

# Anionenkonkurrenz und Anionenselektivität bei der Sorption von Radionukliden durch Organotone

Von der Fakultät für Mathematik und Physik der  
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover  
zur Erlangung des Grades  
Doktorin der Naturwissenschaften  
Dr.rer.nat.  
genehmigte Dissertation  
von

Dipl.-Phys. Julia G. Behnsen

Geboren am 2. Januar 1978 in Hannover

2007

Referent: Prof.Dr. Rolf Michel  
Korreferent: PD Dr. Stefan Dultz  
Tag der Promotion: 20. Juli 2007

# Zusammenfassung

In wässriger Lösung liegen einige radiologisch relevante langlebige Nuklide wie I-129 (Halbwertszeit  $t_{1/2} = 1,6 \cdot 10^7$  a), Tc-99 ( $t_{1/2} = 2,1 \cdot 10^5$  a) und Se-79 ( $t_{1/2} = 6,5 \cdot 10^4$  a) überwiegend in anionischer Form vor. In dieser Arbeit wird die Adsorption solcher Anionen an Organotone, sowie die dabei beobachtbare Selektivität gezielt untersucht und dadurch das Verständnis des Adsorptionsprozesses verbessert.

Die Adsorptionsversuche sind im Batchverfahren mit Organotonen durchgeführt worden, die durch die Belegung eines Bentonites (MX-80) und eines Vermiculites mit den organischen Kationen Hexadecylpyridinium, Hexadecyltrimethylammonium und Benzethonium hergestellt wurden. Der Belegungsgrad der Organobentonite übertrifft dabei die Kationenaustauschkapazität des Tones, wobei die zusätzliche positive Ladung durch die Aufnahme von Chlorid ausgeglichen wird. Die Belegung der Tone führt zu einer Aufweitung der Tonzwischenschichten, aus der auf die Anordnung der organischen Kationen in bi- und pseudotrimolekularen Strukturen innerhalb der Zwischenschicht geschlossen werden kann.

Die Adsorption der Anionen Iodid, Perrhenat, Selenit, Nitrat und Sulfat an die Organotone erfolgt hauptsächlich über den Anionenaustausch mit Chlorid. Zusätzlich zum Anionenaustausch wird aufgrund der in dieser Arbeit beobachteten unterschiedlichen Adsorption von Natrium- und Kaliumiodid die Aufnahme von nicht vollständig dissoziierten Ionenpaaren in die Zwischenschichten als Sorptionsmechanismus vorgeschlagen. Die Organobentonite zeigen eine klare Selektivität bei der Adsorption von Anionen, wobei die Affinitätsreihe der bevorzugten Adsorption lautet:  $ReO_4^- > I^- > NO_3^- > Cl^- > SO_4^{2-} > SeO_3^{2-}$ . Diese Reihe entspricht der Zunahme der Hydrationsenergie der Anionen, so dass die Selektivität der Organotone auf das Bestreben zur Energieminimierung zurückgeführt werden könnte.

Schlagworte: Organoton, Adsorption, Selektivität



# Abstract

Some long-lived and radiologically important nuclear fission products, such as I-129 (half-life  $t_{1/2} = 1,6 \cdot 10^7$  a), Tc-99 ( $t_{1/2} = 2,1 \cdot 10^5$  a), and Se-79 ( $t_{1/2} = 6,5 \cdot 10^4$  a) are anionic in aqueous environments. This study focuses on the adsorption of such anions to organoclays and the understanding of the selectivity of the process.

The organoclays used in this study were prepared from a bentonite (MX-80) and a vermiculite clay, and the cationic surfactants hexadecylpyridinium, hexadecyltrimethylammonium, and benzethonium. Surfactant adsorption to the bentonite exceeds the cation exchange capacity of the clay, with the surplus positive charge being balanced by the co-adsorption of chloride. The interlayer distance of the bentonites is increased sufficiently to contain bi- and pseudotrimolecular structures of the surfactants.

Adsorption experiments were carried out using the batch technique. Anion adsorption of iodide, perrhenate, selenite, nitrate, and sulphate is mainly due to ion exchange with chloride. As an additional adsorption mechanism, the incorporation of inorganic ion pairs into the interlayer space of the clay is proposed as a result of experiments showing differences in the adsorption levels of sodium and potassium iodide. Anion adsorption results show a clear selectivity of the organoclays, with the affinity sequence being:  $ReO_4^- > I^- > NO_3^- > Cl^- > SO_4^{2-} > SeO_3^{2-}$ . This sequence corresponds to the sequence of increasing hydration energies of the anions, thus selectivity could be due to the process of minimization of free energy of the system.

Keywords: organoclays, adsorption, selectivity



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Hintergrund und Motivation der Arbeit . . . . .	2
1.1.1	Endlagerung radioaktiver Abfälle . . . . .	2
1.1.2	Endlager- und Barrierekonzepte . . . . .	5
1.1.3	Bedeutung von Tonen für das Endlagerkonzept . . . . .	7
1.1.4	Anionische Radionuklide . . . . .	8
1.2	Aufgabenstellung . . . . .	8
1.3	Gliederung der Arbeit . . . . .	9
<b>2</b>	<b>Herstellung und Charakterisierung der Organotone</b>	<b>11</b>
2.1	Einleitung . . . . .	11
2.1.1	Tone und Tonminerale . . . . .	11
2.1.2	Organische Kationen . . . . .	15
2.1.3	Adsorption organischer Kationen an negativ geladene Oberflächen . . . . .	18
2.2	Material und Methoden . . . . .	24
2.2.1	Tone . . . . .	24
2.2.2	Organische Kationen . . . . .	25
2.2.3	Herstellung der Organotone . . . . .	26
2.2.4	Methoden zur Charakterisierung der Organotone . . . . .	28
2.2.5	Methoden zur Bestimmung des Belegungsgrades der Organotone . . . . .	29
2.2.6	Bestimmung des Chloridgehaltes mit der Mikro-Rönt- genfluoreszenzanalyse ( $\mu$ RFA) . . . . .	32
2.2.7	Infrarot-Spektroskopie der Organotone . . . . .	33
2.2.8	Bestimmung der Zwischenschichtaufweitung durch Röntgendiffraktometrie (XRD) . . . . .	33

2.3	Ergebnisse . . . . .	34
2.3.1	Belegungsgrad der Organobentonite . . . . .	34
2.3.2	Chloridgehalt der Organobentonite . . . . .	38
2.3.3	Aufweitung der Montmorillonit-Zwischenschichten durch die Belegung . . . . .	39
2.3.4	Einfluss der HDPy-Konzentration auf die Belegung . .	41
2.3.5	Belegungsgrad der Organovermiculite . . . . .	44
2.3.6	Aufweitung der Vermiculit-Zwischenschichten durch die Belegung . . . . .	45
2.4	Diskussion . . . . .	45
2.4.1	Interpretation der Ergebnisse . . . . .	45
2.4.2	Schlussfolgerungen und Bedeutung der Ergebnisse für die weiteren Versuche zur Anionenadsorption . . . . .	53
<b>3</b>	<b>Anionenadsorption an die Organotone</b>	<b>55</b>
3.1	Einleitung . . . . .	55
3.1.1	Adsorption . . . . .	55
3.1.2	Adsorptionsisothermen . . . . .	57
3.1.3	Selektivität . . . . .	61
3.1.4	Austauschisothermen . . . . .	63
3.1.5	Austauscherharze als Modell für die Organotone . . .	63
3.1.6	Anionenadsorptions- und Selektivitätsuntersuchungen an Organotonen und Organozeolithen . . . . .	65
3.2	Material und Methoden . . . . .	66
3.2.1	Batchversuche . . . . .	67
3.2.2	Versuche zur Zeitabhängigkeit der Iodid- und Selenit- adsorption . . . . .	69
3.2.3	Versuche zur Desorption von Iodid und Selenit . . . .	69
3.2.4	Selektivitätsversuche . . . . .	70
3.2.5	Bestimmung des Iod-, Selen-, und Rheniumgehaltes des Organotones mittels $\mu$ RFA . . . . .	70
3.2.6	Einfluss des anorganischen Gegenions auf die Anionenadsorption . . . . .	71
3.2.7	Bestimmung des pH-Wertes und des Redoxpotentials der Lösung . . . . .	71
3.3	Ergebnisse I: Vorversuche zur Adsorption von Iodid und Selenit	72



3.3.1	Speziation von Iodid und Selenit: pH/redox . . . . .	72
3.3.2	Einfluss der Iodidkonzentration auf die Adsorption . .	73
3.3.3	Einfluss der Selenitkonzentration auf die Adsorption .	73
3.3.4	Einfluss des Belegungsgrades auf die Adsorption . . .	75
3.3.5	Einfluss der HDPy-Konzentration bei der Belegung auf die Iodid-Adsorption . . . . .	78
3.3.6	Zeitabhängigkeit der Adsorption . . . . .	78
3.3.7	Desorption . . . . .	79
3.4	Zusammenfassung der Ergebnisse der Vorversuche . . . . .	81
3.5	Ergebnisse II: Versuche zur Anionenadsorption und Anionen- selektivität . . . . .	85
3.5.1	Relative Adsorption der Anionen . . . . .	85
3.5.2	Langmuir-Isothermen/Adsorptionskapazität . . . . .	88
3.5.3	Chlorid-Desorption durch die Anionenadsorption Chloridgehalt in der Lösung . . . . .	90
3.5.4	Chlorid-Desorption durch die Anionenadsorption Analyse des Organotones . . . . .	94
3.5.5	Selektivität der Organotone für Anionen . . . . .	94
3.5.6	Konkurrenz von Iodid und Perrhenat . . . . .	101
3.5.7	Einfluss des Gegen-Kations auf die Iodidsorption . . .	102
3.6	Zusammenfassung der Ergebnisse zur Anionenselektivität . . . . .	103
3.7	Interpretation der Selektivitätsreihenfolge und theoretische Begründung . . . . .	104
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>109</b>
4.1	Zusammenfassung . . . . .	109
4.2	Schlussfolgerungen in Hinblick auf die Endlagersicherheit . . . . .	111
4.3	Ausblick . . . . .	113
<b>A</b>	<b>Berechnung der Eichgeraden des Spektrometers</b>	<b>115</b>
	<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>118</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>119</b>



# Kapitel 1

## Einleitung

Die vorliegende Arbeit wurde von August 2003 bis Mai 2007 am Zentrum für Strahlenschutz und Radioökologie (ZSR) der Leibniz Universität Hannover durchgeführt. Motiviert durch die langjährige Diskussion um die sichere Endlagerung von radioaktiven Abfällen werden am ZSR in Zusammenarbeit mit dem Institut für Bodenkunde der Leibniz Universität Hannover schon seit über 15 Jahren Studien zur Adsorption von Radionukliden mit modifizierten Tonmineralen durchgeführt. Besondere Aufmerksamkeit gilt dabei der Adsorption von Radionukliden, die im wässrigen Milieu in anionischer Form vorliegen, wie Iod, Technetium, Selen und Chlor, da diese von naturbelassenen Tonen so gut wie gar nicht adsorbiert werden und somit Barrieren aus naturbelassenen Tonen nahezu ungehindert durchdringen können. Mit bestimmten organischen Kationen modifizierten Tone - sogenannte Organotone - sind dagegen in der Lage, Anionen zu adsorbieren. Eine ausführliche Beschreibung von Organotonen findet sich in dieser Arbeit in Kapitel zwei.

Bisherige Untersuchungen der Arbeitsgruppe konzentrierten sich auf den Einfluss der Hintergrundlösung auf die Adsorption von Iodid oder Pertech-  
netat (Bors et al., 1999; Riebe et al., 2001) und die Stabilität der Tone nach Einwirkung hoher Temperaturen (Riebe et al., 2005; Dultz et al., 2005) oder ionisierender Strahlung (Jeschke, 2007). Zusätzlich wurden Monte-Carlo-Simulationen eines Organotones durchgeführt, die weitere Einblicke in die Struktur der Organotone und die bei der Adsorption beteiligten Prozesse ermöglichten (Meleshyn, 2005, 2006).

Ergänzend zu den bisher von der Arbeitsgruppe durchgeführten Arbeiten wird in dieser Arbeit gezielt die Adsorption der Anionen Iodid, Perrhenat, Selenit, Nitrat und Sulfat an Organotone sowie die dabei beobachtbare Selektivität der Organotone untersucht (Kapitel drei). Das Verständnis der Selektivität der Organotone ist von besonderer Bedeutung in Situationen, in denen es zu einer Konkurrenz mehrerer verschiedener Anionen um die zur Verfügung stehenden Bindungsplätze kommt. Im Fall von Wasserzutritt und Behälterversagen in einem Endlager würde die entstehende Lösung vermutlich eine Vielzahl von Anionen enthalten, die sowohl aus dem eindringendem Grundwasser wie auch aus den Abfallbehältern stammen würden. Eine ausgesprochene Selektivität der Organotone für einige dieser Anionen würde die Adsorption eben dieser Anionen bevorzugen, während die nichtbevorzugten Anionen in der wässrigen Lösung mobil bleiben würden und die Barriere durchdringen könnten. In dieser Arbeit wird ein anhand der ermittelten Versuchsergebnisse, sowie durch theoretische Überlegungen, ein Modell für die Anionenselektivität der Organotone entwickelt, das die bevorzugte Adsorption bestimmter Anionen erklärt.

Es wird dabei gehofft, mit den Ergebnissen nicht nur zur Diskussion um die Endlagersicherheit beizutragen, sondern auch das Verständnis des Adsorptionsmechanismus von Anionen an Organotone zu verbessern und somit der Organotonforschung insgesamt dienlich sein zu können.

## 1.1 Hintergrund und Motivation der Arbeit

### 1.1.1 Endlagerung radioaktiver Abfälle

#### Gesetzliche Grundlage in Deutschland

Nach dem deutschen Atomgesetz müssen radioaktive Abfälle geordnet entsorgt werden (§9 AtG). Die Zuständigkeit dafür liegt nach §9a AtG beim Bund, wobei allerdings die bei der Endlagerung anfallenden notwendigen Kosten von den Abfallverursachern getragen werden müssen (§21b AtG). Die Einrichtung und der Betrieb eines Endlagers dient dem Schutz des Menschen und der Umwelt vor einer erhöhten radioaktiven Belastung, wobei als Grundsatz gilt, dass die durch das Endlager verursachte zusätzliche Strahlenexposition höchstens so hoch wie die aus natürlichen Quellen stammende

Strahlenexposition sein darf. Da auch zukünftige Generationen einen Anspruch auf denselben Schutz haben, muss die Sicherheit eines Endlagers nach einer gemeinsamen Stellungnahme der Reaktorsicherheitskommission (RSK) und der Strahlenschutzkommission (SSK) über eine Million Jahre gewährleistet werden (SSK/RSK, 2002).

### **Abfallarten**

In Deutschland werden radioaktive Abfälle in wärmeentwickelnde und vernachlässigbar wärmeentwickelnde Abfälle unterteilt. International werden drei Kategorien entsprechend der Aktivitäten der Abfälle unterschieden: hochradioaktive, mittelradioaktive und schwachradioaktive Abfälle, wobei die deutsche Kategorie der wärmeerzeugenden Abfälle die hochaktiven und einen Teil der mittelaktiven Abfälle umfasst.

Die schwachaktiven Abfälle machen dabei den volumenmäßig größten Anteil an den radioaktiven Abfällen aus. Nach einer Rechnung von Bröskamp et al. (2004) werden bis zum Jahr 2030 ca. 170 000 m<sup>3</sup> schwachaktive Abfälle aus Betrieb und Stilllegung der heute existierenden Kernkraftwerke, sowie aus Forschung, Medizin und Industrie anfallen.

Die hoch radioaktiven Abfälle umfassen hauptsächlich die Abfälle aus der Wiederaufbereitung abgebrannter Brennelemente und für die direkte Endlagerung vorgesehene Brennelemente. Diese Abfallkategorie enthält zwar nur etwa 5% des gesamten Abfallvolumens, jedoch 99% der Aktivität.

### **Standortsuche**

Die Standortsuche für die Endlagerung ist in Deutschland politisch sehr umstritten. Schon 1977 begann die Bundesrepublik mit der Erkundung eines Salzstockes in Gorleben (Landkreis Lüchow-Dannenberg) als Standort eines nationalen Entsorgungszentrums sowie eines Erzbergwerkes - Schacht Konrad - nahe Salzgitter als Endlager für schwach- und mittelradioaktive Abfälle. Nach jahrzehntelangem heftigen Protest von Anwohnern und Umweltorganisationen wurde die Erkundung Gorlebens 2000 durch die Bundesregierung aufgrund von konzeptionellen Zweifeln unterbrochen, und ein unabhängiges Gremium zur Vermittlung in dem Konflikt (der AKEnd<sup>1</sup>) eingesetzt. Der AKEnd schloss seine Arbeit 2002 ab, mit der Empfehlung,

---

<sup>1</sup> Arbeitskreis Auswahlverfahren Endlagerstandort

die Standortsuche erneut und an mindestens zwei Standorten zu betreiben (AKEnd, 2002). Die Empfehlungen des AKEnd haben aber bisher keine große Wirkung gezeigt, da von Seiten der Versorgerindustrie der Bedarf einer erneuten Standortsuche nicht gesehen wird.

Die technische Eignung des Salzstockes in Gorleben wird immer wieder bezweifelt (zuletzt von Appel und Kreusch, 2006). Zu den wichtigsten Kritikpunkten gehört das nicht durchgängige Deckgebirge über dem Salzstock, sowie die Existenz der ‘Gorlebener Rinne’, einer Kies- und Sandablagerung, die bis an den Salzstock heranreicht und Wasser transportiert (Klinge et al., 2002). Gleichwohl wird von Seiten der Energieversorgungsunternehmen weiterhin der Standort Gorleben favorisiert, nicht zuletzt aufgrund der Ergebnisse der dort schon vorangeschrittenen Erkundungsarbeiten.

Für das Endlager für vernachlässigbar wärmeentwickelnde Abfälle im Schacht Konrad liegt ein Planfeststellungsbeschluss vor, der den Betrieb genehmigt.

Zusätzlich zu diesen beiden noch zu bauenden Endlagern besteht nahe Wolfenbüttel das Forschungsbergwerk Asse, das nach dem Bergrecht betrieben wird. In die Anlage Asse II wurden von 1967 bis 1978 etwa 125 000 Behälter mit schwachradioaktiven Abfällen und zwischen 1972 und 1979 1300 Fässer mit mittlerradioaktiven Abfällen eingelagert. Im Salzstock der Asse II kommt es seit einigen Jahren zu Teileinstürzen und zu einem Wasserzufluß unbekannter Herkunft von  $12\,000\text{ l d}^{-1}$  (GSF, 2006). Seit 1995 wird das Bergwerk gezielt auf die Schließung vorbereitet. Zur Erhöhung der Stabilität werden dafür die Abbaukammern mit Salzgemischen und die Schächte mit Schotter verfüllt sowie mit einer  $\text{MgCl}_2$ -Lösung als Schutzfluid geflutet (GSF, 2006). Ein Zugang zu den Behältern ist dadurch nicht mehr möglich, so dass auch keine Erkenntnisse über den Austritt von Radionukliden aus den Behältern und ihr Mobilitätsverhalten erhältlich sind. Die Schachtanlage und ihre Umgebung werden radiologisch überwacht. Bislang konnte dabei keine Erhöhung der Umweltradioaktivität gegenüber der am Standort aus natürlichen Quellen vorliegenden Radioaktivität festgestellt werden (Meyer und Wanka, 2005).

Bis die Endlager fertig gestellt worden sind, werden die radioaktiven Abfälle in zwei zentralen oberirdischen Zwischenlagern in Morsleben (nicht wärmeentwickelnde Abfälle) und in Gorleben (wärmeentwickelnde Abfälle, zur Zeit hauptsächlich aus der Wiederaufarbeitung) sowie in an den Kraftwerkstandorten eingerichteten Interimslagern aufbewahrt. Diese Zwischenlager haben bisher eine Betriebsgenehmigung für 40 Jahre. Ohne Überführung der Abfälle in die Endlager werden die Kapazitäten der bestehenden Zwischenlager jedoch nur bis zum Jahr 2013 reichen (Bröskamp et al., 2004).

### **Zur Situation im Ausland**

Von den weltweit 31 Ländern, die Kernkraftwerke zur Energieversorgung betreiben, hat noch keines ein Endlager für hochradioaktive Abfälle in Betrieb genommen. Die Standortwahl für die benötigten Endlager ist generell von den geographischen Bedingungen, insbesondere dem Vorkommen von genügend großen Ton- oder Granitformationen abhängig. In Frankreich, der Schweiz und in Belgien werden zur Zeit große Tonbecken auf ihre Eignung hin untersucht und untertägige Forschungslabore eingerichtet. Schweden hat ein Forschungslabor für die Endlagerung in Granit in Äspö eingerichtet.

### **Endlagerung hochradioaktiver Abfälle**

Bis 1994 war die Wiederaufarbeitung abgebrannter Brennelemente ein Hauptbestandteil des deutschen Entsorgungskonzepts. Zu diesem Zweck wurden bis 2005 die Brennelemente in die Wiederaufarbeitungsanlagen der COGEMA in La Hague, Frankreich, und in die Anlage der BNFL in Sellafield, UK, transportiert. Die Abfälle aus der Wiederaufarbeitung werden in den CASTOR-Transportbehältern noch bis 2011 nach Deutschland zurücktransportiert und zur Zeit im Zwischenlager Gorleben aufbewahrt. Seit 2005 dürfen die Brennelemente nicht mehr in die Wiederaufarbeitung gegeben werden und müssen 'direkt' - d.h. nach einer Abklingzeit von mehreren Jahrzehnten an den Kraftwerkstandorten - endgelagert werden.

### **1.1.2 Endlager- und Barrierekonzepte**

Für die Einlagerung in die Endlager werden die Brennelemente in Metallbehältern verschlossen. In Deutschland werden dafür zur Zeit zwei Behältertypen untersucht. Der Lagerbehälter POLLUX kann je nach Reaktortyp 10

(Druckwasserreaktor) oder 30 (Siedewasserreaktor) Brennelemente aufnehmen, der Behältertyp BSK 3 die Brennstäbe von drei Druckwasserreaktor-Brennelementen oder neun Siedewasserreaktor-Brennelementen. Er wurde für die Lagerung von Brennstäben ohne Kopf- und Fußstücke, Abstandhalter etc. konzipiert und hat die gleichen Abmessungen wie die Glaskokillen aus der Wiederaufarbeitung. Diese Abfälle aus der Wiederaufarbeitung bestehen aus verglasten Flüssigabfällen (Glaskokillen) und aus kompaktierten Hülsen und Strukturteilen.

Die Behälter sollen dann in ein untertägliches Stollensystem zur Endlagerung gebracht werden, wobei sich international inzwischen das Konzept der Endlagerung in tiefen geologischen Formationen durchgesetzt hat (Gonzalez, 2004).

Die Behälter werden mit einer sogenannten geotechnischen Barriere umgeben, die einerseits die Behälter vor Wassereintrüben und mechanischen Einwirkungen bei Verformungen des Wirtsgesteins schützen sollen und andererseits, den Austritt des radioaktiven Inventars in die Biosphäre im Falle einer Leckage der Behälter verzögern sollen. Viele Konzepte sehen die Nutzung der herausragenden Eigenschaften von Tonen in der geotechnischen Barriere vor (s. Abschnitt 1.1.3).

Die Endlager selbst sollen in geeigneten Gesteinsformationen gebaut werden. Zu den wichtigsten Standortfaktoren gehören dabei eine geringe geologische Aktivität (Erdbebensicherheit) und eine geringe Wasserdurchlässigkeit des Wirtsgesteins. Zu den geeigneten Gesteinsformationen werden hauptsächlich Granit- und Tonformationen gezählt, sofern sie eine genügende Mächtigkeit und Kompaktheit aufweisen, um stabile Bedingungen zu schaffen. Die Endlagerung in Steinsalz wird hauptsächlich in Deutschland untersucht. Die Diskussion um die geeignetste Gesteinsformation ist allerdings stark von den geographischen Gegebenheiten des jeweiligen Landes geprägt.

Abfallbehälter, Streckenverschluss und Wirtsgestein werden als Barrieren in einem sogenannten Multi-Barrieren-Konzept verstanden, das den Austritt von radioaktivem Material aus dem Endlager in die Umwelt verhindern soll.



Dabei besteht die erste (sogenannte technische) Barriere aus den Behältern, in denen die Abfälle eingeschlossen sind und die zweite (geotechnische) aus den Auskleidungen und Verfüllungen des Stollen- und Tunnelsystems. Das umgebende Wirtsgestein bildet die dritte (geologische) Barriere.

### 1.1.3 Bedeutung von Tonen für das Endlagerkonzept

Fast alle Endlagerkonzepte sehen, unabhängig vom ausgewählten Wirtsgestein, den Einsatz von Tonen (üblicherweise von Bentoniten<sup>2</sup>) bei der Konstruktion der geotechnischen Barriere vor. Dafür sprechen die herausragenden physikalischen und chemischen Eigenschaften der Tone.

In dem in der Schweiz vorgeschlagenen Endlagerkonzept im Opalinuston sollen die Abfallkanister in waagerechten Tunneln auf Sockel aus kompaktiertem Tonmaterial gesetzt werden und die verbleibenden Hohlräume mit Tonpellets verfüllt werden (Kienzler et al., 2003). Im französischen Endlagerkonzept in der Callovo-Oxford Tonformation werden die Tunnel mit Tonmaterial ausgekleidet und mit einem Stopfen aus Ton, Quarz und Graphit verschlossen (Kienzler et al., 2003). Im schwedischen Konzept werden die Behälter zuerst in eine Schicht aus Tonblöcken eingeschlossen und die Tunnel zusätzlich mit einem Sand/Ton-Gemisch verfüllt.

Zu den physikalischen Eigenschaften, die quellfähige Tone wie Bentonite zu einem besonders geeigneten Abdichtmaterial machen, gehören die hohe Wasseraufnahmekapazität, die einen Wasserzutritt zum Endlager verzögern würde, und die Plastizität der Tone, die auftretende Risse, wie sie bei Verformungen des Wirtsgesteins entstehen könnten, wieder verschließen würde.

Die wichtigste chemische Eigenschaft der Tone ist ihre Fähigkeit zum Kationenaustausch. Da die Tonminerale naturbelassener Tone wie Bentonit elektrisch negativ geladen sind, binden sie aus Gründen des Ladungsgleichgewichts Kationen an ihre Oberflächen. Diese können durch austretende Radionuklide, die in kationischer Form vorliegen, ausgetauscht werden, so dass die Tone ein hohes Rückhaltevermögen für kationische Radionuklide aufweisen können. Das Rückhaltevermögen naturbelassener Tone für Anionen ist jedoch sehr gering.

---

<sup>2</sup> Zur Bezeichnung der Tone und Tonminerale siehe Kapitel 2

### 1.1.4 Anionische Radionuklide

Während die meisten Spaltprodukte im wässrigen Milieu in kationischer Form vorliegen, gilt dies nicht für die langlebigen Radionuklide Iod-129 (Halbwertszeit  $t_{1/2} = 1,6 \cdot 10^7$  a), Chlor-36 ( $t_{1/2} = 3,0 \cdot 10^5$  a), Technetium-99 ( $t_{1/2} = 2,1 \cdot 10^5$  a) und Selen-79 ( $t_{1/2} = 6,5 \cdot 10^4$  a). Diese liegen überwiegend in anionischer Form vor, z.B. als Iodid ( $I^-$ ), Chlorid ( $Cl^-$ ), Pertechnetat ( $TcO_4^-$ ) oder Selenit ( $SeO_3^{2-}$ ). Da das Rückhaltevermögen der bisherigen Barrierekonzepte gegenüber anionischen Radionukliden gering ist, würde nach Modellrechnungen die effektive Jahresdosis im Falle einer Freisetzung von Radionukliden aus dem Endlager in den ersten 2000 Jahren hauptsächlich von Iodid bestimmt werden (NEA OECD, 1999). Eine Berücksichtigung der anionischen Radionuklide bei der Konstruktion der geotechnischen Barriere ist deshalb von erheblicher radiologischer Bedeutung.

## 1.2 Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit ist die experimentelle Bestimmung der Selektivitätsreihenfolgen von Organotonen für dosisrelevante Radionuklide, die im wässrigen Milieu in anionischer Form vorliegen. Dazu sollen zwei verschiedene Tone (ein Bentonit und ein Vermiculit) mit drei verschiedenen organischen Kationen (Hexadecylpyridinium (HDPy), Hexadecyltrimethylammonium (HDTMA), Benzethonium (BE)) modifiziert und die Adsorption von verschiedenen Anionen an die resultierenden Organotone untersucht werden. Die Auswahl der dosisrelevanten Anionen soll sich auf Iodid ( $I^-$ ), Selenit ( $SeO_3^{2-}$ ) und Perrhenat ( $ReO_4^-$ ) konzentrieren, wobei Perrhenat als chemisches Analogon zu dem nicht verfügbaren Pertechnetat untersucht werden soll. Zusätzlich soll die Selektivität für die häufig in Grund- und Bodenwässern anzutreffende Anionen Chlorid, Nitrat und Sulfat bestimmt werden. Die Ergebnisse sollen mit Hilfe von charakteristischen Größen der Anionen systematisiert, und ein Modell der Selektivität für Organotone aufgestellt werden.

### 1.3 Gliederung der Arbeit

Die vorliegende Arbeit ist in vier Kapitel gegliedert. Kapitel eins stellt die Hintergründe und die Motivation der Arbeit vor und gibt eine allgemeine Einführung in das Untersuchungsgebiet.

Kapitel zwei behandelt die Herstellung und die Charakterisierung der in dieser Arbeit untersuchten Organotone. Dabei werden in den ersten Abschnitten 2.1.1 und 2.1.2 die beiden ‘Zutaten’ Ton und organische Kationen beschrieben und ihr jeweiliges Verhalten in Wasser erläutert. Abschnitt 2.2 beschreibt das hier verwendete Material, den Ablauf der Organotonherstellung und die zur Charakterisierung eingesetzten Untersuchungsmethoden. Die Ergebnisse der Versuche finden sich in Abschnitt 2.3, während im letzten Abschnitt (2.4) diese Ergebnisse erläutert und Folgerungen für die Arbeit mit den Organotonen gezogen werden.

Kapitel drei enthält die Versuche zur Anionenadsorption und Anionenselektivität. Nach einer theoretischen Einführung in das Phänomen der Sorption und das Auftreten von Selektivität in den Abschnitten 3.1.1 und 3.1.3 werden in Abschnitt 3.2 die Untersuchungsmethoden zur Adsorption vorgestellt. Abschnitt 3.3 enthält Ergebnisse von vorbereitenden Versuchen, die zur Identifizierung von Versuchsparametern für die folgenden Selektivitätsversuche durchgeführt wurden. Die Ergebnisse aus den Versuchen zur Anionenselektivität befinden sich in Abschnitt 3.5. Die dabei ermittelte Selektivitätsreihenfolge für Anionen wird in Abschnitt 3.6 diskutiert und in Abschnitt 3.7 in ein theoretisches Modell der Selektivität eingeordnet.

In Kapitel vier werden die Ergebnisse der Arbeit zusammengefasst und ihre Bedeutung in Bezug auf die Konstruktion von geotechnischen Barrieren in Endlagern für radioaktive Abfälle diskutiert.



## Kapitel 2

# Herstellung und Charakterisierung der Organotone

### 2.1 Einleitung

In diesem Kapitel wird die Herstellung und die Charakterisierung der in dieser Arbeit verwendeten Organotone beschrieben. Zum Verständnis der bei der Belegung von Tonen mit organischen Kationen ablaufenden Prozesse wird in dieser Einleitung zuerst einmal eine allgemeine Einführung in Tone und Tonminerale, ihre charakteristischen Eigenschaften und ihr Verhalten in Wasser gegeben. Danach werden die in dieser Arbeit verwendeten organischen Kationen näher klassifiziert, und ebenfalls eine Beschreibung ihres Verhaltens in wässriger Lösung gegeben, da die Kationenaustauschreaktion bei der Herstellung der Organotone in wässriger Lösung abläuft. Die Mizellbildung der verwendeten organischen Kationen könnte für die Herstellung der Organotone von besonderer Bedeutung sein, so dass diese im Folgenden ausführlicher dargestellt wird. Ein Überblick über die bereits erfolgte Forschung zur Aufnahme von organischen Kationen durch Tone wird in Abschnitt 2.1.3 gegeben.

#### 2.1.1 Tone und Tonminerale

Tone sind unverfestigte Sedimentgesteine, die hauptsächlich aus Mineralpartikeln kleiner  $20 \mu\text{m}$  bestehen. Den größten Anteil stellen dabei blätt-

chenförmige silikatische Tonminerale kleiner  $2 \mu\text{m}$ . Tone und Tonminerale bilden etwa 80% der Sedimentgesteine und kommen auch in Böden vor. Von technischer Bedeutung sind die sekundären Lagerstätten, in denen die durch Luft oder Wasser umgelagerten kleinen Tonpartikel mit weitaus größerer Reinheit abbaubar sind. Je nach hauptsächlich vorkommenden Tonarten wird in der Lagerstättenkunde zwischen Bentoniten (smectitreichen Tonen) und Kaoliniten (kaolinitreichen Tonen) sowie gemeinen Tonen (hauptsächlich Illit und Beimengungen anderer Tone) unterschieden (Lagaly und Köster, 1993).

### **Aufbau der Tonminerale**

Der Aufbau der Tonminerale lässt sich anschaulich als eine Kombination aus Tetraeder- und Oktaederschichten beschreiben (Abb. 2.1). Als Tetraeder wird dabei ein  $\text{SiO}_4$ -Baustein bezeichnet, da sich um ein Si-Atom vier O-Atome tetraederförmig anordnen. Die Oktaeder bestehen aus einem zentralen  $\text{Al}^{3+}$  oder  $\text{Mg}^{2+}$ -Ion und sechs O-Ionen oder OH-Gruppen. Die Tetraeder bilden über die 'Eck'-Sauerstoffionen verknüpfte sechseckige Netzmaschen, die sich zu einer ebenen Schicht ausdehnen. Die Sauerstoffionen an den freistehenden Spitzen der Tetraeder zeigen alle in dieselbe Richtung und gehören gleichzeitig zu den Oktaedern der Al- oder Mg-Schicht. Die Oktaeder liegen dadurch mit einer Dreiecksfläche parallel zur Tetraederschicht und sind über Kanten verknüpft. Alle Sauerstoffionen, die nicht auch einer Tetraederschicht angehören, liegen als Hydroxidionen ( $\text{OH}^-$ ) vor. Die zentralen Positionen der Oktaeder können entweder vollständig durch  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen besetzt sein (trioktaedrisch) oder nur zu  $2/3$  durch  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen (dioktaedrisch).

Tonminerale, die nur aus einer Tetraeder- und einer Oktaederschicht bestehen, nennt man Zweischichttonminerale oder 1:1-Schichtsilicate. Ist an beide Seiten der Oktaederschicht je eine Tetraederschicht kondensiert, so spricht man von Dreischichttonmineralen oder 2:1-Schichtsilikaten. Die Gesamtdicke einer 2:1-Tonmineralschicht entspricht etwa  $9,6 \text{ \AA}$ .

In diesem Basisaufbau sind die Tonminerale elektrisch ungeladen. In den meisten vorkommenden Dreischichtmineralen haben die Schichten jedoch durch fehlende Besetzungen oder durch den isomorphen Ersatz von  $\text{Si}^{4+}$

durch  $\text{Al}^{3+}$  (Tetraederladung) oder von  $\text{Al}^{3+}$  durch  $\text{Mg}^{2+}$  (Oktaederladung) eine negative Ladung von 0,2 bis 2 Ladungen pro Formeleinheit. Das Ladungsgleichgewicht wird in diesen Fällen durch außen an die Schichten angelagerte Kationen wie  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , und  $\text{Ca}^{2+}$  hergestellt. Ein Tonmineralpartikel enthält mehrere übereinander gestapelte Mineralschichten, wobei im Schichtzwischenraum außer den angelagerten Kationen auch Wassermoleküle angesammelt sein können.

Zu den 1:1-Schichtsilikaten gehören die Kaolin- und Serpentinminerale. Die 2:1-Schichtsilikate können nach ihrer Schichtladung in mehrere Gruppen geteilt werden. Die Minerale der Talk- und Pyrophyllit-Gruppe sind in der Regel ungeladen, während die Gruppe der Smectite, zu der auch der in dieser Arbeit verwendete Bentonit<sup>1</sup> MX-80 gehört, üblicherweise Schichtladungen zwischen 0,2 und 0,6 Ladungen pro Formeleinheit haben. Noch höhere Schichtladungen weisen Vermiculite und Illite (0,6 - 0,9) und Glimmer (Schichtladung  $\approx 1$ ) auf.

Aus dem hier dargestellten Aufbau der Tonminerale folgen zwei charakteristische Eigenschaften: Die Adsorption von Kationen in den Zwischenschichten und die Quellfähigkeit durch Aufnahme von zusätzlichen Wassermolekülen in die Zwischenschichten.

### **Kationenaustauschvermögen von Tonmineralen**

Die zum Ladungsausgleich an die Tonminerale angelagerten Kationen sind durch andere Kationen ganz oder zum Teil austauschbar und begründen damit die Kationenaustauschkapazität (KAK) des Tones. Die KAK wird in Ladungen pro Masse des Tones gemessen, wobei üblicherweise die Ladung in Molequivalent pro kg angegeben wird ( $\text{mol}_c \text{ kg}^{-1}$ ).

Der Kationenaustausch erfolgt bei Kaolinen hauptsächlich an den äußeren Mineraloberflächen, während bei Smectiten und Vermiculiten die in den Mineralzwischenräumen vorhandenen Kationen den Großteil der KAK stellen. Bei Glimmern und Illiten sind die Kaliumkationen in den Zwischenschichten sehr fest gebunden und kaum noch austauschbar (Lagaly und Köster, 1993).

---

<sup>1</sup> Die Bezeichnung 'Bentonit' rührt von einer bedeutenden Smectit-Lagerstätte nahe Ford Benton, USA her. Der Hauptbestandteil des in dieser Arbeit verwendeten Tones ist Montmorillonit, ein dioktaedrisches Mineral der Smectitgruppe.

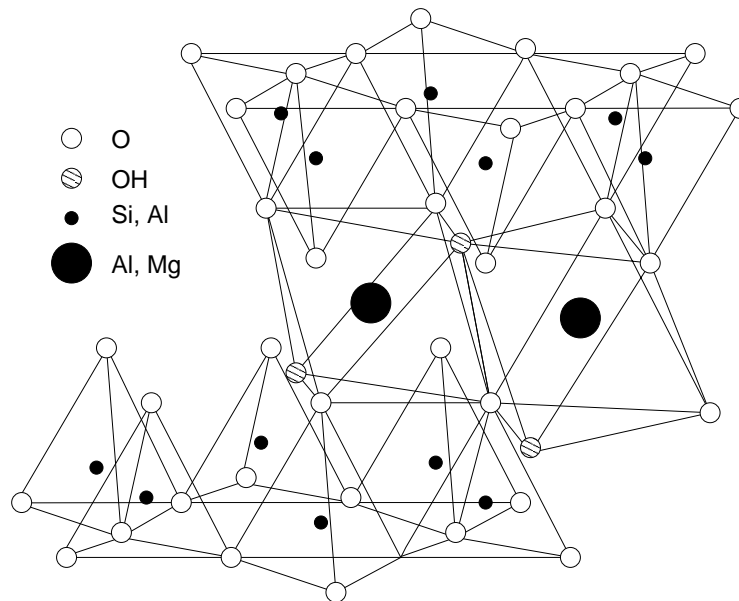


Abbildung 2.1: Aufbau der Mineralschicht von Montmorillonit. Abbildung nach Lagaly und Köster (1993).

### Verhalten von Tonmineralen in Wasser

Die Dreischichttonminerale können zwischen den Mineralschichten Wassermoleküle binden. Mit steigender Anzahl Wassermoleküle wächst dabei der Abstand zwischen den benachbarten Mineralschichten von etwa 10 Å auf über 20 Å an, der Ton quillt auf. Die Wassermoleküle sind dabei nicht zufällig verteilt, sondern bilden ein, zwei, oder vier monomolekulare Schichten zwischen den Minerallayern. Das Quellverhalten der Tonminerale ist auch abhängig von den adsorbierten Kationen. So konnten Meleshyn und Bunnenberg (2005) mit Hilfe von Monte-Carlo-Simulationen zeigen, dass der Übergang von kristalliner zu osmotischer Quellung bei Montmorillonit von den adsorbierten Natriumionen bestimmt wird. Bei ausreichendem Wasserangebot (z.B. in Wasser oder elektrolytarmen Systemen) kann der Schichtabstand darüber hinaus auf über 20 Å steigen, bei Smectiten mit bestimmten einwertigen Zwischenschichtkationen (Lithium oder Natrium) und einer Schichtladung von  $< 0.55$  Schichtladungen pro Formeleinheit kann es dann auch zur vollständigen Ablösung der Minerallayer kommen (Delamination). Vollständige Delaminationen kommen nur bei Lithium- oder Natriumionen vor, nur niedrig geladene Smectite ( $< 0.4$  Ladungen/Formeleinheit) dela-



minieren auch mit Kaliumionen. Zweiwertige Kationen wie Calcium oder Magnesium aggregieren die Mineralschichten immer zu kleinen Schichtpaketen (Lagaly, 1993).

### 2.1.2 Organische Kationen

Die organischen Kationen, die für die Herstellung der Organotone genutzt werden, gehören zur Klasse der Tenside. Diese chemischen Reagenzien zeichnen sich durch ihre Oberflächen- und Grenzflächenaktivität aus. Die englische Bezeichnung ‘Surfactant’, ein Kunstwort aus ‘Surface Active Agent’, drückt dies besonders deutlich aus. Tenside werden in den verschiedensten Bereichen genutzt, z.B. in Schmierölen, Waschmitteln, Desinfektionsmitteln, Medikamenten, bei der Metallveredelung, in Druckereien und in der Biotechnologie. Ihnen gemein ist die Eigenschaft, sich an Grenzflächen zu sammeln und zu adsorbieren, und dadurch die Eigenschaften der Grenzfläche zu verändern. Es gibt eine sehr große Anzahl verschiedener chemischer Strukturen von Tensiden. Im Folgenden liegt der Schwerpunkt jedoch auf in Wasser vorliegenden kationischen Tensiden mit einer hydrophoben Carboxylkette, da nur diese in der vorliegenden Arbeit verwendet werden. Eine genaue Beschreibung der hier verwendeten organischen Kationen findet sich in Abschnitt 2.2.2, die Strukturformeln sind in Abbildung 2.4 dargestellt.

#### Mizellbildung

Außer ihrer Fähigkeit, sich an Grenzflächen zu sammeln, haben Tenside noch eine weitere herausragende Eigenschaft: Sie lagern sich in bestimmten Lösungen zu kolloid-großen Clustern, sogenannten Mizellen, zusammen. Die Bildung von Mizellen erfolgt oberhalb einer ‘kritischen Mizell-Konzentration’ (KMK) und ist abhängig von der Struktur der Tenside und der Zusammensetzung der Lösung.

In Wasser gelöste Moleküle mit einer hydrophoben Gruppe stören die Struktur des Wassers und erhöhen dadurch die freie Energie des Systems. Im Bestreben, das System in einen Zustand minimaler Energie zu bringen, ordnen sich die Moleküle an der Oberfläche des Wassers an, mit den hydrophoben Gruppen aus dem Wasser heraus gerichtet. Eine zweite Möglichkeit, die freie Energie zu minimieren, besteht in der Anordnung der Moleküle in Clu-

stern, wobei die hydrophilen Gruppen in das umgebende Wasser hineinragen und die hydrophoben Gruppen aneinander gedrückt werden. Dieser auch als ‘hydrophobe Wechselwirkung’ bezeichneten Kraft stehen zwei der Mizellbildung entgegengesetzte Prozesse gegenüber. Zum einen müssen die Moleküle von einem Zustand relativer Freiheit in einen stärker geordneten Zustand innerhalb der Mizelle übergehen, und zum anderen, im Fall von ionischen Tensiden, gibt es eine elektrostatische Abstoßung zwischen den gleich geladenen Tensiden. In unpolaren Lösungsmitteln kehrt sich die Struktur der Mizellen um, d.h. die hydrophilen Gruppen liegen im Inneren der Mizelle, und die hydrophoben Gruppen ragen in die Lösung.

Für das Verständnis der Mizellen in wässrigen Lösungen kann es nützlich sein, die Mizelle selber in zwei Bereiche zu unterteilen: einen hydratisierten Bereich, der die Kopfgruppen und die ersten Methylgruppen der Alkylkette enthält, und einen inneren Bereich, der nur aus den hydrophoben Ketten gebildet wird und keine Wassermoleküle enthält.

### Form und Größe der Mizellen

Mizellen können verschiedene Formen annehmen. Dazu gehören relativ kleine, kugelförmige Strukturen mit Aggregationszahlen von unter 100 Monomeren, längliche, zylinderförmige Mizellen mit halbkugelförmigen Enden, flache, scheibenförmige Mizellen und Vesikel (ungefähr kugelförmige Strukturen aus einem Tensid-Bilayer mit Einschluss von Lösung). Die Form der Mizelle ( $k_M$ ) kann aus dem von der hydrophoben Kette ausgefüllten Volumen  $V_H$ , der Kettenlänge  $L_c$  und der Querschnittsfläche der Kopfgruppe  $a_0$  abgeschätzt werden:  $k_M = V_H / L_c \cdot a_0$ .

Ein Verhältnis von  $k_M = 0$  bis  $k_M = 1/3$  ist indikativ für kugelförmige Mizellen,  $k_M = 1/3$  bis  $k_M = 1/2$  für zylinderförmige Mizellen, und  $k_M = 1/2$  bis  $k_M = 1$  für scheibenförmige Mizellen (Rosen, 2004).

Der Radius einer Mizelle entspricht ungefähr der Länge einer vollgestreckten hydrophoben Kette des Tensids. Die Form der Mizellen hängt hauptsächlich von der Struktur der beteiligten Tenside ab. In wässrigen Lösungen bilden Tenside mit langen, dünnen hydrophoben Gruppen und voluminöseren hydrophilen Gruppen hauptsächlich kugelförmige Mizellen, während Tenside mit größeren hydrophoben Gruppen und kleinen, eng gepackten hydrophilen

Gruppen eher längliche oder zylinderförmige Mizellen bilden. Die Form der Mizellen wird durch die Zusammensetzung der Lösung beeinflusst und kann sich durch Einlagerung von anderen Molekülen (z.B. Alkoholen) ändern.

Die Anzahl der Monomere in einer Mizelle hängt hauptsächlich von der Struktur des Tensids und der Elektrolytkonzentration der Lösung ab. Aus geometrischen Gründen muss die Aggregationszahl mit der Länge der hydrophoben Kette zu- und mit dem Volumen der hydrophilen Kopfgruppe abnehmen. Hohe Elektrolytekonzentrationen schirmen die positiven Ladungen der Kopfgruppen besser gegeneinander ab und können so ebenfalls die Aggregationszahl erhöhen.

Bei sehr hohen Tensidkonzentrationen lagern sich die entstehenden Mizellen zu sogenannten Flüssigkristallen zusammen. Diese haben eine kristalline Struktur und die Beweglichkeit von Lösungen. Die Form der Flüssigkristalle ist abhängig von der Form der Mizellen.

### **Kritische Mizellkonzentration**

Der Einfluss der Tensidstruktur und der Lösungszusammensetzung auf die Mizellbildung ist am einfachsten an Veränderungen der kritischen Mizellkonzentration zu beobachten. Die Struktur der Tenside, insbesondere die Kettenlänge und die Position der hydrophilen Gruppe(n) hat dabei erheblichen Einfluss auf die KMK.

Mit zunehmender Kettenlänge nimmt die KMK ab. Dabei gilt als Richtlinie für Tenside mit einer einfachen positiven Kopfgruppe und einer langgestreckten hydrophoben Kette, dass die KMK für jede zusätzliche Methylgruppe um etwa die Hälfte abnimmt. Wächst die Kette auf über 18 Kohlenstoffatome an, so nimmt die KMK nicht weiter ab. Die KMK ist höher für Tenside mit voluminöseren hydrophoben oder hydrophilen Gruppen, als für relativ ähnliche, aber schlankere Moleküle. Polare Gruppen wie -O- oder -OH- innerhalb der hydrophoben Ketten erhöhen die KMK deutlich, ebenso die Verschiebung der hydrophilen Gruppe von einem Ende in eine zentralere Position im Molekül. Unter den quartären Alkylammoniumionen haben Pyridiniumverbindungen kleinere KMK als Trimethylammoniumverbindungen, wahrscheinlich da sich die flacheren Pyridiniumkopfgruppen besser packen lassen als die drei Methylgruppen der Trimethylammoniumionen (Rosen, 2004).

### **Bindung der Gegenionen der organischen Kationen**

Die positiv geladenen Mizellen binden eine gewisse Anzahl negativ geladener Gegenionen. Die Bindungsstärke nimmt dabei mit zunehmenden Radius des hydratisierten Gegenions ab (d.h.  $I^- > Br^- > Cl^-$ ). Für verschieden strukturierte Tenside ist die Bindungsstärke umso größer, je kleiner die Oberfläche je Kopfgruppe ist, d.h. je höher die Ladungsdichte der Mizellenoberfläche ist. Die Bindungsstärke nimmt mit dem Elektrolytgehalt der Lösung zu, da dies die Oberfläche pro Kopfgruppe verringert. Mit zunehmender Bindungsstärke nimmt die KMK ab (Atkin et al., 2003).

#### **2.1.3 Adsorption organischer Kationen an negativ geladene Oberflächen**

Die Adsorption von kationischen Tensiden an negativ geladenen Oberflächen wird hauptsächlich von elektrostatischen und hydrophoben Wechselwirkungen bestimmt. Deutlich wird dies beim Betrachten der Adsorption in Abhängigkeit von der Konzentration der Tenside in der Lösung. Die Adsorptionsisothermen lassen sich wie in Abbildung 2.2 dargestellt in vier Konzentrationsbereiche unterteilen (Atkin et al., 2003).

1. Geringe Konzentration ( $C \ll \text{KMK}$ ) - Elektrostatischer Bereich

Der erste, von Atkin et al. (2003) 'electrostatic concentration span' genannte Bereich beschreibt die Adsorption aus Lösungen mit einer Konzentration weit unterhalb der KMK. In diesem Bereich adsorbieren nur einzelne kationische Tenside an der Oberfläche. Der Vorgang wird von der elektrostatischen Anziehungskraft zwischen positiv geladenem Tenside und negativ geladener Oberfläche bestimmt. Im Fall von oxidierbaren Oberflächen führt die adsorbierte positive Ladung zu einer Ladungsverschiebung der Hydroxylgruppen der Oberfläche, so dass weitere negative Ladungen in die Nähe des adsorbierten Kations gerückt werden.

2. Mittlere Konzentrationen ( $C < \text{KMK}$ )

Der zweite Bereich beschreibt das Adsorptionsverhalten etwas höherer Tensidkonzentrationen. Hier regieren sowohl elektrostatische wie auch hydrophobe Wechselwirkungen die Adsorption. Zusätzlich zu den schon im ersten Bereich adsorbierten Kationen lagern sich jetzt wei-

tere Tenside an, wobei die hydrophobe Wechselwirkung zwischen den Alkylketten der Tenside und die von der ersten adsorbierten positiven Ladung induzierte Ladungsverschiebung an der Oberfläche zu kleinen ‘Inseln’ von adsorbierten Kationen führt. Die Alkylketten zeigen dabei in die Lösung und liegen aufgrund der hydrophoben Wechselwirkung eng aneinander. Oft wird in diesem Konzentrationsbereich bereits die Ladung der Oberfläche vollständig durch die adsorbierten Kationen ausgeglichen.

### 3. Konzentrationen direkt unterhalb KMK

Der dritte Konzentrationsbereich erstreckt sich bis direkt unterhalb der KMK der Lösung. Da schon die in den vorherigen Konzentrationsbereichen beschriebenen Adsorptionsprozesse ausreichen, um die Oberflächenladung zu neutralisieren, wird jede weitere Adsorption nur durch die hydrophobe Wechselwirkung angeregt. Gleichzeitig bauen die bereits adsorbierten positiven Ladungen eine elektrostatische Barriere auf, die der Adsorption weiterer Kationen entgegen wirkt. Zusätzliche Tenside lagern sich somit mit den Alkylketten an die zuerst entstehenden ‘Inseln’ bereits adsorbierter Kationen an, so dass die kationischen ‘Köpfe’ in die Lösung zeigen und die Alkylketten einen hydrophoben Bereich im Inneren des angelagerten Aggregates bilden. Die zusätzlichen positiven Ladungen der adsorbierten Tenside werden durch eine Schicht von negativ geladenen Gegenionen kompensiert.

### 4. Konzentrationen oberhalb der KMK

Im Bereich oberhalb der KMK sammeln sich die Tenside schon in der Lösung zu Aggregaten - den Mizellen - zusammen. Die Mizellen lagern sich dann an die Oberfläche an, wobei die negative Ladung der Oberfläche einen Teil der Gegen-Anionen der Mizelle ersetzt.

In jedem Konzentrationsbereich können auch Prozesse auftreten, die schon bei geringeren Konzentrationen möglich sind. Die tatsächlich vorkommenden Prozesse sind allerdings auch abhängig von den Eigenschaften der Oberfläche und der Tenside.

## **Admizellenstruktur**

Die an der Oberfläche anhaftenden Mizellen (Admizellen) von Alkyltrimethylammoniumionen mit Kettenlängen von mehr als 10 Kohlenstoffatomen

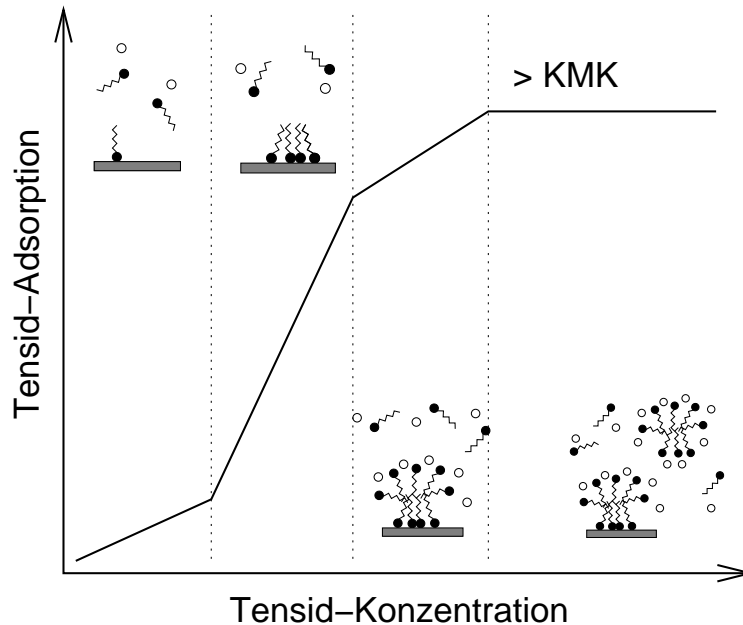


Abbildung 2.2: Adsorption von Tensiden an Oberflächen, nach dem Modell der vier Konzentrationsbereiche. Abbildung verändert nach Atkin et al. (2003) und O'Haver et al. (1995).

bilden bei niedrigen Konzentrationen einzelne Inseln, und bei hohen Konzentrationen längliche, wurmartige Gebilde. Dies geht aus Untersuchungen mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie (AFM) hervor (Atkin et al., 2001). Die genaue Struktur der anhaftenden Mizellen ist außer von der Struktur des Tensides allerdings auch abhängig von dem Gegenion des Kations und der Elektrolytkonzentration der Lösung. So bildete HDTMA-Br an Glimmerstäbchen- und wurmförmige Admizellen, doch HDTMA-Cl nur kleine halbkugelförmige Admizellen mit in etwa dem Durchmesser einer Mizelle. An der Oberfläche gebundene Mizellen können auch schon bei Konzentrationen unterhalb der KMK entstehen, da die elektrostatische Anziehungskraft der Oberfläche die zur Mizellbildung nötige Energie reduziert.

### Konzentrationsabhängigkeit der Adsorptionsrate

Die anfängliche Adsorptionsrate der Tenside ist abhängig von der Konzentration des Tensides in der Lösung (Atkin et al., 2003). Unterhalb der KMK steigt die Adsorptionsrate stetig mit der Tensidkonzentration. Beim Erreichen der KMK steigt die Adsorptionsrate abrupt an, da die direkte Ad-

sorption von Mizellen an die Oberfläche effektiver ist als die nachträgliche Bildung von Admizellen aus Einzelkationen. Auch oberhalb der KMK steigt die anfängliche Adsorptionsrate weiter an, da bei höheren Tensidkonzentrationen ein entsprechend höherer Anteil in Mizellen gebunden vorliegt und die dadurch höhere Konzentration von Mizellen ihrerseits die schnellere Adsorption an der Oberfläche begünstigt.

Für HDTMA und HDPy wurde bei der Adsorption an Glimmer bei niedrigen Konzentrationen (0,6 mM - 0,9 mM für HDTMA) ein Bereich langsamer Adsorption ('Slow Adsorption Region', SAR) gefunden, in dem die Oberflächenbelegung nicht wie üblich innerhalb weniger Minuten abgeschlossen ist, sondern noch nach mehreren Stunden zunimmt. Dieser schließt direkt an den Konzentrationsbereich an, in dem erstmals mizellähnliche Oberflächenaggregate zu erkennen sind, während die organischen Kationen in der Lösung noch als Monomere vorliegen (Atkin et al., 2003).

### **Adsorption in den Zwischenschichten von Tonmineralen**

Die Adsorption von organischen Kationen innerhalb der Zwischenschichten von Tonmineralen ähnelt der Adsorption an einseitigen Mineraloberflächen. Allerdings steht den Organokationen nur begrenzt Platz zur Verfügung, und es wirken anziehende Kräfte von beiden Oberflächen auf sie ein. Die innerhalb der Zwischenschichten entstehenden Strukturen sind abhängig von der Oberflächenladung der Mineralschichten, dem Belegungsgrad und der Art des Organokations, insbesondere von der Länge der Alkylkette. Die Strukturen werden beeinflusst von dem Lösungsmittel sowie dessen Temperatur und Elektrolytgehalt. Die in dieser Arbeit verwendeten Organokationen verhalten sich dabei ähnlich zu reinen Alkylammoniumkationen, deren Anordnung in der Zwischenschicht ausführlich untersucht und von Lagaly et al. bereits 1976 modellartig erklärt wurde.

Bei einem vollständigen Austausch der Zwischenschichtkationen mit Alkylammoniumionen mit einer kurzen Alkylkette liegen diese dabei parallel zur Mineraloberfläche (Abb. 2.3). Wächst die Kettenlänge, bilden sich Bilayer mit zwei parallel zu den Mineraloberflächen liegenden Schichten. Bei Tonmineralen mit einer höheren Schichtladung ( $> 0,4$  Ladungen pro Formeleinheit) können länger-kettige Alkylammoniumionen in einer sogenannten pseudo-trimolekularen Struktur angeordnet sein. Dabei orientieren sich die

## KAPITEL 2. HERSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG DER ORGANOTONE

---

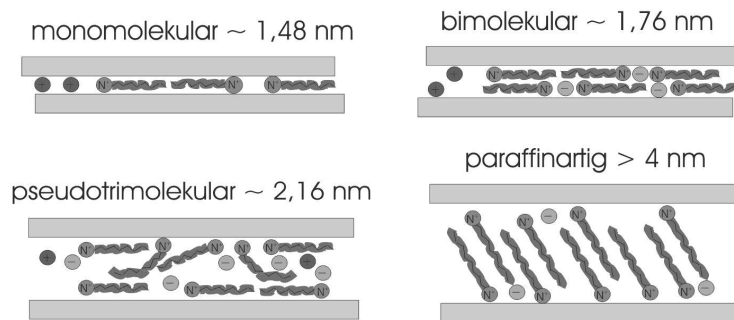


Abbildung 2.3: Mögliche Anordnungen der Tenside innerhalb des Schichtzwischenraums von Tonmineralen.

positiv geladenen Kopfgruppen der Ionen zu den beiden Mineraloberflächen, während die Alkylketten abknicken und zusätzlich eine dritte Schicht zwischen diesen beiden Layern bilden. In noch höher geladenen Vermiculiten sind die Ketten wieder gestreckt und bilden eine paraffinartige Struktur (Abb. 2.3). Die Zwischenschichtsstruktur ist dabei nicht statisch, sondern kann sich unter dem Einfluss von Temperatur, Salzgehalt der Lösung und Adsorption von Anionen und kurzkettigen Alkoholen verändern (Lagaly und Dekany, 2005).

Werden die Zwischenschichtkationen nur unvollständig ausgetauscht, so ordnen sich auch langkettige Alkylammoniumionen in Monolayern oder Bilayern parallel zu den Mineraloberflächen an. Innerhalb einer vollständig mit Organokationen gefüllten Zwischenschicht finden sich kaum noch Wassermoleküle. Der von den Alkylketten gefüllte Bereich kann jedoch als eine hydrophobe, organische Lösung angesehen werden.

### Literaturüberblick zur Adsorption von organischen Kationen an Tonminerale

Die Adsorption von organischen Kationen an Tonminerale ist bereits in vielen Aspekten untersucht worden. Zu den besonders gut untersuchten Ton-Organokationkombinationen gehört die Adsorption von HDTMA an Smectit (Slade und Gates, 2004; Lee und Kim, 2002; Bonczek et al., 2002), sowie die insbesondere hier am ZSR betriebene Untersuchung von HDPy an Montmorillonite (Bors, 1992; Bors et al., 1999; Riebe et al., 2001; Dultz et al.,



2005; Koh et al., 2005). Die meisten Studien untersuchen dabei die maximal mögliche Aufnahme der Organokationen durch den Ton und ermitteln die Aufweitung der Mineralzweischichten mittels Röntgendiffraktometrie. Der Einsatz moderner Techniken wie  $C^{13}$ -NMR (Grandjean et al., 2003; He et al., 2004) oder TEM (Lee und Kim, 2002; Lee et al., 2005; He et al., 2006) ergänzt die bisherigen Studien und ermöglicht zusammen mit Computersimulationen (Beall und Goss, 2004; Meleshyn, 2006) eine bessere Aufklärung der Zwischenschichtsstrukturen.

Die Stabilität der adsorbierten Organokationen ist ein weiteres Forschungsgebiet, so untersuchen z.B. Li et al. (2003) die Desorption von Organokationen von nicht-quellfähigen Tonen, El-Nahhal und Safi (2004) beschreiben die Stabilität der Organotone auch in hohen externen Salzkonzentrationen, und Lee und Batchelor (2003) und Dultz et al. (2005) untersuchen den Einfluss hoher Temperaturen auf die Organotone. Der Einfluss von Mizellen auf die Adsorption von Organokationen wird z.B. von Mishael et al. (2002) untersucht. Die Adsorption von Organokationen wird außer für Smectite auch für eine Vielzahl anderer Tonminerale und ähnlicher Minerale untersucht, z.B. in den Arbeiten von Li et al. (1998) und Li (1999) zur Herstellung von Materialien zur Adsorption von Anionen und organischen Substanzen. In einer auch für die Anionenselektivität interessanten Veröffentlichung beschreiben Li und Bowman (1997) den Einfluss des Gegenions des organischen Kations auf die Adsorption an Clinoptilolit. Vermiculite wurden schon sehr früh zur Untersuchung der Adsorption und Schichtaufweitung eingesetzt (Weiss et al., 1956). Dabei sind besonders die von HDPy gebildeten Strukturen innerhalb der Vermiculit-Zwischenschichten Gegenstand einiger Studien (Slade et al., 1978; Slade und Gates, 2004; Bors et al., 1997; Dultz et al., 2005). Die Adsorption anderer organische Kationen an Vermiculit wird z.B. von Williams-Daryn und Thomas (2002) untersucht.

Für die auch in dieser Arbeit durchgeführte Adsorption von HDPy an Montmorillonit hat Meleshyn (2005) ausführliche Monte-Carlo-Simulationen durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass HDPy bei einem Austausch von bis zu 50% der Zwischenschichtkationen ein Monolayer im Montmorillonit bildet. Der Abstand der Mineralschichten liegt dabei zwischen 13,2 Å und 14,7 Å. HDPy-Belegungen zwischen 60% und 80% der KAK führen zu einer Bilayer-

Struktur und einem Schichtabstand von 16,8 Å bis 17,8 Å, und bei einer Belegung zwischen 90% und 110% der KAK bilden die HDPy-Kationen eine pseudotrimolekulare Struktur mit einem Zwischenschichtabstand von 21,4 Å bis 22,0 Å. Die Simulationsergebnisse passen dabei sehr gut zu experimentell beobachteten Schichtabständen für unterschiedliche Belegungsgrade von HDPy an Montmorillonit (Bors et al., 1999; Meleshyn, 2006).

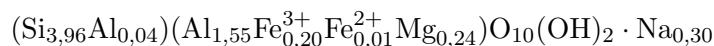
## 2.2 Material und Methoden

### 2.2.1 Tone

#### Bentonit MX-80

MX-80 ist der kommerzielle Name eines Bentonites aus Wyoming in den USA. Der Ton wurde von der Firma Süd-Chemie (Deutschland) erworben und ohne weitere Behandlung verwendet. Nach einer Veröffentlichung von Madsen (1998) enthält das Rohmaterial eine Tonfraktion ( $< 0,2\mu\text{m}$ ) von 73,5 wt%. Diese setzt sich hauptsächlich aus Na-Montmorillonit (75,5 wt%), Quartz (15,0 wt%) und Feldspaten (5-8 wt%) zusammen. Alle anderen Bestandteile liegen unter 2 wt%, dazu gehören auch die beiden Karbonate Siderit und Calcit mit jeweils 0,7 wt%, sowie organische Verbindungen mit 0,4 wt%. Die Kationenaustauschkapazität von MX-80 wurde im Institut für Bodenkunde (IfBk, Leibniz Universität Hannover) mit  $0,89\text{ mol}_c\text{ kg}^{-1}$  bestimmt (Silber-Thioharnstoff-Methode). Der größte Anteil an austauschbaren Kationen (82,1%) wird von  $\text{Na}^+$  gestellt, gefolgt von  $\text{Ca}^{2+}$  (12,3%) und  $\text{Mg}^{2+}$  (3,9%).

Die mineralogische Formel für MX-80 ist nach Madsen (1998):

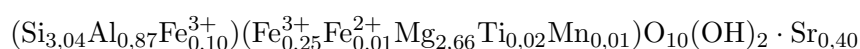


Die molare Masse von MX-80 berechnet sich zu 372,6 g. Die Ladung pro halber Einheitszelle beträgt dabei 0,30 (Alkylammonium-Methode). Die Einheitszelle selbst hat die Dimensionen  $5,1624\text{ Å} \cdot 8,9796\text{ Å} \cdot 9,6\text{ Å}$  und eine Masse von 745,2 g.

Die spezifische Oberfläche beträgt  $562\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  für MX-80, für den Montmorillonit-Anteil  $749\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ . Die Dichte der Mineralpartikel liegt bei  $2,76\text{ g m}^{-3}$  für den gesamten MX-80 und bei  $2,78\text{ g m}^{-3}$  für reine Montmorillonit-Teilchen.

## Vermiculit

Der verwendete Vermiculit stammt aus einer russischen Vermiculit-Lagerstätte und wurde von der Firma Thermax (Österreich) erworben. Vor der Verwendung wurde der Ton 15 min in einer Hochgeschwindigkeitsmühle (Ultra-Turrax, Janke & Kunkel) nass gemahlen und anschließend getrocknet. Die mineralogische Formel wurde von Pesci (1994) nach dem Kationenaustausch mit Strontium ermittelt und ist für die 5-20  $\mu\text{m}$  Fraktion des Tones:



Die Ladung pro halber Einheitszelle beträgt 0,79. Die Kationenaustauschkapazität beträgt 1,62 mol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>. Die austauschbaren Kationen des unbehandelten Vermiculits setzten sich aus 85% Mg<sup>2+</sup> und 15% Ca<sup>2+</sup> zusammen (Riebe et al., 2005).

### 2.2.2 Organische Kationen

Für die Belegung des Tones wurden drei verschiedene organische Kationen benutzt: Hexadecylpyridinium<sup>+</sup> (HDPy<sup>+</sup>), Hexadecyltrimethylammonium<sup>+</sup> (HDTMA<sup>+</sup>) und Benzethonium<sup>+</sup> (BE<sup>+</sup>)<sup>2</sup>. Benzethonium ist genau wie die ebenfalls gebräuchliche Bezeichnung Hyamine 1622 ein kommerzieller Name für Diisobutylphenoxyethoxyethyltrimethylbenzylammonium. Die organischen Kationen lagen jeweils als Chloridsalz vor. Sie wurden von der Firma Sigma-Aldrich erworben und ohne weitere Behandlung verwendet. Alle drei organischen Kationen gehören zu den oberflächenaktiven Substanzen, den Tensiden. Jedes dieser Moleküle hat eine quartäre Stickstoffbindung, an der auch die positive Ladung verortet wird. Weitere Daten (molekulare Massen, Summenformeln) sind in der Tabelle 2.1 zusammengefasst.

Die beiden Tenside HDPy und HDTMA gleichen sich in der hydrophoben Carboxylkette, die jeweils 16 Kohlenstoffatome umfasst. Die sogenannte Kopfgruppe besteht bei HDPy aus einem Pyridinring, während bei HDTMA die restlichen drei Bindungen des Stickstoffs mit jeweils einer Methylgruppe

<sup>2</sup> Der besseren Lesbarkeit halber werden in dieser Arbeit die organischen Kationen ohne das '+' geschrieben: HDPy, HDTMA, BE. In Fällen, in denen das gesamte Kation-Anion-Paar gemeint ist, wird dies durch das hinzufügen des Anions (z.B. HDPy-Cl) extra kenntlich gemacht.

## KAPITEL 2. HERSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG DER ORGANOTONE

---

belegt sind. Beide dieser Kopfgruppen sind hydrophil. Im Größenvergleich ist der ‘Kopf’ des HDPy-Moleküls etwas länger, dafür jedoch nicht so breit wie die beiden voll ausgebreiteten Methylgruppen in HDTMA. Bei der Untersuchung der kristallinen Struktur der beiden Tenside war die Carboxylkette jeweils voll gestreckt. Der Pyridinring bildete mit der Kette einen Winkel von ca.  $103^\circ$ , während die drei Methylgruppen in HDTMA sich um die von der Kette gebildete Achse herum anordneten (Campanelli und Scaramuzza, 1986; Paradies und Habben, 1993). Im Kristall bildete HDTMA Bilayer, wobei sich Kopf und Kettenende in jedem der Layer jeweils abwechselten. Die Kette steht hier in einem Winkel von  $65^\circ$  zu der Ebene, in der die Stickstoffatome liegen. HDPy bildet im Kristall nur ein einfaches Layer, bei dem sich ebenfalls Kopf- und Kettenenden abwechseln.

Benzethonium ist ein komplizierter aufgebautes Molekül. Die Stickstoffgruppe liegt etwas mehr in der Mitte des Moleküls, das an einem Ende einen Benzenring und an dem anderen drei Methylgruppen enthält. Die kristalline Struktur wurde 2006 von Pernak et al. für BE-NO<sub>3</sub> beschrieben. Danach bilden die Kationen im Kristall Bilayer, wobei sich in jedem der beiden Layer die Kopfgruppen und Ketten der Moleküle jeweils abwechseln. Da der zweite Benzenring gegenüber dem ersten um  $90^\circ$  verdreht liegt, erscheint das Molekül voluminöser als die beiden anderen benutzten Tenside. Die organischen Kationen sind in Abbildung 2.4 dargestellt.

Tabelle 2.1: Daten der verwendeten organischen Kationen.

Name	Summenformel	M (g mol <sup>-1</sup> )	Anteil C (%)	KMK <sup>a</sup> (mol l <sup>-1</sup> )
HDPy-Cl	C <sub>21</sub> H <sub>38</sub> NCl·H <sub>2</sub> O	358,01	74,19	0,64 <sup>1</sup>
HDTMA-Cl	C <sub>19</sub> H <sub>42</sub> NCl	320,01	71,31	1,4 <sup>2</sup>
BE-Cl	C <sub>37</sub> H <sub>42</sub> NO <sub>2</sub> Cl	448,09	72,37	–

<sup>a</sup> KMK-Werte nach Rosen (2004)

### 2.2.3 Herstellung der Organotone

Die Belegung des MX-80 Bentonites mit den drei organischen Kationen wurde ähnlich dem Verfahren von Bors et al. (1999) durchgeführt. Das Angebot

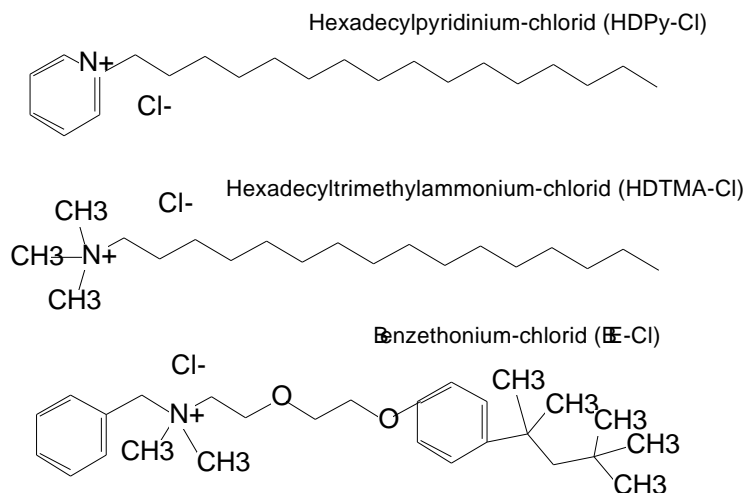


Abbildung 2.4: Strukturformeln von HDPy, HDTMA und BE.

an Organokationen entsprach jeweils 60%, 85%, 120% oder 170% (240% für HDTMA) der KAK des MX-80 von  $0,89 \text{ mol}_c \text{ kg}^{-1}$ . Die durch die Belegung entstandenen Organotone wurden dementsprechend als MX-HDPy-120 usw. bezeichnet. Es wurden jeweils 20 g trockenen Tons belegt. Dafür wurde die entsprechende Menge organischer Kationen in etwa 500 ml bidestilliertem Wasser gelöst und der Ton eingestreut. Die Konzentration der Kationen in der Lösung lag in allen Fällen oberhalb der kritischen Mizellenkonzentration des jeweiligen Tensids (Tab. 2.1). Nach 24 Stunden Reaktionszeit unter ständigem Rühren bei Raumtemperatur wurde die Festphase von der Lösung durch Zentrifugieren (4500 rpm, 30 min, Zentrifuge Rotixa 120 R der Firma Hettich) getrennt. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert und die Festphase zur Ablösung von überschüssigen organischen Kationen wieder mit bidestilliertem Wasser aufgerührt (zwei Stunden). Anschließend wurde der Ton mittels eines Filters (Faltenfilter Nr. 602 H1/2, Schleicher & Schüll, Deutschland) abgetrennt, eingefroren und dann gefriergetrocknet. Der getrocknete Organoton wurde in verschlossenen Glasgefäßen für den weiteren Gebrauch aufbewahrt.

Zur Untersuchung des Einflusses der Organokationenkonzentration auf die Aufnahme von HDPy durch den Ton wurden abweichend von der oben genannten Methode nur jeweils 5 g MX-80 belegt. Die einem Organokatio-

nenangebot von 170% der KAK entsprechenden 2,721 g HDPy-Cl wurden in vier verschiedenen Wasservolumina gelöst (60 ml - 600 ml) und der Ton eingestreut. Die restlichen Belegungsschritte entsprechen dem oben genannten Vorgehen. Zusätzliche Parameter, wie die Größe der Reaktionsgefäße, die Rührgeschwindigkeit, Reaktionszeit oder Reaktionstemperatur, wurden konstant gehalten, um ihren Einfluss zu minimieren.

Die Belegung des Vermiculites mit den drei Organokationen wurde ähnlich der des MX-80 durchgeführt. Allerdings entsprach das Angebot an Organokationen jeweils 70%, 100%, 140% und 200% der KAK des Vermiculites von  $1,62 \text{ mol}_c \text{ kg}^{-1}$ . Die Reaktionszeit, in der die Ton-Organokation-Suspension durch Rühren in ständiger Bewegung gehalten wurde, betrug in Anlehnung an frühere Versuche zur Belegung von Vermiculiten drei Wochen.

### 2.2.4 Methoden zur Charakterisierung der Organotone

Im folgenden werden die Methoden vorgestellt, die zur Charakterisierung der in dieser Arbeit untersuchten Organotone eingesetzt wurden. Die Charakterisierung der Organotone teilt sich in drei Bereiche:

**Belegung:** Bestimmung der Aufnahme von organischen Kationen durch den Ton. Da nicht davon ausgegangen werden kann, dass die gesamte Menge der bei der Belegung eingesetzten organischen Kationen auch tatsächlich vom Ton aufgenommen wird, wurde die tatsächliche Aufnahme von Organokationen durch den Ton (der Belegungsgrad) mit verschiedenen Methoden bestimmt.

**Chloridgehalt:** Da die Anionenadsorption an die Organotone wahrscheinlich ein Ionenaustausch mit bei der Belegung co-adsorbierten Chloridionen ist, ist der Chloridgehalt der Organotone von Interesse. Die Abhängigkeit des Chloridgehalts vom Belegungsangebot wurde bei den HDPy-Organotonen mittels Röntgenfluoreszenzanalyse untersucht.

**Zwischenschichtaufweitung:** Die Zwischenschichtaufweitung der Tone durch die Belegung mit organischen Kationen wurde mittels Röntgendiffraktometrie untersucht. Aus dem Schichtabstand kann auf die mögliche Anordnung der Organokationen in der Zwischenschicht geschlossen werden.

Zur Verbesserung des Verständnisses der Adsorption von Organokationen an die Tone wurden noch einige zusätzliche Versuche durchgeführt, die besonders die Rolle von Mizellen bei der Belegung untersuchen. Dafür wurden HDPy-Organotone mit einem festem Organokation-Ton-Verhältnis von 170% KAK hergestellt und ebenfalls mit den oben genannten Methoden untersucht. Zusätzlich wurde eine Infrarotspektrometrie der Organotone durchgeführt, die weitere Informationen über die Konformation der adsorbierten Organokationen liefert, da die Absorptionsenergien abhängig von der Bindungsstärke innerhalb der Moleküle sind (Silverstein et al., 2005).

### 2.2.5 Methoden zur Bestimmung des Belegungsgrades der Organotone

Die von den Organotonen aufgenommenen Menge an Tensiden kann von der bei der Belegung angebotenen Menge verschieden sein. Um die tatsächlich aufgenommene Menge organischer Kationen zu bestimmen, wurden verschiedene Verfahren benutzt: der Kohlenstoffgehalt des belegten Tones wurde durch Veraschung bestimmt, und der nach der Belegung in der Lösung zurückgebliebene Anteil an organischen Kationen sowohl spektrometrisch wie auch ebenfalls durch Veraschung der Lösung gemessen.

#### Bestimmung des Organokationengehaltes in der Lösung

Für die Bestimmung des Organokationengehalts wurden die beiden Lösungen nach der Belegung (Überstand beim Abtrennen der Festphase durch Zentrifugation) und nach dem Waschdurchgang (durch den Filter gelaufene Lösung) jeweils getrennt untersucht. Die vom Ton aufgenommene Menge organischer Kationen wurde aus der Differenz zwischen der angebotenen Menge Organokationen und den in den beiden Lösungen zurückgebliebenen Mengen errechnet:  $Q_{\text{aufgenommen}} = Q_{\text{angeboten}} - Q_{\text{belegung}} - Q_{\text{wasch}}$ . Diese Berechnungsmethode könnte allerdings zu einer Überschätzung der tatsächlich vom Ton aufgenommenen Menge organischer Kationen führen, da jeglicher zusätzlicher Verlust an Tensiden (z.B. durch Adsorption an den Gefäßwänden) der Aufnahme des Tones zugerechnet wird.

**Spektrometrische Bestimmung** Die spektrometrische Bestimmung des Organokationengehalts der Lösungen erfolgte mit einem Zweistrahl-Photo-

## KAPITEL 2. HERSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG DER ORGANOTONE

---

meter (U-2000) der Firma Hitachi (Japan) im Absorptionsmodus. Von den verwendeten organischen Kationen sind nur HDPy und BE photometrisch detektierbar. Die höchsten Extinktionswerte wurden über einen Wellenlängen-Scan ermittelt und liegen bei 254 nm für HDPy sowie bei 270 nm für BE. Für HDTMA konnte keine Extinktion im Messbereich des Photometers gefunden werden. Als Lösungsmittel und Referenzprobe im zweiten Strahl des Photometers wurde bidestilliertes Wasser verwendet.

Die Berechnung des Organokationengehaltes erfolgte über die Eichgeraden-Methode. Dafür wurde eine Eichreihe im Konzentrationsbereich von  $0,01 \text{ g l}^{-1}$  bis  $0,20 \text{ g l}^{-1}$  hergestellt und spektrometrisch vermessen. Lösungen, deren Organokation-Gehalt oberhalb des Messbereiches des Photometers lagen, wurden mit bidestilliertem Wasser entsprechend verdünnt. Die Bestimmung der Nachweis- und Erfassungsgrenzen erfolgte nach DIN 32645 ebenfalls aus der Kalibriergeraden. Eine typische Eichgerade und die Berechnung der dazugehörigen charakteristischen Grenzen ist in Anhang A wiedergegeben.

**Bestimmung des Gesamtkohlenstoffgehalts der Lösungen** Die Bestimmung des Gesamtgehalts organischen Kohlenstoffs (TOC, total organic carbon) der bei der Belegung anfallenden Lösungen wurde am Institut für Bodenkunde der Leibniz Universität Hannover durchgeführt. Das verwendete Gerät liquiTOC Trace der Firma Elementar wurde für einen Konzentrationsbereich von 10 ppm -100 ppm Kohlenstoff/Lösungsmasse geeicht. Lösungen, deren TOC oberhalb dieses Bereichs lagen, wurden mit bidestilliertem Wasser entsprechend verdünnt. Die Genauigkeit der Messung wurde durch zwei Kontrollmessungen eines Eichstandards kontrolliert. Es wurden jeweils drei parallele Bestimmungen des Gesamtkohlenstoffgehalts jeder Lösung durchgeführt.

Die Berechnung des Organokationengehalts erfolgte aus dem Kohlenstoffgehalt der Lösungen:  $C_{orgkat} = C_C \cdot k_{C,tensid}$  mit  $k_{C,tensid}$  dem Massenanteil von Kohlenstoff an dem Tensid (Tab. 2.1).

### **Bestimmung des Organokationengehaltes des Tones**

Der Gesamtgehalt organischen Kohlenstoffs des Organotones wurde durch die Veraschung des Materials bestimmt. Dabei wurde ein CNS-Messgerät



der Firma LECO und der CNS-Analysator ‘Vario El III’ der Firma Elementar verwendet.

Die Analyse liefert den Anteil des Kohlenstoffs ( $k_C$ ) an der Gesamtmasse des Organotons ( $m_{orgton}$ ). Der Organokationengehalt ( $m_{org}$ ) des Organotones kann aus dem Kohlenstoffgehalt ( $m_C = k_C \cdot m_{orgton}$ ) berechnet werden:

$$m_{org} = m_C \cdot k_{C,org} = k_C \cdot m_{orgton} \cdot k_{C,org}$$

Dabei ist  $k_{C,org}$  der Anteil des Kohlenstoffs an der Gesamtmasse des Organosalzes (Tab. 2.1). Für den Vergleich unterschiedlicher Organotone ist es nützlich, den Belegungsgrad des Tones zu berechnen. Der Belegungsgrad ( $k_{Belegung}$ ) wird aus dem Verhältnis der von den Organokationen getragenen Ladungen zur Kationenaustauschkapazität des Tones (KAK) ermittelt. Da alle hier verwendeten Organokationen monovalent sind, entspricht die von ihnen getragene Ladung ihrer Menge und kann über die molekularen Massen der Tenside ( $M_{org}$ , Tab. 2.1) berechnet werden:

$$k_{Belegung} = \frac{\frac{m_{org}}{M_{org}}}{KAK \cdot m_{ton}}$$

Für die Berechnung wird die Masse des Tones ( $m_{ton}$ ) benötigt, die allerdings nicht bekannt ist. Aus der Einwaage der Veraschungsanalyse ist nur die Masse des Organotones ( $m_{orgton}$ ) bekannt. Die Masse des Organotones setzt sich allerdings aus der Masse des Tones und der Masse der adsorbierten Organokationen zusammen, so dass  $m_{ton}$  berechnet werden kann:

$$m_{ton} = m_{orgton} - m_{org}$$

Diese Berechnungsmethode wird im folgenden ‘Berechnung mit Korrektur nach Einwaage’ genannt. Sie benötigt allerdings die Masse des Organotones bei der Einwaage. Dieser Wert konnte jedoch in den ersten Analysen mit dem LECO-Gerät nicht erfasst werden.

Weiterhin wird bei dieser Berechnungsmethode der Austausch von anorganischen Kationen aus der Zwischenschicht des Tones, und die nur teilweise erfolgende Aufnahme von Chlorid mit dem organischen Kation vernachlässigt. Beide Prozesse bewirken eine Veränderung der zu berücksichtigenden Massen der Organokationen und des Tones. Alternativ wurde der Belegungsgrad

deshalb aus den von der Belegung her bekannten Größen berechnet ('Berechnung mit Korrektur nach Belegung').

Ein Organoton mit einem Belegungsgrad von 100% hat eine Masse von

$$m'_{orgton} = m'_{ton} + m'_{org}$$

wobei die Massen des Tones und der Organo'kationen' jeweils um die bei der Belegung abgegebenen Ionen  $\text{Na}^+$  und  $\text{Cl}^-$  korrigiert werden müssen:

$$m'_{ton} = m_{ton} - k_x \cdot k_{Belegung} \cdot KAK \cdot M_{Na} \cdot m_{ton}$$

$$m'_{org} = k_{Belegung} \cdot KAK \cdot M_{org} \cdot m_{ton} - k_x \cdot M_{Cl}$$

Dabei ist  $k_x$  der Anteil der  $\text{Na}^+$ -Ionen, der bei der Belegung ausgetauscht wird. Nach einer Veröffentlichung von Greenland und Quirk (1962) beträgt dieser 0,7 für Montmorillonit.  $M_{Na}$ ,  $M_{Cl}$  und  $M_{org}$  sind die molekularen Massen von Natrium, Chlorid und den Tensiden.

Mit diesen Werten wird dann der theoretische Kohlenstoffanteil eines zu 100% belegten Organotones ( $k'_C = m'_C/m'_{orgton} = m'_{org}/(k_{C,org}m'_{orgton})$ ) berechnet. Dieser kann direkt mit dem Messergebnis verglichen werden, so dass sich der Belegungsgrad per Dreisatz ermitteln läßt:

$$k_{belegung} = 100 \cdot \frac{k_C}{k'_C}$$

Diese Berechnungsmethode wurde verwendet, wenn die Einwaagen der Organotone nicht bekannt waren. Ein Vergleich der beiden Berechnungsmethoden wird in Abschnitt 2.3.1 für MX-HDPy-Tone durchgeführt.

### 2.2.6 Bestimmung des Chloridgehaltes mit der Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse ( $\mu\text{RFA}$ )

Die Mikro-Fluoreszenzmessungen wurden an dem Gerät 'Edax  $\mu$ -Probe' mit einer Rhodium-Anode und einer Spotgröße von  $50 \mu\text{m}$  durchgeführt. Für die Analyse wurden aus je 0,5 g eines Organotons eine flache, zylinderförmige Tablette gepresst und Messungen an fünf gleichmäßig verteilten Punkten auf der Oberfläche der Tablette durchgeführt. Die Messzeit betrug pro Messpunkt 100 s.

Der durch die unterschiedliche Belegungsdichte der Organotone verschiedene Massenanteil der Organokationen an der Gesamtmasse der Tablette könnte zu einer Verfälschung des ermittelten Chloridgehalts führen. Um dieses Problem zu beheben, wurde der gemessene Chloridgehalt (als Atomanteil At%) immer in Bezug auf den ermittelten Siliziumgehalt der Probe gesetzt.

### 2.2.7 Infrarot-Spektroskopie der Organotone

Die Infrarot-Spektroskopie der Organotone wurde mit einem 'Tensor 27' FTIR<sup>3</sup>-Spektroskop der Firma Bruker und einem ATR<sup>4</sup>-Diamantaufsatz 'Miracle' der Firma Pike Technologies durchgeführt. Die Organotonproben wurden in Pulverform auf den Diamanten aufgebracht und angepresst. Für jede Probe wurden 128 Scans im Wellenzahlbereich von 600 cm<sup>-1</sup> bis 4000 cm<sup>-1</sup> durchgeführt.

### 2.2.8 Bestimmung der Zwischenschichtsaufweitung durch Röntgendiffraktometrie (XRD)

Der Abstand der Mineralschichten der Organotone wurde mit einem Diffraktometer der Firma Philips mit CuK $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 1,542$  nm) bestimmt. Der Abtastwinkel betrug 1° - 30°, bei einer erfassten Genauigkeit von 0,01°. Die zu untersuchenden Organotone wurden in Suspension gebracht und auf einem Objektträger aus Glas bei Raumtemperatur getrocknet.

---

<sup>3</sup> Fourier transformed infra-red

<sup>4</sup> Attenuated total reflectance

## 2.3 Ergebnisse

### 2.3.1 Belegungsgrad der Organobentonite

#### Spektrometrische Bestimmung des Belegungsgrades

HDPy wurde von MX-80 bei einem Angebot von 60% oder 85% der KAK im Rahmen der Nachweisgenauigkeit des Spektrometers vollständig aufgenommen, der Belegungsgrad entspricht also der angebotenen Menge. Bei einem Angebot von 120% KAK betrug die tatsächlich aufgenommene Menge 118% der KAK, und bei einem 170%-Angebot 127% KAK (131% nach Belegung und 127% nach dem Waschdurchgang).

BE wurde von MX-80 nur bei einem 60%-Angebot vollständig aufgenommen, bei dem 85%-Angebot löste der Waschdurchgang 2% der BE-Kationen wieder ab. Ein Angebot von 120% KAK führte zu dem größten Belegungsgrad von 106% BE (113% vor dem Waschdurchgang), da die Aufnahme nach dem 170%-Angebot mit 101% (109% vor dem Waschdurchgang) etwas geringer war.

Da HDTMA mit dem benutzten Spektrometer nicht messbar ist, liegen für dieses Tensid keine Photometerdaten über die tatsächliche Aufnahme vor.

#### Gesamtkohlenstoffgehalt der Organobentonite

Die aus der Veraschung bestimmten Gesamtkohlenstoffgehalte der Organotone sind aus Tabelle 2.2 ersichtlich. Bei der Umrechnung in Tensid-Belegungen ergeben sich für die mit HDPy belegten Bentonite Belegungsgrade zwischen 68% - 127% der KAK, für mit HDTMA belegte Tone zwischen 66% - 107% und für mit BE belegte Tone zwischen 67% - 110% (Tab. 2.3). Die Werte wurden mit der Korrekturmethode nach Belegung berechnet. Auffällig dabei ist, dass die so bestimmten Belegungsgrade für die beiden niedrigsten Organokation-Angebote für alle drei Organokationen über dem Angebot von 60% und 85% der KAK liegen (Abb. 2.5). Diese Werte lassen sich nicht auf eine schon im unbelegten Ton existierende Menge organischen Kohlenstoffs zurückführen, denn der unbehandelte MX-80 hat einen Kohlenstoffgehalt von nur 0,2%. Für mit HDPy belegten MX-80 wurde der Kohlenstoffgehalt deshalb nochmal mit einem zweiten

Gerät (CNS-Analyzer Vario El) bestimmt und die Belegung sowohl mit der Belegungs-Korrektur, wie auch mit der Einwaagen-Korrekturmethode berechnet (Kap. 2.2.5). Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.3 aufgeführt. Dabei ergeben sich mit der Einwaagen-Korrektur Belegungsgrade von 63%, 88%, 116% und 131%, während die mit der Belegungs-Korrektur berechneten Belegungsgrade bei 70%, 93%, 116% und 128% liegen.

Tabelle 2.2: Ergebnisse zu der Belegung von MX-80 und Vermiculit mit den drei organischen Kationen HDPy, HDTMA und BE. Angegeben sind der Gesamtgehalt organischen Kohlenstoffs (Org.C), der daraus resultierende Belegungsgrad ( $k_{belegung}$ ), und der mit XRD ermittelte Schichtabstand  $d$ .

Organoton	Org.C (%)	$k_{belegung}^a$ (%KAK)	$d$ (Å)
MX-HDPy-60	12,1	68	16,7
MX-HDPy-85	16,5	93	17,5
MX-HDPy-120	20,7	117	20,1
MX-HDPy-170	22,5	127	20,1
MX-HDTMA-60	10,8	66	17,4
MX-HDTMA-85	14,8	91	18,6
MX-HDTMA-120	17,5	107	19,4
MX-HDTMA-240	17,5	107	19,4
MX-BE-60	14,2	67	15,6
MX-BE-85	19,1	90	nE
MX-BE-120	22,6	107	27,9
MX-BE-170	23,4	110	27,9
V-HDPy-70	16,6	60	18,0
V-HDPy-100	13,7	49	18,0
V-HDPy-140	15,7	57	18,0
V-HDPy-200	13,7	49	18,0
V-HDTMA-70	14,3	56	22,0
V-HDTMA-100	14,7	57	22,0
V-HDTMA-140	9,8	38	22,0
V-HDTMA-280	10,8	42	22,0
V-BE-70	17,5	55	16,2
V-BE-100	20,6	65	16,2
V-BE-140	17,6	55	16,2
V-BE-200	21,0	66	16,2

<sup>a</sup> Korrektur nach Belegungsmethode

## KAPITEL 2. HERSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG DER ORGANOTONE

---

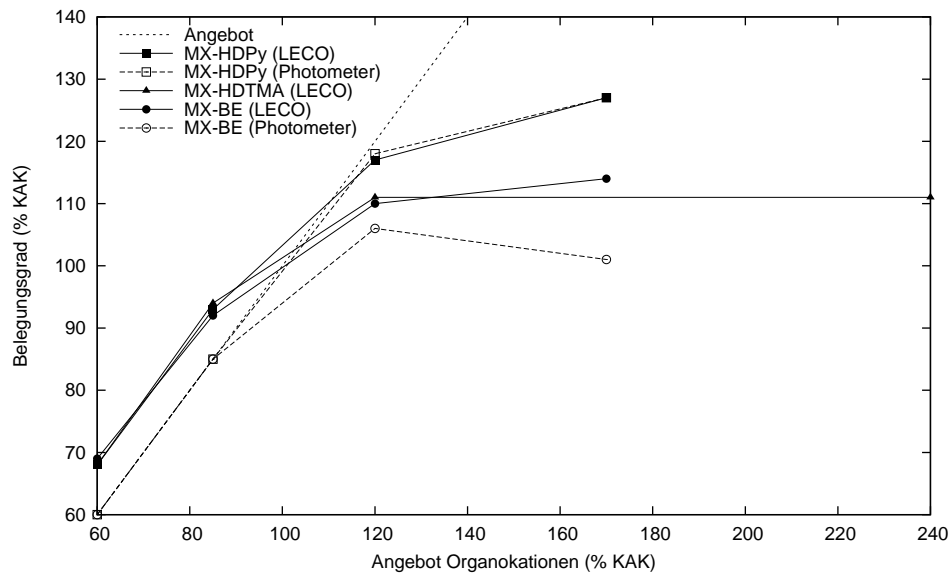


Abbildung 2.5: Unterschiedliche Belegungsangebote und Aufnahmen der drei Organokationen HDPy, HDTMA und BE durch MX-80. Der Belegungsgrad wurde aus dem Gesamtkohlenstoffgehalt der Organotone berechnet (gefüllte Symbole) oder spektrometrisch bestimmt (leere Symbole).

### Methodenvergleich zur Bestimmung des Belegungsgrades

Für MX-HDPy-170 wurden für drei parallel belegte Organotone die Belegungsgrade mit drei verschiedenen Analysemethoden ermittelt. Zusätzlich zu den Photometerdaten und der Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs im Organoton wurde ebenfalls der Gesamtkohlenstoff in der Lösung nach der Belegung durch ein Veraschungsverfahren bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2.3 zusammengefasst und in der Abbildung 2.6 dargestellt.

Die durch die Bestimmung des Gesamtkohlenstoffgehalts des Organotons berechneten Belegungsgrade liegen bei  $116\% \pm 1\%$  (Berechnung mit Einwaagemethode) und  $117\% \pm 1\%$  (Berechnung mit Belegungsmethode). Der spektrometrisch bestimmte Belegungsgrad liegt mit  $114\% \pm 1\%$  nur geringfügig darunter. Die Bestimmung des Belegungsgrades aus dem TOC-Gehalt der Lösung liegt bei  $137\% \pm 2\%$  der KAK und weicht damit recht deutlich von den Ergebnissen der anderen Messmethoden ab (Abb. 2.6).

Tabelle 2.3: Tatsächliche Belegungsgrade von mit HDPy belegtem MX-80. Angegeben sind der Kohlenstoffgehalt (Org.C), der Belegungsgrad  $k_{HDPy}$ , der Chloridgehalt in Bezug auf den Siliziumgehalt des Tones (Cl/Si) sowie der Zwischenschichtabstand d.

Organoton	Org.C (%)	$k_{HDPy}^a$ (%KAK)	$k_{HDPy}^b$ (%KAK)	$k_{HDPy}^c$ (%KAK)	Cl/Si (At%)	d (Å)
MX-HDPy-60	12,4	63	70	60	0,00	16,7
MX-HDPy-85	16,5	88	93	85	1,02	17,5
MX-HDPy-120	20,7	116	116	118	3,84	20,1
MX-HDPy-170	22,8	131	128	127	5,88	20,1

<sup>a</sup> Berechnung mit Einwaagemethode

<sup>b</sup> Berechnung mit Belegungsmethode

<sup>c</sup> Photometerdaten

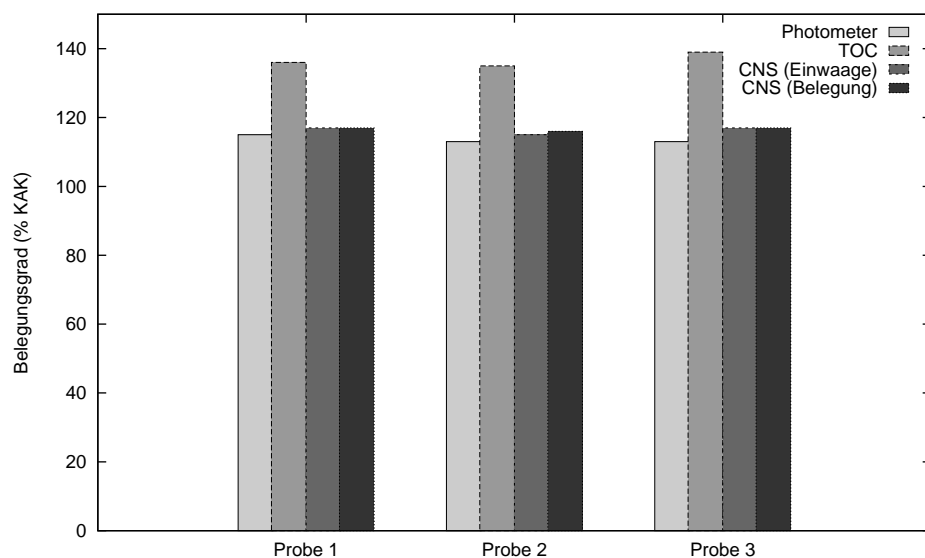


Abbildung 2.6: Vergleich des mit verschiedenen Methoden ermittelten Belegungsgrades von drei gleichzeitig belegten MX-HDPy-170-Tonen.

### 2.3.2 Chloridgehalt der Organobentonite

Der Chloridgehalt des mit HDPy belegten Tones nimmt mit steigendem Belegungsangebot zu (Abb. 2.7). Dabei sind in dem mit 60% HDPy belegte MX-80 noch gar keine Chloridionen erkennbar. Für MX-HDPy-85 entspricht der Chloridgehalt  $1,0\% \pm 0,1\%$  des Siliziumgehalts (in Atomprozent), für MX-HDPy-120 sind es  $3,8\% \pm 0,3\%$  und für MX-HDPy-170  $5,9\% \pm 1,0\%$  (Tab. 2.3).

Interessant ist der Vergleich des Chloridgehalts mit dem tatsächlichen Belegungsgrad des Tones (Abb. 2.7). Hierbei wird sichtbar, dass für die beiden höchsten Belegungsstufen (Angebot 120% und 170%) der Chloridgehalt weiter stark zunimmt, obwohl die Organokationaufnahme im Verhältnis zum Angebot nicht mehr so stark zunimmt. Dies deutet darauf hin, dass die zusätzliche HDPy-Aufnahme in Form von HDPy-Cl-Paaren erfolgt ist.

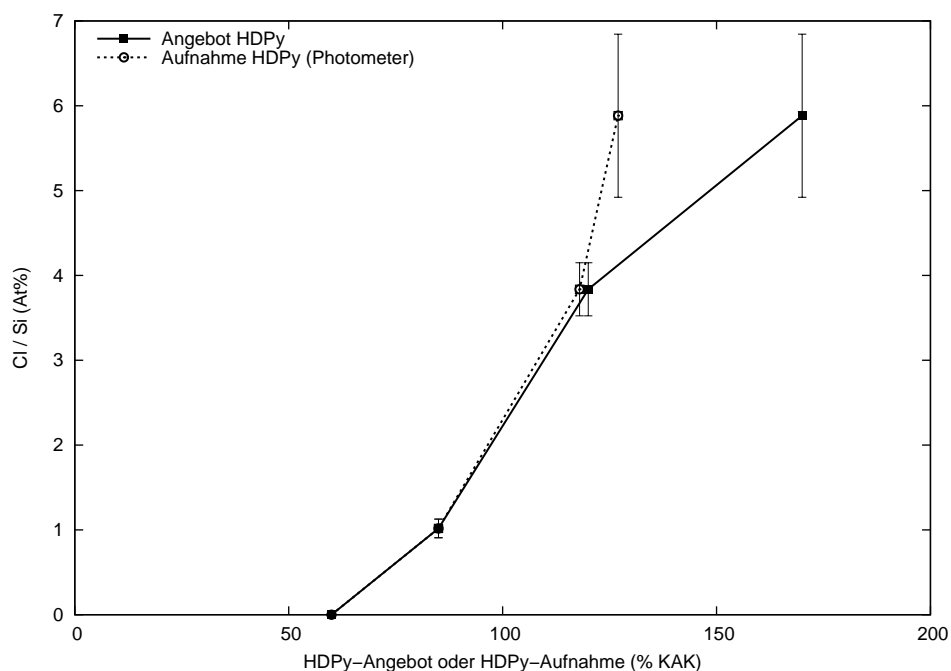


Abbildung 2.7: Chloridgehalt, normalisiert auf den Siliziumgehalt gegenüber dem HDPy-Angebot oder dem tatsächlicher HDPy-Gehalt (Gesamtkohlenstoffgehalt mit Einwaagenkorrektur) von mit HDPy belegtem MX-80. Die Fehlerbalken geben Standardabweichungen über fünf Messpunkte auf der Tablettenoberfläche wieder.



### 2.3.3 Aufweitung der Montmorillonit-Zwischenschichten durch die Belegung

Die Ergebnisse der Röntgendiffraktometriemessungen der Organobentonite sind in Abbildung 2.8 dargestellt.

Der Zwischenschichtabstand des unbehandelten MX-80 liegt bei 12,8 Å. Der Röntgenpeak weist eine Überlagerung durch einen zweiten Peak auf, der als ‘Schulter‘ bei  $6,12^\circ$ , entsprechend 14,4 Å auf und zeigt eine deutliche Asymmetrie hin zu größeren Schichtabständen. Die Belegung mit den drei organischen Kationen führte in allen Fällen zu einer Aufweitung des Zwischenschichtabstands.

Für mit HDPy belegten MX-80-Ton ergaben sich Schichtabstände von 16,7 Å bei einem 60%- Belegungsangebot, 17,5 Å bei dem 85%-Belegungsangebot und 20,1 Å für MX-HDPy-120 und MX-HDPy-170 (Abb. 2.8). Dabei weisen die Peaks der beiden höher belegten Organotone MX-HDPy-120 und MX-HDPy-170 zusätzlich eine Schulter bei ca. 17,5 Å auf.

Mit HDTMA belegte Organobentonite weisen Schichtabstände von 17,4 Å für MX-HDTMA-60, 18,6 Å für MX-HDTMA-85 und 19,6 Å für sowohl MX-HDTMA-120 wie auch MX-HDTMA-240 auf. Insbesondere die Peaks für die beiden höher belegten Organotone sind dabei relativ breit mit einer wenig ausgeprägten Peakspitze.

Mit BE belegter MX-80 zeigt überwiegend extrem breite ‘Peaks’, bei denen kaum ein dominierender Schichtabstand identifiziert werden kann. Der mit einem BE-Angebot von 60% der KAK belegte Organoton zeigt ein breites Plateau von Schichtabständen zwischen ungefähr 15,6 Å und 20,0 Å. MX-BE-85 weist eine noch weiter verbreiterte Röntgenreflexion auf, in der keine definierten Schichtabstände mehr abgelesen werden können. Für die beiden höher belegten Organotone MX-BE-120 und MX-BE-170 ist wieder ein Peak bei  $3,17^\circ$  (27,9 Å) erkennbar. MX-BE-170 weist darüber hinaus noch einen weiteren Peak bei  $5,68^\circ$  (15,6 Å) auf.

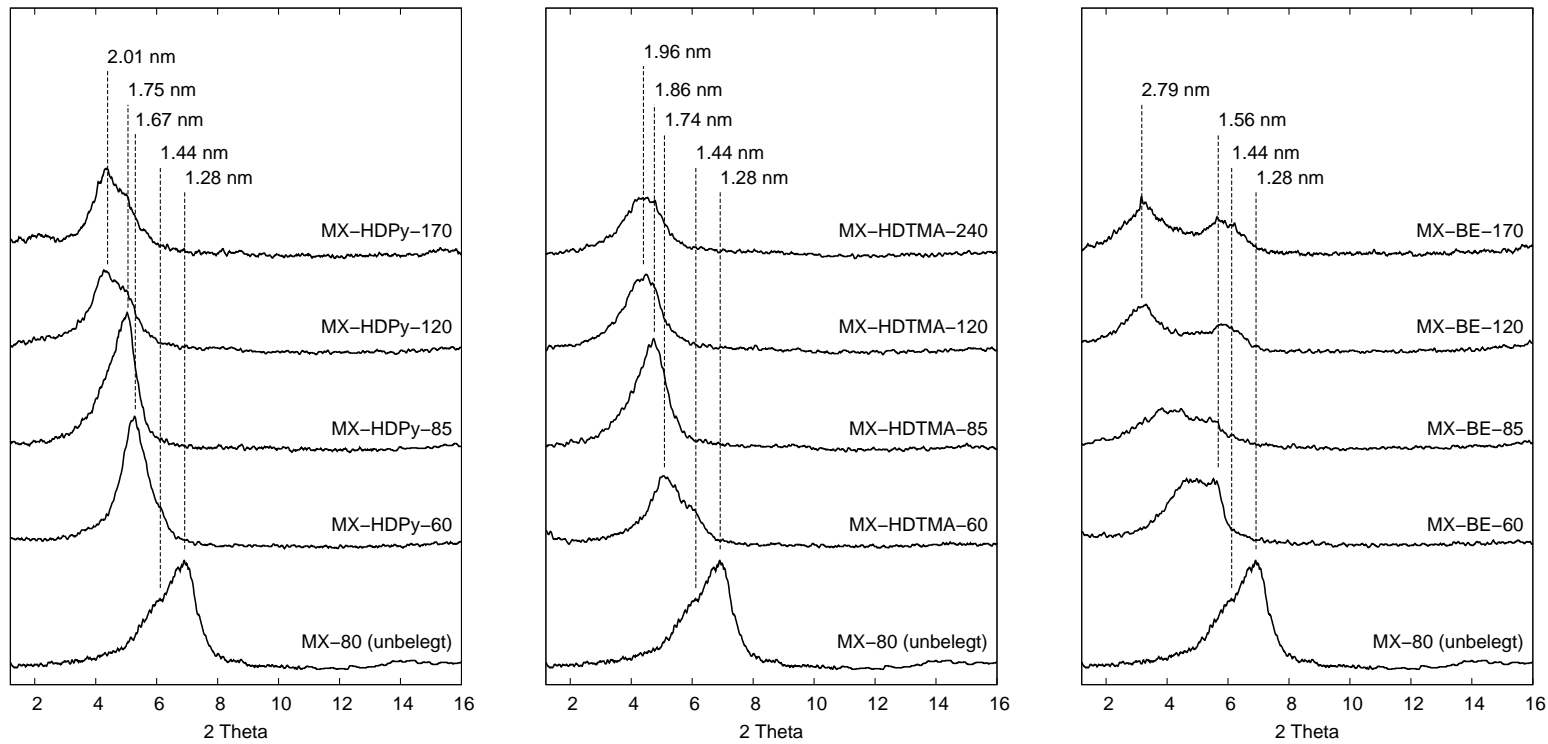


Abbildung 2.8: Röntgendiffraktogramme der mit HDPy (links), HDTMA (Mitte) oder BE (rechts) belegten Organobentonite.

### 2.3.4 Einfluss der HDPy-Konzentration auf die Belegung

#### Belegungsgrad

Der Gesamtkohlenstoffgehalt der mit unterschiedlichen Lösungsvolumina, aber gleichem HDPy-Ton-Verhältnis (170% der KAK) belegten Organotone steigt mit zunehmender HDPy-Konzentration in der Belegungslösung von 19,3% auf 21,6% an (Tab. 2.4). Auf den HDPy-Gehalt umgerechnet bedeutet dies, dass der mit 600 ml Lösung belegte Organoton einen HDPy-Gehalt von 105% aufweist, während der mit 60 ml Lösung belegte Organoton auf 121% der KAK kommt (Berechnung mit der Einwaagenmethode).

#### Chloridgehalt

Der Chloridgehalt der mit unterschiedlichen Lösungsvolumina belegten MX-HDPy-170-Tone nimmt ebenfalls mit der HDPy-Konzentration zu (Abb. 2.9). Der Chloridgehalt, bezogen auf den Siliziumgehalt in Atomprozent liegt zwischen 2,77% (Belegung mit 600 ml) und 4,76% (Belegung mit 60 ml Lösung) und ist aus Tabelle 2.4 ersichtlich.

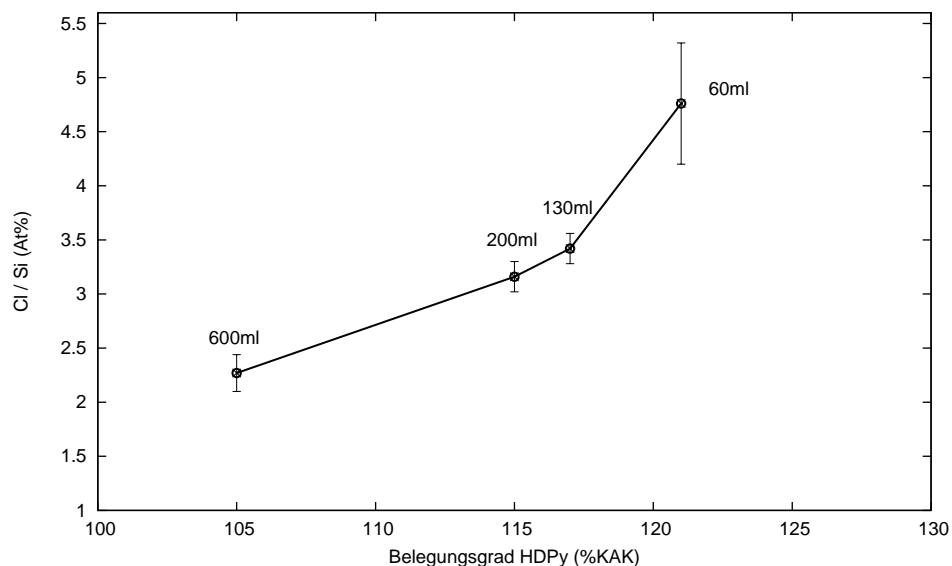


Abbildung 2.9: Chloridgehalt, normalisiert auf den Siliziumgehalt gegenüber dem Belegungsgrad von vier MX-HDPy-170-Tonen, die mit unterschiedlichen Lösungsvolumina belegt wurden. Die Fehlerbalken geben Standardabweichungen über fünf Messpunkte auf der Tablettenoberfläche wieder.

### Schichtaufweitung

Die Belegung mit unterschiedlichen Lösungsvolumina führt für den mit 60 ml belegten MX-HDPy-170 zu einer Schichtaufweitung von 20,3 Å. Im Röntgendiffraktogramm ist allerdings deutlich ein zweiter Peak, entsprechend 18,3 Å erkennbar. Dieser zweite Peak nimmt in seiner Intensität im Vergleich zu dem Peak entsprechend 20,3 Å für die mit größeren Lösungsvolumina belegten Organotone zu. Für den mit 600 ml belegten Organoton ist nur ein breiter Peak zwischen 3,17° - 6,12° mit einer kleinen ‘Spitze’ bei 4,84° (entsprechend 18,3 Å) erkennbar (Abb. 2.10).

### IR-Analyse

Die IR-Spektren der HDPy-Bentonite sind in Abbildung 2.10 dargestellt. Für die mit unterschiedlichen Lösungsvolumina belegten Organobentonite ist eine Verschiebung der Absorptionen im Bereich um 2920 cm<sup>-1</sup> erkennbar. In diesem Bereich absorbiert die asymmetrische CH<sub>2</sub>-Streckschwingung. Mit zunehmender HDPy-Konzentration bei der Belegung verschiebt sich die Absorptionsbande von 2924 cm<sup>-1</sup> zu 2916 cm<sup>-1</sup>. Im Absorptionsbereich um 2850 cm<sup>-1</sup>, der den symmetrischen CH<sub>2</sub>-Streckschwingungen zugeordnet ist, ist keine Peakverschiebung erkennbar.

Tabelle 2.4: Überblick zu der Belegung von MX-HDPy-170 mit verschiedenen Lösungsvolumina. Lösungsvolumen bei der Belegung, Kohlenstoffgehalt (Org.C), Belegungsgrad  $k_{HDPy}$  und Chloridgehalt in Bezug auf den Siliziumgehalt des Organotones.

Volumen (ml)	Org.C (%)	$k_{HDPy}$ (% KAK)	Cl/Si (At%)
600	19.3	105	2.27 ± 0.17
200	20.7	115	3.16 ± 0.14
130	21.0	117	3.42 ± 0.14
60	21.6	121	4.76 ± 0.56

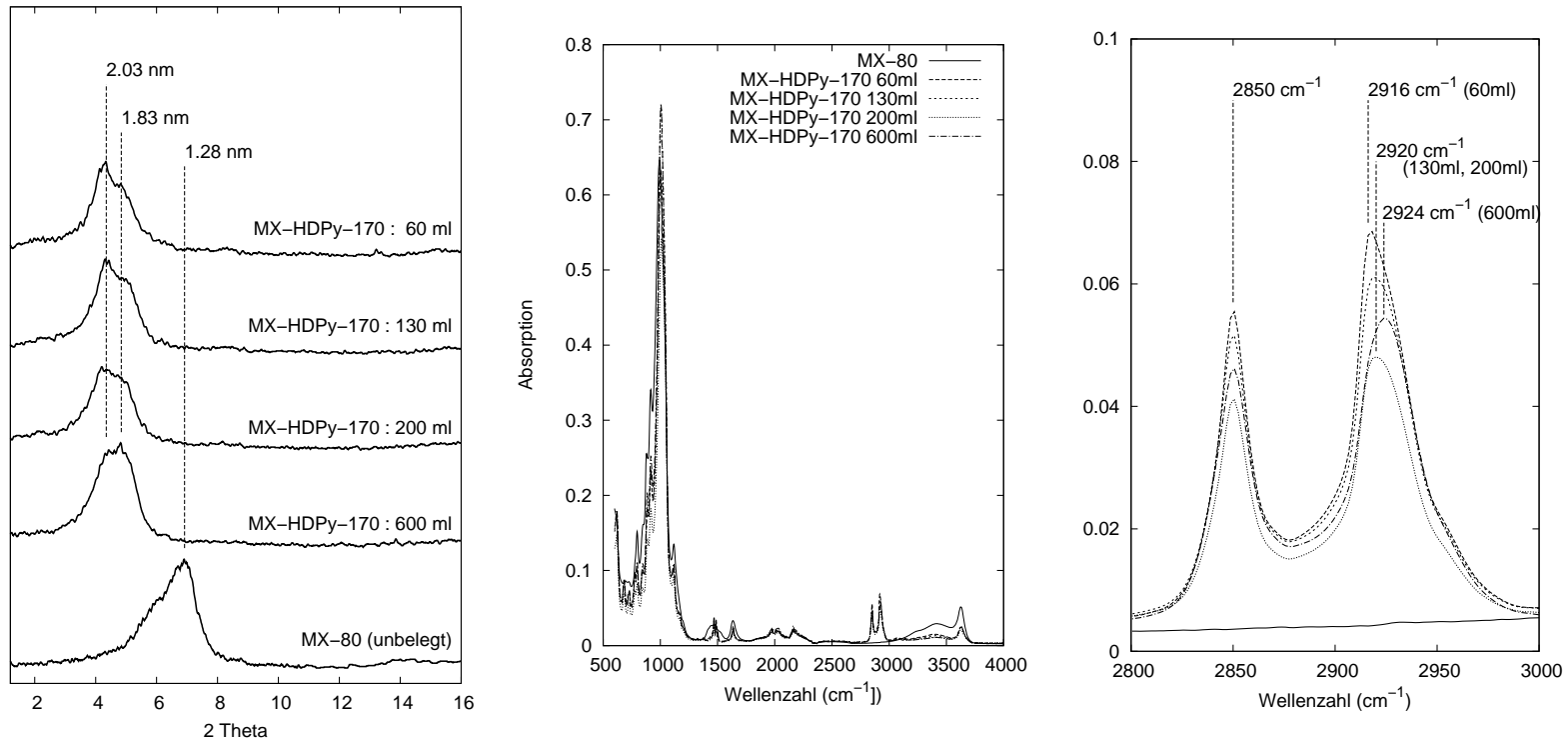


Abbildung 2.10: Röntgendiffraktogramme (links) und IR-Spektren (Mitte und rechts) von mit verschiedenen Lösungsvolumina, aber gleichem HDPy-Ton-Verhältnis belegten MX-HDPy-170-Tonen.

### 2.3.5 Belegungsgrad der Organovermiculite

#### Spektrometrische Bestimmung des Belegungsgrades

Für die Vermiculit-Organotone liegen nur einige Daten aus den Photometermessungen vor. Diese ergeben für die beiden untersuchten HDPy-Vermiculite einen Belegungsgrad von 53% (V-HDPy-70) bzw. 62% (V-HDPy-140) und für die beiden untersuchten BE-Vermiculite einen Belegungsgrad von 50% und 54% (V-BE-100 bzw. V-BE-200).

#### Gesamtkohlenstoffgehalt der Organovermiculite

Die Gesamtkohlenstoffgehalte des belegten Vermiculites ergeben Belegungsgrade zwischen 49% - 60% für HDPy, 38% - 56% für HDTMA und 55% - 66% für BE (Tab. 2.2). Die Belegungsgrade wurden mit der Berechnungsmethode nach Belegung ermittelt. Eine systematische Beziehung zwischen der angebotenen und der aufgenommenen Menge Tenside ist für die Organovermiculite nicht erkennbar. (Abb. 2.11).

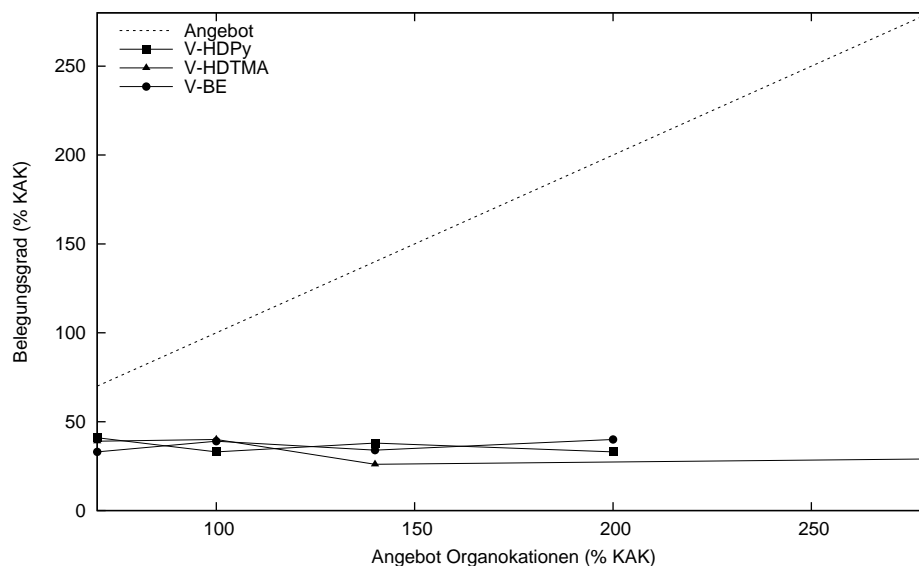


Abbildung 2.11: Unterschiedliche Belegungsangebote und Aufnahmen der drei Organokationen HDPy, HDTMA und BE durch den Vermiculit. Der Belegungsgrad wurde aus dem Gesamtkohlenstoffgehalt der Organotone berechnet.

### 2.3.6 Aufweitung der Vermiculit-Zwischenschichten durch die Belegung

Der unbelegte Vermiculit weist mehrere sehr scharfe Röntgenreflexe bei  $6,04^\circ$ ,  $12,26^\circ$ ,  $18,43^\circ$  und  $24,67^\circ$  auf, die als die ersten vier Ordnungen eines Schichtabstandes von  $14,6 \text{ \AA}$  interpretiert werden können (Abb. 2.12).

Die mit HDPy belegten Organovermiculite zeigen alle einen Peak bei  $6,14^\circ$  ( $14,4 \text{ \AA}$ ), der teilweise eine Schulter bei  $6,38^\circ$  ( $13,9 \text{ \AA}$ ) aufweist. Zusätzliche Peaks bei  $4,91^\circ$  und  $1,67^\circ$  entsprechen Schichtabständen von  $18,0 \text{ \AA}$  und  $52,9 \text{ \AA}$ .

Die mit HDTMA belegten Organovermiculite zeigen alle ebenfalls weiterhin den  $14,4 \text{ \AA}$  - Schichtabstand des unbelegten Vermiculites. Ein zusätzlicher Peak bei  $2,99^\circ$ , entsprechend einem Schichtabstand von  $29,5 \text{ \AA}$ , ist für alle HDTMA-Vermiculite erkennbar. Dieser weist eine ausgeprägte Flanke zu höheren Schichtabständen hin auf.

Die mit BE belegten Organovermiculite weisen neben dem weiterhin sichtbaren Peak bei  $6,11^\circ = 14,5 \text{ \AA}$  einen zweiten Peak bei  $16,2 \text{ \AA}$  auf. Im niedrigeren Winkelbereich liegt ein breiter Peak mit zwei Spitzen bei  $1,93^\circ$  und  $2,51^\circ$ , entsprechend  $45,8 \text{ \AA}$  und  $35,2 \text{ \AA}$ . Alle BE-Vermiculite weisen zusätzlich noch einen Peak bei  $7,34^\circ$  ( $12,0 \text{ \AA}$ ) auf, der im unbehandelten Vermiculit nicht vorkommt.

Für alle drei Arten von Organokationen kann eine Veränderung des Röntgendiffraktogramms der belegten Vermiculite gegenüber dem unbelegten Vermiculit beobachtet werden (Abb. 2.12). Dabei sind tensidspezifische Unterschiede sichtbar. Ein Einfluss des Belegungsangebots der Organokationen kann jedoch nicht festgestellt werden.

## 2.4 Diskussion

### 2.4.1 Interpretation der Ergebnisse

#### Aufnahme der Organokationen durch den Bentonit MX-80

Die Aufnahme von Organokationen durch MX-80 nimmt für alle drei Tenside mit zunehmendem Belegungsangebot zu, allerdings nur bis zu einem

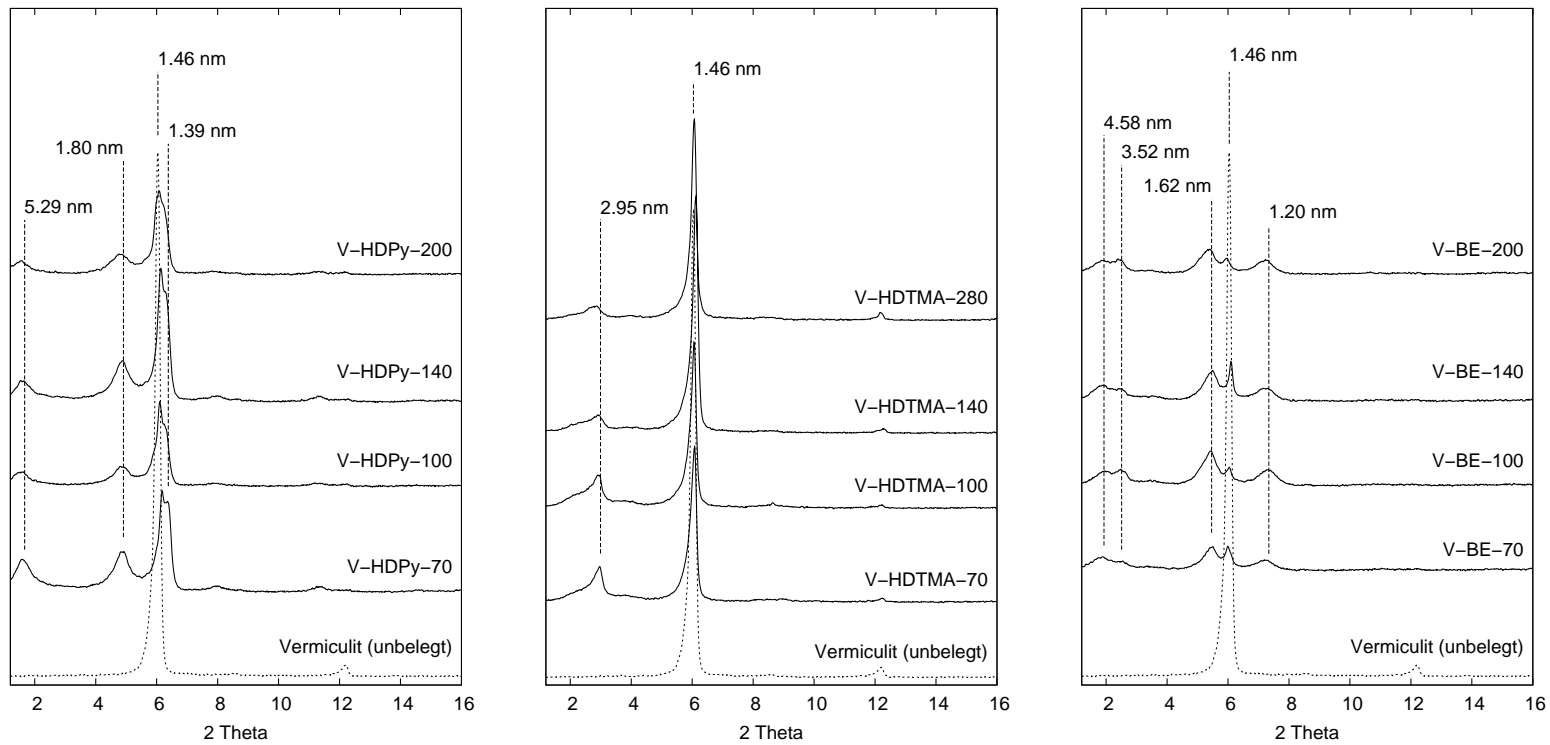


Abbildung 2.12: Röntgendiffraktogramme der mit HDPy (links), HDTMA (Mitte) oder BE (rechts) belegten Organo-Vermiculite.



bestimmten Maximum. Bei den hier durchgeführten Versuchen mit nur vier unterschiedlichen Belegungsangeboten wurde das Maximum bei der Belegung mit HDPy bei einem Angebot von 170% erreicht, und bei der Belegung mit HDTMA oder BE schon bei einem Angebot von 120%.

Die tatsächlich vom Ton aufgenommene Menge Organokationen ließ sich in dieser Arbeit trotz des Einsatzes von drei verschiedenen Messmethoden nicht zweifelsfrei feststellen. Im Vergleich der drei Methoden entsprachen sich die Ergebnisse aus dem Kohlenstoffgehalt des Tones und der spektrometrischen Bestimmung des Organokationengehaltes für hohe Belegungsangebote recht gut. Dagegen lieferte die Bestimmung des Belegungsgrades aus dem organischen Kohlenstoffgehalt der Lösungen deutlich höhere Werte. Für Belegungsangebote unterhalb von 100% der KAK berechnen sich aus den Kohlenstoffgehalten der Tone Belegungsgrade, die über dem jeweiligen Belegungsangebot liegen. Eine Begründung dafür kann bisher nicht gegeben werden. Es ist allerdings möglich, dass die Korrekturformeln zur Berechnung des Belegungsgrades noch nicht alle relevanten Faktoren berücksichtigen. Ein Vergleich mit dem per Differenzbildung aus dem Lösungsgehalt bestimmten Belegungsgrades ist nicht aufschlussreich, da dieser rechnerisch bedingt nicht über das Belegungsangebot hinausgehen kann.

Die Bestimmung der vom Ton tatsächlich aufgenommenen Menge Organokationen kann in dieser Arbeit nicht ausführlich betrachtet werden und sollte in einer anderen Arbeit gezielt untersucht werden. Für die hier weiter durchgeführten Arbeiten ist allerdings die Erkenntnis ausreichend, dass bei der Aufnahme von organischen Kationen durch die Tone ein Maximum erreicht wird, und dieses (für den Bentonit MX-80) oberhalb der KAK liegt.

### **Chloridaufnahme**

Die Aufnahme von Chlorid kann nur bei einem Überschuss von positiven Ladungen im Organoton erfolgen. Üblicherweise wird die Präsenz von Chlorid im Organoton der Aufnahme von Organokation-Chlorid-Paaren zugeschrieben, die zusätzlich zu für den Kationenaustausch nötigen organischen Kationen adsorbiert werden (Lagaly, 1993). Da der mit 60% der KAK belegte HDPy-Organoton im Gegensatz zu dem mit 85% belegten noch kein

## KAPITEL 2. HERSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG DER ORGANOTONE

---

coadsorbiertes Chlorid aufweist, kann gefolgert werden, dass der Ladungsumkehrpunkt für MX-80 zwischen diesen beiden Belegungsgraden liegt. Dies ist in Übereinklang mit einer Arbeit von Greenland und Quirk (1962), die einen maximal möglichen Austausch von 66% der anorganischen Zwischenschichtskationen ermittelte.

Für hohe Belegungsangebote nimmt der Chloridgehalt weiter stark zu, obwohl die Organokationaufnahme weniger stark zunimmt. Dies deutet darauf hin, dass die zusätzliche HDPy-Aufnahme auch hier in Form von HDPy-Cl-Paaren erfolgt ist. Ein hoher Anteil adsorbierter Organokation-Chloridpaare ist vorteilhaft für als Anionenadsorber eingesetzte Organotone, da die Adsorption anderer Anionen in der Regel im Austausch gegen Chlorid erfolgt (vgl. Kapitel 3).

### **Einfluss der Organokationenkonzentration auf die Belegung**

Bei der mit unterschiedlichen Lösungsvolumina (und den sich daraus ergebenden unterschiedlichen HDPy-Konzentrationen) durchgeführten Belegung von MX-HDPy-170 konnte eine Zunahme des HDPy-Gehalts des Tones mit geringeren Lösungsvolumina (entsprechend höheren HDPy-Konzentrationen) beobachtet werden.

Eine mögliche Erklärung für dieses Phänomen könnte in der vermehrten Adsorption von Mizellen an den Ton liegen. Da sich die Anzahl der Monomere innerhalb einer Mizelle unter diesen Bedingungen in der Regel nicht verändert (Kap. 2.1.2), bedeutet eine höhere HDPy-Konzentration auch eine Zunahme der Mizellkonzentration. Nach den in Abschnitt 2.1.3 beschriebenen Modellvorstellungen erfolgt die Adsorption von Organokationen aus Lösungen mit Konzentrationen oberhalb der KMK hauptsächlich durch die Anlagerung von Mizellen an die Oberfläche. Die elektrostatische Wechselwirkung ist dabei nur teilweise für die Aufnahme der Organokationen verantwortlich, da bei der Adsorption von Mizellen ein Teil der Tenside nur durch hydrophobe Wechselwirkung angelagert wird. Eine höhere Mizellkonzentration könnte also insbesondere für diesen Bereich hoher Belegungsgrade, in dem der für den Ladungsgleichgewicht nötige Austausch schon vollständig erfolgt ist, zu einer vermehrten HDPy-Aufnahme führen.

Die Ergebnisse der IR-Analyse unterstützen die Annahme der vermehrten Anlagerung von Mizellen an die Tonoberfläche für höhere HDPy-Konzentrationen. Die beobachtete Verschiebung der Absorptionsbande von  $2926\text{ cm}^{-1}$  hin zu  $2919\text{ cm}^{-1}$  mit zunehmender HDPy-Konzentration entspricht einer dichteren Anordnung der Organokationen. Die Verschiebung der asymmetrischen  $\text{CH}_2$ -Bande hin zu niedrigeren Energien wurde auch schon in anderen Untersuchungen bei Zunahme des Belegungsgrades des Organotons beobachtet (Li und Gallus, 2005; Zhu et al., 2005). Zhu et al. (2005) erläutern, dass die für hohe Belegungsgrade von HDTMA-Smectit beobachtete Position der Bande eher den bei der Untersuchung von HDTMA-Salz ermittelten Wellenzahlen entspricht. Auch der beobachtete höhere Chloridgehalt für mit geringeren Lösungsvolumina belegten MX-HDPy-170 lässt sich so erklären, da bei der Adsorption von Mizellen immer ein Teil der Gegenionen mit angelagert werden. Ein höherer Anteil adsorbierter Mizellen sollte deshalb mit einem höheren Chloridgehalt einhergehen.

Es ist nicht anzunehmen, dass eine vermehrte Aufnahme der Organokationen in Form von Mizellen bei der Adsorption von Anionen zu einer Destabilisierung der organischen Phase des Organotons führt, da sowohl höhere Elektrolytkonzentrationen wie auch der Austausch von Chlorid durch Bromid oder Iodid als Gegenion die Bindungsstärke der Anionen an die Mizelle positiv beeinflussen (s. Abschnitt 2.1.2).

### **Zwischenschichtstruktur der Organobentonite**

Die Belegung des Bentonites MX-80 mit den drei organischen Kationen führte in allen Fällen zu einer Aufweitung der Mineralzwischenschichten. Der Schichtabstand wurde mit einem höheren Belegungsgrad größer und wurde ab einem Angebot von 120% der KAK für alle drei organischen Kationen maximal. Das Angebot von 170% der KAK führte also nicht zu einer größeren Aufweitung als das 120%-Angebot.

Die für die mit HDPy belegten Organobentonite experimentell beobachteten Schichtabstände von  $16,7\text{ \AA}$ ,  $17,5\text{ \AA}$  und  $20,1\text{ \AA}$  korrespondieren recht gut mit den von Meleshyn (2006) durch MC-Simulationen ermittelten Abständen (s. Abschnitt 2.1.3). Obwohl die Schichtabstände der beiden niedriger belegten HDPy-Bentonite auf eine bimolekulare Anordnung der HDPy-Kationen

im Schichtzwischenraum hindeuten, kann beim genaueren Betrachten der Röntgenpeaks zusätzlich zu der geringfügigen Verschiebung der Spitze eine Veränderung der Form ausgemacht werden. Während der Peak des MX-HDPy-60-Tons eine leichte Verbreiterung zu niedrigeren Schichtabständen hin aufweist, ist die Verbreiterung beim Peak des MX-HDPy-85 auf der Seite der größeren Schichtabstände. Der bei den beiden höher belegten HDPy-Organobentonite sichtbare Doppelpeak zeigt neben den weiterhin bestehenden Schichtaufweitungen von  $17,5 \text{ \AA}$  (bimolekulare Anordnung) noch eine Spitze entsprechend  $20,1 \text{ \AA}$ , die als Übergang zu der pseudotrimolekularen Anordnung der Organokationen gedeutet werden kann.

Mit HDTMA belegte Organotone zeigen ähnliche Schichtabstände wie die HDPy-Organotone. Allerdings sind die Röntgenpeaks insbesondere für die beiden höheren Belegungsangebote etwas verbreitert, so dass die Genauigkeit der ermittelten Schichtabstände schlechter ist. Die Peakverbreiterung lässt darauf schließen, dass mehrere verschiedene Schichtabstände im selben Material vorhanden sind. Der größte gemessene Schichtabstand für die HDTMA-Organotone liegt mit  $19,6 \text{ \AA}$  auch noch geringfügig unter dem des HDPy-Organotones. Trotzdem lassen sich die Schichtabstände aufgrund der Ähnlichkeit der Struktur der beiden Organokationen HDPy und HDTMA mit dem selben Anordnungsmodell erklären. Auffällig ist, dass für alle vier Belegungsangebote die überwiegende Anordnung der Organokationen bimolekular zu sein scheint. Dabei zeigt der mit 60% belegte Organoton noch eine ausgeprägte Flanke und eine Schulter bei  $14,4 \text{ \AA}$ , die auf einen gewissen Anteil von höchstens mit einem Monolayer belegten Zwischenschichten hindeutet, während der Schichtabstand von  $19,6 \text{ \AA}$  für die beiden hochbelegten HDTMA-Organobentonite schon über dem für ein Bilayer zu erwartenden Abstand liegt und damit vermutlich einige durch pseudotrimolekulare Anordnungen aufgeweitete Mineralschichten enthält. Die im Gegensatz zu den HDPy-Organobentoniten geringere Schichtaufweitung kann auch mit dem niedrigeren Belegungsgrad der HDTMA-Organobentonite zusammenhängen.

Im Gegensatz zu den recht gut untersuchten Strukturen, die HDPy und HDTMA im Schichtzwischenraum annehmen können (Abschnitt 2.1.3), ist die Interpretation der von BE gebildeten Anordnungen weniger einfach. Da

die positive Ladung im BE-Molekül zentraler positioniert ist und das ganze Molekül durch die beiden Benzenringe voluminöser ist, nehmen vermutlich sowohl mono- wie auch bimolekulare Anordnungen etwas mehr Raum ein als bei HDPy oder HDTMA.

Die beiden niedriger belegten BE-Organobentonite zeigen eine breite Verteilung von Schichtabständen, die mit 15,6 Å beginnt und sich für den mit 60% belegten BE-Organobentonit bis etwa 19,0 Å hinzieht, während MX-BE-85 auch schon Mineralschichten mit Abständen über 25 Å enthält. Die beiden deutlich getrennten Peaks der beiden höher belegten BE-Organobentonite deuten auf das Vorhandensein von zwei verschieden aufgeweiteten Mineralzwichenschichten hin. Während der Schichtabstand von 15,6 Å vermutlich nur ein Monolayer des BE-Kations enthält, könnte der Abstand von 27,9 Å sowohl einer bimolekularen wie auch einer trimolekularen Anordnung entsprechen.

#### **Aufnahme der Organokationen durch den Vermiculit**

Im Unterschied zum Bentonit ist bei dem verwendeten Vermiculit keine Steigerung der Organokationaufnahme durch ein höheres Belegungsangebot erkennbar. Die im Vergleich zum Bentonit beobachtete geringe Aufnahme an Organokationen ist auch schon früher beobachtet worden (Dultz et al., 2005) und könnte mit der höheren, auch in den Tetraederschichten verorteten, Schichtladung des Vermiculites zusammenhängen. Dadurch könnte die Mobilität der Organokationen in den Zwischenschichten beeinträchtigt werden, so dass nicht alle anorganischen Kationen für den Kationenaustausch zugänglich sind. Auch könnte die höhere Ladung der ursprünglichen Zwischenschichtkationen  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$  des Vermiculites die Aufnahme der Organokationen erschweren.

#### **Zwischenschichtsstruktur der Organovermiculite**

Für alle Organovermiculite ist nach der Belegung mit den drei Organokationen eine Veränderung des Zwischenschichtabstandes im Vergleich zu dem unbelegten Vermiculit erkennbar. Die in dieser Arbeit beobachteten Zwischenschichtaufweitungen sind dabei in recht guter Übereinstimmung mit den schon früher für diese Ton/Organokationen gemachten Untersuchungen

## KAPITEL 2. HERSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG DER ORGANOTONE

---

(Riebe et al., 2005; Dultz et al., 2005). Für die Vermiculite scheint nur die Struktur und nicht die angebotene Menge der Organokationen die Schichtaufweitung zu beeinflussen, denn zwischen den Röntgendiffraktogrammen der mit unterschiedlichen Belegungsangeboten modifizierten Organovermiculite eines Tensides besteht kein erkennbarer Unterschied. Dieses bestätigt die Ergebnisse zur Ermittlung der tatsächlich aufgenommenen Menge Organokationen, die auch unabhängig von dem Belegungsangebot zu sein scheint.

In allen untersuchten Organovermiculiten sind auch nach der Belegung noch Zwischenschichten mit dem Abstand des unbelegten Vermiculites von 14,6 Å zu beobachten. Da der Schichtabstand des unbehandelten Vermiculites ausreicht, um ein parallel zur Mineralschicht liegendes Monolayer der Tenside aufzunehmen, lässt sich an den XRD-Ergebnissen kaum erkennen, ob die entsprechenden Zwischenschichten mit Organokationen oder mit anorganischen Kationen belegt sind. Die ermittelten Belegungsgrade aller Organovermiculite von etwa 50% der KAK würde bei einer gleichmäßigen Verteilung im Ton nur für ein Monolayer der Organokationen ausreichen.

Bei den HDPy-Vermiculiten zeigt sich neben diesem Peak im Röntgendiffraktogramm noch ein zweiter, der einem Schichtabstand von 13,9 Å entspricht. Bei den BE-Vermiculiten sind sogar zwei Peaks erkennbar, die den relativ geringen Schichtabständen von 12,0 Å und 16,2 Å entsprechen. Eine mögliche Erklärung dafür könnte die Verdrängung von Wasser aus der Zwischenschicht durch die Aufnahme eines Monolayers organischer Kationen sein, und eine daraus folgende geringere Quellung des Organovermiculites.

Außer diesen höchstens für ein Monolayer ausreichenden Schichtabständen weisen die Röntgendiffraktogramme aller drei Organovermiculite auch noch höheren Schichtabständen entsprechende Peaks auf. Die HDPy-Vermiculite lassen zusätzliche Schichtabstände von 18,0 Å und 52,9 Å erkennen. Der Schichtabstand von 18,0 Å entspricht dabei vermutlich der Besetzung der Zwischenschicht mit einem Bilayer aus HDPy-Kationen, während der Abstand von 52,9 Å auf eine paraffinartige Anordnung der Organokationen hindeutet (Lagaly, 1982). Allerdings könnte der dem Schichtabstand von 52,9 Å entsprechende Peak bei  $1,67^\circ$  auch als Reflexion dritter Ordnung des Peaks bei  $4,91^\circ$  interpretiert werden.

Die HDTMA-Vermiculite weisen neben dem Schichtabstand von 14,6 Å noch einen zweiten Peak entsprechend 29,5 Å auf. Auch dieser Abstand deutet auf eine paraffinartige Anordnung der HDTMA-Kationen in den Vermiculit-Zwischenschichten hin, da er für eine flache trimolekulare Struktur zu groß ist. Paraffinartige Anordnungen der Organokationen können verschiedene Schichtabstände bewirken, da dieser durch Veränderungen des Winkels zwischen Kette und Mineralschicht und der Überschneidung der Ketten variabel ist. Derselbe Schichtabstand von 29 Å wurde von Slade und Gates (2004) ebenfalls für HDTMA an Vermiculit beobachtet, die diesen als eine paraffinartige Struktur mit einem Winkel zwischen den Ketten und der Mineralschicht von ungefähr 50° und einer etwas geringeren Überlappung der Alkylketten, die noch Platz für ein Bromidion lässt, interpretierten.

Die großen Schichtabstände des BE-Vermiculites (35,2 Å und 45,8 Å) deuten auch auf paraffinartige Strukturen im Schichtzwischenraum hin. Aufgrund der im Vergleich zu HDPy und HDTMA komplizierteren Struktur des BE-Kations ist eine direkte Übertragung der Modellvorstellungen zur Organokationanordnung jedoch nicht ratsam. Es ist auch möglich, dass BE-Moleküle je nach Drehung und Positionierung verschiedene paraffinartige Anordnungen annehmen können, die zu mehreren definierten Schichtabständen führen könnten.

#### **2.4.2 Schlussfolgerungen und Bedeutung der Ergebnisse für die weiteren Versuche zur Anionenadsorption**

In diesem Kapitel der Arbeit wurde die Herstellung und Charakterisierung der für die Anionenadsorptionsversuche benötigten Organotone beschrieben. Die dabei erfolgten Beobachtungen sollen im folgenden kurz zusammengefasst werden.

Die Belegung des Bentonites MX-80 war mit allen drei Tensiden (HDPy, HDTMA, BE) erfolgreich durchführbar. Die aufgenommene Menge Organokationen war dabei abhängig vom Belegungsangebot und erreichte bei HDTMA und BE für Angebote von 120% der KAK, für HDPy bei einem Angebot von 170% der KAK ein Maximum. Insbesondere für hohe Belegungsangebo-

## KAPITEL 2. HERSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG DER ORGANOTONE

---

te erfolgte zumindest ein Teil der Aufnahme durch Anlagerung von Mizellen. Dabei konnte beobachtet werden, dass eine höhere HDPy-Konzentration in der Belegungslösung bei dem selben Organokation/Ton-Verhältnis zu einem höheren Belegungsgrad führt. Parallel zur Aufnahme von organischen Kationen wurde Chlorid als Co-Ion der Organokationen adsorbiert. Die Chloridadsorption stieg dabei ebenfalls mit dem Belegungsangebot. Für die Vermiculite lag die im Verhältnis zur KAK maximal aufgenommene Menge Organokationen unter der des MX-80 und war vom Belegungsangebot unabhängig.

Die Aufnahme der Organokationen in die Mineralzwichenschichten führte sowohl für den Bentonit wie auch für den Vermiculit zu für das jeweilige Tensid charakteristischen Schichtaufweitungen. Die beobachteten Schichtabstände ließen sich dabei mit den Modellvorstellungen von mono-, bi-, pseudotrimolekularen und paraffinartigen Anordnungen der organischen Kationen in den Mineralzwichenschichten interpretieren. Auch bei der Zwischenschichtaufweitung war für den Bentonit im Gegensatz zum Vermiculit ein Einfluss des Belegungsangebots feststellbar.

In Folge der hier erläuterten Ergebnisse wurden einige der Organotone für die weitere Arbeit und die Untersuchung der Anionenadsorption und Selektivität der Organotone ausgewählt. Dazu gehören die Bentonite MX-HDPy-170, MX-HDTMA-120 und MX-BE-120. Für HDTMA und BE ist die 120%-Belegung ausreichend, da auch das 170%-Angebot zu keinem höheren Belegungsgrad oder größeren Schichtaufweitung geführt hat. Aufgrund der geringen Aufnahme von Organokationen und der Schwierigkeiten der Interpretation des Zwischenschichtabstandes wurden die Organovermiculite nur noch in einigen der folgenden Adsorptionsversuche und nicht mehr zur Untersuchung der Anionenselektivität eingesetzt. Ein weiterer Grund für diese Entscheidung war auch die deutliche Bevorzugung von Bentoniten in der Endlagerforschung.

Unabhängig von dieser Auswahl wurden erste Versuche zur Adsorption von Iodid und Selenit noch mit allen hergestellten Organotonen durchgeführt, um den Einfluss des Belegungsgrades auf die Adsorptionsfähigkeit der Tone zu untersuchen.



## Kapitel 3

# Anionenadsorption an die Organotone

### 3.1 Einleitung

#### 3.1.1 Adsorption

Der Begriff der Adsorption beschreibt die Anlagerung eines in flüssiger oder gasförmiger Phase vorliegenden Stoffes - des Adsorptives - an eine Oberfläche eines festen oder flüssigen Stoffes (den Adsorbent). Wird das Sorptiv in den Sorbent aufgenommen, so wird von Adsorption gesprochen. Die Ablösung eines Stoffes von der Oberfläche wird als Desorption bezeichnet. Der Begriff Sorption wird verwendet, wenn eine Kombination aus Adsorption und Absorption vorliegt, oder wenn nicht klar zu unterscheiden ist, welcher Begriff zutreffender ist, z.B. bei der Adsorption an einen Sorbent ohne definierbare Oberfläche.

Bei der Adsorption kann, je nach Art der vorliegenden Bindung zwischen Adsorptiv und Adsorbent, zwischen Physisorption und Chemisorption unterschieden werden werden. Dabei wird mit Physisorption die schwächere Bindung der Moleküle an die Oberfläche mittels van-der-Waals-Kräften, Ion-Dipol- und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen beschrieben. Die Physisorption setzt in der Regel nur wenig Energie frei und ist reversibel. Als Chemisorption wird die Bindung der Moleküle an die Oberfläche mittels 'chemischer' Bindung, wie kovalenter oder Ionenbindung bezeichnet. Die dabei freigesetzte Bindungsenergie ist deutlich höher als bei der Physisorption. Die

Chemisorption ist nicht immer reversibel, und es kann auch zu chemischen Reaktionen kommen, die die Struktur der gebundenen Moleküle verändern.

Die Verteilung des Adsorptives in Lösung ( $C_{lsg}$ ) und am Adsorbent ( $q_{ads}$ ) wird häufig über den  $K_d$ -Wert dargestellt:

$$K_d = \frac{q_{ads}}{C_{lsg}}$$

mit einer physikalischen Einheit von  $\text{mol kg}^{-1} / \text{mol l}^{-1} = \text{l kg}^{-1}$ . Der  $K_d$ -Wert hängt allerdings stark von zusätzlichen Faktoren ab, wie der ursprünglichen Konzentration und Menge des Adsorptives und der Menge und Adsorptionskapazität des Adsorbents. Daher benennen Barthel und Deißmann (2006) die Vergleichbarkeit von mit verschiedenen Methoden ermittelten  $K_d$ -Werten als problematisch.  $K_d$ -Werte werden insbesondere in der Untersuchung und Modellierung von Schadstoffausbreitung in Böden eingesetzt.

In dieser Arbeit wird die Adsorptionsfähigkeit der untersuchten Organotone in der Größe der 'relativen Adsorption' angegeben. Die relative Adsorption bezeichnet dabei das Verhältnis von adsorbierter zu zugesetzter Menge des Adsorptives:

$$k_{rel.sorp} = \frac{C_{ads}}{C_0}$$

Dabei ist  $C_0$  die Ausgangskonzentration in der Lösung und  $C_{ads} = C_0 - C_{lsg}$  die Differenz aus zugesetzter und in der Gleichgewichtslösung gemessener Konzentration. Die adsorbierte Konzentration wird dabei ebenso wie die Konzentration in Lösung in  $\text{mol l}^{-1}$  gemessen, so dass die relative Adsorption dimensionslos ist. Eine relative Adsorption von 100% bedeutet somit die vollständige Adsorption des gelösten Stoffes an der Festphase. Die relative Adsorption bewegt sich aufgrund ihrer Definition zwischen 0 und 1, wobei die Angabe üblicherweise in % erfolgt. Selbstverständlich ist auch die relative Adsorption eine von den Versuchsbedingungen, insbesondere von der Menge der Festphase und der Konzentration des gelösten Stoffes, abhängige Größe. Die Verwendung der relativen Adsorption bietet jedoch bei gleichbleibenden Versuchsbedingungen eine einfache Möglichkeit, die Adsorptionskapazität von verschiedenen Materialien und für unterschiedliche Stoffe direkt zu vergleichen, und so einen schnellen Überblick über die Eignung des unter-

suchten Materials für die Adsorption des Stoffes zu erhalten. Der  $K_d$ -Wert kann bei Bedarf leicht aus der relativen Adsorption berechnet werden:

$$K_d = \frac{k_{rel.sorp}}{1 - k_{rel.sorp}} \frac{V}{m_{ton}}$$

Dabei ist  $C_0$  die Ausgangskonzentration in der Lösung,  $V$  das Lösungsvolumen und  $m_{ton}$  die Masse des Feststoffes.

### 3.1.2 Adsorptionsisothermen

Bei der Adsorption stellt sich zwischen der Konzentration in der Flüssigphase und der an der Feststoffoberfläche adsorbierten Menge ein Adsorptionsgleichgewicht ein. Es wird durch die drei Zustandsgrößen adsorbiertes Volumen  $V_{ads}$ , Konzentration  $C$  und Temperatur  $T$  beschrieben. In der Praxis wird das Adsorptionsgleichgewicht häufig aus einer Adsorptionsisotherme, d.h. aus der Darstellung des Oberflächenüberschusses (der Adsorptivkonzentration am Adsorber) gegen die Gleichgewichtskonzentration in der Lösung bei Konstanthaltung der Temperatur ermittelt. Im folgenden werden einige häufig verwendete Gleichungen für Adsorptionsisothermen vorgestellt. In dieser Arbeit wird zur Beschreibung der Adsorption von Anionen an die Organotone allerdings nur die Langmuir-Isotherme verwendet.

#### Langmuir-Isotherme

Die Langmuir-Isotherme lässt sich direkt aus theoretischen Annahmen herleiten (Atkins und Höpfner, 2002). Das dynamische Gleichgewicht der Adsorption von einem Adsorptiv  $A$  am Adsorbens  $M$  ist:  $A_{lsg} + M_{ads} \leftrightarrow AM_{ads}$ , mit den Geschwindigkeitskonstanten  $k_{ads}$  für die Adsorption und  $k_{des}$  für die Desorption.

Für die Adsorption gilt:

$$\frac{d\Theta}{dt} = k_{ads} \cdot C \cdot N(1 - \Theta)$$

$\Theta$  Bedeckungsgrad der Bindungsplätze (dimensionslos)

$k_{ads}$  Geschwindigkeitskonstante der Adsorption (Konzentration<sup>-1</sup>)

$N$  Gesamtzahl der Bindungsplätze

$C$  Konzentration des Sorptivs  $A$  (z.B. in mol l<sup>-1</sup>)

Für die Desorption gilt:

$$\frac{d\Theta}{dt} = -k_{des} \cdot N \cdot \Theta$$

Im Gleichgewicht ist der Bedeckungsgrad konstant, so dass folgt:

$$\Theta = \frac{K \cdot C}{1 + K \cdot C} \quad \text{mit } K = \frac{k_{ads}}{k_{des}}$$

Der Bedeckungsgrad lässt sich experimentell nur schwer ermitteln, da in den meisten Fällen die Anzahl der Bindungsplätze gerade die gesuchte Größe ist. In der Praxis wird deshalb häufig mit dem Oberflächenüberschuss  $q$  (in mol kg<sup>-1</sup>), d.h. mit der adsorbierten Menge pro kg gerechnet:

$$\Theta = \frac{q}{q_{max}}$$

$q_{max}$  ist dabei der maximale Oberflächenüberschuss, d.h. die Adsorptionskapazität des Adsorbents für das Adsorptiv. Für die Bestimmung von  $q_{max}$  und  $K$  durch eine Kurvenanpassung der Langmuirfunktion an experimentelle Daten kann die Funktion linearisiert werden.

$$\frac{q}{C} = K(q_{max} - q)$$

Die Langmuirgleichung ist nur für folgende Randbedingungen gültig:

- die Bedeckung der Adsorbentoberfläche ist maximal monomolekular
- alle Adsorptionsplätze sind energetisch gleichwertig
- die Adsorptionswahrscheinlichkeit ist unabhängig von der Besetzung der Nachbarplätze

Allerdings lassen sich experimentelle Daten häufig gut mit der Langmuirgleichung beschreiben, auch wenn die Erfüllung der Randbedingungen nicht überprüfbar ist.

### BET-Isotherme

Die Vorstellung, dass die Adsorption nur zu einem Monolayer an der Oberfläche führt, ist experimentell oft nicht zu bestätigen. Die nach ihren Ent-

wicklern benannte BET-Isotherme<sup>1</sup> berücksichtigt auch die Adsorption mehrerer Schichten. Dabei gelten für die erste Schicht dieselben Annahmen wie für die Langmuir-Gleichung, und die BET-Isotherme entspricht in diesem Bereich auch der Langmuir-Isotherme. Für jede weitere adsorbierte Schicht geht die BET-Gleichung von einer konstanten Adsorptionenthalpie aus. Die BET-Isotherme weist kein Sättigungsverhalten auf.

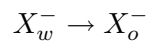
$$\frac{q}{q_{mono}} = \frac{k_{BET} \cdot C}{(C_0 - C)(1 + \frac{C}{C_0}(k_{BET} - 1))} \quad k_{BET} = \text{const}$$

Zu den weiteren häufiger verwendeten Adsorptionsisothermen gehören die Freundlich-Isotherme und die Temkin-Isotherme (Atkins und Höpfner, 2002). Bei beiden handelt es sich um semi-empirische Gleichungen. Die Freundlich-Isotherme entspricht dabei der Annahme einer logarithmischen Abhängigkeit der Adsorptionenthalpie, während bei der Temkin-Isotherme von einer linearen Abhängigkeit ausgegangen wird. Die ebenfalls verwendete Henry-Isotherme ist ein Spezialfall der Langmuir-Isotherme, wenn der Bedeckungsgrad linear von der Konzentration abhängt, wie es für sehr geringe Bedeckungsgrade der Fall ist.

$$\begin{array}{ll} \text{Freundlich:} & \Theta = k_{F1} C^{k_{F2}}, \quad k_{F1}, k_{F2} = \text{const} \\ \text{Temkin:} & \Theta = k_{T1} \ln(k_{T2} C) \quad k_{T1}, k_{T2} = \text{const} \\ \text{Henry:} & \Theta = k_{H1} C \quad k_{H1} = \text{const} \end{array}$$

### Anionenadsorption

Die in dieser Arbeit untersuchte Adsorption von Anionen an Organotone kann sich modellhaft als die Überführung eines Anions  $X^-$  von einer wässrigen Phase in eine organische Phase, die durch die hydrophoben Ketten der Tenside gebildet wird, vorgestellt werden:



In der Modellvorstellung kann der Transfer in zwei Schritte unterteilt werden: im ersten Schritt wird das hydratisierte Anion aus der wässrigen Lösung in eine hypothetische Gasphase überführt, wobei sämtliche angelagerten Wassermoleküle abgestreift werden müssen. Im zweiten Schritt wird das An-

<sup>1</sup> S. Brunauer, P. Emmett, E. Teller

ion dann neu durch die organische Phase hydratisiert. Die für den Transfer benötigte Gibbsche Energie  $\Delta G_{tr}$  beträgt damit:

$$\Delta G_{tr} = \Delta G_o - \Delta G_w$$

Moyer und Bonneses (1997) leiten eine Berechnungsmöglichkeit für die Transferenergie her:

$$\Delta G_{tr} = \frac{Bz^2}{r'} \left( \frac{1}{\epsilon_w} - \frac{1}{\epsilon_o} \right)$$

Dabei ist  $B = -69,47 \text{ kJ nm mol}^{-1}$  eine temperaturunabhängige Konstante und  $r' = r + \Delta_r$  der korrigierte thermochemische Radius<sup>2</sup> des Anions.  $\Delta_r$  ist eine Korrektur für die unterschiedliche Hydratisierung von Anionen und Kationen und beträgt 0,017 nm für Anionen. Die Ladung des Anions wird mit  $z$  bezeichnet, und  $\epsilon_w$  bzw.  $\epsilon_o$  sind die Dielektrizitätskonstanten von Wasser und dem organischen Lösungsmittel.

Aus der Gleichung ist ersichtlich, dass der Transfer des Anions energetisch unvorteilhaft ist, wenn  $\epsilon_o < \epsilon_w$  ist, was für die meisten organischen Lösungsmittel zutrifft. Die benötigte Energie nimmt jedoch mit der Größe des überführten Anions ab. Obwohl der Transfer eines Anions von der wässrigen Phase in die organische Phase meist energetisch ungünstig ist, kann der Austausch eines in der organischen Phase vorliegenden Anions durch ein aus der wässrigen Phase kommendes energetisch vorteilhaft sein, da die unterschiedlichen Hydratisierungsenergien der Anionen zur Minimierung der Gesamtenergiebilanz führen können.

Moyer und Bonneses (1997) merken an, dass dieses einfache Modell des Anionentransfers die experimentell beobachteten Transferenergien für  $\epsilon_o > 10$  nur schlecht wiedergibt. Mögliche Korrekturen und Ergänzungen der Gleichung, sowie andere Ansätze zur Berechnung der Transferenergien werden ebenfalls von Moyer und Bonneses (1997) diskutiert.

Schon das einfache elektrostatische Modell macht deutlich, dass der bestimmende Faktor des Anionentransfers in der Hydratisierung des Ions zu suchen

---

<sup>2</sup> Die Verwendung des meist aus der Gitterenergie gewonnenen thermochemischen Radius ermöglicht es, elektrostatische Berechnungen auch für nicht-kugelförmige Anionen durchzuführen.

ist. Diese hängt wiederum von Eigenschaften wie der Größe, der Ladung und der Verformbarkeit des Anions ab. Die Eigenschaften einiger für diese Arbeit relevanter Anionen sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

Tabelle 3.1: Ionenradius, Thermochemischer Radius, Bindungslänge zwischen dem Zentralatom und den Sauerstoffatomen der Oxyanionen, sowie Hydratationsenergien einiger für diese Arbeit interessanter Anion. Die Daten entstammen der Zusammenstellung in Moyer und Bonneses (1997)

Anion	$r_{ion}$ (nm)	$r_{thermochem}$ (nm)	$d_{M-O}$ (nm)	$\Delta G_h$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
F <sup>-</sup>	0,130	0,126		-465
OH <sup>-</sup>	0,137	0,133		-430
Cl <sup>-</sup>	0,181	0,172		-340
IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		0,181	0,181	-400
Br <sup>-</sup>	0,196	0,188		-315
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		0,192	0,125	-300
I <sup>-</sup>	0,220	0,210		-275
TcO <sub>4</sub> <sup>-a</sup>		0,252	0,171	-251
ReO <sub>4</sub> <sup>-</sup>		0,260	0,174	-234
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>		0,178		-1315
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>		0,200	0,151	-1295
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		0,230	0,148	-1080
SeO <sub>3</sub> <sup>2-b</sup>		0,200 - 0,243	> 0,152	-900 - -1295
SeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		0,243	0,152	-900
CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		0,240	0,163	-950

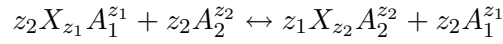
<sup>a</sup> Die Daten für TcO<sub>4</sub><sup>-</sup> werden in der Arbeit von Moyer und Bonneses (1997) teilweise abgeschätzt.

<sup>b</sup> Die Daten für SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup> sind nicht bekannt. Aus dem Vergleich der Daten von Sulfat, Sulfit und Selenat lässt sich allerdings der angegebene Rahmen abschätzen.

### 3.1.3 Selektivität

Unter der Selektivität eines Adsorbens wird die Bevorzugung eines Adsorptives vor einem anderen verstanden. Selektivitäten können als einfache Reihenfolgen (sogenannte Affinitätssequenzen) ausgedrückt werden: I<sup>-</sup> > Br<sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup>. Quantitativ können Selektivitäten durch die Berechnung von Selektivitätskoeffizienten angegeben werden (Harland, 1994, S. 105ff). Die Reaktionsgleichung für den Austausch von zwei Anionen A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> mit den Ladungen

$z_1, z_2$  am Austausch X lautet:



Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion ist ein von den verwendeten Einheiten abhängiger Selektivitätskoeffizient  $K_{A_1}^{A_2}$ :

$$K_{A_1}^{A_2}(C) = \frac{(C_{A_2})_{ads}^{z_1} (C_{A_1})_{lsg}^{z_2}}{(C_{A_1})_{ads}^{z_2} (C_{A_2})_{lsg}^{z_1}} \quad (\text{für Konzentrationen } C)$$

Dabei bezeichnen  $C_{A_1}$  und  $C_{A_2}$  die Konzentrationen der beiden Anionen jeweils in Lösung (Index *lsg*) oder am Austauscher X (Index *ads*).

Beim Austausch von Ionen gleicher Ladung sind die Selektivitätskoeffizienten  $K$  unabhängig von den verwendeten Einheiten und entsprechen dem ebenfalls verwendeten Separationskoeffizienten  $\alpha$ :

$$\alpha_{A_1}^{A_2} = \frac{(C_{A_2})_{ads} (C_{A_1})_{lsg}}{(C_{A_1})_{ads} (C_{A_2})_{lsg}} = K_{A_1}^{A_2}(C)$$

Beim Austausch unterschiedlich stark geladener Ionen sind die Selektivitätskoeffizienten  $K$  abhängig von den verwendeten Einheiten. Die Beziehung zum Separationskoeffizienten  $\alpha$  lautet in diesem Fall:

$$\left(\alpha_{A_1}^{A_2}\right)^{z_2} = K_{A_1}^{A_2} \left(\frac{(C_{A_2})_{ads}}{(C_{A_2})_{lsg}}\right)^{z_2 - z_1}$$

Dabei ist üblicherweise  $z_2 > z_1$  und die Konzentration von  $A_2$  am Adsorber größer als in der Lösung.

Der Separationskoeffizient ist in der Praxis von Bedeutung, da sich die Bevorzugung eines Anions vor dem anderen leicht erkennen lässt. Für  $\alpha > 1$  wird die Adsorption von  $A_2$  bevorzugt, für  $\alpha < 1$  das bereits adsorbierte Anion  $A_1$ . Bei der Verwendung des Separationskoeffizienten muss allerdings beachtet werden, dass bei einem heterovalenten Anionenaustausch ohne Bevorzugung eines der beiden Anionen immer  $\alpha > 1$  ist, während der Selektivitätskoeffizient mit  $K_{A_1}^{A_2} = 1$  keine Selektivität ausdrückt. Dieses ‘Elektroselectivität’ genannte Phänomen wird um so stärker, je größer  $z_2 - z_1$  und je geringer die Konzentration der Anionen in der Lösung ist (Harland, 1994, S. 108).



### 3.1.4 Austauschisothermen

Der Austausch zweier Ionen am Adsorber kann durch Austauschisothermen dargestellt werden. Dabei werden die Ladungsanteile der beteiligten Ionen bei konstanter Temperatur gegeneinander aufgetragen.

Die Ladungsanteile der adsorbierten und gelösten Ionen sind:

$$\begin{aligned} \text{Ion am Adsorber:} \quad E_i &= \frac{|z_i|q_i}{Q} \\ \text{Ion in Lösung:} \quad E'_i &= \frac{|z_i|C_i}{Q'} \end{aligned}$$

Dabei sind  $z_i$  die Ladungen der Ionen  $i$ ,  $C_i$  ihre Konzentrationen in Lösung und  $q_i$  die jeweiligen Oberflächenüberschüsse. Mit  $Q$  wird die Anionenaustauschkapazität (oder die KAK beim Kationenaustausch) bezeichnet, und  $Q' = \sum_k |z_k|C_k$  ist die Summe über alle Anionen (bzw. Kationen im Falle eines Kationenaustausches).

Eine mögliche Selektivität im Austauschersystem kann über den Vergleich der Austauschisothermen mit der den unspezifischen Austausch markierenden sogenannten Grenzisotherme identifiziert werden. Im Fall eines gleichwertigen Austausches (z.B. monovalent-monovalent:  $Cl^- \rightarrow I^-$ ) wird die Grenzisotherme einfach durch die Gerade  $E_i = E'_i$  gegeben. Für den Fall des einwertig-zweiwertigen Austausches gilt für die Grenzisotherme:

$$E_{biv} = 1 - \sqrt{\frac{A(1 - E'_{biv})^2}{E'_{biv} + A(1 - E'_{biv})^2}}$$

Dabei ist  $E_{biv}$  die Ladungsfraction des zweiwertigen Anions.  $A$  wird gegeben durch  $A = Q' \gamma_{mono}^2 \cdot 2\gamma_{biv}$ , wobei  $\gamma_{mono}$  und  $\gamma_{biv}$  die Einzelionen-Aktivitätskoeffizienten der monovalenten und bivalenten Anionen ausdrücken, wie sie z.B. mit der Davies-Gleichung angenähert werden können (Sposito, 1998, S.148). Die einwertig-zweiwertige Grenzisotherme liegt für  $E'_{biv} \in [0, 1]$  oberhalb der einwertig-einwertigen Grenzisotherme.

### 3.1.5 Austauscherharze als Modell für die Organotone

Der Anionenaustausch an sogenannten Austauscherharzen (engl. resins) ist gut untersucht. Austauscherharze bestehen aus einem festen Polymer-Gerüst, das ladungstragene funktionelle Gruppen verbindet. Die bei Anionenaustauschern häufig als funktionelle Gruppen verwendeten quartären Alkyl-

ammoniumverbindungen sind dabei ein gutes Modell für die in dieser Arbeit verwendeten Organotone. Im Vergleich der Organotone mit konventionellen Anionenaustauscher besteht der größte Unterschied in der weniger regelmäßigen Struktur der Organotone, da die Anordnung der organischen Kationen an den Tonoberflächen durch die unregelmäßig auftretenden Ladungsdefekte des Tones bestimmt wird. Die Interaktion der Anionen mit den Kopfgruppen der Tenside oder den Bindungsstellen des Austauscherharzes kann jedoch als sehr ähnlich gelten. Für die Anlagerung eines Anions an eine Bindungsstelle des Austauscherharzes gelten die gleichen elektrostatischen Modellvorstellung wie in Abschnitt 3.1.2 beschrieben. Im Allgemeinen ordnen sich größere, hydrophobere Anionen bevorzugt vor kleineren, stärker hydrierten an größere, hydrophobere Kationen oder kationische Bindungsstellen an. Dadurch nimmt die Anionenaffinität des Austauschers mit abnehmender Hydratationsenergie der Anionen zu. Die Selektivität ist insbesondere für die Halogenide sehr regelmäßig:  $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$ .

Für Oxyanionen des Types  $HMO_3$ ,  $HMO_4$ ,  $H_2MO_3$  und  $H_2MO_4$  mit M einer Elementengruppe des Periodensystems nimmt die Anionenaffinität des Austauschers mit zunehmender Ordnungszahl ab:  $TeO_3^{2-} < SeO_3^{2-} < SO_3^{2-}$  oder  $ReO_4^- < TcO_4^- < MnO_4^-$  (Moyer und Bonneses, 1997, S. 37). Eine mögliche Erklärung könnte in der mit der Ordnungszahl zunehmenden Basenstärke jeder Reihe liegen<sup>3</sup>, die die Interaktion des Anions mit dem Wasser erhöht und damit einer Anlagerung an den Austauscher entgegensteht. Die Hydratationsenergien dieser Anionengruppen nehmen ebenfalls mit der Ordnungszahl zu, so dass die Vorstellung einer mit zunehmenden Hydratisierungsenergien abnehmenden Affinität des Austauscher für diese Anionen ebenfalls bestätigt wird. Typische Affinitätsreihenfolgen von Austauscherharzen mit quartären Ammoniumgruppen als Bindungsstellen sind:  $SO_4^{2-} > HSO_4^- > I^- > NO_3^- > Br^- > Cl^- > F^-$  (Harland, 1994, S. 105).

Bei Austauscherharzen kann durch eine Veränderung der geometrischen Anordnung der Bindungsplätze die Selektivitätsreihenfolge beeinflusst werden. So kann mit einer besonders engmaschigen Struktur größeren Anionen der

---

<sup>3</sup> Da die Elektronegativität der Elemente mit zunehmender Ordnungszahl abnimmt, nimmt auch ihre Säurenstärke ab, und die Basenstärke der konjugierten Basen - die die Anionen sind - nimmt zu.

Zugang zu Bindungsplätzen verbaut werden, oder durch eine Vergrößerung der Alkylgruppen die Hydrophobizität des Harzes gesteigert und damit die Bevorzugung von größeren, polarisierbaren Anionen erhöht werden. Im Allgemeinen ist es jedoch nicht möglich, die Selektivitätsreihenfolge umzukehren, sondern nur die relative Bevorzugung einzelner Ionen zu verringern oder zu vergrößern (Moyer und Bonneses, 1997, S. 38).

Der aus elektrostatischen Überlegungen resultierenden Bevorzugung von bivalenten vor monovalenten Anionen (vgl. Abschnitt 3.1.3) kann in der Praxis begegnet werden, indem die Bindungsstellen des Austauschharzes weiter voneinander entfernt werden. Da das bivalente Anion zwei positiv geladene Bindungsstellen benötigt, wird die Bindung aufgrund der vergrößerten Distanz schwächer, und die Bindung von zwei monovalenten Anionen statt eines bivalenten wird vorteilhaft (Moyer und Bonneses, 1997, S. 40).

### 3.1.6 Anionadsorptions- und Selektivitätsuntersuchungen an Organotonen und Organozeolithen

Die Adsorption von Iodid an Organotone wurde schon 1990 von Bors in einer Arbeitsgruppe am ZSR untersucht. Die ersten Veröffentlichungen befassten sich dabei auch mit dem Einfluss von verschiedenen, in der Sorptionslösung vorhanden, Anionen auf die Adsorption von Iodid an Organobentonite und Organovermiculite (Bors, 1992). Dabei beeinträchtigte ein Zusatz von  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  oder  $\text{Cl}^-$  die Iodidadsorption, während dies bei den mehrwertigen Anionen  $\text{SO}_4^{2-}$  und  $\text{PO}_4^{3-}$  nicht beobachtet werden konnte. Die Adsorption von Iodid und Pertechetat an Organobentonite wurde ebenfalls am ZSR untersucht (Riebe et al., 2001). In dieser Studie konnte ein höherer Verteilungskoeffizient ( $K_d$ ) für Pertechetat als für Iodid ermittelt werden. Das ausgetauschte Anion war jeweils Chlorid, so dass aus den dort präsentierten Ergebnissen gefolgert werden kann, dass die Organobentonite eine Selektivität von Iodid über Chlorid und von Pertechetat über Chlorid aufweisen.

Eine für die Untersuchung der Selektivität von Organotonen interessante Arbeit wurde 1997 von Li und Bowman durchgeführt. Darin wurde die Belegung eines Zeolithes mit HDTMA untersucht, wobei das Gegenion von HDTMA variiert wurde. Es zeigte sich, dass bei der Verwendung von HDTMA-Br die größte Menge HDTMA an den Ton angelagert wird. Die Verwendung von

HDTMA-Cl bewirkte eine etwas geringere Aufnahme an HDTMA, und der Einsatz von HDTMA- $\text{HSO}_4$  führte zu der geringsten aufgenommenen Menge HDTMA. Die Autoren führen dies auf die bessere Stabilisierung des adsorbierten HDTMA-Bilayers durch  $\text{Br}^-$ , gegenüber  $\text{Cl}^-$  und  $\text{HSO}_4^-$  zurück, und führen aus, dass dies der Reihenfolge der erhöhten Stabilisierung von HDTMA-Mizellen durch Gegenionen entspricht. Bei der anschließend untersuchten Adsorption von Chromat an die HDTMA-Zeolithe konnte eine Selektivität festgestellt werden, wobei Chromat bevorzugt  $\text{HSO}_4^-$ , gefolgt von  $\text{Cl}^-$  und  $\text{Br}^-$  ersetzt.

In späteren Veröffentlichung beschäftigte sich dieselbe Arbeitsgruppe mit der Adsorption von Chromat und teilweise auch von Nitrat an mit HDTMA belegte Tonminerale. Dabei wurden verschiedene Tone als Ausgangsmaterial eingesetzt, u.a. Bentonit, Illit und Kaolinit (Li et al., 1998; Li, 1999). Da in diesen Arbeiten die Tone mit HDTMA-Br modifiziert werden, ist das durch die Chromatadsorption austauschende Anion Bromid. In einer Veröffentlichung von Li et al. (1998) wurden auch Selektivitätskoeffizienten berechnet, die eine Bevorzugung der Adsorption von Chromat gegenüber der Adsorption von Bromid an HDTMA-Kaolinit, HDTMA-Illit und HDTMA-Smectit ausdrücken. In einer folgenden Veröffentlichung wurde außer Chromat auch die Adsorption von Nitrat untersucht und die Selektivität zwischen Chromat, Nitrat und Bromid ermittelt (Li, 1999). Eine thermodynamische Untersuchung der Adsorption von Chromat an HDTMA-Montmorillonit wurde 2000 von Krishna et al. durchgeführt.

## 3.2 Material und Methoden

Die Adsorption von Anionen an Organotone wurde mit den in Kapitel 2 beschriebenen Organotonen durchgeführt. Dabei wurden zuerst Vorversuche zur Auswahl der Organotone für die später durchzuführenden Versuche zur Anionenselektivität, sowie zur Festlegung von allgemeinen Versuchsparametern durchgeführt (Abschnitt 3.3). Anhand der Adsorption von Iodid und Selenit wurde in den Vorversuchen der Einfluss des Belegungsgrades und der Sorptionszeit untersucht sowie der Sorptionskapazitätsbereich der Organotone ermittelt.

Die Versuche zur Anionenselektivität wurden dann nur noch mit einem Teil der Organotone durchgeführt (Abschnitt 3.5). Dabei wurde eine Konzentration der Anionen in der Sorptionslösung gewählt, die die Sorptionskapazität der Organotone überschreitet, um Selektivitätseffekte untersuchen zu können.

Die zur Bestimmung der Adsorption von Anionen an Organotone und der dabei auftretenden Selektivitäten eingesetzten Methoden werden im Folgenden beschrieben.

### 3.2.1 Batchversuche

Die Adsorption der verschiedenen Anionen an die Organotone wurde im Batchverfahren untersucht. Dafür wurden jeweils 0,2 g eines Organotones in ein 30-ml-Zentrifugenröhrchen eingewogen und drei Tage lang mit 9 ml bidestilliertem Wasser mechanisch geschüttelt (Vorkonditionierung). Anschließend wurde 1 ml der die Anionen enthaltenden Sorptionslösung zugegeben, und die Röhrchen wieder auf den Rüttler gegeben. Nach Ablauf der erwünschten Sorptionszeit wurden Fest- und Flüssigphase durch Zentrifugieren (30 min mit 4500 rpm, Zentrifuge Rotixa 120 R, Firma Hettich) getrennt, und der Anionengehalt der überständigen Lösung analysiert. Dabei wurden zwei verschiedene Verfahren eingesetzt: in einem Teil der Versuche wurden mit der Sorptionslösung auch 0,1 ml einer radioaktiven Tracerlösung zugeetzt, und der Anionengehalt per Gammaskopie bestimmt, während in den Versuchen zur Selektivität die Anionenkonzentration ohne Tracerzusatz ionenchromatographisch bestimmt wurde. Aus den Anionenkonzentrationen vor und nach der Sorption wurden dann die relative Sorption und die weitere Versuchsergebnisse ermittelt. Alle Batchversuche wurden mit drei parallelen Proben für jede Versuchsbedingung durchgeführt.

### Bestimmung des Anionengehaltes im Tracerverfahren

Die Untersuchung der Adsorption von Iodid und Selenit wurde bei einem Teil der Versuche über den Zusatz einer radioaktiven Tracerlösung durchgeführt. Dabei wurden der Probe nach der Vorkonditionierung zusammen mit der inaktiven Anionenlösung 0,1 ml einer Lösung der radioaktiven Isotope Iod-125 bzw. Selen-75 zugesetzt. Unter der Annahme, dass sich die

radioaktiven Isotope in ihrem chemischen Verhalten nicht von den stabilen Iod- oder Selenisotopen unterscheiden, kann der Iodid- bzw. Selenitgehalt der Gleichgewichtslösung dann aus der Differenz zwischen zugesetzter und nach der Sorption gemessener Aktivität der Lösung bestimmt werden.

Die Aktivität der Lösung wurde anhand einer 1 ml-Probe der Lösung bestimmt. Diese wurde aus der überstehenden Lösung nach der Sorption entnommen und auf einen Aktivkohlefilter gegeben. Die Petrischale, in der sich der Filter befand, wurde anschließend verschlossen und die Gamma-Aktivität in einem NaI-Detektor bestimmt.

#### **Bestimmung des Anionengehaltes mittels Ionenchromatographie**

Da nicht für alle relevanten Anionen ein adäquater gamma-aktiver Tracer gefunden werden konnte, wurden bei den Versuchen zur Anionenselektivität die Konzentration der jeweils benutzten Anionen ionenchromatographisch bestimmt. Dabei wurde der Ionenchromatograph DX-100 der Firma Dionex mit den Analyse- und Vorsäulen AS5 bzw. AG5 (Dionex) eingesetzt. Als Eluent wurde ein zu den Säulen passender Natriumcarbonat/Natriumbicarbonat-Eluent verwendet. Das auf die Säule aufgegebene Probenvolumen betrug 25  $\mu\text{l}$ . Die Analysezeiten lagen bei einer Fließgeschwindigkeit von 2 ml  $\text{min}^{-1}$  für alle Anionen außer Perrhenat unter sechs Minuten.

Aus den Sorptionslösungen wurden für jedes Anion je sieben Eichlösungen im Konzentrationsbereich von 0,1 mmol  $\text{l}^{-1}$  bis 10 mmol  $\text{l}^{-1}$  mittels Verdünnung hergestellt. Die Eichproben wurden entsprechend den zu untersuchenden Anionenlösungen zusammengesetzt und im selben Verhältnis wie die zu analysierenden Proben mit bidestilliertem Wasser verdünnt (Verhältnis 1:25). Die Messung der Eichreihe ging der Analyse der Proben jeweils voraus.

Auf die Messung der Gleichgewichtslösungen nach der Adsorption folgte jeweils nach den drei parallelen Proben identischer Versuchsbedingungen die Messung einer nur aus bidestilliertem Wasser bestehenden Probe, anhand derer kontrolliert wurde, dass keine Analytreste auf der Säule verblieben waren. Der Analysewert jeder Probe wurde als Mittelwert von drei Probeaufgaben auf die Säule bestimmt.

### 3.2.2 Versuche zur Zeitabhängigkeit der Iodid- und Selenit-sorption

Die Zeitabhängigkeit der Iodid- und Selenitsorption an die Organotone wurde über einen Zeitraum von 24 Tagen für Anionenkonzentrationen zwischen  $10^{-9}$  und  $10^{-2}$  mol l<sup>-1</sup> untersucht. Dabei wurden die drei Organobentonite MX-HDPy-170, MX-HDTMA-120 und MX-BE-120, sowie die Organovermiculite V-HDPY-200, V-HDTMA-140 und V-BE-140 eingesetzt. Es wurden jeweils 1 ml einer Iodid- bzw. Selenitlösung mit zu der bereits durch die Vorkonditionierung in den Röhrchen vorhandenen Lösung zugegeben. Die Konzentration der zugegebenen Lösung war dabei zehnmal höher als die gewünschte Konzentration, um der Verdünnung durch die bereits vorhandene Lösung Rechnung zu tragen. Die letztlich erhaltenden Konzentrationen lagen zwischen  $10^{-9}$  mol l<sup>-1</sup> und  $10^{-2}$  mol l<sup>-1</sup>. Zusätzlich wurden 0,1 ml einer radioaktiven Tracerlösung zugegeben. Nach dem 1., 2., 3., 4., 7. und 14. Tag der Sorption wurden die Probenröhrchen zentrifugiert und jeweils 0,1 ml der überstehenden Lösung zur Aktivitätsanalyse entnommen. Die Analyse der Gleichgewichtslösung am 24. Sorptionstag erfolgte mit einem Probevolumen von 1 ml.

### 3.2.3 Versuche zur Desorption von Iodid und Selenit

Die Versuche zur Desorption von Iodid und Selenit wurden jeweils nach den Sorptionversuchen des Anions durchgeführt. Dafür wurde die überstehende Lösung nach der Entnahme der Sorptionsprobe dekantiert, und das Probenröhrchen nach Bestimmung des Restlösungsvolumens wieder mit 10 ml bidestilliertem Wasser aufgefüllt. Nach 5 d ständigen Schüttelns wurde 1 ml Lösung zur Bestimmung der Anionenkonzentration entnommen. Die relative Desorption  $k_{rd}$  wurde aus dem Verhältnis der nach der Desorption gemessenen Iodidkonzentration und der zuvor adsorbierten Iodkonzentration (als Differenz aus Gleichgewichts- und der zugesetzten Konzentration) berechnet. Die relative Desorption wurde um die im Restlösungsvolumen vorhandene Iodidkonzentration korrigiert, indem diese von der Konzentration nach der Desorption abgezogen wurde.

### 3.2.4 Selektivitätsversuche

Die Versuche zur Anionenselektivität wurden entsprechend der oben beschriebenen Methode für die Batchversuche mit den Organotonen MX-HDPy-170, MX-HDTMA-120 und MX-BE-120 durchgeführt. Untersucht wurde die Adsorption der Anionen Iodid, Perrhenat, Selenit, Nitrat und Sulfat, sowie für den MX-HDPy-170-Ton auch die Adsorption von Bromid. Alle Anionen lagen als Natriumsalze vor (Firma Sigma-Aldrich). Für jedes Anion wurde eine Stammlösung mit einer Konzentration von  $10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$  hergestellt. Nach der Vorkonditionierung mit 9 ml bidestilliertem Wasser wurden zu jedem Probenröhrchen zwischen 0,1 ml und 1 ml der Anionen-Stammlösung gegeben und das Gesamtvolumen mit bidestilliertem Wasser auf 10 ml aufgefüllt. Die Konzentrationen der Sorptionslösungen betragen damit 1 mM bis 10 mM. Nach einer Sorptionszeit von 14 Tagen wurden die feste und die flüssige Phase in der Zentrifuge getrennt und die Konzentration des jeweiligen Anions sowie die Chloridkonzentration ionenchromatographisch bestimmt. Aus den Ergebnissen wurde die Selektivität des Organotons für das jeweilige Anion gegenüber Chlorid berechnet.

Bei dem Versuch zur Selektivität zwischen Iodid und Perrhenat an MX-HDPy-170 wurde das restliche Volumen bei der Zugabe der Sorptionslösung nicht mit bidestilliertem Wasser, sondern mit der Lösung des jeweils anderen Anions aufgefüllt. Dadurch ergaben sich Sorptionslösungen gleicher Ionenstärke mit Iodid/Perrhenat-Verhältnissen zwischen 1/9 und 9/1. Die Anionen-Konzentrationen betragen im einzelnen:

1,0 mM	NaI	+	9,0 mM	NaReO <sub>4</sub>
2,5 mM	NaI	+	7,5 mM	NaReO <sub>4</sub>
5,0 mM	NaI	+	5,0 mM	NaReO <sub>4</sub>
7,5 mM	NaI	+	2,5 mM	NaReO <sub>4</sub>
9,0 mM	NaI	+	1,0 mM	NaReO <sub>4</sub>

### 3.2.5 Bestimmung des Iod-, Selen-, und Rheniumgehaltes des Organotones mittels $\mu$ RFA

Die MX-HDPy-170-Tone wurden nach der Sorption von Iodid, Selenit und Perrhenat mit bidestilliertem Wasser gespült und anschließend an der Luft



getrocknet. Aus jeweils 0,5 g der trockenen Organotones wurden anschließend Tabletten gepresst, und der Gehalt an Iod, Selen, Rhenium und Chlorid für jede Anionenkonzentration mittels  $\mu$ RFA ermittelt. Die Methode entspricht der bereits bei der Analyse der Organoton-Belegung eingesetzten Methode (Abschnitt 2.2.6). Die verwendeten Gerätetypen und die weiteren Parameter der Analyse sind dort angegeben.

### **3.2.6 Einfluss des anorganischen Gegenions auf die Anionenadsorption**

Der Einfluss des anorganischen Gegenions von Iodid auf die Iodidadsorption wurde in einigen Versuchen für Natriumiodid und Kaliumiodid untersucht. Die Durchführung erfolgte im Batchverfahren mit dem Organoton MX-HDPy-170 und Iodidkonzentrationen zwischen 1 mM und 10 mM. Die Analyse der Proben erfolgte mit Hilfe der Ionenchromatographie.

### **3.2.7 Bestimmung des pH-Wertes und des Redoxpotentials der Lösung**

Der pH-Wert und das Redoxpotential der Sorptionslösungen wurden aus der überstehenden Lösung nach der Sorption ermittelt. Dabei wurde das kombinierte pH-redox-Messgerät inoLab level 2 der Firma WTW mit einer BlueLine Einstabmesskette mit Platindiaphragma (ebenfalls WTW) benutzt. Die Ergebnisse wurden zur Bestimmung der chemischen Spezies von Iod und Selen verwendet.

### 3.3 Ergebnisse I: Vorversuche zur Adsorption von Iodid und Selenit

#### 3.3.1 Speziation von Iodid und Selenit: pH/redox

Die Elemente Iod und Selen liegen in wässriger Lösung in anionischer Form vor. Die genaue Form des Anions ist dabei abhängig von pH-Wert und Redox-Potential der Lösung. Umgekehrt kann aus diesen beiden Werten auf die Form des Anions zurückgeschlossen werden.

Die pH-Werte der Iod-Lösungen nach der Adsorption liegen dabei für alle untersuchten Organotone zwischen 7,8 und 9,2. Das Redox-Potential der Lösungen bewegt sich zwischen 150 mV und 250 mV (Abb. 3.1). Die Werte streuen über diesen Bereich, eine Verteilung nach Tonart, Organokation oder Iodkonzentration ist nicht erkennbar. In diesem pH-Eh-Bereich liegt Iod als Iodid ( $I^-$ ) vor (Brookins, 1988, S. 15). Nur oberhalb eines Redox-Potentials von 500 mV könnte ein Übergang zu Iodat ( $IO_3^-$ ) stattfinden (siehe Linie in Abb. 3.1), dieser Bereich liegt jedoch weit außerhalb der gemessenen Werte. Die pH-Werte der Selen-Lösungen liegen zwischen 7,9 und 10,3. Das Redox-Potential der Lösungen bewegt sich zwischen 125 mV und 290 mV (Abbildung 3.1). In diesem Bereich liegt Selen als Selenit ( $SeO_3^{2-}$ ) vor (Brookins, 1988, S. 19). Die möglichen anderen chemischen Formen von Selen sind ebenfalls aus der Abbildung 3.1 ersichtlich. Es sollte beachtet werden, dass nur die Lösung untersucht wurde, und die pH/Redox-Bedingungen innerhalb der Tonzwischenschichten von den hier ermittelten Werten abweichen könnten.

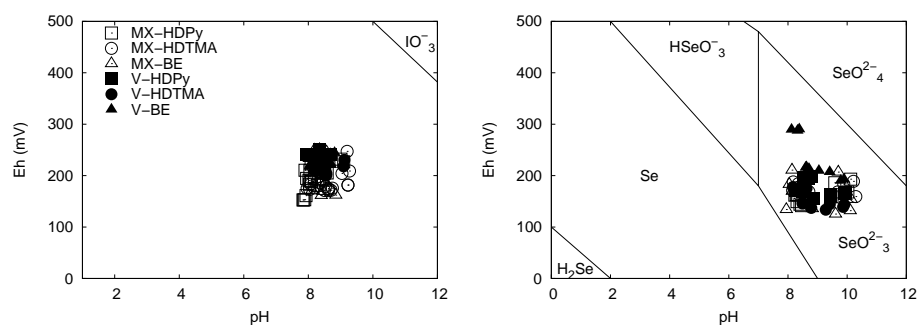


Abbildung 3.1: pH-Werte und Redoxpotentiale der Iod- (links) und Selenlösungen (rechts) nach der Adsorption. Die Linien stellen Grenzübergänge zu anderen chemischen Spezies der Ionen dar (Brookins, 1988).

### 3.3.2 Einfluss der Iodidkonzentration auf die Adsorption

Die Adsorption von Iodid an die Organotone wurde mit Iodlösungen fünf verschiedener Konzentrationen im Bereich von  $10^{-9}$  mol l<sup>-1</sup> bis  $10^{-2}$  mol l<sup>-1</sup> untersucht. Dabei sorbieren die vollbelegten Organobentonite (MX-HDPy-170, MX-HDTMA-120, MX-BE-120) das Iodid der Lösungen mit einer Konzentration von  $10^{-3}$  mol l<sup>-1</sup> nahezu vollständig (relative Adsorption über 97%). Die relative Adsorption für die Lösung mit einer Konzentration von  $10^{-2}$  mol l<sup>-1</sup> beträgt für MX-HDPy-170  $86\% \pm 0,4\%$ , für MX-HDTMA-120  $54\% \pm 1,7\%$  und für MX-BE-120  $52\% \pm 0,5\%$ , jeweils nach 24 Tagen. Die relative Adsorption von Iodid durch die Organobentonite bei verschiedenen Iodidkonzentration ist in Abbildung 3.2 dargestellt.

Der Organovermiculit V-HDPy-200 sorbiert ebenfalls bei Konzentrationen unter  $10^{-3}$  mol l<sup>-1</sup> die angebotene Iodidmenge nahezu vollständig (99% relative Adsorption). Im Gegensatz dazu erreichen V-HDTMA-140 und V-BE-140 nur für Lösungen mit einer Konzentration von  $10^{-5}$  mol l<sup>-1</sup> und geringer eine relative Adsorption von  $86\% \pm 1,2\%$  bzw.  $92\% \pm 1\%$ . Bei der  $10^{-3}$  mol l<sup>-1</sup> Konzentration beträgt die relative Adsorption  $73\% \pm 1,4\%$  für V-HDTMA-140 und  $76\% \pm 1\%$  für V-BE-140. Die relative Adsorption für die Iodidkonzentration von  $10^{-2}$  mol l<sup>-1</sup> beträgt für die drei Organovermiculite  $60\% \pm 0,9\%$ ,  $55\% \pm 1,4\%$  und  $16\% \pm 7\%$  (V-HDPy-200, V-HDTMA-140 und V-BE-140). Die relative Adsorption von Iodid bei verschiedenen Konzentrationen ist für die Organovermiculite ebenfalls in Abbildung 3.2 dargestellt.

### 3.3.3 Einfluss der Selenitkonzentration auf die Adsorption

Die Adsorption von Selenit an die Organotone wurde mit Selenlösungen mit vier verschiedenen Konzentrationen im Bereich von  $10^{-9}$  mol l<sup>-1</sup> bis  $10^{-2}$  mol l<sup>-1</sup> untersucht. Im Gegensatz zu der Adsorption von Iodid beträgt die relative Adsorption von Selenit an die Organobentonite auch für die Lösungen mit der niedrigsten Konzentration von  $10^{-9}$  mol l<sup>-1</sup> nicht über 95%. Die ermittelte relative Adsorption fällt mit zunehmender Selenitkonzentration ab (Abbildung 3.2 unten). Die relative Adsorption für eine Selenitkonzentration von  $10^{-2}$  mol l<sup>-1</sup> beträgt  $26\% \pm 5\%$  für MX-HDPy-170,  $17\% \pm 2\%$  für MX-HDTMA-120 und  $21\% \pm 3\%$  für MX-BE-120.

### KAPITEL 3. ANIONENADSORPTION AN DIE ORGANOTONE

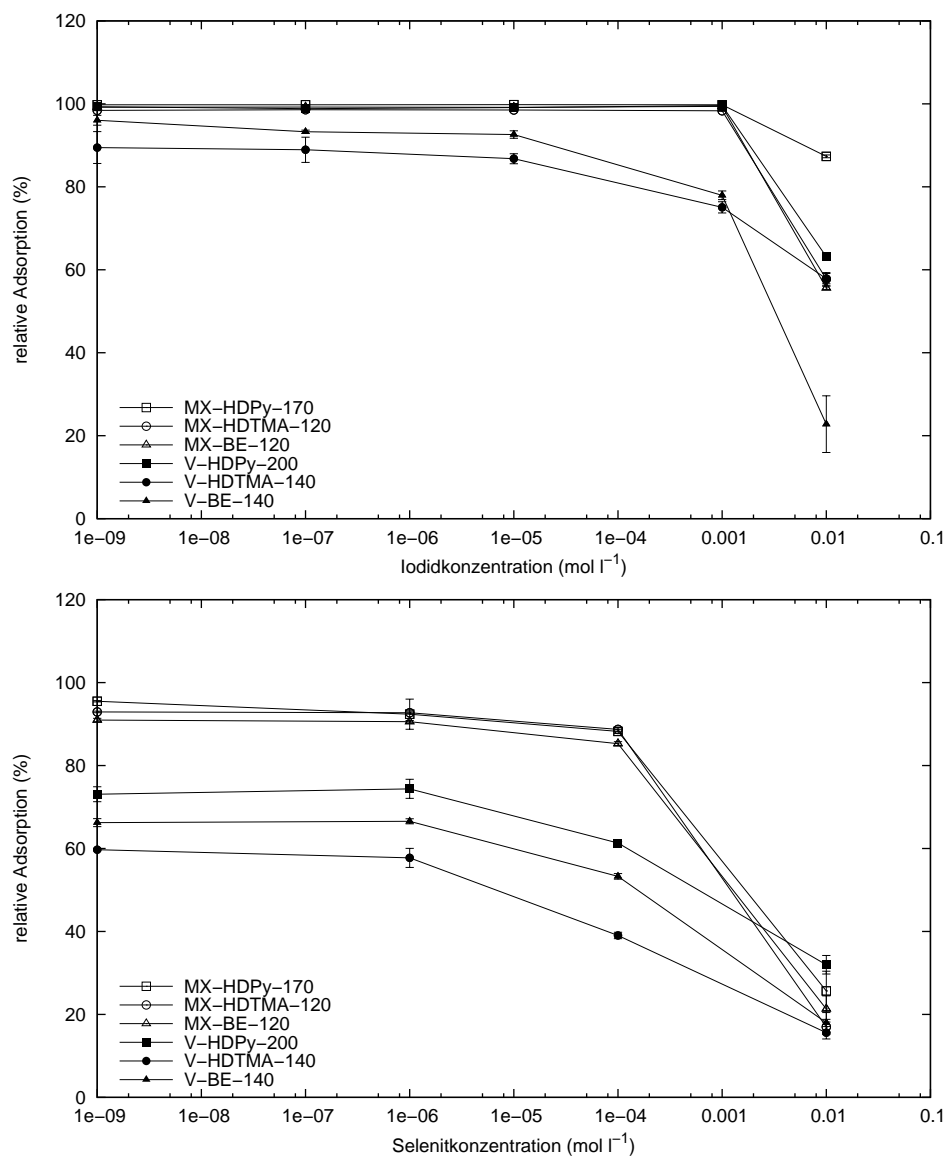


Abbildung 3.2: Relative Adsorption der Organobentonite MX-HDPy-170, MX-HDTMA-120, MX-BE-120 sowie der Organovermiculite V-HDPy-200, V-HDTMA-140 und V-BE-140 für Iodidkonzentrationen (oben) und Selenitkonzentration (unten) von  $10^{-9}$  mol l<sup>-1</sup> bis  $10^{-2}$  mol l<sup>-1</sup>. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung über drei parallele Proben wieder.

Die Adsorption von Selenit an die Organovermiculite fällt geringer aus als bei den Organobentoniten. Die höchste relative Adsorption beträgt  $73\% \pm 2\%$  für V-HDPy-200 bei einer Selenitkonzentration von  $10^{-9}$  mol l<sup>-1</sup>. Die

### 3.3. ERGEBNISSE I: VORVERSUCHE ZUR ADSORPTION VON IODID UND SELENIT

---

relative Adsorption für eine Selenitkonzentration von  $10^{-2}$  mol l<sup>-1</sup> beträgt  $32\% \pm 2\%$  für V-HDPy-200,  $16\% \pm 2\%$  für V-HDTMA-140 und  $18\% \pm 2\%$  für V-BE-140. Die relative Adsorption für verschiedene Selenitkonzentrationen ist ebenfalls in Abbildung 3.2 dargestellt.

#### 3.3.4 Einfluss des Belegungsgrades auf die Adsorption

Der Einfluss der unterschiedlichen Belegungsgrade (s. Abschnitt 2.2.5) der Organotone auf die Adsorption von Iodid wurde ebenfalls für unterschiedliche Angebotskonzentrationen untersucht. Dabei zeigte sich, dass mit einem Angebot von 60% der KAK belegte Organobentonite Iodid nur sehr schlecht sorbieren, unabhängig von der Iodidkonzentration in der Lösung. Schon die mit 85% belegten Organobentonite sorbieren bei Iodidkonzentrationen, die geringer als  $10^{-3}$  mol l<sup>-1</sup> sind, nahezu maximal. Bei einer Iodidkonzentration von  $10^{-3}$  mol l<sup>-1</sup> liegt die relative Adsorption der mit 85% der KAK belegten Organobentonite leicht unterhalb derjenigen der höher belegten Tone. Ein deutlicher Einfluss des Belegungsgrades ist erst bei einer Iodidkonzentration von  $10^{-2}$  mol l<sup>-1</sup> zu erkennen (Abbildung 3.4). Aus der Abbildung 3.3 wird deutlich, dass die Adsorptionskapazitäten der drei Organobentonite bei Belegungsangeboten von 60%, 85% und 120% selbst bei einer Iodidkonzentration von  $10^{-2}$  mol l<sup>-1</sup> nicht sehr unterschiedlich sind. Für HDTMA und BE steigt die Adsorptionsfähigkeit von MX-BE-170 und MX-HDTMA-240 nicht über die schon von MX-BE-120 und MX-HDTMA-120 gezeigte relative Adsorption. Der in der Abbildung zu erkennende leichte Abfall der relativen Adsorption bei Belegungsangeboten zwischen 120% und 170% BE (bzw. zwischen 120% und 240% für HDTMA) liegt innerhalb der Standardabweichungen der drei parallel untersuchten Proben. Die relative Adsorption des mit HDPy belegten Tones liegt für MX-HDPy-170 mit 84% über derjenigen von MX-HDPy-120 (65% relative Adsorption), und deutlich über derjenigen von MX-BE-170 und MX-HDTMA-240 (55% relative Adsorption).

Bei den Organovermiculiten ist kein Einfluss des Belegungsangebotes auf die Adsorptionsfähigkeit für Iodid zu beobachten (Abbildung 3.3). Die relative Adsorption bei einer Iodidkonzentration von  $10^{-2}$  mol l<sup>-1</sup> bleibt für alle vier Belegungsangebote relativ gleichmäßig, die zu beobachtenden Abweichungen erscheinen unsystematisch. Die beobachtete relative Adsorption

### KAPITEL 3. ANIONENADSORPTION AN DIE ORGANOTONE

ist für die HDPy-Vermiculite mit 61%% (Mittelwert) am höchsten, gefolgt von den HDTMA-Vermiculiten (Mittelwert 52%) und den BE-Vermiculiten (Mittelwert 28%).

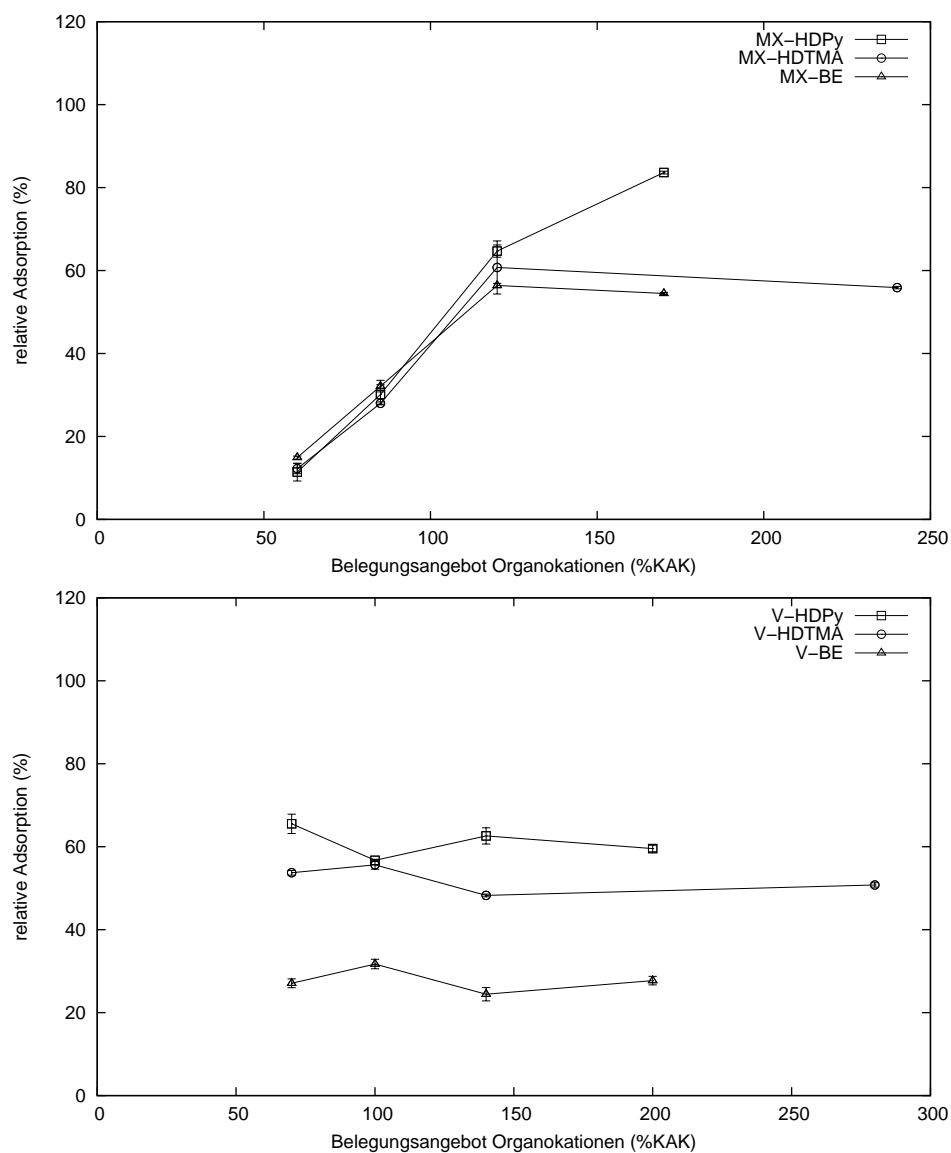


Abbildung 3.3: Relative Iodidsorption (Konzentration  $10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ ) der Organobentonite (oben) und Organovermiculite (unten) für verschiedene Belegungsangebote der drei Organokationen HDPy, HDTMA und BE.

### 3.3. ERGEBNISSE I: VORVERSUCHE ZUR ADSORPTION VON IODID UND SELENIT

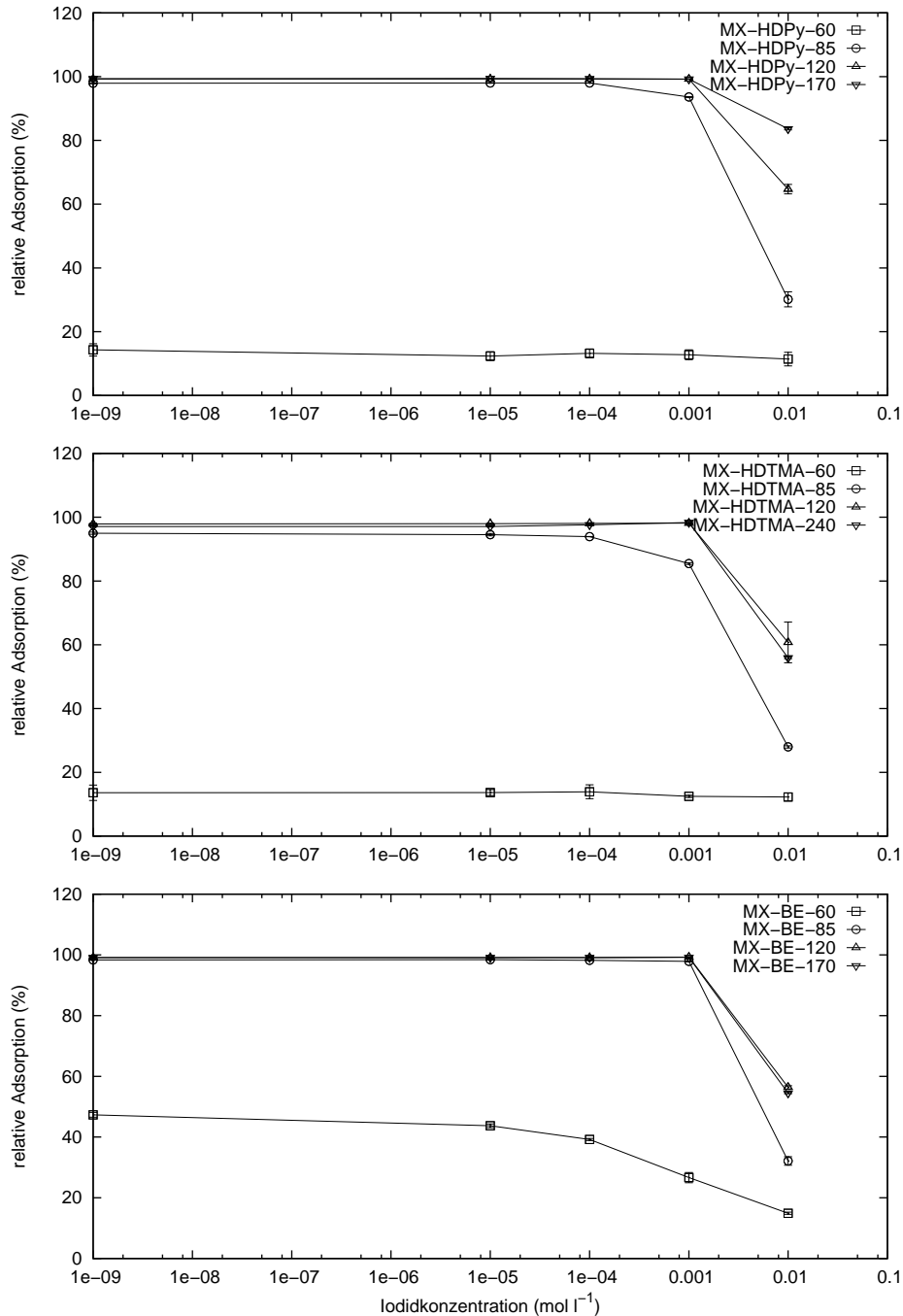


Abbildung 3.4: Relative Adsorption der MX-HDPy- (oben), MX-HDTMA- (Mitte) und MX-BE-Tone (unten) für Iodidkonzentrationen von  $10^{-9}$  mol l<sup>-1</sup> bis  $10^{-2}$  mol l<sup>-1</sup>. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung über drei parallele Proben wieder.

### 3.3.5 Einfluss der HDPy-Konzentration bei der Belegung auf die Iodid-Adsorption

Die Adsorptionsfähigkeit für Iodid wurde auch mit den in Abschnitt 2.3.4 beschriebenen MX-HDPy-170-Tonen untersucht. Bei diesen Organotonen wurde bei der Herstellung die Lösungsmenge, und damit die HDPy-Konzentration, aber nicht das HDPy-Ton-Verhältnis, variiert. Dabei zeigt sich, dass die relative Iodid-Adsorption für den Ton mit der größten HDPy-Konzentration (60 ml Lösung bei Belegung) am höchsten, und für den Ton mit der niedrigsten HDPy-Konzentration (600 ml Lösung) am geringsten ist (Abb. 3.5).

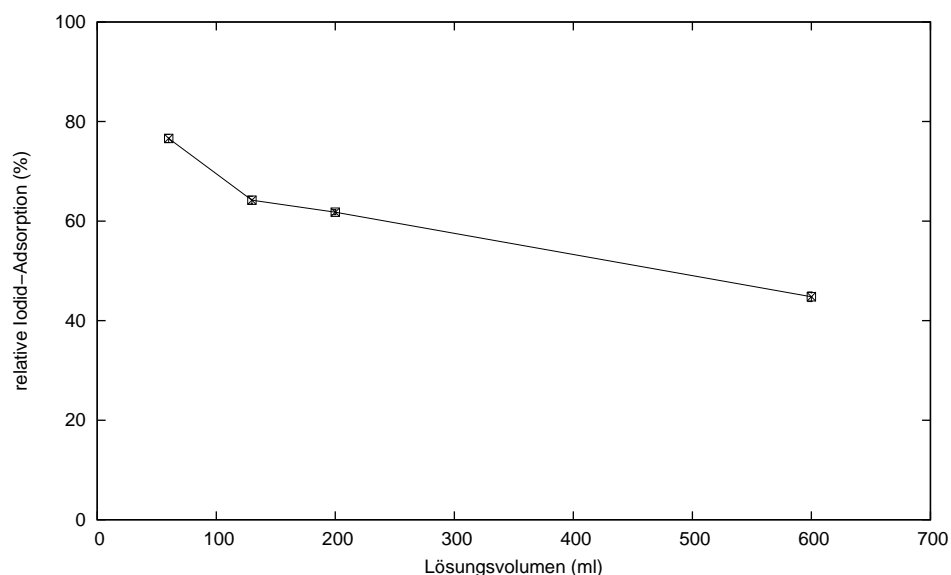


Abbildung 3.5: Relative Iodidadsorption (Konzentration  $10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ ) für mit unterschiedlichen Lösungsvolumina belegtem MX-HDPy-170. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung über drei parallele Proben wieder.

### 3.3.6 Zeitabhängigkeit der Adsorption

#### Zeitabhängigkeit der Organotone bei der Adsorption von Iodid

Die Adsorption von Iodid an die Organobentonite erfolgt nahezu vollständig innerhalb eines Tages. Im weiteren Versuchszeitraum von 24 Tagen nimmt die relative Adsorption nur noch um wenige (unter 5%) Prozent zu. Dabei ist kein Unterschied in der Adsorptionsgeschwindigkeit für die unterschiedli-



### 3.3. ERGEBNISSE I: VORVERSUCHE ZUR ADSORPTION VON IODID UND SELENIT

---

chen Iodidkonzentrationen zwischen  $10^{-9}$  mol l<sup>-1</sup> und  $10^{-2}$  mol l<sup>-1</sup> erkennbar (Abbildung 3.6, links).

In einem Versuch mit kurzen Adsorptionszeiten (15 min bis 12 h) konnte MX-HDPy-170 die angebotene Iodidmenge aus einer  $10^{-3}$  mol l<sup>-1</sup>-Lösung innerhalb von 15 min nahezu vollständig aufnehmen (relative Adsorption 99%). Die relative Adsorption für die  $10^{-2}$  mol l<sup>-1</sup> Lösung nimmt von 78% nach 15 min auf 83% nach 25 h zu.

Die Adsorption von Iodid an die Organovermiculite ist bei hohen Konzentrationen geringfügig langsamer. Die Zunahme der relativen Adsorption für  $10^{-2}$  mol l<sup>-2</sup> beträgt bis zu 9% zwischen dem 1. und dem 24. Tag (Abbildung 3.6, links).

#### **Zeitabhängigkeit der Organotone bei der Adsorption von Selenit**

Die Zeitabhängigkeit der Selenitadsorption ähnelt derjenigen der Iodidadsorption, allerdings ist die relative Adsorption insgesamt geringer und die Adsorption von Selenit aus einer Lösung der Konzentration  $10^{-2}$  mol l<sup>-1</sup> ist etwas langsamer (Abbildung 3.6, rechts). Bei einer Selenitkonzentration von  $10^{-2}$  mol l<sup>-1</sup> nahm die relative Adsorption innerhalb der 24 Tage um bis zu 10% zu. Für Selenit-Konzentration von  $10^{-4}$  mol l<sup>-1</sup> und geringer wurde die maximale Adsorption innerhalb von einem Tag erreicht. Die Adsorption von Selenit an die Organovermiculite zeigt die gleiche Zeitabhängigkeit wie die Adsorption an die Organobentonite.

#### **3.3.7 Desorption**

Für die hochbelegten Organobentonite liegt die relative Desorption  $k_{rd}$ , d.h. der Prozentteil des vorher sorbierten und wieder in Lösung übergegangenen Iodids unter 2% für Iodkonzentration bei der Adsorption von  $10^{-3}$  mol l<sup>-1</sup> und geringer und von unter 8% für die Iodkonzentration von  $10^{-2}$  mol l<sup>-1</sup> (Abb. 3.7). Die mit einem Belegungsangebot von 85% der KAK modifizierten Organobentonite zeigen eine etwas höhere relative Desorption bis zu 12%, wobei die höchste Desorption wieder bei der höchsten Adsorptionskonzentration von  $10^{-2}$  mol l<sup>-1</sup> beobachtet wurde. Die beiden Organotone MX-HDPy-60 und MX-HDTMA-60 desorbieren unabhängig von der Ad-

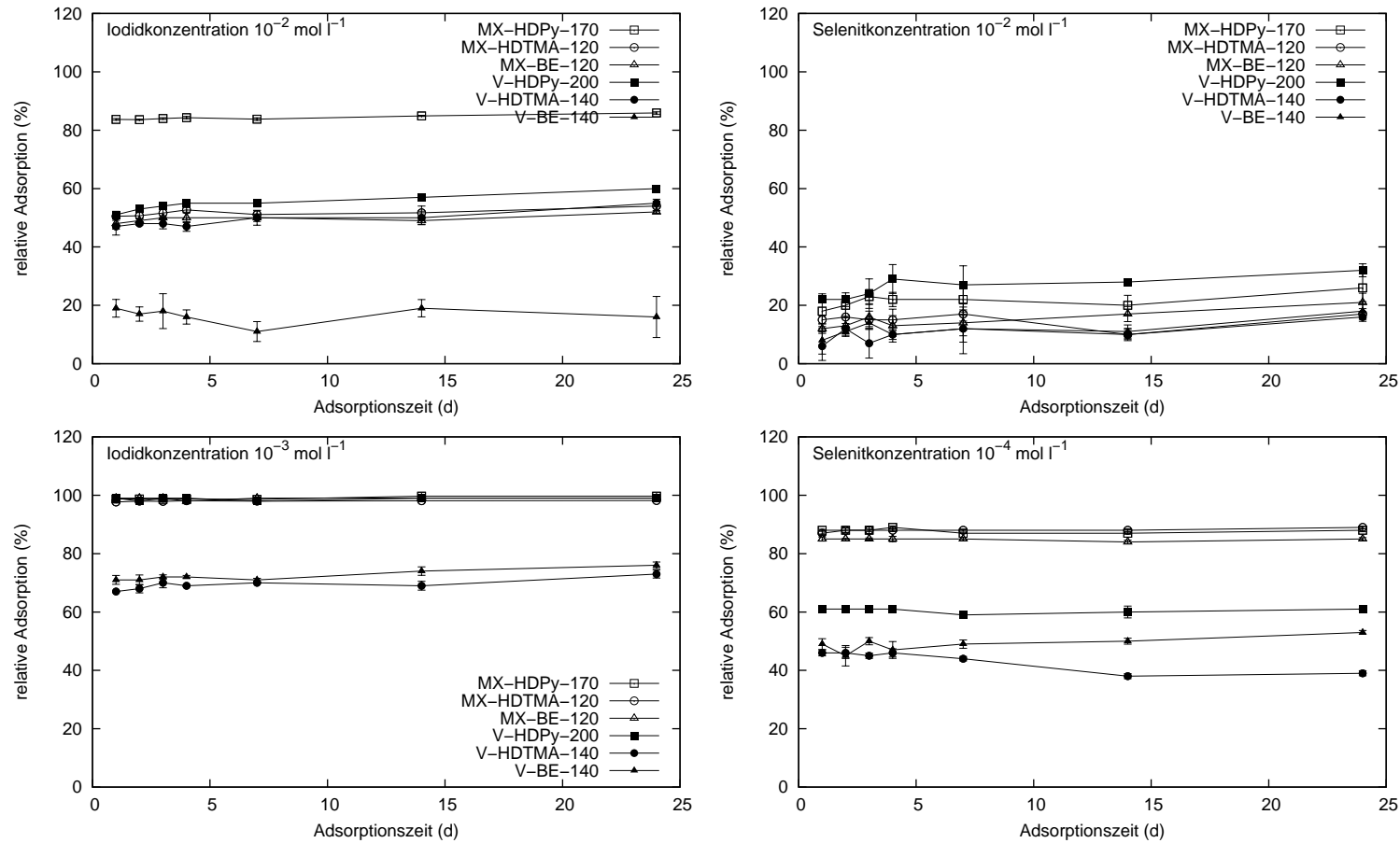


Abbildung 3.6: Relative Iodid- (links) und Selenitsorption (rechts) der Organotone für Konzentrationen von  $10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$  (oben) und  $10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$  bzw.  $10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  (unten) über den Versuchszeitraum von 24 Tagen. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung über drei parallele Proben wieder.

sorptionskonzentration etwa 8% des zuvor aufgenommenen Iodids wieder. Die relative Desorption von MX-BE-60 beträgt für geringe Adsorptionskonzentrationen bis zu 41%, und selbst die geringste beobachtete Desorption (bei der Adsorptionskonzentration von  $10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ ) liegt mit 17% deutlich über den bei den anderen Organobentoniten beobachteten Desorptionsmengen (Abb. 3.7). Im Vergleich der drei Organokationen zeigen die mit HDPy belegten Tone die geringsten Desorptionen von Iodid.

Bei den Organovermiculiten liegt die relative Desorption von V-HDPy-200 mit unter 4% für die  $10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ -Konzentration ähnlich niedrig wie die des HDPy-Bentonites. Die mit HDTMA und BE belegten Vermiculite zeigen dagegen eine erhöhte Desorption und geben bis zu 23% (V-HDTMA-140) und 33% (V-BE-140) des zuvor adsorbierten Iodids wieder in die Lösung ab (Abb. 3.7).

### **3.4 Zusammenfassung der Ergebnisse der Vorversuche**

In diesem Abschnitt wurden die Ergebnisse der Vorversuche zu den Versuchen zur Anionenselektivität vorgestellt. Untersucht wurde die Adsorption von Iodid und Selenit an verschiedene Organobentonite und Organovermiculite. Dabei wurde insbesondere der Einfluss des Belegungsgrades der Organotone sowie die Zeitabhängigkeit der Adsorption untersucht.

Mit den hier verwendeten 0,2 g der maximal belegten Organotone bei 10 ml Lösungsvolumen können Iodidkonzentrationen bis zu  $1 \text{ mmol l}^{-1}$  vollständig adsorbiert werden. Erst bei noch höheren Konzentrationen bleibt Iodid in der Adsorptionslösung zurück. Die Adsorptionskapazität der Organotone wird also erst für diesen hohen Konzentrationsbereich überschritten. Mögliche Selektivitätseffekte werden sich also in dem Bereich ab  $1 \text{ mmol l}^{-1}$  am besten beobachten lassen.

Die relative Adsorption von Selenit liegt unter derjenigen für Iodid. Selbst bei einer Selenitkonzentration von  $10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  können auch die hochbelegten Organotone die angebotene Selenitmenge nicht vollständig aufnehmen. Die Selektivität der Organotone für Iodid und Selenit wird jedoch in den folgenden Versuchen noch ausführlich betrachtet.

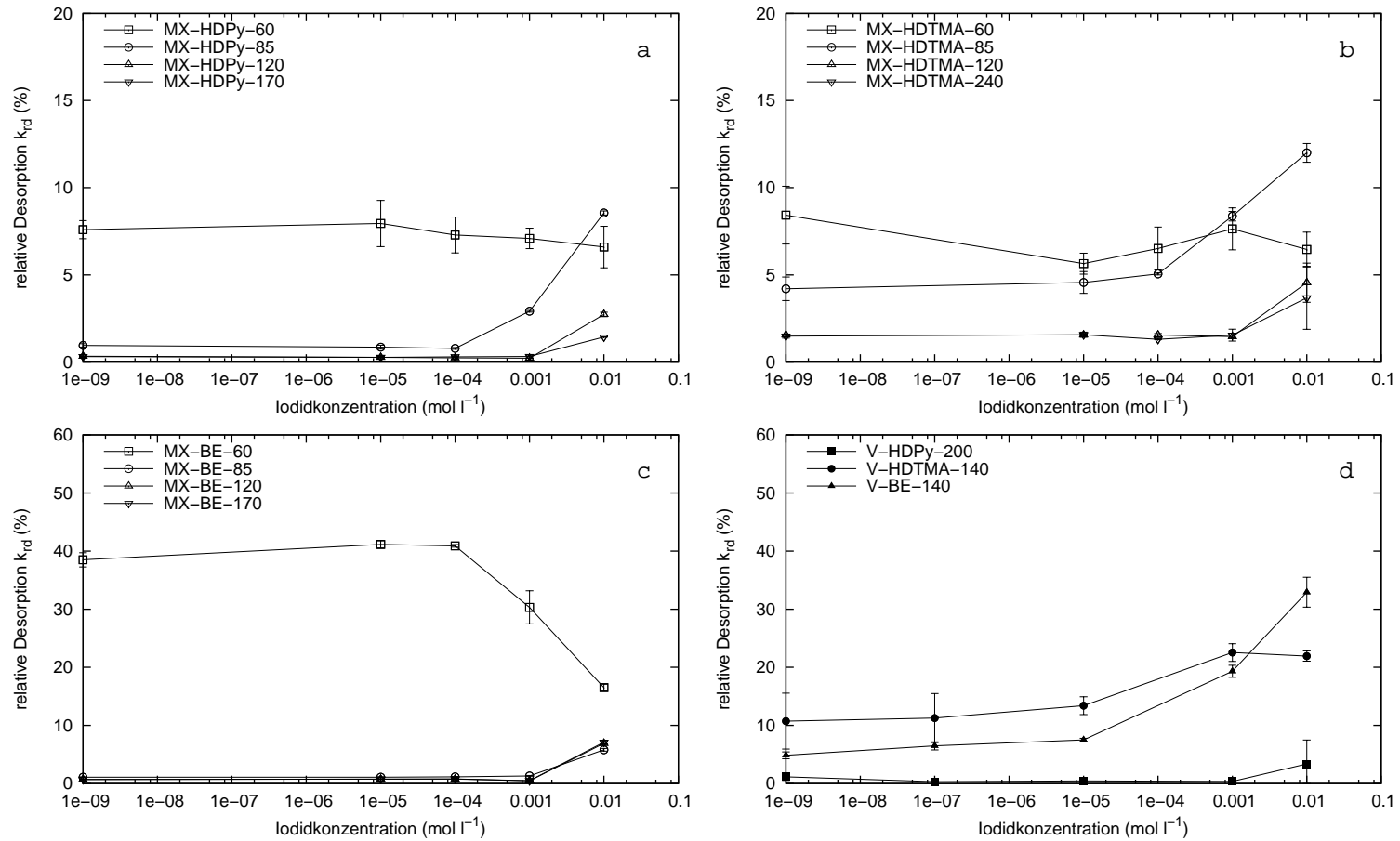


Abbildung 3.7: Relative Desorption von Iodid von den MX-HDPy- (a) MX-HDTMA- (b) und MX-BE-Organotonen (c) sowie der Organovermiculite (d) in Abhängigkeit von der Iodidkonzentration bei der Adsorption. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung über drei parallele Proben wieder.

### 3.4. ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE DER VORVERSUCHE

---

Im Vergleich der drei organischen Kationen HDPy-, HDTMA- und BE weisen die HDPy-Bentonite die höchsten relativen Adsorptionwerte auf, gefolgt von den HDTMA-Bentoniten, während die BE-Bentonite die geringste relative Adsorption zeigen. Auch bei den Organovermiculiten adsorbieren die mit HDPy belegten Vermiculite besser als die HDTMA-Vermiculite und die BE-Vermiculite.

Die Untersuchung der relativen Adsorption in Abhängigkeit vom Belegungsgrad der Organotone zeigt eine Zunahme der relativen Adsorption mit dem Belegungsgrad für alle Organobentonite, jedoch nicht für die Organovermiculite. Dabei zeigen die mit einem Belegungsangebot von 170% (240% für HDTMA) modifizierten HDTMA- und BE-Bentonite keine höhere relative Adsorption als die mit einem Belegungsangebot von 120% der KAK modifizierten HDTMA- und BE-Bentonite. Bei dem mit HDPy belegten Bentonit nimmt die relative Adsorption zwischen dem 120%-Belegungsangebot und dem 170%-Belegungsangebot weiter zu. Im Gegensatz dazu ist die relative Adsorption von Iodid an Organovermiculite unabhängig von dem ursprünglichen Belegungsangebot. Diese Ergebnisse passen sehr gut zu denjenigen aus der Untersuchung der Organotone nach der Belegung (s. Kapitel 2). Bei der Ermittlung des Belegungsgrades der verschiedenen Organotone wurde ebenfalls festgestellt, dass der Organokationengehalt der HDPy-Bentonite bei der größten angebotenen Organokationmenge von 170% der KAK maximal wird, während dies bei den HDTMA- und BE-Bentonite nicht der Fall ist. Der Belegungsgrad der HDTMA- und BE-Bentonite liegt bei einem Belegungsangebot von 170% nicht über demjenigen des 120%-Angebots. Bei der Ermittlung des Belegungsgrades der Organovermiculite konnte in Abschnitt 2.3.5 keine Zunahme mit dem Belegungsangebot ausgemacht werden. Entsprechend konnte in den Adsorptionsversuchen auch keine Abhängigkeit der relativen Adsorption vom Belegungsangebot beobachtet werden.

Die mit einem Belegungsangebot von 60% der KAK modifizierten Organobentonite adsorbieren nur sehr geringe Mengen Iodid. Entsprechend der Ergebnisse zur Aufnahme von organischen Kationen durch den Bentonit sollte bei diesem Belegungsangebot noch kein Chlorid als Gegenion im Organoton vorhanden sein (s. Abschnitt 2.3.2). Die fehlende Adsorption von Iodid

### KAPITEL 3. ANIONENADSORPTION AN DIE ORGANOTONE

---

an diese Organotone könnte deshalb durch das Fehlen von austauschbaren Chlorid im Organoton begründbar sein.

Die Ergebnisse der Desorptionsversuche lassen sich wie folgt zusammenfassen: Organotone, die Iodid gut adsorbieren und eine hohe relative Adsorption zeigen, desorbieren nur sehr geringe Mengen von Iodid. Im Gegensatz dazu desorbieren Organotone, die niedrige relative Adsorptionen aufweisen, die größte Menge des vorher adsorbierten Anions.

Die Untersuchung der Zeitabhängigkeit der Adsorption über 24 Tage zeigte, dass die Adsorption von Iodid und Selenit für alle Organotone schon nach einem Tag nahezu vollständig ist, und bis zum 24. Tag nur noch geringfügig zunimmt. Der größte Anteil dieser geringeren Zunahme erfolgte dabei in den ersten sieben Tagen des Versuchszeitraums. Für die noch durchzuführenden Versuche wurde aufgrund dieser Ergebnisse eine Adsorptionszeit von 14 Tagen, zuzüglich der Vorkonditionierungszeit von drei Tagen ausgewählt.

### 3.5 Ergebnisse II: Versuche zur Anionenadsorption und Anionenselektivität

Die Versuche zur Anionenselektivität wurden mit den drei vollbelegten Organobentoniten MX-HDPy-170, MX-HDTMA-120 und MX-BE-120 durchgeführt. Die Verwendung von MX-HDTMA-240 oder MX-BE-120 bietet gegenüber den mit einem 120%-Belegungsangebot modifizierten HDTMA- und BE-Bentoniten keine Vorteile, benötigt aber größere Mengen der Organokationen bei der Herstellung. Auf die Verwendung der Organovermiculite wurde aufgrund der nicht vollständig erfolgten Belegung und der geringen relativen Adsorptionswerte verzichtet. Die Versuche wurde mit Anionkonzentration zwischen 1 mM und 10 mM durchgeführt, da sonst die Adsorptionskapazität der Organotone nicht ausgereizt wird und unter Umständen keine Konkurrenzbedingungen auftreten. Als Adsorptionszeit wurden sieben Tage gewählt, um eine möglichst vollständige Adsorption zu gewährleisten und gleichzeitig die für die Durchführung der Versuche benötigte Zeit nicht zu lang werden zu lassen. Im Unterschied zu den Vorversuchen wurde in den Versuchen zur Anionenselektivität die Anionenkonzentration ionenchromatographisch bestimmt, da nicht für alle Anionen ein gamma-aktives Isotop, das als Tracer verwendet werden könnte, existiert.

#### 3.5.1 Relative Adsorption der Anionen

In den ersten Versuchen dieses Abschnittes wurde die Adsorptionsfähigkeit der hochbelegten Organotone für jedes der Anionen Iodid, Perrhenat, Selenit, Nitrat und Sulfat im Konzentrationsbereich von 1 mmol l<sup>-1</sup> bis 10 mmol l<sup>-1</sup> bestimmt. Die Ergebnisse, ausgedrückt als relative Adsorption  $k_{rel.sorp}$ , sind in Abbildung 3.8 dargestellt.

##### MX-HDPy-170

Bei der Adsorption der Anionen an MX-HDPy-170 werden Iodid und Perrhenat auch im Bereich hoher Konzentrationen nahezu vollständig adsorbiert. Die relative Adsorption beider Anionen beträgt für Konzentrationen zwischen 1 mM und 7,5 mM über 97% und sinkt nur für die 10 mM Konzentration auf 87% ± 1% für Iodid und auf 76% ± 1% für Perrhenat. Die nächst

### KAPITEL 3. ANIONENADSORPTION AN DIE ORGANOTONE

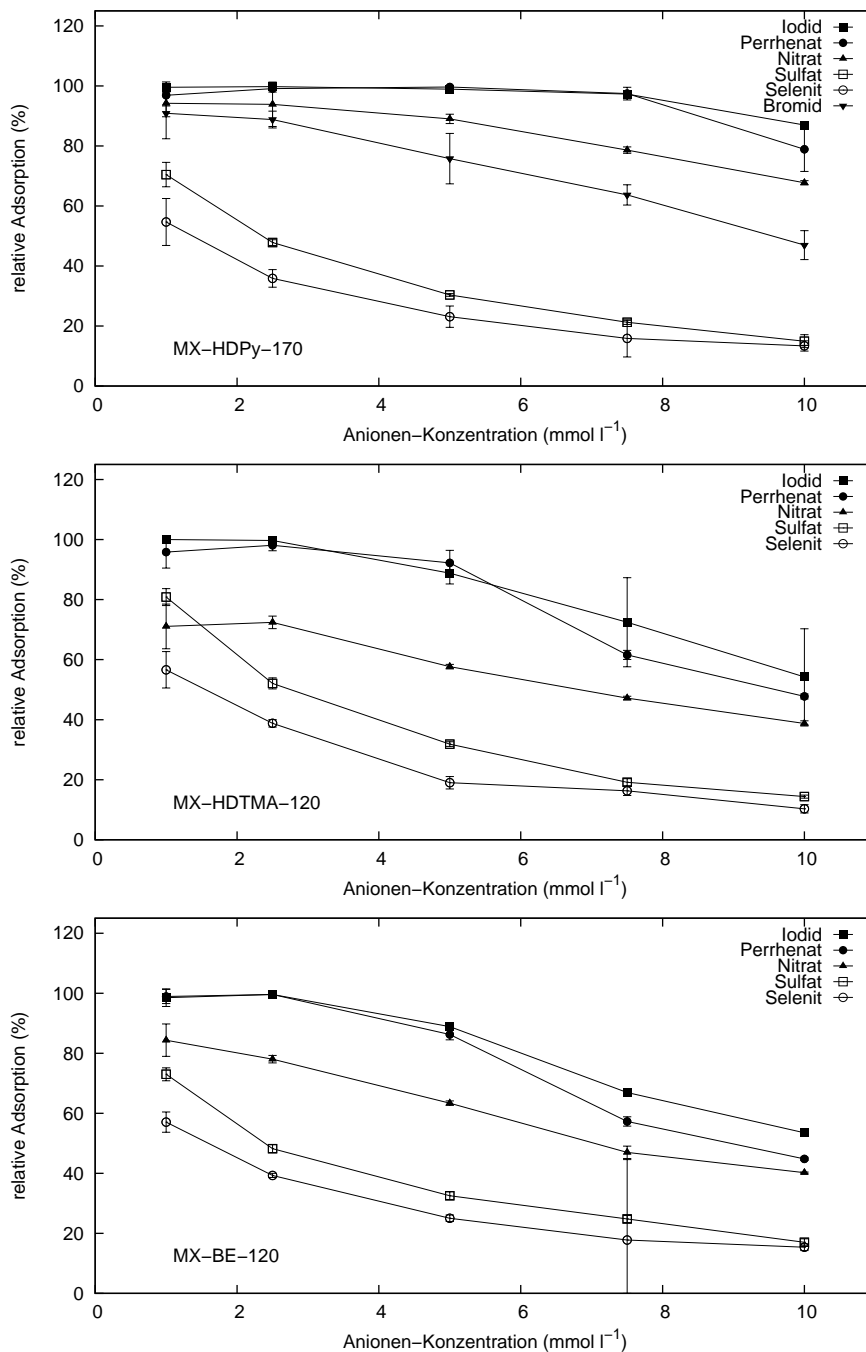


Abbildung 3.8: Relative Adsorption von Iodid, Perrhenat, Nitrat, Sulfat und Selenit an MX-HDPy-170 (oben), MX-HDTMA-120 (Mitte) und MX-BE-120 (unten). Fehlerbalken geben die Standardabweichung von drei parallelen Proben wieder.



### 3.5. ERGEBNISSE II: VERSUCHE ZUR ANIONENADSORPTION UND ANIONENSELEKTIVITÄT

---

größte relative Adsorption über alle Konzentrationen weist Nitrat auf, gefolgt von Bromid. Die relative Adsorption von Nitrat sinkt von  $94\% \pm 4\%$  bei einer Konzentration von 1 mM auf  $68\% \pm 1\%$  bei einer Konzentration von 10 mM, die von Bromid im selben Konzentrationsbereich von  $91\% \pm 2\%$  auf  $55\% \pm 1\%$ . Ähnlich wie bei Iodid und Perrhenat bleibt auch für Nitrat die relative Adsorption im Konzentrationsbereich zwischen 1 mM und 5 mM annähernd gleich, und fällt erst ab einer Konzentration von 5 mM stärker ab. Die beiden bivalenten Anionen Sulfat und Selenit werden deutlich schlechter als die monovalenten Anionen adsorbiert. Die relative Adsorption sinkt von  $70\% \pm 4\%$  (Sulfat) bzw.  $54\% \pm 8\%$  (Selenit) bei einer Konzentration von 1 mM auf  $15\% \pm 2\%$  (Sulfat) bzw.  $13\% \pm 2\%$  (Selenit) für die Konzentration von 10 mM. Im Gegensatz zu der Adsorption der monovalenten Anionen nimmt die relative Adsorption dabei im Bereich zwischen 1 mM und 5 mM am stärksten ab.

#### **MX-HDTMA-120**

Auch bei der Adsorption an MX-HDTMA-120 weisen Iodid und Perrhenat die größten relativen Adsorptionswerte auf, gefolgt von Nitrat, Sulfat und Selenit. Die Adsorption von Iodid und Perrhenat ist für niedrige Konzentration (1 mM und 2,5 mM) wie schon bei MX-HDPy-170 nahezu vollständig. Im Unterschied zu der Adsorption an MX-HDPy-170 sinkt sie aber schon ab einer Konzentration von 5 mM relativ konstant ab und beträgt für die 10 mM-Konzentration  $54\% \pm 16\%$  für Iodid und  $48\% \pm 1\%$  für Perrhenat. Auch die relative Adsorption von Nitrat liegt für MX-HDTMA-120 unter der relativen Adsorption an MX-HDPy-170. Sie nimmt von  $71\% \pm 7\%$  bei einer Konzentration von 1 mM auf  $39\% \pm 1\%$  bei einer Konzentration von 10 mM ab. Die Adsorption der beiden bivalenten Anionen an MX-HDTMA-120 entspricht größtenteils derjenigen an MX-HDPy-170. Die relativen Adsorptionswerte liegen bei  $81\% \pm 3\%$  (Sulfat) bzw.  $57\% \pm 6\%$  (Selenit) für die geringste untersuchte Konzentration (1 mM) und bei  $15\% \pm 1\%$  (Sulfat) bzw.  $10\% \pm 1\%$  (Selenit) für die höchste untersuchte Konzentration (10 mM).

#### **MX-BE-120**

Bei der Adsorption der Anionen an MX-BE-120 entsprechen die beobachteten Werte der relativen Adsorption weitestgehend denen der Adsorption an

MX-HDTMA-120. Auch bei diesem Organoton zeigen Iodid und Perrhenat die größte relative Adsorption von nahezu 100% für die beiden niedrigsten Konzentrationen (1 mM und 2,5 mM) und  $54\% \pm 1\%$  (Iodid) bzw.  $44\% \pm 5\%$  (Perrhenat) bei einer Konzentration von 10 mM. Die für Nitrat gemessenen relativen Adsorptionswerte liegen zwischen  $84\% \pm 5\%$  (1 mM) und  $40\% \pm 0.2\%$  (10 mM). Bei den beiden zweiwertigen Anionen wird Sulfat wieder etwas besser adsorbiert als Selenit, mit einer relativen Adsorption von  $73\% \pm 2\%$  bei 1 mM (Selenit  $57\% \pm 3\%$ ) und  $17\% \pm 1\%$  bei 10 mM (Selenit  $15\% \pm 1\%$ ).

### 3.5.2 Langmuir-Isothermen/Adsorptionskapazität

Die Adsorption der Anionen an die Organotone kann mit einer Langmuirfunktion angenähert werden (vgl. Abschnitt 3.1.2):

$$q = \frac{q_{max}KC}{1 + K \cdot C} \quad \text{mit } K = \frac{k_{ads}}{k_{des}}$$

Dabei sind der Oberflächenüberschuss  $q$  ( $\text{mol kg}^{-1}$ ) und die Konzentration  $C$  ( $\text{mol l}^{-1}$ ) Messergebnisse. Der maximale Oberflächenüberschuss  $q_{max}$  und der Quotient  $K$  der Reaktionskonstanten von Ad- und Desorption können durch das Anpassen an die Langmuirfunktion aus den Messdaten gewonnen werden. Die Messdaten für die drei Organotone und die verschiedenen Anionen sind in Abbildung 3.9 zusammen mit den eingepassten Langmuirfunktionen dargestellt. Einen Überblick über die ermittelten Parameter  $q_{max}$  und  $K$  sowie das Bestimmtheitsmaß  $r^2$  bietet Tabelle 3.2. Der maximale Oberflächenüberschuss  $q_{max}$  entspricht der Adsorptionskapazität des Organotones für das jeweilige Anion. Alle drei untersuchten Organotone weisen die höchste Kapazität für Iodid auf, gefolgt von Perrhenat, Nitrat, Sulfat und Selenit. Die Daten von Iodid und Perrhenat weichen im niedrigen Konzentrationsbereich teils erheblich von den eingepassten Langmuirfunktionen ab, so dass die Bestimmtheitsmaße sehr gering sind. Durch die Verwendung der Freundlich- Temkin-, oder Henry-Isotherme lässt sich allerdings auch keine Verbesserung der Übereinstimmung von Messdaten und Funktion erzielen.

### 3.5. ERGEBNISSE II: VERSUCHE ZUR ANIONENADSORPTION UND ANIONENSELEKTIVITÄT

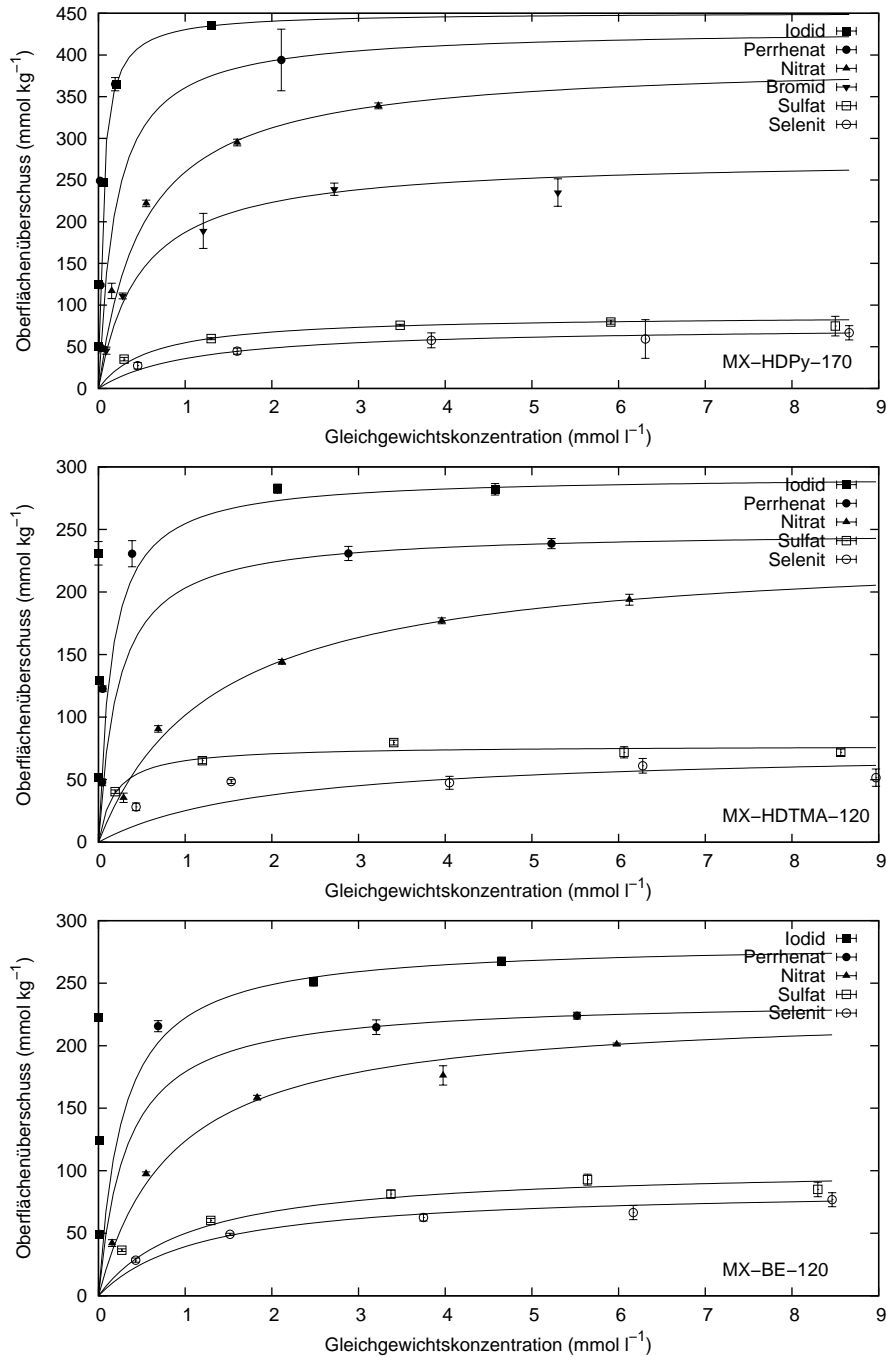


Abbildung 3.9: Langmuir-Adsorptionsisothermen von Iodid, Perrhenat, Nitrat, Sulfat und Selenit an MX-HDPy-170 (oben), MX-HDTMA-120 (Mitte) und MX-BE-120 (unten). Fehlerbalken geben die Standardabweichung von drei parallelen Proben wieder.

### 3.5.3 Chlorid-Desorption durch die Anionenadsorption Chloridgehalt in der Lösung

Die Adsorption eines Anions an den Organoton führt zu einer mit der Ionenchromatographie messbaren Desorption von Chlorid. Die Chloridmenge ist dabei abhängig von der adsorbierten Anionenmenge. In der Abbildung 3.10 ist die Chlorid-Desorption gegenüber der jeweiligen Anionen-Adsorption für die drei Organobentonite aufgetragen. Dabei ist eine lineare Abhängigkeit der Chlorid-Desorption von der Anionen-Adsorption zu erkennen, aus der gefolgert werden kann, dass die Anionenadsorption die Folge eines Austauschprozesses mit Chlorid ist. Die Steigung der an die Messwerte angepassten Geraden entspricht dabei dem stöchiometrischen Verhältnis des Anionenaustausches. Der Achsenabschnitt der Geraden liegt in allen untersuchten Fällen über dem Nullpunkt und entspricht einer Chlorid-Desorption, die unabhängig von der Anion-Adsorption ist. Aus der hier durchgeführten Ana-

Tabelle 3.2: Langmuir-Parameter für die Adsorptionsisothermen der Anionenadsorption. Angegeben sind der Oberflächenüberschuss  $q_{max}$  und  $K = k_{ads}/k_{des}$  und das Bestimmtheitsmaß  $r^2$ .

Anion	$q_{max}$	K	$r^2$
MX-HDPy-170			
Iodid	451	20,8	0,55
Perrhenat	431	5,1	0,09
Nitrat	393	2,0	0,98
Bromid	276	2,1	0,98
Sulfat	88	1,7	0,97
Selenit	75	0,9	0,96
MX-HDTMA-120			
Iodid	293	6,7	0,33
Perrhenat	249	4,4	0,40
Nitrat	236	0,8	0,99
Sulfat	77	5,4	0,90
Selenit	75	0,5	0,95
MX-BE-120			
Iodid	283	3,7	0,90
Perrhenat	237	3,1	0,43
Nitrat	230	1,2	0,87
Sulfat	103	0,9	0,92
Selenit	86	0,8	0,79

lyse lässt sich nicht erkennen, ob das in diesem Bereich messbare Chlorid gemeinsam mit einem Natrium-Ion oder mit einem organischen Kation vom Ton desorbiert.

Für die Desorption als Organokation-Chlorid-Paar würde die qualitative Beobachtung sprechen, dass die Lösungen der nur mit bidestilliertem Wasser vermischten Tonproben in den Batchversuchen eine Schaumbildung zeigen. Eine mögliche Erklärung könnte in der die adsorbierte Organokationschicht destabilisierenden Wirkung des bidestilliertem Wassers liegen. Da eine erhöhte Elektrolytkonzentration die adsorbierte Schicht stabilisiert (Abschnitt 2.1.2), könnte umgekehrt das Fehlen einer äußeren Salzkonzentration zur Ablösung einzelner der nur über hydrophobe Wechselwirkung gebundenen Organokationen und des aus Gründen des Ladungsgleichgewichts co-adsorbierten Chlorids führen.

### **MX-HDPy-170**

Der Austausch von Chlorid durch die sechs untersuchten Anionen wird für MX-HDPy-170 sehr gut durch eine lineare Funktion beschrieben, mit Bestimmtheitsmaßen  $r^2 > 0,94$  für alle untersuchten Anionen (Abb. 3.10, oben). Die Steigungen der Geraden liegen für die monovalenten Anionen zwischen 0,9 (Perrhenat) und 0,6 (Iodid). Da die Steigung dem stöchiometrischen Verhältnis des Anionenaustausches entspricht, bedeuten die Steigungen  $< 1$ , dass nicht für jedes adsorbierte Anionen ein Chloridion desorbiert wird. Eine mögliche Begründung wäre die Adsorption eines Teils der Anionen an pH-spezifischen Bindungsstellen oder an den Gefäßwänden und Verunreinigungen des Tones. Für Iodid wird in Abschnitt 3.5.7 auch die Möglichkeit eines weiteren Adsorptionsmechanismus zusätzlich zum Anionenaustausch diskutiert. Besonders auffällig ist die Abweichung vom erwarteten stöchiometrischen Verhältnis für die beiden bivalenten Anionen. Die ermittelte Steigung der Geraden beträgt für Selenit 1 und für Sulfat 1,2 und liegt damit deutlich unter dem erwarteten Wert von 2. Zusätzlich zu den bereits für die monovalenten Anionen diskutierten Prozessen könnte bei den bivalenten Anionen auch eine Oxidation des Anions zu einer einwertigen Spezies (z.B.  $\text{HSO}_4^-$ ) eine Rolle im Austauschprozess spielen. Auch eine Beteiligung der anorganischen  $\text{Na}^+$ -Ionen am Adsorptionsprozess könnte zu der beobachteten geringen Desorption von Chlorid führen, indem eines der beiden  $\text{Na}^+$ -

### KAPITEL 3. ANIENENADSORPTION AN DIE ORGANOTONE

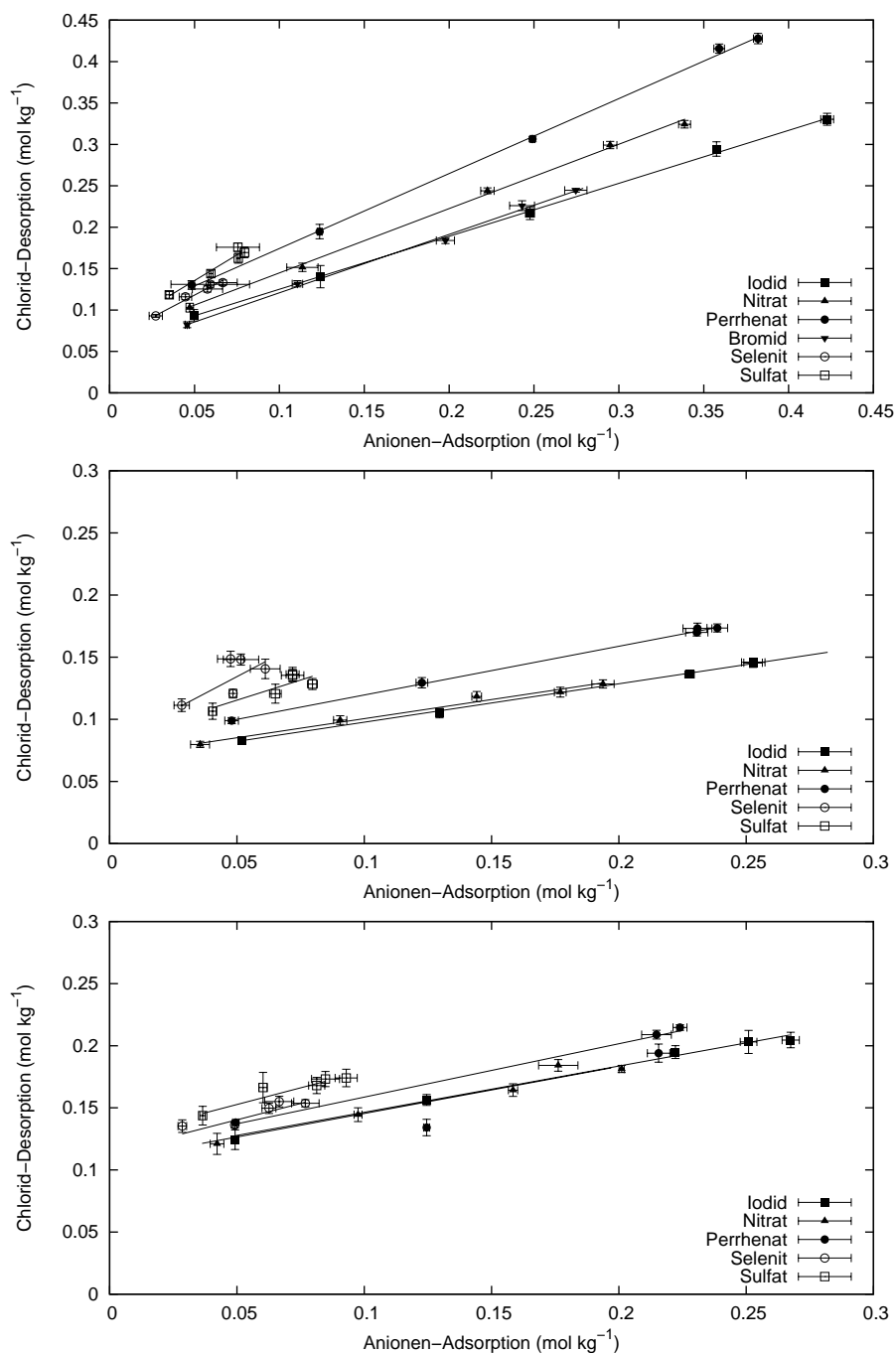


Abbildung 3.10: Anionenaustausch von Chlorid gegen Iodid, Perrhenat, Nitrat, Sulfat und Selenit an MX-HDPy-170 (oben), MX-HDTMA-120 (Mitte) und MX-BE-120 (unten). Fehlerbalken geben die Standardabweichung von drei parallelen Proben wieder.

Co-Ionen von Sulfat oder Selenit die halbe Ladung des Anions kompensiert und somit nur noch ein Chloridion zur Wahrung des Ladungsgleichgewichts ausgetauscht werden muss.

#### **MX-HDTMA-120**

Bei der Adsorption der Anionen an MX-HDTMA-120 wird ebenfalls Chlorid desorbiert. Für die drei monovalenten Anionen ist dabei ebenfalls eine lineare Beziehung zwischen Adsorption der Anionen und Desorption von Chlorid erkennbar, allerdings liegt die Steigung der Geraden mit 0,3 bis 0,4 deutlich unter dem erwarteten Wert für einen eins-zu-eins Austausch der beteiligten Anionen. Die geringe Adsorption der beiden zweiwertigen Anionen macht eine Darstellung der Beziehung zwischen ad- und desorbierten Anionen durch eine Gerade problematisch. Das Bestimmtheitsmaß der Ausgleichsgeraden ist mit  $r^2 = 0,8$  für Sulfat schon relativ niedrig. Für Selenit ist die Annäherung der Messwerte durch eine Gerade bei einem Bestimmtheitsmaß von  $r^2 = 0,5$  eigentlich nicht mehr zu vertreten. Obwohl die Desorption von Chlorid in einer linearen Beziehung zur Adsorption von Iodid, Perrhenat und Nitrat steht, ist das geringe Austauschverhältnis von 0,3 Chloridionen pro Anion ein Hinweis darauf, dass die Adsorption nicht allein durch einen Anionenaustausch erklärt werden kann.

#### **MX-BE-120**

Auch bei der Anionenadsorption an MX-BE-120 folgt das Verhältnis zwischen Ad- und Desorption einer linearen Beziehung. Allerdings haben die Messwerte teilweise hohe Standardabweichungen, so dass die Bestimmtheitsmaße der Beziehungen für Perrhenat, Selenit und Sulfat bei  $r^2(Re) = 0,83$ ,  $r^2(Se) = 0,81$  und  $r^2(S) = 0,88$  liegen. Das aus den Geradensteigungen ermittelte stöchiometrische Verhältnis zwischen Chloriddesorption und Anionenadsorption liegt für MX-BE-120 zwischen 0,4 und 0,5 und somit ebenso wie für MX-HDTMA-120 deutlich unter den zu erwartenden Werten.

### 3.5.4 Chlorid-Desorption durch die Anionenadsorption Analyse des Organotones

Der Austausch von Chlorid gegen Iodid, Perrhenat und Selenit konnte mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse auch direkt am Organoton beobachtet werden. In Abbildung 3.11 ist der Chlorgehalt des Organotones MX-HDPy-170 gegenüber dem Iod, Rhenium, und Selengehalt aufgetragen. Alle Werte wurden auf den parallel bestimmten Siliziumgehalt der Probe normiert, um eine Verfälschung des Massenanteils durch die Zunahme der adsorbierten Menge zu verhindern (vgl. Abschnitt 2.2.6). Dabei ist jeweils eine Zunahme des Iod-, Rhenium- oder Selengehaltes des trockenen Organotones mit zunehmender Anionenkonzentration der bei der Adsorption benutzten Lösung erkennbar. Parallel dazu nimmt der Chlorgehalt des Organotones linear ab. Bei der Adsorption von Perrhenat wird dabei alles im Organoton verfügbare Chlorid ausgetauscht, so dass für die beiden Proben aus der Adsorption mit den größten Perrhenatkonzentrationen kein Chlor mehr messbar ist. Der Austausch von Iodid ist fast ebenso vollständig, die Probe mit der größten Konzentration an Iodid enthält nur noch eine sehr geringe Menge Chlor. Im Gegensatz dazu nimmt der Chlorgehalt bei den Selenproben nur geringfügig ab, Chlorid kann also durch Selenit kaum ausgetauscht werden. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die beobachtete geringe Selenitadsorption eine Folge der Selektivität des Organotones ist. Die Steigungen der Geraden in der Abbildung 3.11 liegen mit 0,8 für Iodid und Perrhenat sowie mit 1,4 für Selenit wie schon bei der Analyse der Adsorptionslösung beobachtet (Abschnitt 3.5.3) unter dem aus der Ladung der Anionen zu erwartenden stöchiometrischen Verhältnissen von 1 (Iodid und Perrhenat) bzw. 2 (Selenit). Dies könnte die Folge eines weiteren Adsorptionsmechanismus des Organotones neben dem Anionenaustausch sein.

### 3.5.5 Selektivität der Organotone für Anionen

Aus den oben beschriebenen Versuchsergebnissen lassen sich die Austauschisothermen sowie die Separations- und Selektivitätskoeffizienten für die Adsorption von Anionen an die Organotone berechnen.



### 3.5. ERGEBNISSE II: VERSUCHE ZUR ANIONENADSORPTION UND ANIONENSELEKTIVITÄT

---

Der Selektivitätskoeffizient für den Austausch von Chlorid mit einem anderen Anion A mit Ladung z ist:

$$K_A^{Cl^-}(C) = \frac{(C_{Cl^-})_{ads}^z (C_A)_{lsg}^{1+}}{(C_A)_{ads}^{1+} (C_{Cl^-})_{lsg}^z} \quad \text{vgl. 3.1.3}$$

Die Konzentrationen von Chlorid und den anderen Anionen in der Lösung ( $C_{lsg}$ ) sind Messergebnisse, die Konzentration der Anionen am Adsorber ( $C_{ads}$ ) kann per Differenzbildung aus der zugegebenen Konzentration vor der Adsorption und der Konzentration in der Gleichgewichtslösung gefunden werden. Der ursprüngliche Chloridgehalt der Organotone kann jedoch nicht bestimmt werden.

Allerdings wird die vor der Anionenadsorption im Ton gebundene Menge Chlorid a) für den jeweiligen Ton konstant sein, so dass sich die Ergebnisse von Versuchen, die mit demselben Material durchgeführt worden, untereinander vergleichen lassen, und b) wird die ursprünglich im Organoton vorhandene Menge Chlorid mindestens der vom jeweiligen Ton desorbierten Menge entsprechen. In den folgenden Berechnungen wird deshalb für den ursprüng-

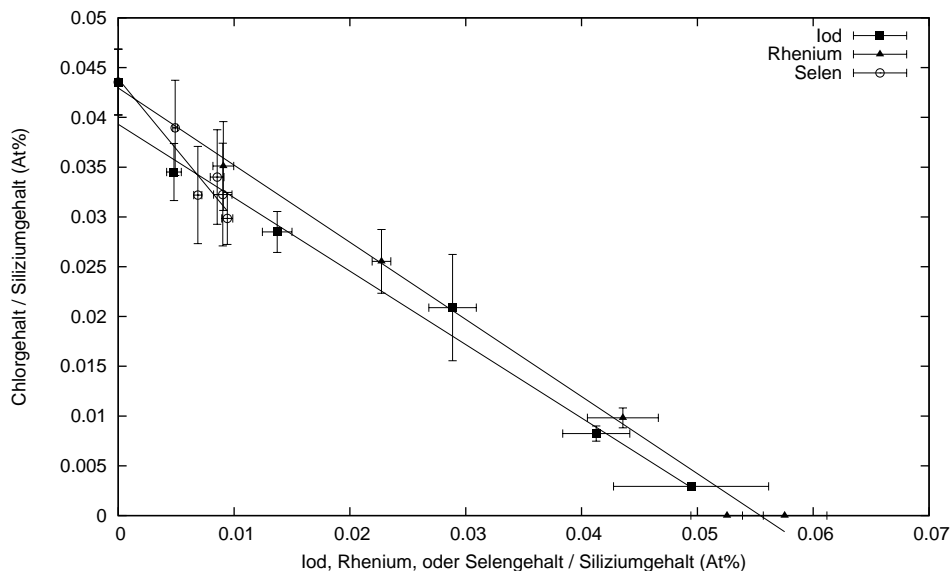


Abbildung 3.11: Chlorgehalt von MX-HDPy-170 gegenüber dem Gehalt an Iod, Rhenium, oder Selen. Fehlerbalken geben die Standardabweichung von fünf Messpunkten auf der Tablettenoberfläche wieder.

lichen Chloridgehalt eines Organotones die größte vom jeweiligen Organoton desorbierte Chloridmenge (plus deren Standardabweichung)<sup>4</sup> eingesetzt.

#### **Austauschisothermen**

In der Abbildung 3.12 ist neben den Austauschisothermen für die drei Organobentonite auch die Grenzisotherme für den nichtselektiven einwertig-einwertigen Austausch abgebildet. Die Grenzisotherme für den einwertig-zweiwertigen Austausch ist nicht abgebildet, da diese immer über derjenigen des gleichwertigen Austausches liegt (vgl. Abschnitt 3.1.4). Die beiden zweiwertigen Anionen Sulfat und Selenit liegen jedoch schon unter oder gleichauf mit der abgebildeten Grenzisotherme, und können somit nicht oberhalb der einwertigen-zweiwertigen Grenzisotherme liegen.

Die abgebildeten Austauschisothermen zeigen eine deutliche Selektivität aller drei Organobentonite für Iodid und Perrhenat an, wobei aus dieser Darstellung nicht eindeutig entschieden werden kann, welches dieser beiden Anionen gegenüber dem anderen bevorzugt werden würde. Auch die Austauschisothermen für Nitrat und Bromid (nur bei MX-HDPy-170 untersucht) liegen oberhalb der Grenzisotherme und werden somit gegenüber der Adsorption von Chlorid bevorzugt. Im Gegensatz dazu werden die beiden zweiwertigen Anionen Sulfat und Selenit, wie bereits oben diskutiert, nicht bevorzugt adsorbiert.

#### **Separations- und Selektivitätskoeffizienten**

Bei der Berechnung der Separations- und Selektivitätskoeffizienten nach Abschnitt 3.1.3 zeigt sich eine Abhängigkeit von der zugegebenen Anionkonzentration. Die in Abbildung 3.13 dargestellten Separationskoeffizienten weisen eine Abhängigkeit von der bei der Adsorption zugegebenen Anionkonzentration auf, und nehmen mit dieser ab. Die Reihenfolge der Koeffizienten bleibt dabei jedoch unverändert und zeigt eine Affinität der Organotone für Anionen entsprechende folgender Reihe auf:

Perrhenat > Iodid > Nitrat > Bromid > Chlorid > Sulfat > Selenit

---

<sup>4</sup> Die Standardabweichung wird addiert, um bei der Differenzbildung von aktueller und ursprünglicher Chloridkonzentration keine Werte kleiner Null zu erhalten.

### 3.5. ERGEBNISSE II: VERSUCHE ZUR ANIONENADSORPTION UND ANIONENSELEKTIVITÄT

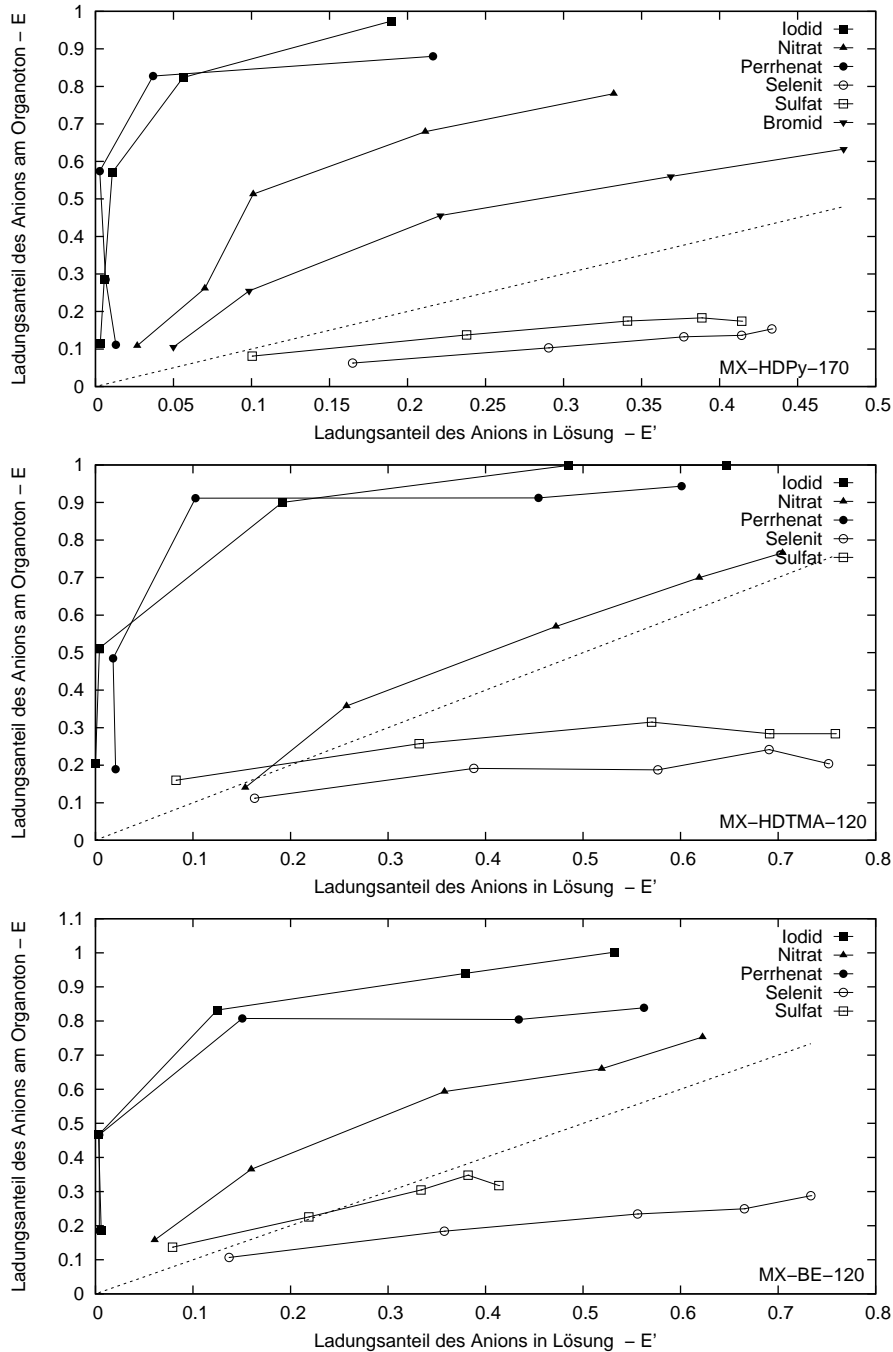


Abbildung 3.12: Experimentell ermittelte Austauschisothermen für  $Cl^- \rightarrow I^-$ ,  $Cl^- \rightarrow ReO_4^-$ ,  $Cl^- \rightarrow NO_3^-$ , sowie  $Cl^- \rightarrow SO_4^{2-}$  und  $Cl^- \rightarrow SeO_3^{2-}$  an MX-HDPy-170 (oben), MX-HDTMA-120 (Mitte) und MX-BE-120 (unten). Die gestrichelte Linie entspricht der Grenzisotherme für den nicht-selektiven Austausch. Die durchgezogenen Linien sollen lediglich die Zuordnung der Messpunkte eines Anions zueinander erleichtern.

Die geringere Selektivität der Organotone für Sulfat und Selenit gegenüber Chlorid kann aus der Position der gestrichelt eingezeichneten Grenzisotherme für den nichtselektiven Austausch gesehen werden. Für geringere Iodid- und Perrhenatkonzentrationen wachsen die Koeffizienten teilweise sprunghaft an. Dabei handelt es sich wahrscheinlich um ein rein rechnerisches Phänomen, da die im Nenner der Gleichung für die Separationskoeffizienten stehende Gleichgewichtskonzentration der beiden Anionen in diesem Konzentrationsbereich sehr gering wird. Die Selektivität der Organotone zwischen den sehr gut adsorbierenden Ionen Iodid und Perrhenat wird in Abschnitt 3.5.6 gezielt untersucht.

Die Selektivitätskoeffizienten für die Anionenadsorption an die Organotone wurden per linearer Regression aus den Ergebnissen der Adsorptionsversuche ermittelt. In Abbildung 3.14 sind die Verhältnisse der Anionen- und Chloridkonzentrationen am Organoton den Verhältnissen der Anionen- und Chloridkonzentration in der Lösung gegenübergestellt. Die Selektivitätskoeffizienten entsprechen den Steigungen der ebenfalls eingezeichneten Regressionsgeraden und sind in Tabelle 3.3 wiedergegeben.

Tabelle 3.3: Selektivitätskoeffizienten der drei Organobentonite für die untersuchten Anionen gegenüber Chlorid.

Anion	MX-HDPy-170	MX-HDTMA-120	MX-BE-120
	$k_c$	$k_c$	$k_c$
Perrhenat	219.2	46,7	69,2
Iodid	15.43	3,8	17,9
Nitrat	6.29	1,6	3,4
Bromid	1.5		
Sulfat	0.06	1,6	2,9
Selenit	0.02	2,8	0,9

### 3.5. ERGEBNISSE II: VERSUCHE ZUR ANIONENADSORPTION UND ANIONENSELEKTIVITÄT

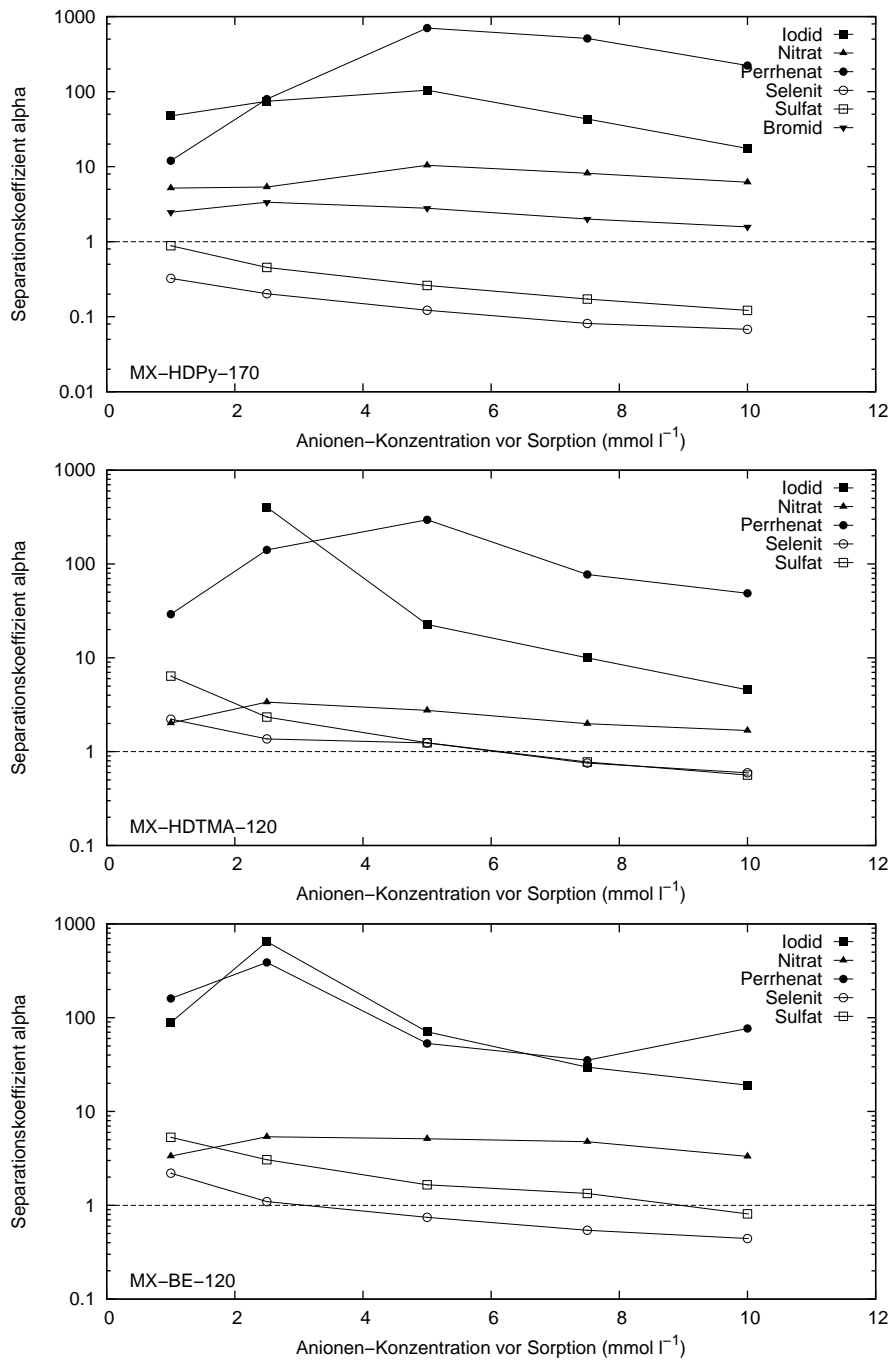


Abbildung 3.13: Separationskoeffizienten für die Adsorption verschiedener Anionen an MX-HDPy-170 (oben), MX-HDTMA-120 (Mitte) und MX-BE-120 (unten).

### KAPITEL 3. ANIONENADSORPTION AN DIE ORGANOTONE

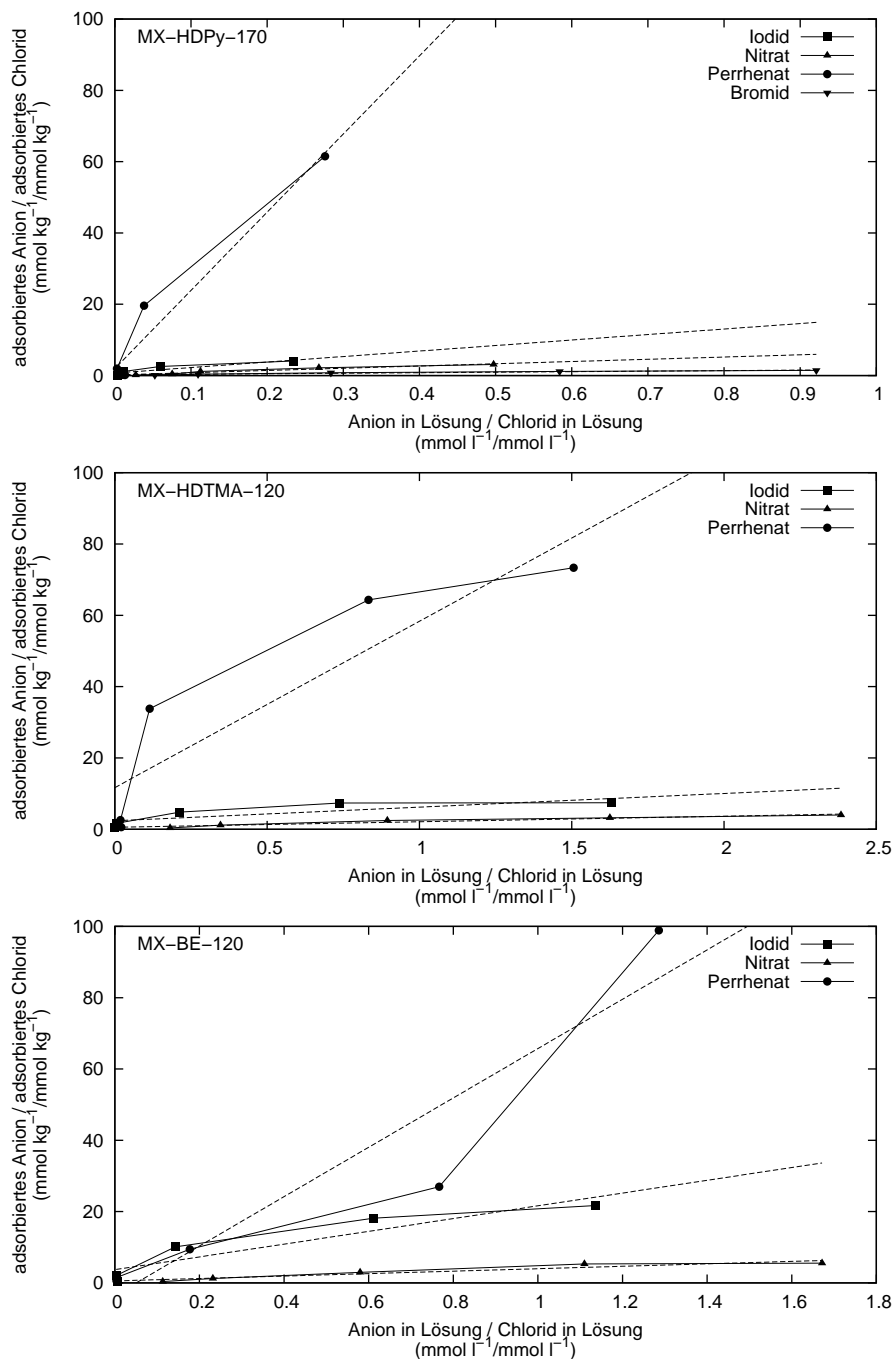


Abbildung 3.14: Ermittlung der Selektivitätskoeffizienten  $K$  für Iodid, Perrhenat und Nitrat gegenüber Chlorid durch lineare Regression aus den Konzentrationsverhältnissen am Organoton und in der Gleichgewichtslösung. Die Steigungen der gestrichelten Geraden entsprechen den Selektivitätskoeffizienten und sind in Tabelle 3.3 angegeben.

### 3.5.6 Konkurrenz von Iodid und Perrhenat

Da in den vorhergegangenen Versuchen zur Adsorption und der Ermittlung der Selektivität sowohl Iodid wie auch Perrhenat sehr hohe relative Adsorption zeigten, und da die Organotone eine hohe Selektivität für beide Anionen aufweisen, wurde in einem weiteren Versuch an MX-HDPy-170 die Selektivität zwischen diesen beiden Anionen bestimmt. Die Gesamtkonzentration der Anionen wurde in dem Versuch konstant gehalten, und nur das Verhältnis von Iodid zu Perrhenat von 1/9 bis 9/1 variiert (s. Abschnitt 3.2.4).

In der obersten der drei Graphiken in Abbildung 3.15 sind die in dem Versuch adsorbierten Mengen Iodid und Perrhenat, sowie die desorbierte Menge Chlorid aufgetragen. Es ist gut sichtbar, dass die desorbierte Menge Chlorid bei allen Konzentrationsverhältnissen von Iodid und Perrhenat konstant bleibt, und somit wohl der maximal austauschbaren Menge Chlorid für diesen Organoton entspricht. Weiterhin ist eine Bevorzugung der Adsorption von Perrhenat gegenüber der Adsorption von Iodid erkennbar, da bei gleichen angebotenen Mengen (Konzentration beider Anionen 5 mM) eine größere Menge Perrhenat als Iodid sorbiert wird. Der Schnittpunkt, bei der von beiden Anionen gleiche Mengen adsorbiert werden, liegt bei einer Konzentration von etwa 6.5 mM Iodid und 3.5 mM Perrhenat.<sup>5</sup> Auch bei einer Perrhenat-Konzentration von 1 mM wird die Iodidadsorption noch beeinträchtigt, so dass die adsorbierte Iodidmenge unter der desorbierten Chloridmenge liegt.

Die Bevorzugung von Perrhenat gegenüber Iodid lässt sich sehr gut in der Darstellung der Austauschisothermen (Abbildung 3.15, Mitte) erkennen. Während sich die konkav geformte Isotherme für Perrhenat über der Grenzisotherme des unspezifischen Austausches befindet, liegt die konvexe Iodid-Isotherme darunter.

Die Ermittlung des Selektivitätskoeffizienten mittels linearer Regression ist unten in Abbildung 3.15 dargestellt. Die Steigung der Geraden von 5,5 gibt den relativen Selektivitätskoeffizienten zwischen Perrhenat und Iodid an. Die

---

<sup>5</sup> Diese Konzentrationen wurden allerdings nicht direkt zugegeben, sondern per Extrapolation aus den umgebenden Konzentrationen berechnet.

Selektivitätsreihenfolge für MX-HDPy-170 lautet also:

Perrhenat > Iodid > Nitrat > Bromid > Chlorid > Sulfat > Selenit

Die Bevorzugung von Perrhenat gegenüber von Iodid scheint im Widerspruch zu den in Abschnitt 3.1.2 aus der Langmuirisothermen ermittelten Adsorptionskapazitäten zu liegen, die für Iodid bei gleichen eingesetzten Konzentrationen höher als die von Perrhenat sind. Allerdings muss berücksichtigt werden, dass die an die Messwerte angepassten Langmuir-Funktionen besonders für Perrhenat sehr geringe Bestimmtheitsmaße haben (s. Tab. 3.2) und die ermittelten Adsorptionskapazitäten deshalb mit einer hohen Unsicherheit behaftet sind. Aufgrund der Selektivitätsreihenfolge müsste eine höhere Adsorptionskapazität der Organobentonite für Perrhenat als für Iodid erwartet werden.

#### 3.5.7 Einfluss des Gegen-Kations auf die Iodidsorption

Beim Vergleich der relativen Adsorption von Natrium- und Kaliumiodid im Konzentrationsbereich 1 mM bis 10 mM fällt auf, dass die relative Adsorption für NaI höher ist als für KI (Abbildung 3.16, oben links). Trägt man die adsorbierten Iodidmengen der beiden Salze, sowie die dadurch desorbierten Chloridmengen gegen die Adsorptionskonzentration auf (Abbildung 3.16, oben rechts), so ist erkennbar, dass die desorbierten Chloridmengen für beide Salze recht ähnlich sind und in etwa der Menge adsorbierten Kaliumiodids entsprechen, während die Menge adsorbierten Natriumiodids höher ist. Im direkten Vergleich der Iodidadsorption mit der Chloriddesorption (Abbildung 3.16, unten links) entspricht dies einer niedrigeren Steigung der Austauschgeraden für NaI von 0,62 gegenüber der Steigung der KI-Austauschgeraden von 0,85. Der Unterschied in der Adsorption von Natriumiodid und Kaliumiodid ist auch an den Austauschisothermen sichtbar (Abbildung 3.16, unten rechts).

Diese Ergebnisse lassen sich so interpretieren, dass es für Natriumiodid außer dem Anionenaustausch mit Chlorid noch einen weiteren Adsorptionsmechanismus gibt, der für Kaliumiodid nicht verfügbar ist. Eine mögliche Erklärung könnte in der Aufnahme von anorganischen  $\text{Na}^+ - \text{I}^-$  Ionenpaa-



ren in die Zwischenschichten des Organotones bestehen. Dabei handelt es sich um nicht vollständig dissoziierte Kation-Anion-Paare, die in den Zwischenschichttraum des Organotons inkorporiert werden, ohne das Ladungsgleichgewicht zu verändern. Experimentell konnten z.B. Ferrage et al. (2005)  $\text{Ca}^+$ -Cl Ionenpaare<sup>6</sup> mit Hilfe von XRD-Untersuchungen in Montmorillonit-Zwischenschichten beobachten. Bei den von Meleshyn (2005) durchgeführten MC-Simulationen von HDPy-Montmorillonit lagen die Chloridionen sehr eng assoziiert mit den in den Zwischenschichten verbliebenden  $\text{Na}^+$ -Ionen vor. Ein Grund für die Existenz dieser Ionenpaare könnte dabei der sehr geringe Wassergehalt der Organoton-Zwischenschichten sein, der eine vollständige Trennung der Kationen und Anionen durch Hydrathüllen nicht ermöglicht.

Die Aufnahme von Natrium-Iodid-, aber nicht von Kalium-Iodid-Paaren könnte dabei durch die unterschiedlichen Größen der van-der-Waals-Radien der Kationen,  $r(\text{K}^+) = 2,35 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{Na}^+) = 1,90 \text{ \AA}$ , begründet sein. Da das K-I-Paar dadurch größer ist als das Na-I-Paar, ist die Bindung des Paares geringer, so dass Kaliumiodid leichter dissoziiert als Natriumiodid. Zusätzlich könnte die größere Ausdehnung des K-I-Paares gegenüber dem Na-I-Paar dessen Mobilität innerhalb der mit organischen Kationen gefüllten Zwischenschicht verringern.

### 3.6 Zusammenfassung der Ergebnisse zur Anionenselektivität

Die in dieser Arbeit verwendeten Anionen Iodid, Perrhenat, Nitrat, Sulfat und Selenit werden alle durch die drei untersuchten Organotone MX-HDPy-170, MX-HDTMA-120 und MX-BE-120 adsorbiert. Die relative Adsorption ist dabei für Perrhenat und Iodid am höchsten, gefolgt von Nitrat, Sulfat und Selenit. Diese Reihenfolge gilt für alle drei Organotone. Die Adsorption lässt sich durch die Langmuir-Isotherme beschreiben, wobei aus dieser auch die maximalen Adsorptionskapazitäten der Organobentonite für das jeweilige Anion ermittelt wurden.

---

<sup>6</sup> Im Gegensatz zu den hier diskutierten ladungsneutralen K-I und Na-I-Paaren sind die  $\text{Ca}^+$ -Cl-Paare einfach positiv geladen, da das eine vorhandene Chlorid nur eine der zwei Ladungen des  $\text{Ca}^{2+}$ -Ions kompensiert.

Die Adsorption der oben genannten Anionen führt zur Desorption von Chlorid von den Organotonen. Das stöchiometrische Verhältnis zwischen der desorbierten Chloridmenge und der adsorbierten Anionenmenge liegt dabei geringfügig unter dem erwarteten Verhältnis für einen eins-zu-eins bzw. einen zwei-zu-eins-Austausch. Eine mögliche Erklärung dafür könnte die Existenz eines zusätzlichen Sorptionsmechanismus, der nicht auf einem Anionenaustausch beruht, sein. Beim Vergleich der adsorbierten Mengen von Natrium- und Kaliumiodid wurden in diesem Zusammenhang höhere Adsorptionsmengen von Iodid beobachtet, wenn dieses als Natriumiodid zugesetzt wurde. Zur Erklärung dieser Beobachtung wurde dabei die Aufnahme von ladungsneutralen Ionenpaaren in den Schichtzwischenraum der Organotone vorgeschlagen. Der Vorschlag stützt sich auf die experimentellen Ergebnisse anderer Arbeitsgruppen, die solche Ionenpaare im Schichtzwischenraum von naturbelassenen Tonen beobachtet haben, und auf Überlegungen bezüglich der Größe der Natrium- und Kaliumiodid-Paare.

Der Anionenaustausch von Chlorid mit den untersuchten Anionen lässt sich in Form von Austauschisothermen darstellen. An diesen kann gleichzeitig die Selektivität der Organotone für die verschiedenen Anionen abgelesen werden. Die Selektivität lässt sich auch durch die Berechnung der Selektivitätskoeffizienten ermitteln. Beide Methoden führen zu der folgenden, für alle drei Organotone gleichen, Selektivitätsreihenfolge:

Perrhenat > Iodid > Nitrat > Bromid > Chlorid > Sulfat > Selenit

Die Selektivitäten wurden dabei jeweils gegenüber Chlorid ermittelt und nur für die beiden stark bevorzugt adsorbierten Ionen Iodid und Perrhenat noch einmal im direkten Vergleich bestimmt.

### **3.7 Interpretation der Selektivitätsreihenfolge und theoretische Begründung**

Die hier ermittelte Selektivitätsreihe der Organotone folgt für die monovalenten Anionen der Größe und der Hydratisierungsenergie der Anionen (Tab. 3.1, S. 61), wobei große Anionen mit geringen Hydratisierungsenergien

### 3.7. INTERPRETATION DER SELEKTIVITÄTSREIHENFOLGE UND THEORETISCHE BEGRÜNDUNG

---

wie Iodid und Perrhenat bevorzugt adsorbiert werden. Die beiden bivalenten Anionen Sulfat und Selenit sind zwar ebenfalls recht groß, haben jedoch aufgrund ihrer doppelten Ladung höhere Hydratisierungsenergien. In den hier durchgeführten Versuchen wurden sie entsprechend sehr viel schlechter adsorbiert als die monovalenten Anionen. Die Selektivität der Organotone ließe sich damit als einfacher thermodynamischer Prozess erklären, bei dem der Austausch eines adsorbierten Anions gegen ein anderes erfolgt, wenn dies energetisch günstig ist.

Diese Interpretation passt auch zu den Beobachtungen von Li und Bowman (1997) und Li et al. (1998), bei denen die Organotone Chromat bevorzugt gegenüber Bromid und Chlorid, jedoch nicht gegenüber Nitrat adsorbierten. Li und Bowman (1997) weisen dabei ebenfalls darauf hin, dass die von ihnen beobachtete Selektivität der lyotropische Reihe abnehmender Hydratisierung folgt.

### KAPITEL 3. ANIONENADSORPTION AN DIE ORGANOTONE

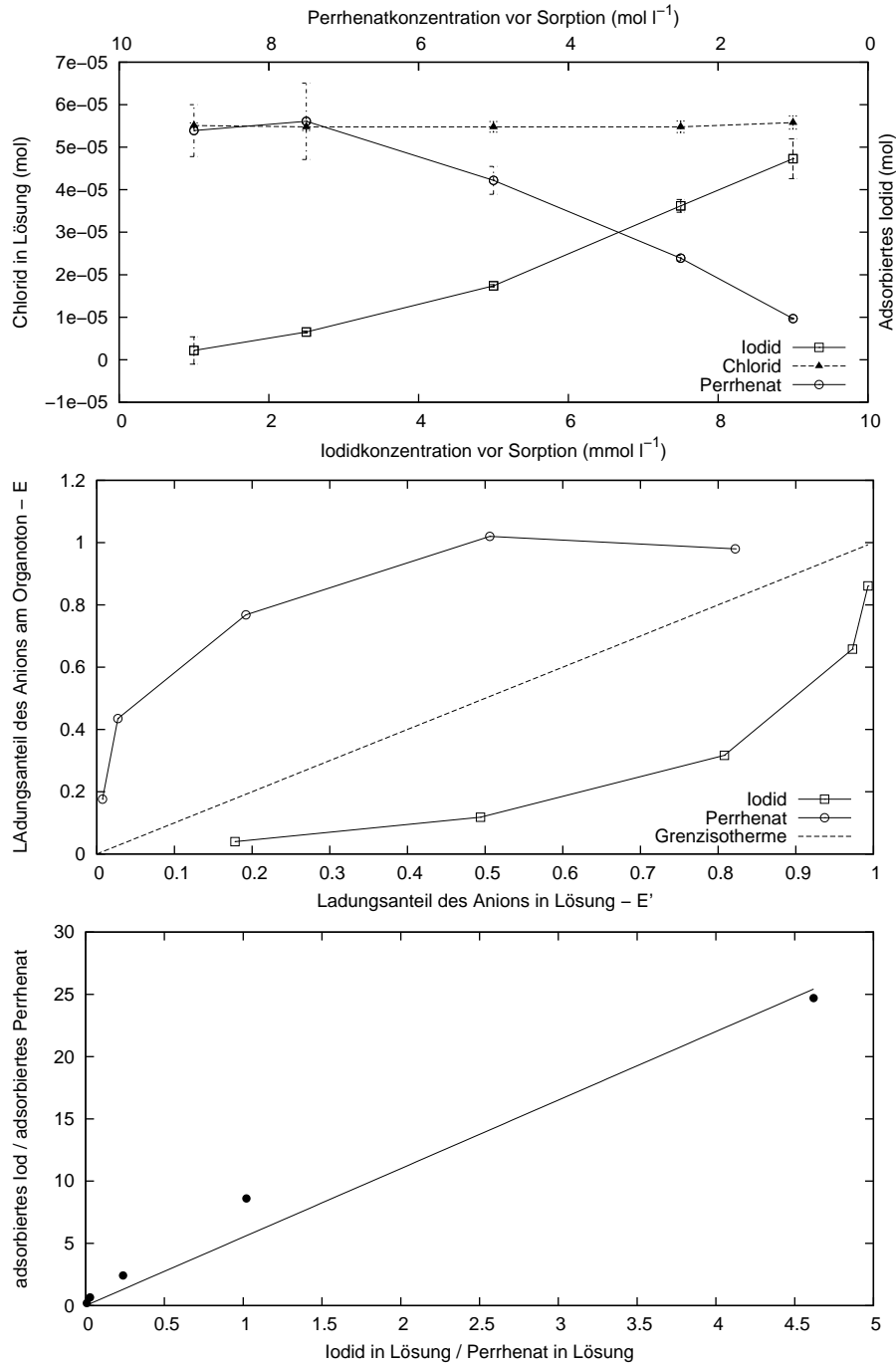


Abbildung 3.15: Selektivität von Perrhenat über Iodid bei der Adsorption an MX-HDPy-170. Vergleich der ad- und desorbierten Mengen der beteiligten Anionen Iodid, Perrhenat und Chlorid (oben), die Austauschisothermen für Iodid und Perrhenat (Mitte) sowie die Ermittlung des Selektivitätskoeffizienten per linearer Regression (unten).

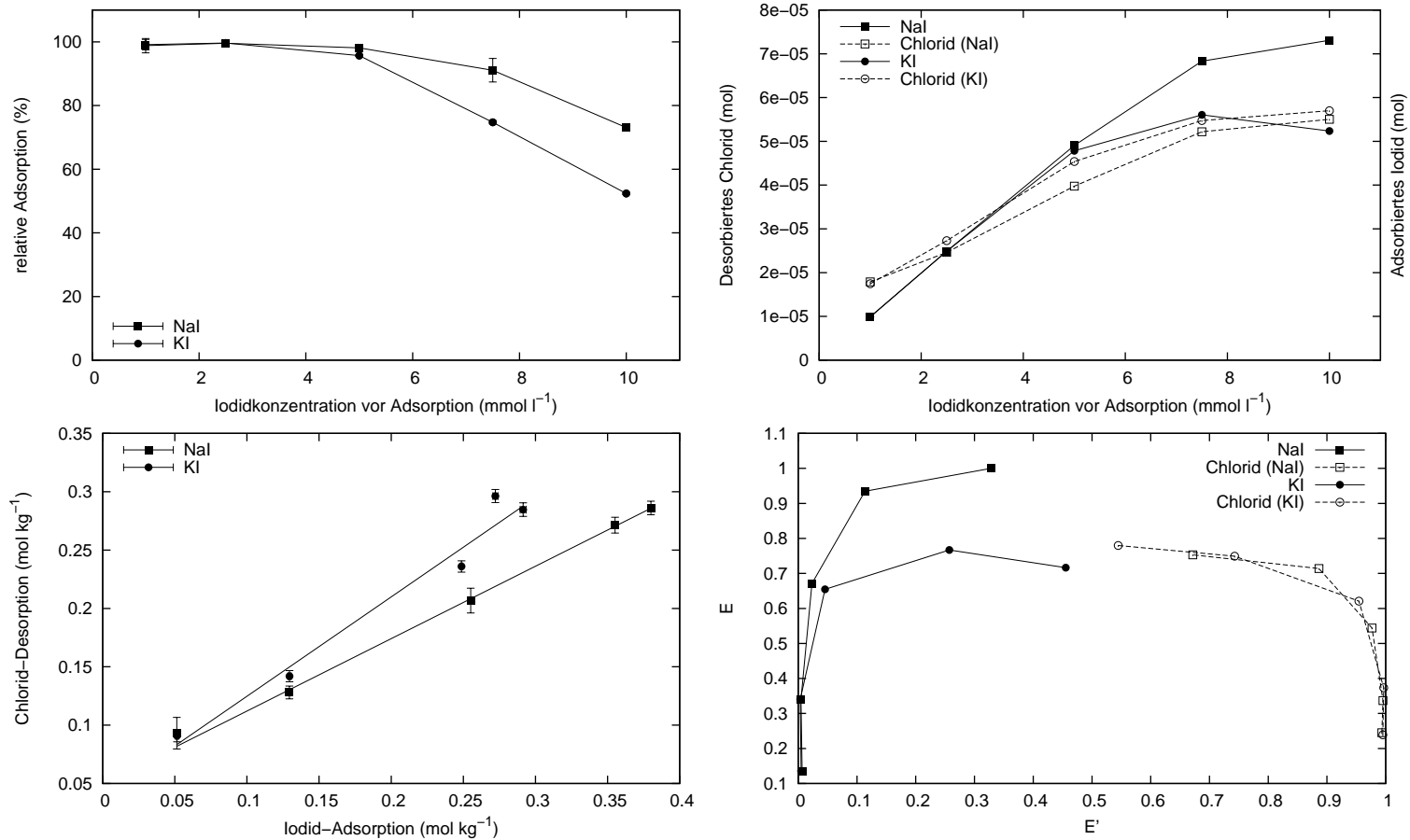


Abbildung 3.16: Vergleich der Adsorption von Natriumiodid und Kaliumiodid. Dargestellt sind die relative Adsorption (oben links), der Vergleich der adsorbierten und desorbierten Mengen von Iodid und Chlorid (oben rechts), die dazugehörigen Austauschgeraden (unten links), sowie die empirischen Austauschisothermen für NaI und KI (unten rechts).



## Kapitel 4

# Zusammenfassung und Ausblick

### 4.1 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Adsorption verschiedener Anionen an mehrere Organotone untersucht. Im ersten Arbeitsschritt wurden die dafür benötigten Organotone aus Bentonit- und Vermiculittonen hergestellt.

Der Belegungsgrad der Organobentonite nahm dabei mit dem Belegungsangebot organischer Kationen zu und übertraf für HDPy-, HDTMA- und BE-Bentonite die KAK des Tones. Mit den organischen Kationen wurde auch Chlorid als Gegenion der Tenside an den Organoton angelagert, allerdings erst ab einem Belegungsgrad von 85%. Der Chloridgehalt nahm für höherer Belegungsangebote ebenfalls mit dem Belegungsgrad zu. Im Gegensatz zu den Organobentoniten war bei den Organovermiculiten keine Zunahme des Belegungsgrades mit dem Belegungsangebot erkennbar. Der Belegungsgrad der Organovermiculite lag auch deutlich unter der KAK des Vermiculites.

Die Adsorption der organischen Kationen an den Ton führte bei Organobentoniten und Organovermiculiten zu einer Aufweitung der Mineralzwischen-schicht. Der Schichtabstand der Organobentonite nahm dabei mit dem Belegungsgrad zu und war bei dem maximalen Belegungsgrad groß genug, um eine bimolekulare (HDTMA, BE) oder pseudotrimolekulare (HDPy) Anordnung der organischen Kationen in der Zwischenschicht zu ermöglichen. Die

Röntgendiffraktogramme der Organovermiculite zeigten die Existenz mehrerer verschiedener Schichtabstände. Diese entsprechen bimolekularen und paraffinartigen Anordnungen der organischen Kationen in den Vermiculit-zwischenschichten.

Die Adsorption der Anionen Iodid, Perrhenat, Nitrat, Sulfat und Selenit an HDPy-, HDTMA- und BE-Bentonite lässt sich durch Langmuir-Isothermen beschreiben. Die Sorptionskapazität der drei Organotone ist dabei jeweils für Iodid am größten, gefolgt von Perrhenat, Nitrat, Sulfat und Selenit.

Die Adsorption der oben genannten Anionen führt zur Desorption von Chlorid von den Organotonen. Das stöchiometrische Verhältnis zwischen der desorbierten Chloridmenge und der adsorbierten Anionenmenge liegt dabei geringfügig unter dem erwarteten Verhältnis für einen eins-zu-eins bzw. einen zwei-zu-eins-Austausch, was auf die Beteiligung eines weiteren Sorptionsprozesses zusätzlich zum Anionenaustausch hindeutet. Die Anionenselektivität der Organotone wurde über Austauschisothermen und Selektivitätskoeffizienten gegenüber Chlorid ermittelt. Die Selektivität der Organotone lässt sich als folgende Affinitätsreihe darstellen:



Diese Reihe entspricht der Zunahme der Hydratationsenergie sowie bei den monovalenten Anionen der Abnahme der thermochemischen Radii. Die Selektivität der Organotone könnte somit auf das Bestreben der Energieminimierung des Systems zurückgeführt werden.

Neben der ermittelten Selektivitätsreihe sind zwei zusätzliche Ergebnisse dieser Arbeit besonders interessant. Zum einen ist dies die Beobachtung, dass nicht nur die absolute bei der Belegung angebotene Menge Organokationen, sondern auch deren Konzentration in der Belegungslösung einen Einfluss auf den Belegungsgrad und die Sorptionseigenschaften des resultierenden Organotones hat. Zum anderen ist es der unerwartete Einfluss, den das anorganische Gegenion des adsorbierenden Anions auf die Adsorption hat. Bei der Untersuchung der Adsorption von Iodid aus Natrium- und Kaliumiodidlösungen konnten bei der Verwendung von Natriumiodid ge-



genüber Kaliumiodid erhöhte relative Adsorptionswerte beobachtet werden. Zur Erklärung des Phänomens wurde die Existenz eines weiteren Sorptionsmechanismus vorgeschlagen, bei dem anorganische Ionenpaare in die Zwischenschicht des Organotones diffundieren.

## 4.2 Schlussfolgerungen in Hinblick auf die Endlagersicherheit

Im Hinblick auf den Einsatz von Organotonen innerhalb der geotechnischen Barriere in Endlagern ermöglichen die Ergebnisse dieser Arbeit einige neue Erkenntnisse.

Aus der sehr guten Adsorption von Iodid und Perrhenat an die Organotone kann gefolgert werden, dass Iodid und Pertechnetat - für das Perrhenat in diesen Versuchen als Analogon eingesetzt wurde - im Falle eines Behälterversagens durch einen Organotonbestandteil der geotechnischen Barriere zurückgehalten werden können. Zwar beeinträchtigt die Adsorption von Perrhenat die Adsorption von Iodid, allerdings wurde in den hier durchgeführten Versuchen auch bewusst eine Konkurrenzsituation oberhalb der Sorptionskapazität des Organotones herbeigeführt.

Im Gegensatz dazu war die Adsorption von Selenit an die Organotone relativ gering und auch gegenüber der Sorption von Chlorid nicht selektiv. Es ist also zweifelhaft, ob die Organotone Selenit vollständig zurückhalten könnten, insbesondere da in den Batchversuchen selbst bei sehr geringen Selenitkonzentrationen keine vollständige Aufnahme durch den Organoton beobachtet werden konnte. Zur Rückhaltung von Selen besteht noch weiterer Forschungsbedarf, da die hier untersuchten Organotone für Selenit nur eine geringe Selektivität aufweisen. Aufgrund der starken pH- und Redoxpotentialabhängigkeit von Selenit wäre es wünschenswert, zukünftige Arbeiten zur Selenitadsorption unter für die Endlager relevanten Bedingungen durchzuführen.

Aus der ermittelten Selektivitätsreihe ist zu erwarten, dass ein möglicher Gehalt an Sulfat, Nitrat und Chlorid im zutretenden Grundwasser die Adsorption von Iodid oder Pertechnetat an Organotone nicht stark beeinträchti-

gen sollte. Problematisch ist dies allerdings in Bezug auf das radioaktive Isotop Cl-36, für das die Organotone keine erhöhte Selektivität aufweisen, sondern das im Gegenteil das in den hier durchgeführten Versuchen jeweils ausgetauschte Anion ist. Erschwerend kommt hinzu, dass bei den jetzigen Endlagerkonzepten im Steinsalz der Chloridgehalt einer zutretenden Lösung extrem hoch sein kann, wodurch die Konzentration Cl-36-Anionen auch noch einer zusätzlichen Verdünnung unterliegt. Die Adsorption von Cl-36 wird damit nicht nur durch die Selektivität der Organotone beeinträchtigt, sondern auch durch die Konkurrenz der Cl-35-Anionen und kann nur entsprechend des Mengenverhältnisses von Cl-36/Cl-35 erfolgen.

Bei der Interpretation der Ergebnisse muss allerdings berücksichtigt werden, dass die hier durchgeführten Batchversuche kein gutes Modell für die Situation in einem Endlager darstellen. Das sehr geringe Ton/Lösungsverhältnis von 1/50 ist sicherlich unter realen Bedingungen nicht anzutreffen, kann aber als konservative Annahme gelten, da eine Zunahme der Organotonmenge im Verhältnis zur Lösungsmenge mit einer Erhöhung der Adsorberkapazität gleichbedeutend ist. Weiterhin wurden die Versuche unter atmosphärischen Bedingungen durchgeführt, und da einige der untersuchten Anionenspezies wie Selenit stark pH- und Eh-abhängig sind, können in einer im Endlager austretenden Lösung diese Ionen in anderer Form vorliegen. Diese Arbeit verfolgt allerdings auch nicht die Absicht, realistische Bedingungen für die Anionenadsorption in einem Endlager zu simulieren, sondern möchte lediglich die grundsätzlichen Mechanismen der Sorption von Anionen an Organotone, sowie die dabei auftretenden Selektivitäten untersuchen

Insgesamt könnte durch den Einbau von Organotonen, wie sie in dieser Arbeit untersucht wurden, das Rückhaltevermögen der geotechnischen Barriere für Anionen verbessert werden. Insbesondere die beiden radiologisch besonders relevanten anionisch vorliegenden Radionuklide, I-129 und Tc-99, werden von Organobentoniten sehr gut adsorbiert, so dass ihr Austritt aus dem geologischen Umfeld des Endlagers zusätzlich verzögert werden könnte.

### 4.3 Ausblick

Diese Arbeit wurde durch Überlegungen zur Sicherheit von Endlagern motiviert, und untersucht deshalb gezielt die Selektivität der Organotone für anionische Radionuklide. Die Ergebnisse sollten jedoch auch für den Einsatz von Organotonen in der Wasseraufbereitung oder als Deponiedichtung interessant sein. Die Identifizierung der Hydratationsenergie der Anionen als ausschlaggebenden Faktor für die Selektivität der Organotone bietet einen Ansatz zur Systematisierung der Selektivität. Dieser könnte bei der Untersuchung der Adsorption anderer Anionen, wie Chromat und Arsenat, weiter verfolgt werden.

Der in dieser Arbeit vorgeschlagenen zusätzliche Sorptionsmechanismus durch die Aufnahme von anorganischen Ionenpaaren in Zwischenschichten bedarf weiterer Untersuchung. Insbesondere wäre es interessant, das Mobilitätsverhalten der ladungsneutralen Ionenpaare näher zu betrachten, da diese unter Umständen nicht durch eine elektrostatische Wechselwirkung an den Organoton gebunden werden, sondern durch die Zwischenschichten hindurch diffundieren können.

Im Hinblick auf die Verwendung der Organotone innerhalb der geotechnischen Barriere wären auch Versuche zur gleichzeitigen Adsorption von anionischen und kationischen Radionukliden interessant, insbesondere unter Berücksichtigung der möglichen Bildung von Ionenpaaren.

Letztlich sind auch im Bereich der Anionenselektivität von Organotonen noch nicht alle Fragen geklärt worden. Es ist jedoch zu hoffen, dass die vorliegende Arbeit zumindest einen Beitrag zu diesem bislang wenig untersuchten Themenkomplex leisten, und mit der Identifizierung der Selektivitätsreihenfolge einen Ansatzpunkt für weitere Untersuchungen in diesem Bereich geben konnte.



## Anhang A

# Berechnung der Eichgeraden des Spektrometers

Die Eichreihe im Konzentrationsbereich  $0,01 \text{ g l}^{-1}$  -  $0,20 \text{ g l}^{-1}$  wurde spektrometrisch vermessen, und eine Kalibriergerade  $y(x) = b \cdot x + c$  per linearer Regression berechnet:

$$\begin{aligned} \text{Steigung der Regressionsgeraden: } b_{yx} &= \frac{R_{xy}}{Q_x^2} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \\ \text{Achsenabschnitt: } c &= \bar{y} - b_{yx} \cdot \bar{x} \end{aligned}$$

Dabei sind die  $x_i$  die Konzentrationen der  $n$  Eichlösungen (mit Mittelwert  $\bar{x}$  und der Summe der Abweichungsquadrate  $Q_x$ ),  $y_i$  die gemessenen Absorption und  $R_{yx}$  die Summe der Abweichungen von  $x$  und  $y$ .

Zusammen mit der Kalibriergeraden kann das die Streuung der einzelnen Messwerte um die Ausgleichsgeraden beschreibende Prognoseintervalls berechnet werden:

$$\Delta y = \pm t_{\alpha, f} \cdot s_0 \cdot \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{\bar{x}^2}{Q_x}}$$

Mit  $f = n - 2$  der Anzahl der Freiheitsgrade,  $t_{\alpha, f}$  dem Quantil der  $t$ -Verteilung für das Signifikanzniveau  $\alpha$ , und  $s_0 = \sqrt{\frac{1}{f} Q_y - \frac{R_{xy}^2}{Q_x}}$  der Verfahrensstandardabweichung.

Abbildung A.1 zeigt eine typische Eichgerade zusammen mit den berechneten Grenzen des Prognoseintervalls.

## ANHANG A. BERECHNUNG DER EICHGERADEN DES SPEKTROMETERS

---

Die DIN-Norm 32645 definiert die charakteristischen Grenzen wie folgt:

**Nachweisgrenze:** Die Nachweisgrenze ist derjenige Gehalt eines Analyten, der unter der Verwendung der ermittelten Kalibrierfunktion dem kritischen Wert der Meßgröße zugeordnet werden kann. Für  $\alpha = 5\%$  beträgt die Wahrscheinlichkeit dafür 50%.

**Erfassungsgrenze:** Die Erfassungsgrenze ist der kleinste Gehalt eines Analyten, bei dem mit festgelegter Wahrscheinlichkeit ein Nachweis möglich ist. Die Erfassungsgrenze liegt um die Breite des Prognoseintervalls oberhalb der Nachweisgrenze.

**Bestimmungsgrenze:** Die Bestimmungsgrenze ist der kleinste Gehalt eines Analyten, der quantitativ mit einer festgelegten Präzision bestimmt werden kann. Sie wird durch die Multiplikation eines Faktors  $k$  mit der Breite des halben zweiseitigen Prognoseintervalls festgelegt, wobei  $k = 3$  eine übliche Wahl ist.

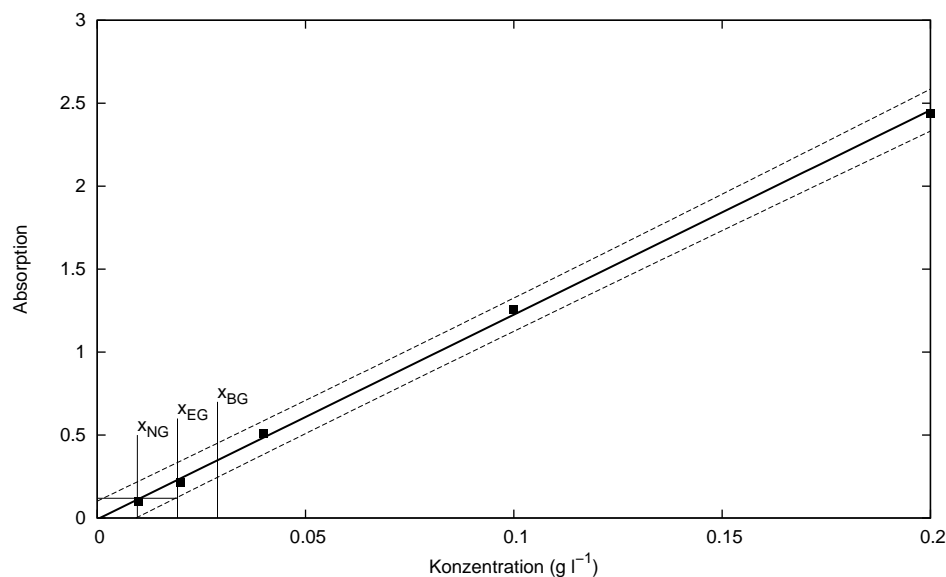


Abbildung A.1: Eine typische Kalibriergerade für die Messung von HDPy mit dem Photometer. Die durchgezogene Linie stellt das Ergebnis der linearen Regression dar, die gestrichelten Linien geben die Grenzen des Prognoseintervalls an.  $x_{NG}$ ,  $x_{EG}$ , und  $x_{BG}$  sind die aus dem Prognoseintervall ermittelten Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen.

## ANHANG A. BERECHNUNG DER EICHGERADEN DES SPEKTROMETERS

---

Die Nachweis- und Erfassungsgrenze werden nach der DIN 32645 aus der wiederholten Messung von Leerproben berechnet. Sind die Leerwerte nicht der direkten Messung zugänglich, so kann durch die Extrapolation der Kalibriergeraden und des zugehörigen Prognoseintervalls auf die y-Achse ein dem Leerwert ädequater Wert mit der zugehörigen Streuung ermittelt werden (Neitzel, 2002):

$$\begin{aligned} \text{Nachweisgrenze:} \quad x_{NG} &= |\Delta x| = \left| \frac{\Delta y}{b_{yx}} \right| \\ \text{Erfassungsgrenze:} \quad x_{EG} &= 2 \cdot x_{NG} \\ \text{Bestimmungsgrenze:} \quad x_{BG} &= 3 \cdot x_{NG} \end{aligned}$$

Typische Nachweis- und Erfassungsgrenzen für HDPy und BE sind in der Tabelle A.1 zusammengefasst, und in der Abbildung A.1 eingezeichnet. Es ist auffällig, dass die Erkennungs- und Bestimmungsgrenze über dem kleinsten Kalibrierwert liegen. Diese Werte dürfen daher nicht zur Berechnung der Kalibrierfunktion benutzt werden.

Tabelle A.1: Nachweis- und Erfassungsgrenzen für die spektrometrische Bestimmung der Konzentrationen von HDPy und BE für das Signifikanzniveau  $\alpha = 5\%$ .

Tensid	$x_{NG}$		$x_{EG}$		$x_{BG}$	
	g l <sup>-1</sup>	mmol l <sup>-1</sup>	g l <sup>-1</sup>	mmol l <sup>-1</sup>	g l <sup>-1</sup>	mmol l <sup>-1</sup>
HDPy	0,011	0,031	0,021	0,062	0,043	0,124
BE	0,032	0,071	0,064	0,142	0,062	0,142

Es sollte an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass die Ermittlung der Nachweis- und Erfassungsgrenzen nach DIN 32645 zwar im Bereich der analytischen Chemie üblich, allerdings nicht mit dem ISO ‘Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement’ (ISO, 1995) verträglich ist, und im Gegensatz zu der auch allgemein gültigen Norm über charakteristische Grenzen bei Kernstrahlungsmessungen ISO 11929-7 steht. Besondere Aufmerksamkeit ist dabei beim Vergleich der charakteristischen Grenzen nach DIN 32645 und ISO 11929-7 notwendig, da für die nach ISO 11929-7 definierten Nachweis- ( $\eta^*$ ) und Erkennungsgrenzen ( $y^*$ ) gilt:  $\eta^* > y^*$ , während für die oben genannten Nachweis- und Erfassungsgrenzen aus DIN 32645 gilt:  $x_{NG} < x_{EG}$ .

## Abkürzungsverzeichnis

AKEnd	Arbeitskreis Auswahlverfahren Endlagerstandort
BE	Benzethonium, auch Hyamine 1622 (Handelsnamen) Diisobutylphenoxyethoxyethyltrimethylbenzylammonium
BET-Isotherme	nach S. Brunauer, P. Emmett und E. Teller benannt
BNFL	British Nuclear Fuels
CASTOR	Cast for storage and transport of radioactive material
CNS	Kohlenstoff, Stickstoff, Schwefel
COGEMA	Compagnie Générale des Métiers Nucléaires
HDPy	Hexadecylpyridinium
HDTMA	Hexadecyltrimethylammonium
IC	Ionenchromatographie
IR	Infrarot
KAK	Kationenaustauschkapazität
KMK	kritische Mizellkonzentration
$\mu$ RFA	Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse
RSK	Reaktorsicherheitskommission
SSK	Strahlenschutzkommission
TOC	Total Organic Carbon
XRD	X-Ray diffraction - Röntgendiffraktometrie
ZSR	Zentrum für Strahlenschutz und Radioökologie der Leibniz Universität Hannover



# Literaturverzeichnis

- AKEND. Auswahlverfahren für Endlagerstandorte. 2002
- APPEL D. und KREUSCH J. Das Mehrbarrierensystem bei der Endlagerung radioaktiver Abfälle in einem Salzstock. Studie im Auftrag von Greenpeace e.V., 2006
- ATKIN R., CRAIG V. und BIGGS S. Adsorption Kinetics and Structural Arrangements of Cetylpyridinium Bromide at the Silica-Aqueous Interface. *Langmuir*, 17, (2001), S. 6155–6163
- ATKIN R., CRAIG V., WANLESS E. und BIGGS S. Mechanism of cationic surfactant adsorption at the solid-liquid interface. *Advances in Colloid and Interface Science*, 103, (2003), S. 219–304
- ATKINS P. und HÖPFNER A. *Physikalische Chemie*. Wiley-VCH, 2002
- BARTHEL R. und DEISSMANN G. Kd-Konzept und seine Anwendung für natürliche Radionuklide. Studie im Auftrag der GRS, 2006
- BEALL G. und GOSS M. Self-assembly of organic molecules on montmorillonite. *Applied Clay Science*, 27, (2004), S. 179–186
- BONCZEK J., HARRIS W. und NKEDI-KIZZA P. Monolayer to bilayer transitional arrangements of hexadecyltrimethylammonium cations on Namontmorillonite. *Clays and Clay Minerals*, 50, 1, (2002), S. 11–17
- BORS J. Sorption of radioiodine in organo-clays and soils. *Radiochimica acta*, 51, (1990), S. 139–143
- BORS J. Sorption and Desorption of Radioiodine on Organo-Clays. *Radiochimica Acta*, 58/59, (1992), S. 235–238

## LITERATURVERZEICHNIS

---

- BORS J., DULTZ S. und RIEBE B. Retention of radionuclides by organophilic bentonite. *Engineering Geology*, 54, (1999), S. 195–206
- BORS J., GORNY A. und DULTZ S. Iodide, caesium and strontium adsorption by organophilic vermiculite. *Clay Minerals*, 32, (1997), S. 21–28
- BROOKINS D. *Eh-pH Diagrams for Geochemistry*. Springer, Heidelberg, 1988
- BRÖSKAMP H., BRAMMER K. und GRAF R. Endlagerung radioaktiver Abfälle in Deutschland. Abfallaufkommen und Endlagerverfügbarkeit aus EVU-Sicht. *atw*, 49, 4, (2004), S. 248–256
- CAMPANELLI A. und SCARAMUZZA L. Hexadecyltrimethylammonium Bromide. *Acta Cryst*, C42, (1986), S. 1380–1383
- DULTZ S., RIEBE B. und BUNNENBERG C. Temperature effects on iodine adsorption on organo-clay minerals: II Structural effects. *Applied Clay Science*, 28, 1-4, (2005), S. 17–30
- EL-NAHHAL Y. und SAFI J. Stability of an organoclay complex: effects of high concentrations of sodium chloride. *Applied Clay Science*, 24, (2004), S. 129–136
- FERRAGE E., TOURNASSAT C., RINNERT E., CHARLET L. und LANSON B. Experimental evidence for Ca-chloride ion pairs in the interlayer of montmorillonite. An XRD profile modeling approach. *Clays and Clay Minerals*, 53, 53, (2005), S. 348–360
- GONZALEZ A. The safety of radioactive waste management - achieving internationally acceptable solutions. *IAEA Bulletin*, 42, 3
- GRANDJEAN J., BUJDAK J. und KOMADEL P. NMR study of surfactant molecules intercalated in montmorillonite and in silylated montmorillonite. *Clay Minerals*, 38, 3, (2003), S. 367 – 373
- GREENLAND D. und QUIRK J. Adsorption of 1-n-alkyl pyridinium bromides by montmorillonite. *Clays and Clay Minerals*, 9, (1962), S. 484–499
- GSF. 2005 - Ein Jahr im Forschungsbergwerk Asse. 2006

- HARLAND C. *Ion exchange: Theory and practice*. Royal Society of Chemistry, 2 Aufl., 1994
- HE H., FROST R., BOSTROM T., YUAN P., DUONG L., YANG D., XI Y. und KLOPROGGE J. Changes in the morphology of organoclays with HDTMA<sup>+</sup> surfactant loading. *Applied Clay Science*, 31, 3-4, (2006), S. 262–271
- HE H., FROST R., DENG F., ZHU J., WEN X. und YUAN P. Conformation of surfactant molecules in the interlayer of montmorillonite studied by <sup>13</sup>C MAS NMR. *Clays and Clay Minerals*, 52, 3, (2004), S. 350–356
- ISO. Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement. 1995
- JESCHKE F. *Einfluss von Gammastrahlung auf die Sorptionsfähigkeit von Organotonen für Iod*. Diplomarbeit, Fakultät für Mathematik und Physik, Leibniz Universität Hannover, 2007
- KIENZLER B., BOSBACH D., BAUER A., NIEMANN L., SMAILOS E. und ZIMMER P. Geochemische begründete Eingangsparametre für Kritikalitätsanalysen. 2003
- KLINGE H., KÖTHE A., LUDWIG R. und ZWIRNER R. Geologie und Hydrologie des Deckgebirges über dem Salzstock Gorleben. *Zeitschrift für angewandte Geologie*, 2, (2002), S. 7–15
- KOH S., SONG M. und TAKAGI T. Mineralogy, chemical characteristics and stabilities of cetylpyridinium-exchanged smectite. *Clay Minerals*, 40, 2, (2005), S. 213–222
- KRISHNA B., MURTY D. und JAI PRAKASH B. Thermodynamics of chromium(VI) anionic species sorption onto surfactant-modified montmorillonite clay. *Journal of Colloid and Interface Science*, 229, 1, (2000), S. 230–236
- LAGALY G. The layer charge heterogeneity in vermiculites. *Clays and Clay Minerals*, 30, 3, (1982), S. 215–222
- LAGALY G. Reaktionen der Tonminerale. In: JASMUND K. und LAGALY G. (Hrsg.), *Tonminerale und Tone: Struktur, Eigenschaften, Anwendungen und Einsatz in Industrie und Umwelt*, Kap. 3, S. 89–167. Steinkopff, Darmstadt, 1993

## LITERATURVERZEICHNIS

---

- LAGALY G. und DEKANY I. Adsorption on hydrophobized surfaces: Clusters and self-organization. *Advances in Colloid and Interface Science*, 114-115, (2005), S. 189–204
- LAGALY G., FERNANDEZ-GONZALEZ M. und WEISS A. Problems in layer-charge determination of montmorillonite. *Clay Minerals*, 11, (1976), S. 173–187
- LAGALY G. und KÖSTER H. Tonminerale und Tone. In: JASMUND K. und LAGALY G. (Hrsg.), *Tonminerale und Tone: Struktur, Eigenschaften, Anwendungen und Einsatz in Industrie und Umwelt*, Kap. 1, S. 1– 32. Steinkopff, Darmstadt, 1993
- LEE S., CHO W., HAHN P., LEE M., LEE Y. und KIM K. Microstructural changes of reference montmorillonites by cationic surfactants. *Applied Clay Science*, 30, 3-4, (2005), S. 174–180
- LEE S. und KIM S. Transmission electron microscopy of hexadecyltrimethylammonium-exchanged smectite. *Clay Minerals*, 37, 3, (2002), S. 465–471
- LEE W. und BATCHELOR B. Reductive capacity of natural reductants. *Environmental Science and Technology*, 37, 3, (2003), S. 535–41
- LI H., SHENG G., TEPPEB B., JOHNSTON C. und BOYD S. Sorption and desorption of pesticides by clay minerals and humic acid-clay complexes. *Soil Science Society of America Journal*, 67, (2003), S. 122–131
- LI Z. Oxyanion sorption and surface anion exchange by surfactant-modified clayminerals. *Journal of Environmental Quality*, 28, 5, (1999), S. 1457–63
- LI Z., ANGHEL I. und BOWMAN R. Sorption of oxyanions by surfactant-modified zeolite. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 19, 6-7, (1998), S. 843–857
- LI Z. und BOWMAN R. Counterion effects on the sorption of cationic surfactants and chromate on natural clinoptilolite. *Environmental Science and Technology*, 31, (1997), S. 2407–2412
- LI Z. und GALLUS L. Surface configuration of sorbed hexadecyltrimethylammonium on kaolinite as indicated by surfactant and counterion

- sorption, cation desorption, and FTIR. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 264, 1-3, (2005), S. 61–67
- MADSEN F. Clay mineralogical investigations related to nuclear waste disposal. *Clay Minerals*, 33, (1998), S. 109–129
- MELESHYN A. *Monte Carlo Simulationen zur Untersuchung von Quell- und Sorptionsprozessen in Wyoming-Montmorillonit im Hinblick auf seine Verwendung als Barrierematerial in Endlagern für radioaktive Abfälle*. Dissertation, Fachbereich Physik der Universität Hannover, 2005
- MELESHYN A. und BUNNENBERG C. The gap between crystalline and osmotic swelling of Na-montmorillonite: A Monte Carlo study. *Journal of Chemical Physics*, 122, 3
- MELESHYN C. A AND BUNNENBERG. Interlayer expansion and mechanisms of anion sorption of Na-montmorillonite modified by cetylpyridinium chloride: a monte carlo study. *Journal of Physical Chemistry B*, 110, 5, (2006), S. 2271–2277
- MEYER H. und WANKA T. Strahlenschutz und Umgebungsüberwachung im Bereich der Schachanlage Asse. Jahresbericht 2004. *GSF-Bericht*, 4, (2005), S. 1–40
- MISHAEL Y., UNDABEYIA T., RYTWO G., PAPAHA DJOPOULOS-STERNBERG B., RUBIN B. und NIR S. Sulfometuron incorporation in cationic micelles adsorbed on montmorillonite. *J. Agric. Food Chem.*, 50, (2002), S. 2856–2863
- MOYER B. und BONNESES P. *Physical factors in anion separations*, Kap. 1, S. 1–44. Wiley-VCH, 1997
- NEA OECD. Actinide and fission product partitioning and transmutation. Status assesment report. 1999
- NEITZEL V. Die Kalibration von Analyseverfahren (Teil 1): Lineare Kalibrierfunktion. *Chemie in Labor und Biotechnik*, 53, 1, (2002), S. 9–13
- O’HAVER J., LOBBAN L., HARWELL J. und O’REAR E. Adsolubilization. In: CHRISTIAN S. und SCAMEHORN J. (Hrsg.), *Solubilization in surfactant aggregates*, Bd. 55 of *Surfactant Science Series*, Kap. 8, S. 277–295. Marcel Dekkar, Inc, New York, 1995

## LITERATURVERZEICHNIS

---

- PARADIES H. und HABBEN F. Structure of n-hexadecylpyridinium chloride monohydrate. *Acta Cryst.*, C49, (1993), S. 744–747
- PERNAK J., SMIGLAK M., GRIFFIN S., HOUGH W., WILSON T., PERNAK A., ZABIELSKA-MATEJUK J., FOJUTOWSKI A., KITA K. und ROGERS R. Long alkyl chain quarternary ammonium-based ionic liquids and potential applications. *Green Chemistry*, 8, (2006), S. 798–806
- PESCI N. *Einfluß des Sr/K-Austausches auf die Struktur aufweitbarer Schichtsilikate*. Dissertation, Fachbereich Geowissenschaften, Universität Hannover, 1994
- RIEBE B., BORS J. und DULTZ S. Retardation capacity of organophilic bentonite for anionic fission products. *Journal of Contaminant Hydrology*, 47, (2001), S. 255–264
- RIEBE B., DULTZ S. und BUNNENBERG C. Temperature effects on iodine adsorption on organo-clay minerals: I. Influence of pretreatment and adsorption temperature. *Applied Clay Science*, 28, 1-4, (2005), S. 9–16
- ROSEN M. *Surfactants and Interfacial Phenomena*. Wiley-Interscience, 2004
- SILVERSTEIN R., WEBSTER F. und KIEMLE D. *Spectrometric identification of organic compounds*. Wiley, 7 Aufl., 2005
- SLADE P. und GATES W. The ordering of HDTMA in the interlayers of vermiculite and the influence of solvents. *clays and clay minerals*, 52, 2, (2004), S. 204–210
- SLADE P., RAUPACH M. und EMERSON W. The ordering of cetylpyridinium bromide on vermiculite. *Clays and Clay Minerals*, 26, 2, (1978), S. 125–134
- SPOSITO G. *Bodenchemie*. Enke, Stuttgart, 1998
- SSK/RSK. Gemeinsame Stellungnahme der RSK und der SSK betreffend BMU-Fragen zur Fortschreibung der Endlager-Sicherheitskriterien. *Tech. Ber.*, Strahlenschutzkommission, 2002
- WEISS A., MEHLER A. und HOFMANN U. Zur Kenntnis von organophilem Vermikulit. *Z. Naturforschung*, 11b, (1956), S. 431–434

## LITERATURVERZEICHNIS

---

- WILLIAMS-DARYN S. und THOMAS R. The intercalation of a vermiculite by cationic surfactants and its subsequent swelling with organic solvents. *Journal of Colloid and Interface Science*, 255, 2, (2002), S. 303–11
- ZHU J., HE H., ZHU L., WEN X. und DENG F. Characterization of organic phases in the interlayer of montmorillonite using FTIR and  $^{13}\text{C}$  NMR. *Journal of Colloid and Interface Science*, 286, (2005), S. 239–244

# Danksagung

Zunächst möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Michel ganz herzlich für die Überlassung des Themas und die Betreuung der Arbeit bedanken.

Bei Herrn Dr. Stefan Dultz möchte ich mich für die bereitwillige Übernahme der Betreuung der Arbeit als Korreferent bedanken.

Bei Frau Dr. Beate Riebe und Herrn Dr. Claus Bunnenberg möchte ich mich ganz herzlich für ihre stete Hilfsbereitschaft und die vielen fruchtbaren Diskussionen bedanken.

Auch Herrn Dr. Artur Meleshyn möchte ich für seine stete Hilfs- und Diskussionsbereitschaft danken.

Frau G. Erb-Bunnenberg danke ich für die stete Hilfsbereitschaft bei Problemen im Labor.

Herrn Rüdiger Sachse möchte ich für die viele Arbeit bei der Modernisierung der XRD danken. Die Daten der XRD sind nun in digitaler Form erhältlich, was die Auswertung erheblich vereinfacht. Herrn Thilo Reeck vom Institut für Biophysik möchte ich für sein Engagement bei der Realisierung des Projekts danken.

Allen anderen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Zentrum für Strahlenschutz und Radioökologie möchte ich für ihre freundliche Aufnahme und die stets angenehme Arbeitsatmosphäre danken.



Den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Institutes für Bodenkunde möchte ich ebenfalls ganz herzlich für ihre gastfreundliche Aufnahme danken.

Herr. Dr. Stefan Dultz ermöglichte es mir, dort die Messungen zur Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes der Organotone, der Schichtaufweitung und der Struktur der adsorbierten Organokationen durchzuführen, und Herr Dr. Holger Ciglasch, Herr Roger Michael Klatt und Frau Birgit Schampera waren bei der Durchführung eine große Hilfe.

Frau Prof. Dr. Vogt danke ich für die Möglichkeit, die Messungen mit der  $\mu$ RFA am Institut für anorganische Chemie durchzuführen. Besonders herzlich möchte ich mich bei Herrn Mohamed Azeroual, der jetzt ebenfalls am ZSR ist, für die Hilfe bei der Durchführung der Messungen bedanken.

Besonderer Dank gebührt der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die diese Arbeit finanziell unterstützt hat (Projekt-Nr. RI 1014/2-1).

Nicht zuletzt möchte ich mich bei meiner Familie und meinen Freunden dafür bedanken, dass sie es auch während der besonders stressigen Phasen dieser Arbeit mit mir ausgehalten haben und für mich da waren.

## Lebenslauf

Name: Julia Gesche Behnsen  
Geboren: 2. Januar 1978 in Hannover

1984 - 1996

Besuch der Integrierten Gesamtschule Roderbruch in Hannover

Juli 1996 - September 1996

Sprachstudium an der Yonsei Universität in Seoul, Korea

Oktober 1996 - Mai 2003

Physikstudium an der Leibniz Universität Hannover

Diplomarbeit im Institut für Biophysik mit dem Thema:

Biophysikalische Untersuchungen expremierter Zell-Zellkanäle und Zell-Halbkanäle in An- und Abwesenheit elektromagnetischer Felder

Juli 1999 - April 2001

Referentin im Allgemeinen StudentInnenausschuss (AStA) der Leibniz Universität Hannover

Oktober 2000 - September 2007

Studium der Sozialwissenschaften an der Leibniz Universität Hannover

Diplomarbeit am Institut für Soziologie und Sozialpsychologie mit dem Thema: Das 'Bayessche Wahrheitsserum'-Theorem von Drazen Prelec - eine Überprüfung am Beispiel einer Lehrveranstaltungsevaluation

November 2003 - Oktober 2007

Dissertation am Zentrum für Strahlenschutz und Radioökologie der Leibniz Universität Hannover zum Thema: Anionenkonkurrenz und Anionenselektivität bei der Sorption von Radionukliden durch Organotone

Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Zentrum für Strahlenschutz und Radioökologie der Leibniz Universität Hannover