1525, 1492, 1472	1625
Anilin/Cu-Montm. [9]	3360, 3315, 3280, 3240	1590	1215, 1238, 1245, 1258	nicht beschrieben	1652, 1668
CuCl_2an_2 [33,34]	3307, 3231, 3161	1567	1221	1602, 1492, 1472	-

Bei einer koordinativen Bindung der Aminogruppe des Anilins zu den Zwischenschichtkationen sollten die Valenzbanden der NH_2 -Gruppe zu kleineren (energieärmeren) Wellenzahlen verschoben werden.

Das IR-Spektrum der Anilinadsorption an Cu^{II} -Montmorillonit unter Argonatmosphäre (Abb. 18 d) zeigt keine Anzeichen für eine Polymerisation des Anilins. Unterstützt wird dieser Befund dadurch, daß unter Argon keine Schwarzfärbung des Schichtsilicats stattfindet. Die Abnahme der ν -OH- und δ -HOH-Banden in den IR-Spektren sprechen für eine Verdrängung des Wassers aus der Cu^{II} -Montmorillonit-Zwischenschicht nach der Adsorption von Anilin.

Die breiten Valenzbanden ν_1 -OH und ν_2 -OH des an Cu^{II} -Montmorillonit gebundenen Wassers sind im Spektrum nicht mehr aufzufinden. An Stelle der breiten unstrukturierten δ -HOH-Deformationsschwingung bei 1630 cm^{-1} ist eine scharfe Bande bei 1628 cm^{-1} getreten. Diese Bande könnte von fixierten, direkt an das Metall gebundenen Wassermolekülen stammen. Diese Tatsache bestätigt das aus den Röntgenmessungen erhaltene Ergebnis, daß das interlamellare Wasser durch Anilin substituiert wird und eventuell nur geringe Reste an koordinativ gebundenem Wasser im Zwischenschichtraum verbleiben.

Ein Vergleich des Anilinspektrums unter Argon mit dem von Heller und Yariv et al. [9] beschriebenen IR-Daten nach der Adsorption aus reinem Anilin zeigt eine weitestgehende Deckung der Bandenlagen der Anilinaminogruppe (Tab. 11). Die Autoren kommen bei ihren Untersuchungen zu dem Ergebnis einer direkten Koordination des Anilins über dessen Aminogruppe an das Cu^{2+} -Kation des Montmorillonits.

In Abbildung 18c ist das IR-Spektrum von Cu^{II} -Montmorillonit nach der Adsorption von ca. $1400\text{ }\mu\text{mol/g}$ Anilin an Luft dargestellt. Dabei weist das IR-Spektrum auf eine chemische Veränderung des Anilins an der Cu^{II} -Montmorillonit-Oberfläche hin.

Im Bereich der ν -NH-Valenzschwingungen des Anilins ist nur eine Bande bei 3350 cm^{-1} zu finden, die nicht näher zugeordnet werden kann.

Die ν -CN-Valenzschwingung des Anilins ist nicht wie bei einer koordinativen Bindung des Anilins an das Cu^{2+} -Zwischenschichtkation zu kleineren Wellenzahlen verschoben, sondern in zwei Banden bei 1298 und 1213 cm^{-1} aufgespalten worden. Die Bande bei 1213 cm^{-1} spricht für eine koordinative Bindung des Anilins zum Cu^{2+} -Kation. Sie wird in der Literatur [33-34] für $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}_2\text{Anilin}_2]$ in Ethanol bei 1217 cm^{-1} beschrieben. Heller und Yariv et al. [9] beobachten für die Adsorption von Anilin an Cu^{II} -Montmorillonit eine Reihe von ν -CN Valenzschwingungen zwischen 1215 cm^{-1} und 1258 cm^{-1} . Die Verschiebung der ν -CN-Bande um 20 cm^{-1} von 1278 nach 1298 cm^{-1} weist auf eine Verkürzung der -C-N-Bindung und damit auf einen chemische Umwandlung des Anilins hin. Die ν -C=C_{arom.} Valenzschwingung des Anilins bei 1600 cm^{-1} ist nach der Adsorption an Cu^{II} -Montmorillonit verschwunden, während die ν -C=C_{arom.}-Banden bei 1492 cm^{-1} und 1472 cm^{-1} unverändert bleiben. Dafür wird eine neue Bande bei 1525 cm^{-1} sichtbar.

Ein Vergleich mit den IR-Spektren einer Reihe möglicher Umwandlungsprodukte des Anilins zeigt eine gute Übereinstimmung mit den Bandenlagen und Bandenstrukturen des 4-Aminodiphenylamins, einem Dimer des Anilins (siehe Abb. 18e und Tab. 11). Die IR-Spektren und die Schwarzfärbung des Cu^{II} -Montmorillonit/Anilin-Adsorbats an der Luft sprechen für eine Polymerisation des Anilins in para-Stellung. Die Polymerisation des Anilins erklärt auch das

bereits erwähnte zweite Maximum im Kurvenverlauf der molaren Adsorptionsenthalpie $\Delta_2 h$ oberhalb einer adsorbierten Menge $n_1^{(v)}$ von 800 $\mu\text{mol/g}$. Oberhalb dieser adsorbierten Anilinsmenge wird das neu adsorbierte Anilin zunächst physisorbiert und anschließend unter Sauerstoffeinfluß zum Polyanilin polymerisiert. Für den Reaktionsmechanismus der Polyanilinbildung durch Cu^{2+} -Kationen läßt sich ein ähnlicher Mechanismus wie für die anodische Oxydation des Anilins in saurer Lösung [74] formulieren (Abb. 19). In der Cu^{II} -Montmorillonit-Zwischenschicht bildet sich, wie in Abb. 17 dargestellt, aus einem oktaedrischen $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Komplex und zwei Molekülen Anilin ein planarer $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{an})_2]^{2+}$ -charge-transfer-Komplex. Dieser Komplex ist nicht stabil. Durch Aufnahme eines Elektrons vom Anilin wird das Cu^{2+} -Kation zum Cu^+ -Kation reduziert und das Anilin zum Anilinradikal oxydiert. Durch die hohe Anilinkonzentration in der Zwischenschicht des Cu^{II} -Montmorillonits koppeln nun zwei Anilinradikale in para-Stellung zu einem zweifach protonierten 4-Amino-diphenylamin. Dieses wiederum reagiert durch Abgabe zweier Protonen zum 4-Amino-diphenylamin. Mittels Luftsauerstoff und der freigesetzten Protonen kann das Cu^+ -Kation wieder zum Cu^{2+} -Kation oxydiert [75] und damit regeneriert werden. Das Cu^{2+} -Kation dient bei dieser radikalischen Polymerisation des Anilins mittels Luftsauerstoff als Katalysator.

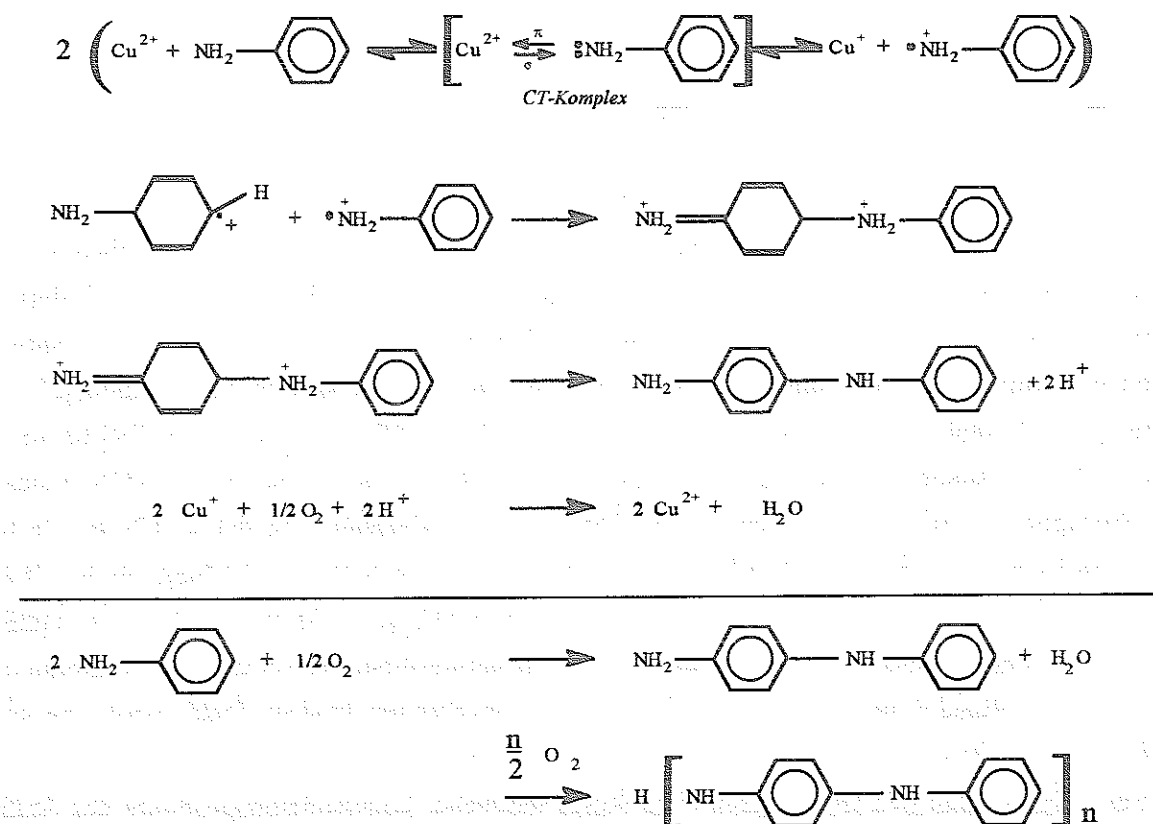


Abb. 19 Reaktionsmechanismus der radikalischen Polymerisation von Anilin in Cu^{II} -Montmorillonit unter katalytischer Einwirkung von Cu^{2+} -Kationen
CT = charge-transfer

Für diesen Mechanismus sprechen auch die von Moreale et al. [13] beschriebenen Ergebnisse ihrer ESR-Messungen der Adsorption von Anilin an Cu^{II} -Montmorillonit. Unter Sauerstoffausschluß wurde von ihnen das ESR-Signal eines freien Anilinradikals in der Cu^{II} -Montmorillonit Zwischenschicht beobachtet. Mit einer Intensitätszunahme dieses Signals geht das Verschwinden des Cu^{2+} -Signals in der Montmorillonit-Zwischenschicht einher. An Luftsauerstoff wird das Cu^{2+} -Signal wieder beobachtet, d.h. die Cu^{2+} -Kationen werden durch die Oxydation von Cu^+ -Kationen zurückgebildet.

Die in den beiden folgenden Unterkapiteln behandelten Wechselwirkungen von Anilinen mit Ni^{II} - und Ca^{2+} -Montmorillonit zeigen aufgrund ihres sigmoiden Isothermenverlaufs eine Reihe von Gemeinsamkeiten mit den in diesem Kapitel beschriebenen Wechselwirkungen von Anilinen mit Cu^{II} -Montmorillonit. Deshalb soll für das Ni^{II} -Montmorillonit und das Ca^{2+} -Montmorillonit nur noch auf die wichtigsten Unterschiede zum Cu^{II} -Montmorillonit eingegangen werden.

4.1.2.2 Ni^{II}-Montmorillonit

Adsorptionsisothermen

Die Anilinadsorption an Ni^{II}-Montmorillonit zeigt eine Reihe von Gemeinsamkeiten mit der an Cu^{II}-Montmorillonit (vgl. Abb. 6).

Wie bei Cu^{II}-Montmorillonit ist die Interkalation der Aniline bei kleinen Gleichgewichtskonzentrationen inhibiert und die Adsorptionsisothermen zeigen einen sigmoiden Kurvenverlauf. Unterhalb der Interkalationskonzentration c_I steigt die adsorbierte Anilinderivatmenge mit abnehmender Löslichkeit der Aniline linear an. Erst oberhalb von c_I interkalieren Anilin und die Toluidine in den Ni^{II}-Montmorillonit. Der $n_{L,i}^{\sigma(v)}$ -Wert der Adsorption von Anilin an Ni^{II}-Montmorillonit ist mit 1511 $\mu\text{mol/g}$ nur geringfügig kleiner als beim Cu^{II}-Montmorillonit. Hingegen beträgt die maximal adsorbierte Menge an 4-Toluidin $n_{L,i}^{\sigma(v)}$ mit 955 $\mu\text{mol/g}$ nur ca. 50% des Wertes, der für die Adsorption an Cu^{II}-Montmorillonit gemessen wurde. Auf diesen Punkt wird im Kapitel "Strukturaufklärung" näher eingegangen.

In Analogie zum Cu^{II}-Montmorillonit steigen auch beim Ni^{II}-Montmorillonit die Interkalationskonzentrationen c_I mit zunehmender Acidität der Aniline an. Für das Ni^{II}-Montmorillonit liegen die c_I -Werte jedoch bei weitaus höheren Gleichgewichtskonzentrationen (Tab. 12). Für die Chloraniline und das 4-Nitroanilin hat das zur Konsequenz, daß sie aufgrund ihrer hohen Acidität nicht in den Ni^{II}-Montmorillonit interkalieren. Dieses Verhalten zeigt sich auch darin, daß die genannten Anilinderivate keinen Einfluß auf die Schichtabstände d_{001S1} und d_{001T} des Ni^{II}-Montmorillonits besitzen. Für den vergleichsweise niedrigen $n_{L,i}^{\sigma(v)}$ -Wert der Adsorption von 4-Chloranilin an Ni^{II}-Montmorillonit von 197 $\mu\text{mol/g}$ errechnet sich ein Platzbedarf von ca. 80 m^2/g . Dieser Wert entspricht dem Platzbedarf, den eine Doppellage Chloranilinmoleküle auf der äußeren Oberfläche (40 m^2/g) des Ni^{II}-Montmorillonits beansprucht.

Wie zu erwarten, zeigt auch der Verlauf der Adsorptionsenergien Gemeinsamkeiten zwischen dem Ni^{II}- und dem Cu^{II}-Montmorillonit.

Adsorptionsenergien

Wie in Abbildung 20 zu sehen ist, liegen bei kleinen Bedeckungsgraden unterhalb der Interkalationskonzentration c_I die molaren Adsorptionseenthalpien $\Delta_{21}h$ bei sehr kleinen exothermen Werten von -5 kJ/mol. Erst mit beginnender Interkalation steigen die $\Delta_{21}h$ -Werte linear und steil auf ein Maximum von -40 kJ/mol an. Oberhalb dieses Maximums im Kurvenverlauf sinkt die molare Adsorptionseenthalpie $\Delta_{21}h$ exponentiell bis zum Adsorptionsmaximum auf Null ab. Ein zweites Maximum, wie es für die Anilinadsorption an Cu^{II}-Montmorillonit beschrieben wurde, kann für Ni^{II}-Montmorillonit jedoch nicht beobachtet werden. Das Fehlen eines zweiten Maximums und das Ausbleiben einer Schwarzfärbung des Ni^{II}-Montmorillonits lassen

den Schluß zu, daß bei der Anilinadsorption an Ni^{II} -Montmorillonit oberhalb der CEC keine Polymerisation des Anilins stattfindet. In diesem Punkt besteht ein entscheidender Unterschied zum Cu^{II} -Montmorillonit. Der Grund hierfür ist das im Vergleich zum Cu^{2+} -Kation negative Redoxpotential des Ni^{2+} -Kations ($E_0 \text{ Ni/Ni}^{2+} = -0,25 \text{ mV}$), das keine Oxydation des Anilins zuläßt.

Die freie molare Adsorptionsenthalpie Δ_{21g} zeigt beim Ni^{II} -Montmorillonit einen identischen Kurvenverlauf wie bei Cu^{II} -Montmorillonit. Die Δ_{21g} -Werte liegen bis zur CEC bei niedrigen exergonischen Energien um -1 kJ/mol . Oberhalb der CEC steigen die Δ_{21g} -Werte bis zum Adsorptionsmaximum $n_{1,t}^{\sigma(v)}$ auf -5 kJ/mol linear an.

Durch die im Vergleich zu Δ_{21h} niedrigen Δ_{21g} -Werte verläuft die $T \cdot \Delta_{21s}$ -Kurve parallel zur Δ_{21h} -Kurve bei nur geringfügig kleineren Energiewerten. Die negativen Entropiewerte deuten, wie beim Cu^{II} -Montmorillonit, auf eine hohe Ordnungszunahme bei der Adsorption von Anilin und Toluidin an Ni^{II} -Montmorillonit hin. Oberhalb eines $n_1^{\sigma(v)}$ -Wertes von $1200 \text{ } \mu\text{mol/g}$ sind jedoch bei der Anilinadsorption an Ni^{II} -Montmorillonit im Gegensatz zum Cu^{II} -Montmorillonit keine positiven Entropiewerte zu verzeichnen. Sowohl die Entropiewerte, als auch der Verlauf der molaren Adsorptionsenthalpien Δ_{21h} deuten beim Ni^{II} -Montmorillonit auf einen anderen Adsorptionsmechanismus, wie er für das Cu^{II} -Montmorillonit beschrieben wurde.

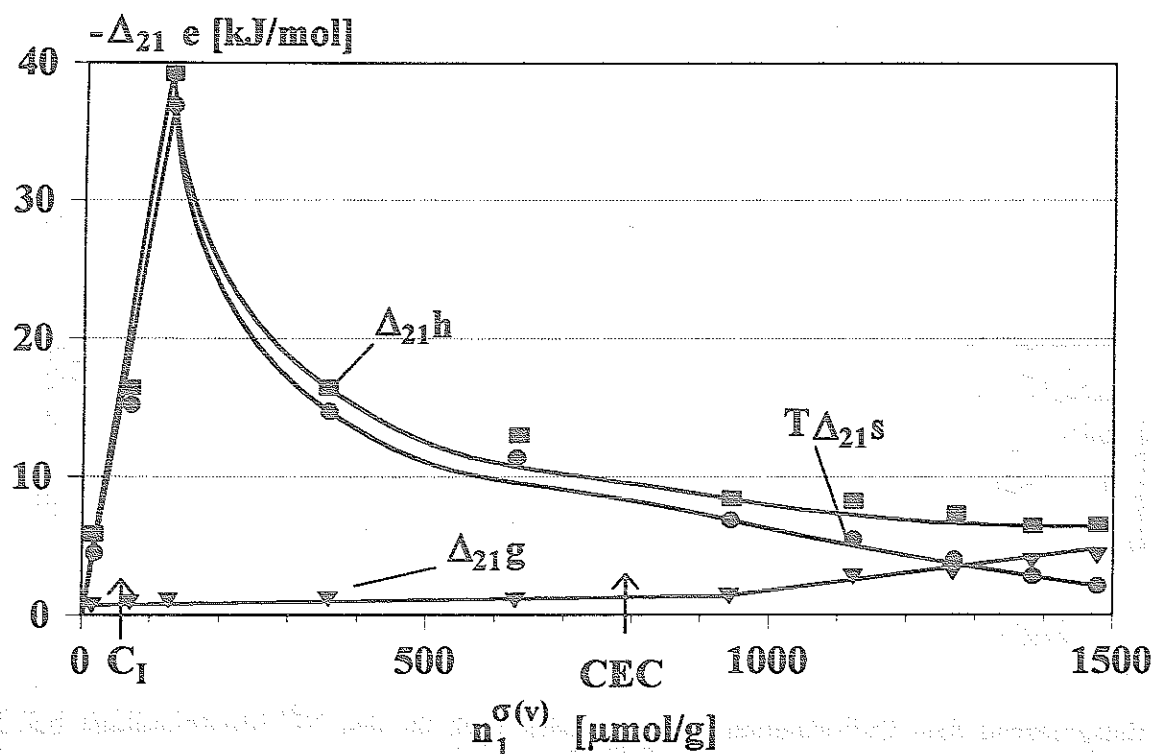


Abb. 20 Abhängigkeit der molaren Adsorptionsenergien von der adsorbierten Anilinmenge $n_1^{\sigma(v)}$ an Ni^{II} -Montmorillonit

Die im Bereich der Meßempfindlichkeit des verwendeten Mikrokalorimeters liegenden integralen Adsorptionseenthalpien $\Delta_{21}H$ der Adsorption von Chloranilin und 4-Nitroanilin an Ni^{II}-Montmorillonit (siehe Anhang) lassen keine genaue Beschreibung des Kurvenverlaufs der molaren Adsorptionseenthalpien $\Delta_{21}h$ und der molaren Adsorptionseentropien $\Delta_{21}s$ zu.

Einen Überblick über die thermodynamischen Daten der Adsorption verschiedener Anilinderivate an Ni^{II}-Montmorillonit bei maximaler Bedeckung $n_{1,1}^{\sigma(v)}$ gibt die Tabelle 12.

Wie beim Cu^{II}-Montmorillonit, nehmen auch beim Ni^{II}-Montmorillonit die molaren Adsorptionseenthalpien $\Delta_{21}h_i$ mit steigendem pKs-Wert der Aniline zunehmend exothermere Werte an. Dies bedeutet, daß die Aniline mit steigender Basizität stärker an das Ni^{II}-Montmorillonit gebunden werden. Während sich die $\Delta_{21}h_i$ -Werte in einer vergleichbaren Größenordnung wie bei der Anilinadsorption an Cu^{II}-Montmorillonit bewegen, ist die freie molare Adsorptionseenthalpie $\Delta_{21}g_i$ der Anilinderivatadsorption an Ni^{II}-Montmorillonit mit durchschnittlich -3 kJ/mol nur halb so groß wie für Cu^{II}-Montmorillonit. Daraus ergibt sich, daß die Anilinderivate zum Ni^{II}-Montmorillonit eine geringere Affinität als zum Cu^{II}-Montmorillonit besitzen. Dieser Punkt wird im Kapitel 4.1.4 "Allgemeines Adsorptionsmodell" noch ausführlich diskutiert und soll hier nicht näher behandelt werden.

Die molaren Adsorptionseentropien nehmen, wie bei der Adsorption der Anilinderivate an Cu^{II}-Montmorillonit, mit steigendem pKs der Anilinderivate negativere Werte an. Dies bedeutet, daß der Entropie mit zunehmender Acidität der Anilinderivate eine wachsende Bedeutung für den Adsorptionsprozeß an Ni^{II}-Montmorillonit zuteil wird.

Tab. 12 Thermodynamische Daten der Anilinderivatadsorption an Ni^{II}-Montmorillonit

Adsorptiv	pKs-Wert	$\Delta_{21}g_i$ [kJ/mol]	$\Delta_{21}h_i$ [kJ/mol]	$T\Delta_{21}s_i$ [kJ/mol]	$n_{1,1}^{\sigma(v)}$ [μmol/g]	c_i [mmol/l]
4-Toluidin	5,10	-2,6	-10,6	-8,0	944	8,0
Anilin	4,60	-3,4	-11,1	-7,7	1511	10,0
4-Chloranilin	3,93	-3,5	-7,6	-4,1	197	-
4-Nitroanilin	1,00	-2,2	0,0	+2,2	35	-

Interkalation

Entsprechend dem Cu^{II}-Montmorillonit läßt sich auch für den Ni^{II}-Montmorillonit bei der Interkalation der Aniline und Toluidine ein vollständiges Kollabieren der Montmorillonitschichten, bei einer adsorbierten Anilinderivatmenge entsprechend der CEC, beobachten. Interessant ist die Tatsache, daß der Schichtabstand d_{001T} des vakuumgetrockneten Ni^{II}-Montmorillonit/4-Toluidin-Adsorbats bei maximaler Toluidinadsorption aus wässriger Lösung mit 1,61 nm (Tab. 13) genau so groß ist wie der des Cu^{II}-Montmorillonit/4-Toluidin-Adsorbats, obwohl

das Adsorptionsmaximum $n_{lt}^{(v)}$ der 4-Toluidinadsorption für Ni^{II} -Montmorillonit nur halb so groß ist wie für Cu^{II} -Montmorillonit. Dies bedeutet, daß das adsorbierte 4-Toluidin im Ni^{II} -Montmorillonit einen höheren Platzbedarf besitzt als im Cu^{II} -Montmorillonit, was wiederum nur an seiner räumlichen Anordnung im Zwischenschichtraum des Ni^{II} -Montmorillonits liegen kann. Festzustellen ist auch, daß bei der Anilin- und 4-Toluidinadsorption aus wässriger Lösung der gleiche Schichtabstand d_{001T} wie aus reinen Anilinen d_{001A} erreicht wird. Dies läßt den Schluß zu, daß bei der Adsorption aus Wasser die maximal mögliche Anilinmenge adsorbiert wird, die das Ni^{II} -Montmorillonit aufnehmen kann.

Wie schon erwähnt, ist im Gegensatz zum Cu^{II} -Montmorillonit nach der Adsorption der Chloraniline sowie des 4-Nitroanilins aus Wasser keine signifikante Veränderung der Ni^{II} -Montmorillonit-Schichtabstände d_{001S1} und d_{001T} festzustellen. Das bedeutet, daß diese Anilinderivate nicht oder nur in sehr geringen Mengen in die Zwischenschicht des Ni^{II} -Montmorillonits interkalieren. Der Grund für dieses Verhalten ist, daß die genannten Anilinderivate zu acide sind (siehe "Allgemeines Adsorptionsmodell", Kapitel 4.1.4).

Wie die Tabelle 13 veranschaulicht, erfolgt bei der Adsorption aus reinen Chloranilinen eine merkliche Aufweitung des Ni^{II} -Montmorillonit-Schichtabstandes d_{001A} , was auf einer Interkalation der Chloraniline beruht. Eine Interkalation aus der wässrigen Suspension findet nicht statt. Bei der Adsorption aus reinem 4-Nitroanilin ist keine Schichtaufweitung des Ni^{II} -Montmorillonits und damit auch keine Interkalation festzustellen.

Tab. 13 Röntgendiffraktometrische Schichtabstände von Ni -Montmorillonit nach maximaler Anilinderivatadsorption aus Wasser und als reine Verbindungen

d_{001T} = Schichtabstand des vakuumgetrockneten Ni^{II} -Montmorillonits

d_{001S2} = Schichtabstand des 2. Reflexes von Ni^{II} -Montmorillonit in Suspension

d_{001A} = Schichtabstand von Ni^{II} -Montmorillonit in reinen Anilinderivaten

	Wasser	4-Toluidin	Anilin	4-Chloranilin	4-Nitroanilin
d_{001S2} [nm]	1,96	1,63	1,53	-	-
d_{001T} [nm]	1,29	1,61	1,52	1,31	1,29
d_{001A} [nm]	-	1,62	1,52	1,56	1,30

Strukturaufklärung

Da die energetischen und spektroskopischen Untersuchungen der Adsorption von Anilinderivaten an Ni^{II} -Montmorillonit zu vergleichbaren Ergebnissen wie beim Cu^{II} -Montmorillonit geführt haben, ist es wahrscheinlich, daß der Anilinadsorption an beiden Montmorilloniten ein ähnlicher Adsorptionsmechanismus zu Grunde liegt. In der Tat bildet das Ni^{2+} -Kation wie das

Cu^{2+} -Kation in ethanolischer Lösung eine Reihe von Komplexen der Form $[\text{NiX}_2\text{an}_2]$ (mit X = Halogen, Pseudohalogen und an = Anilin, Toluidine, Chloraniline) [33-34, 36, 38, 69-70]. Allerdings ist die räumliche Struktur der gebildeten Ni-Komplexe eine andere als beim Cu-Komplex. Sie wird mit einer polymer-oktaedrisch-transplanaren Konfiguration angegeben, wobei die einzelnen Ni-Zentralatome über Cl-Brücken miteinander verknüpft sind.

Wie beim Cu^{II} -Montmorillonit, so ist auch in der Zwischenschicht des Ni^{II} -Montmorillonits die Bildung eines Dianilino-dichloro-nickel (II)-Komplexes sehr unwahrscheinlich, da der Komplex keine Ladung besitzt. Ein ungeladener Komplex wäre nicht in der Lage, mit der permanent negativ geladenen Schichtsilicatoberfläche zu wechselwirken, so daß kein Ladungsausgleich stattfinden könnte. Zudem müßten Chloridanionen zur Bildung des Komplexes in der Zwischenschicht zur Verfügung stehen, was bei der negativen Oberflächenladung des Montmorillonites nicht anzunehmen ist.

Eine andere Art der Struktur weist der oktaedrisch koordinierte $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{an})_2]^{2+}$ -Komplex auf (Abb. 21). Die Bildung eines solchen Komplexes in der Zwischenschicht des Ni^{II} -Montmorillonits wäre denkbar, da der Komplex eine Ladung trägt und außerdem die in Form von Wassermolekülen benötigten Liganden für das Ni^{2+} -Kation im Überschuß zur Verfügung stehen. Dies würde bedeuten, daß an dem in der Ni^{II} -Montmorillonit-Zwischenschicht vorhandenen Ni^{2+} -Hexaquo-kation lediglich zwei Wassermoleküle gegen zwei Anilinmoleküle substituiert werden. Der gebildete Ni-Komplex ist jedoch im Gegensatz zu dem analogen Komplex im Cu^{II} -Montmorillonit stabil, da das Redoxpotential des Ni^{2+} -Zwischenschichtkations nicht ausreicht, um ein Elektron vom Anilin aufzunehmen und so das Anilin zu oxidieren. Das würde auch erklären, warum bei der Adsorption von Anilin an Ni^{II} -Montmorillonit keine Polymerisation des Anilins stattfindet, was die fehlende Schwarzfärbung des Anilin/ Ni^{II} -Montmorillonit-Adsorbats und die nicht vorhandenen Banden eines Polyanilins im IR-Spektrum belegen (s. Anhang).

Für die Bindung von Anilinderivaten an Ni^{II} -Montmorillonit nach der Adsorption aus reinen Verbindungen nehmen Heller et al. [9] an, daß zwei verschiedene Komplexe nebeneinander vorliegen. Während für den Typ I-Komplex eine direkte Koordination der Liganden zum Zentralkation charakteristisch ist, liegt im Typ II-Komplex eine Wasserstoffbrückenbindung über ein Wassermolekül vor (Abb. 21).

Nach Heller et al. [9] soll mit steigender Basizität des adsorbierten Anilinderivats der Anteil des Typ I-Komplexes im Ni^{II} -Montmorillonit zunehmen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die von Yariv und Heller gemessenen Schichtabstände im Ni^{II} -Montmorillonit nach der Adsorption aus reinem Anilin durch die Messungen in wässrigen Suspensionen in dieser Arbeit bestätigt werden können. Darüber hinaus ist festzustellen, daß sich der Schichtabstand $d_{001\text{S}_1}$ des Ni^{II} -Montmorillonits nach der Adsorption aus wässriger Lösung von dem aus reiner Anilininlösung $d_{001\text{A}}$ nicht unterscheidet. Auf diese Beobachtung stützt sich die Annahme, daß die von Yariv und Heller postulierten Bindungsmechanismen für

die Adsorption aus reinem Anilin ebenfalls für die Adsorption aus wässriger Lösung zutreffen dürften.

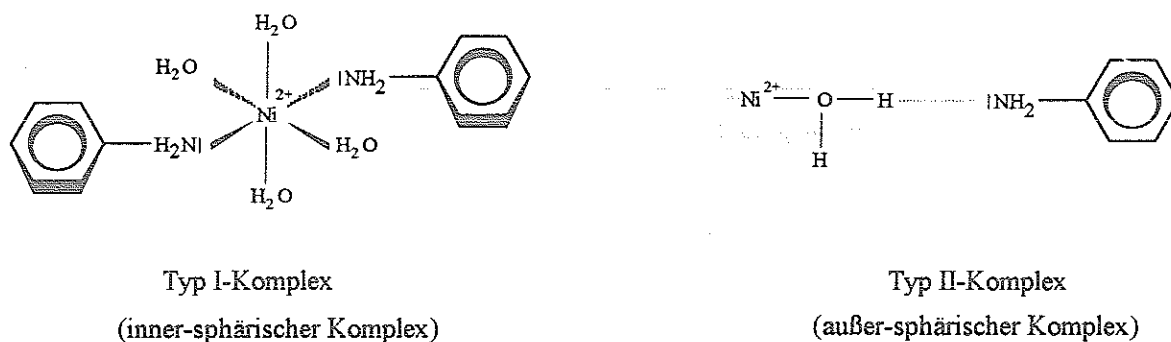


Abb. 21 Bindungsstrukturen von Anilin an Ni^{II} -Montmorillonit nach Yariv und Heller

Im Gegensatz zum Anilin adsorbiert Toluidin in wässriger Lösung oberhalb der CEC nur in geringer Menge an Ni^{II} -Montmorillonit. Eine Erklärung für dieses Verhalten könnte die Bildung eines stabilen oktaedrischen $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4\text{an}_2]^{2+}$ -Komplexes sein, wie er oben bereits beschrieben wurde. Dieser in der kollabierten Zwischenschicht vorliegende oktaedrische $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4\text{an}_2]^{2+}$ -Komplex könnte zu voluminös sein, um noch weitere Toluidinmoleküle mit ihrer relativ platzbeanspruchenden Methylgruppe in der Ni^{II} -Montmorillonit Zwischenschicht aufzunehmen. Im Gegensatz dazu wäre das Anilin klein genug, um in die Zwischenschicht zu gelangen.

4.1.2.3 Ca²⁺-Montmorillonit

Adsorptionsisothermen

Ca²⁺-Montmorillonit liegt in wässriger Lösung nicht peptisiert vor, eine Eigenschaft, die er mit Cu^{II}- und Ni^{II}-Montmorillonit gemeinsam hat. Die Adsorptionsisothermen von Anilinderivaten an Ca²⁺-Montmorillonit zeigen einen sigmoiden Kurvenverlauf. Mit Ausnahme von Anilin sind ihre Adsorptionsmaxima $n_{Li}^{\sigma(v)}$ mit Werten von 40 bis 250 $\mu\text{mol/g}$ vergleichsweise gering (Tab. 14 und Abb. 6).

Wie schon für Cu^{II}- und Ni^{II}-Montmorillonit beschrieben, lässt sich auch für die Adsorption von Anilin und Toluidin an Ca²⁺-Montmorillonit eine Interkalation in den Zwischenschicht-raum oberhalb einer Gleichgewichtskonzentration c_l beobachten. Die Werte für c_l liegen jedoch bei sehr hohen Gleichgewichtskonzentrationen von ca. 20 mmol/l (Tab. 14). Im Gegensatz zu Cu^{II}- und Ni^{II}-Montmorillonit wird oberhalb von c_l nur noch eine relativ geringe Menge des 4-Toluidin (180 $\mu\text{mol/g}$) an Ca²⁺-Montmorillonit adsorbiert. Dieser Punkt wird im Kapitel "Interkalation" noch einmal aufgegriffen. Mit zunehmender Interkalation in den Ca²⁺-Montmorillonit geht auch in diesem System ein drastischer Anstieg der molaren Adsorptionsenthalpie $\Delta_{21,h}$ einher. Der Verlauf der $\Delta_{21,h}$ -, $\Delta_{21,g}$ - und $T\Delta_{21,s}$ -Kurven ist nahezu identisch mit den Kurvenverläufen für Ni^{II}-Montmorillonit (s. Abb. 20).

Adsorptionsenergien

Tabelle 14 gibt einen zusammenfassenden Überblick der Adsorptionsenergien bei maximaler Anilinderivatbedeckung $n_{Li}^{\sigma(v)}$ des Ca²⁺-Montmorillonits.

Tab. 14 Thermodynamische Daten der Anilinderivatadsorption an Ca²⁺-Montmorillonit

Adsorptiv	pKs-Wert	$\Delta_{21,g}$ [kJ/mol]	$\Delta_{21,h}$ [kJ/mol]	$T\Delta_{21,s}$ [kJ/mol]	$n_{Li}^{\sigma(v)}$ [$\mu\text{mol/g}$]	c_l [mmol/l]
4-Toluidin	5,10	-4,8	-9,5	-4,7	246	20
Anilin	4,60	-2,3	-8,5	-6,2	881	22
4-Chloranilin	3,93	-2,4	0,1	+2,3	180	-
4-Nitroanilin	1,00	-2,2	0,0	+2,2	36	-

Mit steigendem pKs-Wert der Anilinderivate werden die $\Delta_{21,g}$ - bzw. $\Delta_{21,h}$ -Werte negativer. Allerdings bewegen sich die Energien bei weitaus geringeren Werten als für Cu^{II}- und Ni^{II}-Montmorillonit. Diese geringen Adsorptionsenergien zeigen eine schwächere Bindung der

Anilinderivate zum Ca^{2+} -Montmorillonit als zu den Übergangsmetall-Montmorilloniten an. Für das Ca^{2+} -Montmorillonit besteht, wie für alle bisher behandelten Montmorillonite, ein direkter Zusammenhang zwischen der steigenden Acidität der Anilinderivate und der Zunahme in den Adsorptionsentropien. Daran wird deutlich, daß auch im Ca^{2+} -Montmorillonit mit steigender Acidität der Anilinderivate der Beitrag der Entropie zum Adsorptionsprozeß wächst. Eine interessante Abweichung zu den bisher behandelten Systemen zeigen die röntgendiffraktometrischen Messungen der Anilinadsorption an Ca^{2+} -Montmorillonit (Abb. 22).

Interkalation

Auf den ersten Blick zeigen die Schichtabstände $d_{001\text{S1}}$ und $d_{001\text{S2}}$ des Ca^{2+} -Montmorillonits eine ähnliche Abhängigkeit vom Anilinbedeckungsgrad $n_1^{\sigma(v)}$ wie im Cu^{II} - und Ni^{II} -Montmorillonit. Ein wesentlicher Unterschied besteht jedoch darin, daß der vollständige Kollaps des Ca^{2+} -Montmorillonits bereits bei einer adsorbierten Anilin- bzw. Toluidinmenge $n_1^{\sigma(v)}$ von 150 $\mu\text{mol/g}$ stattfindet. An diesem Wert haben die Toluidine ihr Adsorptionsmaximum $n_{1t}^{\sigma(v)}$ erreicht, wohingegen die Aniline auch nach dem Kollabieren des Ca^{2+} -Montmorillonits noch weiter bis zum Erreichen ihres Adsorptionsmaximums adsorbiert werden.

Zu demselben Ergebnis, und zwar daß oberhalb des erfolgten Schichtkollaps kein weiteres Toluidin an das Schichtsilicat adsorbiert wird, gelangen die Untersuchungen am Ni^{II} -Montmorillonit (4.1.2.2). Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten kann eine sterische Hinderung in den kollabierten Ca^{2+} -Montmorillonit infolge der voluminösen Methylgruppe der Toluidine sein.

Der Schichtabstand $d_{001\text{T}}$ des vakuumgetrockneten Ca^{2+} -Montmorillonit ist mit 1,54 nm weit- aus größer als im Vergleich zu den Schichtabständen im Cu^{II} - und Ni^{II} -Montmorillonit mit ca. 1,28 nm. Eine Erklärung für diesen Befund ist nicht bekannt.

Die vakuumgetrockneten Ca^{2+} -Montmorillonitproben zeigen oberhalb einer adsorbierten Menge von $n_1^{\sigma(v)} = 150 \mu\text{mol/g}$ eine Verringerung ihres Schichtabstandes $d_{001\text{T}}$ um 0,12 nm von 1,54 nm auf 1,42 nm. Dies ist genau jener Punkt, an dem in Suspension der vollständige Kollaps der Ca^{2+} -Montmorillonitschichten erfolgt. Eine Erklärung für diese beiden Beobachtungen ist, daß eine Umstrukturierung der Zwischenschichtmoleküle durch die Adsorption der Aniline erfolgt oder das sonst stark gebundene Wasser durch Anilin verdrängt wird. Eine andere Erklärung ist, daß der Ca^{2+} -Montmorillonit nach der Adsorption von Anilin sein Wasser nicht mehr so fest binden kann und dieses Wasser bei einer Vakuumtrocknung leichter abgegeben wird.

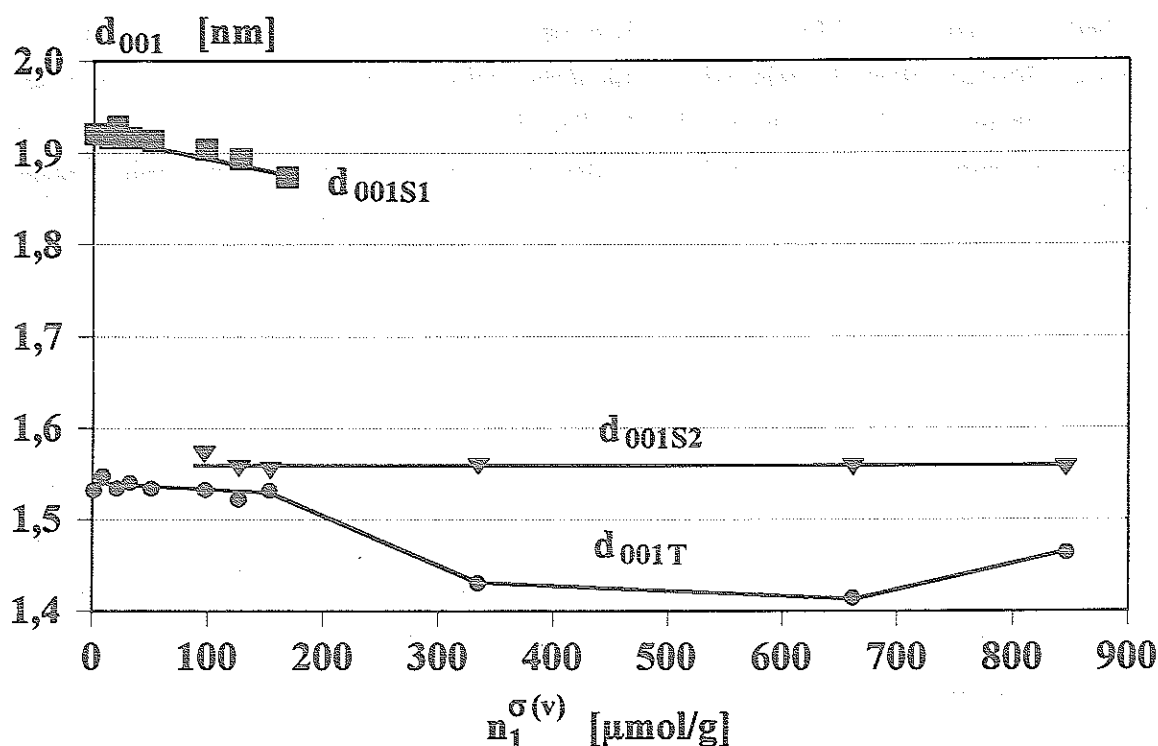


Abb. 22 Abhängigkeit der Ca^{2+} -Montmorillonit-Schichtabstände von der adsorbierten Anilinnmenge $n_1^{(v)}$

Die Tabelle 15 gibt die Ca^{2+} -Montmorillonit-Schichtabstände nach maximaler Anilinderivatadsorption $n_{1,t}^{(v)}$ in Suspension und in vakuumgetrocknetem Zustand wieder und vergleicht sie mit den Schichtabständen von Ca^{2+} -Montmorillonit nach Adsorption aus reinen Anilinderivaten. Der Schichtabstand d_{001T} des vakuumgetrockneten Ca^{2+} -Montmorillonits beträgt 1,54 nm. Nach maximaler Adsorption von Anilin aus Wasser bei 881 $\mu\text{mol/g}$ wird, wie in Abbildung 22 gezeigt, ein verkleinerter Schichtabstand d_{001T} von 1,48 nm beobachtet. Für die Adsorption von Toluidin an vakuumgetrocknetes Ca^{2+} -Montmorillonit wird nur ein geringfügig verringerter d_{001T} -Abstand von 1,51 nm ermittelt. Die geringe Verminderung des Schichtabstands im Toluidin/ Ca^{2+} -Montmorillonit-System im Vergleich zum Anilin/ Ca^{2+} -Montmorillonit-System korreliert mit der Differenz in ihren Adsorptionsmaxima. Mit einer maximal adsorbierten Menge Toluidin von 246 $\mu\text{mol/g}$ beträgt dieser Wert nur ca. 25 Prozent des Adsorptionsmaximums des Anilins (Tab 14). Wie bereits im Kapitel "Interkalation" angesprochen, besitzen die Toluidine nicht die Möglichkeit, in so großen Mengen in das Ca^{2+} -Montmorillonit zu interkalieren wie das Anilin.

In den Systemen Chloranilin/ Ca^{2+} -Montmorillonit und 4-Nitroanilin/ Ca^{2+} -Montmorillonit wird kein Kollabieren der Schichten in Suspension beobachtet. Die Schichtabstände d_{001T} betragen in beiden Systemen unverändert 1,54 nm. Dies läßt auf keine nennenswerte Interkalation der Chloraniline bzw. Nitroaniline in die Silicatzwischenschichten schließen.

Tab. 15 Röntgendiffraktometrische Bestimmung der Schichtabstände von Ca^{2+} -Montmorillonit nach maximaler Anilinderivatadsorption aus Wasser und als reine Verbindungen

d_{001T} = Schichtabstand des vakuumgetrockneten Ca^{2+} -Montmorillonits

d_{001S2} = Schichtabstand des 2. Reflexes von Ca^{2+} -Montmorillonit in Suspension

d_{001A} = Schichtabstand von Ca^{2+} -Montmorillonit in reinen Anilinderivaten

	Wasser	Anilin	4-Toluidin	4-Chloranilin	4-Nitroanilin
d_{001S2} [nm]	1,93	1,55	1,57	-	-
d_{001T} [nm]	1,54	1,48	1,51	1,54	1,54
d_{001A} [nm]	-	1,51	1,62	1,56	1,53

Die Ca^{2+} -Montmorillonit-Schichtabstände d_{001A} in reinen Toluidinen und Chloranilinen liegen bei höheren Werten als die Schichtabstände d_{001T} nach der Adsorption dieser Substanzen aus wässriger Lösung (Tab. 15). Das läßt den Schluß zu, daß diese Anilinderivate in Wasser nur unvollständig adsorbiert werden und erst in den reinen Verbindungen die volle Adsorptionskapazität des Ca^{2+} -Montmorillonit erreicht wird.

Im Falle des Anilins unterscheiden sich die röntgendiffraktometrisch bestimmten Schichtabstände d_{001A} und d_{001T} der Adsorption aus reinem Anilin bzw. aus wässriger Lösung nur geringfügig mit Werten von 1,51 nm bzw. 1,48 nm. Hieraus lassen sich für beide Systeme vergleichbare Adsorptionsmaxima $n_{lt}^{\sigma(v)}$ ableiten.

Strukturaufklärung

Um aussagefähige IR-Spektren des Anilinadsorpts an Ca^{2+} -Montmorillonit zu erhalten sind die adsorbierten Anilinderivatmengen aus wässriger Lösung zu gering.

Für die Adsorption von Anilinderivaten aus wasserfreien Systemen an Ca^{2+} -Montmorillonit nehmen Yariv et al. [10] den gleichen Adsorptionsmechanismus an, wie er schon für Ni^{II} -Montmorillonit beschrieben wurde (Kapitel 4.1.2.2, "Strukturaufklärung"). Während in den Ni-Montmorillonit/Anilinderivat-Systemen für die Adsorption aus reinen Anilinen zwei verschiedene Komplexe vom Typ I und II postuliert werden, die nebeneinander vorliegen, so ist für das Ca^{2+} -Montmorillonit die Existenz nur eines Komplextyps zu vermuten. Diese Annahme stützt sich auf die Beobachtung, daß Ca^{2+} -Kationen mit Aminen bzw. Aromaten in wässriger Lösung keine stabilen Komplexe ausbilden. Dadurch läßt sich eine direkte Komplexbindung des Anilins zum Ca^{2+} -Kation, das heißt eine Komplexbildung vom Typ I, nahezu ausschließen. Umgekehrt bedeutet dies, daß bei Ca^{2+} -Montmorillonit die Anilinderivate ausschließlich über ein Wassermolekül zum Ca^{2+} -Kation koordiniert sind, wie es der Typ II-Komplex beschreibt. Aufgrund

der kleineren Hydrolysekonstante K_{11} des Ca^{2+} -Kations $\text{Ca}^{2+} - \text{O} - \text{H} \rightleftharpoons [\text{Ca} - \text{O}]^+ + \text{H}^+$

($\text{p}K_{11} = 12,8$) im Vergleich zu der des Ni^{2+} -Kations ($\text{p}K_{11} = 10,5$) wird die Wasserstoffbrückenbindung zwischen der Aminogruppe des Anilins und dem koordinativ gebundenen Wasser des Ca^{2+} -Kations schwächer sein als bei Ni^{2+} -Montmorillonit. Diese Annahme wird durch die molaren Adsorptionseenthalpien von Anilin und Toluidin gestützt, die für Ca^{2+} -Montmorillonit um 20% niedriger liegen als für Ni^{2+} -Montmorillonit.

Die Chloraniline interkalieren nicht in den Ca^{2+} -Montmorillonit. Das belegen die Messungen der Schichtabstände $d_{001\text{SI}}$ und $d_{001\text{T}}$, die auch nach der Adsorption von 150 bis 210 $\mu\text{mol/g}$ Chloranilin keine Veränderung im Schichtabstand erkennen lassen. Gegen Wechselwirkungen der Chloraniline mit den Ca^{2+} -Kationen der Zwischenschicht, entweder über Wasserstoffbrückenbindungen oder durch Protonierung zu Aniliniumkationen, sprechen außerdem die Adsorptionseenthalpien $\Delta_{21\text{h}}$ der Chloraniline, die endotherme Werte annehmen (Tab. 14). Da eine Interkalation der Chloraniline ausgeschlossen werden kann, handelt es sich deshalb bei diesem Adsorptionsprozeß wahrscheinlich um eine hydrophobe Wechselwirkung mit der äußeren Oberfläche des Ca^{2+} -Montmorillonits. Dabei entspricht der berechnete Platzbedarf der Chloraniline dem einer Doppellage Moleküle auf der Schichtsilicatoberfläche.

Überblick über die Ergebnisse der S-Typ-Systeme

- der sigmoide Kurvenverlauf der Adsorptionsisothermen wird durch eine Inhibition der Anilininterkalation in den Zwischenschichtraum der nicht peptisierten Montmorillonite verursacht
- unterhalb einer bestimmten Gleichgewichtskonzentration c_1 (Interkalationskonzentration) erfolgt die Anilinderivatadsorption nur an der äußeren Oberfläche der Montmorillonite
- die Adsorption an der äußeren Oberfläche wird durch die Löslichkeit der Aniline bestimmt
- oberhalb von c_1 erfolgt die Interkalation der Aniline in den Montmorillonit-Zwischenschichtraum
- der Wert von c_1 verschiebt sich mit steigendem $\text{p}K_s$ -Wert der Aniline und steigender Hydrolysekonstante K_{11} der Zwischenschichtkationen zu kleineren Gleichgewichtskonzentrationen
- bei der Interkalation verdrängen die Anilinderivatmoleküle das Wasser aus der Zwischenschicht der Montmorillonite, was zu einer Verringerung des Schichtabstands der Montmorillonite in Suspension führt (*Schichtkollaps*)
- die Interkalation der Aniline ist mit einem starken Anstieg der molaren Adsorptionseenthalpien $\Delta_{21\text{h}}$ verbunden
- die totalen freien molaren Adsorptionseenthalpien $\Delta_{21\text{g}}$ und die totalen molaren Adsorptionseenthalpien $\Delta_{21\text{h}}$ werden mit steigendem $\text{p}K_s$ -Wert der Aniline und steigender Hydrolysekonstante K_{11} der Montmorillonit-Zwischenschichtkationen negativer

Die Bindung der Aniline an den verschiedenen Montmorilloniten ist unterschiedlich:	
- Cu^{II}-Montmorillonit	- es bilden sich intensiv gefärbte $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{an})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ Charge-Transfer-Komplexe in der Montmorillonit-Zwischenschicht - die Komplexe haben wahrscheinlich eine tetragonal-planare Grundstruktur - die Komplexe sind in Gegenwart von Luftsauerstoff instabil - beim Zerfall der Komplexe wird Polyanilin gebildet, wobei das Cu^{2+}-Zwischenschichtkation als Katalysator für die Polymerisation des Anilins dient
- Ni^{II}-Montmorillonit	- die Bindung der Aniline erfolgt durch die Bildung von inner- und outer-sphere-Komplexen mit dem Ni^{2+}-Zwischenschichtkation - die inner-sphere-Komplexe sind im Gegensatz zum Cu^{II}-Montmorillonit stabil und haben wahrscheinlich oktaedrische Grundstruktur - mit sinkendem pKs-Wert der Aniline nimmt der Anteil der outer-sphere-Komplexe zu
- Ca²⁺-Montmorillonit	- es werden nur outer-sphere-Komplexe zwischen den Anilinen und dem Ca^{2+}-Zwischenschichtkationen gebildet

4.1.3 H-Typ Systeme

4.1.3.1 Fe^{III}-Montmorillonit

Allgemeine Einleitung

Das Übergangsmetall-Schichtsilicat Fe^{III}-Montmorillonit unterscheidet sich von den bisher untersuchten homoionischen Montmorilloniten in der Weise, daß sein Zwischenschichtkation bei den gewählten pH-Bedingungen nicht als Hexaquokation vorliegt. Bedingt durch die relativ hohe Hydrolysekonstante K_{11} des Fe³⁺-Kations von $10^{-2,19}$ wird das komplexgebundene Wasser des $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -Komplexes bei pH-Werten größer 3 hydrolytisch gespalten [76]. Dabei bilden sich je nach pH-Wert der Lösung eine Reihe von Eisenhydroxykationen, wobei das $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ - und das $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$ -Kation neben dem $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})]_2^{4+}$ -Kation, nach Thompson et al. [77] und Fordham et al. [78] bevorzugt im Schichtzwischenraum des Fe^{III}-Montmorillonits existieren. Infolge der hydrolytischen Spaltung des Wassers werden in der Fe^{III}-Montmorillonit-Zwischenschicht Protonen freigesetzt, die den Platz des Zwischenschichtkations einnehmen und somit teilweise ein H⁺-Montmorillonit vorliegt.

Der Fe^{III}-Montmorillonit ist wie die bisher behandelten Montmorillonite in wässriger Lösung nicht peptisiert. Obwohl dies der Fall ist, zeigen die in Abbildung 23 dargestellten Adsorptionsisothermen 4-substituierter Aniline für Fe^{III}-Montmorillonit, im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Adsorptionsisothermen nicht peptisierter homoionischer Montmorillonite, überraschenderweise keinen sigmoiden Kurvenverlauf.

Adsorptionsisothermen

Die Adsorptionsisothermen von Anilinen für Fe^{III}-Montmorillonit zeigen mit Ausnahme von 4-Nitroanilin die Form einer H₂-Isotherme (Abb. 23). Bei einer Isotherme des H₂-Typs handelt es sich um einen Spezialfall der Langmuir-Isotherme (L₂-Typ). Der Unterschied zwischen der H₂- und der L₂-Isotherme besteht in einer fast vollständigen Adsorption des Adsorptivs im Isothermenanfangsbereich. Die H₂-Isotherme wird häufig bei Chemisorptionen beobachtet und weist auf eine sehr hohe Affinität zwischen Adsorptiv und Adsorbens hin.

Wie bei den anderen Montmorilloniten nehmen die Adsorptionsmaxima $n_{\text{Li}}^{\sigma(v)}$ aller untersuchten Aniline für Fe^{III}-Montmorillonit tendenziell mit steigendem pKs-Wert der Anilinderivate zu. Die $n_{\text{Li}}^{\sigma(v)}$ -Werte der Toluidin- bzw. -Anilinadsorption an Fe^{III}-Montmorillonit liegen in der gleichen Größenordnung wie die für Cu^{II}-Montmorillonit.

Im Gegensatz dazu sind die $n_{\text{Li}}^{\sigma(v)}$ -Werte der Chloranilinadsorption an Fe^{III}-Montmorillonit nur etwa halb so groß wie bei der Adsorption an Cu^{II}-Montmorillonit. Das 4-Nitroanilin zeigt bei

der Adsorption an Fe^{III} -Montmorillonit, wie schon bei der Adsorption an den anderen untersuchten homoionischen Montmorilloniten, nur ein sehr geringes Adsorptionsmaximum $n_{\text{L},1}^{\sigma(\text{v})}$.

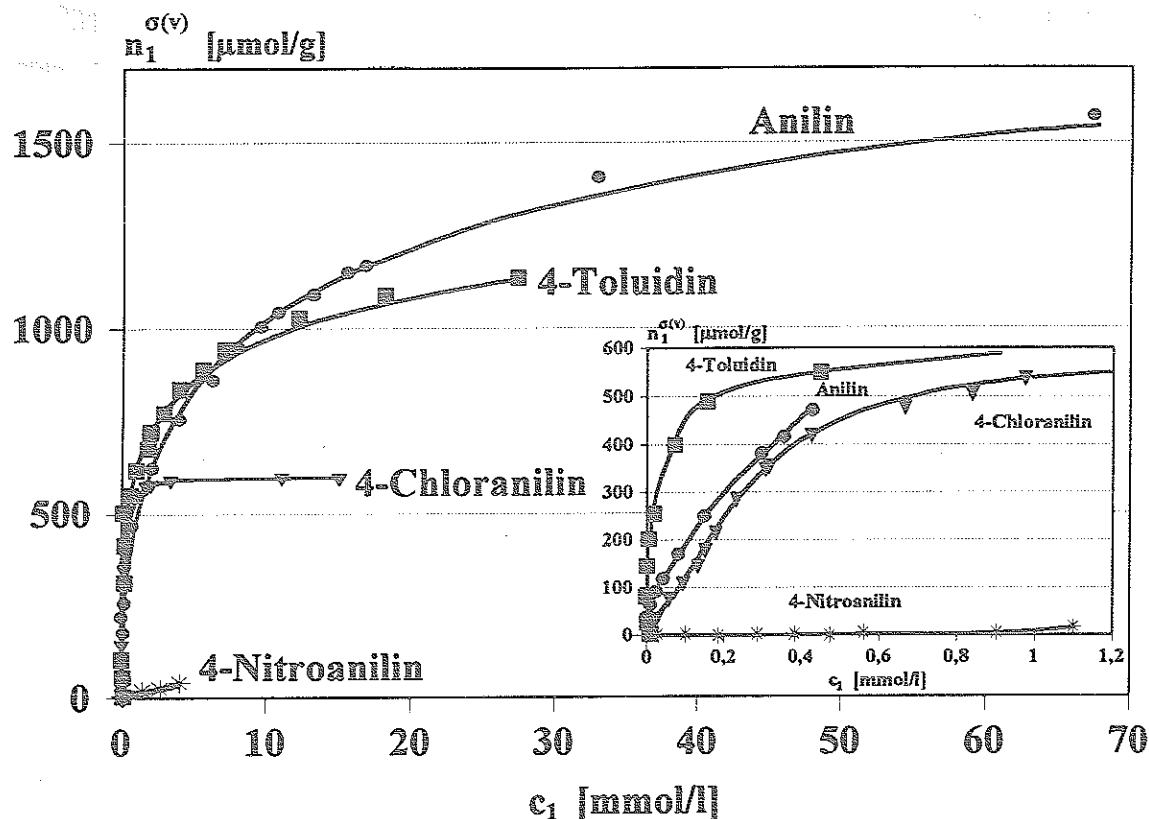


Abb. 23 Adsorptionsisothermen 4-substituierter Anilinderivate für Fe^{III} -Montmorillonit
(Die kleine Abbildung zeigt eine Ausschnittsvergrößerung des Isothermenanfangsbereichs)

Die fast vollständige Adsorption der Aniline bei kleinen Gleichgewichtskonzentrationen in Lösung spricht für eine ungehinderte Interkalation in den Fe^{III} -Montmorillonit-Zwischenschichtraum. Dies müßte sich in einer Veränderung des Fe^{III} -Montmorillonit-Schichtabstands d_{001} bemerkbar machen.

Interkalation

Abbildung 24 zeigt die Abhängigkeit der Fe^{III} -Montmorillonit-Schichtabstände d_{001} von der adsorbierten Anilinmenge $n_1^{\sigma(\text{v})}$. In Suspension wird für Fe^{III} -Montmorillonit ohne Anilinadsorption ein Schichtabstand $d_{001\text{S}1}$ von 2,04 nm ermittelt. Bereits kleine adsorbierte Anilinnengen $n_1^{\sigma(\text{v})}$ von 120 $\mu\text{mol/g}$ verursachen eine drastische Verringerung des Fe^{III} -Montmorillonit-Schichtabstandes in Suspension um 0,12 nm. Bei diesem niedrigen $n_1^{\sigma(\text{v})}$ -Wert läßt sich bei Montmorilloniten mit einer S-Typ-Isotherme noch keine Veränderung des Schichtabstands beobachten. Diese Tatsache spricht für eine direkte Interkalation der Aniline in den Montmorillonit-Zwischenschichtraum und erklärt auch den H-Typ der Adsorptionsisothermen.

Der Schichtabstand d_{001S1} des Fe^{III} -Montmorillonits in Suspension reduziert sich bis zu einer adsorbierten Menge $n_1^{\sigma(v)}$ von 550 $\mu\text{mol/g}$ weiter bis auf 1,85 nm. Die Reduktion des d_{001S1} -Schichtabstandes um 0,19 nm von 20,4 nm auf 18,5 nm entspricht wie bei Cu^{II} , Ni^{II} und Ca^{2+} -Montmorillonit dem Verlust einer Monolage Wasser aus der Montmorillonit-Zwischenschicht (s.S. 41 ff.). Im Röntgendiffraktogramm ist, wie bei allen untersuchten Montmorilloniten, oberhalb eines $n_1^{\sigma(v)}$ -Wertes von 200 $\mu\text{mol/g}$ ein zweiter d_{001S2} -Reflex beobachtbar.

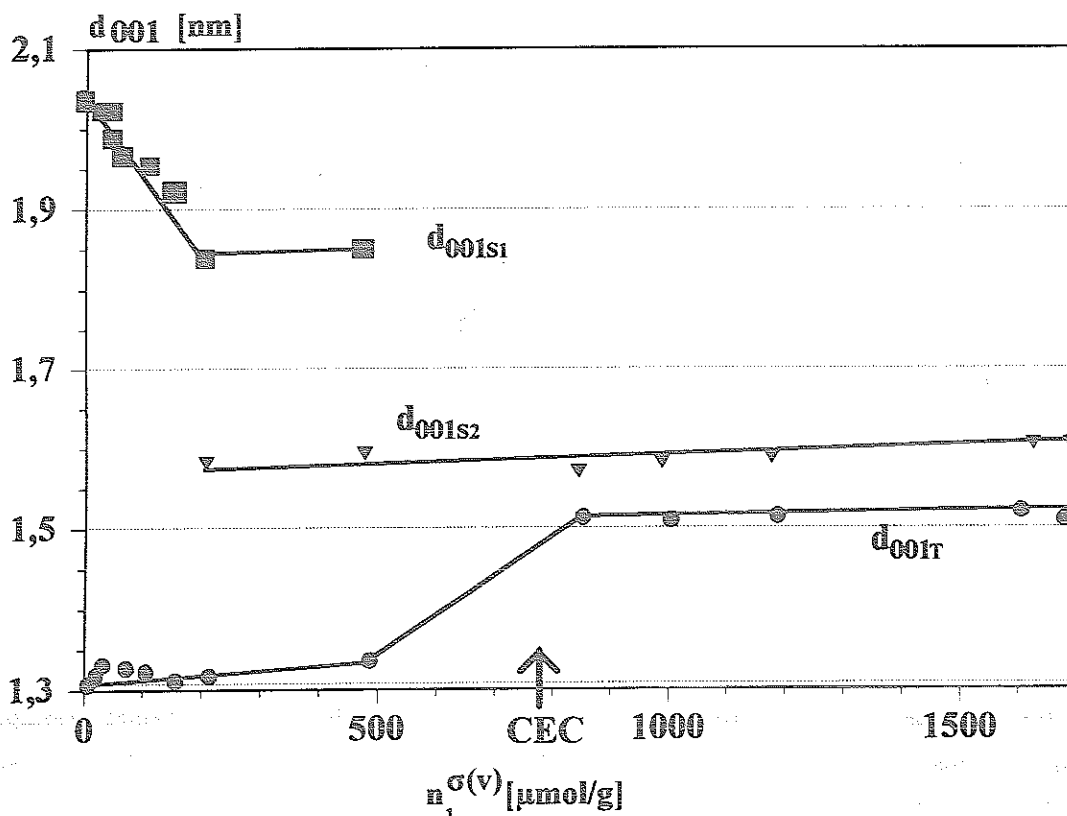


Abb. 24 Abhängigkeit der Fe^{III} -Montmorillonit-Schichtabstände von der adsorbierten Anilinnmenge $n_1^{\sigma(v)}$

Oberhalb einer adsorbierten Anilinnmenge von 800 $\mu\text{mol/g}$ kann im Röntgendiffraktogramm für Fe^{III} -Montmorillonit kein d_{001S1} -Reflex mehr beobachtet werden. Dies bedeutet, daß der Fe^{III} -Montmorillonit, wie auch die bisher behandelten Montmorillonite, bei einer adsorbierten Anilinnmenge, die der Kationenaustauschkapazität CEC entspricht, vollständig kollabiert ist. Die Verringerung des Schichtabstandes in Suspension um 0,43 nm von 2,04 nm auf 1,61 nm entspricht dabei dem Verlust zweier Monolagen Wasser aus der Montmorillonit-Zwischenschicht.

Im Gegensatz zu einem kontinuierlichen Anstieg bei Cu^{II} , Ni^{II} und Ca^{2+} -Montmorillonit bleibt der Schichtabstand d_{001T} des vakuumgetrockneten Fe^{III} -Montmorillonits bis zur Katio-

nenaustauschkapazität CEC nahezu konstant bei 1,33 nm. Erst oberhalb der CEC steigt der Schichtabstand sprunghaft um 0,21 nm auf 1,4 nm an. Für diese plötzliche Schichtaufweitung des vakuumgetrockneten Fe^{III} -Montmorillonit/Anilin-Adsorbats oberhalb der CEC gibt es zwei plausible Erklärungen. Die eine ist eine räumliche Umstrukturierung der interlamellaren Adsorptionsschicht in der Weise, daß sich die zunächst planar zur Montmorillonitoberfläche adsorbierten Anilinmoleküle infolge erhöhter Anilinadsorption aufrichten und somit senkrecht zur Silikatoberfläche adsorbiert sind. Eine andere Begründung ist, daß eine zweite Monolage Anilinmoleküle in der Zwischenschicht des Fe^{III} -Montmorillonit einlagert wird. Gegen diese zweite Deutung spricht allerdings, daß dieser plötzliche Anstieg bei den anderen Montmorilloniten nicht beobachtet wird, obwohl sich dort eine zweite Lage Anilinmoleküle in den Zwischenschichtraum einlagert.

Bei der Anilinadsorption an Fe^{III} -Montmorillonit erreicht der $d_{001\text{T}}$ -Schichtabstand nicht wie bei Ni^{II} - oder Cu^{II} -Montmorillonit den $d_{001\text{S}2}$ -Schichtabstand in Suspension. Der Grund hierfür kann ein erhöhter Platzbedarf der hydratisierten Eisenpolyhydroxykationen in der Montmorillonit Zwischenschicht sein.

Tabelle 16 faßt die Fe^{III} -Montmorillonit-Schichtabstände nach maximaler Anilinderivatadsorption aus Wasser und den reinen Verbindungen zusammen.

Tab. 16 Röntgendiffraktometrische Daten der Adsorption von Anilinderivaten an Fe^{III} -Montmorillonit aus Wasser und reinen Verbindungen

$d_{001\text{T}}$ = Schichtabstand des vakuumgetrockneten Fe^{III} -Montmorillonits

$d_{001\text{S}2}$ = Schichtabstand des 2. Reflexes von Fe^{III} -Montmorillonit in Suspension

$d_{001\text{A}}$ = Schichtabstand von Fe^{III} -Montmorillonit in reinen Anilinderivaten

	Wasser	4-Toluidin	Anilin	4-Chloranilin	4-Nitroanilin
$d_{001\text{S}2}$ [nm]	2,04	1,63	1,61	-	-
$d_{001\text{T}}$ [nm]	1,30	1,62	1,54	1,48	1,32
$d_{001\text{A}}$ [nm]	-	1,64	1,54	1,61	1,32

Anhand der gezeigten Tabelle läßt sich feststellen, daß die Fe^{III} -Montmorillonit-Schichtabstände $d_{001\text{T}}$ nach der maximalen Toluidin- bzw. Anilinadsorption aus Wasser mit den Schichtabständen $d_{001\text{A}}$ nach der Adsorption aus den reinen Verbindungen nahezu übereinstimmen. Dies bedeutet, daß bei der Adsorption aus Wasser die maximal mögliche Toluidin- bzw. Anilinnmenge an Fe^{III} -Montmorillonit adsorbiert wird. Weiterhin kann daraus geschlossen werden, daß die Endzustände, die bei der Adsorption aus Wasser und den reinen Verbindungen erreicht werden, ähnlich sein müssen.

Bei der Chloranilinadsorption aus Wasser wurde die maximale Adsorptionskapazität des Fe^{III} -Montmorillonits nicht erreicht. Dies ist an der unterschiedlichen Größe der $d_{001\text{T}}$ - und $d_{001\text{A}}$ -Montmorillonit-Schichtabstände erkennbar. Die 4-Nitroanilinadsorption für Fe^{III} -Montmo-

rillonit bewirkt, wie schon bei den anderen homoionischen Montmorilloniten, keine Schichtaufweitung des Schichtsilicats. Dies bedeutet, daß das 4-Nitroanilin selbst aus der reinen Flüssigkeit nicht in nennenswerten Mengen adsorbiert.

Der *high-affinity*-Typ der Adsorptionsisothermen und die ungehinderte Interkalation der Aniline in den Zwischenschichtraum des Montmorillonits sollten sich auch im Verlauf der molaren Adsorptionsenergien widerspiegeln.

Adsorptionsenergien

In Abbildung 25 ist die Abhängigkeit der molaren Adsorptionsenergien $\Delta_{21}e$ von der an Fe^{III} -Montmorillonit adsorbierten Anilinemenge $n_1^{\sigma(v)}$ dargestellt.

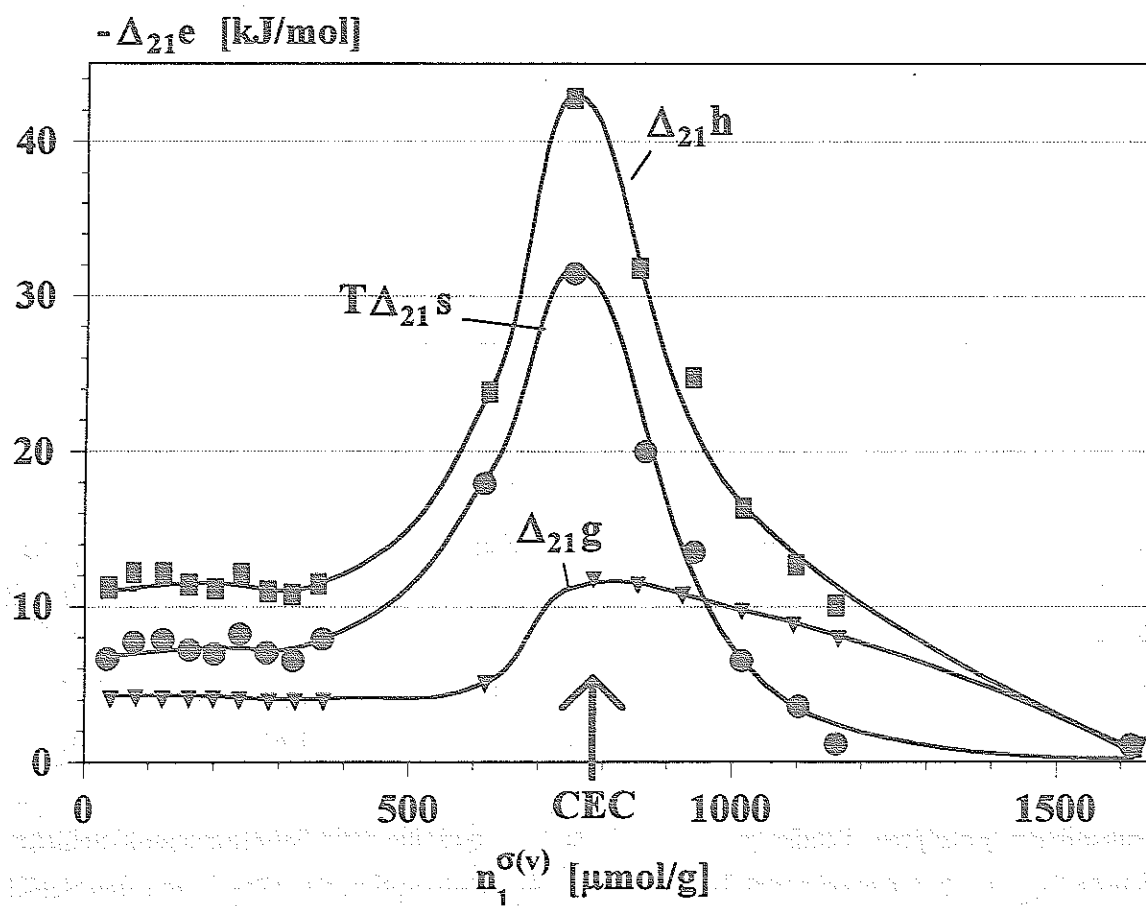


Abb. 25 Abhängigkeit der molaren Adsorptionsenergien $\Delta_{21}e$ von der an Fe^{III} -Montmorillonit adsorbierten Anilinemenge $n_1^{\sigma(v)}$

Wie für einen *high-affinity* Adsorptionsprozeß zu erwarten ist, besitzen die molaren Adsorptionseenthalpien $\Delta_{21}h$ der Anilinadsorption an Fe^{III} -Montmorillonit im Vergleich zu den S_4 -Typ-Isothermen schon bei kleinen Bedeckungsgraden von $n_1^{\sigma(v)} = 40 \mu\text{mol/g}$ hohe exotherme Werte

von ca. -11 kJ/mol. Untypisch für eine H₂-Isotherme ist, daß die molare Adsorptionseenthalpie $\Delta_{21}h$ oberhalb einer adsorbierten Menge von 320 $\mu\text{mol/g}$ exponentiell auf ein Energiemaximum von -45 kJ/mol bis zur CEC ansteigt. Der Platzbedarf dieser adsorbierten Anilinderivatmenge entspricht dem einer monomolekularen Bedeckung der Fe^{III}-Montmorillonit-Zwischenschicht mit Anilin bzw. Toluidinmolekülen. Der plötzliche Energieanstieg bei 320 $\mu\text{mol/g}$ ließe sich gut durch einen kooperativen Effekt während des Adsorptionsprozesses erklären. Oberhalb der CEC nimmt der Term $\Delta_{21}h$ dann wieder kleinere Werte an, die bis zum Adsorptionsmaximum $n_{1,i}^{\sigma(v)}$ exponentiell gegen Null laufen.

Die freie molare Adsorptionseenthalpie $\Delta_{21}g$ der Anilinsorption an Fe^{III}-Montmorillonit zeigt einen ähnlichen Kurvenverlauf wie die $\Delta_{21}h$ -Kurve mit einem Maximum an der CEC. Dabei liegt das Maximum der $\Delta_{21}h$ -Kurve um etwa -30 kJ/mol höher als das der $\Delta_{21}g$ -Kurve.

Aufgrund dieser Tatsache resultiert aus dem Term für die molare Adsorptionsentropie $T \cdot \Delta_{21}s$ ein negativer Werteverlauf mit einem Maximum an der CEC.

Die kalorimetrisch ermittelten Adsorptionswärmen der Chloraniline und des 4-Nitroanilins sind, wie schon bei den anderen homoionischen Montmorilloniten, zu gering, um genaue Aussagen über den Enthalpieverlauf während der Adsorption dieser Anilinderivate an Fe^{III}-Montmorillonit zu machen.

Tabelle 17 faßt die thermodynamischen Daten der Adsorption von Anilinderivaten an Fe^{III}-Montmorillonit bis zum Adsorptionsmaximum $n_{1,i}^{\sigma(v)}$ zusammen.

Sowohl die totale freie molare Adsorptionseenthalpie $\Delta_{21}g_i$, als auch die totale molare Adsorptionseenthalpie $\Delta_{21}h_i$ der Anilinderivatadsorption für Fe^{III}-Montmorillonit werden, wie schon bei den zuvor diskutierten homoionischen Montmorilloniten, mit steigendem pKs-Wert der Aniline zunehmend exergonischer bzw. exothermer. Dies wiederum bedeutet, daß sowohl die Affinität, als auch die Bindungsstärke der Anilinderivate mit steigender Basizität zunimmt. Interessant ist auch die Betrachtung des totalen molaren Entropieterms $T \Delta_{21}s_i$. Dieser nimmt mit steigender Acidität der Aniline immer positivere Werte an, so daß das Chloranilin und das 4-Nitroanilin eine relativ hohe positive Adsorptionsentropie besitzen. Für den Gesamtadsorptionsprozeß besagt dies, daß die Unordnung der Systeme mit steigender Acidität der Anilinderivate wächst.

Tab. 17 Thermodynamische Daten der Anilinderivatadsorption an Fe^{III}-Montmorillonit

Adsorptiv	pKs-Wert	$\Delta_{21}g_i$ [kJ/mol]	$\Delta_{21}h_i$ [kJ/mol]	$T \Delta_{21}s_i$ [kJ/mol]	$n_{1,i}^{\sigma(v)}$ [$\mu\text{mol/g}$]
4-Toluidin	5,10	-12,8	-23,9	-11,1	1111
Anilin	4,60	-9,8	-14,5	-4,7	1691
4-Chloranilin	3,93	-9,4	-2,1	+7,3	627
4-Nitroanilin	1,00	-2,2	0,0	+2,2	35

Die Adsorptionseenthalpien für die Adsorption der Anilinderivate, insbesondere des Anilins und des 4-Toluidins, an Fe^{III}-Montmorillonit sind im Vergleich zu den anderen Montmorilloniten sehr stark exotherm. Dieser Unterschied wirft die Frage nach der Natur der Bindung zwischen den Anilinderivatmolekülen und dem Fe^{III}-Montmorillonit auf. In der Literatur werden diesbezüglich eine Reihe von Modellen beschrieben.

Eine direkte Komplexbildung zwischen den Eisenkationen der Silicatzwischenschicht und den Aminogruppen der Aniline wird in der Literatur als sehr unwahrscheinlich beschrieben, da Komplexe dieser Art nicht stabil sind [79].

Moreale et al. [13], Soma et al. [37] und Cloos et al. [80] beschreiben die Bildung eines π -Komplexes zwischen Anilinmolekülen und Fe³⁺-Kationen in der Fe^{III}-Montmorillonit-Zwischenschicht. Dabei erfolgt eine Oxidation des Anilins zum Aniliniumradikalkation mit anschließender Polymerisation zum Polyanilin, wie sie schon in Kapitel 4.1.2.1 für die Wechselwirkung von Anilin mit Cu^{II}-Montmorillonit beschrieben wurde.

Bei den hier durchgeführten Experimenten kann jedoch eine Polymerisation des Anilins ausgeschlossen werden, da weder eine Schwarzfärbung des Fe^{III}-Montmorillonites, noch die einem Polyanilin entsprechenden IR-Banden nach der Anilinadsorption an Fe^{III}-Montmorillonit beobachtet werden können. Auf die IR-Daten wird an späterer Stelle näher eingegangen.

Ein möglicher Grund für die unterschiedlichen Ergebnisse könnte in einer Alterung des Fe^{III}-Montmorillonits bestehen. Nach McBride et al. [81] verliert der Fe^{III}-Montmorillonit mit der Zeit seine Oxidationskraft. Gestützt wird dies dadurch, daß frisch hergestellter Fe^{III}-Montmorillonit mit Anilin eine intensive Rotfärbung ergibt, die wiederum auf eine Komplexbildung schließen läßt, während der über mehrere Wochen gelagerte Fe^{III}-Montmorillonit keine oder nur eine geringe Farbveränderung nach der Adsorption von Anilinderivaten zeigt.

Wie bereits oben angesprochen, wurden IR-spektroskopische Messungen durchgeführt, um die Frage nach der Natur der Bindung des Anilins zur Fe^{III}-Montmorillonit-Oberfläche in wässriger Lösung aufzuklären. Wie schon bei der Adsorption von Anilin an Cu^{II}-Montmorillonit liegt auch bei der Anilinadsorption an Fe^{III}-Montmorillonit ein hohes Adsorptionsmaximum $n_{Li}^{\sigma(v)}$ vor, das eine IR-Spektroskopische Untersuchung zuläßt.

Strukturaufklärung

Die Abbildung 26 zeigt die IR-Spektren von Fe^{III}-Montmorillonit (a), Anilin (b), Fe^{III}-Montmorillonit/Anilin-Adsorbat bei $n_{Li}^{\sigma(v)} = 1600 \mu\text{mol/g}$ (c) und Anilinium-Montmorillonit (d) [10]. Das Fe^{III}-Montmorillonit besitzt im Vergleich zu den anderen untersuchten homoionischen Montmorilloniten ein verändertes IR-Spektrum (a). So tritt beispielsweise bei 1430 cm^{-1} eine zusätzliche Bande auf, die nicht näher zugeordnet werden kann. Darüber hinaus zeigt der Fe^{III}-Montmorillonit eine Veränderung in Form und Lage der ν -OH-Valenzschwingungen und der δ -OH-Deformationsbanden des Wassers.

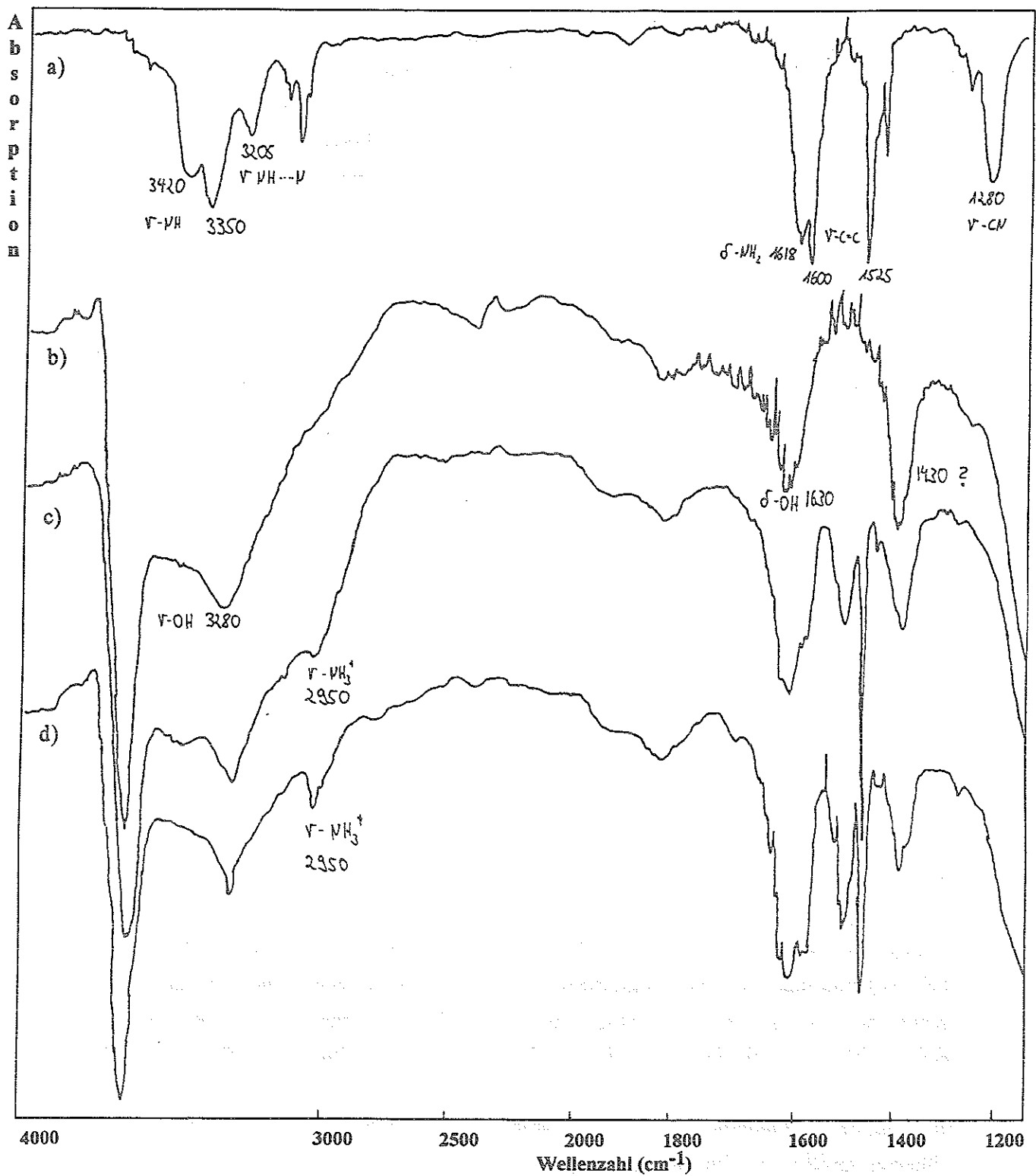


Abb. 26 IR-Spektren von a), Anilin b), Fe^{III} -Montmorillonit c) Fe^{III} -Montmorillonit/Anilin-Adsorbat $n_1^{\text{a(v)}} = 1600 \mu\text{mol/g}$ und (d) Anilinium-Montmorillonit [10].

Im IR-Spektrum des Fe^{III} -Montmorillonits (a) wird bei 3280 cm^{-1} eine relativ scharfe $\nu\text{-OH}$ Valenzschwingung beobachtet. Die Schärfe der Bande weist auf eine relativ geringe Beweglichkeit der Wassermoleküle hin. Die Tatsache, daß die $\nu\text{-OH}$ Valenzschwingung beim Fe^{III} -Montmorillonit im Vergleich zu den anderen Montmorilloniten zu kleineren Wellenzahlen verschoben ist, läßt sich mit einer Bindungsverlängerung erklären. Beide Beobachtungen deuten auf relativ stabile Wasserstoffbrückenbindungen der Wassermoleküle hin.

Auch die $\delta\text{-OH}$ Deformationsbande des Wassers im Fe^{III} -Montmorillonit bei 1630 cm^{-1} zeichnet sich im Vergleich zu den anderen homoionischen Montmorilloniten durch ihre Schärfe aus, wobei die Bandenlage gegenüber den anderen Montmorilloniten nicht verändert ist.

Ein Vergleich des IR-Spektrums des Fe^{III} -Montmorillonit/Anilin-Adsorbats mit dem des Anilinium-Montmorillonits von S. Yariv et al [10] zeigt hinsichtlich der Bandenlagen weitestgehend Übereinstimmung. So läßt sich die Bande bei 2950 cm^{-1} einer schwachen $\nu\text{-NH}_3^+$ -Valenzschwingung zuordnen. Die breite Bande bei 3340 cm^{-1} wird laut Yariv et al. [10] durch Aniliniumkationen hervorgerufen, die keine Wasserstoffbrücken ausbilden.

Aus diesen Ergebnissen kann geschlossen werden, daß die Adsorption des Anilins an der Fe^{III} -Montmorillonit-Oberfläche über eine Protonierung des Anilins erfolgt (s. Adsorptionsmodell).

Eine weitere Beobachtung ist, daß die Banden des Zwischenschichtwassers bei 3280 cm^{-1} und 1630 cm^{-1} nach der Adsorption von Anilin vollständig verschwunden sind. Dieses Ergebnis, wie auch die röntgendiffraktometrischen Daten, weisen auf eine nahezu vollständige Verdrängung des interlamellaren Wassers des Fe^{III} -Montmorillonits durch das Anilin hin. Aufgrund der hier diskutierten Ergebnisse und unter Hinzunahme der Literaturdaten läßt sich für die Anilin-derivatadsorption an Fe^{III} -Montmorillonit das folgende in Abbildung 27 dargestellte Adsorptionsmodell vorstellen.

Adsorptionsmodell

In einem ersten Schritt (Abb. 27A) erfolgt eine ungehinderte Interkalation der Aniline in den Fe^{III} -Montmorillonit. Der Grund für die unmittelbare Interkalation der Aniline in die Silicatzwischenschicht ist eine veränderte Wasserstruktur im Fe^{III} -Montmorillonit im Vergleich zu den anderen Montmorilloniten. Die Wasserstruktur im Fe^{III} -Montmorillonit zeichnet sich durch eine geringere Ordnung und damit durch eine verminderte Stabilität aus. Für eine labilere Bindung der Wassermoleküle im Fe^{III} -Montmorillonit im Vergleich zu den übrigen Montmorilloniten sprechen die folgenden Meßergebnisse:

- Fe^{III} -Montmorillonit besitzt eine veränderte Form und Struktur der Wasserbanden im IR-Spektrum.
- Fe^{III} -Montmorillonit besitzt nach der Vakuumtrocknung einen um ca. 30% geringeren Wassergehalt (s. Tab. 2)
- Fe^{III} -Montmorillonit besitzt die geringste, in der DTA gemessene Verdampfungsenthalpie $\Delta_v H$ des locker gebundenen Zwischenschichtwassers (s. Tab. 2).

Aufgrund der geringeren Stabilität der Wasserstruktur können die zu adsorbierenden Anilinderivatmoleküle leichter in die Fe^{III} -Montmorillonit-Zwischenschicht eindringen. Dort verdrängen sie die Wassermoleküle aus der Zwischenschicht, wodurch der Fe^{III} -Montmorillonit kollabiert (Abb. 27B).

Im nächsten Schritt werden die Anilinemoleküle im Zwischenschichtraum protoniert. Dies geschieht durch die Protonen des $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}$ -Hydrolysegleichgewichts (Abb. 28A). Dabei wird von den Anilinemolekülen sukzessive ein Proton nach dem anderen aus dem Hydrolysegleichgewicht $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_{6-x}(\text{OH})_x]^{(3-x)+} + x\text{H}^+$ für $x = 0-3$ abgefangen. Am Ende dieser Reaktion haben sich kolloidales Eisenhydroxid $[\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ [75] und Aniliniumkationen gebildet. Bei einer adsorbierten Menge, die der Kationenaustauschkapazität CEC entspricht, sind alle Protonen des Hydrolysegleichgewichts abgereagert.

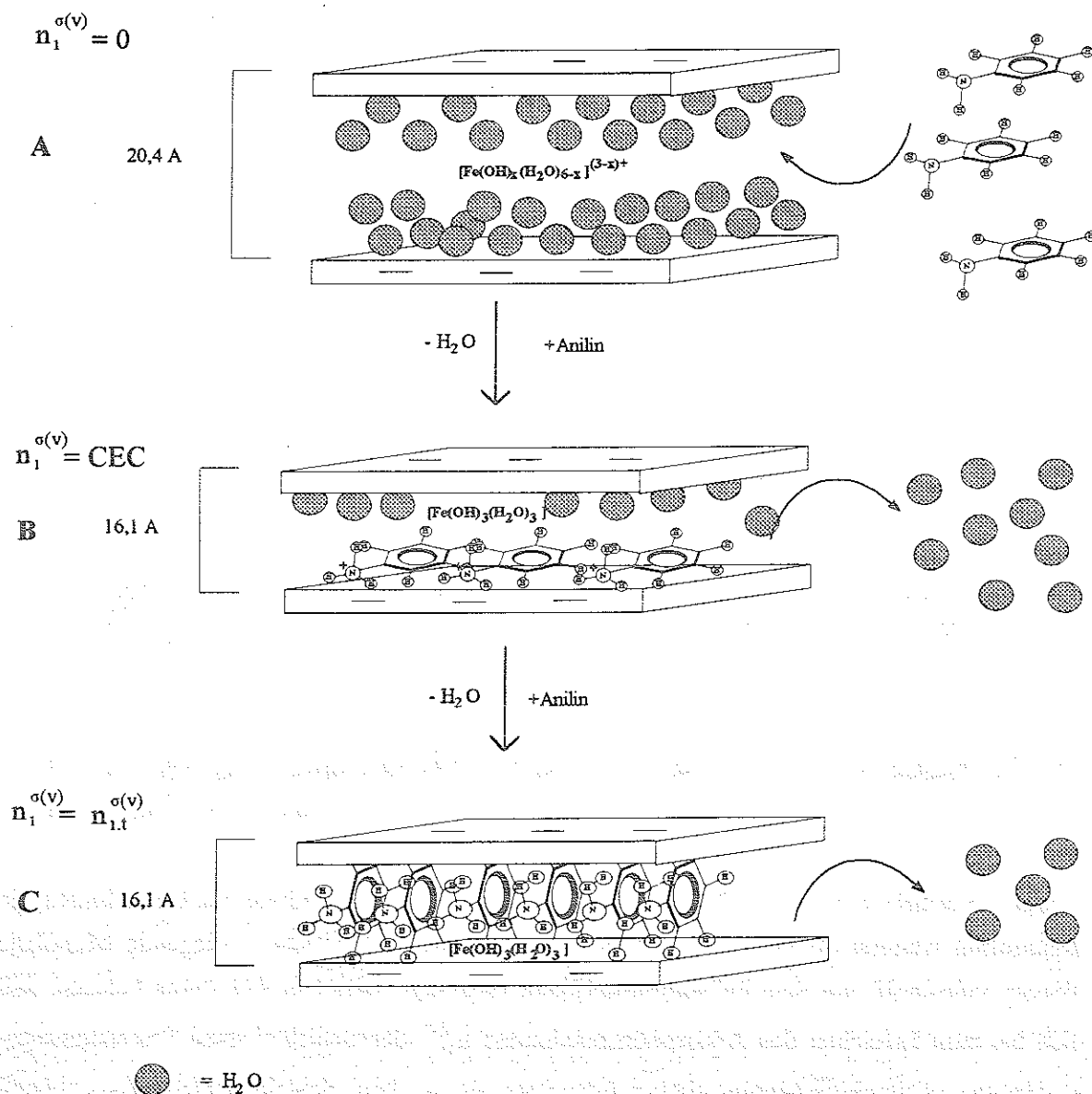


Abb. 27 Schematische Darstellung der Anilinsorption an Fe^{III} -Montmorillonit

Zu diesem Zeitpunkt liegt in etwa eine Monolage Aniliniumkationen in der Fe^{III}-Montmorillonit-Zwischenschicht vor, die über elektrostatische Wechselwirkungen an die Silikatoberfläche bindet.

Dieser über Aniliniumkationen ablaufende Adsorptionsmechanismus erklärt auch die bis zur CEC ansteigenden molaren Adsorptionsenergien Δ_{21h} und Δ_{21g} (siehe Abb. 26). Mit zunehmender Zahl adsorbierter Aniliniumkationen wird die Fe^{III}-Montmorillonit-Oberfläche immer hydrophober, was zur Folge hat, daß die Adsorption neuer, in die Zwischenschicht interkalierender Aniline immer mehr begünstigt wird. Dieser kooperative Effekt läßt sich dadurch erklären, daß die hydrophoben Wechselwirkungen zwischen den neu hinzutretenden Aniliniummolekülen und einer mit Aniliniumkationen vorbelegten Montmorillonitoberfläche stärker sind als die Wechselwirkungen zwischen Aniliniummolekülen und einer hydratisierten Montmorillonitoberfläche. Dieser kooperative Adsorptionsmechanismus endet mit Erreichen der CEC. Sie entspricht einer adsorbierten Anilinmenge $n_1^{\sigma(v)}$ von 800 $\mu\text{mol/g}$, was annähernd einer monomolekularen Bedeckung der Fe^{III}-Montmorillonit-Zwischenschicht mit Aniliniumkationen entspricht.

Wie bereits erwähnt, wird bei diesem Adsorptionsprozeß das Zwischenschichtwasser des Fe^{III}-Montmorillonits verdrängt, wodurch sich der Schichtabstand d_{001} des Fe^{III}-Montmorillonits in Suspension von 20,4 Å auf 16,1 Å vermindert. An der CEC ist immer noch etwa eine Monolage Wasser in der Zwischenschicht vorhanden, was aus der Differenz von 2,8 Å zwischen dem vakuumgetrockneten d_{001T} und dem Fe^{III}-Montmorillonit-Schichtabstand d_{001S2} in Suspension hervorgeht.

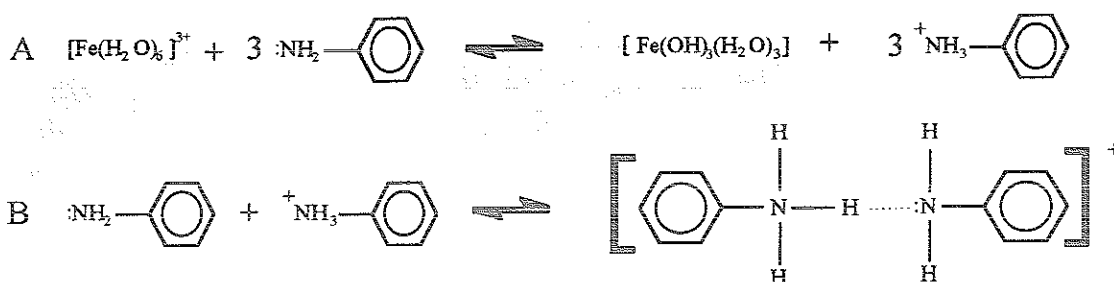


Abb. 28 Bindungsmechanismus von Anilin an Fe^{III}-Montmorillonit A) unterhalb der Kationenaustauschkapazität CEC B) oberhalb der Kationenaustauschkapazität CEC

Der letzte Schritt des Adsorptionsprozesses (Abb. 27C) erfolgt oberhalb der CEC. Durch die Adsorption weiterer Anilinmoleküle wird die in der Zwischenschicht vorliegende Monolage Wasser vollständig aus dem Fe^{III}-Montmorillonit verdrängt. Dies läßt sich daran belegen, daß sich bis zum Erreichen des Adsorptionsmaximums $n_{11}^{\sigma(v)}$ der Schichtabstand des vakuumgetrockneten Anilin/Fe^{III}-Montmorillonit-Adsorbats d_{001T} dem Schichtabstand d_{001S2} Fe^{III}-Montmorillonits in Suspension annähert. Dieser zuletzt beschriebene Adsorptionsvorgang, für sich betrachtet, entspricht weitestgehend einer Adsorption von Anilin an einen Anilinium-

Montmorillonit. Einen solchen Adsorptionsmechanismus von Anilin an Anilinium-Montmorillonit haben S.Yariv et al. [10] IR-spektroskopisch untersucht. Sie kommen zu dem Ergebnis, daß sich zwischen dem Anilin und dem Anilinium-Zwischenschichtkation ein Assoziationskomplex ausbildet (Abb. 28B). Es soll sich dabei um einen Komplex handeln, wie er bereits von Farmer et al. [82] und Russel et al. [83] für die Bindung von Pyridin an Pyridinium-Montmorillonit beschrieben wurde.

Der gebildete Assoziationskomplex ist nicht planar. Was die Wechselwirkungen der Anilinmoleküle mit den gebundenen Aniliniumkationen und die daraus resultierende Anordnung der Moleküle zueinander anlangt, gibt es theoretisch zwei Möglichkeiten. Die eine ist, daß sich die neu adsorbierten Anilinmoleküle senkrecht zur Silicatoberfläche organisieren, um eine H-Brücke zum Aniliniumkation bilden zu können. Die andere Möglichkeit ist eine Anlagerung parallel zur Aniliniumoberfläche. Die senkrechte Anordnung dürfte aufgrund der Konjugation der π -Elektronen der aromatischen Anilinringe energetisch stabiler sein.

Dieser Mechanismus erklärt auch den plötzlichen Anstieg des Fe^{III} -Montmorillonit-Schichtabstandes $d_{001\text{T}}$ oberhalb der CEC (s. Interkalation).

Die Frage, wie die Bindung von Chloranilin an den Fe^{III} -Montmorillonit erfolgt, kann aufgrund der vorliegenden Ergebnisse nicht geklärt werden. Es läßt sich vermuten, daß wie schon für Anilin und Toluidin beschrieben- in der Nähe der Eisenzwischenschichtkationen eine Protonierung der Chloraniline erfolgt und diese als Chloraniliniumkationen in der Zwischenschicht gebunden werden. Die $n_{\text{Li}}^{\sigma(\text{v})}$ -Werte der Chloranilinadsorption von ca. 600 $\mu\text{mol/g}$ lassen darauf schließen, daß vermutlich der letzte Schritt der Hydrolyse des Fe^{III} -Hexaquokations $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+ \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3 + x \cdot \text{H}^+$ nicht stattfindet, da die Chloraniline nicht basisch genug sind, um die Protonen aus diesem Gleichgewicht abzufangen.

Der Fe^{III} -Montmorillonit zeigt im Gegensatz zu allen anderen untersuchten Montmorilloniten ausgesprochen gute Adsorptionseigenschaften bezüglich verschiedener Anilinderivate. Diese Eigenschaft macht der Fe^{III} -Montmorillonit für ganz unterschiedliche technische Anwendungen interessant.

Aufgrund der hohen Affinität der Anilinderivate zum Fe^{III} -Montmorillonit sowie der sehr geringen Herstellungskosten würde sich beispielsweise eine Verwendung als Trink- und Abwasserreinigungsmittel für Anilinderivate und andere basische Verbindungen anbieten [84]. Zu klären wäre jedoch die Regeneration und die Anwendung in realen Systemen.

Überblick über die H-Typ-Systeme

- Fe^{III} -Montmorillonit/Anilinderivat-Systeme sind nur pseudo-H-Typ-Systeme. Sie zeigen die thermodynamischen Eigenschaften eines S-Typ-Systems mit einer Interkalationskonzentration von $c_I = 0$
- Fe^{III} -Montmorillonit/Anilinderivat-Systeme weisen von allen untersuchten Systemen die negativsten totalen freien molaren Adsorptionseenthalpien Δ_{21g} und negativsten totalen molaren Adsorptionseenthalpien Δ_{21h} auf
- die Bindung der Aniline erfolgt durch Protonierung und anschließender Adsorption als Aniliniumkation im Zwischenschichtraum

4.1.4 Allgemeines Adsorptionsmodell zur Wechselwirkung von Anilinderivaten mit homoionischen Montmorilloniten

Die Ergebnisse der in den Kapiteln 4.1.1, 4.1.2 und 4.1.3 beschriebenen Experimente haben gezeigt, daß die Wechselwirkungen zwischen Anilinen und homoionischen Montmorilloniten im wesentlichen durch drei Faktoren bestimmt werden. Diese sind der Peptisierungsgrad des Montmorillonits, der pKs-Wert der Aniline und die Hydrolysekonstante des Montmorillonit-Zwischenschichtkations.

Für die nicht peptisierenden Montmorillonite, wozu der Ca^{2+} -, Ni^{2+} , Cu^{2+} und der Fe^{3+} -Montmorillonit zählen, läßt sich allgemein feststellen, daß die Anilinderivate unterhalb einer bestimmten Interkalationskonzentration, c_I genannt, nicht interkalieren. Der Fe^{3+} -Montmorillonit bildet hier eine Ausnahme, weshalb er an dieser Stelle nicht eingehender diskutiert werden soll. Für die übrigen Montmorillonite hingegen gilt, daß die Wechselwirkungen zwischen den Anilinen und dem jeweiligen Schichtsilicat im Konzentrationsbereich unterhalb des c_I -Wertes nur sehr schwacher Natur sind und in erster Linie durch die Löslichkeit der Aniline bestimmt werden. Diese Beobachtungen legen den Schluß nahe, daß die Adsorption unterhalb der Interkalationskonzentration c_I auf hydrophobe Wechselwirkungen der Aniline mit der äußeren Oberfläche der Montmorillonite beruht.

Oberhalb des c_I -Wertes wechselt der Adsorptionsmechanismus. In diesem Konzentrationsbereich findet eine Interkalation der Aniline in den Zwischenschichtraum der Montmorillonite statt. Der Wert für c_I wird dabei maßgeblich durch zwei Größen bestimmt. Eine der beiden Größen ist der pKs-Wert der Anilinderivate (Kapitel 4.1.2.1 "Cu^{II}-Montmorillonit"). Mit zunehmender Basizität der Anilinderivate verschiebt sich der Wert von c_I exponentiell zu kleineren Gleichgewichtskonzentrationen. Die andere Größe, die den Wert von c_I entscheidend mitbestimmt, ist die Hydrolysekonstante K_{11} des Zwischenschichtkations M^{n+} . Die Abbildung 29 veranschaulicht den Einfluß der Hydrolysekonstanten K_{11} auf die Interkalationskonzentration c_I am Beispiel der Adsorption von Anilin an verschiedenen homoionischen Montmorilloniten.

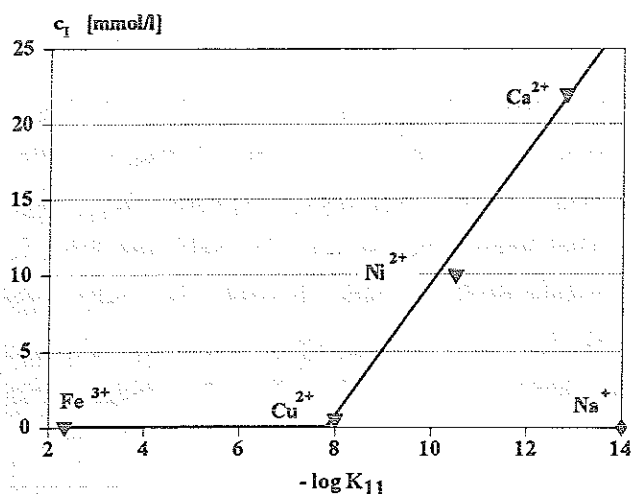


Abb.29 Abhängigkeit der Interkalationskonzentration c_I vom Logarithmus der Hydrolysekonstanten K_{11} des Montmorillonit-Zwischenschichtkations am Beispiel der Adsorption von Anilin an homoionischen Montmorilloniten.

Deutlich erkennbar ist die lineare Abhängigkeit zwischen dem c_I -Wert und dem Logarithmus von K_{11} im Falle der Adsorption von Anilin an Ca^{2+} -, Ni^{II} - und Cu^{II} -Montmorillonit. Die Abbildung 29 zeigt außerdem, warum für die Adsorption von Anilinderivaten an nicht peptisiertem Fe^{III} -Montmorillonit eine *high-affinity*-Isotherme (H-Typ-Isotherme) beobachtet wird. Die Hydrolysekonstante K_{11} des Fe^{3+} -Kations ist mit einem Wert von $10^{-2,2}$ so groß, daß der zugehörige c_I -Wert der Anilinsorption an Fe^{III} -Montmorillonit praktisch bei Null liegt. Das wiederum bedeutet, daß hier eine sofortige Interkalation der Aniline in den Fe^{III} -Montmorillonit erfolgt.

Wie läßt sich nun die beschriebene Abhängigkeit der Interkalationskonzentration c_I vom pK_s -Wert des jeweiligen Anilinderivats und der Hydrolysekonstanten K_{11} erklären. Dazu soll noch einmal auf die in den Kapiteln 4.1.1 bis 4.1.3 vorgestellten Modelle zur Bindung der Aniline an die Montmorillonite Bezug genommen werden. Wie bereits erwähnt, erfolgt die Bindung der Aniline in erster Linie am Zwischenschichtkation. Hierbei werden zwei Bindungstypen diskutiert. Liegt eine direkte Koordination des Anilins zum Zwischenschichtkation vor, handelt es sich um eine Komplexbindung vom Typ I (Abb.30B). Im Typ II-Komplex bildet das Anilin über seine Aminogruppe eine Wasserstoffbrückenbindung zu einem polarisierten Wassermolekül aus, welches direkt an das Zwischenschichtkation koordiniert ist (Abb.30A). Die beiden Bindungstypen lassen sich durch folgende Gleichgewichtsreaktionen beschreiben :

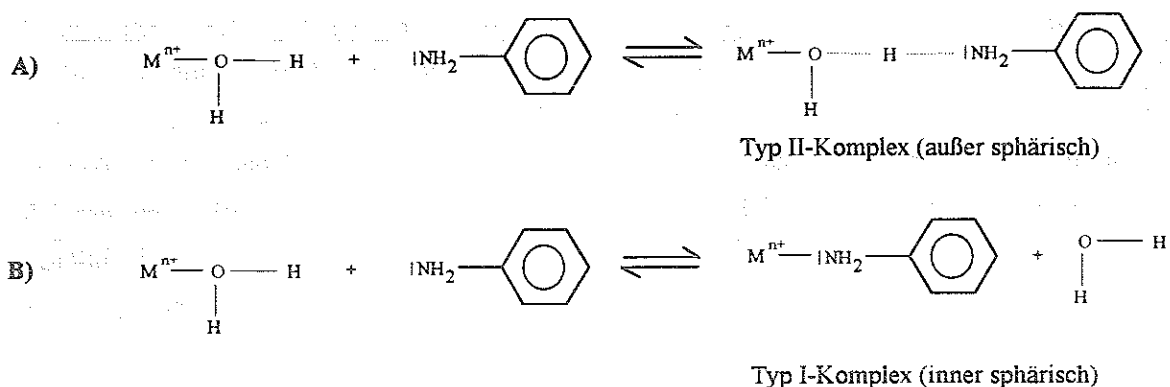


Abb.30 Gleichgewichte der Bindung von Anilin an die Zwischenschichtkationen homoionischer Montmorillonite

Diese Gleichgewichte bestimmen, ob eine Interkalation der Aniline in den Montmorillonit-Zwischenschichtraum stattfindet. Ist der pK_s -Wert eines Anilinderivats sehr niedrig, wie zum Beispiel beim 4-Nitroanilin ($\text{pK}_s = 1$), oder die Hydrolysekonstante K_{11} des Zwischenschichtkations sehr klein, liegen die Gleichgewichte weit auf der Seite der Edukte. Umgekehrt verhält es sich, wenn das Anilinderivat stark basisch ist oder die Hydrolysekonstante K_{11} des Zwischenschichtkations M^{n+} , wie beispielsweise im Falle des Fe^{III} -Montmorillonits, sehr hoch ist. Dann liegen die in Abbildung 30 dargestellten Gleichgewichte weit auf der Seite der Produkte.

Ausgehend von einer bestimmten Menge an gebildeten Typ I- bzw. Typ II-Komplexen kommt es zur Zerstörung der stark geordneten Wasserstruktur (siehe Kapitel 4.1.2.1 Interkalation), infolgedessen eine sofortige Interkalation der Aniline in die Silicatzwischenschicht stattfindet. Die Lage der Gleichgewichte drückt sich in der Größe der Affinität zwischen den Anilinen und den Montmorilloniten aus. Als durchschnittliches Maß für die Affinität über den gesamten Adsorptionsprozeß gilt die differentielle freie molare Adsorptionseenthalpie $\Delta_{21}g_i$. Zwischen den ermittelten freien Adsorptionseenthalpien $\Delta_{21}g_i$, den Hydrolysekonstanten K_{11} der Zwischenschichtkationen und den pKs-Werten der untersuchten Anilinderivate besteht, mit Ausnahme des peptisierten Na^+ -Montmorillonits, ein empirischer Zusammenhang, der durch die Gleichung 24 beschrieben wird. Mit Hilfe dieser Gleichung lassen sich die gemessenen $\Delta_{21}g_i$ -Werte mit einer geringfügigen Abweichung von 1,1 kJ/mol relativ genau anpassen.

$$\Delta_{21}g_i = -\log K_{11} \cdot (0,04 \cdot \text{pKs} + 0,49) - 1,08 \cdot \text{pKs} - 6,24 \quad (24)$$

In Abbildung 31 ist die Abhängigkeit der drei Größen $\Delta_{21}g_i$, K_{11} und pKs der Gleichung 24 graphisch veranschaulicht. Wie schon mehrfach erwähnt, zeigt die Adsorption von Anilinderivaten an Na^+ -Montmorillonit ein abweichendes Verhalten im Vergleich zu den anderen Montmorilloniten. Der Grund hierfür ist, daß der Na^+ -Montmorillonit peptisiert vorliegt und die gemessenen $\Delta_{21}g_i$ -Werte sich deshalb nicht mit der Gleichung 24 anpassen lassen. Um das außergewöhnliche Verhalten des Na^+ -Montmorillonits zu verdeutlichen, sind in Abbildung 31 die zugehörigen $\Delta_{21}g_i$ -Werte bei $\log K_{11} = -14$ zusätzlich eingezeichnet. Deutlich erkennbar weichen diese Werte von der linearen Funktion ab, die durch Gleichung 24 definiert ist. Die $\Delta_{21}g_i$ -Werte des Anilinderivat/ Na^+ -Montmorillonit-Systems sind dem K_{11} -Wert des Na^+ -Kations entsprechend zu groß. Das läßt sich durch die Peptisation und die damit verbundene direkte Zugänglichkeit der gesamten Na^+ -Montmorillonit-Oberfläche erklären.

Für die Adsorption von Anilinderivaten an nicht-peptisierte Montmorillonite sind in Abbildung 31 zwei lineare Zusammenhänge erkennbar. Die freien molaren Adsorptionseenthalpien $\Delta_{21}g_i$ steigen einerseits linear mit zunehmenden pKs-Werten der Anilinderivate und andererseits mit immer größer werdenden Hydrolysekonstanten K_{11} der Zwischenschichtkationen.

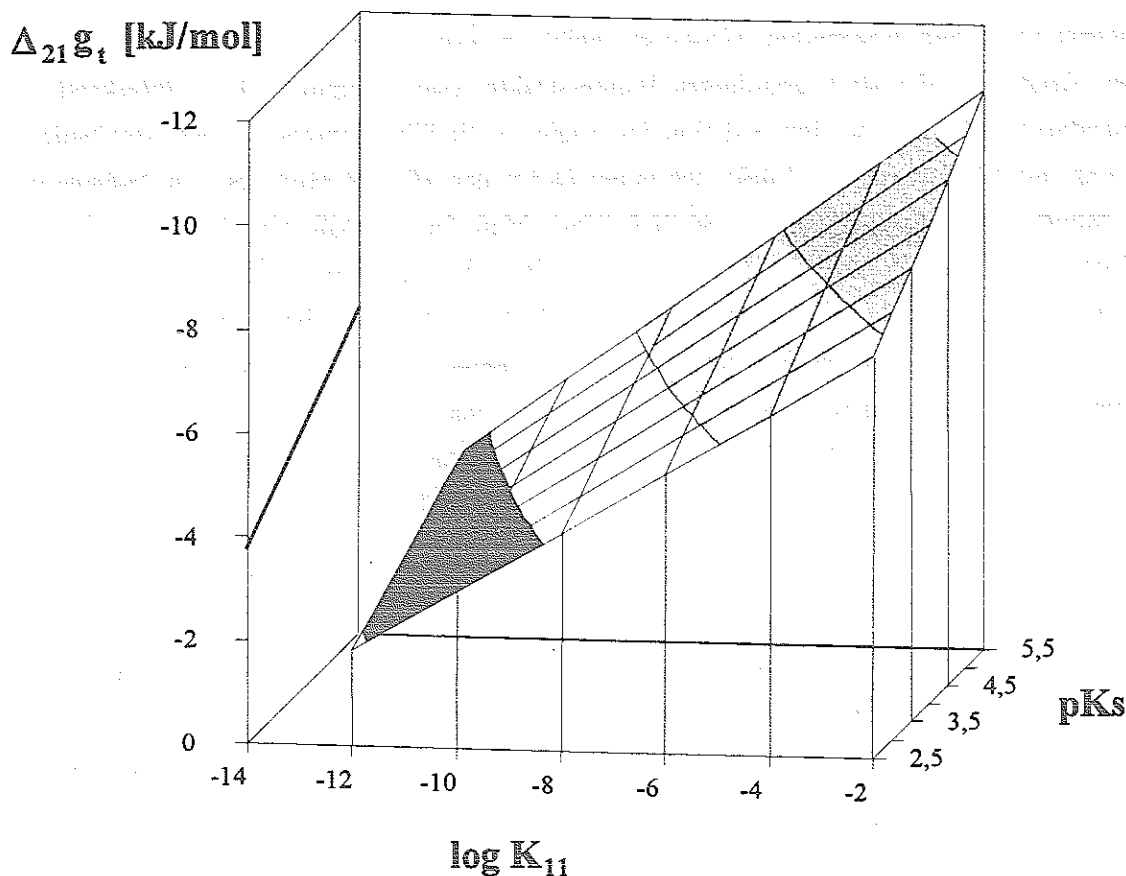


Abb. 31 Abhängigkeit der freien Adsorptionsenthalpien $\Delta_{21}g_t$ vom Logarithmus der Hydrolysekonstanten K_{11} des Montmorillonit-Zwischenschichtkations und dem pKs-Wert der Anilinderivate

Hinsichtlich der Bindungsstärke besteht zwischen den Anilinderivaten und den homoionischen Montmorilloniten ebenfalls ein direkter Zusammenhang. Ein Maß für die relative Bindungsstärke ist die molare Adsorptionsenthalpie $\Delta_{21}h_t$.

Analog zu den freien molaren Adsorptionsenthalpien $\Delta_{21}g_t$ zeigen auch die Adsorptionsenthalpien $\Delta_{21}h_t$ eine lineare Abhängigkeit von der Hydrolysekonstanten K_{11} und den pKs-Werten der untersuchten Anilinderivate. Diesen Zusammenhang beschreibt die empirische Gleichung 25 näherungsweise. Die Gleichung erlaubt eine Anpassung der gemessenen $\Delta_{21}h_t$ -Werte auf 2,8 kJ/mol genau. Für den mittleren und hohen Energiewertebereich von -5 bis -25 kJ/mol zeigen die gemessenen molaren Enthalpiewerte $\Delta_{21}h_t$ eine gute Übereinstimmung mit der durch Gleichung 25 definierten Funktion, wohingegen für den Bereich von -5 bis 2 kJ/mol nur eine mäßige Anpassung der Energiewerte an die Funktion vorliegt.

$$\Delta_{21}h_t = \log K_{11} \cdot (0,71 \cdot \text{pKs} - 2,39) - 11,99 \cdot \text{pKs} - 38,09 \quad (25)$$

Der in Gleichung 25 formulierte Zusammenhang zwischen den drei Größen $\Delta_{21}h_t$, dem $\log K_{11}$ des Zwischenschichtkations und dem pKs-Wert des Anilinderivats ist in Abbildung 32 graphisch dargestellt.

Wie für die $\Delta_{21}g_t$ -Werte, so gilt auch für die molare Adsorptionseenthalpie $\Delta_{21}h_t$, daß ihre Werte mit größer werdenden Hydrolysekonstanten K_{11} und mit zunehmenden pKs-Werten der Anilinderivate linear ansteigen.

$\Delta_{21}h_t$ [kJ/mol]

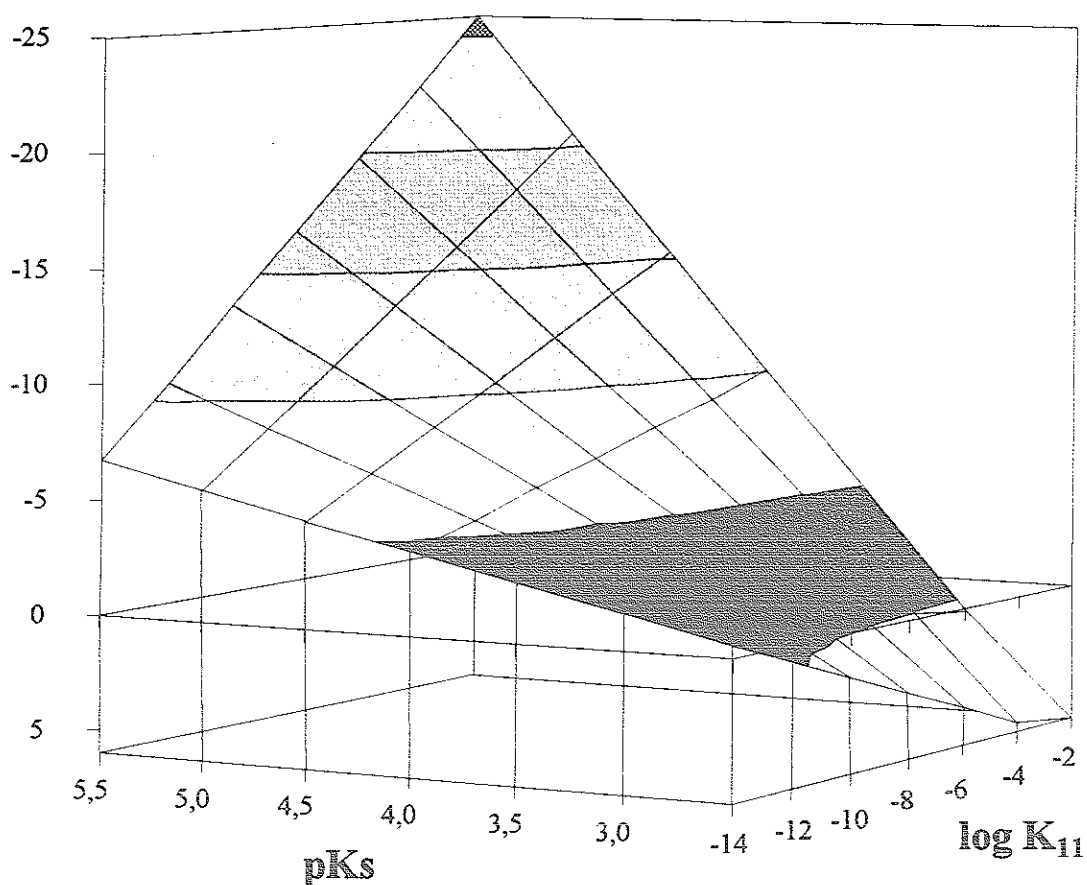


Abb. 32 Abhängigkeit der molaren Adsorptionseenthalpie $\Delta_{21}h_t$ vom Logarithmus der Hydrolysekonstante K_{11} des Montmorillonit-Zwischenschichtkations und dem pKs-Wert der Anilinderivate

Im Falle des Na^+ -Montmorillonits ist deutlich zu erkennen, daß anders als bei den $\Delta_{21}g_t$ -Werten die Peptisation des Schichtsilicats keinen Einfluß auf die molare Adsorptionseenthalpie $\Delta_{21}h_t$ besitzt. Das zeigt sich daran, daß die für den Na^+ -Montmorillonit ermittelten $\Delta_{21}h_t$ -Werte bei $\log K_{11} = -14$ und ansteigenden pKs-Werten genau in dem Wertebereich liegen, der gemäß Gleichung 25 für die Hydrolysekonstante des Na^+ -Kations zu erwarten ist.

Die vorangegangenen Kapitel haben gezeigt, daß für die Adsorption von Anilinderivaten an homoionischen Montmorilloniten in erster Linie Wechselwirkungen mit den Zwischenschichtkationen verantwortlich sind. Die Interkalation der Anilinderivate in den Montmorillonit Zwischenschichtraum wird allerdings durch die stabile Wasserstruktur in der Zwischenschicht inhibiert, was experimentell an den sigmoiden Kurvenverläufen der Adsorptionsisothermen zu erkennen ist. Diese Beobachtung läßt nun vermuten, daß Substanzen, die die Wasserstruktur in den homoionischen Montmorilloniten stark stören, einen Einfluß auf die Interkalation und damit auf den Adsorptionsprozeß der Anilinderivate besitzen sollten. Um solche Vorgänge näher untersuchen zu können, bietet sich die Verwendung von Tensiden an, die die Oberflächen von Montmorilloniten hydrophobieren und damit die Wasserstruktur des Schichtsilicats empfindlich stören. Der Einfluß dieser Tenside auf die Adsorption von Anilinderivaten soll im nächsten Kapitel 4.2 an zwei ausgewählten homoionischen Montmorilloniten behandelt werden. Als besonders geeignet erscheinen der Ca^{2+} - und der Cu^{II} -Montmorillonit. Beide zeigen Isothermen vom S-Typ für die Adsorption von Anilinderivaten, sie unterscheiden sich jedoch deutlich im Typ der Bindung, die zwischen dem Anilinderivat und dem jeweiligen Montmorillonit erfolgt.

4.2 Wechselwirkung von Anilin mit homoionischen Montmorilloniten in Gegenwart von Tensiden des Typs $C_{12}H_{25}-W$

Inzwischen sind eine Vielzahl von Untersuchungen über den Einfluß von Tensiden auf die Adsorption aromatischer Verbindungen an Montmorilloniten bekannt [3, 14, 91]. Doch bislang wurden diese Untersuchungen weder an homoionischen Montmorilloniten, noch mit Anilinderivaten als Adsorptive durchgeführt. Anhand der Literaturdaten lassen sich zwar grundlegende Kenntnisse über den Adsorptionsmechanismus ableiten, es sind jedoch keine exakten physikalischen Größen für den Einfluß von Tensiden auf die Adsorption von Anilinderivaten an homoionischen Montmorilloniten bekannt. Eine entscheidende Voraussetzung für die Untersuchung der Anilin/Montmorillonit-Wechselwirkungen in Gegenwart von Tensiden ist, die Natur und die Stärke der Tensid-Wechselwirkungen mit den hier verwendeten Montmorilloniten zu kennen. Für die Adsorption von Tensiden spielt die Ladung ihrer hydrophilen Kopfgruppe eine ganz entscheidende Rolle. Aus diesem Grund werden in den nachfolgend beschriebenen Experimenten solche Tenside ausgewählt, die alle eine Dodecylgruppe als hydrophoben Rest besitzen, sich aber in der Ladung ihrer hydrophilen Kopfgruppe unterscheiden. Es handelt sich hierbei jeweils um ein anionisches, ein kationisches und ein nichtionisches Tensid. Damit π -Wechselwirkungen zwischen den verwendeten Tensiden und den Zwischenschichtkationen der Montmorillonite vermieden werden, besitzen die Tenside keine aromatischen Reste im Strukturaufbau der hydrophilen Kopfgruppe.

Als anionisches Tensid wird Natriumdodecylsulfat SDS verwendet, von dem aufgrund seiner negativen Ladung keine starke Wechselwirkung mit der permanent negativ geladenen Montmorillonit-Oberfläche zu erwarten ist.

Die Wechselwirkung kationischer Tenside mit Montmorilloniten ist sehr gut untersucht [85-93]. Sie interkalieren durch Austausch der Zwischenschichtkationen in den Montmorillonit und zeigen starke elektrostatische sowie van der Waals-Wechselwirkungen mit den Schichtsilicaten. In den hier beschriebenen Experimenten wird als kationisches Tensid Dodecyltrimethylammoniumbromid DTB verwendet.

Im Gegensatz zu den anionischen und kationischen Tensiden ist die Wechselwirkung von nichtionischen Tensiden mit Montmorilloniten nur sehr wenig untersucht. Es konnte gezeigt werden, daß Nonylphenoethoxylate $C_9H_{19}-Phe-E_n$ mit einem Ethoxyrest E größer als $n = 7$ in Montmorillonite interkalieren und die Wechselwirkungskräfte zwischen diesen nichtionischen Tensiden und den Montmorilloniten in der Größenordnung der Adsorption kationischer Tenside liegen [94]. Aus diesem Grund wird für die folgenden Experimente Octaethylenglycolmonododecylether C12E8 als nichtionisches Tensid eingesetzt.

4.2.1 Wechselwirkung von Tensiden des Typs $C_{12}H_{25}-W$ mit Ca^{2+} - und Cu^{II} -Montmorillonit

In Abbildung 33 sind für Cu^{II} -Montmorillonit die Adsorptionsisothermen der verwendeten Tenside dargestellt. Die Adsorptionsisothermen dieser Tenside unterscheiden sich beim Ca^{2+} -Montmorillonit nur unwesentlich vom Cu^{II} -Montmorillonit, weshalb erstere hier aus Übersichtsgründen nicht gezeigt werden.

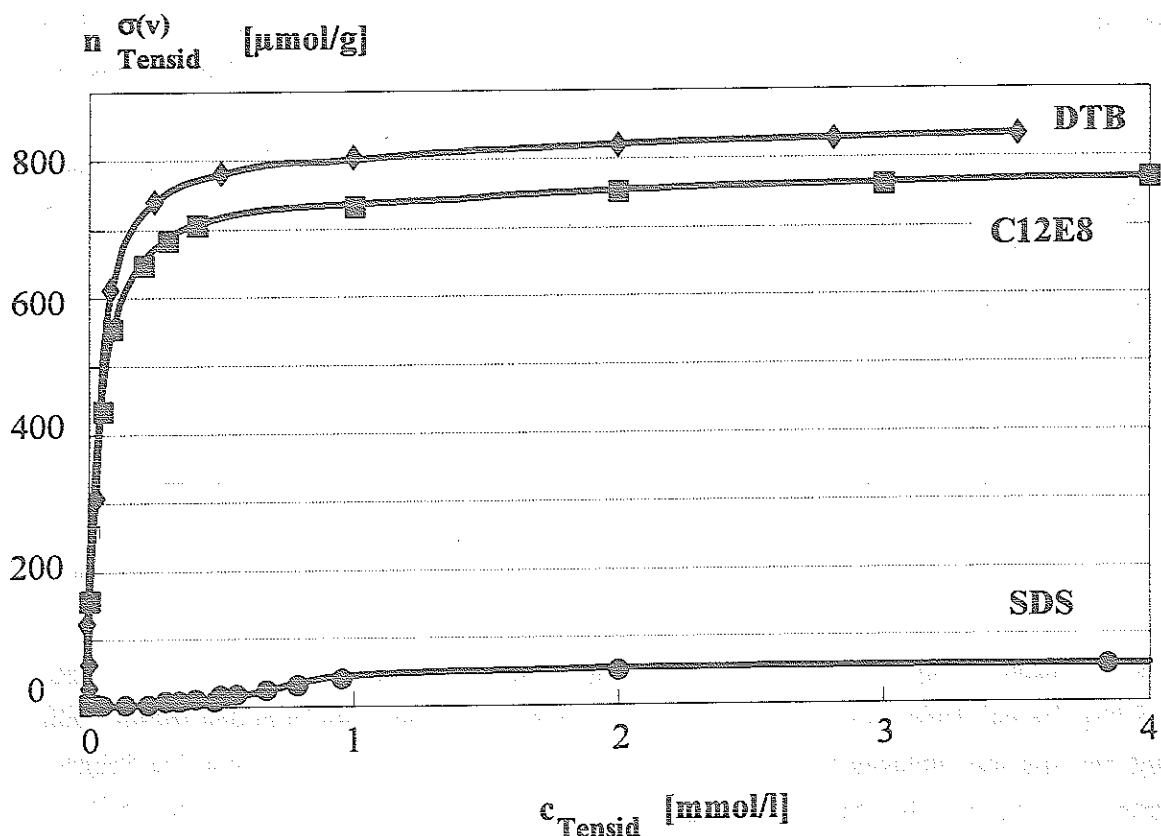


Abb. 33 Adsorptionsisothermen der Tenside $C_{12}H_{25}-W$ (W =hydrophile Kopfgruppe) an Cu^{II} -Montmorillonit

Das kationische Tensid DTB

Die Adsorption des kationischen Tensids DTB an Cu^{II} - bzw. Ca^{2+} -Montmorillonit zeigt in beiden Fällen eine Adsorptionsisotherme vom H-Typ, die für einen Kationenaustauschprozeß charakteristisch ist. Die Adsorptionsmaxima $n_{Li}^{\sigma(v)}$ der DTB-Isotherme für Ca^{2+} - bzw. Cu^{II} -Montmorillonit liegen mit 730 bzw. 820 $\mu\text{mol/g}$ (Tab. 18) in der Größenordnung der Kationenaustauschkapazität ($CEC = 0,78 \text{ meq/g}$) der verwendeten Montmorillonite. Darüber hinaus beobachtet man nach der Adsorption des DTB einen vergrößerten Schichtabstand des

vakuumgetrockneten Ca- bzw. Cu^{II}-Montmorillonits. In beiden Fällen erreicht der Schichtabstand infolge der Interkalation des Tensids in den Zwischenschichtraum ca. 1,7 nm. Die relative Raumauffüllung $\Phi_{l,t}^{\sigma(v)}$ des Zwischenschichtraums mit DTB beträgt ca. 50%. Dieser Wert berechnet sich aus dem Verhältnis des Volumenbedarfs der maximal adsorbierten DTB-Menge $v_{l,t}^{\sigma(v)}$ und dem Montmorillonit-Zwischenschichtvolumen $v_{s,t}$ (Gleichung 21). Ein relativer $\Phi_{l,t}^{\sigma(v)}$ -Wert von ca. 50% bedeutet, daß bei einer maximal adsorbierten DTB-Menge von 800 $\mu\text{mol/g}$ noch die Hälfte des Zwischenschichtraums zur Verfügung steht, um zwischen den Alkylketten des adsorbierten DTB andere Moleküle durch hydrophobe Wechselwirkung einzulagern.

Wie es für eine *high-affinity* Isotherme charakteristisch ist, sind die freien molaren Enthalpien $\Delta_{21g,t}$ (Tab. 18) der Adsorption von DTB an Ca²⁺- bzw. Cu^{II}-Montmorillonit stark exergonisch. Für beide Montmorillonite bewegen sich die $\Delta_{21g,t}$ -Werte bei ungefähr -8,5 kJ/mol. Im Gegensatz dazu zeigen die molaren Enthalpien $\Delta_{21h,t}$ der DTB-Adsorption an Ca²⁺- bzw. Cu^{II}-Montmorillonit recht unterschiedlich exotherme Energiewerte. So ist der $\Delta_{21h,t}$ -Wert für Ca²⁺-Montmorillonit mit -9,5 kJ/mol um -3,3 kJ/mol exothermer als für die DTB-Adsorption an Cu^{II}-Montmorillonit. Erklären lassen sich die unterschiedlichen molaren Enthalpien dadurch, daß für den Kationenaustausch der Cu²⁺-Kationen mehr Energie aufgewendet werden muß als für die Ca²⁺-Kationen, was damit zusammenhängt, daß die Cu²⁺-Kationen im Zwischenschichtraum stärker gebunden werden als die Ca²⁺-Kationen. Summiert man die molaren Enthalpien der beiden Gleichgewichte des Kationenaustauschs von DTB an Cu^{II}- bzw. Ca²⁺-Montmorillonit, so erhält man nach dem Hess'schen Satz für den Cu²⁺-Eintausch in Ca²⁺-Montmorillonit einen $\Delta_{21h,t}$ -Wert von -3,3 kJ/mol.

Dieser aus der Summe der Enthalpien errechnete $\Delta_{21h,t}$ -Wert von -3,3 kJ/mol ist nahezu identisch mit dem in der Literatur angegebenen $\Delta_{21h,t}$ -Wert von -3 kJ/mol für die Cu²⁺-Adsorption an Ca²⁺-Montmorillonit [95].

Tab. 18 Thermodynamische Daten der Wechselwirkungen von Tensiden der Typs C₁₂H₂₅-W (W=hydrophile Kopfgruppe) mit Ca²⁺- und Cu^{II}-Montmorillonit

	$\Delta_{21g,t}$ [kJ/mol]	$\Delta_{21h,t}$ [kJ/mol]	$T\Delta_{21s,t}$ [kJ/mol]	$n_{l,t}^{\sigma(v)}$ [$\mu\text{mol/g}$]	$V_{l,t}^{\sigma(v)}$ [m ³ /g]	d_{001T} [nm]	$V_{s,t}$ [m ³ /g]
Ca ²⁺ -Montmorillonit/C12E8	-10,3	-14,6	-4,3	709	$6,5 \cdot 10^{-7}$	1,84	$7,0 \cdot 10^{-7}$
Ca ²⁺ -Montmorillonit/DTB	-8,2	-9,5	-2,1	781	$2,7 \cdot 10^{-7}$	1,68	$5,8 \cdot 10^{-7}$
Ca ²⁺ -Montmorillonit/SDS	-2,4	$\pm 0,0$	+2,4	45	$0,1 \cdot 10^{-7}$	1,54	$4,6 \cdot 10^{-7}$
Cu ^{II} -Montmorillonit/C12E8	-10,8	-7,4	+3,4	773	$7,1 \cdot 10^{-7}$	1,86	$7,2 \cdot 10^{-7}$
Cu ^{II} -Montmorillonit/DTB	-9,3	-6,2	+3,1	839	$2,9 \cdot 10^{-7}$	1,71	$6,0 \cdot 10^{-7}$
Cu ^{II} -Montmorillonit/SDS	-3,0	$\pm 0,0$	+3,0	40	$0,1 \cdot 10^{-7}$	1,26	$2,4 \cdot 10^{-7}$

Das nichtionische Tensid C12E8

Wie das kationische Tensid DTB, so zeigt auch das nichtionische Tensid C12E8 eine H-Typ-Isotherme für die Adsorption an Montmorilloniten. Die maximal adsorbierten C12E8-Mengen für Ca^{2+} - und Cu^{II} -Montmorillonit liegen mit ca. 750 $\mu\text{mol/g}$ um ca. 10% niedriger als die entsprechenden Werte für die maximale Adsorption von DTB. Durch die Interkalation des C12E8 wird im Falle des Cu^{II} -Montmorillonits der Schichtabstand des vakuumgetrockneten Schichtsilicats von 1,26 nm auf 1,85 nm und im Falle des Ca^{2+} -Montmorillonits von 1,54 nm ebenfalls auf 1,85 nm aufgeweitet. Im Gegensatz zum DTB bewirkt das C12E8 keinen Kationenaustausch im Ca^{2+} - bzw. Cu^{II} -Montmorillonit, sondern die an der Schichtaufweitung erkennbare Interkalation des C12E8 führt hier lediglich zu einer Verdrängung von Wassermolekülen aus der Zwischenschicht. Auf den genauen Adsorptionsmechanismus wird an späterer Stelle näher eingegangen. Aus den maximal adsorbierten Mengen des C12E8 an Ca^{2+} - bzw. Cu^{II} -Montmorillonit läßt sich jeweils die relative Raumauffüllung $\Phi_{\text{Li}}^{\sigma(\text{v})}$ der Zwischenschicht errechnen. Die für das C12E8 ermittelten Werte betragen dabei nahezu 95 Prozent. Die Konsequenz dieser hohen Raumauffüllung ist, daß für die Interkalation noch weiterer Moleküle in der Montmorillonit-Zwischenschicht nicht genügend Raum zur Verfügung steht, ohne daß sich ein solcher Vorgang in einer deutlichen Schichtaufweitung bemerkbar machen würde.

Die freien molaren Adsorptionseenthalpien Δ_{21g} der Adsorption von C12E8 an Ca^{2+} - und Cu^{II} -Montmorillonit sind mit -10,5 kJ/mol geringfügig größer als die von DTB, was auf eine im Vergleich zum DTB etwas größere Affinität des C12E8 zu den Montmorilloniten hinweist. Einen wichtigen Hinweis auf den bis dato unzureichend geklärten Bindungsmechanismus zwischen nichtionischen Alkylpolyglycoether-Tensiden und homoionischen Montmorilloniten geben die molaren Adsorptionseenthalpien Δ_{21h} des C12E8. Die Δ_{21h} -Werte der C12E8-Adsorption sind bis zu 40 Prozent größer als die der DTB-Adsorption. Das bedeutet, daß bei der Bindung des C12E8 an den Montmorillonit eine größere Energie frei wird als bei einem durch DTB-Tenside verursachten Kationenaustausch. Aufschluß über den genauen Adsorptionsmechanismus des C12E8 gibt ein Vergleich der Δ_{21h} -Werte der verschiedenen homoionischen Montmorillonite. So zeigt sich, daß die molare Adsorptionseenthalpie für Ca^{2+} -Montmorillonit mit -14,6 kJ/mol ungefähr doppelt so groß ist wie für alle anderen in dieser Arbeit verwendeten Montmorillonite. Dieser außergewöhnlich hohe Δ_{21h} -Wert für die Adsorption des C12E8 an den Ca^{2+} -Montmorillonit läßt sich dadurch erklären, daß zwischen dem Ca^{2+} -Kation und der Polyglycoethergruppe des C12E8 ein sehr stabiler Komplex gebildet wird. Dabei sollte die Komplexbildung zwischen den Sauerstoffliganden der Polyglycoethergruppen des C12E8 (harte Basen) und den Zwischenschichtkationen des Montmorillonits nach dem Pearson-Konzept (HSAB-Konzept) [96-97] für die harte Säure Ca^{2+} weitaus stabiler sein, als für die weicheren Säuren Cu^{2+} und Ni^{2+} . Die Fähigkeit zur Komplexbildung von Polyglycoethern in wässriger Lösung wurde in einer Reihe von Arbeiten beschrieben [98-103].

Aufgrund ihrer Ähnlichkeiten zu den Kronenethern, sowohl im Strukturaufbau, als auch in ihren Komplexierungseigenschaften [104-105], werden sie oft als *poor-chemist-crown* bezeichnet [106].

Aus den oben angeführten Gründen läßt sich für den Adsorptionsmechanismus des nichtionischen Tensids C12E8 an homoionische Montmorillonite eine Komplexierung der Zwischenschichtkationen durch die Polyglycolethergruppen des Tensids annehmen. Dieser Bindungsmechanismus wird dabei wahrscheinlich durch van der Waals-Wechselwirkungen der hydrophoben Alkylkette mit der Montmorillonit-Oberfläche unterstützt.

Das anionische Tensid SDS

Die Adsorptionsisothermen des anionischen Tensids SDS für Cu^{II} und Ca^{2+} -Montmorillonit zeigen einen sigmoiden Kurvenverlauf (S-Typ) mit einem sehr kleinen Adsorptionsmaximum $n_{\text{Li}}^{\sigma(v)}$ von ca. 40 $\mu\text{mol/g}$. Eine Interkalation des SDS in den Ca^{2+} - bzw. Cu^{II} -Montmorillonit läßt sich mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie nicht feststellen. Auch die geringen freien Adsorptionseenthalpien Δ_{21g} von -2,4 kJ/mol verdeutlichen, daß die Wechselwirkungen zwischen dem anionischen Tensid SDS und den Montmorilloniten nur sehr schwach sind. Darüber hinaus sind für die Adsorption von SDS an Cu^{II} - und Ca^{2+} -Montmorillonit mikrokalorimetrisch keine Adsorptionswärmen meßbar.

Der Grund für diese schwachen Wechselwirkungen ist eine elektrostatische Abstoßung zwischen den negativ geladenen Kopfgruppen des SDS und den negativ geladenen Montmorillonit-Schichten. Für die Adsorption von SDS an homoionischen Montmorilloniten ist sehr wahrscheinlich, daß sie über hydrophobe Wechselwirkungen zwischen den Alkylketten der Tenside und der äußeren Oberfläche des Montmorillonits oder durch Adsorption der negativen Kopfgruppe an den positiven Kanten des Montmorillonits erfolgt.

Überblick über die C₁₂H₂₅-W/Montmorillonit-Systeme

DTB	- Adsorption von DTB an Montmorillonit zeigt H-Typ-Isothermen - die Adsorptionsmaxima liegen in der Nähe der CEC - die totalen molaren Adsorptionseenthalpien sind exotherm und liegen in der Größenordnung des Systems Anilin/Cu^{II}-Montmorillonit - die Adsorption erfolgt durch einen Kationenaustauschprozeß - die Bindung von DTB im Zwischenschichtraum erfolgt durch Coulomb-Wechselwirkungen und Dispersionskräfte - bei der Interkalation verdrängt DTB das Zwischenschichtwasser fast vollständig
C12E8	- Adsorption von C12E8 an Montmorillonit zeigt H-Typ-Isothermen - die Adsorptionsmaxima sind nur unwesentlich kleiner als für DTB - bei der Interkalation in die Montmorillonite verdrängt das C12E8 das Zwischenschichtwasser vollständig. Die Zwischenschichtkationen werden nicht verdrängt - die totalen molaren Adsorptionseenthalpien $\Delta_{21}h_1$ sind exotherm und größer als für die Adsorption von DTB - die $\Delta_{21}h_1$-Werte liegen für Montmorillonite mit Erdalkalimetall-Kationen doppelt so hoch wie für die hier untersuchten Übergangsmetall-Zwischenschichtkationen - die Bindung von C12E8 erfolgt durch eine <i>kronenetherartige</i> Komplexierung des Zwischenschichtkations durch die Polyetherkette des Tensids und durch Dispersionskräfte
SDS	- Adsorption von SDS an Montmorillonit zeigt S-Typ-Isothermen - die Adsorptionsmaxima betragen nur 5 Prozent der für C12E8 und DTB beobachteten Werte - die totalen molaren Adsorptionseenthalpien $\Delta_{21}h_1$ sind nur sehr schwach exotherm - eine Interkalation des SDS in den Zwischenschichtraum der Montmorillonite konnte nicht nachgewiesen werden

4.2.2 Einfluß von Tensiden der Form $C_{12}H_{25}-W$ auf die Wechselwirkung von Anilin mit Ca^{2+} - und Cu^{II} -Montmorillonit

Nachdem im vorangegangenen Kapitel die Wechselwirkung anionischer, kationischer und nichtionischer Tenside mit homoionischen Montmorilloniten am Beispiel des SDS, des DTB und des C12E8 beschrieben wurde, soll im folgenden der Einfluß dieser Tenside auf die Adsorption von Anilin an Montmorilloniten untersucht werden. Wie schon erwähnt, unterscheiden sich die verwendeten Tenside der Form $C_{12}H_{25}-W$ jeweils in der Ladung ihrer hydrophilen Kopfgruppe (W), woraus die verschiedenartigen Adsorptionsmechanismen dieser Tenside an Montmorillonite resultieren. Was nun die Adsorption von Anilin an homoionische Montmorillonite betrifft, so ist es naheliegend, daß die drei genannten Tenside auch diesen Vorgang in ganz unterschiedlichem Maße beeinflussen. Ihr Einfluß auf die Anilin-Interkalation soll hier beispielhaft für Cu^{II} - und Ca^{2+} -Montmorillonit gezeigt werden. Es gibt zwei Gründe, weshalb diese beiden Montmorillonite für die Tensiduntersuchungen ausgewählt wurden. Wie bereits im Kapitel 4.1.2.1 erläutert, besitzen beide Montmorillonite für die Adsorption von Anilin sog. "S-Typ-Isothermen", die zeigen, daß eine Interkalation von Anilin in diese Schichtsilicate bei Konzentrationen unterhalb der Interkalationskonzentration c_I inhibiert ist. Es wäre nun wichtig zu untersuchen, ob diese Inhibierung unterhalb von c_I möglicherweise durch den Einfluß von Tensiden beeinflusst wird, beispielsweise durch die Zerstörung der Wasserstruktur. Auf der anderen Seite zeigen die beiden Montmorillonite verschiedenartige Bindungen zum Anilin (Typ I-Komplex für Cu^{II} -Montmorillonit und Typ II-Komplex für Ca^{2+} -Montmorillonit), weshalb sie geeignet sind, um den Einfluß von Tensiden auf diese beiden unterschiedlichen Bindungsmechanismen zu untersuchen.

Um diese Experimente durchzuführen, wurden zwei Punkte der Anilin/Montmorillonit-Isothermen des Ca^{2+} - bzw. des Cu^{II} -Montmorillonits ausgewählt. Dabei handelt es sich einerseits um die Interkalationskonzentration c_I von Anilin und andererseits um die Kationenaustauschkapazität CEC des jeweiligen Montmorillonits. Während nun die zugegebene Anilinemenge für diese zwei Punkte konstant gehalten wird, wird die zugegebene Menge an Tensid variiert.

Der Einfluß von Tensiden auf die Anilinadsorption an der Interkalationskonzentration c_I

In Abbildung 34 ist dargestellt, wie eine Zunahme der adsorbierten Tensidmenge $n_{Tensid}^{\sigma(v)}$ die Adsorption von Anilin an Ca^{2+} - bzw. Cu^{II} -Montmorillonit an der Interkalationskonzentration c_I beeinflusst.

Für das anionische Tensid SDS ist kein Einfluß auf die Adsorption von Anilin an Ca^{2+} - und an Cu^{II} -Montmorillonit erkennbar. Dies bedeutet, daß SDS weder das adsorbierte Anilin von der Montmorillonit-Oberfläche verdrängt, noch das Anilin solubilisiert und auf diese Art und Weise von der Oberfläche entfernt.

Im Gegensatz zum SDS zeigen schon geringe Mengen von nur 20 $\mu\text{mol/g}$ der adsorbierten Tenside DTB bzw. C12E8 eine Verdopplung der Anilinadsorption an die beiden untersuchten Montmorillonite. Dieser Sachverhalt kann jedoch nicht durch eine Hydrophobierung der Oberfläche durch die Tenside erklärt werden. Der Grund hierfür ist, daß die adsorbierten Tensidmengen nur maximal 2% des Zwischenschichtvolumens ausfüllen und dadurch keine geschlossene hydrophobe Oberfläche bilden, in der das Anilin solubilisiert werden könnte. So findet beispielsweise eine Hydrophobierung der Montmorillonit-Oberfläche durch das nicht-ionische Tensid Tergitol 15S-5 ($\text{C}_{12-14} \text{H}_{25-29}\text{-O}-(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})_5\text{H}$), die sich auf die Adsorption von Aromaten in Lösung bemerkbar macht, erst oberhalb einer adsorbierten Menge von ca. 150 $\mu\text{mol/g}$ statt [107].

Der verstärkende Effekt bereits sehr kleiner DTB- bzw. C12E8-Mengen auf die Adsorption von Anilinen an Ca^{2+} - bzw. Cu^{II} -Montmorillonit kann darauf zurückzuführen sein, daß diese Tenside durch ihre Interkalation in den Montmorillonit die dort vorhandene stabile Wasserschicht (siehe Kapitel 4.1.2.1) so weit stören, daß weitere Anilinmoleküle ungehindert in die Zwischenschicht eindringen können. Diese bilden dann mit den Zwischenschichtkationen des jeweiligen Montmorillonits neue Komplexe vom Typ II (Ca^{2+}) bzw. Typ I (Cu^{2+}). Vereinfacht läßt sich die Wirkung der Tenside als eine Art *Schlüssel* für die Interkalation von Anilinen in die Montmorillonit-Zwischenschicht verstehen.

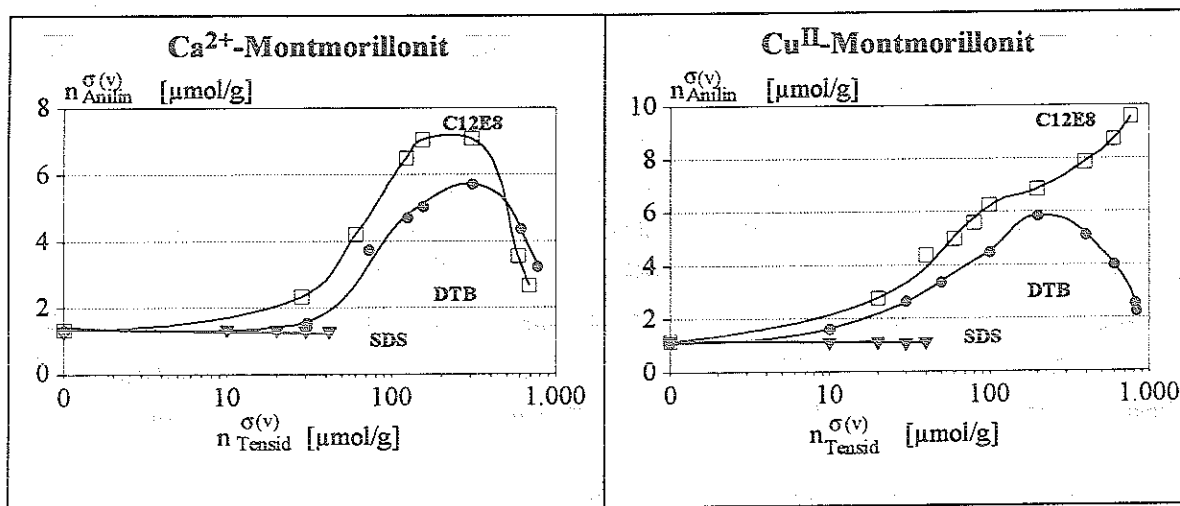


Abb. 34 Einfluß der adsorbierten Tensidmenge $n_{\text{Tensid}}^{\sigma(v)}$ auf die Anilinadsorption $n_{\text{Anilin}}^{\sigma(v)}$ an Ca^{2+} -Montmorillonit und Cu^{II} -Montmorillonit an der Interkalationskonzentration c_i von Anilin

Die Verstärkung der Adsorption von Anilin an Ca^{2+} - und Cu^{II} -Montmorillonit durch die Adsorption des kationischen Tensids DTB erhöht sich bis zu einer adsorbierten DTB-Menge von 200 $\mu\text{mol/g}$ auf das 6- bzw. 7-fache des Ausgangswertes. Oberhalb einer adsorbierten DTB-Menge $n_{\text{Tensid}}^{\sigma(v)}$ von 200 $\mu\text{mol/g}$ nimmt dieser Verstärkungseffekt jedoch wieder ab. Bei maximaler Belegung des Ca^{2+} - bzw. Cu^{II} -Montmorillonits mit DTB beträgt die Verstärkung

der Anilinadsorption nur noch 30 Prozent des Maximalwertes. Der Grund für diesen Rückgang ist ein Austausch der Zwischenschichtkationen durch das kationische Tensid. Durch diesen Kationenaustausch werden die Zwischenschichtkationen durch Tensidmoleküle substituiert, die somit für die Bildung eines Komplexes mit den Anilinmolekülen nicht mehr zur Verfügung stehen. Die Adsorption von Anilin an Ca^{2+} - bzw. Cu^{II} -Montmorillonit bei maximaler Menge an adsorbiertem DTB entspricht einer Adsorption von Anilin an DTB-Montmorillonit, dessen Zwischenschichtkationen vollständig gegen Tensidmoleküle ausgetauscht wurden.

Für eine zunehmende C12E8-Adsorption an Ca^{2+} - und Cu^{II} -Montmorillonit wird ebenfalls eine stetige Erhöhung der Anilinadsorption festgestellt. Für Cu^{II} - und Ca^{2+} -Montmorillonit kann jedoch ein unterschiedlicher Kurvenverlauf festgestellt werden. Für die Abhängigkeit der Anilinadsorption an Ca^{2+} -Montmorillonit von der adsorbierten C12E8-Menge wird ein ähnlicher Kurvenverlauf wie beim DTB beobachtet. Dabei durchläuft die Anilinadsorption ein Maximum bei einer adsorbierten C12E8-Menge von 200 $\mu\text{mol/g}$. Im Gegensatz zum Ca^{2+} -Montmorillonit steigt beim Cu^{II} -Montmorillonit die Anilinadsorption mit zunehmenden C12E8-Mengen stetig an, und zwar solange, bis der Cu^{II} -Montmorillonit vollständig mit C12E8 bedeckt ist. Am Maximum der C12E8-Adsorption an Cu^{II} -Montmorillonit ist die Adsorption von Anilin im Vergleich zur Anilinadsorption ohne Tensid um das 9-fache erhöht. In Lösung ist dann mit den hier verwendeten Analysemethoden kein Anilin mehr nachweisbar. Die unterschiedliche Wirkung des C12E8 auf die Anilinadsorption an Ca^{2+} - bzw. an Cu^{II} -Montmorillonit läßt sich darauf zurückführen, daß die in den Zwischenschichten der beiden Montmorillonite gebildeten Komplexe unterschiedliche Stärke aufweisen. Da ein Vergleich der molaren Adsorptionseenthalpien zeigt, daß der Komplex zwischen dem C12E8 und dem Ca^{2+} -Kation stabiler ist als der Komplex zwischen Anilin und dem Ca^{2+} -Kation, bedeutet das eine Verdrängung des Anilins durch das Tensid. Im Gegensatz dazu sind die im Cu^{II} -Montmorillonit gebildeten Komplexe zwischen dem Cu^{2+} -Zwischenschichtkation und Anilin deutlich stabiler als der Komplex zwischen dem Cu^{2+} -Kation und dem C12E8. Das bedeutet, daß das Tensid C12E8 die Anilinmoleküle nicht verdrängt und so eine Verminderung der Anilinadsorption herbeiführt. Vermutlich wird hier sogar der gegenteilige Effekt erzielt, indem nämlich die adsorbierten C12E8-Moleküle über ihre Alkylketten hydrophobe Wechselwirkungen mit den Anilinen eingehen und so die Anilinadsorption zusätzlich verstärken.

Der Einfluß von Tensiden auf die Anilinadsorption an der CEC

Der Einfluß steigender adsorbierter Tensidmengen auf die Adsorption von Anilin an Ca^{2+} - und Cu^{II} -Montmorillonit, und zwar für hohe Anilinkonzentrationen im Bereich der CEC, ist in Abbildung 35 zusammenfassend dargestellt. Deutlich erkennbar vermindert das anionische Tensid SDS die Anilinadsorption sowohl an Ca^{2+} - als auch an Cu^{II} -Montmorillonit um ca. 25%. Daraus läßt sich der Schluß ziehen, daß bei diesen hohen Anilinbedeckungsgraden scheinbar nicht alle adsorbierten Anilinmoleküle über eine Komplexbindung mit den Zwischenschichtkationen an der Oberfläche des Schichtsilicats gebunden werden, sondern diese nicht-komplexierten Aniline durch das SDS solubilisiert und dadurch von der Oberfläche abgelöst werden. Das bedeutet, daß bei hohen Anilinbedeckungsgraden ein Teil der Anilinmoleküle nicht komplexiert ist, sondern durch hydrophobe Wechselwirkungen an der Montmorillonit-Oberfläche gebunden wird.

Wie SDS, so zeigt auch das kationische Tensid DTB eine Verminderung der Anilinadsorption an Ca^{2+} - bzw. Cu^{II} -Montmorillonit mit steigenden Mengen an adsorbiertem Tensid. Dieser Effekt ist jedoch beim DTB wesentlich stärker ausgeprägt als beim SDS. Die Eigenschaft des DTB, die Zwischenschichtkationen in den Montmorilloniten auszutauschen, führt schließlich dazu, daß mit fortschreitender Substitution der Kationen durch die Tenside immer weniger Anilinmolekülen ein Kation zur Komplexbildung zur Verfügung steht. Die Folge ist eine in Abbildung 35 zu beobachtende stetige Abnahme der Anilinadsorption an Ca^{2+} - bzw. Cu^{II} -Montmorillonit mit steigender DTB-Adsorption. Bei maximaler DTB-Adsorption erreicht die Adsorption von Anilin an beiden Montmorilloniten praktisch nur noch etwa die Hälfte des Ausgangswertes vor der Tensidzugabe. Die Adsorption von Anilin bei maximalen DTB-Bedeckungsgraden entspricht in diesem Moment einer Adsorption von Anilin an DTB-Montmorillonit, dessen Kationen vollständig durch Tensidmoleküle substituiert wurden.

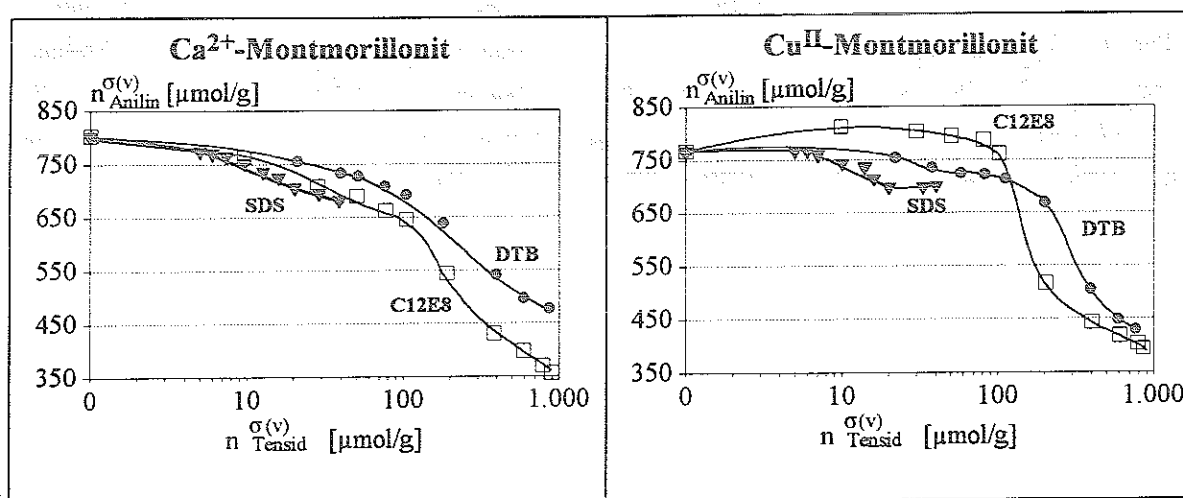


Abb. 35 Einfluß der adsorbierten Tensidmenge $n_{\text{Tensid}}^{\sigma(v)}$ auf die Anilinadsorption $n_{\text{Anilin}}^{\sigma(v)}$ an Ca^{2+} - und Cu^{II} -Montmorillonit an der Kationenaustauschkapazität CEC

Der generelle Einfluß des nichtionischen Tensids C12E8 auf die Anilinadsorption an Ca^{2+} - und Cu^{II} -Montmorillonit ist ähnlich wie der von DTB. Auch hier ist eine Abnahme der Anilinadsorption mit steigender Menge adsorbierten C12E8 feststellbar. Allerdings lassen sich zwischen den beiden Montmorilloniten einige Unterschiede im Verlauf der zugehörigen Adsorptionskurven aufzeigen (Abb. 35). So verringern schon kleine C12E8 Mengen von 20 $\mu\text{mol/g}$ die Anilinadsorption an Ca^{2+} -Montmorillonit um 20%, wohingegen solche Tensidmengen die Adsorption an Cu^{II} -Montmorillonit sogar leicht zu verbessern scheinen. Eine Erklärung für dieses Verhalten wurde bereits im vorangegangenen Kapitel über die Anilinadsorption im Bereich der Interkalationskonzentration c_i vorgestellt. Das nichtionische Tensid C12E8 ist in der Lage, das Anilin aus der Typ II-Komplexbindung mit dem Ca^{2+} -Kation zu verdrängen. Je mehr Tensidmoleküle nun in den Zwischenschichtraum des Ca^{2+} -Montmorillonits eindringen, desto mehr Aniline werden aus ihrer Komplexbindung verdrängt. Das heißt, die Zahl der adsorbierten Aniline im Schichtsilicat nimmt ab. Bei maximaler C12E8-Bedeckung hat sich die adsorbierte Menge an Anilin gegenüber dem Ausgangswert vor der Tensidzugabe um ca. 50% vermindert.

Ein ähnliches Verhalten ist für Cu^{II} -Montmorillonit zu beobachten. Jedoch verdrängt hier das Tensid erst oberhalb adsorbierter C12E8-Mengen von 100 $\mu\text{mol/g}$ das Anilin aus der Zwischenschicht des Cu^{II} -Montmorillonits.

Unterhalb dieses Wertes scheint das C12E8 nicht um die bereits vom Anilin besetzten Adsorptionsplätze zu konkurrieren, sondern lediglich die in der Zwischenschicht vorhandenen Wassermoleküle zu verdrängen. Erst oberhalb adsorbierter C12E8-Mengen von 100 $\mu\text{mol/g}$ nimmt das Tensid immer mehr die von Anilinmolekülen besetzten Plätze in Anspruch, wodurch diese aus der Zwischenschicht verdrängt werden. Dieser Verdrängungsprozeß läuft jedoch nicht vollständig ab. Das heißt, bei maximaler C12E8-Adsorption endet dieser Vorgang bei einer adsorbierten Anilinmenge von ca. 350 $\mu\text{mol/g}$. Möglicherweise sind zu Beginn des Verdrängungsprozesses zuerst solche Anilinmoleküle betroffen, die eine schwächere Bindung zu den Cu^{2+} -Zwischenschichtkationen aufweisen (Abb. 36).

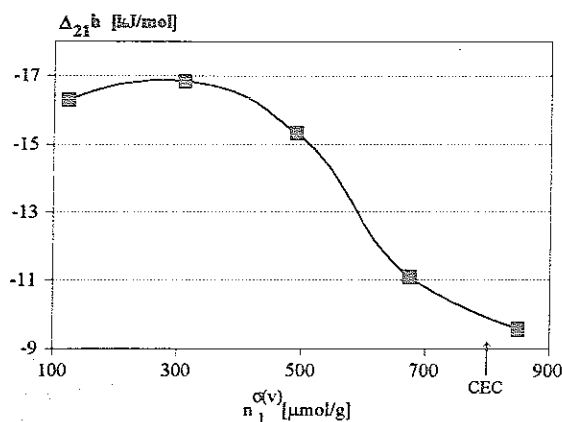


Abb.36 Abhängigkeit der molaren Adsorptionseenthalpie $\Delta_{21}h$ von der adsorbierten Menge $n_1^{(v)}$ für die Adsorption von Anilin an Cu^{II} -Montmorillonit

Nachdem diese schwach gebundenen Aniline nun vollständig verdrängt wurden, verbleiben am Ende des Prozesses nur noch die Anilinmoleküle, die so stark an den Cu^{II} -Montmorillonit gebunden sind, daß sie selbst durch maximal adsorbierte C12E8-Mengen nicht mehr aus der Zwischenschicht entfernt werden können.

Interkalation

Die Verdrängung des Anilins durch die Tenside C12E8 und DTB läßt sich auch in der Röntgendiffraktometrie beobachten. Die Abbildungen 37 und 38 zeigen für die Anilinadsorption an der Interkalationskonzentration c_{I} sowie an der Kationenaustauschkapazität CEC, welchen Einfluß der Bedeckungsgrad mit C12E8 bzw. DTB auf den Schichtabstand des Cu^{II} -Montmorillonits besitzt.

In Gegenwart kleiner Anilinnengen ($c_{\text{Anilin}} = c_{\text{I}}$) ist praktisch keine Veränderung in den Schichtabständen des tensidbedeckten Cu^{II} -Montmorillonits (Abb. 37, 38, Kurven 1+4) im Vergleich zu den entsprechenden Schichtabständen ohne Anilin zu erkennen (nicht dargestellt). Das liegt daran, daß die adsorbierten Anilinnengen mit 2 bis 7 $\mu\text{mol/g}$ zu gering sind, um einen Einfluß auf den Cu^{II} -Montmorillonit-Schichtabstand zu besitzen. Für vakuumgetrockneten Cu^{II} -Montmorillonit läßt sich mit steigenden Bedeckungsgraden an DTB (Abb. 37, Kurve 4) bzw. an C12E8 (Abb. 38, Kurve 4) im Bereich von $c_{\text{Anilin}} = c_{\text{I}}$ ein stetiger Anstieg des Schichtabstands $d_{001\text{T}}$ beobachten. Dieser Anstieg erreicht seinen Endpunkt an einem Wert, der mit dem Schichtabstand ohne adsorbiertem Anilin übereinstimmt.

In Gegenwart großer Anilinnengen mit $c_{\text{Anilin}} = \text{CEC}$ ist der Cu^{II} -Montmorillonit-Schichtabstand $d_{001\text{T}}$ für $n_{\text{Tensid}}^{(\text{v})} = 0$ aufgrund der hohen adsorbierten Mengen von ca. 750 $\mu\text{mol/g}$ um 0,12 nm größer als für den gerade geschilderten Fall kleiner Anilinkonzentrationen (Abb. 37, 38, Kurven 2+3).

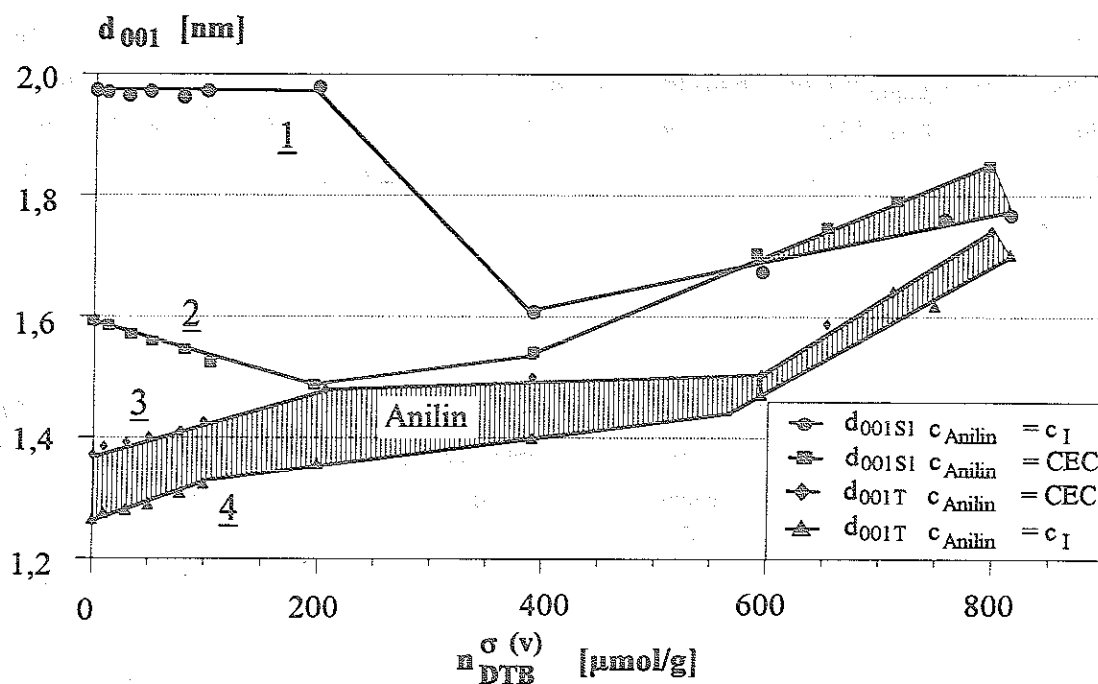


Abb. 37 Abhängigkeit der Cu^{II} -Montmorillonit-Schichtabstände d_{001} von der adsorbierten DTB-Menge $n_{\text{DTB}}^{\sigma(v)}$ an der Interkalationskonzentration c_{I} des Anilins und an der Kationenaustauschkapazität CEC

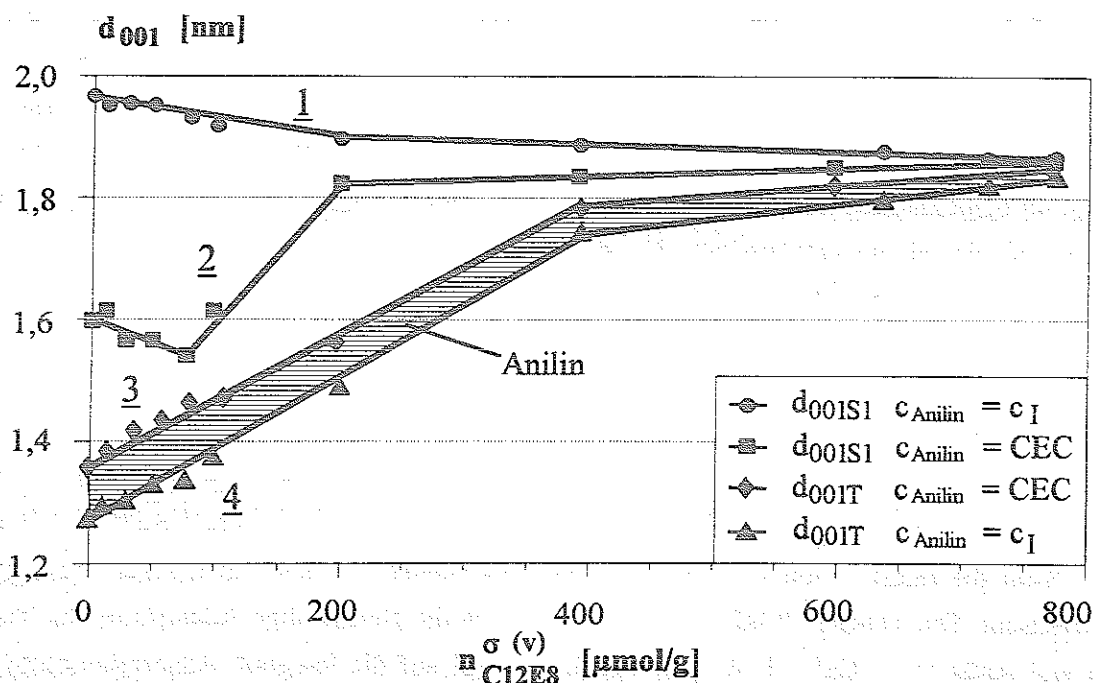


Abb. 38 Abhängigkeit der Cu^{II} -Montmorillonit-Schichtabstände d_{001} von der adsorbierten C12E8-Menge $n_{\text{C12E8}}^{\sigma(v)}$ an der Interkalationskonzentration c_{I} des Anilins und an der Kationenaustauschkapazität CEC

Aus der Differenz der Cu^{II} -Montmorillonit-Schichtabstände $d_{001\text{T}}$ für $c_{\text{Anilin}} = c_{\text{I}}$ (Kurven 4) und $d_{001\text{T}}$ für $c_{\text{Anilin}} = \text{CEC}$ (Kurven 3) errechnet sich der Abstand, den die adsorbierten Aniline im Zwischenschichtraum beanspruchen. Dieser Abstand ist in den Abbildungen 36 und 37 als schraffierte Fläche dargestellt. Deutlich zu erkennen ist, daß mit zunehmender adsorbierter DTB- bzw. C12E8-Menge der Abstand, den das Anilin in der Zwischenschicht beansprucht, immer geringer wird. Diese Verminderung des Schichtabstandes beruht, wie bereits oben erwähnt, auf einer Verdrängung der Aniline durch die Tensidmoleküle.

Zusätzlich zu der Betrachtung der Schichtabstände $d_{001\text{T}}$ des vakuumgetrockneten Cu^{II} -Montmorillonits geben die zugehörigen Schichtabstände $d_{001\text{S1}}$ (Kurven 1+2) in wässriger Suspension weitere Aufschlüsse. Aus der Differenz $d_{001\text{S1}} - d_{001\text{T}}$ dieser Schichtabstände läßt sich, wie schon für Anilin beschrieben, der Abstand ermitteln, den das locker gebundene Wasser in der Zwischenschicht des Montmorillonits beansprucht.

Für die Adsorption von C12E8 an Cu^{II} -Montmorillonit gilt sowohl in Gegenwart kleiner (Kurven 1+4) als auch hoher Anilinkonzentrationen (Kurven 2+3), daß sich die Schichtabstände des Cu^{II} -Montmorillonits in Suspension und vakuumgetrocknet mit steigender C12E8-Adsorption immer mehr angleichen. Am Adsorptionsmaximum des C12E8 sind die Werte für $d_{001\text{T}}$ und $d_{001\text{S1}}$ nahezu identisch bei ca. 1,83 nm. Daraus läßt sich ableiten, daß an diesem Endwert das C12E8 das gesamte schwach gebundene Wasser aus der Zwischenschicht verdrängt hat.

Im Gegensatz zum C12E8 zeigt das kationische Tensid DTB einen anderen Einfluß auf den Wassergehalt in der Cu^{II} -Montmorillonit-Zwischenschicht. Obwohl auch das DTB eine Annäherung der $d_{001\text{T}}$ und $d_{001\text{S1}}$ Schichtabstände im Cu^{II} -Montmorillonit bewirkt, was generell auf eine Verminderung des Wassergehalts im Schichtsilicat schließen läßt, ist der Schichtabstand $d_{001\text{S1}}$ im suspendierten Cu^{II} -Montmorillonit jedoch selbst bei maximaler DTB-Adsorption um 0,12 nm größer als im vakuumgetrocknetem Zustand. Diese Schichtaufweitung von 0,12 nm bedeutet, daß bei maximaler DTB-Bedeckung noch etwas Wasser im Zwischenschichtraum des suspendierten Cu^{II} -Montmorillonits enthalten ist.

Adsorptionsenergien

Der schon zu Beginn dieses Kapitels angesprochene *Schlüssel-Effekt* der Tenside DTB und C12E8 für die Interkalation von Anilin ist ebenfalls anhand von kalorimetrischen Messungen nachweisbar. Die Tabelle 19 faßt zusammen, wie sich die gleichzeitige Adsorption von Tensiden und Anilinen an Ca^{2+} - bzw. Cu^{II} -Montmorillonit auf die integrale Adsorptionseenthalpie $\Delta_{21}\text{H}$ für $c_{\text{Anilin}} = c_{\text{I}}$ auswirkt. Für die beiden Montmorillonite wurden jeweils die Adsorptionseenthalpien $\Delta_{21}\text{H}_{\text{T}}$ der Tenside DTB und C12E8 sowie die Adsorptionseenthalpie $\Delta_{21}\text{H}_{\text{A}}$ des Anilins mit $c_{\text{Anilin}} = c_{\text{I}}$ bestimmt. Die gleichzeitige Zugabe von Anilin und Tensid läßt eine Adsorptionseenthalpie $\Delta_{21}\text{H}_{\text{T+A}}$ erwarten, die sich aus der Summe der Adsorptionseenthalpien $\Delta_{21}\text{H}_{\text{T}}$ und $\Delta_{21}\text{H}_{\text{A}}$ ergibt. Die tatsächlich gemessenen Adsorptionseenthalpien $\Delta_{21}\text{H}_{\text{T+A}}$ der

Anilin/Tensid-Mischungen zeigen jedoch im Vergleich zu dem theoretischen Wert aus $\Delta_{21}H_T + \Delta_{21}H_A$ einen zusätzlichen Wärmeeffekt $\Delta_{21}H_{ad}$. Insbesondere für die gleichzeitige Adsorption von C12E8 und Anilin an Cu^{II} -Montmorillonit ist diese zusätzliche gemessene Adsorptionseenthalpie $\Delta_{21}H_{ad}$ mit einem Wert von -6,5 J/g etwa doppelt so hoch wie die Summe $\Delta_{21}H_A + \Delta_{21}H_T$ der Adsorptionseenthalpien der Einzelkomponenten. Wie die Adsorptionsexperimente bereits gezeigt haben, läßt sich eine solch immense Steigerung der Adsorptionseenthalpien im C12E8/Anilin-System nicht mit hydrophoben Wechselwirkungen zwischen den zusätzlich adsorbierten Anilinmolekülen und den in der Zwischenschicht befindlichen C12E8-Molekülen begründen. Eine Erklärung für diese weitaus exothermeren Enthalpien ist, daß die Tenside die stabile Wasserschicht im Montmorillonit-Zwischenschichtraum zerstören. Daraufhin können die Aniline ungehindert in den Montmorillonit interkalieren und einen Komplex mit dem Cu^{2+} -Zwischenschichtkation bilden. Für die anderen drei Systeme (Tab.19) ist dieser Energieanstieg nicht so hoch. Die entsprechenden $\Delta_{21}H_{ad}$ -Werte bewegen sich etwa zwischen -1,0 und -2,0 J/g.

Der niedrige Wert für $\Delta_{21}H_{ad}$ in den DTB/Anilin-Systemen für Ca^{2+} - bzw. Cu^{II} -Montmorillonit kann auf einer Verdrängung des Zwischenschichtkations beruhen oder im C12E8/Anilin-System beim Ca^{2+} -Montmorillonit mit der Zerstörung der gebildeten Ca^{2+} -Anilin-Komplexe durch das Tensid zusammenhängen. Da die Zerstörung von bestehenden Komplexen endotherme Vorgänge sind, kann für das C12E8/Anilin-System an Ca^{2+} -Montmorillonit lediglich ein schwach exothermer $\Delta_{21}H_{ad}$ -Wert für die Ausbildung hydrophober Wechselwirkungen gemessen werden.

Tab. 19. Integrale Adsorptionseenthalpien $\Delta_{21}H$ der Coadsorption von Anilin ($c_{Anilin}=c_I$) und den Tensiden C12E8 bzw. DTB für Ca^{2+} - und Cu^{II} -Montmorillonit

	$\Delta_{21}H_T$ [J/g]	$\Delta_{21}H_A$ [J/g]	$\Delta_{21}H_{T+A}$ [J/g]	$\Delta_{21}H_{ad}$ [J/g]
Cu^{II} -Montmorillonit/C12E8	-5,7	-1,0	-13,6	-6,5
Cu^{II} -Montmorillonit/DTB	-5,2	-1,0	-7,4	-1,2
Ca^{2+} -Montmorillonit/C12E8	-10,3	-1,0	-12,8	-1,5
Ca^{2+} -Montmorillonit/DTB	-7,4	-1,0	-10,5	-2,1

Überblick über den Einfluß von C₁₂H₂₅-W-Tensiden auf die S-Typ-Systeme

$c_1 \leq c_I$	DTB	-	DTB dient als <i>Schlüssel</i> für die Interkalation von Anilin
		-	kleine adsorbierte DTB-Mengen erhöhen die Anilinadsorption an Montmorilloniten bis zu einem Faktor 7
		-	die Steigerung der Anilinadsorption durch das DTB durchläuft ein Maximum, da hohe adsorbierte DTB-Mengen die Kationen, die das Anilin binden, aus der Zwischenschicht verdrängt
	C12E8	-	C12E8 dient wie DTB als <i>Schlüssel</i> für die Interkalation von Anilin und steigert die Anilinadsorption bis zu einem Faktor 10
		-	die Steigerung der Anilinadsorption an Cu ^{II} -Montmorillonit durchläuft kein Maximum, da das C12E8 die Zwischenschichtkationen nicht verdrängt
		-	hohe adsorbierte C12E8-Mengen verdrängen jedoch das Anilin aus dem outer-sphere Komplex mit den Ca ²⁺ -Kationen, da der Komplex zwischen C12E8 und dem Ca ²⁺ -Zwischenschichtkation stabiler ist
	SDS	-	SDS hat keinen Einfluß auf die Anilinadsorption
$c_1 = CEC$	DTB	-	die Anilinadsorption wird durch DTB stark vermindert, da das DTB die Zwischenschichtkationen, die das Anilin binden, austauscht
	C12E8	-	niedrige adsorbierte C12E8-Mengen haben keinen Einfluß auf die Anilinadsorption an Cu ^{II} -Montmorillonit
		-	hohe adsorbierte C12E8-Mengen verdrängen das Anilin aus der Zwischenschicht des Cu ^{II} -Montmorillonits, da im Montmorillonit nicht genügend Raum vorhanden ist, um gleichzeitig hohe Anilin- und C12E8-Mengen zu adsorbieren
		-	an Ca ²⁺ -Montmorillonit adsorbiertes Anilin wird schon durch kleine Mengen von C12E8 verdrängt, da der Komplex zwischen C12E8 und dem Ca ²⁺ -Zwischenschichtkation stabiler ist als der Komplex zwischen Anilin und dem Ca ²⁺ -Kation
	SDS	-	SDS verringert nur geringfügig die Adsorption von Anilin an Montmorillonit

5. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es die grundlegenden Fragen zur Wechselwirkung des Pflanzenschutzmittelabbauprodukts Anilin mit dem Tonmineral Montmorillonit in wässriger Lösung aufzuklären. Dabei wurde insbesondere der Einfluß der Montmorillonit-Zwischenschichtkationen und der Substituenten von Anilinderivaten untersucht. Weiterhin wurde die Wirkung von Tensiden auf die Systeme Aniline/homoionische Montmorillonite ermittelt.

Die thermodynamischen Wechselwirkungsparameter wurden mittels Mikrokalorimetrie und Adsorptionsexperimenten bestimmt. Mit Hilfe der IR-Spektroskopie sowie der Röntgendiffraktometrie wurden die strukturellen Aspekte der Anilinbindung an die Montmorillonit-Oberfläche untersucht.

Die Art des Zwischenschichtkations im Montmorillonit und die Basizität der Aniline ist entscheidend für die Wechselwirkung zwischen Anilinderivaten und Montmorilloniten in wässriger Lösung. Die Übergangsmetall-Montmorillonite besitzen mit ca. 1800 $\mu\text{mol/g}$ (17 Gew. %) eine bis zu 10-fach höhere Adsorptionskapazität $n_{\text{Li}}^{\text{ov}}$ für Anilin wie die Hauptgruppenmetall-Montmorillonite. Der Grund hierfür ist die Bildung inner- (Typ I-Komplex) bzw. außersphärischer Komplexe (Typ II-Komplex) zwischen den Anilinderivaten und den Kationen der Montmorillonit-Zwischenschichten. Für die molaren und die freien molaren Adsorptionseenthalpien Δ_{21h} und Δ_{21g} werden mit steigender Hydrolysekonstante K_{11} der Montmorillonit-Zwischenschichtkationen und steigendem pKs-Wert der Anilinderivate zunehmend exothermere bzw. exergonischere Werte festgestellt. Mit Hilfe eines empirischen, linearen Gleichungssystems lassen sich die Größen von Δ_{21h} und Δ_{21g} für alle untersuchten Anilinderivat/Montmorillonit-Systeme beschreiben, wodurch allgemeine Voraussagen über das Adsorptionsverhalten von Anilinderivaten an Montmorilloniten möglich sind.

Der Interkalationsprozeß ist für nicht peptisierte Montmorillonite inhibiert und erfolgt erst oberhalb einer bestimmten Gleichgewichtskonzentration c_I von Anilin. Der Wert von c_I wird dabei mit steigender Hydrolysekonstante K_{11} der Zwischenschichtkationen und steigender Basizität der Anilinderivate zu kleineren Gleichgewichtskonzentrationen verschoben. Unterhalb von c_I werden die Aniline nur an der äußeren Oberfläche der Montmorillonite adsorbiert. Oberhalb von c_I erfolgt eine Interkalation in den Montmorillonit. Dies ist mit einem starken Anstieg der molaren Adsorptionseenthalpien Δ_{21h} und einer starken Verminderung des Montmorillonit-Schichtabstands in Suspension verbunden. Die Verringerung des Schichtabstands beruht auf einer Verdrängung von Wassermolekülen aus der Montmorillonit-Zwischenschicht.

Schon eine zwei prozentige Bedeckung der Montmorillonit-Oberfläche mit dem kationischen Tensid Dodecyltrimethylammoniumbromid (DTB) bzw. dem nichtionischen Tensid Octaethylenglycolmonododecylether (C12E8) hebt die Inhibition der Anilininterkalation in den Montmorillonit-Zwischenschichtraum unterhalb der Gleichgewichtskonzentration c_I teilweise

auf. Mit zunehmender adsorbierter Menge der Tenside DTB und C12E8 steigt die Anilinadsorption an nicht peptisierten Montmorilloniten bis auf das 10-fache an. Das anionische Tensid Natriumdodecylsulfat (SDS) besitzt keinen Einfluß auf die Anilinadsorption unterhalb der Anilin-Gleichgewichtskonzentration c_l .

Bei hohen adsorbierten Anilinemengen ($n_1^{(v)}=800 \mu\text{mol/g}$) verdrängen die Tenside DTB und C12E8 das Anilin aus der Zwischenschicht der Montmorillonite, woraus eine Verminderung der Anilinadsorption auf ein Drittel der Ausgangsmenge folgt. Das anionische Tensid SDS verringert die Anilinadsorption durch die Solubilisation von nicht komplexgebundenen Anilinmolekülen.

6. Literaturverzeichnis

1. Roth, Wassergefährdende Stoffe, 12. Erg. Lfg. 3/90, Ecomed München
2. Rippen, Handbuch der Umweltchemikalien, 3. Erg., Lfg. 5/89, Ecomed München
3. Klumpp, E., Struck, B.D., Schwuger, M.J., Wechselwirkung von Tensiden und Schadstoffen in Böden; Nachr. Chem. Tech. Lab., 40, 428, (1992)
4. Kuhnt, G., Kniff, K., Ökologisches Verhalten von Tensiden in Böden, Regionale Entwicklungs- und Umweltplanung im Auftrage des Umweltbundesamtes, UBA-F+E-Berichtsmerkblatt, 6.80
5. Zielke, R.C., Pinnavaia T.J., Mortland M.M., Adsorption and reactions of selected organic molecules on clay mineral surfaces, SSSA Spec. Publ., 22, 81-95, (1989)
6. Soma, Y., Soma, M., Chemical reactions of organic compounds on clay surfaces; Environmental Health Perspectives; 83, 205-214, (1989)
7. Goring, C.A.I., Hamacker, J.W.; Organic in the soil environment; Marcel Dekker Inc., New York; (1972)
8. Sposito, G.; The surface chemistry of soils; Oxford University Press, New York; (1984)
9. Heller L., Yariv S. , Sorption of anilines by Mn-, Co-, Ni-, Cu-, Zn- and Cd-montmorillonite, Proc. Intern. Clay Conf., 1, 741-755, (1969)
10. Yariv, S., Heller L. Z. Sofer, and Bodenheimer W. Sorption of aniline by montmorillonite, Israel J. Chem. 6, 741-756, (1968)
11. Yariv, S., Heller, L., Kaufherr, N., Effect of acidity in montmorillonite interlayer on the sorption of aniline derivatives; Clays and Clay Minerals, 17, 301-308, (1969)
12. Moreale, A., van Bladel, R., Adsorption of herbicide-derived anilines in dilute aqueous montmorillonite suspensions, Clay Minerals 14, 1-11, (1979)
13. Moreale, A., Cloos, P., Badot, C., Differential behaviour of Fe(III)- and Cu(II)-montmorillonite with aniline: I. Suspensions with constant solid:liquid ratio; Clay Minerals 20, 29-37, (1985)
14. Klumpp, E., Heitmann, H., Schwuger, M.J., Wechselwirkungen von Tensid/Schadstoff/Bodenmineralsystemen; Tenside Surf. Det., 28, 6, (1991)
15. Rheinländer, T., Untersuchung zur Mischadsorption von Pflanzenschutzmitteln und Tensiden an anorganischen Bodenbestandteilen, Diss. Univ. Düsseldorf, (1993)
16. Heitmann, H., Diss. Univ. Dortmund, in Vorbereitung

17. Boyd, S.A., Shaobai, S., Lee, J.F., Mortland, M.M.; Pentachlorophenol sorption by organo-clays; *Clays and Clay Minerals*, 36, 125-130, (1988)
18. Röhl W., Diss. Universität Düsseldorf, (1991)
19. Zvyagin, B.B., Pinsker, Z.G., Structure of montmorillonite, *Compt. Rend. Acad. Sci. URSS*, 68, 65-67, 505-508, (1949)
20. Hoffman, U., Endell, K., Wilm, D.; Kristallstruktur und Quellung von Montmorillonit, *Z.Krist.*, 86, 340-348, (1933)
21. Maegdefrau, E., Hofmann, U.; Die Kristallstruktur des Montmorillonits, *Z. Krist.*, 98, 299-323, (1937)
22. Boyd, S.A., Mortland, M.M.; Dioxin radical formation and polymerisation on Cu^{II} smectite, *Nature*, 316, 532, (1985)
23. Stillinger, F.H.; *Science (Washington D.C.)*; 291, 451, (1980)
24. Prost, R.; *Ann. Agron.*; 26, 400-463, (1975)
25. Chaussidon, J., Prost, R.; Infrared valence vibration spectrum of water adsorbed on montmorillonite, *Bull. Groupe Fr. Argiles*, 19, 25-38, (1967)
26. Cebula, D.J., Thomas R.K. White J.W., *Clays Clay Miner.* 29, 241, (1981)
27. Low, P.F., Anderson, D.M., Hoekstra, P.; *Water Resour. Res.*, 4, 379, (1968)
28. Low, P.F., Nature and properties of water in Montmorillonite, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 43, 651, (1979)
29. Low, P.F., Viscosity of interlayer water in Montmorillonite, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 40, 504, (1976)
30. Oliphant J.L., Low, P.F.; The relative partial specific enthalpy of water in montmorillonite water systems and its relation to the swelling of these systems, *J. Colloid and Interf. Sci.* 89, 366, (1982)
31. Zhang, Z.Z., Low, P.F., Relation between the heat of immersion and the initial water content of Li-, Na-, and K-montmorillonite; *J. Colloid and Interf. Sci.* 133, 461, (1989)
32. Sposito, G.; Prost, R.; Structure of water adsorbed on smectites; *Chemical Reviews*, 82, 554-571, (1982)
33. Jungbauer, M. L. J. ; Curran, C.; Infrared spectra of complexes of aniline with metal (II) halids; *Spectrochimica Acta*, 21, 611-648, (1965)
34. Lee-Thorp J. A., Rüede J. E., Thornton D. A.; The Infrared Spectra (3500-150 cm⁻¹) of aniline complexes of cobalt (II), copper (II), and zinc (II) halids; *Journal of Molecular Structure*, 50, 65 (1978)

35. Goldstein, M., Hughes, R.J., Vibrational spectra of some bis (aniline) complexes of metal dihalids having planar or octahedral halogen-bridged chain structures; *Inorganic Chimica Acta*, 40, 229-237, (1980)
36. Uhlig E., Schüler P., Diehlmann; *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 335, 156-166, (1965)
37. Soma Y., Soma M.; Adsorption of Benzidines and Anilines on Cu- and Fe-montmorillonites studied by resonance raman spectroscopy, *Clay Minerals*, 23, 1-12, (1988)
38. Lumme, P., Peltonen, J.; *Suomen Kemistilehti*, B 36, 38-39, (1963)
39. Ablov, A.V.; Nazarova, L.V.; *Zh. Neorgan. Khim.* 5, 1735-1737, (1960)
40. Ablov, A.V.; Nazarova, L.V.; *Russ. J. Inorg. Chem.* 5, 842-843, (1960)
41. Rosen, M.J.; *Surfactants and interfacial phenomena*; Wiley&Sons; New York, S.39ff, (1989)
42. Dekany, I., Zsednai, A., Kiraly, Z., Lazlo, K., Nagy, L.G.; Enthalpy of displacement of binary liquid mixtures on solid surfaces I. Analysis of U-shaped isotherms; *Colloids and Surfaces*, 19, 47-66, (1986)
43. Dekany, I., Zsednai, A., Lazlo, K., Nagy, L.G.; Enthalpy of displacement of binary liquid mixtures on solid surfaces II. Analysis of S-shaped isotherms; *Colloids and Surfaces*, 19, 41, (1987)
44. Dekany, I., Abraham I., Z., Lazlo, K., Nagy, L.G.; Enthalpy of displacement of binary liquid mixtures on solid surfaces III. Determination of the adsorption capacity from calorimetric and adsorption data; *Colloids and Surfaces*, 23, 57, (1987)
45. IUPAC Manual Appendix II Part I, *Pure Appl. Chem.*, 31, 579, (1973)
46. Schay, G., Everett, D.H. (ed) *Proceedings International Symposium on Surface Area Determination*, Butterworths, London, p. 273, (1970)
47. Low, P.F., Movement and equilibrium of water in soil systems as affected by soil-water forces, *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 43, 651, (1979)
48. Giles, C.H., MacEwan, T.H., Nakhwa, S.N. and Smith, D., *Studies in Adsorption. XI. A study of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanism and in measurement of specific surface areas of solids*, *J. Chem. Soc. (London)*, 3973, (1960)
49. Dekany, I., Kiraly, Z., Marosi. T., Nagy, L.G.; *Colloids and Surfaces*, 49, 81, (1990)
50. Haase, R.; *Thermodynamik der Mischphasen*; Springer Verlag Berlin; (1956)
51. van Olphen, H., *An introduction to clay colloid chemistry*, Wiley&Sons, New York, S.254, (1977)
52. Tanner, M.L., Jackson, A., *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*; 12, 60-65, (1947)

53. Perkampus, H.H., UV-Atlas, Springer-Verlag, Berlin, (1967)
54. Daten zur Umwelt 1988/89, Umweltbundesamt, (1988), Erich-Schmidt-Verlag, Berlin
55. D'Ans Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Band I; Springer-Verlag, Berlin; (1967)
56. Lange, H, Schwuger, M.J.; Mizellbildung und Krafft-Punkte in der homologen Reihe der Natrium-n-alkylsulfate einschließlich der ungeradzahligen Glieder, Koll. Zeitschr. & Zeitschr. f. Polymere, 223,2, 145-149, (1968)
57. Eigen, H; Zur Wechselwirkung aromatischer Kohlenwasserstoffderivate mit Schichtsilikaten; Diplomarbeit Universität Düsseldorf, S.33 ff. (1990)
58. Shibata, S.; Doppelwellenlängen-Spektrophotometrie; Angew.Chem.; 88, 750, (1976)
59. Kortüm, G.; Kolorimetrie, Photometrie, Spektrometrie; Verlag Chemie; Weinheim, (1967)
60. Wilson, M.J.; A handbook of determinative methods in clay mineralogy; S. 26 ff.; Chapman and Hall, New York; (1978)
61. Christensen, J.J., Gardner, J.W., Eatough, D.J., Izatt, R.M., Watts, P.J., Hart, R.M.; Rev. Sci. Instrum., 44, 481, (1973)
62. Kurzendörfer, C.P., Liphard, M., von Rybinski, W., Schwuger, M.J.; Sodium aluminium silicates in the washing process Part IX: Modes of activation of zeolithe A additive systems; Coll. Poly. Sci. 265, 542, (1987)
63. Küster, Thiel; Rechentafeln für die chemische Analytik; S.238; Walter de Gruyter Verlag, Berlin; (1982)
64. Little, L.H.; Infrared Spectra of Adsorbed Species, Academic Press, London; (1966)
65. Farmer, V.C., The characterisation of adsorption bonds in clays by infrared spectroscopy, Soil Sci., 112, 62-68, (1971)
66. Kortüm, G., Reflexionsspektroskopie, S. 261-349 Springer-Verlag, Heidelberg, (1969)
67. Norrish, K.; The swelling of montmorillonite; Faraday Soc. Disc., 18, 120-134, (1954)
68. Marov I.N., Petrukhin O.M., Zhukov V.V., und Kalinichenko N.B.; Russ. J. Inorg. Chem. (English Transl.), 23, 1495-1501, (1978)
69. Ahuja I.S., Brown D.H., Nuttall R.H., Sharp D.W.A., The Preparation and spectroscopic properties of some aniline complexes of transition metal halids; J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 1105-1110, (1965)
70. Ahuja I.S., Brown D.H., Nuttall R.H., Sharp D., J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 1625, (1965)

71. Hugo Volkmann, Handbuch der Infrarot-Spektroskopie, VCH Weinheim, S.302, (1972)
72. Russel, J.D. and Farmer V.C., Infrared spectroscopic studies of the dehydration of montmorillonite and saponite; Clay Minerals Bull., 5, 443-464, (1964)
73. Chaussidon, J. , and Prost R. , Infrared valence vibration spectrum of water adsorbed on montmorillonite , Bull. Groupe Fr. Argiles, 19, 25-38, (1967)
74. Evans, G.P., The Electrochemistry of conducting polymers, in H. Gerischer, C.W. Tobias (Hrsg.), Advances in electrochemical science and engineering, Bd. 1, VCH Weinheim, S. 1-74, (1990)
75. Holleman, A.F., Wiberg, E.; Lehrbuch der anorganischen Chemie, S.931, Walter de Gruyter, Berlin (1976)
76. Baes, C.F., Mesmer, R.E., The hydrolysis of cations; S.418 ff.,(1976), Wiley&Sons Inc., NewYork
77. Thompson, W.D. und Tahir, N.M.; The Influence of a smectite clay on the hydrolysis of Iron (III); Journal of Colloid Science, 60, 369-398, (1991)
78. Fordham, A.W.; Aust. J. Soil Res., 7, 199, (1969)
79. Greenwood, N.N., Earnshaw A., Chemistry of the Elements, S. 1265, Pergamon Press Ltd., Oxford (1984)
80. Cloos, P., Moreale, A. Broers, C. und Badot, C.; Adsorption and oxidation of aniline and p-chloroaniline by montmorillonite; Clay Minerals, 14, 307-321, (1979)
81. McBride, M.B.; Reactivity of adsorbed and structural iron in hectorite as indicated by oxidation of benzidine; Clays and Clay Minerals, 27, 224-230, (1979)
82. Farmer, V.C., Mortland, M.M.; J. Chem. Soc. (A), 344, (1966)
83. Russel, J.D.; Trans. Faraday Soc., 61, 2284, (1965)
84. Eigen, H., Schwuger, M.J., Eisen-Bentonit-Adsorber für die Abwasser- und Trinkwasserreinigung; Deutsche Patentanmeldung PT 4208303.6-41
85. Lagaly, G., Weiß, A.; Kolloid Z. Z. Polymere; Anordnung und Orientierung kationischer Tenside auf Silicatoberflächen. Teil I, 237, 364-368, (1970)
86. Lagaly, G., Weiß, A.; Anordnung und Orientierung kationischer Tenside auf Silicatoberflächen. Teil II, Kolloid Z. Z. Polymere; 237, 266-273, (1970)
87. Lagaly, G., Weiß, A.; Anordnung und Orientierung kationischer Tenside auf Silicatoberflächen. Teil III, Kolloid Z. Z. Polymere; 238, 485-493, (1970)

88. Lagaly, G., Weiß, A.; Anordnung und Orientierung kationischer Tenside auf Silicatoberflächen. Teil IV Anordnung von n-Alkylammoniumionen bei niedrig geladenen Schichtsilicaten, *Kolloid Z. Z. Polymere*, 243, 48-53, (1971)
89. Favre, H., Lagaly G., Organo-Bentonites with quarternary Alkylammonium ions; *Clay Minerals*, 26, 19-32, (1991)
90. Dekany, I., Szántó, F., Nagy, L.G., Sorption and immersional wetting on clay minerals having modified surface; *J. Coll. Interf. Sci.*; 109, 376-384, (1986)
91. Klumpp, E., Heitmann, H., Schwuger, M.J.; Synergistic effects between cationic surfactants and organic pollutants on clay minerals, *Colloids and Surfaces*, 78, 93-98, (1993)
92. Slabaugh, W.H., Hiltner, P.A.; The swelling of alkylammonium montmorillonites, *J. Phys. Chem.*, 72, 4295, (1968)
93. Slabaugh, W.H., St. Clair, A.D.; Heats of immersion and swelling of organo-clay complexes, *J. Colloid Interface Sci.*, 29, 586, (1969)
94. El Sayed, M.H., Burau, R.G. and Babcock, K.L.; Thermodynamics of copper (II)-calcium exchange on bentonite clay; *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 34, 397-400, (1970)
95. Pearson, R.G., Harte und weiche Säuren und Basen, *Survey*, 5, 1-52, (1969)
96. Pearson, R.G., Harte und weiche Säuren und Basen, Dowdon/Hutchinson/Ross, Stroudsburg (Pa), 1973
97. Yanagida, S., Takahasi, K., Okahara M.; Metal-ion complexation of noncyclic poly(oxyethylene) derivatives. I. Solvent extraction of alkali and alkaline earth metal thiocyanates and iodides; *Bull. Chem. Soc. Japan*, 50 (6), 1386, (1977)
98. Yanagida, S., Takahasi, K., Okahara M.; Metal-ion complexation of noncyclic poly(oxyethylene) derivatives. II. PMR studies of the complexation with alkali and alkaline-earth metal cations; *Bull. Chem. Soc. Japan*, 51 (5), 1294, (1978)
99. Yanagida, S., Takahasi, K., Okahara M.; Metal-ion complexation of noncyclic poly(oxyethylene) derivatives. III. Complexation in aprotic solvent and isolation of their solid complexes, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 51 (11), 3111, (1977)
100. Chan L.L., Wong, K.H., Smid, J.; Complexation of lithium, sodium, and potassium with polyglycol dimethyl ethers. Effect of the chain length and temperature; *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1955-1963, (1970)
101. Doscher, T.M., Myers, G.E., Atkins D.C.; The behaviour of nonionic surface active agents in salt solution; *J. Colloid Interf. Sci.*; 6, 223, (1951)
102. Delduca, P.G., Jaber, A.M.Y., Moody, G.J., Thomas, J.D.R.; Tetraphenylborate salts of alkali and alkaline earth metal complex cations; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 189-193, (1978)

103. Pedersen, C.J.; Macrocyclic polyethers for complexing metals; *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2495, 7017, (1967)
104. Gobel, G.W., Durst, H.D.; Crown ether chemistry: Principles and Applications; *Aldrichimica Acta.*, **9**, 3, (1976)
105. Balasubramanian, B, Chandani, B.; *J. Chem. Ed.*, **60**, 77, (1983)
106. Michot L.J., Pinnavaia T.J.; Adsorption of chlorinated phenols from aqueous solution by surfactant-modified pillared clays; *Clays and Clay Minerals*, **6**, 634-641, (1991)

7. Anhang

I. Liste der verwendeten Symbole

a_s	Adsorbens-Oberfläche	$[m^2 \cdot g^{-1}]$
a_m	molarer Platzbedarf des Adsorpts	$[m^2 \cdot mol^{-1}]$
A_{innen}	innere Oberfläche der Montmorillonite	$[m^2 \cdot g^{-1}]$
$A_{\text{außen}}$	äußere Oberfläche der Montmorillonite	$[m^2 \cdot g^{-1}]$
c_1^0	Ausgangskonzentration der Komponente 1	$[mol \cdot l^{-1}]$
c_1	Gleichgewichtskonzentration	$[mol \cdot l^{-1}]$
c_I	Interkalationskonzentration	$[mol \cdot l^{-1}]$
C_p	Wärmekapazität	$[J \cdot K^{-1}]$
CEC	Kationenaustauschkapazität	$[meq \cdot g^{-1}]$
CMC	kritische Mizellkonzentration	$[mol \cdot l^{-1}]$
d_{001}	Montmorillonit-Schichtabstand	$[m]$
d_{001T}	Montmorillonit-Schichtabstand vakuumgetrocknet	$[m]$
d_{001S1}	Montmorillonit-Schichtabstand 1. Suspensionsreflex	$[m]$
d_{001S2}	Montmorillonit-Schichtabstand 2. Suspensionsreflex	$[m]$
$\Delta_{21}G$	integrale freie Adsorptionsenthalpie	$[J \cdot g^{-1}]$
$\Delta_{21}G_t$	totale integrale freie Adsorptionsenthalpie	$[J \cdot g^{-1}]$
$\Delta_{21}g$	differentielle freie molare Adsorptionsenthalpie	$[J \cdot mol^{-1}]$
$\Delta_{21}g_t$	totale freie molare Adsorptionsenthalpie	$[J \cdot mol^{-1}]$
$\Delta_{21}H$	integrale Adsorptionsenthalpie	$[J \cdot g^{-1}]$
$\Delta_{21}H_t$	totale integrale Adsorptionsenthalpie	$[J \cdot g^{-1}]$
$\Delta_{21}h$	differentielle molare Adsorptionsenthalpie	$[J \cdot mol^{-1}]$
$\Delta_{21}h_t$	totale molare Adsorptionsenthalpie	$[J \cdot mol^{-1}]$
$\Delta_{21}S$	integrale Adsorptionsentropie	$[J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}]$
$\Delta_{21}S_t$	totale integrale Adsorptionsentropie	$[J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}]$
$\Delta_{21}s$	differentielle molare Adsorptionsentropie	$[J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}]$
$\Delta_{21}s_t$	totale differentielle molare Adsorptionsentropie	$[J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}]$
$\Delta_{21}H_T$	integrale Adsorptionsenthalpie (Tensid)	$[J \cdot g^{-1}]$
$\Delta_{21}H_A$	integrale Adsorptionsenthalpie (Anilin)	$[J \cdot g^{-1}]$
$\Delta_{21}H_{T+A}$	gemischte integrale Adsorptionsenthalpie (Tensid/Anilin)	$[J \cdot g^{-1}]$
$\Delta_{21}H_{ad}$	zusätzliche integrale Adsorptionsenthalpie	$[J \cdot g^{-1}]$
$\Delta_v H_{H_2O}$	Dehydratationsenthalpie	$[J \cdot g^{-1}]$
$\Delta_{21}e$	differentielle molare Adsorptionsenergien	$[J \cdot mol^{-1}]$
$\Phi_{li}^{(v)}$	relative Raumauffüllung der Montmorillonit-Zwischenschichten	
E_0	elektrochemisches Standardpotential	$[V]$

K	Absorptionskoeffizient	
K_L	Langmuir Gleichgewichtskonstante	$[l \cdot mol^{-1}]$
K_{11}	1. Hydrolysekonstante eines Metallkations M^{n+}	
$n_1^{\sigma(v)}$	adsorbierte Adsorptivmenge (volumenbezogen)	$[mol \cdot g^{-1}]$
$n_{L,t}^{\sigma(v)}$	totale adsorbierte Adsorptivmenge (volumenbezogen)	$[mol \cdot g^{-1}]$
$n_{Anilin}^{\sigma(v)}$	adsorbierte Anilinnmenge (volumenbezogen)	$[mol \cdot g^{-1}]$
$n_{C12E8}^{\sigma(v)}$	adsorbierte C12E8-Menge (volumenbezogen)	$[mol \cdot g^{-1}]$
$n_{DTB}^{\sigma(v)}$	adsorbierte DTB-Menge (volumenbezogen)	$[mol \cdot g^{-1}]$
pKs	negativ dekadischer Logarithmus der Säurekonstante	
R	molare Gaskonstante	$[J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}]$
T	Temperatur	[K]
S	Streukoeffizient	
$v_1^{\sigma(v)}$	Adsorptionsschichtvolumen	$[m^3 \cdot g^{-1}]$
$v_{L,t}^{\sigma(v)}$	totales Adsorptionsschichtvolumen	$[m^3 \cdot g^{-1}]$
V_m	Molvolumen	$[m^3 \cdot mol^{-1}]$
v_s	Montmorillonit-Zwischenschichtvolumen	$[m^3 \cdot g^{-1}]$
σ_1	Grenzflächenenergie der Komponente 1	$[J \cdot g^{-1}]$
σ_1^o	Grenzflächenenergie des reinen Lösungsmittels	$[J \cdot g^{-1}]$
$d_D Q$	Verdünnungswärme	[J]
$d_G Q$	Gesamtwärme	[J]
$d_{21} Q$	Adsorptionswärme der Komponente 1	[J]
ζ	Schichtladung	
ξ	Reaktionslaufzahl	
W_{el}	elektrische Arbeit	[J]
W_{me}	mechanische Arbeit	[J]

II. Isothermendaten

II.a Anilinisothermen

Na⁺-Montmorillonit

Anilin c [mmol/l]	n ^σ [μmol/g]	4-Toluidin c [mmol/l]	n ^σ [μmol/g]	3-Toluidin c [mmol/l]	n ^σ [μmol/g]	2-Toluidin c [mmol/l]	n ^σ [μmol/g]
0,000	0,0	0,000	0,0	0,000	0,0	0,000	0,0
0,084	4,9	0,042	27,1	0,048	25,5	0,069	20,2
0,193	26,8	0,119	45,2	0,131	42,1	0,206	23,2
0,290	27,4	0,177	55,7	0,198	50,4	0,261	34,6
0,773	56,6	1,003	119,8	0,950	101,2	1,150	80,4
2,600	162,5	1,013	121,8	1,061	109,6	1,172	81,8
3,243	189,2	2,384	153,9	2,000	184,0	2,250	157,0
4,276	180,9	2,450	166,7	2,198	200,3	2,335	166,0
5,900	203,8	3,179	205,3	3,042	239,4	3,178	205,3
9,151	212,3	3,550	252,7	3,180	243,8	3,380	221,4
9,200	211,4	3,795	301,2	3,891	277,2	4,027	243,0
12,280	220,4	4,550	340,0	4,350	295,4	4,550	272,2
15,160	226,5	5,650	402,7	5,450	346,0	5,650	322,0
17,850	232,5	6,700	461,1	6,480	396,4	6,750	363,0
20,400	236,8	7,820	499,4	7,600	427,2	7,900	388,8
22,750	237,6	8,134	466,4	8,229	442,7	8,410	392,9
29,043	239,3	8,920	528,0	8,700	451,6	9,050	405,4
38,960	259,9	12,584	604,0	12,989	502,7	13,326	420,6
48,972	257,1	22,417	645,7	22,889	527,7	23,294	426,4
4-Chloranilin c [mmol/l]	n ^σ [μmol/g]	3-Chloranilin c [mmol/l]	n ^σ [μmol/g]	2-Chloranilin c [mmol/l]	n ^σ [μmol/g]	4-Nitroanilin c [mmol/l]	n ^σ [μmol/g]
0,000	0,0	0,000	0,0	0,000	0,0	0,000	0,0
0,098	0,1	0,084	1,9	0,078	2,8	0,011	0,2
0,196	0,4	0,192	1,0	0,183	2,0	0,022	0,2
0,281	2,3	0,289	1,4	0,284	2,0	0,033	0,3
0,369	3,7	0,391	1,1	0,350	6,2	0,081	0,7
0,730	12,0	0,886	14,3	0,800	16,8	0,175	0,9
0,858	17,8	0,828	13,9	0,851	18,7	0,272	1,0
1,250	32,5	1,655	21,3	1,630	23,9	0,354	1,4
1,653	43,4	1,825	21,9	1,789	26,4	0,460	1,9
1,880	44,7	2,330	39,0	2,280	44,6	0,543	2,8
2,650	46,3	2,622	47,1	2,586	51,6	0,923	6,2
2,673	40,9	3,030	48,5	3,000	52,0	1,599	10,3
3,300	52,0	3,600	49,9	3,564	54,4	2,645	17,4
3,549	56,2	3,730	52,4	3,700	56,0	3,580	33,1
3,750	67,5	4,250	73,0	4,240	74,2		
4,100	87,6	4,387	76,6	4,387	76,6		
4,229	96,3	4,820	83,0	4,820	83,0		
4,500	103,0	5,360	92,5	5,380	89,8		
8,808	148,9	9,023	122,1	9,138	107,7		
13,784	151,9	13,927	134,0	14,092	113,4		

Ca²⁺-Montmorillonit

Anilin	n ^σ [μmol/g]	4-Toluidin	n ^σ [μmol/g]	3-Toluidin	n ^σ [μmol/g]	2-Toluidin	n ^σ [μmol/g]
c [mmol/l]		c [mmol/l]		c [mmol/l]		c [mmol/l]	
0,000	0,00	0,000	0,0	0,000	0,0	0,0	0,0
0,031	0,90	0,073	3,9	0,079	3,5	0,074	3,8
0,073	1,30	0,152	7,4	0,193	5,3	0,184	5,8
0,104	2,70	0,212	9,4	0,274	6,3	0,259	7,0
0,619	9,50	1,048	22,6	1,173	16,3	1,145	17,7
0,721	13,9	1,650	28,4	1,750	18,0	1,700	23,2
1,384	12,0	2,339	33,0	2,504	24,8	2,460	26,9
2,595	20,2	3,179	41,0	3,411	29,4	3,356	32,2
3,240	31,7	3,330	40,4	3,430	29,6	3,410	31,7
3,985	50,7	4,043	47,8	4,351	32,4	4,317	34,1
6,280	61,0	4,850	56,8	5,030	36,6	5,010	38,9
8,707	64,7	6,250	75,0	6,490	47,2	6,450	51,8
8,750	90,0	7,600	88,0	7,840	59,2	7,780	66,4
9,210	84,0	8,201	89,9	8,673	66,3	8,538	73,1
12,080	98,0	8,900	96,4	9,120	69,1	9,050	77,8
12,777	111,1	10,100	107,2	10,320	79,0	10,250	88,0
14,850	109,2	11,250	115,0	11,450	88,6	11,400	95,2
17,450	115,4	12,590	120,5	13,001	99,9	12,866	106,6
17,612	119,4	20,927	144,0	22,459	127,0	21,919	154,0
19,850	126,7	26,879	156,0	26,209	189,5	26,019	199,0
22,159	137,3	35,696	215,2	35,824	208,8	35,483	225,8
22,611	119,4	44,371	281,5	45,828	208,6	45,423	228,8
4-Chloranilin	n ^σ [μmol/g]	3-Chloranilin	n ^σ [μmol/g]	2-Chloranilin	n ^σ [μmol/g]	4-Nitroanilin	n ^σ [μmol/g]
c [mmol/l]		c [mmol/l]		c [mmol/l]		c [mmol/l]	
0,000	0,0	0,000	0,0	0,000	0,0	0,000	0,0
0,154	0,8	0,156	0,5	0,150	1,2	0,022	0,1
0,300	2,5	0,307	1,6	0,293	3,4	0,032	0,1
0,438	5,2	0,456	2,5	0,443	4,7	0,044	0,1
0,569	8,9	0,597	5,3	0,576	7,9	0,095	0,5
0,735	11,8	0,810	7,9	0,780	9,4	0,188	0,7
1,400	24,4	1,487	14,1	1,468	16,5	0,285	0,8
1,403	24,6	1,570	15,2	1,540	16,8	0,398	1,1
2,000	38,0	2,250	24,0	2,050	35,2	0,465	1,8
2,600	49,2	2,910	31,2	2,500	55,0	0,557	2,5
2,784	52,0	2,948	31,5	2,727	59,2	0,933	5,4
3,250	55,0	3,610	33,4	3,110	63,4	1,691	9,5
3,920	56,9	4,290	34,0	3,790	65,0	2,665	16,4
4,333	58,4	4,527	34,1	4,276	65,5	3,530	33,9
4,550	58,8	4,920	35,1	4,440	65,8		
5,150	60,1	5,510	36,3	5,050	66,7		
5,854	68,2	6,070	41,2	5,854	68,2		
7,075	115,6	7,383	77,1	7,154	105,7		
14,564	179,5	14,778	152,7	14,349	206,4		

Ni^{II}-Montmorillonit

Anilin		4-Toluidin		3-Toluidin		2-Toluidin	
c [mmol/l]	n ^σ [μmol/g]	c [mmol/l]	n ^σ [μmol/g]	c [mmol/l]	n ^σ [μmol/g]	c [mmol/l]	n ^σ [μmol/g]
0,000	0,0	0,000	0,0	0,000	0,0	0,000	0,0
0,050	0,2	0,136	0,7	0,164	4,3	0,169	0,6
0,360	0,7	0,247	2,6	0,298	12,7	0,341	1,1
0,840	7,9	0,313	4,3	0,511	11,0	0,513	1,4
2,870	6,5	1,227	13,6	0,625	21,8	0,687	1,5
3,560	15,3	1,790	13,8	0,778	27,7	0,860	1,8
4,220	38,8	2,570	21,4	1,300	64,8	1,684	8,1
6,120	69,7	3,387	30,6	1,436	70,4	1,842	8,6
7,980	100,0	3,400	32,8	2,600	119,2	3,384	14,4
8,440	128,2	4,254	37,2	2,938	132,6	3,551	16,6
10,260	236,8	5,000	40,0	3,800	174,4	5,060	23,6
11,950	283,2	6,380	59,9	4,359	205,0	5,130	25,4
13,480	326,0	7,610	86,8	4,800	243,2	6,220	78,4
15,210	357,3	8,022	98,8	5,640	294,9	6,359	80,0
17,890	355,7	8,750	115,0	5,800	304,0	7,390	113,2
19,820	508,9	9,800	145,6	6,800	356,8	7,765	123,1
21,150	631,2	10,750	181,0	7,072	365,9	8,510	145,9
22,970	851,3	11,465	216,5	7,900	388,8	9,490	184,2
26,350	943,4	16,493	425,3	9,000	412,0	10,510	213,9
29,110	1044,8	20,380	480,9	15,971	503,0	14,667	354,1
32,310	1122,8	29,391	530,4	24,703	662,0	23,112	392,1
38,150	1269,4	34,826	758,6	33,919	760,0	30,037	620,2
49,410	1477,9	42,219	889,0	43,120	859,8	37,733	752,0
60,580	1500,9	51,114	944,2	52,879	890,0	46,046	806,7
82,510	1551,8	61,433	928,3	62,807	899,0	54,690	819,8
2-Chloranilin		3-Chloranilin		2-Chloranilin		4-Nitroanilin	
c [mmol/l]	n ^σ [μmol/g]	c [mmol/l]	n ^σ [μmol/g]	c [mmol/l]	n ^σ [μmol/g]	c [mmol/l]	n ^σ [μmol/g]
0,000	0,0	0,000	0,0	0,000	0,0	0,000	0,0
0,154	0,8	0,153	0,8	0,146	1,6	0,018	0,1
0,306	1,7	0,306	1,7	0,291	3,5	0,028	0,1
0,437	5,4	0,442	4,6	0,431	6,0	0,037	0,2
0,810	7,8	0,890	7,4	0,870	9,5	0,087	0,6
1,465	16,9	1,514	10,7	1,422	22,1	0,182	0,9
1,520	17,9	1,680	18,5	1,600	27,2	0,282	0,9
2,140	30,1	2,350	36,8	2,250	48,0	0,377	1,2
2,750	40,5	3,012	23,4	2,726	59,2	0,465	1,8
2,862	42,2	3,080	42,7	2,900	63,6	0,556	2,5
3,350	49,0	3,780	46,4	3,550	74,0	0,923	5,9
3,950	55,1	4,430	50,6	4,131	83,5	1,629	10,1
4,340	57,4	4,419	47,6	4,150	85,4	2,659	16,8
4,550	58,8	5,050	53,6	4,780	88,1	3,510	34,2
5,912	61,8	5,940	57,4	5,652	93,4		
7,447	69,1	7,518	60,1	7,231	96,0		
14,678	165,2	14,835	145,4	14,406	199,2		
16,556	180,4	16,663	167,0	16,376	202,8		
18,491	188,5	18,562	179,6	18,347	206,5		
28,417	197,7	28,597	175,3	28,310	211,2		

Cu^{II}-Montmorillonit

Anilin		4-Toluidin		3-Toluidin		2-Toluidin	
c [mmol/l]	n ^σ [μmol/g]	c [mmol/l]	n ^σ [μmol/g]	c [mmol/l]	n ^σ [μmol/g]	c [mmol/l]	n ^σ [μmol/g]
0,000	0,0	0,000	0,0	0,000	0,0	0,000	0,0
0,038	0,1	0,084	3,0	0,153	2,8	0,158	2,1
0,073	1,4	0,144	7,8	0,280	8,6	0,307	5,4
0,104	2,7	0,197	10,1	0,460	8,1	0,453	9,0
0,235	3,3	0,251	25,4	0,548	19,0	0,592	13,5
0,421	3,9	0,381	55,9	0,701	21,8	0,774	12,6
0,872	6,4	0,494	125,3	0,782	118,9	1,289	57,6
1,176	22,4	0,521	146,1	0,825	310,9	1,321	62,7
1,544	173	0,549	172,5	0,836	114,2	1,548	232,8
1,561	122,2	0,573	221,4	0,824	334,5	1,561	242,4
1,679	310,4	0,611	334,3	0,851	504,8	1,701	409,6
1,752	412,5	0,631	467,5	0,866	548,0	1,724	440,7
1,922	490,6	0,659	525,8	0,935	691,5	1,805	591,2
2,159	674,5	0,733	713,3	0,997	750,3	1,828	646,5
2,288	805,6	0,762	711,7	1,152	862,0	1,865	776,2
2,511	850,1	0,931	888,6	1,329	927,5	1,875	859,3
2,953	1026,9	1,203	1050,9	1,645	996,0	2,153	933,4
3,505	1176,3	1,640	1167,9	2,351	1099,2	2,852	1035,2
3,834	1308,1	1,715	1181,4	3,312	1164,4	3,701	1111,6
4,068	1159,1	2,371	1285,7	7,643	1232,5	7,532	1246,0
4,201	1322,6	2,553	1372,3	15,529	1340,0	15,17	1384,5
17,779	1611,9	7,219	1639,1	22,590	1551,2	23,449	1443,8
47,061	1772,3	13,649	1817,5	30,226	1690,5	31,672	1509,7
2-Chloranilin		3-Chloranilin		2-Chloranilin		4-Nitroanilin	
c [mmol/l]	n ^σ [μmol/g]	c [mmol/l]	n ^σ [μmol/g]	c [mmol/l]	n ^σ [μmol/g]	c [mmol/l]	n ^σ [μmol/g]
0,000	0,0	0,000	0,0	0,000	0,0	0,000	0,0
0,151	1,3	0,147	1,6	0,139	2,6	0,019	0,1
0,211	14,9	0,156	20,5	0,195	16,9	0,024	0,1
0,329	18,8	0,291	23,7	0,308	21,5	0,039	0,3
0,452	23,7	0,424	27,0	0,436	25,6	0,089	0,5
0,505	28,1	0,452	33,2	0,491	29,0	0,175	0,9
0,592	96,1	0,532	102,5	0,741	79,9	0,278	1,0
0,669	116,4	0,561	129,9	0,809	98,8	0,357	1,4
0,853	144,8	0,712	160,5	0,951	133,6	0,478	1,7
1,211	180,8	1,054	198,2	1,192	181,9	0,504	2,8
1,574	203,2	1,405	224,3	1,467	216,6	0,910	6,0
1,609	206,8	1,453	226,1	1,521	220,0	1,529	11,1
2,081	222,1	1,912	243,2	1,912	243,2	2,549	18,9
2,612	225,9	2,454	246,4	2,413	251,5	3,480	35,4
2,982	227,2	2,853	243,4	2,766	254,2		
3,115	229,5	2,954	250,6	2,915	257,2		
4,464	241,9	4,234	270,7	4,284	264,4		
5,899	262,6	6,102	297,7	4,892	388,5		
8,808	898,9	6,766	1154,3	8,349	956,3		
10,391	950,9	8,242	1219,7	10,069	991,3		
12,272	966,2	10,121	1234,9	11,862	1017,3		

Fe^{III}-Montmorillonit

Anilin		4-Toluidin		3-Toluidin		2-Toluidin	
c [mmol/l]	n ^σ [μmol/g]	c [mmol/l]	n ^σ [μmol/g]	c [mmol/l]	n ^σ [μmol/g]	c [mmol/l]	n ^σ [μmol/g]
0,000	0,0	0,000	0,0	0,000	0,0	0,000	0,0
0,005	5,0	0,001	7,5	0,001	25,0	0,001	24,3
0,010	14,4	0,001	15,0	0,021	47,3	0,032	46,0
0,013	19,4	0,001	20,0	0,031	61,7	0,058	92,8
0,023	48,9	0,001	75,0	0,130	186,7	0,155	184,1
0,042	97,9	0,001	150,0	0,154	230,7	0,196	225,5
0,084	145,8	0,005	199,0	0,451	351,5	0,551	340,7
0,147	192,7	0,007	199,7	0,662	417,2	0,817	397,8
0,350	364,0	0,012	249,4	0,901	498,9	1,101	476,6
0,428	478,6	0,071	394,7	1,178	602,8	1,504	561,9
1,650	622,0	0,153	492,4	1,321	646,7	1,701	602,6
4,000	751,0	0,451	549,4	1,789	776,3	2,151	693,2
6,451	851,1	1,401	637,4	1,800	784,2	2,472	703,8
8,852	938,2	1,694	665,3	2,651	871,1	3,551	759,5
10,053	997,3	2,472	700,2	3,522	949,8	4,523	821,8
11,151	1016,8	3,551	759,5	4,512	1005,8	5,504	873,8
13,352	1091,8	4,523	821,8	5,602	1050,6	8,507	966,0
15,551	1160,3	5,505	873,8	10,792	1232,4	11,729	1033,8
16,636	1181,7	6,464	926,8	16,501	1350,5	16,511	1100,1
17,636	1618,2	10,879	1038,4	27,756	1504,1	29,406	1219,2
67,716	1620,2	16,281	1093,9	35,024	1580,2	35,202	1250,5
166,179	1691,1	27,761	1111,9	46,623	1672,05	49,382	1327,2
2-Chloranilin		3-Chloranilin		2-Chloranilin		4-Nitroanilin	
c [mmol/l]	n ^σ [μmol/g]	c [mmol/l]	n ^σ [μmol/g]	c [mmol/l]	n ^σ [μmol/g]	c [mmol/l]	n ^σ [μmol/g]
0,000	0,0	0,000	0,0	0,000	0,0	0,000	0,0
0,047	14,1	0,052	13,5	0,066	11,7	0,010	0,3
0,051	33,7	0,061	32,4	0,078	50,2	0,020	0,4
0,066	51,7	0,074	50,7	0,080	59,9	0,031	0,5
0,073	70,9	0,108	66,4	0,119	65,1	0,071	0,8
0,075	72,2	0,110	68,5	0,131	66,5	0,171	1,4
0,131	145,9	0,191	139,5	0,232	135,2	0,222	1,8
0,154	180,8	0,229	171,4	0,257	167,9	0,314	2,1
0,175	220,4	0,265	210,3	0,285	208,1	0,400	2,5
0,220	294,5	0,311	285,2	0,325	282,3	0,511	3,6
0,286	364,3	0,378	352,7	0,3928	350,9	0,894	7,9
0,292	365,2	0,398	352,3	0,401	352,0	1,609	11,2
0,431	426,7	0,521	415,5	0,561	410,6	2,610	17,8
0,702	470,4	0,701	470,4	0,852	451,2	3,456	36,1
0,846	494,3	0,860	492,5	1,039	470,0		
0,971	511,9	0,970	511,9	1,211	480,3		
1,822	572,3	2,109	536,3	2,549	482,3		
3,271	591,1	3,515	560,6	4,018	497,7		
11,087	614,0	11,539	557,6	11,825	521,8		
14,986	626,7	15,274	590,8	15,703	537,1		

II.b Tensidisotheimen

Ca²⁺-Montmorillonit

DTB c ₁ [mmol/l]	n ^{σ(v)} [μmol/g]	C12E8 c ₁ [mmol/l]	n ^{σ(v)} [μmol/g]	SDS c ₁ [mmol/l]	n ^{σ(v)} [μmol/g]
0,000	0,0	0,000	0,0	0,000	0,0
0,001	31,0	0,014	60,4	0,012	0,1
0,001	62,2	0,018	122,3	0,024	0,2
0,002	124,5	0,019	138,3	0,033	0,3
0,003	156,0	0,021	153,0	0,040	0,4
0,007	311,4	0,053	268,3	0,125	0,8
0,035	619,7	0,060	303,5	0,201	1,9
0,345	690,8	0,113	400,4	0,255	3,5
0,851	741,2	0,201	494,7	0,281	5,5
1,452	760,3	0,237	589,4	0,341	7,5
2,145	801,3	0,423	587,9	0,389	9,5
2,902	814,7	1,490	660,0	0,465	11,5
		3,762	685,6	0,501	13,4
		4,152	694,3	0,545	16,2
				0,655	26,6
				0,755	34,3
				0,958	42,8
				1,951	45,0

Cu^{II}-Montmorillonit

DTB c ₁ [mmol/l]	n ^{σ(v)} [μmol/g]	C12E8 c ₁ [mmol/l]	n ^{σ(v)} [μmol/g]	SDS c ₁ [mmol/l]	n ^{σ(v)} [μmol/g]
0,000	0,0	0,000	0,0	0,000	0,0
0,002	30,5	0,005	30,0	0,013	0,1
0,004	61,9	0,006	61,6	0,027	0,1
0,005	124,7	0,008	124,5	0,038	0,2
0,006	155,3	0,010	154,8	0,048	0,3
0,027	308,5	0,029	308,1	0,143	0,6
0,086	612,1	0,092	611,3	0,229	1,7
0,251	741,2	0,114	572,9	0,297	3,0
0,515	780,2	0,223	655,9	0,331	4,7
0,945	790,8	0,352	694,4	0,372	6,3
2,124	821,3	1,351	745,0	0,407	8,4
2,813	828,0	2,152	758,9	0,483	10,2
3,512	832,1	3,195	770,7	0,523	12,3
		4,023	765,4	0,566	14,3
				0,687	23,1
				0,791	32,1
				0,962	40,4
				1,998	40,0

II.c Tensid/Anilin-Isothermen

A. Anilinkonzentration $c_{\text{Anilin}}^0 = 8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$

Ca ²⁺ -Montmorillonit					
DTB $n^{\sigma(v)}$ [$\mu\text{mol/g}$]	Anilin $n^{\sigma(v)}$ [$\mu\text{mol/g}$]	C12E8 $n^{\sigma(v)}$ [$\mu\text{mol/g}$]	Anilin $n^{\sigma(v)}$ [$\mu\text{mol/g}$]	SDS $n^{\sigma(v)}$ [$\mu\text{mol/g}$]	Anilin $n^{\sigma(v)}$ [$\mu\text{mol/g}$]
0,0	1,7	0,0	1,7	0,0	1,7
30,2	1,8	58,0	2,3	13,5	1,7
65,1	4,0	133,3	4,1	22,1	1,6
115,2	4,6	145,1	6,4	38,1	1,5
165,0	5,0	173,0	7,1	45,9	1,6
323,4	5,8	313,5	7,2	48,0	1,5
601,8	4,3	599,4	3,8		
822,4	3,6	681,1	2,5		
Cu ^{II} -Montmorillonit					
DTB $n^{\sigma(v)}$ [$\mu\text{mol/g}$]	$n^{\sigma(v)}$ [$\mu\text{mol/g}$]	C12E8 $n^{\sigma(v)}$ [$\mu\text{mol/g}$]	$n^{\sigma(v)}$ [$\mu\text{mol/g}$]	SDS $n^{\sigma(v)}$ [$\mu\text{mol/g}$]	$n^{\sigma(v)}$ [$\mu\text{mol/g}$]
0,0	1,5	0,0	1,5	0,0	1,5
11,2	1,8	21,4	2,4	12,2	1,5
33,6	2,4	42,6	4,2	27,1	1,5
55,3	3,7	60,4	5,0	35,1	1,4
95,1	4,3	85,2	5,8	41,4	1,5
198,5	5,9	100,5	6,2	43,0	1,5
395,1	5,0	215,1	6,8		
595,2	4,0	416,3	7,9		
828,0	2,3	615,4	8,5		
832,1	2,1	756,1	9,7		

B. Anilinkonzentration $c_{\text{Anilin}}^0 = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$

Ca ²⁺ -Montmorillonit					
DTB $n^{\sigma(v)}$ [$\mu\text{mol/g}$]	Anilin $n^{\sigma(v)}$ [$\mu\text{mol/g}$]	C12E8 $n^{\sigma(v)}$ [$\mu\text{mol/g}$]	Anilin $n^{\sigma(v)}$ [$\mu\text{mol/g}$]	SDS $n^{\sigma(v)}$ [$\mu\text{mol/g}$]	Anilin $n^{\sigma(v)}$ [$\mu\text{mol/g}$]
0,0	63,7	0,0	61,8	0,0	62,5
31,0	81,5	31,2	69,0	13,5	60,0
62,2	69,0	62,4	47,5	22,1	59,4
124,6	52,0	124,9	29,4	38,1	55,2
156,0	59,9	156,1	27,1	45,9	52,1
311,4	74,7	312,0	22,6	48,0	51,8
619,7	89,4	605,4	46,4		
814,7	104,1	672,2	74,7		
Cu ^{II} -Montmorillonit					
DTB $n^{\sigma(v)}$ [$\mu\text{mol/g}$]	$n^{\sigma(v)}$ [$\mu\text{mol/g}$]	C12E8 $n^{\sigma(v)}$ [$\mu\text{mol/g}$]	$n^{\sigma(v)}$ [$\mu\text{mol/g}$]	SDS $n^{\sigma(v)}$ [$\mu\text{mol/g}$]	$n^{\sigma(v)}$ [$\mu\text{mol/g}$]
0,0	761,2	0,0	764,6	0,0	760,5
22,5	752,3	11,9	813,4	12,2	750,2
33,6	741,1	29,5	805,2	27,1	705,1
55,3	738,2	55,8	795,2	35,1	690,8
95,1	745,8	102,3	755,4	41,4	695,8
	748,2	210,5	480,2	43,0	700,4
198,5	665,2	410,3	445,6		
395,1	522,3	685,4	413,4		
583,2	450,1	725,4	395,2		
711,9	445,2				

III. Kalorimeterdaten

a) Na⁺-Montmorillonit

c_1 [mmol/l]	$n_1^{\sigma(v)}$ [μmol/g]	$\partial n_1^{\sigma(v)}$ [μmol/g]	$\partial \Delta_{21}H$ [J/g]	$\Delta_{21}h$ [kJ/mol]	$\partial \Delta_{21}G$ [J/g]	$\Delta_{21}g$ [kJ/mol]	$\partial(T \cdot \Delta_{21}S)$ [J/g]	$T \cdot \Delta_{21}S$ [kJ/mol]
Anilin								
2,60	162,50	162,50	-1,61	-9,91	-0,52	-3,20	-1,09	-6,71
5,90	203,85	41,35	-0,95	-22,97	-0,38	-9,19	-0,57	-13,78
9,20	211,40	9,00	-0,13	-14,44	-0,23	-25,55	0,10	11,11
12,28	220,40	7,55	-0,08	-10,60	-0,16	-20,53	0,08	9,93
15,16	226,50	6,10	-0,06	-9,84	-0,12	-18,81	0,06	8,97
17,85	232,50	6,00	0,12	20,00	-0,09	-15,38	0,21	35,38
20,40	236,80	4,30	0,22	51,16	-0,07	-17,95	0,29	69,11
22,75	237,60	0,80	0,31	387,50	-0,06	-80,50	0,37	468,00
Σ		237,60	-2,18	-9,18	-1,63	-6,85	-0,55	-2,32
4-Toluidin								
1,00	119,86	119,86	-0,33	-2,75	-0,60	-5,03	0,27	-2,28
2,45	166,00	46,14	-0,34	-7,37	-0,39	-8,38	-0,28	-1,01
3,55	252,70	85,98	-0,22	-2,56	-0,23	-2,62	-0,66	-0,06
4,55	340,03	87,33	-0,22	-2,52	-0,18	-2,04	-0,93	-0,48
5,65	402,75	62,73	-0,17	-2,71	-0,18	-2,82	-1,10	-0,11
6,70	461,13	58,38	-0,09	-1,54	-0,15	-2,65	-1,22	-1,11
7,82	499,20	38,08	0,06	1,58	-0,15	-4,03	-1,16	-5,60
8,92	528,00	28,80	-0,09	-3,13	-0,14	-4,90	-1,26	-1,78
12,58	604,01	76,01	0,00	0,00	-0,42	-5,54	0,42	5,54
22,42	645,75	41,74	0,00	0,00	-0,91	-21,86	0,91	21,86
Σ		645,02	-1,40	-2,17	-3,35	-5,20	1,95	3,03
3-Toluidin								
0,95	101,20	101,20	-0,32	-3,16	-0,56	-5,51	0,56	2,34
2,00	184,00	82,80	-0,25	-3,02	-0,27	-3,31	0,27	0,29
3,18	243,84	59,84	-0,20	-3,34	-0,23	-3,91	0,23	0,57
4,35	295,40	51,56	-0,15	-2,91	-0,19	-3,76	0,19	0,85
5,45	346,00	50,60	-0,14	-2,77	-0,16	-3,18	0,16	0,41
6,48	396,40	50,40	-0,09	-1,79	-0,14	-2,72	0,14	0,93
7,60	427,20	30,80	-0,05	-1,62	-0,14	-4,48	0,14	2,85
8,70	451,60	24,40	0,04	1,64	-0,13	-5,18	0,13	6,82
12,99	502,78	51,18	0,02	0,39	-0,43	-8,45	0,43	8,84
22,89	527,66	24,88	0,00	0,00	-0,79	-31,81	0,79	31,81
Σ		527,66	-1,14	-2,16	-3,04	-5,77	3,04	3,61

c_1 [mmol/l]	$n_1^{\sigma(v)}$ [μmol/g]	$\partial n_1^{\sigma(v)}$ [μmol/g]	$\partial \Delta_{21}H$ [J/g]	$\Delta_{21}h$ [kJ/mol]	$\partial \Delta_{21}G$ [J/g]	$\Delta_{21}g$ [kJ/mol]	$\partial(T \cdot \Delta_{21}S)$ [J/g]	$T \cdot \Delta_{21}s$ [kJ/mol]
2-Toluidin								
1,15	80,40	106,62	-0,40	-3,75	-0,38	-3,52	-0,23	0,38
2,25	157,00	76,60	-0,35	-4,57	-0,20	-2,65	-1,92	0,20
3,38	221,40	64,40	-0,22	-3,42	-0,17	-2,69	-0,73	0,17
4,55	272,20	50,80	-0,18	-3,54	-0,16	-3,12	-0,43	0,16
5,65	322,00	49,80	-0,15	-3,01	-0,14	-2,73	-0,28	0,14
6,75	363,00	41,00	-0,05	-1,22	-0,13	-3,09	1,87	0,13
7,90	388,80	25,80	-0,02	-0,78	-0,12	-4,83	4,06	0,12
9,05	405,40	16,60	0,02	1,20	-0,12	-7,13	8,33	0,12
13,33	420,60	15,20	0,00	0,00	-0,40	-26,24	26,24	0,40
23,29	426,44	5,83	0,00	0,00	-0,78	-134,22	134,22	0,78
Σ		426,44	-1,35	-3,17	-2,60	-6,09	2,93	2,60
4-Chloranilin								
0,73	12,04	12,04	-0,09	-7,47	-0,02	-1,37	-0,07	-1,28
1,25	32,50	20,46	-0,11	-5,37	-0,03	-1,36	-0,17	-1,16
1,88	44,72	12,22	-0,06	-4,91	-0,04	-3,30	-0,21	-3,04
2,65	46,30	1,58	0,01	6,32	-0,04	-26,23	-0,20	-25,98
3,30	52,00	5,70	-0,04	-7,01	-0,03	-4,41	-0,26	-4,12
3,75	67,50	15,50	-0,01	-0,64	-0,02	-1,22	-0,28	-0,93
4,10	87,60	20,10	-0,02	-0,99	-0,02	-0,82	-0,30	-0,49
4,50	103,00	15,40	-0,01	-0,64	-0,02	-1,37	-0,31	-1,04
8,81	148,94	45,94	0,00	0,00	-0,21	-4,67	0,21	4,68
13,78	151,97	3,03	0,00	0,00	-0,17	-57,77	0,17	57,77
Σ		151,97	-0,33	-2,17	-0,59	-3,93	0,26	3,60
3-Chloranilin								
0,83	13,89	13,89	-0,08	-5,76	-0,02	-1,37	-0,06	-4,39
1,65	21,26	7,37	0,02	2,71	-0,03	-4,34	-0,03	-7,06
2,33	39,04	17,78	-0,08	-4,50	-0,03	-1,56	-0,11	-2,94
3,03	48,52	9,48	-0,04	-4,22	-0,04	-4,22	-0,14	-0,01
3,73	52,40	3,88	-0,10	-25,77	-0,04	-11,03	-0,23	-14,74
4,25	73,00	20,60	-0,04	-1,94	-0,05	-2,28	-0,27	-0,34
4,82	83,04	10,04	0,05	4,98	-0,03	-2,60	-0,24	-7,58
5,36	92,48	9,44	-0,05	-5,29	-0,02	-2,62	-0,29	-2,67
9,02	122,07	29,59	0,00	0,00	-0,12	-4,24	-0,19	-4,24
13,93	134,03	11,96	0,00	0,00	-0,13	-11,13	-0,19	-11,13
Σ		134,03	-0,32	-2,39	-0,52	-3,87	0,19	1,48

c_1 [mmol/l]	$n_1^{\sigma(v)}$ [μmol/g]	$\partial n_1^{\sigma(v)}$ [μmol/g]	$\partial \Delta_{21}H$ [J/g]	$\Delta_{21}h$ [kJ/mol]	$\partial \Delta_{21}G$ [J/g]	$\Delta_{21}g$ [kJ/mol]	$\partial(T \cdot \Delta_{21}S)$ [J/g]	$T \cdot \Delta_{21}s$ [kJ/mol]
2-Chloranilin								
0,80	16,80	16,80	-0,08	-4,76	-0,04	-2,30	-2,46	-0,29
1,63	23,96	7,16	-0,12	-16,75	-0,04	-5,91	-10,84	-0,15
2,28	44,64	20,68	-0,07	-3,38	-0,04	-1,76	-1,62	-0,23
3,00	52,00	7,36	-0,01	-1,35	-0,03	-4,57	-3,21	-0,25
3,70	56,00	4,00	-0,04	-10,00	-0,03	-7,42	-2,58	-0,29
4,24	74,24	18,24	-0,01	-0,55	-0,03	-1,47	-0,92	-0,30
4,82	83,04	8,80	-0,02	-2,27	-0,02	-2,79	-0,52	-0,32
5,38	89,84	6,80	-0,02	-2,94	-0,02	-3,27	-0,33	-0,35
9,14	107,73	17,89	0,00	0,00	-0,11	-6,19	-6,19	-0,26
14,09	113,40	5,66	0,00	0,00	-0,12	-21,91	21,91	-0,24
Σ		113,40	-0,36	-3,26	-0,49	-4,31	1,05	0,12

b) Cu^{II}-Montmorillonit

Anilin								
c_1 [mmol/l]	$n_1^{\sigma(v)}$ [μmol/g]	$\partial n_1^{\sigma(v)}$ [μmol/g]	$\partial \Delta_{21}H$ [J/g]	$\Delta_{21}h$ [kJ/mol]	$\partial \Delta_{21}G$ [J/g]	$\Delta_{21}g$ [kJ/mol]	$\partial(T \cdot \Delta_{21}S)$ [J/g]	$T \cdot \Delta_{21}s$ [kJ/mol]
1,56	122,20	122,20	-1,99	-16,28	-0,10	-0,85	-1,89	-15,44
1,68	310,42	188,22	-3,17	-16,84	-0,04	-0,21	-3,13	-16,63
1,92	490,57	180,15	-2,76	-15,32	-0,14	-0,76	-2,62	-14,56
2,16	674,54	183,97	-2,04	-11,09	-0,18	-0,97	-1,86	-10,12
2,51	850,00	175,46	-1,86	-10,60	-0,29	-1,68	-1,57	-8,92
2,95	1026,87	176,87	-2,22	-12,55	-0,39	-2,19	-1,83	-10,36
3,50	1176,26	149,39	-2,04	-13,66	-0,47	-3,17	-1,57	-10,48
4,20	1322,64	146,38	-1,02	-6,97	-0,56	-3,86	-0,46	-3,11
17,78	1611,00	288,36	-0,75	-2,60	-5,21	-18,06	4,46	15,46
47,06	1772,00	161,00	-0,21	-1,30	-3,55	-22,07	3,34	20,76
Σ		1772,00	-18,06	-10,19	-10,94	-6,17	-7,12	-4,02
4-Toluidin								
0,52	146,20	146,20	-0,81	-5,54	-0,15	-0,99	-0,66	-4,55
0,61	334,26	188,06	-7,25	-38,55	-0,09	-0,48	-7,16	-38,07
0,66	525,84	191,58	-2,13	-11,12	-0,07	-0,37	-2,06	-10,74
0,76	711,66	185,82	-1,82	-9,79	-0,21	-1,14	-1,61	-8,66
0,93	888,60	176,94	-1,63	-9,21	-0,45	-2,54	-1,18	-6,68
1,20	1050,90	162,30	-1,47	-9,06	-0,61	-3,73	-0,86	-5,33
1,72	1181,44	130,54	-1,25	-9,58	-0,93	-7,16	-0,32	-2,42
2,37	1285,68	104,24	-0,85	-8,15	-0,92	-8,80	0,07	0,65
7,22	1639,06	353,38	-2,52	-7,13	-3,94	-11,14	1,42	4,01
13,65	1817,55	178,49	-1,23	-6,89	-2,89	-16,18	1,66	9,29
Σ		1817,55	-20,96	-13,39	-10,25	-5,64	-10,71	-7,75

c_1 [mmol/l]	$n_1^{\sigma(v)}$ [μmol/g]	$\partial n_1^{\sigma(v)}$ [μmol/g]	$\partial \Delta_{21}H$ [J/g]	$\Delta_{21}h$ [kJ/mol]	$\partial \Delta_{21}G$ [J/g]	$\Delta_{21}g$ [kJ/mol]	$\partial(T \cdot \Delta_{21}S)$ [J/g]	$T \cdot \Delta_{21}s$ [kJ/mol]
3-Toluidin								
0,78	118,88	118,88	-0,23	-1,96	-0,08	-0,68	-0,15	-1,28
0,83	310,90	192,02	-1,84	-9,59	-0,04	-0,21	-1,80	-9,38
0,85	504,80	193,90	-2,14	-11,04	-0,03	-0,14	-2,11	-10,90
0,94	691,54	186,74	-2,23	-11,94	-0,12	-0,66	-2,11	-11,29
1,15	862,00	170,46	-1,40	-8,22	-0,40	-2,34	-1,00	-5,88
1,65	996,02	134,02	-1,20	-8,93	-0,76	-5,68	-0,43	-3,24
2,35	1099,20	103,18	-0,95	-9,17	-0,82	-7,92	-0,13	-1,25
3,30	1164,40	65,20	-0,78	-11,94	-0,84	-12,84	0,06	0,89
7,64	1232,50	68,10	-0,49	-7,14	-2,34	-34,40	1,86	27,26
15,53	1340,01	107,51	-0,32	-3,02	-2,33	-21,64	2,00	18,61
22,59	1551,20	211,19	-0,26	-1,24	-1,38	-6,51	1,11	5,27
30,23	1690,54	139,34	-0,22	-1,60	-1,15	-8,22	0,92	6,62
Σ		1690,54	-12,06	-7,14	-10,27	-6,08	-1,79	-1,06
2-Toluidin								
1,32	62,72	62,72	-0,31	-4,91	-0,07	-1,19	-0,23	-3,73
1,55	232,82	170,10	-1,58	-9,26	-0,05	-0,30	-1,52	-8,96
1,70	409,60	176,78	-1,45	-8,22	-0,07	-0,38	-1,39	-7,84
1,80	591,20	181,60	-1,27	-6,98	-0,07	-0,39	-1,20	-6,59
1,87	776,20	185,00	-0,93	-5,04	-0,06	-0,33	-0,87	-4,71
2,15	933,40	157,20	-0,94	-5,95	-0,32	-2,01	-0,62	-3,94
2,85	1035,20	101,80	-0,75	-7,40	-0,66	-6,45	-0,10	-0,94
3,70	1111,60	76,40	-0,70	-9,14	-0,64	-8,41	-0,06	-0,73
7,53	1246,01	134,41	-0,57	-4,22	-1,93	-14,34	1,36	10,12
15,17	1384,47	138,47	-0,46	-3,34	-2,18	-15,78	1,72	12,43
23,45	1443,82	59,34	-0,15	-2,53	-1,02	-17,21	0,87	14,68
31,67	1509,69	65,88	-0,08	-1,21	-1,13	-17,13	1,05	15,91
Σ		1509,69	-9,18	-6,08	-8,20	-5,43	-0,98	-0,65
4-Chloranilin								
0,45	33,20	33,20	-0,24	-7,23	-0,02	-0,72	0,02	0,72
0,53	102,54	69,34	-0,05	-0,72	-0,02	-0,31	0,02	0,31
0,71	160,48	57,94	-0,01	-0,26	-0,10	-1,74	0,10	1,74
1,05	198,20	37,72	-0,05	-1,33	-0,16	-4,22	0,16	4,22
1,45	226,00	27,80	-0,04	-1,44	-0,15	-5,31	0,15	5,31
1,91	243,16	17,16	0,02	0,94	-0,14	-8,10	0,14	8,10
2,45	246,40	3,24	0,03	9,26	-0,14	-42,21	0,14	42,21
2,95	250,60	4,20	0,01	2,38	-0,11	-26,07	0,11	26,07
6,10	297,66	47,06	0,00	0,00	-0,50	-10,60	0,50	10,60
6,77	1154,27	856,61	0,00	0,00	-0,18	-0,21	0,18	0,21
8,24	1219,72	65,45	0,00	0,00	-0,58	-8,89	0,58	8,89
10,12	1234,99	15,27	0,00	0,00	-0,63	-41,05	0,63	41,05
Σ		1234,99	-0,34	-0,27	-2,73	-2,21	2,39	1,93

c_1 [mmol/l]	$n_1^{\sigma(v)}$ [μmol/g]	$\partial n_1^{\sigma(v)}$ [μmol/g]	$\partial \Delta_{21}H$ [J/g]	$\Delta_{21}h$ [kJ/mol]	$\partial \Delta_{21}G$ [J/g]	$\Delta_{21}g$ [kJ/mol]	$\partial(T \cdot \Delta_{21}S)$ [J/g]	$T \cdot \Delta_{21}s$ [kJ/mol]
3-Chloranilin								
0,50	28,00	28,00	-0,22	-7,82	-0,05	-1,96	-0,16	-5,86
0,59	96,06	68,06	0,01	0,14	-0,03	-0,37	0,03	0,51
0,85	144,80	48,74	-0,01	-0,30	-0,11	-2,23	0,09	1,93
1,20	180,80	36,00	0,05	1,32	-0,14	-3,79	0,18	5,11
1,61	206,80	26,00	-0,04	-1,54	-0,14	-5,36	0,10	3,82
2,08	222,08	15,28	0,02	1,06	-0,14	-8,91	0,15	9,97
2,61	225,92	3,84	0,00	-1,15	-0,13	-33,34	0,12	32,19
3,11	229,48	3,56	-0,17	-48,67	-0,10	-28,28	-0,07	-20,40
5,90	262,59	33,11	0,00	0,00	-0,37	-11,28	0,37	11,28
8,81	898,94	636,35	0,00	0,00	-0,62	-0,97	0,62	0,97
10,39	950,95	52,01	0,00	0,00	-0,38	-7,37	0,38	7,37
12,27	966,23	15,28	0,00	0,00	-0,39	-25,55	0,39	25,55
Σ		966,23	-0,38	-0,39	-2,59	-2,68	2,21	2,29
2-Chloranilin								
0,49	29,04	29,04	0,04	1,34	-0,06	-2,23	0,10	3,57
0,74	79,97	50,93	-0,28	-5,41	-0,05	-1,07	-0,22	-4,34
0,95	133,60	53,63	-0,03	-0,54	-0,07	-1,22	0,04	0,68
1,19	181,96	48,36	-0,07	-1,34	-0,09	-1,79	0,02	0,44
1,50	220,00	38,04	0,10	2,56	-0,12	-3,04	0,21	5,60
1,91	243,16	23,16	0,04	1,72	-0,14	-6,12	0,18	7,84
2,41	251,52	8,36	-0,13	-15,39	-0,14	-17,20	0,02	1,80
2,90	257,20	5,68	0,02	3,24	-0,12	-20,49	0,13	23,73
4,28	264,45	7,25	0,00	0,00	-0,25	-34,18	0,25	34,18
8,35	956,28	691,83	0,00	0,00	-0,99	-1,43	0,99	1,43
10,07	991,27	34,99	0,00	0,00	-0,47	-13,50	0,47	13,50
11,86	1017,29	26,03	0,00	0,00	-0,40	-15,55	0,40	15,55
		1017,29	-0,30	-0,30	-2,90	-2,85	2,60	2,56

c) Ni^{II}-Montmorillonit

c_1 [mmol/l]	$n_1^{\sigma(v)}$ [μmol/g]	$\partial n_1^{\sigma(v)}$ [μmol/g]	$\partial \Delta_{21}H$ [J/g]	$\Delta_{21}h$ [kJ/mol]	$\partial \Delta_{21}G$ [J/g]	$\Delta_{21}g$ [kJ/mol]	$\partial(T \cdot \Delta_{21}S)$ [J/g]	$T \cdot \Delta_{21}s$ [kJ/mol]
Anilin								
3,56	15,34	15,34	-0,09	-5,87	-0,07	-4,64	-0,02	-1,23
6,12	69,66	54,32	-0,89	-16,38	-0,06	-1,10	-0,83	-15,29
8,44	128,24	58,58	-2,28	-38,96	-0,07	-1,23	-2,21	-37,73
15,21	357,32	229,08	-3,75	-16,38	-0,38	-1,65	-3,37	-14,73
21,15	631,20	273,88	-3,47	-12,68	-0,34	-1,24	-3,13	-11,44
26,35	943,39	312,19	-2,63	-8,41	-0,48	-1,52	-2,15	-6,88
32,31	1122,80	179,41	-1,52	-8,47	-0,53	-2,95	-0,99	-5,52
38,15	1269,40	146,60	-1,09	-7,46	-0,50	-3,38	-0,60	-4,08
43,89	1382,08	112,68	-0,77	-6,80	-0,46	-4,08	-0,31	-2,71
49,41	1477,88	95,80	-0,62	-6,46	-0,41	-4,33	-0,20	-2,13
60,58	1500,98	23,10	-0,10	-4,33	-0,75	-32,54	0,65	28,21
82,51	1551,80	50,82	0,00	0,00	-1,19	-23,42	1,19	23,42
Σ		1551,80	-17,21	-11,09	-5,24	-3,38	-11,97	-7,71
4-Toluidin								
1,79	13,84	13,84	-0,23	-16,26	-0,05	-3,49	-0,18	-12,77
3,40	32,80	18,96	-0,30	-15,61	-0,03	-1,79	-0,26	-13,82
5,00	40,00	7,20	-0,38	-52,58	-0,03	-4,85	-0,34	-47,74
6,38	59,92	19,92	-0,34	-17,09	-0,03	-1,50	-0,31	-15,60
7,61	86,80	26,88	-0,33	-12,30	-0,03	-1,06	-0,30	-11,24
8,75	115,00	28,20	-0,35	-12,55	-0,03	-1,07	-0,32	-11,48
9,80	145,60	30,60	-0,32	-10,32	-0,03	-1,06	-0,28	-9,26
10,75	181,00	35,40	-0,40	-11,30	-0,03	-0,96	-0,37	-10,34
16,49	425,32	244,32	-2,68	-10,97	-0,29	-1,20	-2,39	-9,77
20,38	481,00	55,67	-0,60	-10,78	-0,24	-4,24	-0,36	-6,54
29,39	530,41	49,41	-0,50	-10,12	-0,50	-10,20	-0,00	0,08
34,83	758,66	228,25	-2,30	-10,08	-0,27	-1,20	-2,03	-8,88
42,22	889,02	130,36	-1,20	-9,21	-0,41	-3,11	-0,79	-6,09
51,11	944,29	55,27	-0,10	-1,81	-0,46	-2,48	0,36	0,67
Σ		944,29	-10,02	-10,61	-2,44	-2,59	-7,58	-8,03
3-Toluidin								
1,30	64,80	64,80	0,00	0,00	-0,11	-1,66	0,11	1,66
2,60	119,30	54,50	-0,32	-5,85	-0,15	-2,75	-0,17	-3,10
3,80	174,40	55,10	-0,58	-10,50	-0,14	-2,52	-0,44	-7,98
4,80	243,20	68,80	-0,56	-8,11	-0,11	-1,65	-0,44	-6,46
5,80	304,00	60,80	-0,40	-6,51	-0,12	-2,02	-0,27	-4,49
6,80	356,80	52,80	-0,55	-10,35	-0,14	-2,61	-0,41	-7,74
7,90	388,80	32,00	-0,43	-13,39	-0,14	-4,34	-0,29	-9,05
9,00	412,00	23,20	-0,42	-17,91	-0,13	-5,54	-0,29	-12,37
15,98	503,08	91,08	-1,43	-15,70	-0,66	-7,28	-0,77	-8,42
24,70	662,00	158,92	-2,11	-13,28	-0,63	-3,96	-1,48	-9,32
33,92	760,07	98,06	-1,12	-11,42	-0,54	-5,51	-0,58	-5,91
43,12	859,89	99,83	-0,92	-9,22	-0,46	-4,63	-0,46	-4,58
52,88	890,04	30,15	-0,23	-7,63	-0,43	-14,38	0,20	6,75
62,81	899,02	8,98	-0,05	-5,57	-0,40	-44,25	0,35	38,68
Σ		899,02	-9,10	-10,12	-4,16	-4,63	-4,94	-5,49

c_1 [mmol/l]	$n_1^{\sigma(v)}$ [μmol/g]	$\partial n_1^{\sigma(v)}$ [μmol/g]	$\partial \Delta_{21}H$ [J/g]	$\Delta_{21}h$ [kJ/mol]	$\partial \Delta_{21}G$ [J/g]	$\Delta_{21}g$ [kJ/mol]	$\partial(T \cdot \Delta_{21}S)$ [J/g]	$T \cdot \Delta_{21}s$ [kJ/mol]
2-Toluidin								
1,84	8,64	8,64	0,00	0,00	-0,01	-1,73	0,01	1,73
3,55	16,60	7,96	-0,48	-60,80	-0,02	-1,95	-0,47	-58,85
5,13	25,44	8,84	-0,64	-71,95	-0,02	-2,17	-0,62	-69,78
6,22	78,48	53,04	-0,45	-8,43	-0,02	-0,43	-0,42	-8,00
7,39	113,21	34,73	-0,44	-12,58	-0,04	-1,05	-0,40	-11,53
8,51	145,96	32,75	-0,47	-14,36	-0,05	-1,44	-0,42	-12,92
9,50	184,23	38,27	-0,44	-11,46	-0,05	-1,38	-0,39	-10,08
10,51	213,95	29,72	-0,36	-11,95	-0,06	-2,06	-0,29	-9,89
23,11	392,17	178,22	-1,88	-10,55	-0,72	-4,05	-1,16	-6,50
30,04	620,27	228,10	-1,53	-6,71	-0,32	-1,39	-1,21	-5,31
37,73	752,10	131,83	-0,81	-6,14	-0,35	-2,66	-0,46	-3,49
46,05	806,74	54,64	-0,25	-4,58	-0,37	-6,86	0,12	2,29
54,69	819,89	13,14	0,00	0,00	-0,33	-24,83	0,33	24,83
		819,89	-7,74	-9,44	-2,36	-2,88	-5,38	-6,56
4-Chloranilin								
0,81	7,88	7,88	-0,27	-34,44	-0,01	-1,38	-0,26	-33,05
1,52	17,92	10,04	-0,20	-19,76	-0,02	-1,87	-0,18	-17,89
2,14	30,16	12,24	-0,21	-17,09	-0,02	-1,68	-0,19	-15,41
2,75	40,50	10,34	-0,27	-26,27	-0,02	-2,14	-0,25	-24,13
3,35	49,00	8,50	-0,29	-34,58	-0,02	-2,60	-0,27	-31,99
3,95	55,10	6,10	-0,01	-1,44	-0,02	-3,51	0,01	2,06
4,55	58,80	3,70	-0,17	-44,70	-0,02	-5,40	-0,15	-39,31
5,15	60,10	1,30	-0,09	-69,77	-0,02	-13,97	-0,07	-55,80
7,45	69,13	9,03	0,00	0,00	-0,06	-6,23	0,06	6,23
14,68	165,28	96,15	0,00	0,00	-0,19	-2,02	0,19	2,02
16,56	180,48	15,20	0,00	0,00	-0,05	-3,36	0,05	3,36
18,49	188,59	8,11	0,00	0,00	-0,05	-6,15	0,05	6,15
28,42	197,77	9,18	0,00	0,00	-0,20	-21,28	0,20	21,28
Σ		197,77	-1,51	-7,63	-0,70	-3,54	-0,81	-4,09
3-Chloranilin								
0,89	7,44	7,44	-0,31	-41,67	-0,02	-2,33	-0,29	-39,34
1,68	18,56	11,12	-0,09	-8,09	-0,02	-1,48	-0,07	-6,61
2,35	36,80	18,24	-0,17	-9,32	-0,01	-0,44	-0,16	-8,88
3,08	42,72	5,92	-0,05	-8,45	-0,01	-1,67	-0,04	-6,78
3,78	46,40	3,68	-0,16	-43,48	-0,02	-4,73	-0,14	-38,75
4,43	50,68	4,28	-0,03	-7,01	-0,02	-4,68	-0,01	-2,33
5,05	53,60	2,92	0,01	3,42	-0,02	-5,51	0,03	8,93
5,64	55,52	1,92	0,00	0,00	-0,01	-7,39	0,01	7,39
7,52	60,17	4,65	0,00	0,00	-0,04	-8,70	0,04	8,70
14,84	145,49	85,32	0,00	0,00	-0,15	-1,76	0,15	1,76
16,66	167,04	21,55	0,00	0,00	-0,04	-1,71	0,04	1,71
18,56	179,63	12,59	0,00	0,00	-0,03	-2,67	0,03	2,67
28,60	175,37	-4,26	0,00	0,00	-0,12	28,73	0,12	-28,73
Σ		175,37	-0,80	-4,56	-0,50	-2,87	-0,30	-1,70

c_1 [mmol/l]	$n_1^{\sigma(v)}$ [μmol/g]	$\partial n_1^{\sigma(v)}$ [μmol/g]	$\partial \Delta_{21}H$ [J/g]	$\Delta_{21}h$ [kJ/mol]	$\partial \Delta_{21}G$ [J/g]	$\Delta_{21}g$ [kJ/mol]	$\partial(T \cdot \Delta_{21}S)$ [J/g]	$T \cdot \Delta_{21}s$ [kJ/mol]
2-Chloranilin								
0,87	9,52	9,52	-0,28	-29,41	-0,03	-2,78	-0,25	-26,63
1,60	27,20	17,68	-0,29	-16,40	-0,04	-2,11	-0,25	-14,29
2,25	48,00	20,80	-0,10	-4,81	-0,03	-1,47	-0,07	-3,34
2,90	63,60	15,60	0,01	0,64	-0,03	-2,19	0,04	2,83
3,55	74,00	10,40	-0,16	-15,38	-0,04	-3,37	-0,12	-12,02
4,15	85,40	11,40	-0,14	-12,28	-0,03	-2,75	-0,11	-9,53
4,78	88,16	2,76	-0,13	-47,10	-0,03	-11,15	-0,10	-35,95
5,35	93,80	5,64	-0,08	-14,18	-0,03	-4,49	-0,05	-9,69
7,23	96,01	2,21	0,00	0,00	-0,07	-31,15	0,07	31,15
14,41	199,25	103,24	0,00	0,00	-0,25	-2,46	0,25	2,46
16,38	202,88	3,63	0,00	0,00	-0,06	-17,72	0,06	17,72
18,35	206,50	3,63	0,00	0,00	-0,06	-15,98	0,06	15,98
28,31	211,21	4,70	0,00	0,00	-0,21	-43,94	0,21	43,94
Σ		211,21	-1,17	-5,54	-0,90	-4,28	-0,27	-1,26

d) Ca^{2+} -Montmorillonit

c_1 [mmol/l]	$n_1^{\sigma(v)}$ [μmol/g]	$\partial n_1^{\sigma(v)}$ [μmol/g]	$\partial \Delta_{21}H$ [J/g]	$\Delta_{21}h$ [kJ/mol]	$\partial \Delta_{21}G$ [J/g]	$\Delta_{21}g$ [kJ/mol]	$\partial(T \cdot \Delta_{21}S)$ [J/g]	$T \cdot \Delta_{21}s$ [kJ/mol]
Anilin								
3,24	31,72	31,72	-0,50	-15,76	-0,14	-4,53	-0,36	-11,23
6,28	61,02	29,30	-0,60	-20,48	-0,11	-3,84	-0,49	-16,64
9,21	84,00	22,98	-0,65	-28,29	-0,09	-3,84	-0,56	-24,44
12,08	95,00	11,12	-0,42	-37,77	-0,07	-6,34	-0,35	-31,43
14,85	110,00	15,05	-0,32	-21,26	-0,06	-3,70	-0,26	-17,56
17,45	125,00	15,15	-0,29	-19,14	-0,04	-2,88	-0,25	-16,26
25,60	210,00	85,21	-1,45	-17,02	-0,03	-0,41	-1,42	-16,61
32,05	302,00	92,11	-1,33	-14,44	-0,03	-0,32	-1,30	-14,11
36,33	640,40	338,40	-0,98	-2,90	-0,07	-0,20	-0,91	-2,70
42,35	748,60	108,20	-0,35	-3,23	-0,09	-0,87	-0,26	-2,36
48,45	798,40	49,80	-0,21	-4,22	-0,12	-2,37	-0,09	-1,85
54,20	845,60	47,20	-0,12	-2,54	-1,10	-23,29	0,98	20,74
Σ		846,24	-7,22	-8,53	-1,96	-2,31	-5,26	-6,22

c_1 [mmol/l]	$n_1^{\sigma(v)}$ [μmol/g]	$\partial n_1^{\sigma(v)}$ [μmol/g]	$\partial \Delta_{21}H$ [J/g]	$\Delta_{21}h$ [kJ/mol]	$\partial \Delta_{21}G$ [J/g]	$\Delta_{21}g$ [kJ/mol]	$\partial(T \cdot \Delta_{21}S)$ [J/g]	$T \cdot \Delta_{21}s$ [kJ/mol]
4-Toluidin								
1,65	28,40	28,40	-0,05	-1,83	-0,13	-4,69	0,08	2,86
3,33	40,36	11,96	-0,43	-35,95	-0,08	-6,57	-0,35	-29,39
4,85	56,80	16,44	-0,35	-21,29	-0,06	-3,62	-0,29	-17,67
6,25	75,00	18,20	-0,33	-18,13	-0,05	-2,71	-0,28	-15,42
7,60	88,00	13,00	-0,25	-19,23	-0,04	-3,39	-0,21	-15,84
8,90	96,40	8,40	-0,21	-25,00	-0,04	-4,75	-0,17	-20,25
10,10	107,20	10,80	-0,18	-16,67	-0,04	-3,25	-0,14	-13,41
11,25	115,00	7,80	-0,16	-20,51	-0,03	-4,15	-0,13	-16,37
20,93	203,61	88,61	-0,13	-1,47	-0,24	-2,69	0,11	1,22
25,53	223,46	19,84	-0,11	-5,54	-0,10	-5,00	-0,01	-0,54
35,09	245,59	22,13	-0,08	-3,61	-0,19	-8,50	0,11	4,89
45,09	248,50	2,91	-0,05	-17,17	-0,18	-61,41	0,13	44,24
Σ		248,50	-2,33	-20,28	-1,18	-4,73	-1,25	-15,54
3-Toluidin								
1,75	18,00	18,00	0,00	0,00	-0,08	-4,59	0,08	4,59
3,43	29,56	11,56	-0,20	-17,70	-0,05	-4,19	-0,16	-13,51
5,03	36,64	7,08	-0,31	-44,23	-0,04	-5,55	-0,27	-38,68
6,49	47,16	10,52	-0,32	-30,38	-0,03	-3,08	-0,29	-27,29
7,84	59,20	12,04	0,00	0,00	-0,03	-2,32	0,03	2,32
9,12	69,12	9,92	0,00	0,00	-0,03	-2,54	0,03	2,54
10,32	79,04	9,92	0,00	0,00	-0,02	-2,28	0,02	2,28
11,45	88,60	9,56	0,00	0,00	-0,02	-2,14	0,02	2,14
22,46	127,02	38,42	0,00	0,00	-0,17	-4,55	0,17	4,55
26,21	189,54	62,52	0,00	0,00	-0,05	-0,84	0,05	0,84
35,82	208,78	19,25	0,00	0,00	-0,13	-6,51	0,13	6,51
45,76	211,98	3,19	0,00	0,00	-0,12	-37,42	0,12	37,42
Σ		211,98	-0,84	-3,95	-0,77	-3,64	-0,07	-0,31
2-Toluidin								
1,70	23,20	23,20	-0,06	-2,52	-0,09	-3,93	0,03	1,41
3,41	31,72	8,52	-0,45	-53,16	-0,06	-6,47	-0,40	-46,69
5,01	38,88	7,16	-0,32	-45,03	-0,04	-6,10	-0,28	-38,93
6,45	51,80	12,92	-0,32	-24,95	-0,04	-2,75	-0,29	-22,20
7,78	66,40	14,60	-0,32	-21,96	-0,03	-2,10	-0,29	-19,86
9,05	77,80	11,40	-0,27	-23,62	-0,03	-2,43	-0,24	-21,20
10,25	88,00	10,20	-0,26	-25,29	-0,02	-2,45	-0,23	-22,84
11,40	95,20	7,20	-0,22	-30,00	-0,02	-3,21	-0,19	-26,79
21,92	154,02	58,82	-0,20	-3,37	-0,19	-3,15	-0,01	-0,22
26,02	199,05	45,03	-0,05	-1,15	-0,06	-1,42	0,01	0,26
35,48	225,82	26,78	-0,10	-3,73	-0,14	-5,07	0,04	1,34
45,42	228,85	3,03	-0,01	-2,64	-0,13	-43,09	0,12	40,45
Σ		228,85	-2,58	-11,26	-0,85	-3,70	-1,73	-7,56

c_1 [mmol/l]	$n_1^{(v)}$ [μmol/g]	$\partial n_1^{(v)}$ [μmol/g]	$\partial \Delta_{21}H$ [J/g]	$\Delta_{21}h$ [kJ/mol]	$\partial \Delta_{21}G$ [J/g]	$\Delta_{21}g$ [kJ/mol]	$\partial(T \cdot \Delta_{21}S)$ [J/g]	$T \cdot \Delta_{21}s$ [kJ/mol]
4-Chloranilin								
0,74	11,78	11,78	-0,18	-15,28	-0,02	-1,37	-0,16	-13,91
1,40	24,40	12,62	-0,08	-6,34	-0,02	-1,52	-0,06	-4,82
2,00	38,00	13,60	-0,07	-5,15	-0,02	-1,45	-0,05	-3,70
2,60	49,20	11,20	-0,08	-7,14	-0,02	-1,84	-0,06	-5,30
3,25	55,00	5,80	-0,04	-6,90	-0,02	-3,63	-0,02	-3,27
3,92	56,92	1,92	-0,04	-20,83	-0,02	-9,41	-0,02	-11,43
4,55	58,80	1,88	0,04	21,28	-0,01	-6,80	0,05	28,08
5,15	60,10	1,30	0,02	15,38	-0,01	-6,98	0,03	22,36
7,08	115,59	55,49	0,00	0,00	-0,03	-0,57	0,03	0,57
14,56	179,54	63,95	0,00	0,00	-0,27	-4,16	0,27	4,16
Σ		179,54	-0,43	-2,40	-0,43	-2,42	0,00	0,02
3-Chloranilin								
0,81	7,88	7,88	-0,04	-5,08	-0,01	-1,45	-0,03	-3,63
1,57	15,22	7,34	-0,03	-4,09	-0,02	-2,50	-0,01	-1,59
2,25	24,00	8,78	0,07	7,97	-0,02	-2,10	0,09	10,07
2,91	31,22	7,22	0,01	1,39	-0,02	-2,42	0,03	3,80
3,61	33,40	2,18	0,02	9,17	-0,02	-7,68	0,04	16,86
4,29	34,02	0,62	-0,03	-48,39	-0,01	-22,82	-0,02	-25,57
4,92	35,12	1,10	0,17	154,55	-0,01	-10,50	0,18	165,04
5,51	36,34	1,22	-0,07	-57,38	-0,01	-8,25	-0,06	-49,13
7,38	77,06	40,72	0,00	0,00	-0,04	-0,92	0,04	0,92
14,78	155,60	78,54	0,00	0,00	-0,19	-2,42	0,19	2,42
Σ		155,60	0,10	0,64	-0,35	-2,22	0,45	2,86
2-Chloranilin								
0,78	9,44	9,44	0,02	2,12	-0,01	-1,22	0,03	3,34
1,54	16,84	7,40	-0,24	-32,43	-0,01	-1,89	-0,23	-30,54
2,05	35,20	18,36	-0,06	-3,27	-0,01	-0,39	-0,05	-2,88
2,50	55,00	19,80	0,16	8,08	-0,01	-0,45	0,17	8,54
3,11	63,40	8,40	0,06	7,14	-0,03	-3,85	0,09	10,99
3,79	65,02	1,62	0,03	18,52	-0,03	-19,47	0,06	37,99
4,44	65,84	0,82	0,10	121,95	-0,03	-31,33	0,13	153,28
5,05	66,70	0,86	0,15	174,42	-0,02	-24,09	0,17	198,50
7,15	105,73	39,03	0,00	0,00	-0,06	-1,66	0,06	1,66
14,35	206,42	100,69	0,00	0,00	-0,26	-2,58	0,26	2,58
Σ		206,42	0,22	1,07	-0,48	-2,31	0,70	16,66

e) Fe^{III}-Montmorillonit

c_1 [mmol/l]	$n_1^{\sigma(v)}$ [μmol/g]	$\partial n_1^{\sigma(v)}$ [μmol/g]	$\partial \Delta_{21}H$ [J/g]	$\Delta_{21}h$ [kJ/mol]	$\partial \Delta_{21}G$ [J/g]	$\Delta_{21}g$ [kJ/mol]	$\partial(T \cdot \Delta_{21}S)$ [J/g]	$T \cdot \Delta_{21}S$ [kJ/mol]
Anilin								
0,02	40,00	40,00	-0,44	-11,00	-0,17	-4,21	-0,27	-6,79
0,05	80,00	40,00	-0,54	-13,50	-0,17	-4,17	-0,37	-9,33
0,08	120,00	40,00	-0,52	-13,00	-0,17	-4,34	-0,35	-8,66
0,13	160,00	40,00	-0,46	-11,50	-0,17	-4,27	-0,29	-7,23
0,18	200,00	40,00	-0,45	-11,25	-0,17	-4,34	-0,28	-6,91
0,23	240,00	40,00	-0,50	-12,50	-0,17	-4,34	-0,33	-8,16
0,29	280,00	40,00	-0,45	-11,25	-0,17	-4,27	-0,28	-6,98
0,35	319,00	39,00	-0,40	-10,26	-0,17	-4,26	-0,23	-6,00
0,35	364,00	45,00	-0,50	-11,11	-0,19	-4,13	-0,31	-6,98
1,65	622,00	258,00	-6,14	-23,78	-1,34	-5,20	-4,79	-18,58
4,00	751,00	129,00	-5,55	-43,00	-1,45	-11,22	-4,10	-31,78
6,45	851,00	100,00	-3,16	-31,61	-1,12	-11,17	-2,04	-20,44
8,85	938,00	87,00	-2,15	-24,74	-0,92	-10,54	-1,24	-14,20
11,15	1016,80	78,80	-1,30	-16,52	-0,77	-9,81	-0,53	-6,71
13,35	1091,84	75,04	-0,95	-12,70	-0,67	-8,98	-0,28	-3,72
15,55	1160,28	68,44	-0,64	-9,29	-0,56	-8,17	-0,08	-1,12
17,64	1618,22	457,94	-0,41	-0,90	-0,29	-0,64	-0,12	-0,26
67,72	1620,22	2,00	0,00	0,00	-4,95	-24,75	4,95	24,75
166,18	1691,04	70,82	-0,05	-0,71	-3,67	-51,85	3,62	51,15
Σ		1691,04	-24,61	-14,52	-17,29	-10,22	-7,32	-4,30
4-Toluidin								
0,01	199,68	199,68	-4,81	-24,09	-1,98	-9,93	-2,83	-14,16
0,07	394,74	195,06	-4,59	-23,53	-1,81	-9,26	-2,78	-14,27
0,45	549,36	154,62	-3,61	-23,35	-2,00	-12,93	-1,61	-10,42
1,40	637,42	88,06	-1,99	-22,60	-1,65	-18,69	-0,34	-3,91
2,47	700,20	62,78	-1,42	-22,62	-0,98	-15,56	-0,44	-7,06
3,55	759,50	59,30	-1,33	-22,43	-0,69	-11,56	-0,64	-10,87
4,52	821,76	62,26	-1,72	-27,63	-0,49	-7,80	-1,23	-19,83
5,50	873,84	52,08	-1,41	-27,07	-0,41	-7,92	-1,00	-19,16
10,88	1038,39	164,55	-4,01	-24,37	-1,57	-9,53	-2,44	-14,84
16,28	1093,98	55,59	-1,27	-22,85	-1,03	-18,59	-0,24	-4,25
27,76	1111,93	17,95	-0,38	-21,17	-1,51	-83,86	1,13	62,69
Σ		1111,93	-26,54	-23,87	-14,10	-12,68	-12,44	-11,19
3-Toluidin								
0,13	186,68	186,68	-3,13	-16,74	-0,92	-4,94	-2,20	-11,80
0,45	351,54	164,86	-2,52	-15,26	-0,74	-4,49	-1,78	-10,77
0,90	498,96	147,42	-1,99	-13,49	-0,64	-4,35	-1,35	-9,14
1,32	646,70	147,74	-1,88	-12,74	-0,45	-3,07	-1,43	-9,67
1,80	784,20	137,50	-1,86	-13,50	-0,43	-3,13	-1,43	-10,36
2,65	871,10	86,90	-2,02	-23,22	-0,63	-7,27	-1,39	-15,96
3,52	949,76	78,66	-1,71	-21,76	-0,54	-6,88	-1,17	-14,88
4,50	1005,84	56,08	-1,18	-21,12	-0,53	-9,44	-0,66	-11,68
10,79	1150,99	145,15	-2,71	-18,64	-2,46	-16,95	-0,24	-1,69
27,75	1531,08	380,10	-5,73	-15,08	-4,06	-10,67	-1,68	-4,41
46,62	1672,05	140,97	-1,77	-12,56	-3,11	-22,06	1,34	9,49
Σ		1672,05	-26,49	-15,84	-14,51	-8,68	-11,98	-7,16

c_1 [mmol/l]	$n_1^{(v)}$ [μmol/g]	$\partial n_1^{(v)}$ [μmol/g]	$\partial \Delta_{21}H$ [J/g]	$\Delta_{21}h$ [kJ/mol]	$\partial \Delta_{21}G$ [J/g]	$\Delta_{21}g$ [kJ/mol]	$\partial(T \cdot \Delta_{21}S)$ [J/g]	$T \cdot \Delta_{21}s$ [kJ/mol]
2-Toluidin								
0,16	184,08	184,08	-2,96	-16,08	-0,93	-5,07	-2,03	-11,02
0,55	340,74	156,66	-2,50	-15,97	-0,76	-4,84	-1,74	-11,13
1,10	476,56	135,82	-2,37	-17,48	-0,63	-4,60	-1,75	-12,88
1,70	602,62	126,06	-1,97	-15,59	-0,50	-3,95	-1,47	-11,64
2,47	703,80	101,18	-1,87	-18,47	-0,51	-5,02	-1,36	-13,44
3,55	759,50	55,70	-1,49	-26,79	-0,58	-10,37	-0,91	-16,42
4,52	821,76	62,26	-1,22	-19,66	-0,44	-7,03	-0,79	-12,64
5,50	873,84	52,08	-1,00	-19,25	-0,39	-7,49	-0,61	-11,76
11,73	1033,80	159,96	-2,90	-18,13	-1,85	-11,59	-1,05	-6,54
29,38	1324,19	290,39	-4,22	-14,53	-3,22	-11,09	-1,00	-3,44
49,38	1327,20	3,01	-0,04	-13,29	-2,46	-818,74	2,42	805,45
Σ		1327,20	-22,55	-16,99	-12,27	-9,24	-10,28	-7,75
4-Chloranilin								
0,08	72,20	72,20	-0,29	-4,03	-0,09	-1,29	-0,20	-2,74
0,13	145,96	73,76	-0,15	-2,03	-0,14	-1,83	-0,01	-0,20
0,18	220,40	74,44	-0,14	-1,88	-0,14	-1,84	0,00	-0,04
0,22	294,48	74,08	-0,12	-1,62	-0,15	-2,01	0,03	0,39
0,29	365,20	70,72	-0,19	-2,69	-0,23	-3,24	0,04	0,55
0,43	426,68	61,48	-0,24	-3,90	-0,42	-6,79	0,18	2,89
0,70	470,40	43,72	-0,09	-2,06	-0,54	-12,44	0,45	10,38
0,97	511,96	41,56	-0,11	-2,65	-0,38	-9,18	0,27	6,53
3,27	591,12	79,16	-0,01	-0,13	-1,56	-19,66	1,55	19,53
11,09	614,04	22,92	0,00	0,00	-1,80	-78,52	1,80	78,52
14,99	626,68	12,64	0,00	0,00	-0,48	-38,37	0,48	38,37
		626,68	-1,34	-2,14	-5,93	-9,46	4,59	7,32
3-Chloranilin								
0,11	68,51	68,51	-0,28	-4,11	-0,13	-1,84	-0,16	-2,27
0,19	139,48	70,97	-0,02	-0,34	-0,14	-1,90	0,11	1,56
0,27	210,32	70,84	-0,18	-2,59	-0,15	-2,11	-0,03	-0,48
0,30	285,20	74,88	-0,06	-0,84	-0,07	-1,00	0,01	0,16
0,40	352,34	67,14	-0,21	-3,12	-0,22	-3,25	0,01	0,14
0,52	415,52	63,18	-0,24	-3,74	-0,28	-4,50	0,05	0,77
0,70	470,40	54,88	0,03	0,52	-0,33	-5,93	0,35	6,45
0,97	511,96	41,56	-0,28	-6,71	-0,37	-8,86	0,09	2,15
3,52	560,56	48,60	0,00	0,00	-1,58	-32,43	1,58	32,43
11,54	557,60	-2,96	0,00	0,00	-1,65	555,57	1,65	-555,57
15,27	590,84	33,24	0,00	0,00	-0,42	-12,56	0,42	12,56
		590,84	-1,25	-2,11	-5,32	-9,01	4,07	6,89

c_1 [mmol/l]	$n_1^{\sigma(v)}$ [μmol/g]	$\partial n_1^{\sigma(v)}$ [μmol/g]	$\partial \Delta_{21}H$ [J/g]	$\Delta_{21}h$ [kJ/mol]	$\partial \Delta_{21}G$ [J/g]	$\Delta_{21}g$ [kJ/mol]	$\partial(T \cdot \Delta_{21}S)$ [J/g]	$T \cdot \Delta_{21}S$ [kJ/mol]
2-Chloranilin								
0,13	66,48	66,48	-0,06	-0,88	-0,15	-2,28	0,09	1,40
0,23	135,16	68,68	-0,16	-2,32	-0,15	-2,20	-0,01	-0,12
0,29	208,08	72,92	-0,19	-2,58	-0,09	-1,28	-0,10	-1,30
0,33	282,30	74,22	-0,19	-2,51	-0,07	-1,00	-0,11	-1,52
0,40	352,00	69,70	-0,19	-2,75	-0,16	-2,28	-0,03	-0,48
0,56	410,56	58,56	-0,18	-3,14	-0,34	-5,84	0,16	2,70
0,85	451,20	40,64	-0,20	-4,95	-0,44	-10,77	0,24	5,82
1,21	480,28	29,08	-0,12	-4,03	-0,38	-13,16	0,27	9,13
4,02	497,66	17,38	0,00	0,00	-1,39	-79,92	1,39	79,92
11,83	521,77	24,11	0,00	0,00	-1,38	-57,05	1,38	57,05
15,70	537,09	15,32	0,00	0,00	-0,38	-24,98	0,38	24,98
		537,09	-1,29	-2,39	-4,94	-9,19	3,65	6,80

Year	1961	1962	1963	1964	1965	1966	1967	1968
Jan	100	100	100	100	100	100	100	100
Feb	100	100	100	100	100	100	100	100
Mar	100	100	100	100	100	100	100	100
Apr	100	100	100	100	100	100	100	100
May	100	100	100	100	100	100	100	100
Jun	100	100	100	100	100	100	100	100
Jul	100	100	100	100	100	100	100	100
Aug	100	100	100	100	100	100	100	100
Sep	100	100	100	100	100	100	100	100
Oct	100	100	100	100	100	100	100	100
Nov	100	100	100	100	100	100	100	100
Dec	100	100	100	100	100	100	100	100
Total	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000

1961 1962 1963 1964 1965 1966 1967 1968

Danksagung

Meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. M. J. Schwuger, danke ich sehr für die interessante Themenstellung meiner Promotionsarbeit, die er stets mit großem Interesse und in einer freundlichen Atmosphäre betreute.

Herrn Prof. Dr. J. W. Schultze vom Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Heinrich-Heine Universität Düsseldorf danke ich für die Übernahme des Korreferats und für seine Befürwortung zu einem Promotionsstipendium der Forschungszentrum Jülich GmbH.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Imre Dekany vom Institut für Kolloidchemie der Universität Szeged (Ungarn) für die aufschlußreichen Diskussionen und die hilfreiche Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Vor allem möchte ich Frau Birgit Mainz und Herrn Dr. Hans Lewandowski für ihre Hilfe bei der Durchführung der mikrokalorimetrischen Messungen danken, sowie Frau Uschi Bieger für die DTA-, DTG- und BET-Messungen.

Den Herren Dr. H. D. Narres, Dr. A. Pohlmeier und Dr. E. Klumpp danke ich für die vielen Diskussionen und die Durchsicht dieser Arbeit.

Meiner Frau, Dr. Marion Finken-Eigen, bin ich für ihre hilfreichen und wichtigen Anregungen zum Inhalt dieser Arbeit sehr verbunden.

Bei den Mitarbeiter/innen Frau Marija Ilic, Herrn Wolfgang Backhaus und Herrn Herbert Heitmann möchte ich mich ganz herzlich für die sehr gute und erfolgreiche Zusammenarbeit während unseres gemeinsamen Laboralltags bedanken.

Allen Mitarbeitern des Instituts für Angewandte Physikalische Chemie der Forschungszentrums Jülich GmbH danke ich für ihre Kollegialität und die vielfältigen Hilfestellungen, die mein wissenschaftliches Arbeiten unterstützt haben.

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

Page 6

Page 7

Page 8

Page 9

Page 10

Page 11

Page 12

Page 13

Page 14

Page 15

Page 16

Page 17

Page 18

Page 19

Page 20

Page 21

Page 22

Page 23

Page 24

Page 25

Page 26

Page 27

Page 28

Page 29

Page 30

Page 31

Page 32

Page 33

Page 34

Page 35

Page 36

Page 37

Page 38

Page 39

Page 40

Page 41

Page 42

Page 43

Page 44

Page 45

Page 46

Page 47

Page 48

Page 49

Page 50

Page 51

Page 52

Page 53

Page 54

Page 55

Page 56

Page 57

Page 58

Page 59

Page 60

Page 61

Page 62

Page 63

Page 64

Page 65

Page 66

Page 67

Page 68

Page 69

Page 70

Page 71

Page 72

Page 73

Page 74

Page 75

Page 76

Page 77

Page 78

Page 79

Page 80

Page 81

Page 82

Page 83

Page 84

Page 85

Page 86

Page 87

Page 88

Page 89

Page 90

Page 91

Page 92

Page 93

Page 94

Page 95

Page 96

Page 97

Page 98

Page 99

Page 100

JÜI-2920
Juni 1994
ISSN 0944-2952