

ANGEWANDTE CHEMIE

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

HERAUSGEgeben von der GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

75. JAHRGANG

NR. 2 · SEITE 113—148

21. JANUAR 1963

Organische Derivate der glimmerartigen Schichtsilicate

VON PROF. DR. ARMIN WEISS

ANORGANISCH-CHEMISCHES INSTITUT DER UNIVERSITÄT HEIDELBERG

Herrn Prof. Dr. Ulrich Hofmann zum 60. Geburtstag gewidmet

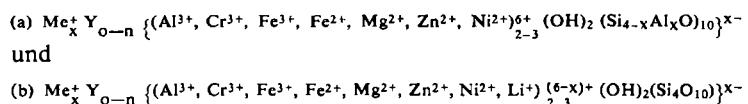
Glimmerartige Schichtsilicate wie Montmorillonit und Vermiculit können ihre Kationen gegen andere, auch organische Kationen zeolithisch austauschen. Diese Derivate quellen in vielen Flüssigkeiten. Die Arbeit gibt einen Überblick über die Struktur und die technische Verwertbarkeit der organischen Derivate von glimmerartigen Schichtsilikaten.

Einleitung

Vor genau 30 Jahren entdeckten U. Hofmann, K. Endell und D. Wilm die eindimensionale innerkristalline Quellung des Tonminerals Montmorillonit [1]. Diese Erscheinung ist seither immer wieder untersucht worden

Schmierstoffe, von Emulsionsstabilisatoren usw. verwendet [4].

In den glimmerartigen Schichtsilikaten, deren Zusammensetzung die Grenzformeln



[2]. Die intensive Forschung ist vor allem durch die technische Verwendung des Montmorillonits als Binder für Gießereisande, in der Erdölbohrung, zur Herstellung von Katalysatoren und durch die Bedeutung des Montmorillonits als Modellsubstanz für Quellungsstudien begründet [3]. In den letzten zehn Jahren wurden organische Derivate des Montmorillonits entwickelt und zur Herstellung thixotroper Lacke, temperaturbeständiger

wiedergeben, können die Kationen Me^+ gegen andere, auch organische Kationen zeolithisch ausgetauscht werden. Als Quellungsflüssigkeit Y lassen sich beliebige Moleküle mit Ausnahme von gesättigten Kohlenwasserstoffen einführen. Die Menge der Quellungsflüssigkeit kann in weiten Grenzen verändert werden. Da auch die Menge x der einwertigen Kationen pro $(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}$ -Bauinheit, d. h. die Schichtladung, variiert, ergibt sich eine außerordentliche Mannigfaltigkeit, die bisher zur Darstellung von etwa 9000 organischen Derivaten des Montmorillonits geführt hat. Die Eigenschaften dieser Derivate ändern sich zum Teil systematisch im Sinne homologer Reihen, zum Teil treten auch unerwartete Eigenschaften auf.

-
- [1] U. Hofmann, K. Endell u. D. Wilm, Z. Kristallogr., Mineralog. Petrogr., Abt. A 86, 340 (1933); Angew. Chem. 47, 539 (1934).
[2] Vgl. hierzu K. Jasmund: Die Tonminerale. 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1955; P. F. Kerr u. P. K. Hamilton: Reference Clay Minerals. Amer. Petrol. Inst. Research Projekt 49 (1949); G. Brown: The X-Ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals. Mineralogical Soc., London 1961; R. C. Mackenzie: The Differential Thermal Investigations on Clays. Mineralog. Soc., London 1957; R. E. Grim: Clay Mineralogy, McGraw-Hill, London 1953; R. E. Grim: Applied Clay Mineralogy. McGraw-Hill, London 1962; M. Déribére u. A. Esme: La Bentonite. 3. Ausgabe, Dunod, Paris 1952.
[3] U. Hofmann, Angew. Chem. 68, 53 (1956).

- [4] O. P. Müller, J. W. Jordan u. J. J. Brancato, Official Digest Federation Paint and Varnish Production Clubs Nr. 294, 451 (1949); E. P. Peterson u. O. P. Muller, US-Patent 2531825 (1950); J. W. Jordan, US-Patent 2531440 (1950); E. A. Hauser, US-Patent 2531427 (1950); L. W. Carter, J. G. Hendricks u. D. S. Bolly, US-Patent 2531396 (1950).

Montmorillonit-Derivate mit austauschfähigen anorganischen Kationen und organischen Neutralmolekülen

Montmorillonit besteht aus zweidimensional unendlichen Makro-Anionen, welche über die dazwischenliegenden Kationen elektrostatisch vernetzt sind [1, 5, 6]. Die Energie zur Quellung, d. h. zur Vergrößerung des Schichtabstandes unter Entfernung der positiven und negativen Ladungen voneinander, liefert die Hydratation oder Solvatation der Kationen und der Anionenschichten. Da die Solvationsenergie im allgemeinen wesentlich kleiner ist als die Hydrationsenergie, können nur Molekeltarten mit hohen Dielektrizitätskonstanten oder mit der Fähigkeit zur Bildung von Wasserstoffbrücken eingelagert werden. Die Zahl derartiger Montmorillonit-Derivate ist daher gering.

Eingelagerte Neutralmoleküle können ausgetauscht werden, indem man das Montmorillonit-Derivat in einer anderen Flüssigkeit suspendiert. Da für den Austausch keine weitere Quellung mehr erforderlich ist, und sich der Schichtabstand in manchen Fällen sogar verringert, läßt sich auf diese Weise eine Reihe weiterer Derivate darstellen [7, 8].

Die meisten Verbindungen werden im Montmorillonit nur sehr schwach gebunden. Beim Versuch, den an der Oberfläche haftenden Anteil zu entfernen, entweicht auch aus dem Kristallinneren Flüssigkeit. Die stöchiometrischen Verhältnisse sind daher noch nicht genügend geklärt. Aus dem Schichtabstand lassen sich ungefähre Werte errechnen, wenn man voraussetzt, daß die Dichte der eingelagerten Substanz im Inneren der gequollenen Verbindung nicht nennenswert von der Dichte der Substanz im freien Zustand verschieden ist. Diese Voraussetzung ist nach Versuchen mit Wasser als Quellungsflüssigkeit zulässig. Die Dichtedifferenz zwischen freiem Wasser und Quellungswasser beträgt in den verschiedenen Quellungsstadien maximal $\pm 7\%$ [9].

Glykol und Glycerin werden besonders fest gebunden [10]. Die Ermittlung der Glykol- oder Glycerinaufnahme hat sich als recht zuverlässige, einfache Methode zur gravimetrischen Bestimmung des Montmorillonitgehaltes in Gemengen erwiesen [11, 12]. Auch Zucker werden

[5] C. E. Marshall, Z. Kristallogr., Mineralog. Petrogr., Abt. A 91, 433 (1935).

[6] W. Noll, Chem. d. Erde 10, 129 (1936).

[7] W. F. Bradley, J. Amer. chem. Soc. 67, 975 (1945); Amer. Mineralogist 30, 704 (1945); Nature (London) 154, 577 (1944); 157, 159 (1946).

[8] D. M. C. McEwan, Nature (London) 154, 577 (1944); 157, 159 (1946); Trans. Farad. Soc. 44, 349 (1948); G. F. Walker, Nature (London) 166, 695 (1950); G. W. Brindley u. M. Ruston, Amer. Mineralogist 43, 627 (1958); R. W. Hoffmann u. G. W. Brindley, Geochim. cosmochim. Acta (London) 20, 15 (1960).

[9] W. F. Bradley, Nature (London) 183, 1614 (1959); R. C. Mackenzie, ibid. 183, 1615 (1959); 181, 334 (1958); C. P. De Wit u. P. L. Arens: Trans. 4th Int. Congr. Soil Sci. Amsterdam 1959, Bd. 2, S. 59; D. T. Oakes, Clays and Clay Minerals 5, 46 (1958); C. T. Deeds u. H. v. Olphen, Advances Chem. Ser. 33, 332 (1961).

[10] W. F. Bradley, R. A. Rowland, E. J. Weiss u. C. E. Weaver, Clays and Clay Minerals 5, 348 (1958); C. E. Weaver, ibid. 5, 348 (1958).

[11] R. S. Dyal u. S. B. Hendricks, Soil Sci. 69, 421 (1950); C. A. Bower u. F. B. Gschwend, Soil Sci. Amer. Proceed. 16, 342 (1952);

festgehalten, wenn gleichzeitig Ca^{2+} oder Sr^{2+} vorhanden sind [13]. Aus Na-Montmorillonit entstehen mit wasserfreiem Pyridin, α -Picolin oder anderen aromatischen Stickstoffbasen normale Solvatkomplexe mit einem Schichtabstand von 15,9 bis 19,4 Å [14]. Aus wasserhaltigen Stickstoffbasen wird zusätzlich Wasser in diskreten Stufen aufgenommen. Mit Pyridin existieren zwei solcher Hydratstufen, mit α -Picolin sogar fünf [15] (Tabelle 1).

Tabelle 1. Schichtabstand von Na-Montmorillonit nach der Einlagerung von α -Picolin und Pyridin aus wasserfreier und wässriger Lösung

Wassergehalt der Suspensions- flüssigkeit [%]	Schichtabstand [Å]	
	Pyridin	α -Picolin
0	19,4 u. 14,8 [*]	15,9
2	diffus [**]	21,9
5	diffus [**]	21,9
10	23,3	diffus [**]
15	23,3	25,7
20	23,3	27,9
25	diffus [**]	27,9
30	diffus [**]	diffus [**]
35	diffus [**]	
40	29,3	31,8
50	29,3	33,8

[*] Bei der Einlagerung aus einer Lösung von Pyridin in Alkanen.

[**] diffus bedeutet, daß die (001)-Interferenzen verbreitert sind und in unregelmäßiger Folge auftreten, der Schichtabstand also nicht einheitlich ist.

Unerwartete Derivate mit neutralen, farbigen Chelatkomplexen entstehen, wenn die austauschfähigen Kationen zwischen den Silicatschichten mit organischen Komplexbildnern reagieren, z. B. Mg-Ionen mit Chinolizarin oder Ni-Ionen mit Diacetylloxim [16]. Den Ladungsausgleich der Schicht-Anionen übernehmen hier Hydronium-Ionen [17].

Montmorillonite mit organischen Kationen

An Stelle der anorganischen Kationen lassen sich Onium-Ionen, wie Ammonium-, Phosphonium-, Sulfonium- oder Oxonium-Ionen, einführen [18–22]. Besonders glatt gelingt dies mit n-Alkylammonium-Ionen. Die Ein-

P. J. S. Bryone, Clays and Clay Minerals 2, 241 (1954); G. W. Kunze, ibid. 3, 88 (1955).

[12] E. B. Kinter u. S. Diamond, Clays and Clay Minerals 5, 318, 334 (1958).

[13] W. W. Emerson, Nature (London) 186, 573 (1960).

[14] R. Greene-Kelley, Trans. Farad. Soc. 51, 412 (1955).

[15] H. v. Olphen u. C. T. Deeds, Nature (London) 194, 176 (1962); R. Greene-Kelley, Clay Min. Bull. 2, 226 (1955); Nature (London) 184, 181 (1959).

[16] A. Weiss u. U. Hofmann, Z. Naturforsch. 6b, 405 (1951).

[17] A. Weiss, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt, 1953.

[18] C. R. Smith, J. Amer. chem. Soc. 56, 1561 (1934); US-Patent 2033856 (1936).

[19] S. B. Hendricks, J. physic. Chem. 45, 65 (1941).

[20] H. Erbring u. H. Lehmann, Kolloid-Z. 107, 201 (1944).

[20a] R. E. Grim, H. W. Allaway u. F. L. Cuthbert, J. Amer. ceram. Soc. 30, 137 (1947).

[21] E. A. Hauser u. J. W. Jordan, J. physic. Colloid Chem. 53, 294 (1950).

[22] J. W. Jordan, Mineral. Mag. 28, 598 (1949).

tauschisothermen verlaufen umso steiler, je länger der n-Alkylrest ist, entsprechend einer zunehmenden Bindungsfestigkeit [23]. Die Gleichgewichtseinstellung erfordert bei niedrig geladenen Montmorilloniten nur wenige Stunden, bei hochgeladenen dagegen bis zu 14 Monaten [24]. Sie ist bei letzteren überraschenderweise mit längerkettigen, also größeren Ionen kürzer als mit kurzketten, was mit dem Platzwechselmechanismus im Kristallinneren zusammenhängt.

Die Bindungsfestigkeit der Alkylverbindungen nimmt in der Reihenfolge RNH_3^+ , R_2NH_2^+ und R_3NH^+ stark ab. Quartäre Alkylammonium-Ionen R_4N^+ verhalten sich recht unterschiedlich: unsymmetrische Ionen, wie Trimethyl-cetyl- oder Dimethyl-di-n-octadecylammonium-Ionen, sind bei den primären, symmetrischen dagegen hinter den sekundären Ammonium-Ionen einzurichten. Aus Gründen des Platzbedarfes nimmt die Bindungsfestigkeit von R_2NH_2^+ , R_3NH^+ und symmetrischen R_4N^+ -Ionen auch mit steigender Schichtladung des Montmorillonits rasch ab. Sulfonium- und Oxo-nium-Ionen verhalten sich ähnlich wie R_3NH^+ .

Die Eintauschkapazität für organische Kationen ist im allgemeinen die gleiche wie für kleine anorganische Ionen. In keinem Falle wird dieser Wert überschritten [25]. Allerdings kann überschüssiges Alkylammoniumsalz an Stelle der Quellungsflüssigkeit gebunden werden, so daß gelegentlich höhere Eintauschkapazitäten vorgetäuscht werden. In hochgeladenen Silikaten ist die Eintauschkapazität geringer, weil dort die organischen Kationen nicht mehr in zwei dicht ge packten Schichten unterzubringen sind [26].

Einlagerung von n-Alkylammonium-Ionen

Bei der Einlagerung von n-Alkylammonium-Ionen hängt der sich ergebende Schichtabstand von der Länge der Alkylkette und von der Schichtladung ab. Er wächst mit steigender Länge der Alkylkette abwechselnd um einen großen und einen kleinen Betrag, je nachdem, ob die Zahl der C-Atome der Kette beim Hinzufügen des

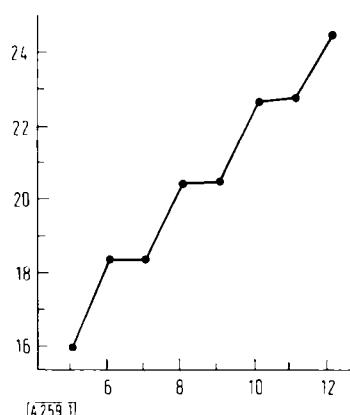


Abb. 1. Zunahme des Schichtabstandes bei der Einlagerung von n-Alkylammonium-Ionen mit steigender Länge der Alkylkette. (Batavit von Kropfmühl; x in Formel (b) = 0,67)

Ordinate: Schichtabstand [Å]

Abszisse: Zahl der C-Atome in der Alkylkette

[23] A. Weiss u. E. Michel, Z. anorg. allg. Chem. 296, 313 (1958).

[24] A. Weiss, Z. anorg. allg. Chem. 297, 258 (1958).

[25] A. Weiss, Clays and Clay Minerals 10 (1962) im Druck.

[26] A. Weiss, Z. anorg. allg. Chem. 299, 92 (1959); A. Weiss u. I. Kantner, Z. Naturforsch. 16b, 804 (1960).

C-Atoms gerade oder ungerade wird [25, 27] (Abb. 1). Die Alkylketten können also weder statistisch verknäelt noch in gestreckter Form parallel oder mit ihrer Längsachse senkrecht zu den Silicatschichten vorliegen.

Stünden die Alkylketten senkrecht in einer monomolekularen Schicht (Abb. 2e), so müßte der Schichtabstand um $1,26 \text{ \AA}/\text{C-Atom}$ zunehmen. Die mittlere Zunahme in Abb. 1 beträgt aber nur $1,04 \text{ \AA}$ ($= 1,26 \text{ \AA} \sin 56^\circ$). Die Anordnung der Alkylketten muß also der schematischen Darstellung in Abb. 2c oder d entsprechen. Der Übersichtlichkeit halber ist allerdings in Abb. 2d die energetisch ungünstigere ebene cis-trans-Konfiguration gezeichnet.

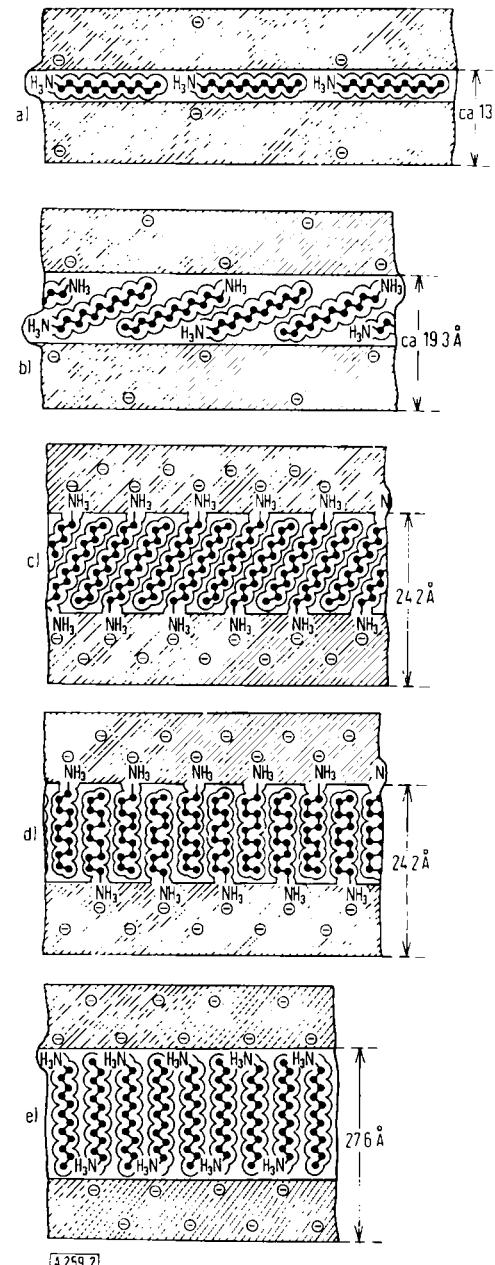


Abb. 2. Anordnung der n-Alkylammonium-Ionen in glimmerartigen Schichtsilikaten bei unterschiedlicher Schichtladung.

a) sehr niedrige Schichtladung

b) mittlere Ladung

c) bevorzugte Anordnung unter Bildung von 3 Wasserstoffbrücken pro $\text{R}-\text{NH}_3^+$ -Ion und trans-trans-Konfiguration

d) wie c, aber cis-trans-Konfiguration. (Der Übersichtlichkeit halber ist die energetisch ungünstigere ebene cis-trans-Konfiguration gezeichnet)

e) hohe Ladung.

Schraffierte Flächen: Silicatschichten

[27] A. Weiss, A. Mehler u. U. Hofmann, Z. Naturforsch. 11b, 431, 435 (1956).

Abb. 2c oder d erklärt zwanglos die starke Alteration im Schichtabstand bei der Verlängerung der Alkylkette. Nach Abb. 1 wächst der Schichtabstand beim Übergang von einer ungeraden zur nächst höheren geraden Kohlenstoffzahl um 2,0 bis 2,1 Å, von der geraden zur nächst höheren ungeraden C-Zahl dagegen nur um 0,0 bis 0,1 Å. Der Wert von 2,0 bis 2,1 Å/C-Atom übersteigt allerdings die Länge einer C-C-Einfachbindung (= 1,54 Å). Der zusätzliche Betrag hängt mit der Zuordnung der endständigen CH₃-Gruppe zu den SiO-Sechsringen zusammen. Nach Abb. 2c sollte man die größere Zunahme des Schichtabstandes beim Übergang von einer geraden auf die nächst höhere ungerade Kohlenstoffzahl erwarten. Daß man das Gegenteil beobachtet, ist darauf zurückzuführen, daß nur bei gerader Kohlenstoffzahl die endständige CH₃-Gruppe in den SiO-Sechsring eintauchen kann. Beim Übergang zu ungerader C-Atomzahl muß sich der Schichtabstand um den vollen van-der-Waals-Radius einer CH₃-Gruppe erhöhen.

Daß CH₃-Gruppen weit in die SiO-Sechsringe hineinragen können, zeigen die Untersuchungen von Rowland und J. E. Weiss [28] an Methylammonium-Montmorilloniten, bei denen der Schichtabstand 12,5 Å beträgt. Dieser Wert ist um 3 Å größer als die Dicke der Silicatschicht und um 2,0 bis 2,5 Å größer als der Schichtabstand im NH₄-Montmorillonit.

Beim Übergang vom Methylammonium- zum Äthylammonium-Ion wird der Schichtabstand um ca. 2,0 Å größer. Wird die Alkylkette weiter verlängert, so hängt die Zunahme des Schichtabstandes auch von der Schichtladung ab [29]. Bei hoch geladenen Silicatschichten (x in Formel (b) ca. 1,0) wächst der Schichtabstand bereits ab der Äthylverbindung, bei etwas niedrigerer Schichtladung (x = 0,66) erst ab der n-Butylverbindung, und bei noch niedrigerer Ladung (x = 0,33) bleibt er vom Äthyl- bis zum n-Decylammoniumderivat praktisch unverändert bei 13–14 Å. Erst bei der n-Dodecylammoniumverbindung beginnt der Anstieg.

Bei einem Schichtabstand von 13–14 Å steht der Alkylkette ein Raum mit einer Höhe von 4–5 Å, also dem van-der-Waals-Durchmesser der Kette, zur Verfügung. Offensichtlich bleiben die Alkylketten bei geringerer Schichtladung flach liegen, bis die Schichten dicht belegt sind (Abb. 2a). Bei größerer Schichtladung schieben sie sich mehr und mehr übereinander (Abb. 2b) und stellen sich zunehmend steiler, bis schließlich die Anordnung 2c oder d erreicht ist. Diese sind besonders begünstigt, weil die H-Atome der RNH₃⁺-Gruppe ohne Verzerrung der Valenzwinkel Wasserstoffbrücken zu den Sauerstoffatomen der SiO-Sechsringe bilden können. Die eindimensionale Fourierprojektion eines n-Hexylammonium-Derivates ergibt N–H···O-Abstände von maximal 2,85 Å, während sie für die NH₄⁺-Verbindung Abstände von 3,18 Å liefert [30].

Der Zusammenhang zwischen Länge der Alkylketten, Schichtladung und Schichtabstand (Abb. 3) läßt sich zur Abschätzung der Schichtladung von Montmorilloniten ausnutzen [31]. Der Montmorillonit darf dabei in Gemengen mit anderen Mineralen vorliegen. Die Schichtabstände können allerdings von der Vorbehandlung abhängen [25]. Daher muß unter standardisierten Bedingungen gearbeitet werden.

[28] R. A. Rowland u. J. E. Weiss, *Clays and Clay Minerals* 10, (1962) im Druck.

[29] A. Weiss, *Chem. Ber.* 91, 487 (1958); A. Mehler, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt, 1956; C. T. Cowan u. D. White, *Trans Farad. Soc.* 54, 691 (1958).

[30] A. Weiss, E. Michel u. A. Weiss in: *Hydrogen Bonding*. Pergamon Press, London 1959, S. 495.

[31] A. Weiss u. I. Kantner, *Z. Naturforsch.* 16b, 804 (1960).

Die Schichtladung ist für die technische Verwendung der Montmorillonite auch dann eine wichtige Größe, wenn es nicht allein auf die Austauschkapazität ankommt: nur unterhalb einer Schichtladung von ca. 0,55 können sich mit einwertigen anorganischen Ionen diffuse Ionendoppelschichten

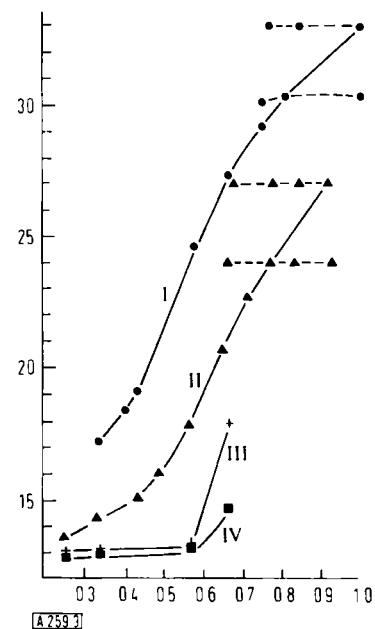


Abb. 3. Zusammenhang zwischen Schichtabstand und Schichtladung bei ungequollenen n-Alkylammonium-Derivaten glimmerartiger Schichtsilicate.

Kurve I: Einlagerung von n-C₁₈H₃₇NH₃⁺

Kurve II: Einlagerung von n-C₁₂H₂₅NH₃⁺

Kurve III: Einlagerung von n-C₆H₁₃NH₃⁺

Kurve IV: Einlagerung von n-C₄H₉NH₃⁺

Die gestrichelten Linien bedeuten Schichtabstände für instabile Anordnungen

Ordinate: Schichtabstand [Å]

Abszisse: Schichtladung, x in Formel (a) oder (b)

bilden. Dann tritt an die Stelle der elektrostatischen Anziehung zwischen den Kationen und Schicht-Anionen die elektrostatische Abstoßung der diffusen Ionendoppelschichten [32,33]. In Wasser kann dann die Quellung bis zur Aufteilung in einzelne Silicatschichten fortschreiten.

Quellung der n-Alkylammonium-Montmorillonite in Wasser und Elektrolytlösungen

n-Alkylammonium-Ionen in Montmorillonit bilden – abgesehen von einigen noch ungeklärten Ausnahmen [34] – mit Wasser keine diffusen Ionendoppelschichten, da die Alkylreste hydrophob und die Wasserstoffbrücken –N–H···O zu den Silicatschichten zu stark sind. Das Quellungsverhalten der n-Alkylammonium-Montmorillonite in Wasser ist daher völlig anders als das des unveränderten Montmorillonits. Bei kurzen Alkylketten tritt keine Quellung auf. Überraschenderweise quellen aber n-Alkylammonium-Montmorillonite mit längeren Alkylketten, obwohl man hier eine stärkere Hydrophobierung erwarten würde. Abb. 4 zeigt, daß zwischen Schichtladung, Länge der Alkylkette und Quellung in Wasser ein Zusammenhang besteht.

[32] A. Weiss, G. Koch u. U. Hofmann, *Ber. dtsch. keram. Ges.* 32, 12 (1955).

[33] A. Weiss, *Chem. Ber.* 91, 487 (1958).

[34] G. F. Walker, *Nature (London)* 187, 312 (1960).

Interessanterweise werden die Proben im gleichen Maße zunehmend hydrophob und organophil, in dem die Bereitschaft zur innerkristallinen Quellung mit Wasser zunimmt. Schüttelt man solche Proben z. B. mit einem Toluol-Wassergemisch, so verteilt sich ein Montmorillonit-Derivat mit kurzen Alkylketten im Wasser, und die

mit Wasser quellungsfähigen Derivate mit langen Alkylketten gehen quantitativ in die Toluolphase [35].

Unerwartet ist auch das Quellungsverhalten in Elektrolytlösungen. Sind anorganische Kationen zwischen den Silicatschichten eingelagert, so wird der Schichtabstand bei Zusatz von Elektrolyten zur wässrigen Quellungsflüssigkeit erniedrigt [33]. Der Elektrolyt verringert die Ausdehnung der diffusen Ionendoppelschicht und vermindert entsprechend die elektrostatische Abstoßung. Bei Montmorillonit-Derivaten mit langketigen n-Alkylammonium-Ionen dagegen nimmt der Schichtabstand zu, wenn man die Quellungsflüssigkeit mit einem Elektrolyt versetzt [25].

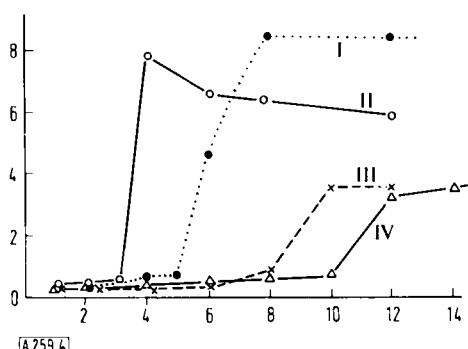


Abb. 4. Zusammenhang zwischen Länge der Alkylkette, Schichtladung x und Quellungsvermögen von n-Alkylammonium-Montmorilloniten in Wasser.

Kurve I: x in Formel (a) oder (b) = 0,55

Kurve II: x in Formel (a) oder (b) = 0,66

Kurve III: x in Formel (a) oder (b) = 0,42

Kurve IV: x in Formel (a) oder (b) = 0,33

Ordinate: Zunahme des Schichtabstandes in Wasser [\AA]

Abszisse: Zahl der C-Atome in der Alkylkette

Quellung der n-Alkylammonium-Montmorillonite in n-Alkylverbindungen

Sehr viel übersichtlicher als in Wasser oder wässrigen Elektrolytlösungen verläuft die Quellung in nichtwässrigen Flüssigkeiten. In n-Alkanolen oder n-Alkylaminen [25] mit gleicher Kettenlänge wie das eingelagerte n-Alkylammonium-Ion hat die Schichtladung keinen Einfluß mehr auf den Schichtabstand (Tabelle 2). Selbst in

[35] W. G. Garrett u. G. F. Walker, Clays and Clay Minerals 9, (1962) im Druck.

Tabelle 2. Schichtabstand von n-Alkylammonium-Derivaten glimmerartiger Schichtsilicate nach der Quellung in n-Alkanolen oder n-Alkylaminen gleicher Alkylkettenlänge

Glimmerartiges Schichtsilicat	Eingelagert:					
	n-C ₆ H ₁₃ NH ₃ ⁺ Quellungs- flüssigkeit: n-C ₆ H ₁₃ OH	n-C ₆ H ₁₃ NH ₃ ⁺ Quellungs- flüssigkeit: n-C ₈ H ₁₇ NH ₂	n-C ₈ H ₁₇ NH ₃ ⁺ Quellungs- flüssigkeit: n-C ₈ H ₁₇ OH	n-C ₈ H ₁₇ NH ₃ ⁺ Quellungs- flüssigkeit: n-C ₁₀ H ₂₁ NH ₂	n-C ₁₀ H ₂₁ NH ₃ ⁺ Quellungs- flüssigkeit: n-C ₁₀ H ₂₁ OH	n-C ₁₀ H ₂₁ NH ₃ ⁺ Quellungs- flüssigkeit: n-C ₁₀ H ₂₁ NH ₂
Hektorit aus Hektor, Calif., USA	25,53 Å	25,69 Å	30,11 Å	30,32 Å	37,4 Å	37,8 Å
Montmorillonit aus Geisenheim	26,01 Å	26,06 Å	29,91 Å	29,98 Å	36,9 Å	37,1 Å
Vermiculit aus Kropfmühl	25,49 Å	25,84 Å	30,32 Å	30,51 Å	37,1 Å	37,6 Å
Illit aus Sarospatak/Ungarn	25,68 Å	25,94 Å	29,86 Å	29,96 Å	36,9 Å	37,2 Å
Muskowit aus Norwegen	25,48 Å	25,62 Å	29,91 Å	29,93 Å	36,7 Å	36,9 Å
Biotit aus Monroe, N.Y., USA	25,38 Å	25,63 Å	30,04 Å	30,24 Å	37,1 Å	37,3 Å

Tabelle 3. Molverhältnis $[R \cdot NH_3^+]/[Y]$ pro $(Si, Al)_4O_{10}$ -Einheit in gequollenen n-Alkylammonium-Derivaten glimmerartiger Schichtsilicate. Y = Molekül der Quellungsflüssigkeit. Werte in Klammern = Maximalwerte

Quellungs- flüssigkeit Y	Hektorit aus Hektor, Calif.	Montmorillonit aus Geisenheim	Montmorillonit aus Cyprn	Beidellit aus Unterrups- roth	Saponit aus Groschatten- grün	Batavit aus Kropfmühl	Muskowit aus Norwegen
n-C ₄ H ₉ OH bis n-C ₁₈ H ₃₇ OH	0,25 1,75(1,82)	0,33 1,67(1,74)	0,40 1,60(1,66)	0,58 1,42(1,50)	0,57 1,43(1,50)	0,67 1,33(1,40)	0,92 1,08(1,10)
n-C ₄ H ₉ NH ₂ bis n-C ₁₈ H ₃₇ NH ₂	0,25 1,75(1,82)	0,33 1,67(1,75)	0,40 1,60(1,68)	0,58 1,42(1,48)	0,57 1,43(1,47)	0,67 1,33(1,39)	0,92 1,08(1,13)
n-C ₃ H ₇ CHO bis n-C ₁₇ H ₃₅ CHO	0,25 1,75(1,77)	0,33 1,66(1,69)	0,40 1,60(1,63)	0,58 1,42(1,45)	0,57 1,43(1,46)	0,67 1,33(1,35)	0,92 1,08(1,10)
n-C ₃ H ₇ COOH bis n-C ₁₇ H ₃₅ COOH	0,25 ca. 1,75	0,33 ca. 1,66	0,40 ca. 1,60	0,58 ca. 1,42	0,57 ca. 1,43	0,67 ca. 1,33	0,92 ca. 1,08

der Anzahl und Schärfe der (001)-Interferenzen tritt kein Unterschied auf. Das gleichartige Verhalten der Montmorillonit-, Vermiculit- und Glimmerminerale (Tabelle 2) hat seinen Grund in der Stöchiometrie der Einlagerungsverbindungen (Tabelle 3). Die Summe aus der Zahl der n-Alkylammonium-Ionen und der Molekülen der Quellungsflüssigkeit pro $(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}$ -Einheit ist in allen glimmerartigen Schichtsilikaten gleich und beträgt 2,00–2,07, wenn als Quellungsflüssigkeit Verbindungen mit unverzweigten Alkylketten verwendet werden. Diese Zahl ist weitgehend unabhängig von der Art der funktionellen Gruppen, wie Ergebnisse mit Alkoholen, Aminen, Aldehyden, Nitrilen, Carbonsäureamiden und Carbonsäuren zeigen. Offensichtlich treten in den niedrig geladenen Montmorilloniten zusätzlich Neutralmoleküle an die unbesetzten Kationenplätze.

In allen diesen Einlagerungsverbindungen sind die Alkylammonium-Ionen und die Moleküle der Quellungsflüssigkeit in einer bimolekularen Schicht zwischen den Silicat-Anionen angeordnet (Abb. 5). Da pro $(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}$ -Einheit nur ca. 23 \AA^2 Schichtfläche zur Verfügung stehen

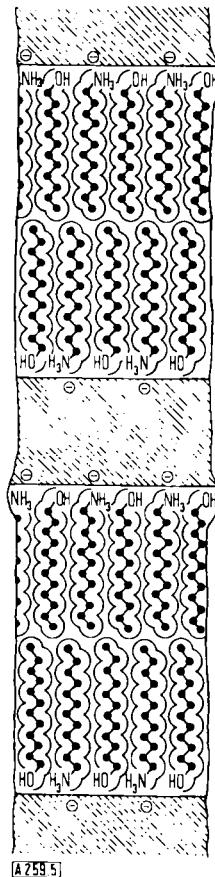


Abb. 5. Anordnung der n-Alkylammonium-Ionen und der als Quellungsflüssigkeit eingelagerten n-Alkylverbindungen zwischen den Silicatschichten (schraffierte Flächen). Summe (n-Alkylammonium-Ionen + Moleküle der n-Alkylverbindung) = 2,00 bis 2,07 pro $(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}$ -Einheit. Als Beispiel für eine Quellungsflüssigkeit ist hier ein n-Alkanol eingezeichnet

und eine völlig gestreckte n-Alkylkette in kristallisierten Verbindungen 18 bis 21 \AA^2 benötigt, muß hier eine recht dichte Packung gestreckter, mit ihrer Längsachse senkrecht zur Schichtebene stehender Alkylketten vor-

liegen, was durch die gemessenen Schichtabstände bestätigt wird [25].

Mit diesen Ergebnissen deckt sich, daß bei einem Molverhältnis n-Alkylammonium-Ion:n-Alkanol = 1,0 der Schichtabstand nur durch die Summe der C-Atome in der Alkylkette des Kations und der des Alkanols bestimmt wird. Dies wurde auch an quellungsfähigen Uranyleverbindungen, $\text{Me}^+[\text{UO}_2\text{PO}_4]$, $\text{Me}^+[\text{UO}_2\text{AsO}_4]$ und $\text{Me}^+[\text{UO}_2\text{VO}_4]$, beobachtet [36].

Die maximal eingelagerte Menge wird am einfachsten durch thermogravimetrische Analyse bestimmt. Werden die Proben während des thermischen Abbaus gerieben, so kann man eine metastabile Zwischenstufe fassen, in der die Summe (n-Alkylammonium-Ionen + neutrale n-Alkylverbindung) pro $(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}$ -Einheit zwischen 1,60 und 1,75 liegt. Die Schichtaufweitung (= gemessener Schichtabstand minus Dicke des Silicat-Anions) ist hier um den Faktor sin 56° kleiner als bei den maximal gequollenen Proben. Dies läßt sich mit einer Anordnung der Alkylketten nach Abb. 6 deuten.

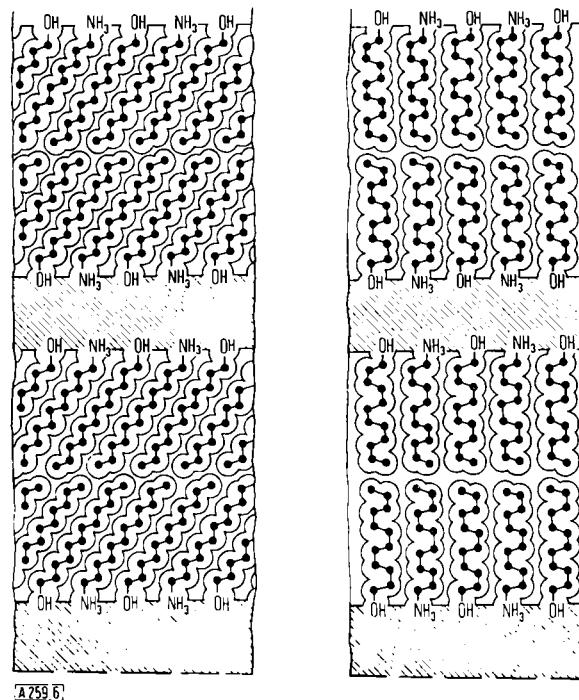


Abb. 6. Mögliche metastabile Anordnungen der n-Alkylammonium-Ionen und der als Quellungsflüssigkeit gebundenen Molekülen von n-Alkylverbindungen zwischen den Silicatschichten (schraffierte Felder). Summe (n-Alkylammonium-Ionen + Moleküle der n-Alkylverbindung) = 1,60 bis 1,75 pro $(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}$ -Einheit

Quellung der n-Alkylammonium-Montmorillonite in Kohlenwasserstoffen

Gesättigte Kohlenwasserstoffe werden in n-Alkylammonium-Montmorillonite nicht eingelagert. Dagegen werden Alkene und aromatische Kohlenwasserstoffe stürmischi aufgenommen, auch wenn sie in sehr großer Verdünnung in gesättigten Kohlenwasserstoffen gelöst sind. Die auftretenden Schichtabstände sind allerdings nicht in allen Fällen einfach zu deuten. Soweit die sterischen Verhältnisse es zulassen, stellen sich die aromatischen Ringe parallel zu den Silicatschichten.

[36] A. Weiss, K. Hartl u. U. Hofmann, Z. Naturforsch. 12b, 351 (1957).

Tabelle 4. Thixotropes Grenzvolumen von Alkylammonium-Montmorillonit in verschiedenen Flüssigkeiten

Suspensions- flüssigkeit	Thixotropes Grenzvolumen bei 6 sec. Erstarrungszeit [ml Flüssigkeit/3 g Montmorillonit]				
	[n-C ₁₂ H ₂₅ NH ₃] ⁺ - Derivat	[n-C ₁₈ H ₃₇ NH ₃] ⁺ - Derivat	[n-C ₁₆ H ₃₃ N(CH ₃) ₃] ⁺ - Derivat	[(n-C ₁₈ H ₃₇) ₂ N(CH ₃) ₂] ⁺ - Derivat	[n-C ₁₆ H ₃₃ N(=O) ₂] ⁺ - Derivat
	17,7	12,9	18,0	8,1	11,7
Methanol	15,6	12,0	23,1	21,6	20,1
Aceton	19,8	18,0	16,5	29,4	23,1
Äthylmethylketon	17,7	12,3	32,4	24,0	27,0
Cyclohexanon	27,0	23,6	35,7	43,5	12,9
Diäthyläther	15,6	18,3	46,5	41,7	29,7
Toluol	39,3	34,5	92,4	> 120	89,1
Nitrobenzol					

Quellung von n-Alkylammonium-Montmorilloniten in Verbindungen mit verzweigter Alkylkette

Bei der Quellung in Verbindungen, deren Alkylketten verzweigt sind, sowie in Äthern, Estern, Ketonen und dergleichen werden die Verhältnisse besonders unübersichtlich. Für die Orientierung im Kristallinneren spielt neben der Größe und Form der eingelagerten Moleküle die Lage der polaren Gruppe eine Rolle. Diese lagert sich fast immer unmittelbar an die Silicatschicht, so daß je nach der Molekelform unterschiedlich dichte Anordnungen entstehen. Zur Abschätzung der stöchiometrischen Verhältnisse kann man daher nicht einfach mit dem Raumbedarf der freien Molekülen rechnen. Besonders verwirrend ist, daß Moleküle mit stark negativen Gruppen infolge ihres Einflusses auf die Wasserstoffbrücken eine Aufrichtung der flach liegenden Alkylketten des n-Alkylammonium-Kations auslösen und damit eine in keinem direkten Zusammenhang mit ihrem Durchmesser stehende Schichtausweitung bewirken können.

Aus wäßrigen Lösungen werden polare organische Verbindungen besser als Wasser aufgenommen. Man kann daher daran denken, Alkylammonium-Montmorillonite zur Abwasserreinigung einzusetzen. Über quantitative Versuche zur Entfernung von Phenolen berichtet Cowan [37].

Di- und Trialkylammonium-Montmorillonite

Montmorillonite mit unsymmetrischen Kationen, z. B. Methyl-n-dodecylammonium, Hydroxyäthyl-n-decyl- oder Bis-(hydroxyäthyl)-n-decylammonium haben ähnliche Eigenschaften wie n-Alkylammonium-Montmorillonite. Mit großen, symmetrischen Di- und Trialkylammonium-Ionen werden die Verhältnisse aber selbst in ungequollenen Proben recht verwickelt, weil infolge des sperrigen Baus dieser Kationen, von außen zugängliche Hohlräume im Montmorillonit entstehen. Diese können von Gasen oder Flüssigkeiten mit geringer Molekellgröße ähnlich wie in Molekülsieben ausgefüllt werden, ohne daß Veränderungen in den Gitterdimensionen auftreten.

Montmorillonite mit quartären Alkylammonium-Ionen

Bei der Einlagerung kleiner quartärer Alkylammonium-Ionen treten keine Besonderheiten auf. Die Produkte quellen in Wasser und den meisten nicht-wäßrigen

[37] C. T. Cowan, Clays and Clay Minerals 10 (1962) im Druck.

Flüssigkeiten nur wenig [38]. Gase können zeolithisch ohne Änderung des Schichtabstandes aufgenommen werden [39]. Derartige Präparate eignen sich daher für spezielle gaschromatographische Trennungen [40].

Wegen ihrer kolloidchemischen Eigenschaften wichtig sind die Derivate mit unsymmetrischen Ionen, wie Trimethyl-n-hexadecylammonium- oder Dimethyl-di-n-octadecylammonium-Ionen. Letztere sind der Hauptbestandteil der technischen Bentone C 34 und C 38®. Mit den meisten wenig polaren Flüssigkeiten außer gesättigten Kohlenwasserstoffen bilden diese Montmorillonite sehr flüssigkeitsreiche thixotrope Gele (Tabelle 4) [41]. Schon sehr geringe Zusätze erhöhen die Viscosität von Toluol und anderen Lösungsmitteln beachtlich (Abb. 7) [42]. Diese Eigenschaft hat zur Verwendung von Montmorilloniten mit quartären Alkylammonium-

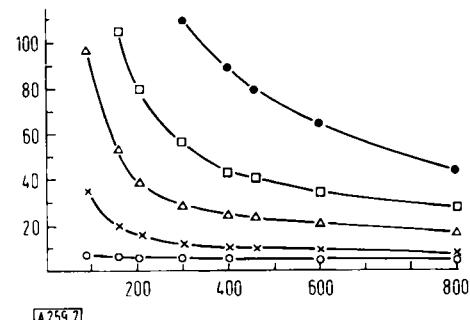


Abb. 7. Zusammenhang zwischen der Viscosität einiger Suspensionen von Dimethyl-di-n-octadecylammonium-Montmorillonit in Toluol und der Drehgeschwindigkeit des Rotors im Stormer-Viscosimeter.

—○— 5 % Feststoff

—x— 6 % Feststoff

—Δ— 7 % Feststoff

—□— 8 % Feststoff

—●— 9 % Feststoff

Ordinate: Viscosität [cps]

Abszisse: Drehgeschwindigkeit [U/min]

Ionen bei der Herstellung thixotroper Lacke und temperaturbeständiger Schmierfette geführt. In Mischungen mit überwiegend polaren Flüssigkeiten werden n-Octadecylammonium-Montmorillonite (Bentone C 18®) bevorzugt. Die intensive Gelbildung dieser Onium-Mont-

[38] A. Weiss, Z. anorg. allg. Chem. 299, 92 (1959).

[39] R. M. Barrer u. D. M. McLeod, Trans. Farad. Soc. 50, 980 (1954); R. M. Barrer u. J. S. S. Reay, ibid. 53, 1253 (1957).

[40] D. White, Nature (London) 179, 1075 (1957).

[41] J. W. Jordan, J. physic. Colloid. Chem. 53, 294 (1950); J. W. Jordan, B. J. Hook u. C. M. Finlayson, ibid. 54, 1196 (1950); A. Mehler, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt, 1956; W. Immel, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt, 1960.

[42] J. W. Jordan u. F. J. Williams, Kolloid-Z. 137, 40 (1954).

morillonite ist an die Gegenwart von Wasserspuren gebunden [43]. Offensichtlich vernetzen die Wassermoleküle die plättchenförmigen Montmorillonitkristalle über Wasserstoffbrücken zu weitmaschigen Gerüsten (Kanten-Kanten-Verknüpfung) [44].

Montmorillonite mit Alkylen- α,ω -diammonium-Ionen

Die Quellungseigenschaften glimmerartiger Schichtsilicate, die mit Alkylen- α,ω -diammonium-Ionen beladen sind, hängen weitgehend von der Zahl der Kohlenstoffatome in der Alkylenkette ab. Ist diese Zahl gerade, so sind die zwei NH_3^+ -Gruppen in direktem Kontakt mit den beiden benachbarten Anionenschichten. Mit einer unter 56° geneigten oder einer geschraubten cis-trans-Kette können alle sechs H-Atome Wasserstoffbrücken bilden (Abb. 8a) [45]. Der Schichtabstand, welcher dieser Anordnung entspricht, sollte daher die Quellung

auseinander. Je höher die Schichtladung ist, desto dichter sind diese Säulen gepackt und desto geringer wird der Raum, den die Quellungsflüssigkeit einnehmen kann (Tabelle 5).

Tabelle 5. Berechnete und beobachtete Schichtabstände von Batavit mit eingelagerten Alkylen- α,ω -diammonium-Ionen

Kation $^+\text{H}_3\text{N}-(\text{CH}_2)_x-\text{NH}_3^+$	Schichtabstand [\AA]		
	getrocknet bei 60°C und 0,1 Torr	bei maximaler Quellung	berechnet für Anordnungen nach Abb. 8a Abb. 8b
0	10,0	10,0	11,5
2	12,3	12,6	12,9
4	12,9	15,1	15,0
6	15,8	17,3	17,1
8	17,7	19,4	19,1
10	17,2	21,5	21,2
12	17,6	23,8	23,3
3	12,3	12,8	
5	12,8	17,4	17,9
7	13,9	20,0	20,4
9	17,1	21,8	22,9
11	17,4	25,4	25,4

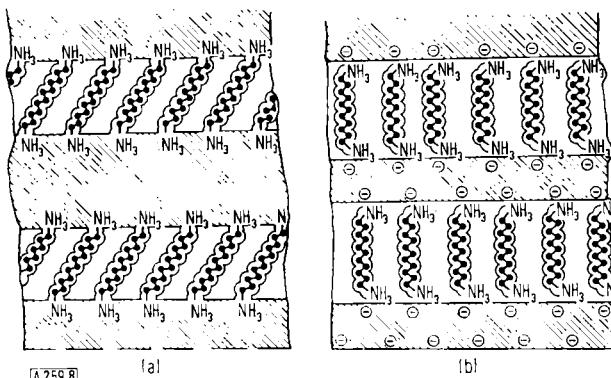


Abb. 8. Anordnung der Alkylen- α,ω -diammonium-Ionen im maximal gequollenen Zustand der glimmerartigen Schichtsilicate.
a) Alkylenkette mit gerader C-Atomzahl
b) Alkylenkette mit ungerader C-Atomzahl
Schraffierte Flächen: Silicatschichten

nach oben begrenzen, denn bei seiner Überschreitung müßten mindestens zwei Wasserstoffbrücken pro Ion aufgebrochen werden [33].

Enthält die Alkylenkette eine ungerade Zahl von Kohlenstoffatomen, so endet die Quellung, wenn die gestreckten Ketten senkrecht zu den Schichtanionen stehen (Abb. 8b). Eine weitere Quellung würde eine Trennung der positiven und negativen Ladungen erfordern.

Während der Schichtabstand im maximal gequollenen Zustand von der Schichtladung unabhängig ist, wird er im getrockneten Zustand von ihr stark beeinflußt. Bei niedriger Schichtladung liegen die Ketten flach, bei höherer verknäult in einer verhältnismäßig dichten Packung. Bei der Quellung ist das eingelagerte Volumen der Quellungsflüssigkeit von deren Charakter unabhängig und bei gegebener Schichtladung konstant. Hinsichtlich der Molekelform und -größe ergibt sich mit steigender Schichtladung eine zunehmende Auslese: Die Alkylenketten spreizen die Schichten wie starre Säulen

[43] V. R. Damerell u. E. Milberger, Nature (London) 178, 200 (1956); A. Weiss u. W. Immel in U. Hofmann: Internat. Kongr. für grenzflächenaktive Stoffe. Verlag der Universitäts-Druckerei, Mainz, Bd. II B, S. 669.

[44] A. Weiss, Acta Rheolog., im Druck.

[45] A. Weiss u. E. Michel, Z. anorg. allg. Chem. 306, 278 (1960).

Einlagerung von Alkaloid-Kationen

Alkaloidkationen werden in glimmerartigen Schichtsilikaten sehr fest gebunden [46]. Sie werden daher noch aus sehr verdünnten Lösungen aufgenommen. Bei genügendem Montmorillonit-Überschuß, d. h. solange die Packung der Alkaloid-Kationen im Montmorillonit locker bleibt, sinkt die Gleichgewichtskonzentration vieler Alkaloide in der Lösung sogar unter die Nachweisgrenze. Ein quantitativer Kationeneintausch ist jedoch nur bei geringer Schichtladung möglich.

In Abb. 9 ist der berechnete und beobachtete Zusammenhang zwischen Austauschkapazität und Schichtladung zu-

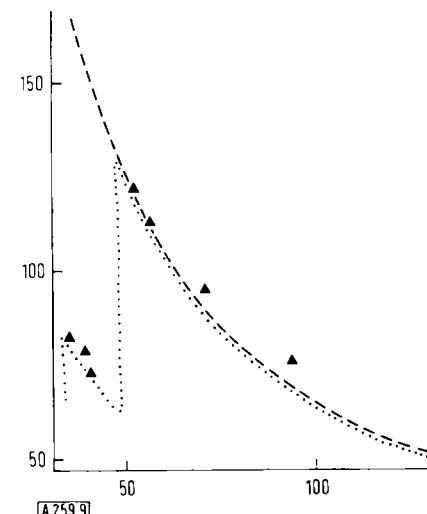


Abb. 9. Zusammenhang zwischen Kationenaustauschvermögen und Größe der Äquivalentfläche bei glimmerartigen Schichtsilikaten
— — berechnetes Austauschvermögen ohne sterische Behinderung
..... berechnetes Austauschvermögen für ein Kation von 50 \AA^2 Grundfläche
▲ für Codein-Kationen gefundenes Austauschvermögen
Ordinate: Menge an austauschbaren Kationen [$\text{mVal}/100 \text{ g}$]
Abszisse: Äquivalentfläche [$\text{\AA}^2/\text{Elementarladung}$]

[46] A. Weiss, I. Koch, G. Göring u. A. Schreiber, unveröffentlicht.

sammengestellt. An Stelle der Schichtladung in Äquivalenten pro $(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}$ -Einheit ist hier die Äquivalentfläche ($\text{\AA}^2/\text{Elementarladung}$) aufgeführt. Dieser Wert gibt den für ein einwertiges Kation auf dem Schicht-Anion zur Verfügung stehenden Flächenbereich an [33]. Ohne sterische Hinderung müßte die Austauschkapazität mit sinkender Äquivalentfläche hyperbolisch ansteigen. Sinkt aber die Äquivalentfläche unter den Flächenbedarf der einzutauschenden Kationen, so muß der erreichbare Endwert absinken, wenn man nicht eine Anordnung in einer bimolekularen Schicht zuläßt. Da gleichzeitig der Schichtabstand und damit die dritte Dimension des eingetauschten Kations bestimmt werden kann, läßt sich auf diese Weise die Form großer, wenig deformierbarer Kationen abschätzen. Für das Codein gibt dieses Verfahren gute Resultate (Grundfläche 46 bis 50 \AA^2 , Dicke 8,1 bis 8,6 \AA , Molvolumen 373 bis 430 \AA^3 , Molvolumen aus Molekulargewicht und Dichte berechnet: 377 \AA^3) [46].

Die Fähigkeit zur innerkristallinen Quellung wird durch Alkaloid-Kationen weitgehend blockiert. Mit Nicotin quillt die Einlagerungsverbindung allerdings noch in Wasser. Zeolithische Flüssigkeitsaufnahme ist dagegen in allen Fällen möglich, in denen keine dichteste Kationenpackung vorliegt.

Einlagerung von Aminosäuren und Proteinen

Auch Aminosäuren, Peptide und Proteine können in glimmerartige Schichtsilicate eingelagert werden [47]. Proteine werden bei niedrigem pH-Wert nahezu quantitativ eingetauscht. Mit steigendem pH-Wert sinkt die Zahl der kationischen Positionen in den Proteinen und der Austausch wird unvollständig [48]. Besonders glatt verläuft die Reaktion mit Protaminen (Tabelle 6). Das Quellungsvermögen wird hier wahrscheinlich weitgehend durch die Guanidogruppen bestimmt, bei denen die Bildung von Wasserstoffbrücken zu den Silicat-

Albumine, Globuline und Prolamine werden ebenfalls gebunden. Mit Serumglobulinen scheint die Reaktion vom Rande der Silikatkristalle aus nur etwa 20 bis 30 \AA ins Innere fortzuschreiten [48]. Albumine werden zwischen den Silikatschichten gespreitet. Der Schichtabstand von 14,5 bis 15,0 \AA zeigt, daß für das gespreite Protein eine Schichtdicke von maximal 5,5 bis 6 \AA zur Verfügung steht [16, 50]. Gelatine kann in zwei Anordnungen mit Schichtabständen von ca. 15 \AA und ca. 18 \AA gebunden werden [51]. Tabakmosaikvirus wird von Schichtsilikaten nicht aufgenommen [52].

Neutrale und basische Aminosäuren werden als Kationen gebunden [16]. Im schwach sauren oder neutralen pH-Bereich lassen sie sich aber auch als neutrale Moleküle an Stelle der Quellungsflüssigkeit einlagern, wenn gleichzeitig anorganische Kationen gebunden sind [53, 54]. Beide Möglichkeiten unterscheiden sich durch Schichtabstand, Menge an gebundener Aminosäure und Quellung in Wasser. Aminosäuren als Neutralmoleküle werden durch viel Wasser verdrängt.

Organische Derivate von glimmerartigen Schichtsilikaten in Erdöllagerstätten und ihrer Umgebung

In Erdöllagerstätten und ihrer Umgebung kommen glimmerartige Schichtsilikate mit ungewöhnlichen Schichtabständen vor [55], in die organische Verbindungen eingelagert sind. In Ölschiefern scheint das Öl weitgehend im Inneren von Montmorillonit-Mineralen gespeichert zu sein [56]. Man vermutet, daß solche Montmorillonit-

Tabelle 6. Kationenaustausch glimmerartiger Schichtsilikate mit Proteinen (Salmin aus Heringssperma)

Glimmerartiges Schichtsilicat	Äquivalentfläche des Silicat-Ions [$\text{\AA}^2/\text{Elementarladung}$]	pH während des Eintauches		gebundenes Protein [mg/g Schichtsilicat]		Schichtabstand des Reaktionsproduktes [\AA]	
		Ausgangswert	Endwert	berechnet	gefunden	getrocknet	unter H_2O
Montmorillonit aus Geisenheim	75	2,5	2,7	218	222	14,8	17,1
		4,6	5,9	218	248	15,7	17,7
		8,7	8,0	218	262	15,9	18,0
		11,2	8,5	252	267	16,9	18,4
		12,1	11,4	488	266	16,9	18,3
Nontronit aus der Grube Ficht	60	2,5	2,7	263	258	15,3	18,0
		4,6	3,9	263	250	15,9	19,0
		8,7	7,2	263	250	16,1	18,9
		11,2	7,7	303	272	17,5	19,3
		12,1	11,4	588	285	17,5	20,3
Beidellite aus Unterrupsroth	57	2,5	2,7	316	263	15,5	18,8
		4,6	5,4	316	258	17,0	19,8
		8,7	8,3	316	289	17,3	20,1
		11,2	10,0	363	283	17,3	20,1
		12,1	11,9	706	386	17,3	20,2

schichten durch die Symmetrieverhältnisse begünstigt ist. Darauf deuten auch Untersuchungen mit reinen Guanidin- und Aminoguanidin-Montmorilloniten [49].

[47] L. E. Ensminger u. J. E. Giesecking, Soil Science 48, 467 (1939); 51, 125 (1941); 53, 205 (1942); A. Weiss u. U. Hofmann, Z. Naturforsch. 6b, 405 (1951).

[48] A. Weiss u. G. Koch, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt, 1960.

[49] C. W. Beck u. G. Brunton, Clays and Clay Minerals 8, 22 (1960).

[50] O. Talibudeen, Trans. Farad. Soc. 51, 582 (1955).

[51] O. Talibudeen, Nature (London) 166, 236 (1950).

[52] A. D. McLaren u. G. H. Peterson, Nature (London) 192, 960 (1961).

[53] G. F. Walker u. W. G. Garrett, Nature (London) 191, 1389 (1961).

[54] O. Sieskind, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 250, 2392 (1960).

[55] I. D. Sedletskii u. S. M. Yusupova, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 46, 27 (1945).

[56] W. Immel, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt 1960.

Minerale bei der Entstehung der Erdöllagerstätten eine wesentliche Rolle spielen [57]. Die Bedeutung kann sich auf die Speicherung oder den Transport des Erdöls beschränken. Sie kann aber auch direkt mit der Bildung zusammenhängen, denn bei der thermischen Zersetzung von organischen Derivaten der Montmorillonit-Minerale unter Sauerstoffausschluß entstehen Gemische von aliphatischen, cyclischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen [58]. Der hohe Stickstoffgehalt solcher glimmerartiger Schichtsilicate in der Nähe von Erdöllagerstätten erklärt das bisherige Defizit in der Stoffbilanz. Zum Teil ist dieser Stickstoff in Putrescin und Cadaverin-Montmorilloniten gebunden, die auch schon in weitgehend reiner Form gefunden wurden [59].

Montmorillonit-Derivate mit Si-C- und Si-O-C-Bindungen

Der Vollständigkeit halber seien auch die Arbeiten von *Deuel* und Mitarbeitern [60] über Montmorillonit-Derivate mit Si-C- und Si-O-C-Bindungen erwähnt. Die Vorstellung, daß in der H-Form des Montmorillonits eine der Kationenaustauschkapazität entsprechende Menge reaktionsfähiger Si-OH-Gruppen vorliegt, hat sich nicht bestätigt [61, 62]. Es lassen sich nur die am Rande der Prismenflächen liegenden Si-OH-Gruppen umsetzen, deren Menge gering ist und vom Durchmesser der Montmorillonitkristalle abhängt [24]. Da bei den plättchenförmigen Montmorillonit-Kristallen der überwiegende Teil der Oberfläche aus Basisflächen besteht, bleiben die vom SiO_2 bekannten Veränderungen der Grenzflächeneigenschaften aus [63].

Katalytische Reaktionen in glimmerartigen Schichtsilikaten

In den Schichten zwischen den Silicat-Anionen treten chemische Reaktionen auf, die unter sonst gleichen Bedingungen in freier Lösung nicht ablaufen. Zum Beispiel werden eingelagerte Arylammonium-Ionen durch Luftsauerstoff oxydiert, wenn die aromatischen Ringe parallel zu den Silicatschichten liegen. Welches Produkt entsteht, hängt von der Schichtladung des Silicat-Anions ab. So wird Anilin bei niedriger Ladung (x ca. 0,33) zu einem roten Ion, bei etwas höherer Ladung (x ca. 0,55)

[57] C. E. Weaver, Clays and Clay Minerals 8, 214 (1960).

[58] A. Weiss u. G. Rolaff, unveröffentlicht.

[59] A. Weiss u. H. Strunz, im Druck.

[60] H. Deuel, G. Huber u. R. Iberg, Helv. chim. Acta 33, 1229 (1950); H. Deuel, Clay Min. Bull. 1, 205 (1952); vgl. auch E. A. Hauser u. J. Alexander, Colloid. Chem. 7, 431 (1951).

[61] G. Brown, R. Greene-Kelley u. K. Norrish, Clay Min. Bull. 1, 205 (1952).

[62] R. Schwarz u. H. W. Hennicke, Z. anorg. allg. Chem. 283, 346 (1956).

[63] Vgl. hierzu U. Hofmann, Ber. dtsch. keram. Ges. 39, 272 (1962).

zu einem blauvioletten und bei noch höherer Schichtladung ($x > 0,70$) schließlich zu Anilinschwarz oxydiert [64]. Durch alkalische Lösungen werden die Oxydationsprodukte aus dem Silicatgitter verdrängt. Beim Ausschütteln mit Äther können sie in reiner Form gewonnen werden.

Oxydationsmittel ist in allen Fällen der Luftsauerstoff, der über die Hohlräume zwischen den Arylammonium-Ionen eindiffundieren kann. Das hohe Oxydationspotential hängt wahrscheinlich mit einer starken Deformation der Elektronenhülle durch die Silicatschichten zusammen. Wie *Simon* festgestellt hat, verliert molekulärer Sauerstoff in den engen Röhren des Zeolithminerals Chabasit seinen Paramagnetismus [65].

Aus aromatischen Diaminen entstehen durch Oxydation Semichinone [66]. Die tiefe Farbe dieser Produkte hat schon früh dazu angeregt, einen Schnelltest auf Montmorillonite in Mineralgemengen darauf aufzubauen [67]. Die Semichinonbildung ist aber keine typische Reaktion. Sie ist auch bei anderen Silikaten mit großer Oberfläche, z. B. bei Kaolinen, positiv [68].

Eine weitere Reaktion ist die Proteasewirkung hochgeladener glimmerartiger Schichtsilicate mit austauschfähigen Hydronium-Ionen. Bei niedriger Schichtladung werden Proteine durch Kationenaustauschreaktion reversibel gebunden, bei hoher Schichtladung werden sie in Peptide und Aminosäuren gespalten. Die Spaltstücke sind im Kristallinneren weniger fest gebunden als unversehrte Protein-Kationen.

Aus der unspezifischen Säurehydrolyse der Proteine in wäßriger Lösung wird im Inneren dieser quellungsähigen Schichtsilicate eine substratspezifische. Die Spezifität hängt mit der Anzahl und der Verteilung der negativen Ladungen im Schichtsilicat einerseits und mit der Anzahl und der Verteilung der ϵ -Amino- und Guanido-gruppen im Protein zusammen. Auch hierfür kann man plausible Modellvorstellungen entwickeln [64]. Untersuchungen mit diesen Fermentmodellen werden allerdings dadurch erschwert, daß sie in der Hydronium-Form nur wenig beständig sind und sich bei der Lagerung unter teilweiser Zersetzung in eine Form mit Hydroxoaaluminium- oder Magnesium-Kationen umwandeln [69, 70].

Eingegangen am 15. Oktober 1962 [A 259]

[64] A. Weiss, I. Kantner, M. Eckel, G. Hofmann u. E. Michel, Beiträge Silikoseforsch. Sonderband 3, 45 (1960).

[65] I. Aharoni u. F. Simon, Z. physik. Chem. (B) 4, 175 (1929).

[66] Ch. G. Dodd u. S. Ray, Clays and Clay Minerals 8, 237 (1960).

[67] E. A. Hauser u. M. B. Leggett, J. Amer. chem. Soc. 62, 1811 (1940); S. B. Hendricks u. L. I. Alexander, Amer. Soc. Agron. J. 32, 455 (1940); H. Weil-Malherbe u. J. Weiss, J. chem. Soc. (London) 1948, 2164; R. C. Mielenz u. M. E. King, Proc. Amer. Soc. Test. Mater. 51, 1213 (1951); W. W. Hambleton u. G. G. Dodd, Econ. Geology 48, 131 (1953); Ch. G. Dodd, Clays and Clay Technology, Calif. Div. of Mines Bull. 169, 105 (1955).

[68] J. Endell, R. Zorn u. U. Hofmann, Angew. Chem. 54, 376 (1941).

[69] A. Weiss, Z. anorg. allg. Chem. 297, 232 (1958).

[70] U. Hofmann u. K. Fröhlauf, Z. anorg. allg. Chem. 307, 187 (1960).