

Synthese und Charakterisierung von hochporösen magnetischen Nanopartikeln auf der Basis von Montmorillonit

Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN
von der Fakultät für
Bauingenieur-, Geo- und Umweltwissenschaften
der Universität Fridericiana zu Karlsruhe (TH)

vorgelegt von

Diplom-Mineralogin

Natalie Naguib

aus Trostberg

2009

Referat: Prof. Dr. W. Smykatz-Kloss

Korreferat: Prof. Dr. H. G. Stosch

Tag der mündlichen Prüfung: 3. Februar 2010

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Dissertation ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe.

Karlsruhe, den 4. Februar 2010

für

Thomas & Timon Alexander

Danksagung

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. W. Smykatz-Kloss für die Betreuung und die Unterstützung, die er mir entgegengebracht hat. Er übernahm die Betreuung dieser Arbeit vom verstorbenen Prof. Dr. Rolf Nüesch, der sie dankenswerterweise an mich vergeben hatte. Herrn Prof. Dr. H. G. Stosch danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Von großer Bedeutung waren die Hinweise von Dr. Peter G. Weidler hinsichtlich der Gasadsorption und die vielen intensiven Diskussionen.

Ich bedanke mich herzlich bei

Prof. Christian Bender Koch, Universität Kopenhagen für die Durchführung der Mössbauer-Messungen

Dr. Valeriu Mereacre, Institut für anorganische Chemie der Universität Karlsruhe für die Einführung in die Mössbauer-Spektroskopie

Dr. Renata Cesnovar, Institut für Funktionelle Grenzflächen des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) für ihre fachliche und moralische Unterstützung sowie Aufmunterung über viele Jahre hinweg

Dipl. Wirt.-Chem. Julia Süßmuth und Dipl. Min. Julia Scheiber, Institut für Funktionelle Grenzflächen des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) für ihre moralische Unterstützung und für die Mitfahrgelegenheiten

Dr. Cherifa Bachir für ihre fachliche Unterstützung

Frau Nora Groschopf, Institut für Geowissenschaften und Mineralogie der Universität Mainz für die Durchführung der Röntgenfluoreszenzmessungen

Tanja Kisely, Institut für Nukleare Entsorgung des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) für einige Stickstoff-Messungen

Dipl. Phys. Ulrich Precht, Institut für Technische Chemie Bereich Thermische Abfallbehandlung des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) als Latex-Administrator

Dipl. Chem. Jens Bolle, Institut für Funktionelle Grenzflächen des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) für die AGM-Messungen

Dr. Marian Janek für die zahlreichen Diskussionen

Dr. Katja Emmerich und ihr Team, Institut für Funktionelle Grenzflächen des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) für die STA-Messungen

Christian Biedermann, Institut für Funktionelle Grenzflächen des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) für seine Tätigkeit als Computer-Administrator, der immer da war, wenn ein IT-Problem auftrat

Astrid Biedermann, Institut für Funktionelle Grenzflächen als Institutssekretärin des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT), die lebenswerterweise viele administrative Tätigkeiten für mich übernommen hat

Ferner möchte ich mich bei Dr. Marc Reichow bedanken, der immer an mich geglaubt hat, und bei allen anderen Freunden, Kolleginnen und Kollegen, die ich nicht namentlich hier erwähnt habe, für ihre Unterstützung

Zudem gilt mein Dank natürlich meiner Familie für die moralische Unterstützung, besonders meiner Mutter Ingrid Naguib und meinem Ehemann Thomas Bertsch. Beide waren immer für mich da und haben - wenn es nötig war - die Betreuung unseres Sohnes Timon Alexander übernommen.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	1
Abstract	4
1 Einleitung	6
2 Material und Probenvorbereitung	9
2.1 Material	9
2.2 Probenvorbereitung	11
2.2.1 Korngrößen-Fraktionierung	11
2.2.2 Kationenbelegung	13
2.2.3 Trocknung	13
2.2.3.1 Lufttrocknung	13
2.2.3.2 Gefriertrocknung	14
3 Untersuchungsmethoden	15
3.1 Oberflächencharakterisierung	15
3.1.1 Adsorptionsisothermen	16

3.1.2	Hysterese	19
3.1.3	Spezifische Oberfläche	20
3.1.4	Porosität	22
3.2	Mineralogie	25
3.2.1	Röntgendiffraktometrie (XRD)	25
3.2.2	Simultane thermische Analyse (STA) und Massenspektrometrie	27
3.3	Chemie	29
3.3.1	Wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenz-Analyse (WD-RFA)	29
3.3.2	Wassergehaltsbestimmung	31
3.3.3	Kationenaustauschkapazität (CEC)	32
3.3.4	Mössbauer-Spektroskopie (MS)	33
3.4	Spezifische magnetische Messungen	35
3.4.1	Magnetisierung	38
4	Herstellung der Pillared Clays und der magnetischen Pillared Clays	40
4.1	Theoretische Grundlagen	40
4.2	Homogene Pillared Clays	43
4.2.1	Aluminium Pillared Clays	43
4.2.1.1	Synthese des Al-Polyhydroxo-Kations	43
4.2.1.2	Interkalation	44
4.2.1.3	Calcinierung	45

4.2.2	Zirkon Pillared Clays	46
4.2.2.1	Synthese des Zr-Polyhydroxo-Kations	46
4.2.2.2	Interkalation	46
4.2.2.3	Calcinierung	47
4.2.3	Chrom Pillared Clays	48
4.2.3.1	Synthese des Cr-Polyhydroxo-Kations	48
4.2.3.2	Interkalation	48
4.2.3.3	Calcinierung	49
4.3	Heterogene Pillared Clays	50
4.4	Magnetische Pillared Clays	51
4.4.1	Darstellung	51
4.4.1.1	Einbau von Eisen in die Pillared Clays	51
4.4.1.2	Reduktion des eingebauten Eisens	52
5	Ergebnisse	54
5.1	Pillared Clays	54
5.1.1	Oberflächendaten	54
5.1.1.1	Spezifische Oberfläche	54
5.1.1.2	Porosität	56
5.1.1.3	N_2 -Isothermen	57
5.1.2	Röntgendiffraktometrie (XRD)	84
5.1.3	Differenzthermoanalyse und simultane Thermogravimetrie (STA) . .	94

5.1.4	Ergebnisse der Wellenlängendispersiven Röntgenfluoreszenz Analyse (WD-RFA)	112
5.1.5	Kationenaustausch (CEC)	116
5.2	Magnetische Pillared Clays	119
5.2.1	Oberflächendaten	119
5.2.1.1	Spezifische Oberfläche	119
5.2.1.2	Porosität	120
5.2.1.3	N_2 -Adsorptions-Desorptions-Isothermen	120
5.2.2	Röntgendiffraktometrie (XRD)	135
5.2.3	Ergebnisse der Wellenlängendispersiven Röntgenfluoreszenz Analyse (WD-RFA)	141
5.2.4	Kationenaustausch (CEC)	143
5.2.5	Mössbauerdaten	146
5.2.6	Ergebnisse der spezifischen magnetischen Sättigung	154
6	Diskussion	162
	Abkürzungsverzeichnis	175
	Abbildungsverzeichnis	179
	Tabellenverzeichnis	193
	Anhang	197
	Literaturverzeichnis	217

Zusammenfassung

Die Untersuchungen an Säulentonen (Pillared Clays) haben im neuen Jahrtausend an Bedeutung gewonnen. Besonderes Augenmerk wurde dabei auf ihre Eigenschaften als Sorbentien und Ionenaustauscher zur Entfernung von toxischen Schadstoffen aus wässrigen Medien gelegt. Die Leistungsfähigkeit dieser Sorbentien, wie z. B. die adsorbierte Menge an Schadstoffen und die Adsorptionskinetik, hängt im Wesentlichen von der Größe der einzelnen Partikel ab. Partikelgrößen im Nanometer- bis Mikrometer-Bereich zeigen die besten Ergebnisse. Diese Partikel sind mittels klassischer Verfahren (z. B. Filtration) nur schwer aus Wässern abzutrennen.

Ziel dieser Arbeit ist es, unterschiedliche *magnetische* Mikrosorbentien auf der Basis von Pillared Clays zu synthetisieren und zu charakterisieren. Diese könnten bei einer Partikelgröße im Nanometer-Bereich durch magnetische Separation effektiv abgetrennt werden.

Zwölf unterschiedlich magnetische Säulentone (PILC) wurden aus quellfähigem Wyoming-Montmorillonit hergestellt. Dabei wurden im Wyoming-Montmorillonit zuerst die in den Zwischenschichträumen vorhandenen Kationen (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) einheitlich gegen Na^+ ausgetauscht. Dieser Na^+ -Smektit bildete dann das Ausgangsmaterial für die Synthesen der Pillared Clays (Säulentone) und weiter für die magnetischen Pillared Clays.

Dabei wurde der Na^+ -Smektit mit unterschiedlichen geeigneten Polyhydroxo-Kationen *interkaliert*. Neben den homogenen Polyhydroxo-Kationen mit den Zentral-Kationen Aluminium, Zirkon und Chrom wurden auch heterogene Polyhydroxo-Kationen synthetisiert. Dabei handelte es sich um Mischungen der Zentral-Kationen Aluminium und Zirkon, Aluminium und Chrom sowie Zirkon und Chrom in den unterschiedlichen Verhältnissen 1:1, 1:2 und 2:1. Durch die Variation der eingelagerten Polyhydroxo-Kationen wurden unterschiedliche physikochemische Eigenschaften erreicht.

Die Interkalation erfolgte durch den Austausch des kleinen Zwischenschicht-Kations des Montmorillonits (Na^+) gegen die zwölf verschiedenen großen Polyhydroxo-Kationen. Dabei kam es zur Aufweitung der Zwischenschichten. Mikro- und Mesoporen wurden neu gebildet - die spezifische Oberfläche nahm zu. Dies erhöhte die Porenanzahl sowie die Gesamtschichtdicke dieser Produkte im Vergleich zum Ausgangsmaterial.

Durch die darauffolgende vorsichtige Calciniierung (thermische Behandlung) trat eine partielle Dehydratation und Dehydroxilierung des Hydroxy-Montmorillonits ein, wobei die Gesamtstruktur weitgehend erhalten blieb. Alle interkalierten Smektite wurden bei $300^\circ C$ calciniert, eine Ausnahme bildeten jedoch die mit dem Al-Polyhydroxo-Kation interkalierten Proben, ihre Calciniierungstemperatur betrug $500^\circ C$. Dies führte zu einer Verkürzung der Zwischenschichtabstände und zu einer Abnahme der Mikroporosität, aber auch zur Stabilisierung der Schichtstruktur und Bildung von größeren Poren. Die umgewandelten Metalloxid-Pillars sind eng an die Tonmineralschichten gebunden.

Dabei nahmen die spezifische Oberfläche, die Porosität und die Schichtdicke geringfügig ab. Die Strukturen wurden dagegen *stabilisiert* (im Vergleich zum Ursprungs-Smektit). Dies belegten die CEC- und STA-Daten dieser synthetisierten PILC. Durch XRD und N_2 -Adsorptions- und Desorptions-Daten wurde der Charakter der modifizierten Smektite weiterhin geklärt und in seiner durch die verschiedenen Behandlungen veränderten Struktur charakterisiert.

Nachdem die Eigenschaften der 12 unterschiedlich hergestellten PILC charakterisiert wurden, stand fest: Sie waren dafür geeignet, magnetische Pillared Clays herzustellen.

Der zweite Teil dieser Arbeit bestand darin, die hergestellten Pillared Clays zu magnetisieren und anschließend zu charakterisieren.

Die **Magnetisierung** der synthetisierten unterschiedlichen PILC erfolgte durch Interkalation von Eisen und durch anschließende partielle Reduktion durch das starke Reduktionsmittel $NaBH_4$. Bei der sehr schnell ablaufenden Reduktion entstand ein Gemisch von Fe^{II} und Fe^{III} . Dabei bildete sich eine *neue magnetische Phase* in den PILC. Diese Phase wurde durch Mössbauerspektren und spezifische magnetische Messungen charakterisiert. Die magnetische Phase ist äußerst feinkörnig, ihre Menge mit 1,4-4% zur Gesamtprobe zu gering, um sie genauer bestimmen zu können.

In der vorliegenden Arbeit wurden die homogenen magnetischen Al-, Zr-, und Cr- PILC sowie die heterogenen Al und Zr-, Al und Cr-, Cr und Zr- PILC in den unterschiedlichen Mischungsverhältnissen 1:1, 1:2 und 2:1 hergestellt.

Durch die Variation der hergestellten PILC entstanden interkalierte und calcinierte Smektite mit unterschiedlichen mineralogischen und chemischen Eigenschaften. Auch die daraus synthetisierten magnetischen Pillared Clays weisen neue mineralogische und chemische Eigenschaften auf. Diese neuen Eigenschaften wurden mittels XRD, CEC, RFA und STA charakterisiert. Mössbauerspektren und spezifische magnetische Messungen mittels AGM dienten zur Beschreibung der magnetischen Phase. Um die Porosität im Mikrobereich zu ermitteln, wurde in dieser Arbeit die neue NLDFT-Methode (Non Local Density Functional Theory) unter Zuhilfenahme der Gasadsorptionsdaten verwendet.

Es kann zusammengefaßt werden, daß alle calcinierten homogenen und heterogenen Smektite gegenüber dem Ausgangsmaterial eine größere spezifische Oberfläche und Porosität aufweisen. Die CEC- und STA-Daten zeigen außerdem, dass Al-PILC die stabilste Struktur unter den homogenen und heterogenen PILC ist.

Alle homogenen und heterogenen magnetischen PILC wiesen eine geringere Oberfläche und Porosität im Vergleich zu den nicht magnetischen PILC (calcinierte Smektite) auf. Jedoch ist die spezifische Oberfläche größer und die Porosität viel höher als beim unbehandelten Montmorillonit. Die neue magnetische Phase in den magnetischen PILC steigerte die Austauschkapazität.

Aufgrund dieser ermittelten Eigenschaften bieten die magnetischen Materialien gute Voraussetzungen, um sie für weitere Versuche als Mikrosorbentien einzusetzen. Al-magnetische PILC sind am stabilsten im Vergleich zu den restlichen magnetischen Pillared Clays.

Außerdem kann gesagt werden, dass unterschiedliche PILC mit der gleichen Magnetisierungsmethode erfolgreich hergestellt wurden. Erfolgreiche Magnetisierung aller PILC und die Anwendung einer neuen Charakterisierungs-Methode sind wichtige Aspekte der weiteren Forschung und bei industriellen Anwendungen.

Abstract

Pillared Clays are mostly used as ion exchangers, sorbents and catalysts for the elimination of toxic pollutants from natural and industrial waters. Such systems have been studied extensively over the past few years. The capacity of these sorbents, i.e. the amount of pollutants adsorbed and the adsorption rate, considerably depends on the size of the individual particles used. Particles in the nanometer to micrometer range reveal the best results. Hence the present work is aimed at synthesizing magnetic nanosorbents based on Pillared Clays, which can be separated efficiently by magnetic techniques even at small particle sizes in the sub nm range.

Twelve different magnetic Pillared Clays with single oxide pillars of Al, Zr, and Cr and mixed oxides of these metals have been prepared from a Wyoming montmorillonite. In a second step these different Pillared Clays were intercalated by iron and reduced by sodium borohydride to produce magnetic Pillared Clays. Several single and mixed oxid with different metal ratios were used in order to investigate the effect and influence on the chemical and physical properties. The stabilities and capacities of the synthesized Pillared Clays and the new magnetic Pillared Clays were investigated.

The structures of these materials were studied by XRD. Further the porosity was affected by a new evaluation method, the NLDFT (non local density functional theory). With this method the porosity, mainly of the micropores, can be determined. The stabilities were determined by using STA and CEC. The surfaces of the synthesized materials were determined by N_2 -adsorption. The magnetic properties have been investigated by Mössbauer and specific magnetic saturation.

Upon pillaring the basal spacings of the Pillared Clays and the specific surface area values increased. High contents of pores including micropores and mesopores were obtained. The stability of the different Pillared Clays were investigated by CEC and STA, resulting that Al-PILC is the most stable one. However, the iron intercalation followed by reduction affected the structure. The specific surface values and the basal spacings decreased slightly. Further the porosity of the magnetic Pillared Clays was reduced.

As a result of the iron reduction the Pillared Clays became a magnetic behavior, by formation and incorporation of a new magnetic phase. Because the small amount of the magnetic phase about (1-4%) it was not possible to characterize this new phase more precisely. The Mössbauer investigations showed the presence of a mixture of Fe^{II}/Fe^{III} in the Pillared Clays. The presence of this iron phase lead to the increase of the CEC-values. Thus the sorption capacity increases. After magnetization the Al-PILC revealed the best result with regard to the stability of the structure. All studied magnetic PILC are quite suitable for application as (magnetic) nanosorbents, especially the magnetized Al-PILC.

1

Einleitung

Säulentone (Pillared Clays, PILC) sind eines der am häufigsten untersuchten Gebiete vor allem im Bereich der neoporösen Materialien. Diese werden aus Dreischicht-Tonmineralen durch den Austausch der Zwischenschichtkationen gegen stabile und größere Kationen (Polyhydroxo-Kationen) und anschließende thermische Behandlung (Calcinierung) hergestellt. Die interkalierten Polyhydroxo-Kationen vergrößern den Zwischenschichtabstand der Tonminerale. Nach der Calcinierung (Dehydratation und partielle Dehydroxilierung) wandeln sich die eingelagerten Polyhydroxo-Kationen in Metall-Oxide (Cluster) um, die eine rigide säulenähnliche (Pillars) Struktur aufweisen. Diese Pillars halten die einzelnen Schichtpakete der Tonminerale in einem bestimmten permanenten Abstand auseinander. Dabei entstehen neue stabile Hohlräume (Poren). Außer der gewonnenen Porosität vergrößert sich die Oberfläche, die Reaktivität dieser Gebilde nimmt zu. Diese neuen Gebilde bieten viele Anwendungsmöglichkeiten. Sie können z.B eingesetzt werden als Sorbentien, Katalysatoren und Ionenaustauscher zur Entfernung von toxischen Schadstoffen aus wässrigen Medien.

Säulentone (Pillared Clays, PILC) haben in der technischen und angewandten Mineralogie eine große Bedeutung erhalten: BARRER UND MCLEOD (1955); PINNAVAIA (1983); VAUGHAN (1988); OHTSUKA ET AL. (1993); SCHOONHEYDT ET AL. (1993); GIL UND MONTES (1994); MAES ET AL. (1997); COOL UND VANSANT (1998); KLOPROGGE (1998); TOMLINSON (1998); VACCARI (1998); ZHU UND LU (1998); ANTONIO ET AL. (2000); DING ET AL. (2001); VOLZONE (2001); KLOPROGGE ET AL. (2005).

Besonders in jüngster Zeit wurden die Forschungen in Richtung auf magnetische Pillared Clays intensiviert (OLIVEIRA ET AL., 2003; ZHOU ET AL., 2006; BACHIR, 2009). Dabei werden die Adsorptionseigenschaften mit magnetischen Eigenschaften kombiniert, um neue Adsorptionsverfahren einsetzen zu können. Bereits in den Neunziger Jahren wurden Versuche durchgeführt, um Montmorillonit zu magnetisieren (ZHANG UND MANTHIRAM, 1996).

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, möglichst unterschiedlich poröse Partikel im Nano- bis Mikrometer-Bereich mit einer großen Oberfläche herzustellen. Als Nanosorbentien eignen sich vor allem *Pillared Clays*. Diese haben jedoch den Nachteil, dass sie aufgrund ihrer geringen Partikelgröße nicht immer vollständig aus den Wässern entfernt werden können.

Die adsorbierte Menge an Schadstoffen und die Adsorptionskinetik hängen im Wesentlichen von der Größe der einzelnen Partikel, von ihren Oberflächen sowie der Porosität der Sorbentien ab. Je kleiner die Partikel sind, desto größer ist ihre spezifische Oberfläche - dadurch kann eine größere Menge an Schadstoffen pro Fläche sorbiert werden.

Aufgrund der magnetischen Eigenschaften lassen sich die unterschiedlich hergestellten Nanosorbentien mittels eines Hochgradientenmagnetseparators (HGMS) aus Suspensionen entfernen. Dies lässt sich dadurch erreichen, dass *magnetische Partikel* gezielt an den Pillared Clays angebracht werden.

Ein Anliegen dieser Arbeit ist es, magnetische Pillared Clays herzustellen, ohne dass diese ihre Eigenschaft als Adsorptionsmittel oder Ionenaustauscher verlieren. Aus dieser Zielstellung ergeben sich fünf Teilbereiche:

- Herstellung unterschiedlicher poröser Nanopartikel auf Tonmineralbasis (Pillared Clays). Dabei sollte die Auswahl der Polyhydroxo-Kationen für dieses Vorhaben geeignet sein
- Charakterisierung dieser Pillared Clays in Bezug auf ihre Stabilität, Struktur und Oberflächenbeschaffenheit
- Magnetisierung dieser Pillared Clays
- Charakterisierung dieser neuen Materialien in Bezug auf ihre Stabilität, Struktur und Oberflächenbeschaffenheit
- Bestimmung der magnetischen Phase

Im folgenden Kapitel werden das Ausgangsmaterial und seine Vorbereitung beschrieben, bevor es für die Herstellung der Pillared Clays verwendet wird. Die angewandten Methoden zur Charakterisierung der hergestellten Materialien sind im Kapitel drei aufgelistet. Das vierte Kapitel dokumentiert die Auswahl geeigneter Polyhydroxo-Kationen zur Herstellung der unterschiedlichen Pillared Clays. Dabei werden homogen und heterogen interkalierte und calcinierte Smektite produziert und anschließend magnetisiert. Im darauffolgenden Kapitel fünf werden sämtliche Ergebnisse der angewandten Untersuchungen zur Charakterisierung der Pillared Clays und der magnetischen Pillared Clays dargestellt. Im Kapitel sechs werden diese Ergebnisse diskutiert.

2

Material und Probenvorbereitung

2.1 Material

Ausgangsmaterial für die Versuche ist der SWy-2 Montmorillonit aus Wyoming (Clay Mineral Society, USA) Abb. 2.1.

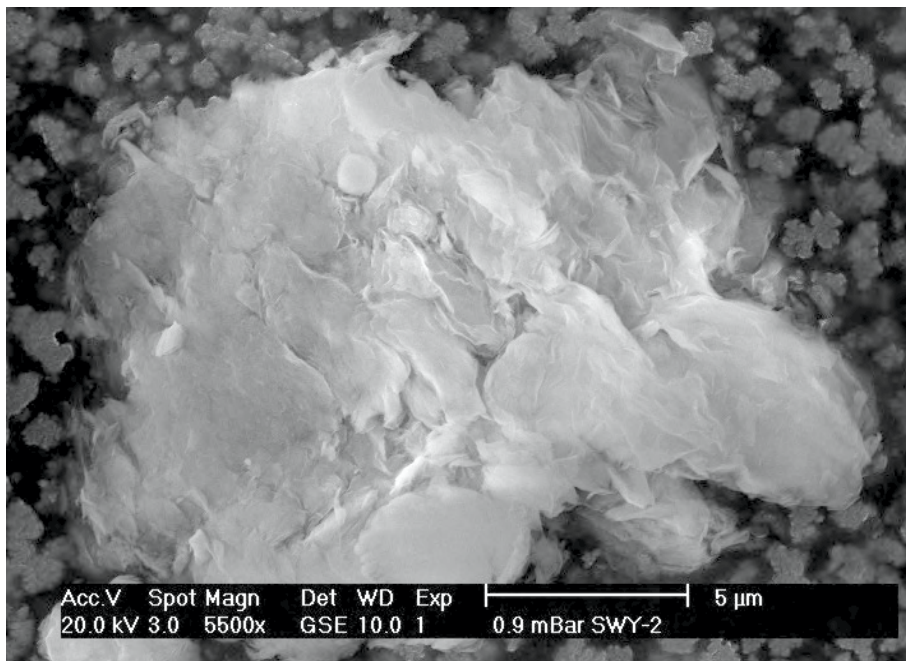


Abb. 2.1: ESEM-Aufnahme des Montmorillonits

Die chemische Zusammensetzung des Ausgangsmaterials (SWy-2) und des mit Natrium behandelten Montmorillonits (Na-SWy-2) (s. Abschnitt 2.2.2) sind aus der Tabelle 2.1 zu entnehmen.

Tab. 2.1: Die chemische Zusammensetzung des SWy-2 und Na-SWy-2

	<i>SWy - 2</i>	<i>Na - SWy - 2</i>
Oxid	Gehalt in Gewichts-%	Gehalt in Gewichts-%
<i>SiO₂</i>	61,75	60,42
<i>Al₂O₃</i>	18,34	19,79
<i>TiO₂</i>	0,15	0,11
<i>Fe₂O₃</i>	3,78	3,99
<i>MnO</i>	0,03	0,01
<i>MgO</i>	2,47	2,34
<i>CaO</i>	1,61	0,13
<i>Na₂O</i>	1,39	2,21
<i>K₂O</i>	0,60	0,11
<i>P₂O₅</i>	0,05	0,02
<i>SO₃</i>	0,36	0,02
<i>GV</i>	9,50	10,85

2.2 Probenvorbereitung

2.2.1 Korngrößen-Fraktionierung

In der Sedimentationsanalyse (Schlämmen) wird die Klassifizierung durch die Fallgeschwindigkeit in Flüssigkeiten bestimmt (MÜLLER, 1964). Mit Hilfe der Schlämmanalyse wurde aus dem Ausgangsstoff die Fraktion $< 2 \mu m$ gewonnen, die hauptsächlich aus Montmorillonit besteht.

Die Sedimentationsanalyse beruht auf der Formel von Stokes (STOKES, 1845), mit welcher der Reibungswiderstand einer ruhenden Sedimentationsflüssigkeit (H_2O) gegenüber absinkenden kugelförmigen Teilchen berechnet werden kann (MÜLLER, 1964):

$$V = 2/9 \cdot g \cdot ((D_1 - D_2)/\eta) \cdot r^2 \quad (2.1)$$

- v = Teilchengeschwindigkeit [$cm \cdot s^{-1}$]
- g = Gravitationskonstante = 981 [$cm \cdot s^{-2}$]
- D_1 = Dichte der fallenden Kugel [$g \cdot cm^{-3}$]
- D_2 = Dichte der Sedimentationsflüssigkeit [$g \cdot cm^{-3}$]
- η = Viskosität der Flüssigkeit [$g \cdot cm^{-1} \cdot s^{-1}$]
- r = Kugelradius [cm]

$$V = h/t \quad (2.2)$$

- v = Teilchengeschwindigkeit [$cm \cdot s^{-1}$]
- h = Fallhöhe [cm]
- t = Fallzeit [s]

Die Dichte - und in noch stärkerem Maße die Viskosität - einer Sedimentationsflüssigkeit hängen von der Temperatur ab (MOORE ET AL., 1989). Die Fallzeit bei einem Äquivalentdurchmesser von $2\ \mu\text{m}$ beträgt bei einer Temperatur von $25\ ^\circ\text{C}$ und einer Fallhöhe von $10\ \text{cm}$ $6\ \text{h}$ und $54\ \text{min}$ im wässrigen Medium. In Tabelle 2.2 sind die Parameter angeführt, mit denen die Fallzeit in der Sedimentationsanalyse bei $25\ ^\circ\text{C}$ mit Wasser als Sedimentationsflüssigkeit berechnet wurde (MÜLLER, 1964). Anschließend wurden die Suspensionen weiter für die Natriumbelegung zur Verfügung gestellt.

Tab. 2.2: Parameter für die Schlämmanalyse

D1	$2,65\ [g \cdot \text{cm}^{-3}]$
D2	$1,00\ [g \cdot \text{cm}^{-3}]$
η	$0,01\ [g \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$
h	$10\ [\text{cm}]$

2.2.2 Kationenbelegung

Um eine homogene Einlagerung der Polyhydroxo-Kationen (s. Kapitel 4) zu erzielen, werden in den Zwischenschichten der Montmorillonite die verschiedenen vorhandenen Kationen (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) einheitlich gegen Na^+ ausgetauscht (KATDARE ET AL., 2000; THOMAS UND OCCELLI, 2000).

Geräte Becherglas, Thermometer, Wecker, Glasröhrchen, Behälter, Dialyseschläuche (Fa. Nadir, Porengrösse 25)

Chemikalien Natriumchlorid p.a., monodestilliertes Wasser

Durchführung Die Fraktion $< 2\mu m$ wurde mit der 10fachen austauschbaren Kationemenge Natriumchlorid versetzt; somit wurden die zweiwertigen Kationen (Ca^{2+} , Mg^{2+}) gegen das einwertige (Na^+) ausgetauscht. Dazu wurde der Montmorillonit mit einer 0,5 M Natriumchlorid Lösung 24 Stunden lang gerührt und anschließend mit monodestilliertem Wasser gewaschen. Dieser Vorgang wurde 3mal wiederholt, um eine vollständige homogene Kationenbelegung zu gewährleisten. Die Suspension wurde nach dieser Behandlung in Dialyseschläuche verbracht und in monodestilliertes Wasser eingetaucht (ACEMAN ET AL., 2000). Das Wasser wurde alle 24 h ausgetauscht, bis die Leitfähigkeit unter $2\mu S/cm$ war. Damit wurde das vollständige Auswaschen der Chlorid-Ionen erreicht

2.2.3 Trocknung

In dieser Arbeit wurden je nach Material zwei unterschiedliche Trocknungsmethoden eingesetzt. Das luft- und gefriergetrocknete Material wurde mittels Achatmörser feingemahlen und in Probenfläschchen aus Glas für die weiteren Analysen aufbewahrt.

2.2.3.1 Lufttrocknung

Der Natrium-Montmorillonit sowie die hergestellten unterschiedlichen Pillared Clays wurden in Porzellanabdampfschalen aufgefangen und im Trockenschrank bei $60^\circ C$ getrocknet.

2.2.3.2 Gefriertrocknung

Leicht oxidierbare Stoffe wie z. B. die mit Eisen behandelten, magnetischen Proben lassen sich besonders gut gefriertrocknen. Da diese Methode ohne hohe Temperaturen und Sauerstoffzufuhr auskommt, handelt es sich um eine sehr schonende Behandlung, die die Stoffe nicht zersetzt (JAKUBKE UND KARCHER, 1999).

Dabei wird die wässrige Lösung bis zum vollständigen Vereisen der Probe abgekühlt. Die Verminderung des Luftdrucks über dem Eis durch Bildung eines Vakuums sorgt dafür, dass das Eis sublimiert. Dadurch kann der gefrorenen Lösung das Wasser entzogen werden.

Geräte Die wässrigen Proben wurden in einer Gefriertruhe (Liebherr) gefroren. Für die Gefriertrocknung wurde die Gefriertrocknungsanlage BETA 1-8 K (Christ Gefriertrocknungsanlagen GmbH, Osterode) herangezogen

Durchführung Die magnetischen bzw. mit Eisen behandelten Proben wurden in Duranbecher überführt und mit Parafilm abgedeckt, in den mehrere Löcher eingestochen wurden. Somit kann beim Anlegen des Vakuums die Probe nicht aus dem Becherglas entweichen. Anschließend wurde die Probe in der Gefriertruhe bei -10°C gefroren und danach in der Gefriertrocknungsanlage dem Hochvakuum ausgesetzt

3

Untersuchungsmethoden

3.1 Oberflächencharakterisierung

Die magnetischen Pillared Clays variieren sehr stark im Vergleich zum Ausgangsmaterial (Na-SWy-2) und zu den nicht magnetischen Pillared Clays - dies gilt für die spezifischen Oberflächen, die Porengrößen sowie deren Formen. Die verschiedenen Porenklassen erzeugen unterschiedliche Isothermen. Sie basieren vorwiegend auf dem Adsorptionsverhalten von Stickstoff und dessen mittlerem Moleküldurchmesser von ca. 0.4 nm (Tab. 3.1) (GREGG UND SING, 1991).

Tab. 3.1: Porenklassifizierung

Porenart	Durchmesser [nm]
Ultramikroporen	$< 0,7$
Supermikroporen	$0,7 - 2$
Mesoporen	$2 - 50$
Makroporen	> 50

3.1.1 Adsorptionsisothermen

Bei der *Adsorption* kommt es zur Anlagerung von Gasen, den *Adsorptiven* (Gasphase im Gasraum), an einer festen Oberfläche, dem *Adsorbens* (s. Abb. 3.1). Der angelagerte Stoff wird *Adsorbat* oder *Adsorpt* genannt. Das Entweichen von Gasen von der festen Oberfläche ist eine *Desorption*. Der Vorgang der Adsorption ist hier eine Physisorption. Dabei kann die Physisorption in mehreren Schichten erfolgen und wird durch van der Waals-Kräfte zusammengehalten.

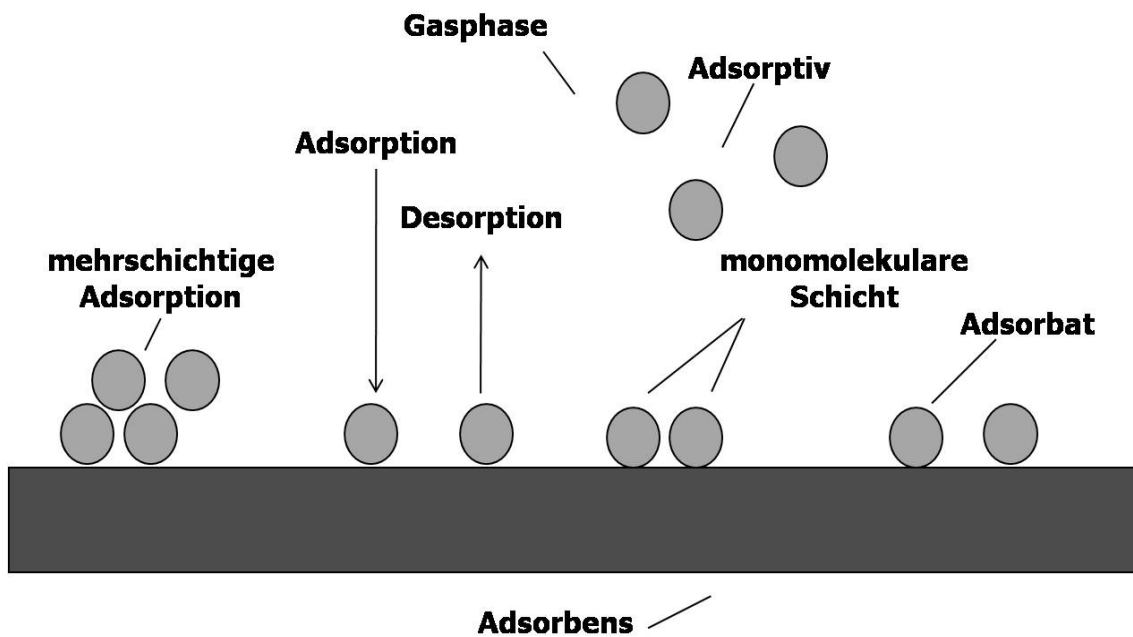


Abb. 3.1: Nomenklatur für die Sorptionsprozesse

Eine *Adsorptionsisotherme* stellt den Zusammenhang zwischen der adsorbierten Menge des Adsorptivs und seinem im Gasraum über der Oberfläche herrschenden Druck bei einer konstanten Temperatur dar. Der Gasdruck wird im Verlauf einer Messung bis zu einem Maximaldruck (Sättigungsdruck) gesteigert und dann wieder vermindert. Somit setzt sich die Isotherme aus einem Adsorptions- und einem Desorptionsast zusammen.

Die Zahl der adsorbierten Teilchen ist vom Gasdruck (p), von der Konzentration (n) und der Temperatur (T) nach dem idealen Gasgesetz abhängig:

$$p \cdot v = n \cdot R \cdot T \quad (3.1)$$

$$\begin{aligned}v &= \text{Gasvolumen [bar]} \\p &= \text{Gleichgewichtsdruck [mol/l]} \\n &= \text{adsorbierte Teilchenanzahl [mol/g]} \\R &= \text{ideale Gaskonstante } 8,31441 [J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}] \\T &= \text{Temperatur [K]}\end{aligned}$$

Die adsorbierte Menge lässt sich bei bekannten Gerätevolumina aus der Differenz des Druckes im Gasraum vor und nach der Adsorption berechnen. Der Gleichgewichtsdruck p wird auf den Sättigungsdampfdruck p_0 des flüssigen Adsorptivs bezogen.

Aufgrund der unterschiedlichen Oberflächenbeschaffenheiten werden die Gasadsorptionsisothermen nach GREGG UND SING (1991) in sechs Standardformen eingeteilt (Abb. 3.2). Um eine Isotherme zu erhalten, wird die adsorbierte Menge an Gas gegen den relativen Druck p/p_0 aufgetragen.

Die **Typ I**-Isotherme wird auch **Langmuir-Typ** genannt. Er tritt bei Feststoffen auf, die *Mikroporen* besitzen. Bei geringen relativen Drücken findet eine schnelle Adsorption statt, die am steilen Anstieg der Isotherme zu beobachten ist (Abb. 3.2). Nachdem diese Mikroporen bereits mit dem Adsorbat (also in diesem Fall mit Stickstoff) gefüllt sind, wird bei höheren Drücken wenig adsorbiert. Es bildet sich ein Plateau. Solch ein Verhalten zeigen Probenoberflächen, die eine starke Wechselwirkung mit dem Adsorbat aufweisen.

Eine Mehrschichtadsorption stellen die Isothermen des **Typs II** bzw. **BET-Typs** dar. Die Isotherme repräsentiert nichtporöse oder makroporöse Substanzen. Bis B ist die Oberfläche mit einer monolagen Adsorbatschicht belegt (Abb. 3.2). Danach steigt die Isotherme fast linear bis zum Erreichen des relativen Drucks $p/p_0 = 1$.

Makroporöse Stoffe bilden eine Isotherme des **Typs III**. Auch hier findet eine Mehrschichtadsorption statt. Nur ist hier die Belegung der Monolage nicht deutlich genug (wie bei der Isotherme des Typs II). Dies liegt an der starken Wechselwirkung zwischen den Adsorbatmolekülen untereinander. Eine solche Wechselwirkung gibt es z.B. bei der Adsorption von Wassermolekülen an hydrophoben Oberflächen. Die Wechselwirkung der Wassermoleküle untereinander ist stärker als die zwischen Adsorbat (Stickstoff) und Adsorbens (z.B. Tonmineralen).

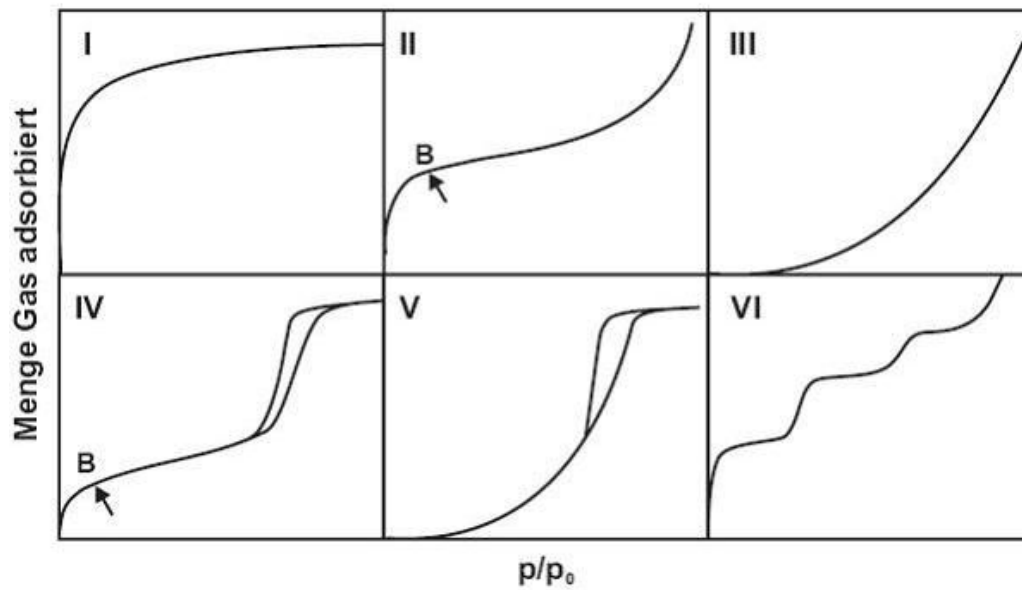


Abb. 3.2: Klassifikation der Gasadsorptionsisothermen (GREGG UND SING, 1991)

Die **Typ IV**-Isotherme wird durch die Existenz einer mesoporösen Substanz gebildet (Abb. 3.2).

Die **Typ V**-Isotherme entsteht durch mesoporöse Feststoffe, bei denen die Kapillarkondensation auftritt. Dabei ist die Adsorptionswärme bzw. Wechselwirkung (Adsorbat-Adsorbent) niedriger als die Kondensationswärme des Adsorbates. Hier sind Poren in den entsprechenden Partialdruckbereichen vorhanden.

Die **Typ VI**-Isotherme zeigt die stufenweise Ausbildung einzelner Adsorbatschichten. Diese Art von Mehrschichtadsorption ist bei sehr glatten Oberflächen zu finden.

Es treten mehrere Isothermentypen einer gemessenen Isotherme auf. Der Grund dafür ist, dass in einer Probe verschiedene Porentypen und Porengrößen zu finden sind.

Die Isothermen des **Typs III**, **Typs V** und **Typs VI** treten selten auf.

3.1.2 Hysterese

Durch die verschiedenen Adsorption- und Desorptions-Prozesse kommt es zur Bildung einer Hysterese. Am häufigsten treten Hysteresen bei mesoporösen Feststoffen auf, die aus dem **Typ II** hervorgehen. Die Ursache dafür sind thermodynamische Effekte, Netzwerkeffekte oder eine Mischung aus diesen beiden. Es wird daher bei der Hysterese zwischen vier Hauptformen (GREGG UND SING, 1991) unterschieden (Abb. 3.3).

Die Hysterese des **Typs H1** beschreibt das Sorptionsverhalten eines Stoffes mit gleich großen und gut verbundenen Poren. Zeigt die Hysterese eine steile Desorptionskurve, so gehört sie dem **Typ H2** an. Poröse und anorganische Oxide zeigen eine derartige Hysterese. Diese Substanzen besitzen Poren, die eine Flaschenhalsform aufweisen. Plättchenförmige Teilchen mit schlitzartigen Poren zeigen Hysteresen des **Typs H3**. Die Poren werden durch die parallele Lagerung gebildet. Wie bei H3 wird beim **Typ H4** kein Plateau erreicht. Dieses Sorptionsverhalten tritt bei starker Verbreitung von Porengrößen in einer Substanz auf.

Materialien, die neben den *Mikroporen* auch noch *Mesoporen* aufweisen, werden dem Hysteresen-Typ H4 zugeordnet.

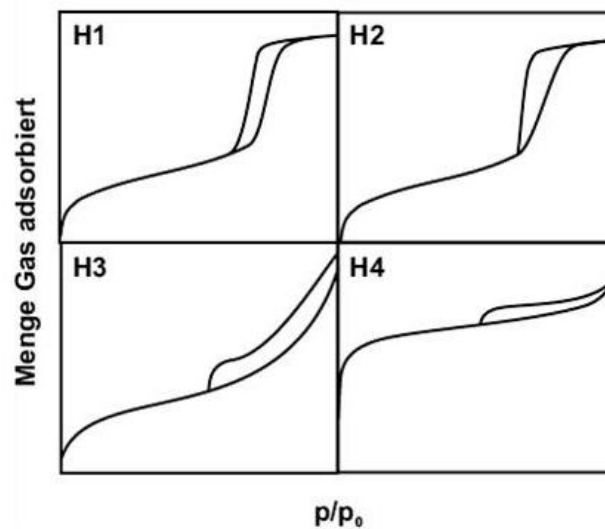


Abb. 3.3: Klassifikation der Adsorptions- und Desorptions-Hystereseschleifen (GREGG UND SING, 1991)

3.1.3 Spezifische Oberfläche

Zur Beschreibung von Adsorptionsisothermen wurden verschiedene theoretische Modelle entwickelt. Langmuir (GREGG UND SING, 1991) setzte bei seiner Adsorptions-Theorie folgende Annahmen voraus:

- Adsorption erfolgt nur in einer Schicht
- alle Adsorptionsplätze sind energetisch gleich
- es gibt keine Wechselwirkung zwischen den Adsorbatmolekülen

Die Belegung der Feststoffoberflächen mit monomolekularen Schichten wurde von Brunauer, Emmett und Teller (BRUNAUER ET AL., 1932) weiterentwickelt. Die Theorie von Langmuir wurde erweitert, um die Mehrschichtenadsorption zu beschreiben. Diesem Modell liegen folgende Annahmen zu Grunde:

- die Adsorption kann in beliebig vielen Schichten erfolgen
- alle Adsorptionsplätze innerhalb einer Schicht sind energetisch gleichwertig
- es gibt keine Wechselwirkung zwischen Adsorbatteilchen innerhalb einer Schicht
- die Adsorptionswärme ist ab der zweiten Schicht konstant und wird der Kondensation des reinen Gases gleichgesetzt

Basierend auf dem Modell der Mehrschichtenadsorption ist es möglich, aus der Adsorptionsisotherme die spezifische Oberfläche und das Mesoporenspektrum eines Stoffes zu ermitteln. Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen wird das **BET-Modell** von Brunauer, Emmett und Teller (BRUNAUER ET AL., 1932) am häufigsten angewandt.

Die Oberfläche eines Stoffes kann mit der folgenden BET-Gleichung berechnet werden:

$$\frac{p/p_0}{n} (1 - p/p_0) = \frac{1}{n_m \cdot C_{BET}} + \frac{C_{BET} - 1}{n_m \cdot C_{BET}} p/p_0 \quad (3.2)$$

- p = Gleichgewichtsdruck[Pa]
 p_0 = Sättigungsdampfdruck des reinen Adsorbats[Pa]
 p/p_0 = Relativdruck
 n = beim Gleichgewichtsdruck p an der Probe adsorbierte Teilchen[mol/g]
 n_m = Teilchen, die auf der Probe eine adsorbierte Monoschicht bilden[mol/g]
 C_{BET} = BET-Konstante

Die Oberfläche einer Substanz kann durch die linearisierte Form der BET-Gleichung im BET-Diagramm bestimmt werden, indem $(p/p_0)/n (1-p/p_0)$ gegen p/p_0 aufgetragen wird. Die BET-Konstante C_{BET} und die Monoschichtbelegung werden aus der Steigung und dem Achsenabschnitt ermittelt. Die spezifische Oberfläche des Adsorbens entspricht der Anzahl der Teilchen, die eine monolage Belegung bilden, multipliziert mit der Größe des Adsorbens:

$$S_{BET} = n_m \cdot a_m \cdot N_A \quad (3.3)$$

- S_{BET} = spezifische Oberfläche [m^2/g]
 n_m = Monoschichtbelegung[mol/g]
 a_m = Platzbedarf des Adsorbens [N_2 entspricht $0,162 \text{ nm}^2$]
 N_A = Avogadro-Konstante

Bei einer Standardtemperatur von 273,15 K und einem Standarddruck von 760 Torr kann die adsorbierte Gasmenge statt in mol/g in ml/g Adsorbens (V_m) angegeben werden. Somit kann die spezifische Oberfläche berechnet werden:

$$S_{BET} = \frac{V_m}{22414} \cdot a_m \cdot N_A \quad (3.4)$$

3.1.4 Porosität

Porenvolumen, Porenweiten und Porengrößenverteilung werden aus den Adsorptions- und Desorptionsisothermen nach **BJH** (Barrett, Joyner und Halenda) berechnet. Sie beruhen auf der Kelvin-Gleichung. Dabei wird berücksichtigt, dass wie auf der äußeren Oberfläche auch auf den Porenwänden entsprechend dem jeweiligen Druckverhältnis eine t-Schicht nach der Entleerung erhalten bleibt. Die Gültigkeit der Kelvin-Gleichung endet bei $p/p_0 = 0,3$ aufgrund der starken Wechselwirkungen zwischen dem Adsorbat und der Porenoberfläche.

Die Porengrößenverteilungsmethoden sind für Materialien mit Mikroporen aufgrund der starken Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Adsorbent in den Mikroporen nicht mehr gültig, da die Kelvin-Gleichung nicht mehr erfüllt ist (GREGG UND SING, 1991).

Es gibt jedoch verschiedene Modelle zur Ermittlung der Poren-Eigenschaften, wie z.B die **t-Methode** oder **α_s -Methode**. Die Modelle funktionieren nach dem selben Prinzip: Die gemessenen Isothermen werden mit Standardisothermen porenfreier Materialien verglichen. Dabei sollten die Standardisothermen chemisch und im Adsorptionsverhalten vergleichbar sein mit dem gemessenen Material. Hier wird der relative Druck gegen die Schichtdicke t (nicht gegen die Gasmenge n) aufgetragen. Die Fläche kann durch die Steigung der Gerade bestimmt werden. Folgende Gleichungen zeigen den Zusammenhang zwischen dem Volumen V des adsorbierten Gases, der Oberfläche (F) eines Stoffes und seiner Schichtdicke (t).

$$V = F \cdot t \quad (3.5)$$

$$F = \frac{V}{t} \quad (3.6)$$

Je dicker die Schicht, umso mehr Stickstoff wird verbraucht (V) (Abb. 3.4). Bei unporösen Substanzen ist die t-Kurve eine Gerade, die durch den Ursprung verläuft. Die durchgezogene und die gepunktete Gerade unterscheiden sich jeweils nur an der äußeren Oberfläche. Die durchgezogene Gerade gehört zu einem Material mit einer größeren Oberfläche und hat eine stärkere Steigung als die gepunktete, da mehr Stickstoff adsorbiert wurde. Die beiden Geraden verlaufen durch den Ursprung, da sie zu Materialien gehören, die keine Poren besitzen (Abb. 3.4 A).

Sollten die Geraden wie in Abbildung 3.4 B und C nicht durch den Ursprung verlaufen, weist dies auf die Existenz von Poren hin. Aus dem Schnittpunkt mit der Ordinate (V) wird das Mikroporenvolumen berechnet.

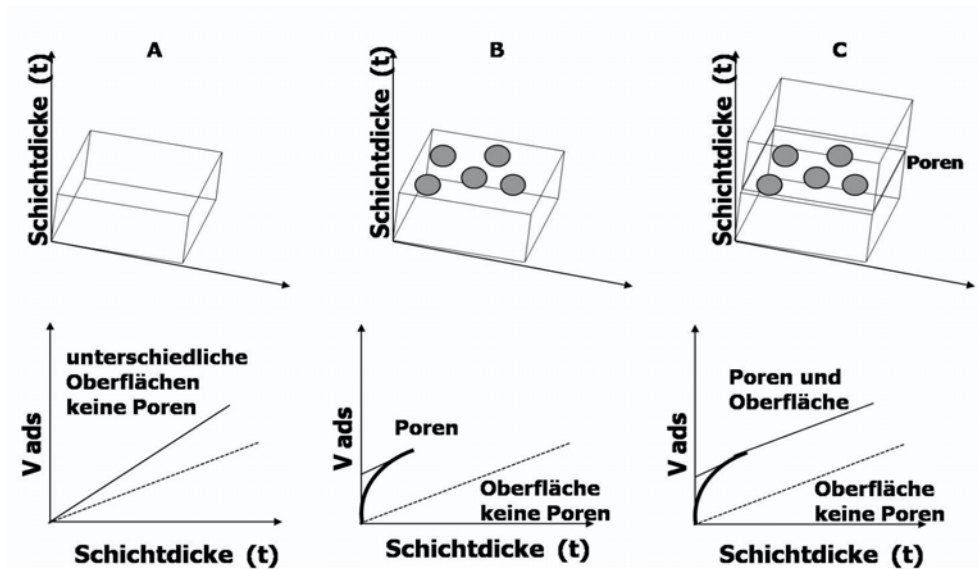


Abb. 3.4: t -Plot-Darstellung

Das **De Boer-Modell** zur Ermittlung der Porosität bzw. des Porenvolumens und der Porenoberfläche ist nicht mehr bei sehr niedrigen relativen Drücken $p/p_0 = 0,2 - 0,75$ gültig, da negative Volumina auftauchen. Der Gültigkeitsbereich der Referenzisothermen existiert bei diesen niedrigeren relativen Drücken nicht. Befinden sich Supermikroporen in der Probe, wird die Auswertung ungenau. Diese Poren können mit dieser Methode nicht genau bestimmt werden.

Die Erweiterung der t -Methode ist die α_s zur Bestimmung von Supermikroporen. Die Darstellung ähnelt der des t -Plots. Hier stammt die Standardisotherme von einem nichtporösen, selbst zur Verfügung gestellten vergleichbaren Referenzmaterial. Dabei wird bei einem relativen Druck von $p/p_0 = 0,4$ gemessen, da dann die Kapillarkondensation beginnt.

In jüngster Zeit wurden neue Auswertungsverfahren vorgestellt, um die neuentwickelten porösen Materialien zu bestimmen. Durch die **NLDFT Methode** (Non Local Density Functional Theory) kann die Porengrößenverteilungen im Mikro- und Mesoporenbereich genau berechnet werden. Bei NEIMARK UND RAVIKOVITCH (2001) hat diese Methode ihre Gültigkeit bis in den Mesoporenbereich. Die Erweiterung dieser Methode bis in den Mikroporenbereich

wurde von Thommes (THOMMES ET AL., 2006) weiterentwickelt. Es wird zu der gemessenen Isotherme eine Porenweiteverteilung mit zylindrischer Porenstruktur und definierter Porenoberfläche (z. B. silikatische oder Carbon-Oberfläche) theoretisch auf Grundlage der NLDF-Theorie berechnet.

Geräte Die Adsorptionsanalysen wurden durch das Gerät Quantachrome Autosorb 1MP der Firma Quantachrome gemessen

Chemikalien Als Adsorbatgas wurde Stickstoff verwendet

Durchführung Die Proben wurden vor der Messung 24 bis 48 Stunden bei 110°C evakuiert, um sie von Wasser oder sonstigen Verunreinigungen zu befreien. 150mg Probe wurden eingewogen und 60 Adsorptionspunkte gemessen. Die Adsorptionsisothermen wurden bei dem relativen Druck p/p_0 von 10^{-5} bis 1 gemessen. Die Auswertung der Messdaten erfolgte mit dem Programm Autosorb Version 1.52 der Firma Quantachrome Die gemessenen Adsorptions-Desorptions Isothermen sind in Kapitel 5 dargestellt. Die spezifischen Oberflächen wurden durch die BET-Methode bestimmt. Mit Hilfe der NLDFT-Methode wurden das Gesamtporenvolumen und die Porenverteilung ermittelt. Das Gesamtporenvolumen wurde bei $p/p_0 = 0,7$ bestimmt. Das Mikroporenvolumen (kleiner 2nm) und das Mesoporenvolumen ($2\text{-}50\text{ nm}$) wurden berechnet unter der Vorgabe, dass diese Poren eine zylindrische Geometrie besitzen. Diese Daten sind auch in Kapitel 5 aufgeführt

3.2 Mineralogie

3.2.1 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Durch Röntgendiffraktometrie können die Mineralphasen einer Probe qualitativ bestimmt werden. Sie basiert darauf, dass jede kristalline Substanz ihre eigene charakteristische, dreidimensionale Kristallstruktur besitzt und Röntgenstrahlen ebenso charakteristisch von dieser gebeugt werden (KLEBER ET AL., 1990).

Die Identifizierung der blättchenförmigen *Tonminerale* erfolgt in Texturpräparaten. Dazu werden ihre Basis-Abstände (d_{00l}) bestimmt (BRINDLEY UND BROWN, 1980). Die d_{00l} -Reflexe können in den tonhaltigen Proben bestimmt werden, wenn die Blättchenebenen bzw. die morphologischen (001)-Flächen parallel zur Objektträgerebene orientiert sind. Dadurch kommt es zur Schwächung der hkl - oder $hk0$ -Reflexe und zum Hervorheben der d_{001} -Reflexe (BRINDLEY UND BROWN, 1980; MOORE ET AL., 1989; LAGALY, 1993; LAGALY UND KÖSTER, 1993).

In quellfähigen Schichtsilikaten (Montmorillonite, Vermiculite, mixed layer) kann das Zwischenschichtwasser durch anorganische und organische Verbindungen ersetzt werden. Dadurch wird der Basisabstand d_{001} vergrößert. So wird dieser z.B. durch den Einbau *anorganischer Polyhydroxy-Kationen* in die Struktur des Montmorillonits aufgeweitet, was sich an der Verschiebung der d-Werte in den Röntgendiffraktogrammen zu kleineren Werten erkennen lässt.

Geräte D8 Advance Diffraktometer der Firma Bruker-AXS mit Cu-Röhre 0,154051 nm. Die eisenhaltigen Proben konnten dank des energiedispersiven Silicon-Solid-State Detektors (SOL-X, Bruker AXS), $Cu K_\alpha$ Strahlen) gemessen werden. Zum Auswerten der Diffraktogramme diente das Evaluations Programm Diff-Plus, Version 10

Chemikalien Muskovitblättchen $< 2\mu m$ als innerer Standard

Durchführung Textur- und Pulverpräparate wurden für die Röntgenaufnahmen hergestellt

Pulverpräparate: Das trockene Probenpulver wurde in einen Kunststoffprobenträger (25 mm Ø) gefüllt und mit einem Glasplättchen glatt gepresst

Texturpräparate: Aus der Fraktion $< 2\mu m$ wurden Texturpräparate nach MOORE ET AL. (1989) hergestellt. 1 ml der Tonsuspension wurde auf spezielle Glasträger pipettiert. Durch das langsame Sedimentieren der Schichtblättchen kann ein hoher Orientierungsgrad der Basisflächen erreicht werden. Somit erhöht sich die Intensität der d_{001} -Reflexe. Muskovitblättchen dienen als innerer Standard. Die Proben wurden bei Raumtemperatur 24 h getrocknet und unter den folgenden Bedingungen geröntgt (Tab. 3.2)

Tab. 3.2: XRD-Meßparameter für die Messung der Textur- und Pulverpräparate

Winkelbereich	$1,5^\circ \leq 2\Theta \leq 20^\circ$ Texturen
	$1,5^\circ \leq 2\Theta \leq 70^\circ$ Pulver
Schrittweite	0,02
Zählzeit	2 Sek.
Stromstärke	40 mA
Detektorspannung	40 kV
Röntgenröhre	Cu-Anode
Monochromator	Graphitkristall
Detektor	energiedispersiv

3.2.2 Simultane thermische Analyse (STA) und Massenspektrometrie

In der STA werden gleichzeitig Änderungen des Gewichts (TGA) und der Wärmetönung (DTA) in Abhängigkeit von der Temperatur an der zu untersuchenden Probe unter identischen Versuchsbedingungen gemessen. Diese Analysemethode ist besonders geeignet für Tone und tonhaltige Proben. Die registrierten Gewichts- und energetischen Änderungen werden durch Auftreten physikalischer Veränderungen verursacht (Zersetzungen, Dehydratationen, Dehydroxylierungen, Oxidationen oder Kristallumwandlungen) (DUVAL, 1963; MACKENZIE, 1972). Auch können bei Schichtsilikaten Rückschlüsse auf innerkristalline Zustände gezogen werden (SMYKATZ-KLOSS, 1974). Gleichzeitig werden freiwerdende Gase, die für eine Massenänderung sorgen, mit einem Massenspektrometer erfasst.

Geräte Die Proben wurden mit einem STA-Gerät der Firma Netzsch (Modell STA 449C Jupiter) analysiert. Die beim Aufheizen frei werdenden Gase konnten mittels eines Massenspektrometers des Typs QMS 403 C der Firma Netzsch erfasst werden. Eine Glaskapillare verbindet das Massenspektrometer direkt mit dem STA-Gerät. Die Auswertung fand mit der Software Proteus (Netzsch) statt

Chemikalien Übersättigte Magnesiumnitrat-Lösung $Mg(NO_3)_2$ (53%rel. Feuchtigkeit)

Durchführung Die Proben wurden einer 53% rel. Feuchtigkeit Magnesiumnitratatmosphäre für 24 h ausgesetzt. Dadurch war gewährleistet, dass alle Proben unter den gleichen konstanten atmosphärischen Bedingungen gemessen wurden. Für die Messung wurden 30 mg der feinpulverisierten Probe in einem Platintiegel eingewogen. Als Referenz diente ein leerer Platintiegel

Tab. 3.3: Meßparameter für die STA

Thermoelement	<i>Pt(80) Rh(20)</i>
Probentiegel	<i>Pt</i>
Referenztiegel	<i>Pt</i>
Probeneinwaage	<i>30 mg</i>
Referenzprobe	Pt-Tiegel (leer)
Atmosphäre	Luft (<i>50 ml/min</i>)
Schutzgas	<i>N₂ (20 ml/min)</i>
Anfangstemperatur	30 ° C
Endtemperatur	1100 ° C
Heizrate	10 ° / <i>min</i>

3.3 Chemie

3.3.1 Wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenz-Analyse (WD-RFA)

Die wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenzanalyse ist eine Methode zur quantitativen Bestimmung von Haupt- und Spurenelementen. Hierbei wird die Röntgenstrahlung als Primärstrahlung zur Anregung der zu bestimmenden Probe eingesetzt.

In der Röntgenröhre wird monochromatische Strahlung erzeugt und auf die zu analysierende Probe gelenkt. Diese muß eine glatte Oberfläche haben. Die Probe wird angeregt und als Röntgenstrahlung freigegeben. Diese sekundär gebildeten Röntgenstrahlen sind elementspezifisch, ihre Wellenlängen umgekehrt proportional zum Quadrat der Ordnungszahl des jeweiligen Elementes (Moseley'sches Gesetz) (HAHN-WEINHEIMER ET AL., 1984).

Es existiert für jedes Element eine charakteristische Strahlung, die bei der wellenlängendispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse an einem Analysatorkristall nur dann gebeugt wird, wenn die Bragg'sche Gleichung erfüllt ist (KLEBER ET AL., 1990). Die verschiedenen Wellenlängen werden ermittelt und ihre Intensitäten werden durch einen Detektor registriert, matrixkorrigiert und in Oxidgehalte umgerechnet (HAHN-WEINHEIMER ET AL., 1984; JONES, 1997).

Da die Probe eine ebene Fläche aufweisen muß, wurden Schmelztabletten hergestellt. Zuvor wurde von jeder Probe der Glühverlust ermittelt, um bei der Korrektur die volatilen Elemente berücksichtigen zu können.

Geräte Die Proben wurden mit dem Spektrometer PW1404 der Firma Philips analysiert

Chemikalien Flußmittel (Spectromelt) einer Mischung aus

Dilithiumtetraborat/Lithiummetaborat im Verhältnis 66/34 (Merck Spektromelt A12),
Platin-Tiegel und Kokille, Schoep-Schmelzgerät (Herzog12/1500)

Durchführung

Bestimmung des Glühverlusts

Etwa 1,5 g des getrockneten Gesteinspulvers wurden im Porzellantiegel gewogen und im Muffelofen bei 850 °C 4 h geblüht. Nach dem Glühvorgang wurden die Proben samt Probentiegel wieder gewogen. Durch die Differenz beider Gewichtswerte konnte der Glühverlust ermittelt werden. Er wurde wie folgt bestimmt:

$$GV = (m_2 - m_3)/(m_2 - m_l) \quad (3.7)$$

m_l = Porzellantiegel leer [g]

m_2 = Masse der Probe vor dem Glühen [g]

m_3 = Masse der Probe nach dem Glühen [g]

Herstellung der Schmelztabletten

Bei der RFA regt die Fluoreszenzstrahlung der schweren Elemente die leichten Elemente an. Um diesen Effekt zu mindern, wurden die Proben mit einem Flußmittel (Spektromelt: Mischung aus Dilithiumtetraborat und Lithiummetaborat im Verhältnis 66/34) verdünnt. Zur Herstellung der Schmelztabletten wurden genau 0,7 g der geblühten Probe und 7 g Dilithiumtetraborat/Lithiumborat (Spektromelt) eingewogen, homogenisiert, in Platintiegel überführt und 20 Minuten bis 1200 °C geschmolzen. Danach wurden die Schmelzen in eine Platinkokille gegossen und abgekühlt. Die entstandenen Schmelztabletten wurden mit dem Röntgenfluoreszenzanalysator gemessen (3.4).

Tab. 3.4: Meßparameter für die WD-RFA

Probeneinwaage für Haupt- und Spurenelementanalyse	0,7 g
Stromstärke	25 mA
Spannung	60 kV
Röntgenröhre	Rh
Atmosphäre	Luft

3.3.2 Wassergehaltsbestimmung

Die Probe wird im Trockenschrank bei 110°C getrocknet. Für die Berechnung der Austauschkapazität wird das Trockengewicht des Probenmaterials benötigt (FÜCHTBAUER UND MÜLLER, 1977). Das Trockengewicht ist außerdem für die Bestimmung der Oberfläche sowie für die simultane thermische Analyse erforderlich.

Geräte Der Trockenschrank wurde auf 110°C eingestellt

Chemikalien Exsikkator mit Silicagel

Durchführung Die Wäagegläschen wurden im Trockenschrank bei 110°C vorgetrocknet. 110mg der Probe wurden eingewogen, 24h bei 110°C getrocknet und im Exsikkator abgekühlt. Aus der Differenz der Wägung des Probenmaterials vor und nach dem Trocknen resultiert der Wassergehalt

$$W = m - m_d / m_d \times 100 \quad (3.8)$$

W = Wassergehalt [Gew. %]

m = Masse der Probe vor dem Trocknen [g]

m_d = Masse der Probe nach dem Trocknen bei 110°C [g]

Das Trockengewicht kann wie folgt bestimmt werden:

$$m_d = m \times (100\% - W) / 100\% \quad (3.9)$$

3.3.3 Kationenaustauschkapazität (CEC)

Die Kationenaustauschkapazität (CEC) beschreibt die Summe an austauschbaren Kationen, die das Material adsorbieren kann. Sie entspricht damit den negativen Ladungen des Minerals. In quellfähigen Tonmineralen können Zwischenschichtkationen ausgetauscht werden. Deshalb ist die Kationenaustauschkapazität (CEC) ein geeigneter Parameter, um die Menge der austauschbaren Kationen zu erfassen (MACKENZIE, 1951). Die Menge der austauschbaren Kationen gibt Hinweise auf das Quellverhalten der Tonminerale. Die Austauschkapazität wurde mittels der Kupfer-Triethylentetramin-Methode (MEIER UND KAHR, 1999) bestimmt. Dabei wird die hohe Affinität der Tonminerale zu den blauen stabilen Kupfer(II)-Komplexen genutzt. Eine direkte CEC-Bestimmung über die Abnahme der Konzentration dieser blauen Komplexe (= Entfärbung) in der Restlösung kann photometrisch ermittelt werden.

Die Kationenaustauschkapazität berechnet sich wie folgt:

$$CEC[meq/100g] = \frac{2 \cdot [(0,01mol/l \cdot 5ml) - C_{Cu-Trien} \cdot (5ml + 10ml)/1000] \cdot 100}{m_{Probe}[g]} \quad (3.10)$$

Geräte UV-160 Spektrometer der Firma Shimadzu, Photometerküvetten, Schütteltisch, Zentrifuge, Zentrifugenröhrchen, Pipetten

Chemikalien 0,01 M Kupfer-Triethylentetramin Lösung

Durchführung 50 mg des Probenmaterials wurden in Zentrifugenröhrchen eingewogen und mit 10 ml monodestilliertem Wasser verdünnt. Anschließend wurden 6 ml der 0,01 M Kupfer-Triethylentetramin Lösung dazugegeben und 2 h lang auf einem Schütteltisch ständig bewegt. Um eine klare Lösung zu erzielen, wurden die Proben 10 Minuten bei 3500 U/min zentrifugiert. Die klare Menge am verbliebenen Kupfer-Triethylentetramin-Komplex bzw. die überstehende und blaugefärbte Lösung konnte mit Hilfe des Photometers bei einer Wellenlänge von 580 nm bestimmt werden

3.3.4 Mössbauer-Spektroskopie (MS)

Es handelt sich dabei um die rückstoßfreie Kernresonanzabsorption bzw. -emission von Gamma-Strahlen (MÖSSBAUER, 1958). Die Energien der Kernniveaus ändern sich und somit die substanzeigenen inneren elektrischen und magnetischen Felder. Dabei werden Informationen über die chemische Umgebung des betrachteten Atomkerns geliefert. Solche Informationen sind die Oxidationszahlen, aber auch lokale Bindungssymmetrien und magnetische Strukturen in vielen kristallinen und amorphen Festkörpern (GIBB, 1976).

Je nach Art der untersuchten Spezies werden dadurch charakteristische Mössbauer-Spektren erzeugt. Die wichtigsten Parameter sind hierbei die Isomerieverschiebung, die elektrische Quadrupolaufspaltung und die magnetische Aufspaltung. Damit können Informationen über den Oxidationszustand, Bindungseigenschaften sowie lokale elektrische Feldgradienten und Magnetfelder erlangt werden (GIBB, 1976).

Die am häufigsten verwendete Mössbauerquelle ist das ^{57}Co . Der radioaktive ^{57}Co -Kern geht über mehrere Übergangsstufen in das 14.4 keV-Mössbauerniveau bzw. in den Grundzustand über (WERTHEIM, 1964).

Isomerieverschiebung

Die Elektronendichte am Kernort ist direkt von der Änderung der chemischen Bindung und der Oxidationszahl um das Mössbaueratom abhängig. Sie kann durch die Isomerieverschiebung gemessen werden. Deshalb wird die Isomerieverschiebung auch als chemische Verschiebung bezeichnet (WERTHEIM, 1964).

Je größer die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte der s-Elektronen am Kernort für ^{57}Fe , desto kleiner ist die Isomerieverschiebung. Dadurch steigt die Oxidationszahl der Fe-Atome in der chemischen Verbindung. Die stärker elektronegativen Atome ziehen die 3d- und 4s-Elektronen vom angeregten Eisenatom ab. Der geringeren Anzahl von 3d-Elektronen entspricht eine geringere Abschirmung der positiven Kernladung für 3s-Elektronen, deren Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kernort dann zunimmt. Daher kann aus der Isomerieverschiebung des Mössbauerspektrums die Oxidationszahl des Eisens bestimmt werden.

Elektrische Quadrupolaufspaltung

Die Quadrupolwechselwirkung ist eine weitere Variation der elektrischen Hyperfeinwechselwirkung des Mössbauerkerns mit seiner elektronischen Umgebung. Die Inhomogenität des elektrischen Feldes wird durch Elektronen und Nachbaratome am Kernort verursacht. Es kommt zu einer Energieaufspaltung bei den Kernzuständen. Da nur der angeregte Fe-Kern zur Quadrupolaufspaltung beiträgt, kann somit die lokale Symmetrie der Nachbaratomanordnung um das Mössbaueratom bzw. die Koordinationzahl des Eisens ermittelt werden (WERTHEIM, 1964).

Magnetische Hyperfeinwechselwirkung

Besitzt ein Kern ein magnetisches Dipolmoment in einer Umgebung, in der ein magnetisches Feld herrscht, kommt es zu einer magnetischen Aufspaltung des angeregten und des Grundzustandes. Die Ursache für dieses Magnetfeld kann durch die Elektronen der eigenen Atome, durch magnetische Momente der Atome in der Umgebung oder durch makroskopische Magnete erzeugt werden. Daher kann die Größe der Aufspaltung als ein direktes Maß für das Magnetfeld am Kernort angesehen werden. Der Grundzustand des Mössbauer-Isotops ^{57}Fe wird in sechs Energiezustände aufgespalten. Daher sind im Mössbauerspektrum sechs Resonanzlinien zu beobachten (Zeeman-Sextett). Außerdem können Informationen über die Curie-Temperatur der Probe gewonnen werden (WERTHEIM, 1964).

Geräte Die magnetischen Proben wurden im Department of Natural Sciences in der Royal Veterinary and Agricultural University in Dänemark gemessen

Durchführung 150 mg des magnetischen Probematerials wurden auf einen Probenhalter gebracht und mit γ Strahlen bestrahlt. Die Mössbauer-Quelle ist eine ^{57}Co -Quelle in einer Rhodium (Rh)-Matrix. Zur Eichung wurde reines Eisen mit seiner bekannten Hyperfeinaufspaltung genommen

3.4 Spezifische magnetische Messungen

Die magnetischen Stoffe werden in Abhängigkeit von der magnetischen Flußdichte B und der magnetischen Feldstärke H eingeteilt (JILS, 1998). Dabei kann ein Magnetfeld im Vakuum durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$B = \mu_0 \cdot H \quad (3.11)$$

B = Flussdichte [Tesla (T) = Vs / m²]

μ_0 = magnetische Feldkonstante oder magnetische Permeabilität im Vakuum

H = magnetische Feldstärke [A/m]

In einem materiefüllten Raum besteht die magnetische Induktion zusätzlich aus dem angelegten magnetischen Feld H und aus dem Anteil, der durch die Magnetisierung M der Materie erzeugt wurde (O'HANDLEY, 2002).

$$B = \mu_0 (H + M) \quad (3.12)$$

Das Einbringen eines Stoffes in ein magnetisches Feld kann zu einer Magnetisierung M desselben führen. So beschreibt die magnetische Suszeptibilität κ_m das Verhältnis der Intensität des in einem Stoff erzeugten Magnetismus zu der Feldstärke, der er unterworfen ist. Dabei ist:

$$M = \kappa_m \cdot H \quad (3.13)$$

Beim Anlegen eines äußeren Feldes H kommt es zur Verstärkung oder Abschwächung der magnetischen Flußdichte B . Die magnetische Suszeptibilität des betreffenden Materials kann gemessen werden. Dadurch können die magnetischen Eigenschaften der Stoffe in drei verschiedene Erscheinungsformen des Magnetismus eingeteilt werden: Paramagnetismus, Diamagnetismus und Ferromagnetismus.

- $\kappa < 0$ schwächen das Magnetfeld und sind Diamagnete
- $\kappa > 0$ verstärken das Magnetfeld und sind Paramagnete
- $\kappa \gg 0$ verstärken das Magnetfeld und sind Ferromagnete

Des Weiteren wird die Unterteilung der magnetischen Eigenschaften von Materie exemplarisch an Festkörpern erläutert. Entscheidend für die magnetischen Eigenschaften eines Materials ist die Ausrichtung der magnetischen Momente. Es handelt sich um die sogenannten Spinnmomente der einzelnen Moleküle. Dabei werden fünf Arten magnetischen Verhaltens unterschieden: Dia-, Para-, Ferro-, Antiferro- und Ferrimagnetismus, wobei letzterer eine Übergangsform zwischen Ferro- und Antiferromagnetismus ist (Abb. 3.5).

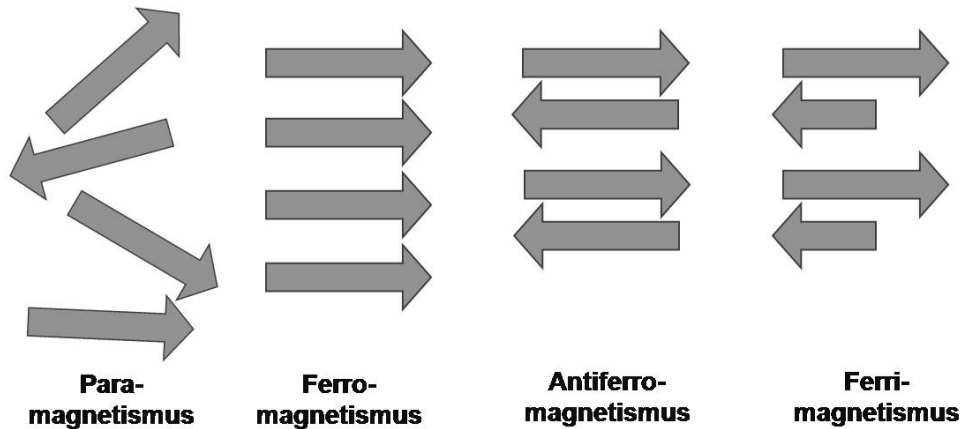


Abb. 3.5: Klassifikation der magnetischen Eigenschaften

Diamagnetismus

Die Atome, Ionen oder Moleküle der diamagnetischen Materialien besitzen geschlossene oder vollständig aufgefüllte Valenzelektronen-Schalen. Diese haben kein resultierendes magnetisches Moment, da sich die Spinnmomente und die Bahnmomente der Elektronen aufheben. Solche Materialien sind z.B. Kupfer, Silber und Gold. Die häufigsten Substanzen sind diamagnetisch, durch Absättigung der ungepaarten Elektronen der Atome bei der Bildung von Verbindungen. Diamagnetismus ist um mehrere Größenordnungen schwächer als Ferromagnetismus und Paramagnetismus. Die diamagnetische Suszeptibilität ist negativ, d.h. der Diamagnet wird aus dem Magnetfeld herausgedrängt. Diamagnetisches Verhalten ist temperaturunabhängig (MORRISH, 1965).

Paramagnetismus

Substanzen mit ungepaarten Elektronen richten ihre Spinnmomente parallel oder antiparallel zum magnetischen Feld aus. Sie besitzen ein permanentes magnetisches Moment und sind paramagnetisch. Ohne äußeres Magnetfeld sind die magnetischen Momente statistisch verteilt und heben sich daher gegenseitig auf. Erst bei Anlegen eines äußeren Feldes richten sich die magnetischen Momente in Feldrichtung aus und es entsteht ein Magnetfeld, das dem

äußeren Feld gleichgerichtet ist (Abb. 3.5). Die Suszeptibilität ist positiv und der Festkörper wird in das Magnetfeld hineingezogen (MICHALOWSKI UND SCHNEIDER, 2006). Hier ist der Betrag der Suszeptibilität von der Temperatur abhängig, da eine Temperaturzunahme der Ausrichtung der permanenten Magnete im äußeren Feld entgegenwirkt. Chrom, Mangan, Aluminium und Titan besitzen paramagnetische Eigenschaften.

Materialien, die ohne Anlegung eines äußeren Magnetfeldes eine *spontane Magnetisierung* aufweisen, sind **ferro-** (z.B. Eisen), **antiferro-** und **ferrimagnetisch**. Ursache ist die Ordnung der Spinnomente. Je nach Ausrichtung der Magnetisierungsvektoren wird zwischen Ferro-, Antiferro- und Ferrimagnetismus unterschieden. Ihre Suszeptibilitäten sind temperaturabhängig und viel höher als die der diamagnetischen Stoffe.

Ferromagnetismus

Ferromagnetismus ist die verstärkte Form des Paramagnetismus. Es liegen bereits Bereiche mit parallelen magnetischen Momenten (Weissche Bezirke) vor, die sich aber meist wegen ihrer unterschiedlichen Orientierung (parallel und antiparallel) gegenseitig aufheben (Abb. 3.5). Eine spontane Spinordnung und Magnetisierung tritt bereits beim Anlegen eines geringen äußeren magnetischen Feldes auf. Dabei richten sich die magnetischen Momente der Weisschen Bezirke parallel zum äußeren Feld. Beim Abschalten des äußeren Feldes ist ein Restmagnetismus noch vorhanden. Solche ferromagnetischen Stoffe sind Eisen, Kobalt und Nickel.

Antiferromagnetismus

Antiferromagnetismus tritt auf, wenn in einem Kristall zwei Untergitter vorhanden sind, deren gleich große magnetische Momente sich antiparallel einstellen.

Ferrimagnetismus

Ferrimagnetismus tritt auf, wenn in einem Kristall die Spins zweier Untergitter vorhanden sind, aber unterschiedlich große magnetische Momente sich antiparallel einstellen. Es bleibt ein resultierendes magnetisches Moment übrig. Ferrimagnetismus tritt nur bei einer Klasse von Stoffen auf, den Ferriten (also Magnetit und beim Maghemit).

3.4.1 Magnetisierung

Mit einem alternierenden Gradient Magnetometer (AGM) können magnetische Eigenschaften wie z. B. die Sättigungsmagnetisierung M_s (Am^2) und die Suszeptibilitäten der hergestellten magnetischen Proben bestimmt werden (FLANDERS, 1988).

Das AGM besteht hauptsächlich aus zwei Spulenpaaren, die ein Magnetfeld erzeugen. Die Probe wird in einem homogenen statischen Magnetfeld magnetisiert und zur gleichen Zeit von einem alternierenden Magnetfeld überlagert. Es entsteht ein Feldgradient. Dieser erzeugt eine wechselnde Kraft auf die Probe. Dabei ist die Größe des Feldgradienten proportional zum magnetischen Moment der Probe. Die Probe beginnt zu schwingen. Diese Auslenkung wird über den Probenhalter auf ein piezoelektrisches Element weitergeleitet. Dadurch erzeugt das piezoelektrische Element eine Spannung, die proportional zu der auf die Probe wirkenden Kraft ist. Synchron zur erzeugenden Amplitude wird am Ausgang des piezoelektrischen Elements die Frequenz des Feldgradienten aufgenommen und über die Kurve gelegt. Die daraus entstehende Spannungsamplitude ist proportional zum magnetischen Moment der Probe.

Um die magnetischen Eigenschaften der hergestellten Materialien zu bestimmen, wird eine Hysteresekurve bzw. eine Magnetisierungskurve aufgenommen (KITTEL, 2006). Dabei wird die magnetische Sättigung M in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld gemessen (Abb. 3.6).

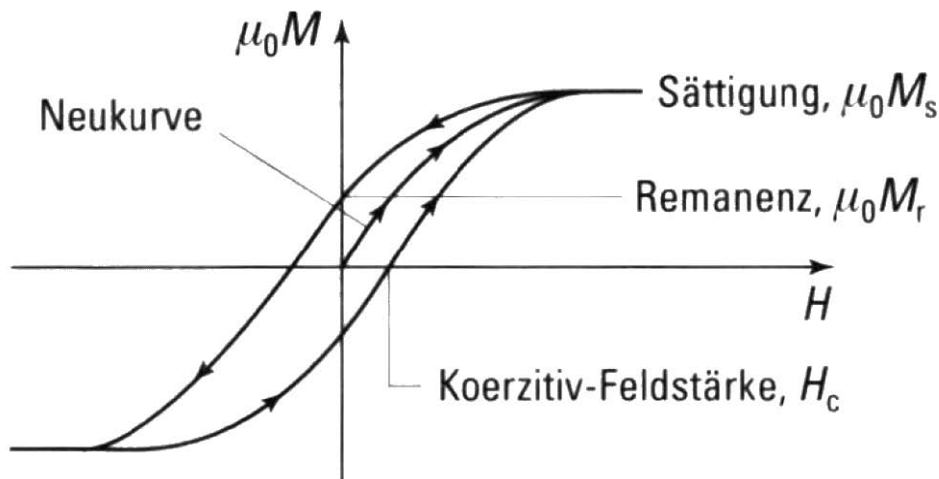


Abb. 3.6: Magnetisierungskurve

Wird an einen Feststoff ein äußeres Magnetfeld angelegt, richten sich die Spins zunehmend parallel zum äußeren Magnetfeld aus. Die Probe wird magnetisiert. Der Betrag M dieser

Magnetisierung wächst mit der magnetischen Feldstärke H des Magneten so lange, bis eine vollständige Elektronenspinausrichtung bei $\mu_0 \cdot M_s$ erreicht ist (vgl. die Neukurve in Abb. 3.6). Hier ist die Sättigungsmagnetisierung (M_s) bei der Sättigungsfeldstärke erreicht. Beim Abschalten des äußeren Magnetfeldes läuft die Magnetisierung nicht entlang der Neukurve zurück, sondern entlang der Hysterese-Schleife (siehe Pfeilrichtung in Abb. 3.6).

Bei $H=0$ bleibt eine restliche Magnetisierung erhalten, die Remanenz ($\mu_0 \cdot M_r$). Diese hat sich in einem Permanentmagneten umgewandelt. Um die Magnetisierung wieder auf Null zu bringen, muss ein ihr entgegengerichtetes Magnetfeld der Koerzitivfeldstärke (H_c) bzw. ($-H_c$) angelegt werden. Jetzt ist die Probe wieder entmagnetisiert.

Steigt die Feldstärke weiter, baut sich wieder eine (negative) Magnetisierung auf. Diesmal jedoch in die entgegengesetzte Richtung (siehe Pfeilrichtung in Abb. 3.6)(MICHALOWSKI UND SCHNEIDER, 2006).

Nach der Größe H_c können hartmagnetische und weichmagnetische Materialien unterschieden werden. Als Grenze wird typischerweise 1 A/m angegeben.

- $H_c < 1 \text{ A/m}$ Weichmagnet (leicht umzumagnetisieren)
- $H_c > 1 \text{ A/m}$ Hartmagnet (permanente Magnete)

Geräte Zur Bestimmung der Sättigungsmagnetisierung M_s der hergestellten magnetischen Proben wurde ein alternierender Gradient-Magnetometer des Typs MicroMag TM AGM (Princeton Industrial Corporation, USA) herangezogen

Chemikalien Glaskapillaren, Sekundenkleber

Durchführung 200 mg des gefriergetrockneten und feingemörserten Probenmaterials wurden in Glaskapillaren eingefüllt. Die Glaskapillaren wurden auf beiden Seiten mit Sekundenkleber verschlossen. Anschließend wurden die Proben zwischen zwei Polschuhen eines Elektromagneten befestigt und die Messung wurde gestartet. Die Kalibrierung des Magnetometers erfolgte durch einen Nickelstandard

4

Herstellung der Pillared Clays und der magnetischen Pillared Clays

4.1 Theoretische Grundlagen

Pillared Clays werden aus quellfähigen Dreischicht-Tonmineralen hergestellt. Diese bestehen aus $[SiO_4]$ -Tetraedern (T) und $[M(O, OH)_6]$ -Oktaedern (O), wobei $M = Al^{3+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}$ und Fe^{3+} ist Abb.4.1.

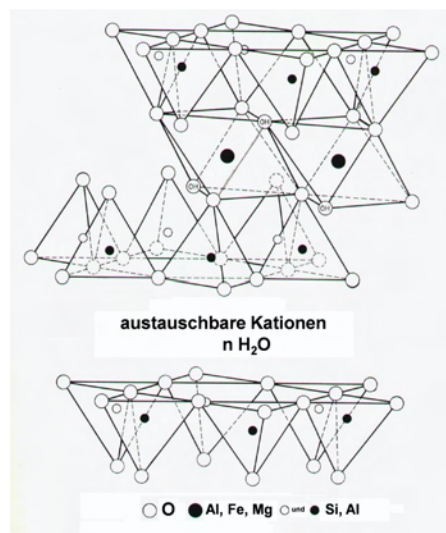


Abb. 4.1: Die Struktur eines Dreischicht-Tonminerals (PINNAVAIA, 1983)

Die Tetraeder sind über gemeinsame Sauerstoffionen verknüpft. In der Ebene sind sie zu einer Schicht aus Sechseringen verbunden. Diese Tetraederschicht ist an eine Oktaederschicht gebunden. Die Oktaeder sind über ihre Kanten zu einer Schicht verbunden, die auf beiden Flächen an je eine Tetraederschicht über gemeinsame Sauerstoff-Atome verknüpft ist (LAGALY UND KÖSTER, 1993).

Es kommt zu einer rhythmischen Wechselfolge Tetraederschicht/Oktaederschicht/Tetraederschicht (T/O/T). Wird (Si^{4+}) in den Zentral-Positionen der Tetraeder durch (Al^{3+}) oder wird das (Al^{3+}) in den Zentralpositionen der Oktaeder durch anderswertige Kationen (z. B. (Fe^{2+}), (Mn^{2+}), (Zn^{2+})) partiell ersetzt, entsteht auf den Schichtoberflächen der O/T/O-Pakete eine negative Ladung. Diese negative Ladung kann durch den Einbau von positiv geladenen Kationen in den Zwischenschichten ausgeglichen werden. Liegen in den Zwischenschichten keine Wassermoleküle vor, beträgt der Schichtabstand d 1,0 nm (MOORE ET AL., 1989). Der Schichtabstand d erhöht sich beim Vorhandensein von Wassermolekülen (Hydratisierung der Zwischenschichten).

Die Herstellung der Pillared Clays erfolgt in drei Hauptschritten:

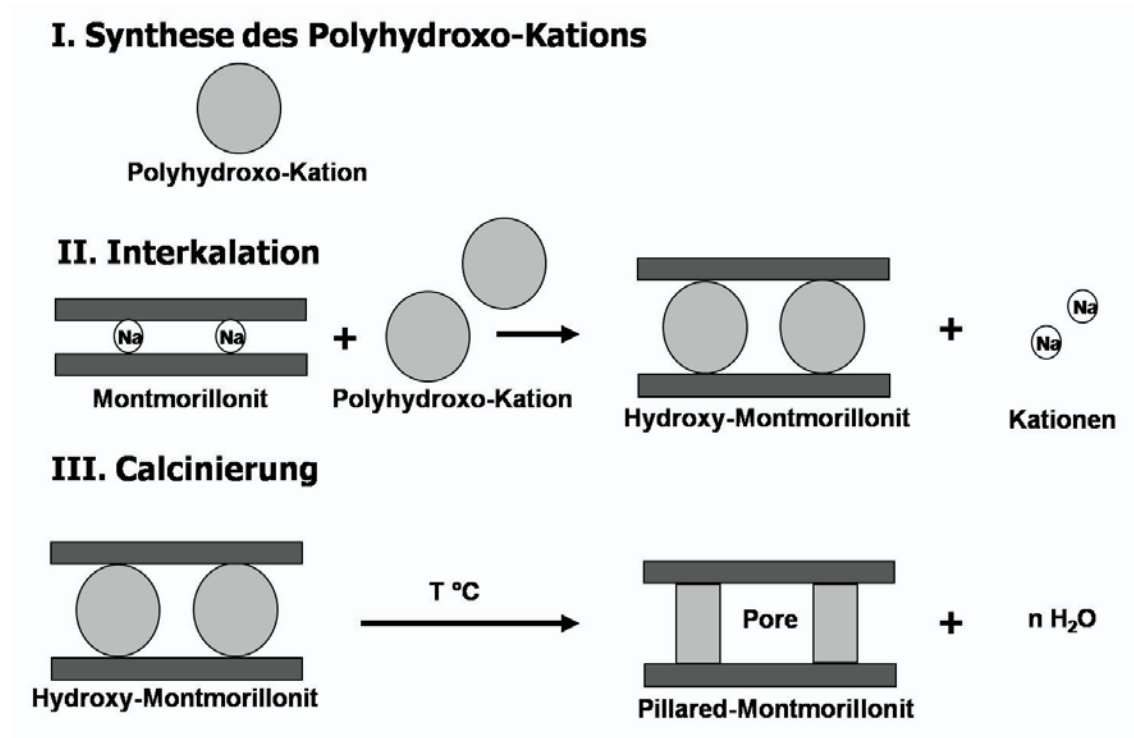


Abb. 4.2: Herstellungsmodell von Pillared Clays

I. Synthese des Polyhydroxo-Kations

Die Präparation eines anorganischen Polyhydroxo-Kations erfolgt durch Hydrolyse der Salzlösung des gewünschten Metallkations mit Natronlauge. Diese Lösung wird als Pillaring-Lösung bezeichnet.

II. Interkalation

In quellfähigen Schichtsilikaten (Montmorillonite, Vermiculite, mixed layer) kann das Zwischenschichtwasser durch anorganische oder organische Verbindungen ersetzt werden. Aufgrund dieser Eigenschaft der Tonminerale werden sie als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Pillared Clays verwendet. Dabei wird die Pillaring-Lösung vorsichtig einer quellfähigen Tonsuspension zugegeben. In dieser Arbeit wurde der Na-Wyoming-Montmorillonit als Ausgangsmaterial benutzt. Durch den Austausch des kleinen Zwischenschicht-Kations (Na^+) des Montmorillonits durch die großen Polyhydroxo-Kationen kommt es zur Aufweitung der Zwischenschichten. Dieser Metall-Hydroxy-Montmorillonit enthält Mikroporen, die zwischen den Polyhydroxo-Kationen neu entstanden sind. Dies erhöht die reaktive Oberfläche und vergrößert das Sorptionsvermögen dieser Produkte im Vergleich zum Ausgangsmaterial. In dieser Arbeit wird der mit dem Polyhydroxo-Kation versetzte Montmorillonit als Hydroxy-Montmorillonit bezeichnet.

III. Calcinierung

Bei der anschließenden Calcinierung, die überwiegend bei Temperaturen zwischen 300 und 500°C stattfindet, kommt es zu partiellen Entwässerungsprozessen des Hydroxy-Montmorillonits. Dies führt zu einer geringfügigen Verkürzung der Schichtabstände und zu einer Abnahme der Mikroporosität, aber auch zur Stabilisierung der Schichtstruktur und Bildung von größeren Poren. Die umgewandelten Metalloxid-Pillars werden als wasserhaltige Oxide angesehen. Sie sind eng an die Tonschichten gebunden, so dass eine reversible Reaktion nicht möglich ist und die Porosität permanent erhalten bleibt. Die physikochemischen Eigenschaften der Pillared Clays werden durch die Auswahl der unterschiedlichen Ausgangsmaterialien, den Einbau unterschiedlicher Polyhydroxo-Kationen und die experimentellen Parameter beeinflusst (VAUGHAN, 1988; WARBURTON, 1988; COOL UND VANSANT, 1998; KLOPROGGE, 1998). Verschiedene Parameter beeinflussen die Aufweitung bzw. das Einbauen der Polyhydroxo-Metall-Kationen: die Reaktionstemperatur, das Ion/Ton-, OH/Metall-Verhältnis, der pH-Wert und die Alterungsdauer.

4.2 Homogene Pillared Clays

In dieser Arbeit wurde *Montmorillonit* und zwar der Wyoming- *Montmorillonit* (SWy2), zur Herstellung von Pillared Clays verwendet. Neben den homogenen Polyhydroxo-Kationen mit dem Zentral-Kation Aluminium, Zirkon und Chrom wurden auch heterogene Polyhydroxo-Kationen synthetisiert. Dabei handelt es sich um Mischungen der Zentral-Kationen Aluminium und Zirkon, Aluminium und Chrom, Zirkon und Chrom. Diese unterschiedlichen Polyhydroxo-Kationen wurden unter verschiedenen Bedingungen hergestellt.

4.2.1 Aluminium Pillared Clays

4.2.1.1 Synthese des Al-Polyhydroxo-Kations

Die Pillaring-Lösung wurde durch die Zugabe von 0,25 M NaOH (Merck) zu einer 0,25 M $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ -Lösung hergestellt. Dabei erfolgte die Reaktion bei einer geringen Zutropfrate und hohen Rührgeschwindigkeit, um ein Ausfällen von Aluminiumhydroxid zu vermeiden. Die Hydrolyse wurde beim Erreichen eines OH/Al-Verhältnisses von 2 beendet. Bei einem OH/Al-Verhältnis zwischen 1,5 und 2,4 ist das Aluminium-Polyhydroxo-Kation stabil und in großen Mengen in der Lösung vorzufinden. Bei anderen OH/Al-Verhältnissen dominieren Al-Monomere, -Dimere und weitere Polymere in der Lösung (BOTTERO ET AL., 1987; STERTE UND OTTERSTEDT, 1987; KLOPROGGE ET AL., 1992; PARKER UND BERTSCH, 1992; LAHODNY-SARC UND KHALAF, 1994).

Die Struktur des eingelagerten Aluminium-Polyhydroxo-Kations ähnelt dem Al_{13} -Komplex, der auch als *Keggin-Ion* bezeichnet wird (JOHANSSON ET AL., 1960; AKITT ET AL., 1972; PINNAVAIA, 1983; VAUGHAN UND LUSSIER, 1988; KLOPROGGE, 1998). Es besteht aus einem zentralen, vierfach mit Sauerstoffatomen koordinierten Al-Atom, das von 12 oktaedrisch mit OH- und H_2O -Liganden koordinierten Al-Atomen umgeben ist (Abb. 4.3). Die Größe des Keggin-Ions liegt zwischen 0,7 und 0,9 nm (BRINDLEY UND SEMPELS, 1977; LAHAV ET AL., 1978; VAUGHAN ET AL., 1979; BERTSCH ET AL., 1986; VAUGHAN UND LUSSIER, 1988; VAUGHAN ET AL., 1981a,b).

Die Bildung von Al_{13} wird zum Einen von der Aluminiumkonzentration beeinflusst, aber auch vom pH-Wert, dem OH/Al-Verhältnis, der Alterungsdauer und der Temperatur. Die

Alterung der Lösung zur Bildung des Keggin-Ions bei Raumtemperatur dauert mindestens fünf Tage. Die Alterungsdauer kann verkürzt und die Al_{13} Bildung beschleunigt werden, wenn die Reaktionstemperatur steigt (KLOPROGGE ET AL., 1992; GIL UND MONTES, 1994; LAHODNY-SARC UND KHALAF, 1994). Daher wurde die klare Pillaring-Lösung drei Stunden lang bei $60^{\circ}C$ gerührt, anschließend alterte sie 24 Stunden bei Raumtemperatur.

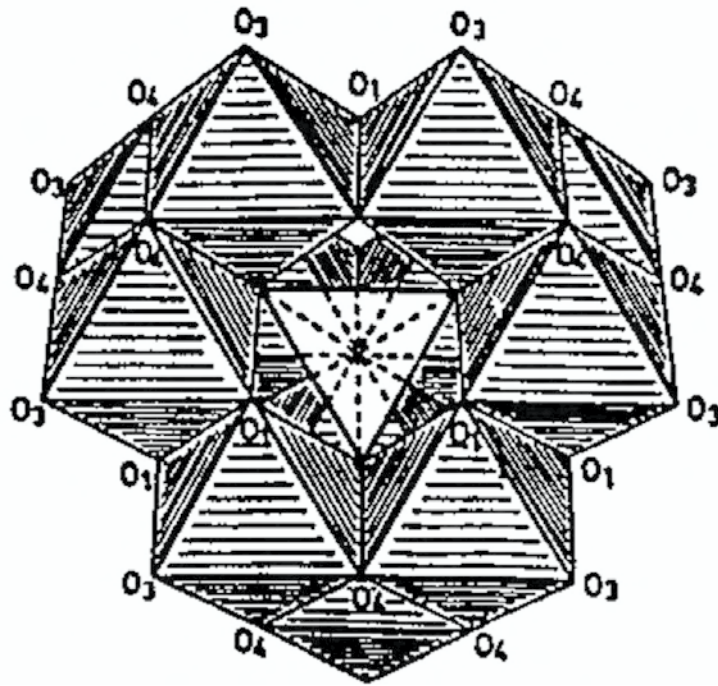


Abb. 4.3: Keggin-Ion (JOHANSSON ET AL., 1960)

4.2.1.2 Interkalation

Die klare Pillaring-Lösung wurde durch langsames Zutropfen zu einer Montmorillonit-Suspension bis zu einem Verhältnis von 20 meq Al/g Ton gegeben. Die Interkalation dauerte drei Stunden bei $80^{\circ}C$ (DIMOV ET AL., 2000). Nach einer weiteren, 24-stündigen Alterung der Suspension bei Raumtemperatur, wurde der Al-Hydroxy-Montmorillonit so oft mit destilliertem Wasser gewaschen, bis keine Chlorid-Ionen mehr nachweisbar waren. Das Produkt wurde anschließend im Trockenschrank bei $40^{\circ}C$ getrocknet, in einer Achatmühle gemahlen und in Probengläser verschlossen.

4.2.1.3 Calcinierung

Die interkalierten Tone bzw. die Al-Hydroxy-Montmorillonite wurden in Porzellantiegeln in einem Muffelofen bei 500°C calciniert (BRINDLEY UND SEMPELS, 1977; LAHAV ET AL., 1978; VAUGHAN UND LUSSIER, 1988; VAUGHAN ET AL., 1979, 1981a,b). Dabei betrug die Aufheiz- und Abkühlrate $2^{\circ}/\text{min}$ und die Calcinierung sechs Stunden. Eine schnelle Aufheiz- und Abkühlrate - und somit ein abrupter Kontakt des Polyhydroxy-Montmorillonits mit den hohen Calcinierungstemperaturen - würde zu erhöhter struktureller Unordnung in den Zwischenschichten führen (ZHU ET AL., 1995). Die Konsequenz wäre das Kollabieren der Struktur. Bei einer behutsamen Calcinierung erfährt das Polyhydroxo-Kation eine Dehydratisierung, bleibt aber in seiner Struktur erhalten. Die feingemahlten Proben wurden für weitere Untersuchungen in Probengläschen aufbewahrt.

4.2.2 Zirkon Pillared Clays

4.2.2.1 Synthese des Zr-Polyhydroxo-Kations

Die Zirkon-Pillaring-Lösung wurde durch das Auflösen von $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (Merck) in destilliertem Wasser hergestellt: Die 0,1 molare Lösung wurde zwei Stunden lang gerührt (Abb. 4.5). Im Gegensatz zu der Aluminium-Pillaring Lösung dominieren in den frisch zubereiteten Zr-Pillaring-Lösungen die großen Polyhydroxo-Kationen (Tetramere) (CLEARFIELD UND VAUGHAN, 1956; BARTLEY, 1988; JONES, 1988a; FETTER ET AL., 2003). Bei einer weiteren Alterung nehmen die Monomere auf Kosten der Tetramere wieder zu (Abb. 4.4).

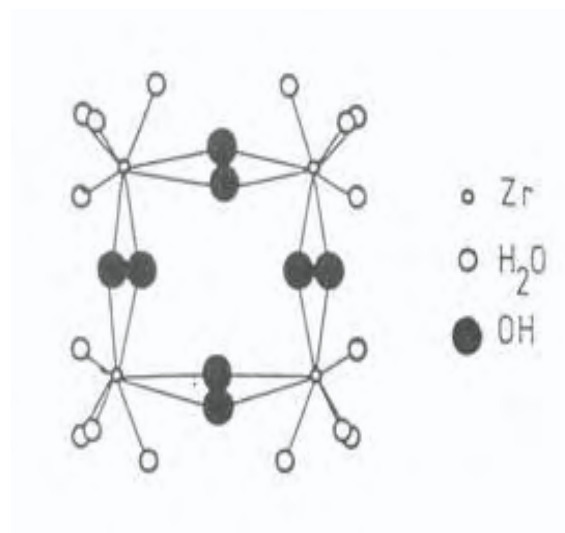


Abb. 4.4: Struktur des Zr-Tetramers (BARTLEY, 1988)

4.2.2.2 Interkalation

Nachdem die Zr-Pillaring-Lösung abgekühlt war, wurde sie der Tonsuspension unter permanentem Rühren zugegeben. Die Zugabe erfolgt, bis das Verhältnis von 5 meq Zr/g Ton erreicht ist. Die Reaktion war nach zwei Stunden bei $40^\circ C$ abgeschlossen (FETTER ET AL., 2003). Danach wurde das überschüssige Chlorid aus der Suspension durch wiederholtes Auswaschen mit destilliertem Wasser entfernt, bis die Leitfähigkeit einen Wert von $2 \mu S/cm$ hatte. Der chloridfreie Zr-Hydroxy-Montmorillonit wurde in Porzellanschalen im Trockenschrank bei $40^\circ C$ getrocknet.

Anschließend wurde das Material in einer Achatmühle gemahlen und in Probengläsern aufbewahrt.

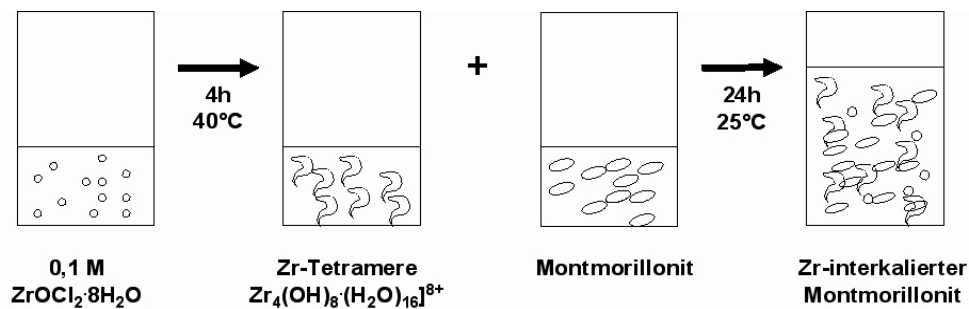


Abb. 4.5: Herstellungsschema von Zr-Hydroxy-Montmorillonit

4.2.2.3 Calcinierung

Die Zr-Hydroxy-Montmorillonite wurden in einem Muffelofen bei 300°C calciniert (YAMANA-KA UND BRINDLEY, 1979; FARFAN-TORRES ET AL., 1992; VOLZONE ET AL., 1993). Wie beim Aluminium betragen die Aufheiz- und Abkühlrate $2^\circ/\text{min}$ und die Calcinierung sechs Stunden.

Die in der Achatmühle feingemahlene Produkte wurden für weitere analytische Untersuchungen in Probengläschen sichergestellt.

4.2.3 Chrom Pillared Clays

4.2.3.1 Synthese des Cr-Polyhydroxo-Kations

Dazu wurde eine 0,1 molare Natronlauge mit einer 0,1 molaren frisch zubereiteten $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ -Lösung im Verhältnis $n=OH/Cr=2$ gemischt (BRINDLEY UND YAMANAKA, 1979; TZOU UND PINNAVAIA, 1988; SYCHEV ET AL., 1997). Um eine lokale, erhöhte Konzentration der Base zu vermeiden, musste die Lösung kontinuierlich gerührt und die Zutropfrate gesenkt werden.

Die Cr-Pillaring-Lösungen ändern ihren pH. Er sinkt sogar nach mehreren Monaten des Alterns bei $25^\circ C$. Es entstehen jedoch bei der Hydrolyse auch einige kleine Oligomere, Dimere, Trimere und Tetramere. Diese sind in geringen Mengen in der Pillaring-Lösung vorhanden (CARR, 1985; DUBBIN ET AL., 1994; GIL UND MONTES, 1994). Je höher die Hydrolysetemperatur, umso mehr wird die Bildung der Chrom-Polyhydroxo-Komplexe begünstigt (BRINDLEY UND YAMANAKA, 1979; TZOU UND PINNAVAIA, 1988; VOLZONE, 1995).

Die Hydrolyse bei der Reaktionstemperatur von $95^\circ C$ und der Reaktionszeit von 36 Stunden ist beendet (PINNAVAIA ET AL., 1985; TZOU UND PINNAVAIA, 1988). $n \geq 2,5$ -Lösungen sind ungeeignet für das Pillaring, da sich zu große Mengen an Metallhydroxiden bilden und als Niederschläge ausfallen (BRINDLEY UND YAMANAKA, 1979; PINNAVAIA ET AL., 1985).

Die $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ -Lösung ist anfangs blau. Wird die Base zur Lösung zugefügt, wandelt sie sich von blau zu grün. Dabei werden Dimere gebildet. Bei weiterer Zugabe wird die Lösung dunkelgrün und es entstehen große Polymere (BRINDLEY UND YAMANAKA, 1979; PINNAVAIA ET AL., 1985).

4.2.3.2 Interkalation

Die Cr-Pillaring-Lösung wurde langsam der Montmorillonit-Suspension beigemischt und bei $40^\circ C$ 1,5 Stunden gerührt, bis ein Verhältnis von 50 mmol/1g Ton erreicht wurde (BRINDLEY UND YAMANAKA, 1979; PINNAVAIA ET AL., 1985). Die Polymere, die bei $95^\circ C$ gebildet wurden, dissoziieren zu kleineren Aggregaten bei weiterer Alterung unter Raumtemperatur (BRINDLEY UND YAMANAKA, 1979; PINNAVAIA ET AL., 1985). Deshalb wurden die Cr-Pillaring-Lösungen, die bei $95^\circ C$ direkt nach 36 Stunden hergestellt worden waren, gleich

weiter zum Interkalieren des Montmorillonits eingesetzt. Anschließend wurden die Lösungen weitere 24 Stunden gerührt (Abb. 4.6).

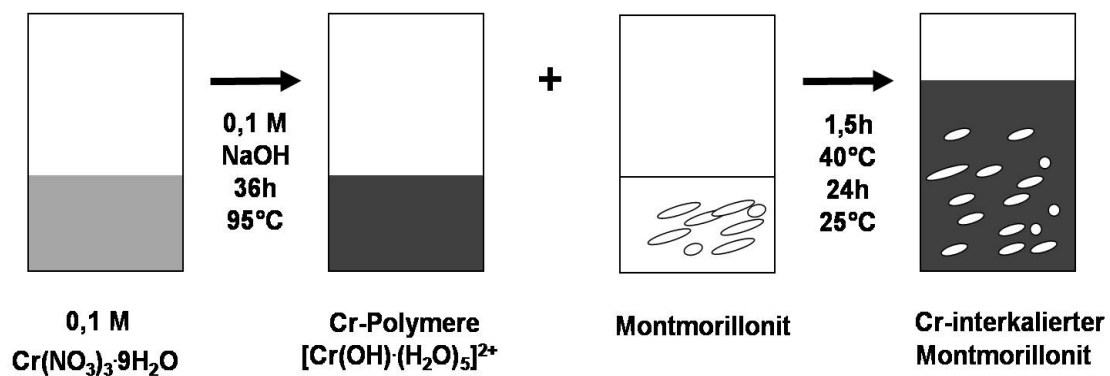


Abb. 4.6: Herstellungsschema von Cr-Hydroxy-Montmorillonit

Die Suspension wurde mehrere Male gewaschen. So gelang es, die überschüssigen Elektrolyte zu entfernen (Wäsche der Suspensionen, bis ein Leitfähigkeitswert von $2 \mu\text{S}/\text{cm}$ erreicht war). Anschließend wurden die Proben gefriergetrocknet.

4.2.3.3 Calciniierung

Die Proben wurden bei einer Aufheiz- und Abkühlrate von $2^\circ/\text{min}$ sechs Stunden calciniert. Bis 200°C ist die Struktur des Cr-PILC in einer Sauerstoffatmosphäre stabil, danach kollabiert sie (BRINDLEY UND YAMANAKA, 1979; PINNAVAIA ET AL., 1985).

Bei Sauerstoffausschluss ist jedoch die Struktur auch noch bei 300°C stabil. Daher wurden die Proben im *Vakuum* bis 300°C calciniert (BRINDLEY UND YAMANAKA, 1979; PINNAVAIA ET AL., 1985).

Dann wurden die Proben mittels einer Achatmühle gemahlen und in Probengläschen aufbewahrt.

4.3 Heterogene Pillared Clays

Heterogene Pillared Clays haben gegenüber reinen Aluminium- oder Zirkon-, Chrom-Pillared Clays größere Vorteile (COOL UND VANSANT, 1998; KLOPROGGE, 1998; DING ET AL., 2001; ZHAO ET AL., 1995): eine höhere Stabilität, eine größere spezifische und reaktive Oberfläche und damit ein größeres spezifisches und selektives Adsorptionsvermögen.

In den heterogenen Pillared Clays sind als Zentral-Kationen der verschiedenen Polyhydroxo-Kationen gleichzeitig Kationen vorhanden: Aluminium neben Zirkon oder Chrom (COOL UND VANSANT, 1998; KLOPROGGE, 1998; DING ET AL., 2001). Durch Zirkon-Einlagerung gewinnt die Struktur an thermischer Stabilität (COOL UND VANSANT, 1998; KLOPROGGE, 1998; DING ET AL., 2001). Chrom besitzt bereits paramagnetische Eigenschaften, die nach einer Magnetisierung noch verstärkt werden sollen. Die Synthese magnetischer *heterogener* Pillared Clays wird hier zum ersten Mal durchgeführt.

Von den verschiedenen Herstellungsmethoden hat sich in den Vorversuchen die folgende Methode als die geeignetste herausgestellt:

1. Herstellung der homogenen Polyhydroxo-Kationen in separater Umgebung
2. Mischen der jeweils zwei verschiedenen Kationenarten. Die Mischungen bestanden aus Aluminium- und Zirkon-, Aluminium- und Chrom- sowie Zirkon- und Chrom-Kationen. Sie wurden in den Verhältnissen 1/1, 1/2 und 2/1 gemischt. Anschließend wurden diese heterogenen Pillaring-Lösungen 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die chloridfreien, heterogenen Hydroxy-Montmorillonite wurden im Trockenschrank bei 40°C getrocknet.
3. Calciniierung: die Aluminium/Zirkon-Hydroxy-Montmorillonite wurden im Muffelofen wie bei den Al-Hydroxy-Montmorilloniten und Zr-Hydroxy-Montmorilloniten sechs Stunden bei einer Aufheiz- und Abkühlrate 2°/min bis 300°C calciniert. Die Aluminium/Chrom- und Zirkon/Chrom-Polyhydroxy-Montmorillonite wurden im Vakuum bei 300°C calciniert.

4.4 Magnetische Pillared Clays

Diese im Labor hergestellten Pillared Clays wurden als Ausgangsmaterial für die Magnetisierungsversuche genommen.

Dabei erfolgte die Synthese der magnetischen Pillared Clays in zwei Schritten (Abb. 4.7)

- Einbau von Fe^{2+} und Fe^{3+} in die Pillared Clays
- Reduktion (partielle) des eingebauten Fe^{2+} zu Fe^0 und Fe^{3+} zu Fe^{2+}

4.4.1 Darstellung

4.4.1.1 Einbau von Eisen in die Pillared Clays

Aus den Pillared Clays wurden Tonsuspensionen hergestellt und fünf Minuten in ein Ultraschallbad gestellt. Die frisch zubereitete 0,2 mol/l Eisenchloridlösung (Eisen(II)-Chlorid-Tetrahydrat, $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, Merck) wurde unter ständigem Rühren den verschiedenen PILC-Suspensionen zugegeben (ZHOU ET AL., 2006; BACHIR, 2009). Eine maximale Belegung konnte gewährleistet werden durch die Zugabe einer überschüssigen Eisen-Menge (10-fache Menge) und eine ausreichende Reaktionszeit bei Raumtemperatur (24 Stunden). Um eine lokal erhöhte Konzentration der Eisenchloridlösung zu verhindern, wurde die Rührgeschwindigkeit erhöht und die Zutropfrate gesenkt. Nach Belegung der Pillared Clays mit Eisen wurden die Suspensionen mehrmals mit destilliertem Wasser gewaschen, um sowohl nicht eingelagertes sowie in den Porenräumen vorhandenes Eisen als auch überschüssiges Chlorid zu entfernen. Dieser Vorgang wurde so lange durchgeführt, bis eine Leitfähigkeit unter $2\mu s/cm$ erreicht wurde.

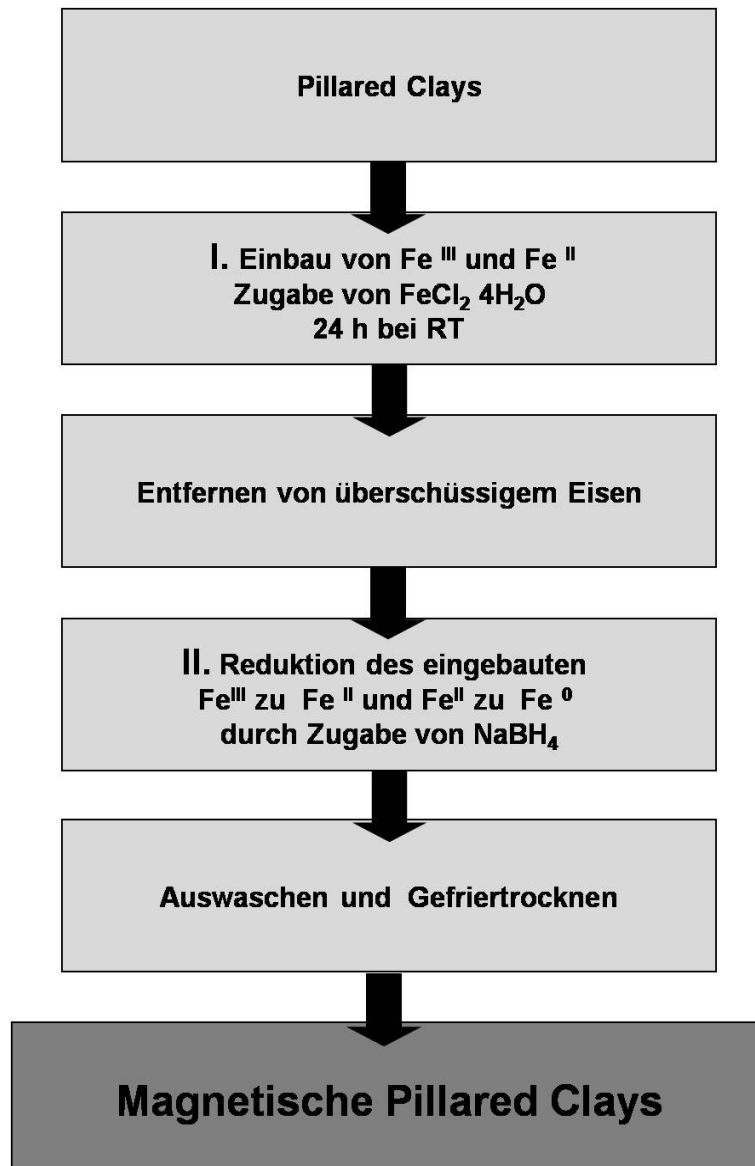


Abb. 4.7: Magnetisierungsschema

4.4.1.2 Reduktion des eingebauten Eisens

Das eingebaute Eisen in den Probenmaterialien wurde nun mit einem Reduktionsmittel zu zweiwertigem Eisen reduziert. Als Reduktionsmittel wurde eine frisch hergestellte 0,5 molare Natriumborhydridlösung ($NaBH_4$, Merck) verwendet. Zur Reduktion wurden 100 ml der frisch hergestellten $NaBH_4$ -Lösung zu 100 ml der eisenhaltigen Tonsuspension tropfenweise bei ständigem Rühren dazugegeben (ZHANG UND MANTHIRAM, 1996). Nach Zugabe des Reduktionsmittels war der Farbwechsel aller Suspensionen von orange zu oliv-grau-schwarz zu beobachten. Dieser Farbwechsel deutet auf die Existenz von elementarem und zweiwerti-

gem Eisen hin. Das Ende der Reaktion war erkennbar durch die oliv-grau-schwarze Färbung der Suspensionen.

Anschließend wurden die Lösungen zentrifugiert und dann mit Methanol *CH₃OH Merck, p.a.* mehrmals behandelt. Dabei wurde zum größten Teil das überschüssige Eisen ausgewaschen. Ein Rest bleibt jedoch in der Probe zurück (siehe Diskussion). Danach wurden die Proben in Bechergläsern gefroren und gefriergetrocknet. Die Aufbewahrung erfolgte in Probengläsern unter Luftausschluß im Exsikkator.

5

Ergebnisse

5.1 Pillared Clays

5.1.1 Oberflächendaten

Die Ergebnisse der N_2 -Adsorptions- und Desorptions-Messungen der homogen und heterogen interkalierten und calcinierten Wyoming-Proben sind in den Tab. 5.1 und 5.2 zusammengefasst. Diese Ergebnisse beinhalten die spezifische Oberfläche, das Gesamtporenvolumen bei $p/p_0 = 0,7$ und auch die Mikro- und Mesoporenvolumina.

Dabei wurde die **spezifische Oberfläche** durch die **BET-Methode** (GREGG UND SING, 1991) bestimmt. Die **Porengröße** und **Porengrößenverteilung** wurden mit der neuen **NLDFT-Methode** (THOMMES ET AL., 2006) ermittelt.

5.1.1.1 Spezifische Oberfläche

Verglichen mit dem Ursprungsmaterial Na-SWy2 mit einer spezifischen Oberfläche von $40 \text{ m}^2/\text{g}$ besitzen alle homogen und heterogen interkalierten und calcinierten Proben viel höhere spezifische Oberflächen (mindestens 4 mal so hoch). Auch die Porosität hat deutlich zugenommen, es bildeten sich nach der Modifizierung des Montmorillonits Poren.

Zwar nehmen nach der thermischen Behandlung die spezifische Oberfläche und die Porosität geringfügig ab, sie sind jedoch viel höher als die Werte des Ursprungmaterials.

Die spezifische Oberfläche nimmt in den *homogenen* Proben in der folgenden Reihenfolge zu:

- interkalierte Proben von Zr ($311 \text{ m}^2/\text{g}$) \rightarrow Al ($398 \text{ m}^2/\text{g}$) \rightarrow Cr ($412 \text{ m}^2/\text{g}$)
- calcinierte Proben von Zr ($211 \text{ m}^2/\text{g}$) \rightarrow Al ($283 \text{ m}^2/\text{g}$) \rightarrow Cr ($375 \text{ m}^2/\text{g}$)

Sowohl in interkalierten als auch in calcinierten homogenen Proben besitzen diejenigen die größte spezifische Oberfläche, die mit dem Cr-Polyhydroxo-Kation behandelt wurden.

Bei den *heterogenen* interkalierten und calcinierten Proben ist es komplizierter. Die spezifische Oberfläche der calcinierten Proben ist größer als die der interkalierten. Ein Grund dafür könnte das Vorhandensein von überwiegend Mesoporen sein, die zur äusseren Oberfläche dazu addiert werden.

In der Al-Zr-Serie variiert die spezifische Oberfläche in den interkalierten Proben zwischen 251 und $274 \text{ m}^2/\text{g}$, während die calcinierten Proben Werte zwischen 242 und $281 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweisen.

Bei der Cr-Zr-Serie ergab sich durch die N_2 -Adsorption an den interkalierten Proben eine spezifische Oberfläche zwischen 338 und 401 . Die calcinierten Proben dieser Serie haben eine spezifische Oberfläche zwischen 332 und $384 \text{ m}^2/\text{g}$.

In der Al-Cr-Serie variiert die spezifische Oberfläche in den interkalierten Proben zwischen 344 und $378 \text{ m}^2/\text{g}$, während die calcinierten Proben Werte zwischen 364 und $433 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweisen.

Die spezifische Oberfläche nimmt in den *heterogenen* Proben in der folgenden Reihenfolge zu:

- interkalierte Proben von Al-Zr \rightarrow Al-Cr \rightarrow Cr-Zr
- calcinierte Proben von Al-Zr \rightarrow Cr-Zr \rightarrow Al-Cr

5.1.1.2 Porosität

Das **Gesamt-, Meso- und Mikroporenvolumen** der homogen und heterogen interkalierten und calcinierten Proben wurde durch die neue NLDFT-Methode ermittelt.

Das **Gesamtporenvolumen** wurde bei $p/p_0 = 0,7$ und einer Porengröße von ≤ 7 bestimmt.

Dabei nimmt das Gesamtporenvolumen in den *homogenen* Proben in der folgenden Reihenfolge zu:

- interkalierte Proben von Zr (0,19) \rightarrow Al, Cr (0,20)
- calcinierte Proben von Zr (0,12) \rightarrow Al, Cr (0,16)

Das Gesamtporenvolumen der heterogen calcinierten Proben ist höher als des der homogen calcinierten Proben $0,14 - 0,43 \text{ cm}^3/\text{g}$. Die Zunahme der Gesamtporenvolumina korreliert mit der Zunahme der spezifischen Oberfläche der heterogen interkalierten und calcinierten Proben mit Al-Zr (0,12-0,15) \rightarrow Cr-Zr (0,16-0,21) \rightarrow Al-Cr (0,16-0,43).

Die **Porengrößenverteilung** der homogen und heterogen interkalierten und calcinierten Wyoming Proben, die nach der NLDFT-Methode ermittelt wurden, sind in den Abbildungen 5.26 bis 5.49 dargestellt.

Diese Darstellungen zeigen in den meisten Fällen zwei Peaks. Der erste Peak taucht im Mikrobereich auf, er ist scharf und stark ausgebildet. Der zweite Peak erscheint im Mesobereich, er ist breiter und weniger intensiv als der erste Peak.

Bei den Al- und Zr- interkalierten und calcinierten Proben ist die Porengrößenverteilung modal. Der Peak ist im Mikrobereich sehr gut zu erkennen (vgl. Abb. 5.26, 5.27, 5.29 und 5.28). In Proben mit Cr-Polyhydroxo-Kationen sind neben den Mikroporen auch die Mesoporen besonders ausgeprägt (z. B. Abb. 5.30, 5.31 und 5.49).

Nach der thermischen Behandlung werden alle Peaks im Mikrobereich schwächer. Die Intensitäten der ersten und zweiten Peaks nehmen ab. Auffallend ist, dass nach der Calcinierung die Anzahl der Mesoporen auf Kosten der Mikroporen zunimmt.

5.1.1.3 N_2 -Isothermen

Anhand der N_2 -**Isothermen-Formen** und ihrer Hysteresen können Aussagen über die Poren-Form, ihre Größe und Verteilung gemacht werden. Die N_2 -Adsorptions-Desorptions-Isothermen der Al-, Zr- und Cr- homogen und heterogen interkalierten und calcinierten Proben sind in den Abbildungen 5.2 bis 5.25 zu sehen. Das Ursprungsmaterial ist auch in der Abbildung 5.1 dargestellt.

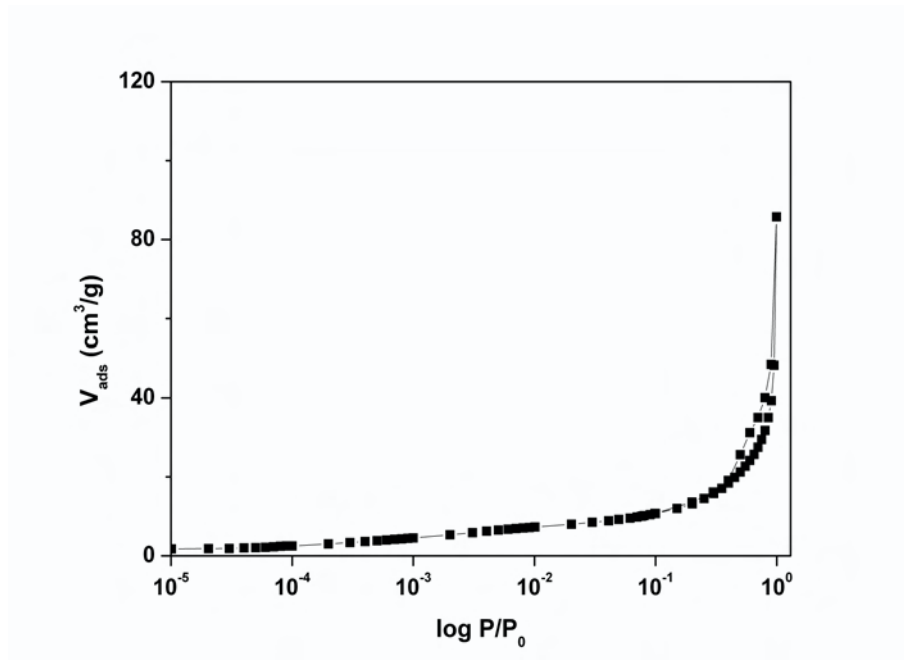


Abb. 5.1: N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Montmorillonits

Die N_2 -Adsorptions-Desorptions-Isothermen aller homogen und heterogen interkalierten und calcinierten Proben gehören nach *BDDT-Klassifikation* bei dem relativen Druck $p/p_0 < 0,1$ dem *Typ I-Isotherme* an (SING ET AL., 1985). Bei diesem niedrigen relativen Druck ist ein steiler Anstieg der Isotherme zu beobachten, der auf die Existenz von Mikroporen zurückzuführen ist. Da in den Proben ein Teil der Poren auch Mesoporen sind (bei dem relativen Druck $p/p_0 > 0,1$), verändert sich der Isothermenverlauf hin zum *Typ IV-Isotherme* (SING ET AL., 1985).

Die *Hysteresenform* der *porenrreichen Proben* wird dem *Typ H4* nach der *IUPAC-Klassifikation* zugeteilt. Dabei wird ein poröses Material beschrieben, in dem die Poren eine enge Spaltenform besitzen. Die Anzahl der Mesoporen der heterogen interkalierten und calcinierten Proben ist höher als in den homogenen Proben.

Tab. 5.1: Oberflächendaten des homogen interkalierten und calcinierten Montmorillonits

Probe	S_{BET} [m^2/g]	V_{mikro} [cm^3/g]	V_{meso} [cm^3/g]	V_{ges} [cm^3/g]	V_{mikro} [%]	V_{meso} [%]
Al-I	398	0,11	0,09	0,20	55	45
Al-P	283	0,07	0,09	0,16	44	56
Zr-I	311	0,05	0,14	0,19	26	74
Zr-P	221	0,06	0,06	0,12	47	53
Cr-I	412	0,09	0,11	0,20	45	55
Cr-P	375	0,10	0,06	0,16	63	38

I: interkaliert

P: alle bei $300^\circ C$ calciniert, nur Al-P wurde bei $500^\circ C$ calciniert

S_{BET} : spezifische Oberfläche

V_{mikro} : Mikroporenvolumen, V_{meso} : Mesoporenvolumen

V_{ges} : Gesamtporenvolumen bei $p/p_0 = 0,7$ (Porengröße $\leq 7\text{ nm}$)

Tab. 5.2: Oberflächendaten des heterogen interkalierten und calcinierten Montmorillonits

Probe	S_{BET} [m^2/g]	V_{mikro} [cm^3/g]	V_{meso} [cm^3/g]	V_{ges} [cm^3/g]	V_{mikro} [%]	V_{meso} [%]
Al/Zr-I (1:1)	251	0,08	0,04	0,12	67	33
Al/Zr-P (1:1)	242	0,06	0,08	0,14	43	57
Al/Zr-I (1:2)	274	0,09	0,04	0,13	69	31
Al/Zr-P (1:2)	281	0,07	0,08	0,15	47	53
Al/Zr-I (2:1)	257	0,07	0,00	0,10	54	0
Al/Zr-P (2:1)	247	0,05	0,10	0,15	33	67
Al/Cr-I (1:1)	378	0,10	0,09	0,19	53	47
Al/Cr-P (1:1)	433	0,04	0,39	0,43	9	91
Al/Cr-I (1:2)	334	0,10	0,06	0,16	63	38
Al/Cr-P (1:2)	396	0,10	0,11	0,21	48	52
Al/Cr-I (2:1)	344	0,10	0,07	0,17	59	41
Al/Cr-P (2:1)	364	0,10	0,09	0,19	53	47
Cr/Zr-I (1:1)	341	0,09	0,07	0,16	56	38
Cr/Zr-P (1:1)	384	0,10	0,09	0,19	53	47
Cr/Zr-I (1:2)	338	0,09	0,09	0,18	50	50
Cr/Zr-P (1:2)	332	0,06	0,13	0,19	32	68
Cr/Zr-I (2:1)	401	0,12	0,05	0,17	71	29
Cr/Zr-P (2:1)	362	0,08	0,13	0,21	40	60

I: interkaliert

P: alle bei $300^\circ C$ calciniert, nur Al-P wurde bei $500^\circ C$ calciniert

S_{BET} : spezifische Oberfläche

V_{mikro} : Mikroporenvolumen, V_{meso} : Mesoporenvolumen

V_{ges} : Gesamtporenvolumen bei $p/p_0 = 0,7$ (Porengröße $\leq 7\text{ nm}$)

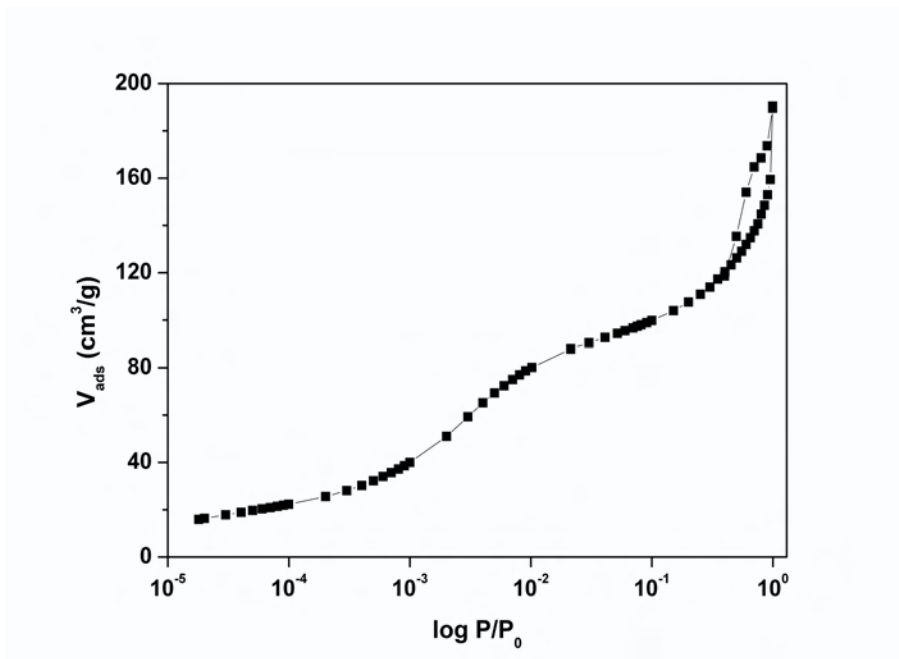


Abb. 5.2: N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Al-interkalierten Montmorillonits

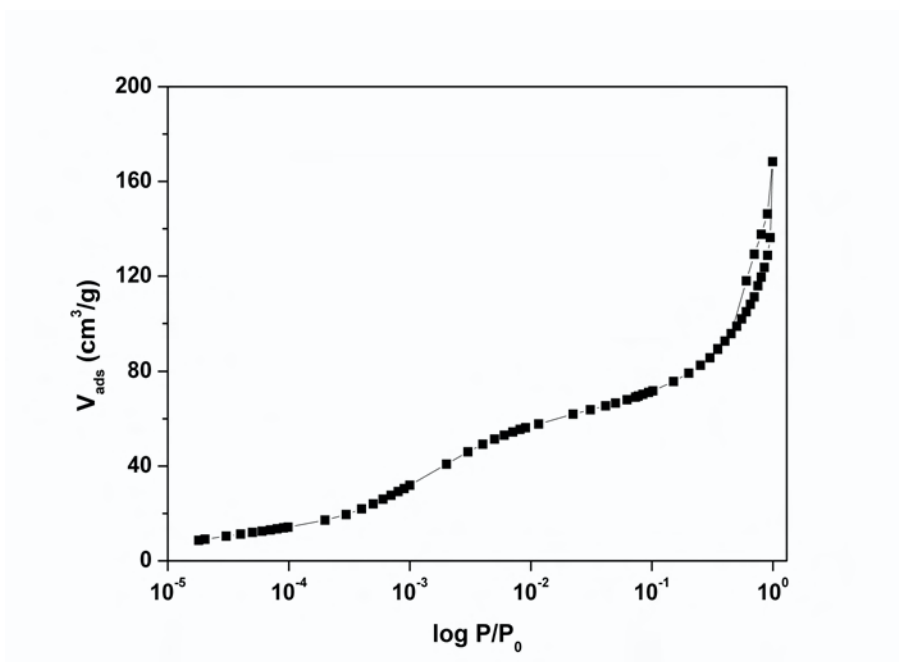
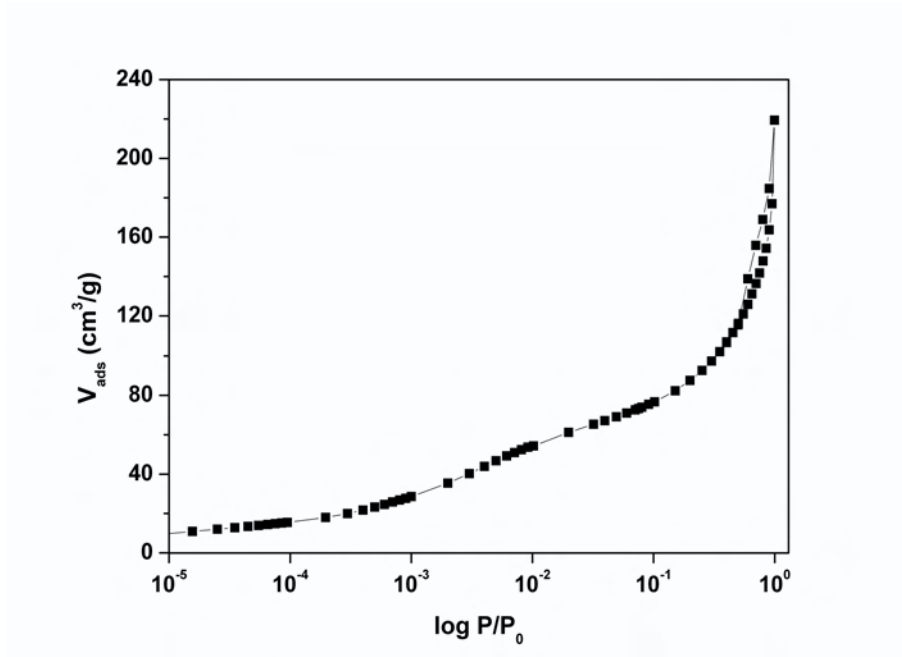
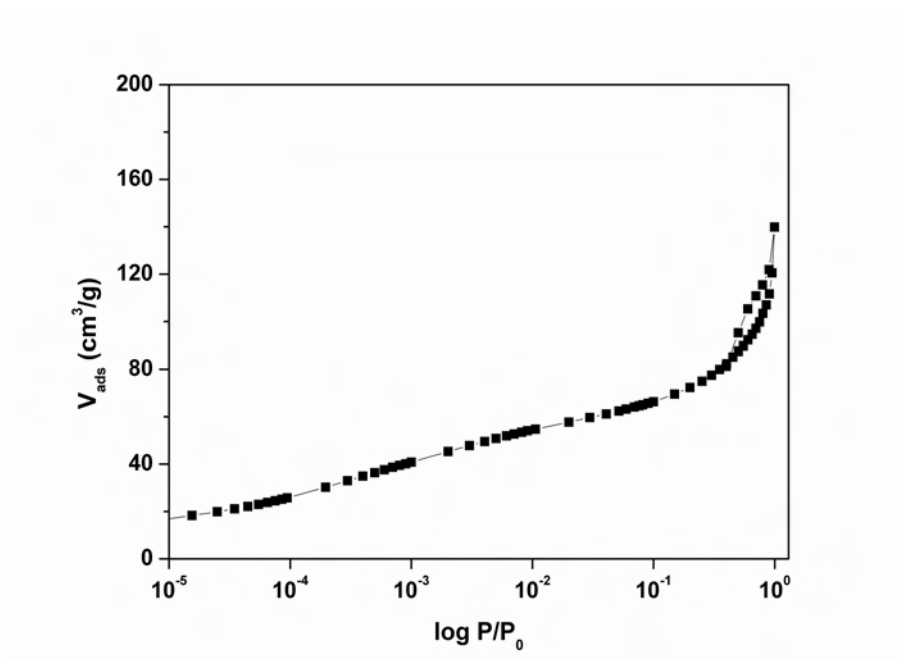


Abb. 5.3: N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Al-calcinierten Montmorillonits

Abb. 5.4: N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Zr-interkalierten MontmorillonitsAbb. 5.5: N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Zr-calcinierten Montmorillonits

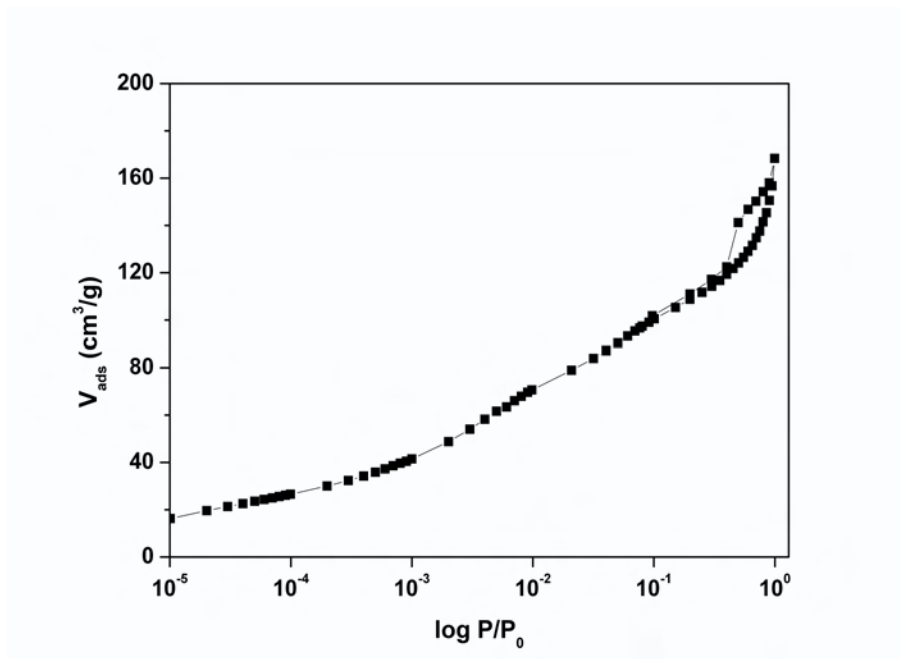


Abb. 5.6: N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Cr-interkalierten Montmorillonits

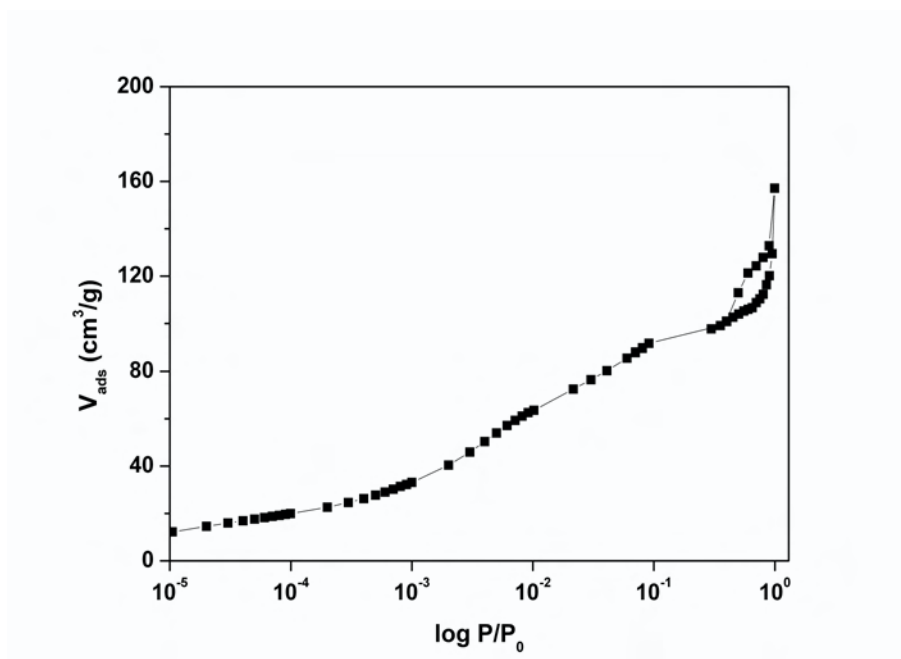


Abb. 5.7: N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Cr-calcinierten Montmorillonits

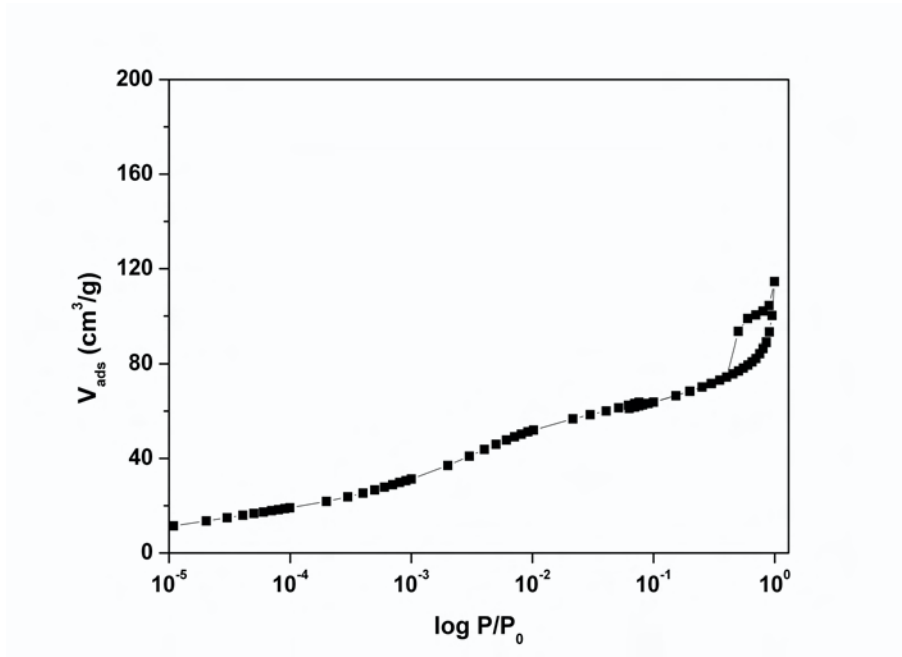


Abb. 5.8: N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Al/Zr(1:1)-interkalierten Montmorillonits

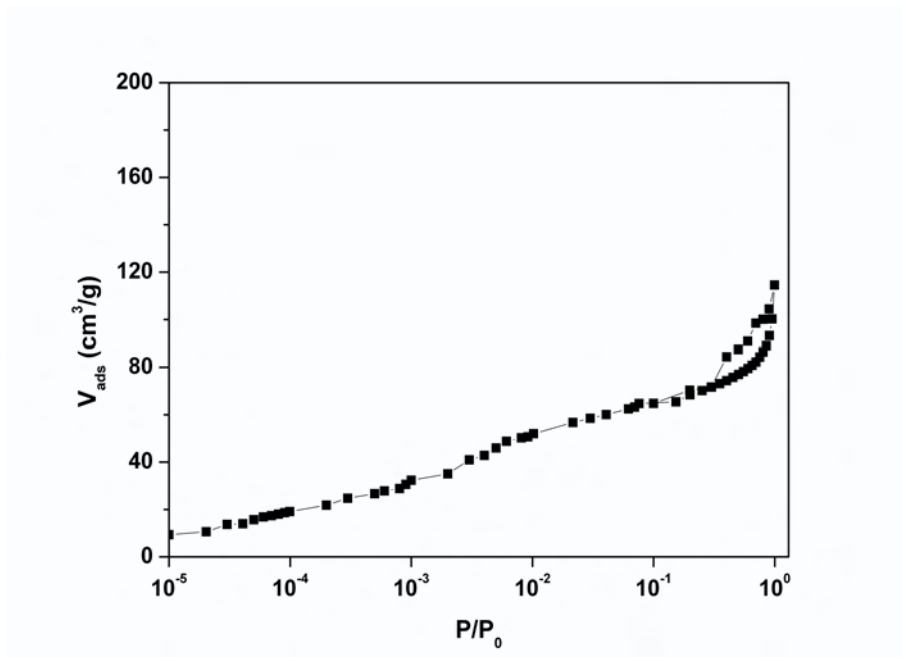


Abb. 5.9: N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Al/Zr(1:1)-calcinierten Montmorillonits

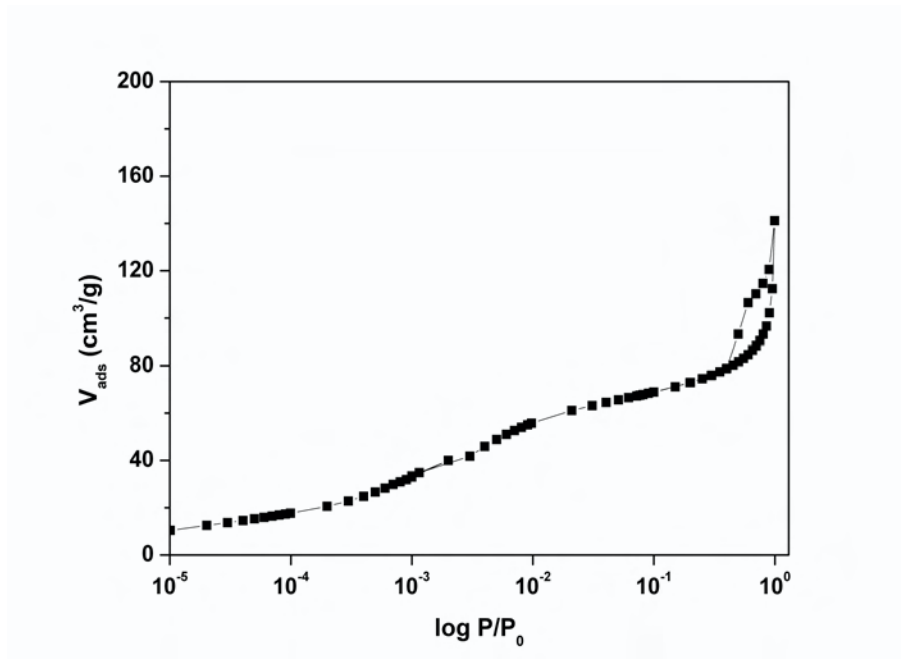


Abb. 5.10: N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Al/Zr(1:2)-interkalierten Montmorillonits

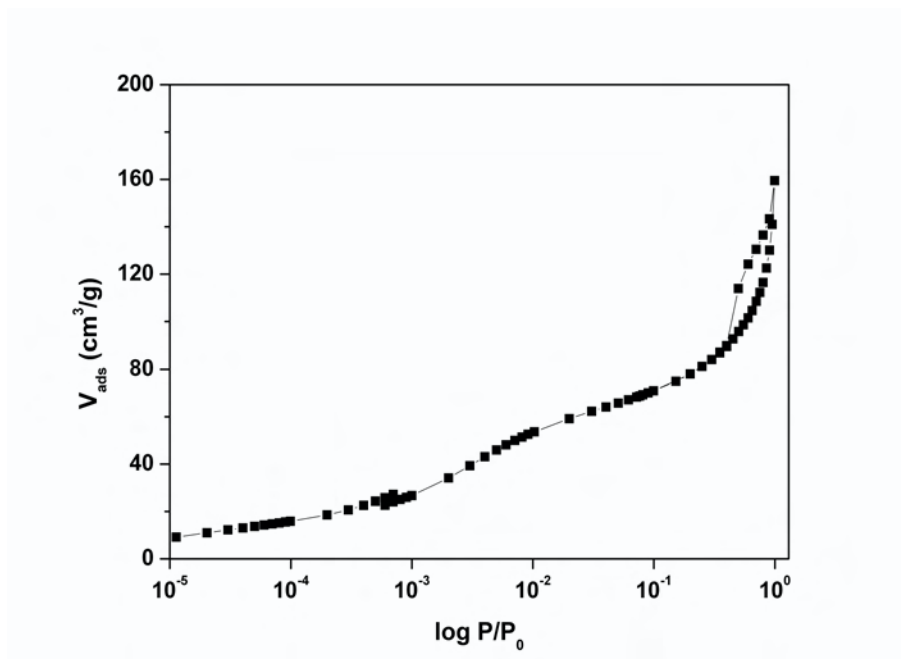


Abb. 5.11: N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Al/Zr(1:2)-calcinierten Montmorillonits

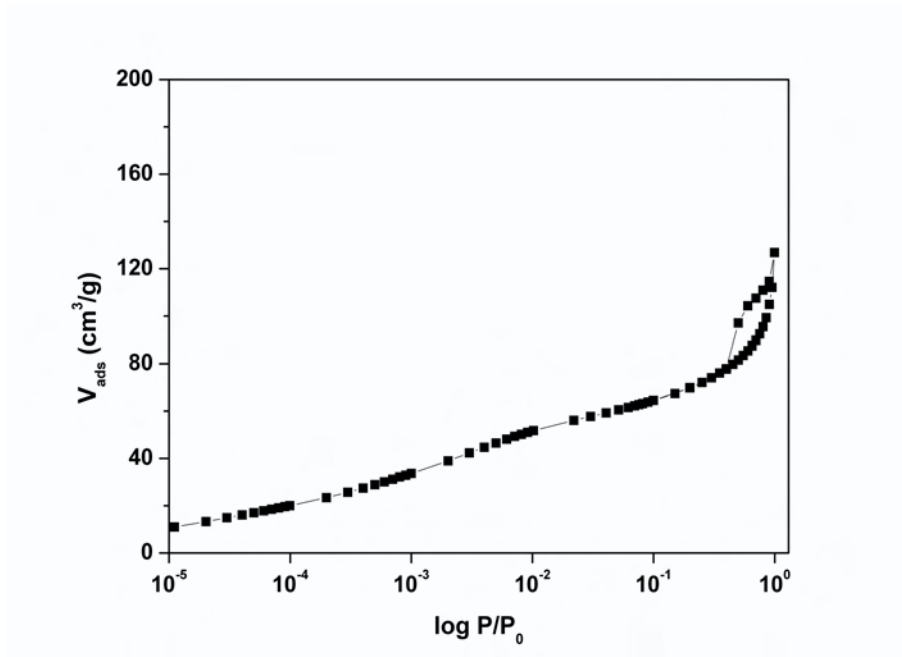


Abb. 5.12: N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Al/Zr(2:1)-interkalierten Montmorillonits

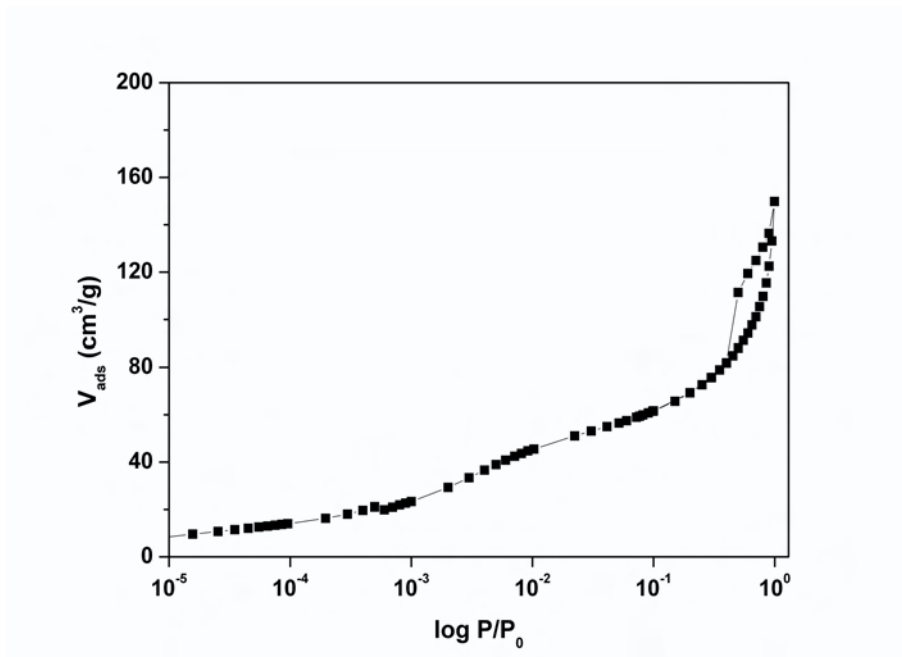


Abb. 5.13: N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Al/Zr(2:1)-calcinierten Montmorillonits

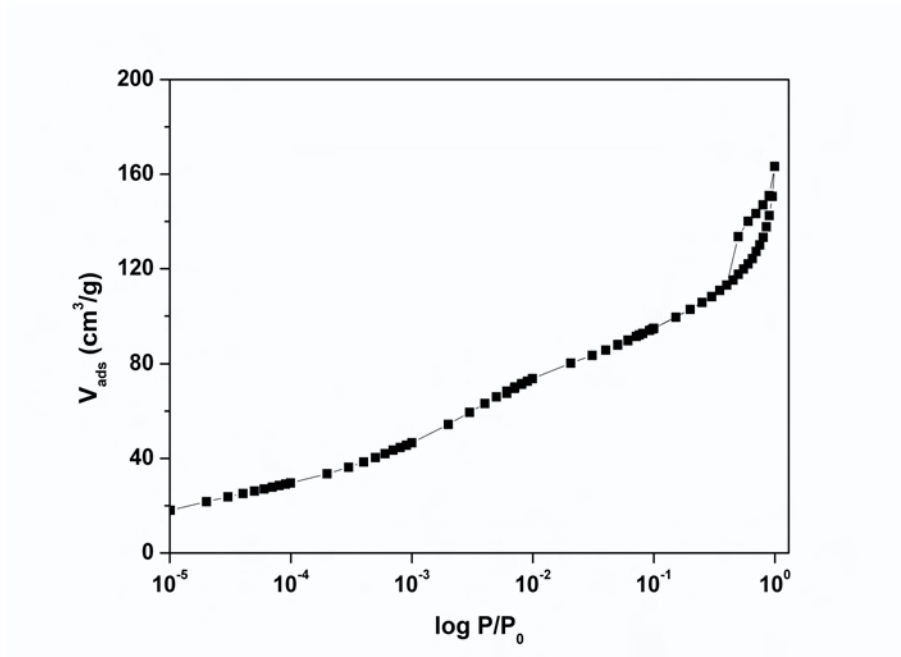


Abb. 5.14: N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Al/Cr(1:1)-interkalierten Montmorillonits

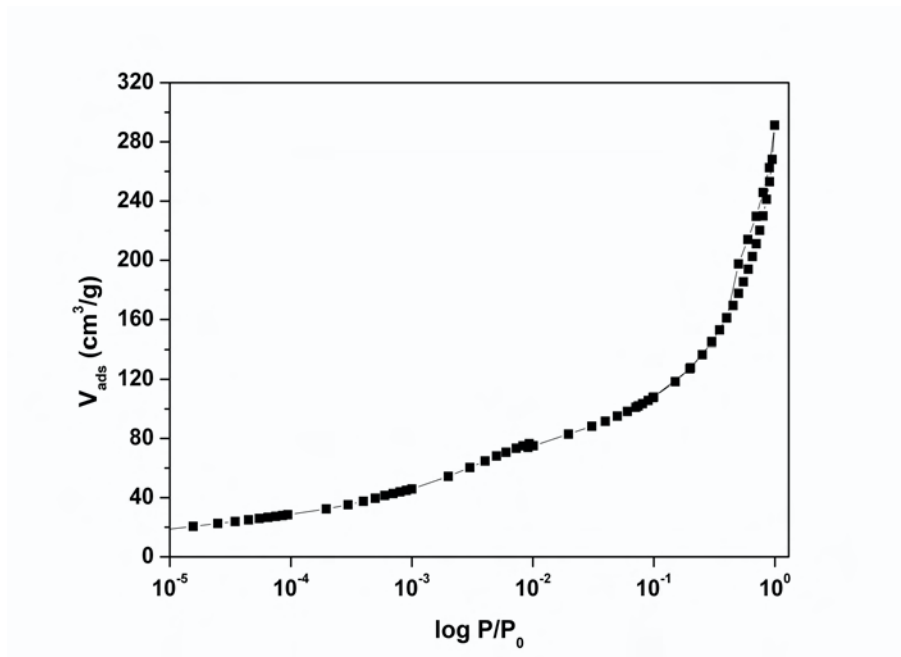


Abb. 5.15: N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Al/Cr(1:1)-calcinierten Montmorillonits

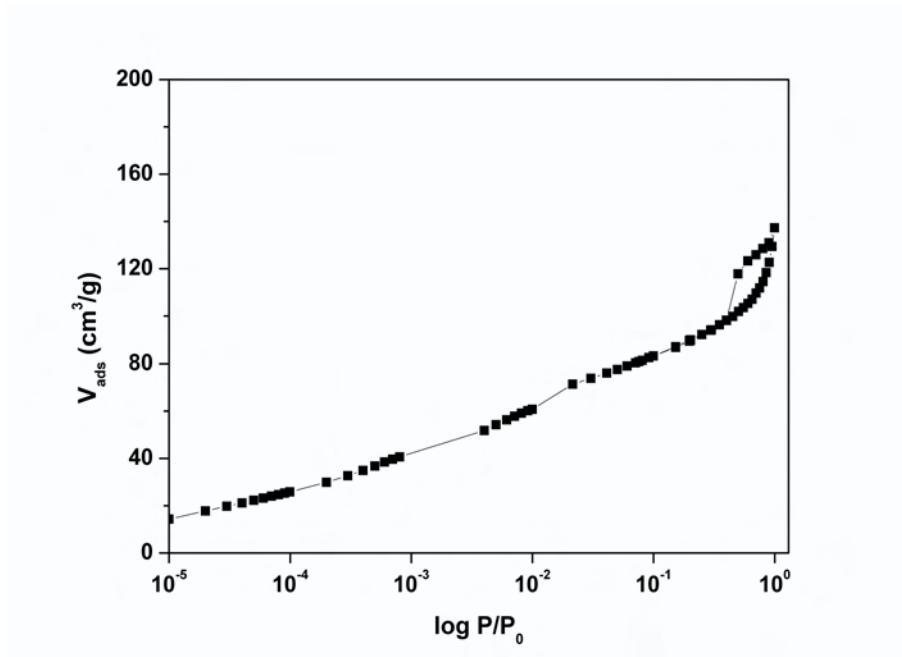


Abb. 5.16: N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Al/Cr(1:2)-interkalierten Montmorillonits

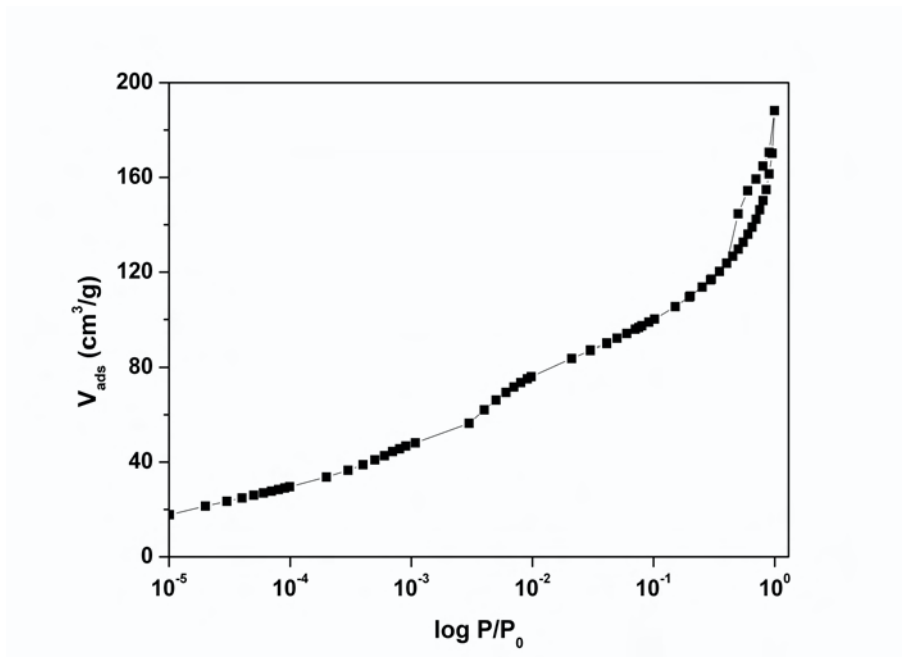


Abb. 5.17: N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Al/Cr(1:2)-calcinierten Montmorillonits

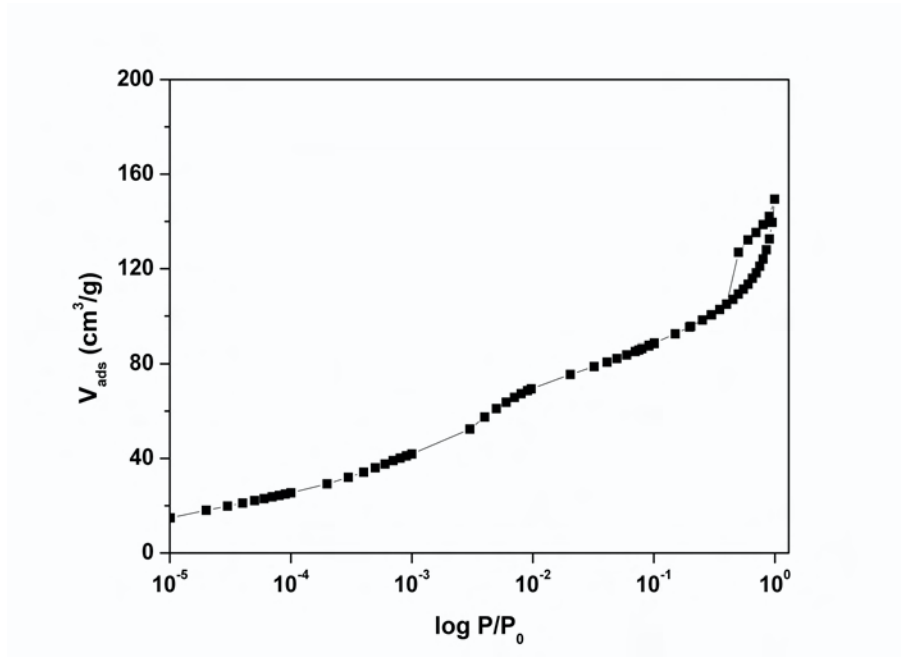


Abb. 5.18: N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Al/Cr(2:1)-interkalierten Montmorillonits

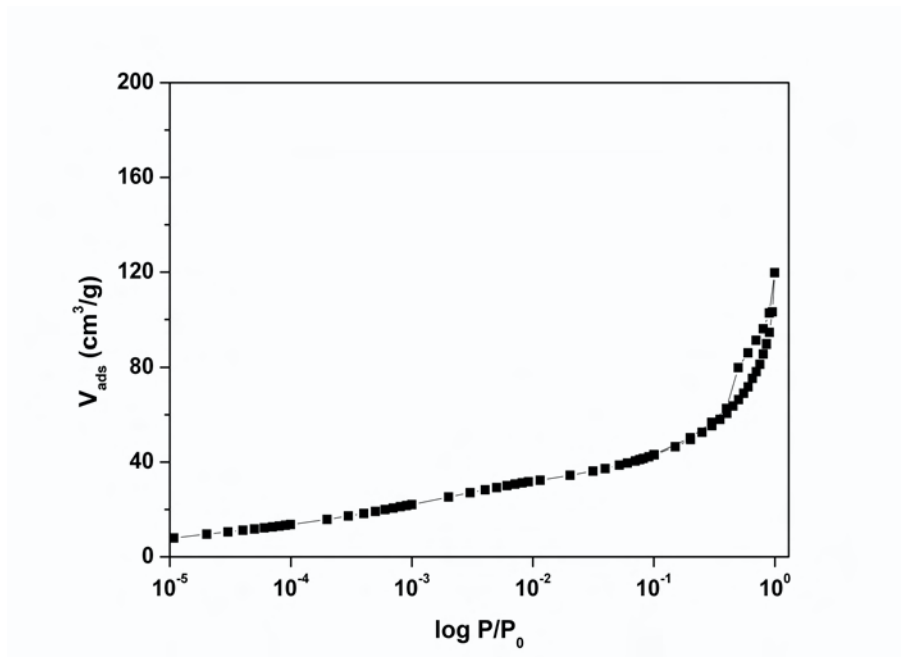


Abb. 5.19: N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Al/Cr(2:1)-calcinierten Montmorillonits

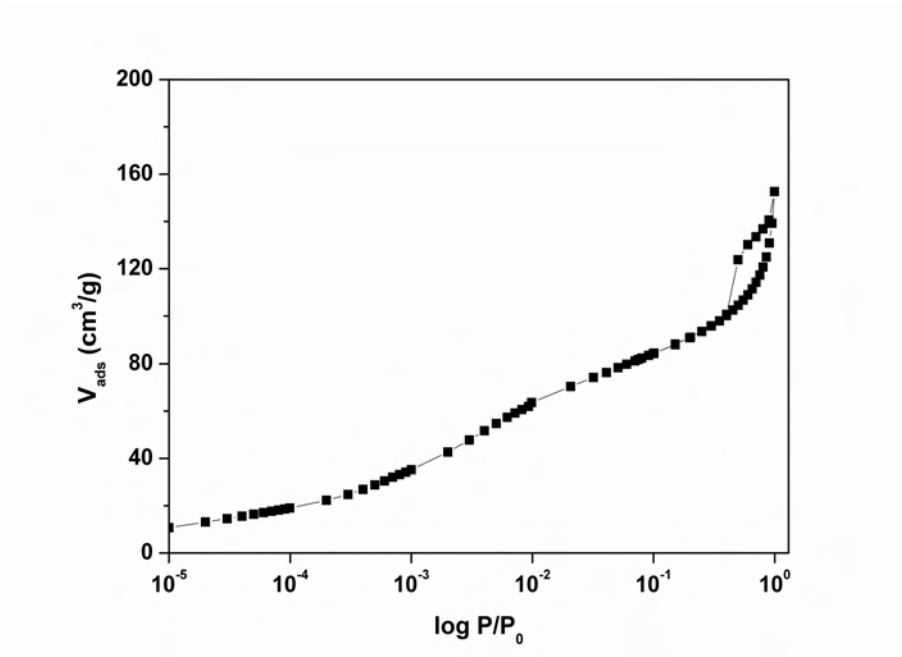


Abb. 5.20: N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Cr/Zr(1:1)-interkalierten Montmorillonits

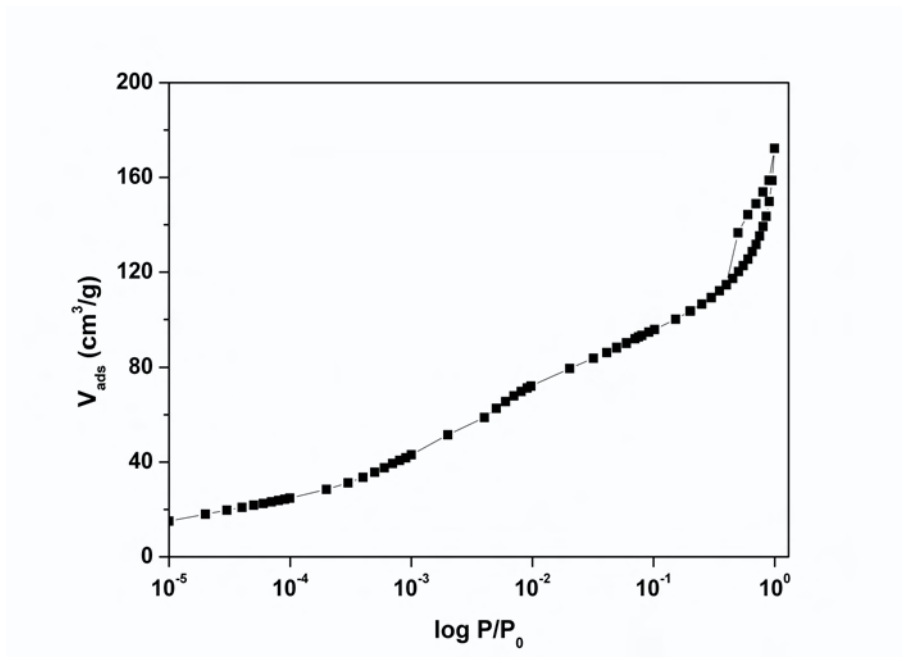


Abb. 5.21: N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Cr/Zr(1:1)-calcinierten Montmorillonits

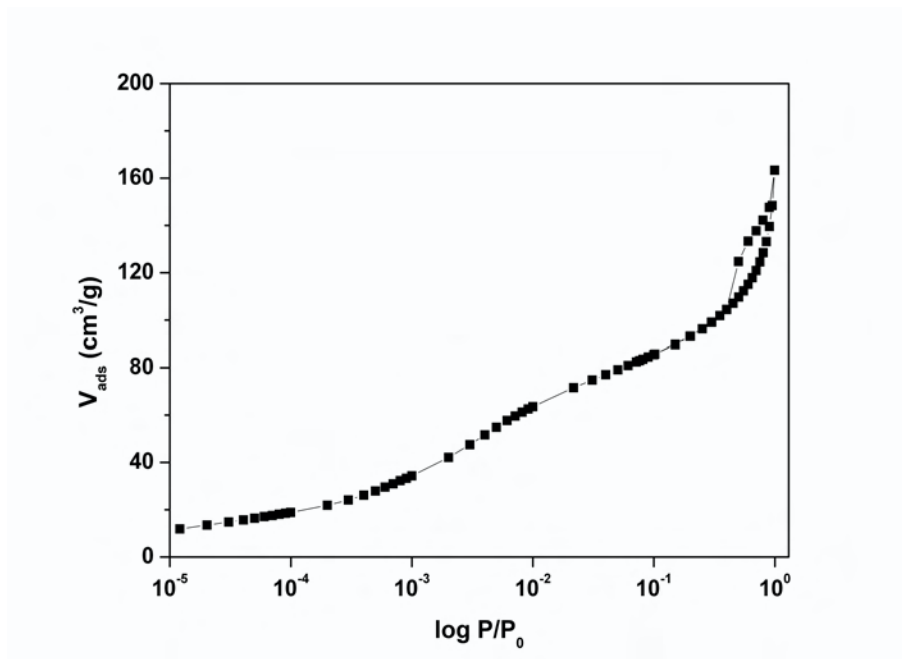


Abb. 5.22: N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Cr/Zr(1:2)-interkalierten Montmorillonits

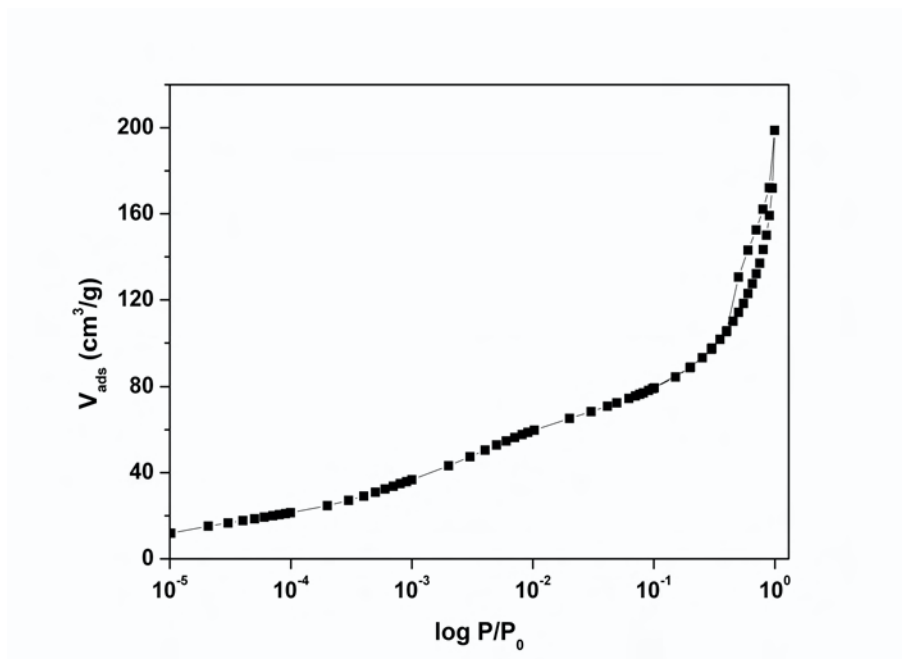


Abb. 5.23: N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Cr/Zr(1:2)-calcinierten Montmorillonits

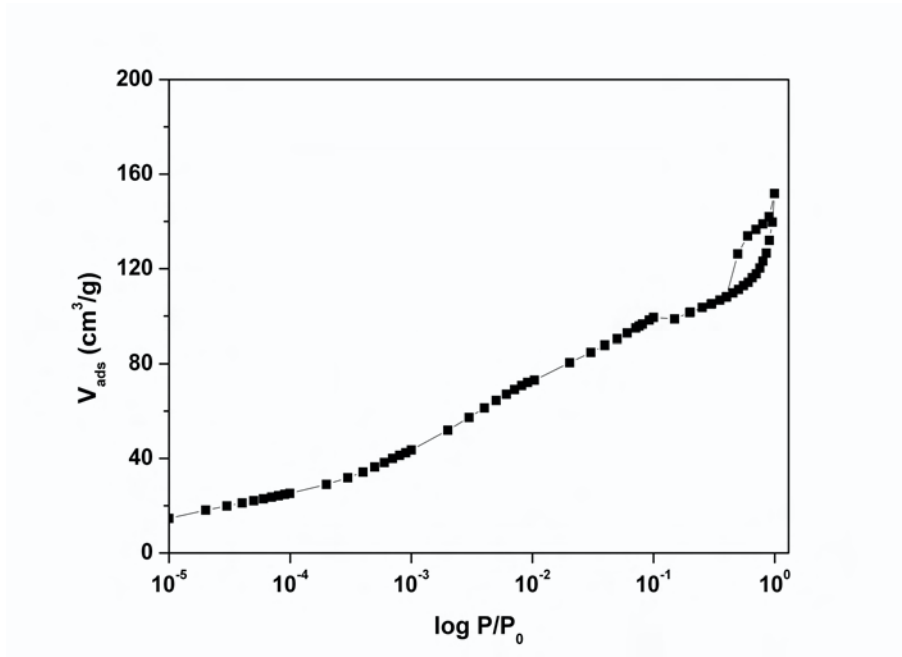


Abb. 5.24: N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Cr/Zr(2:1)-interkalierten Montmorillonits

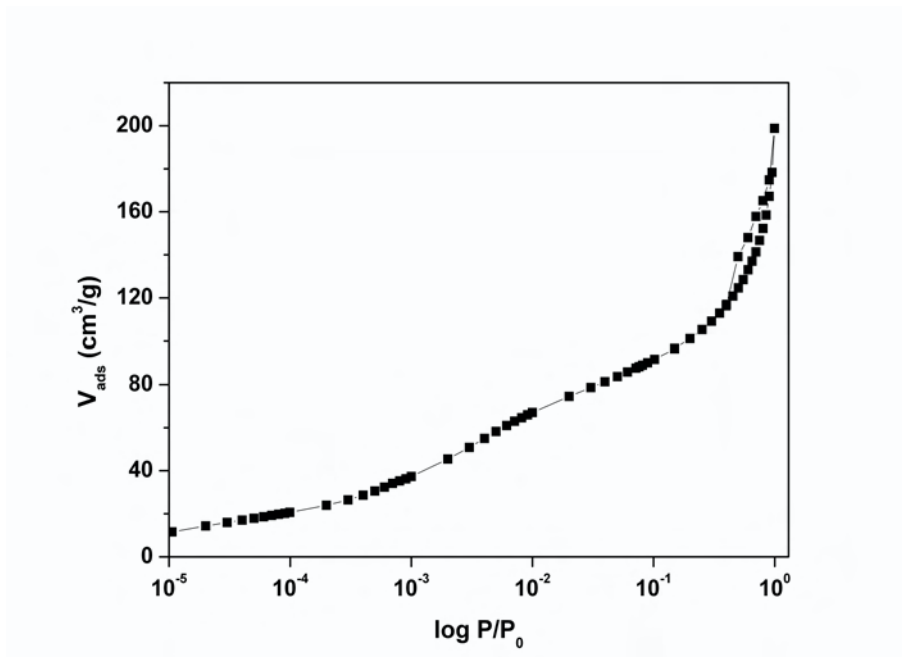


Abb. 5.25: N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Cr/Zr(2:1)-calcinierten Montmorillonits

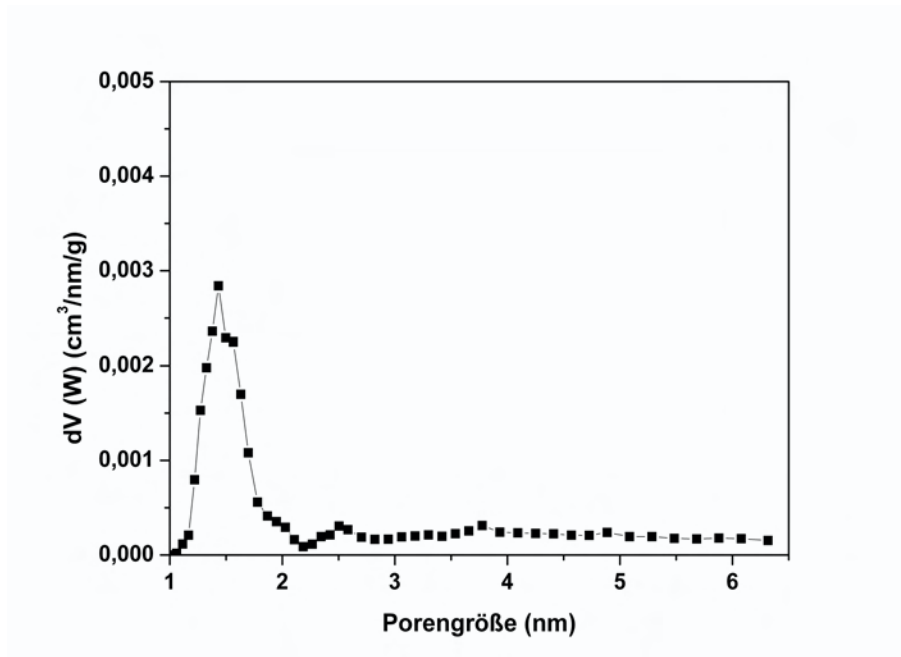


Abb. 5.26: Porengrößenverteilung des Al-interkalierten Montmorillonits

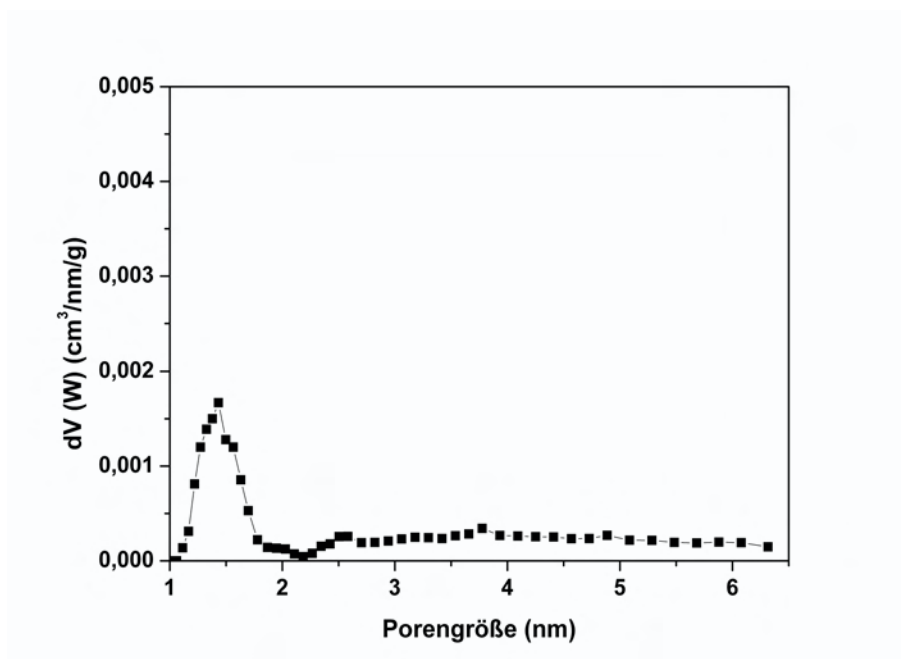


Abb. 5.27: Porengrößenverteilung des Al-calcierten Montmorillonits

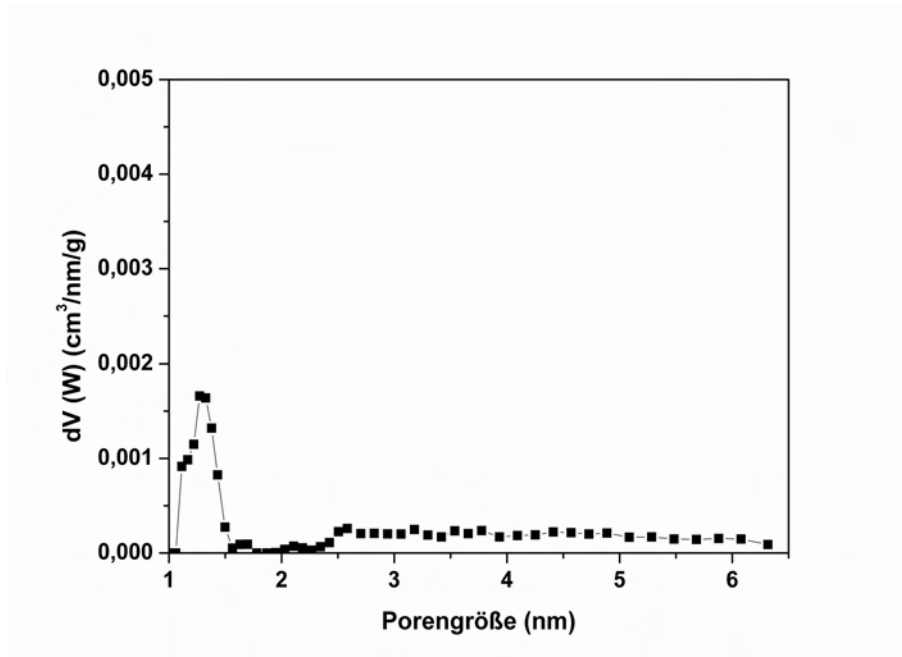


Abb. 5.28: Porengrößenverteilung des Zr-interkalierten Montmorillonits

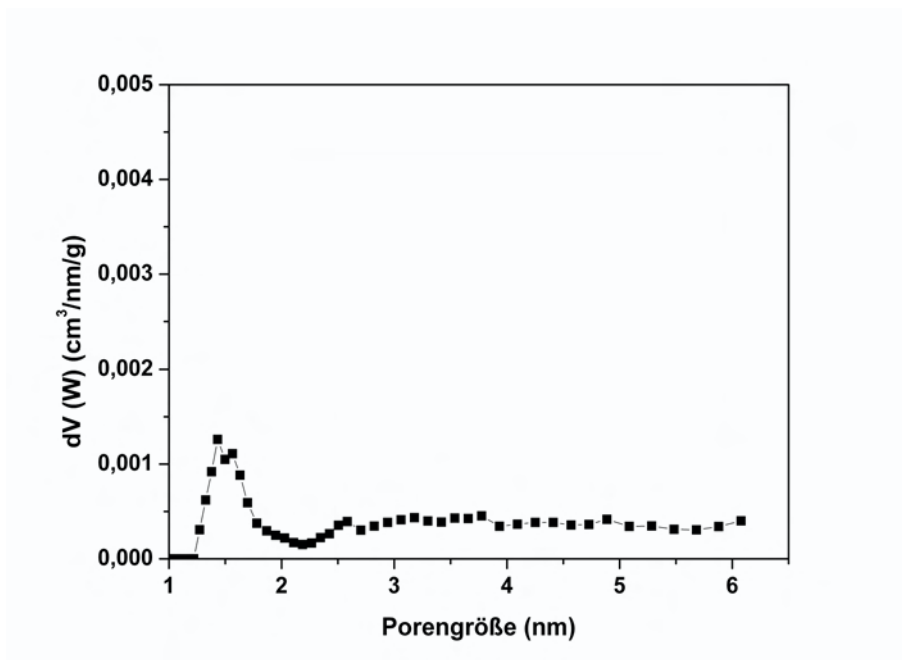


Abb. 5.29: Porengrößenverteilung des Zr-calcinierten Montmorillonits

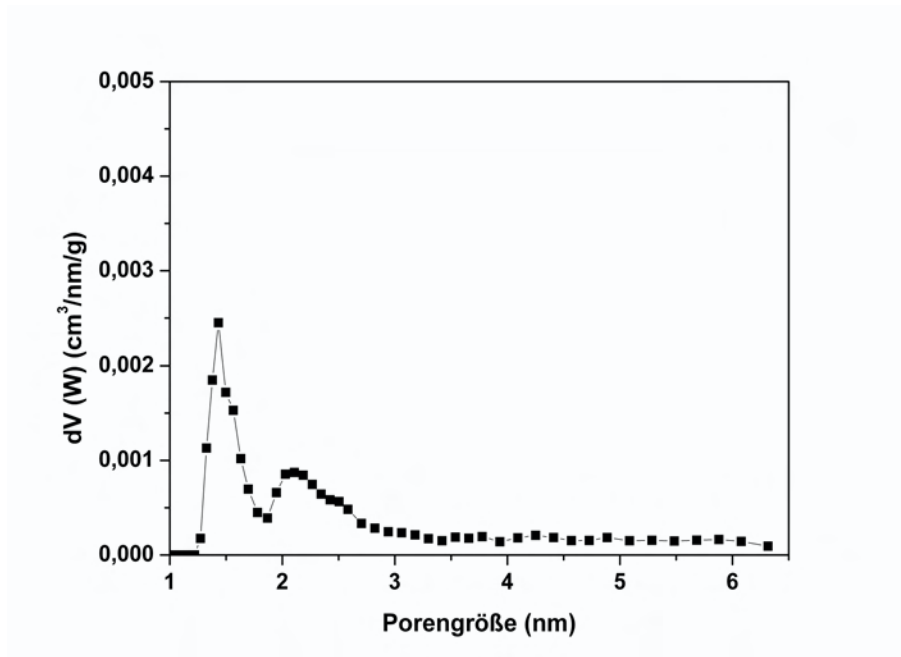


Abb. 5.30: Porengrößenverteilung des Cr-interkalierten Montmorillonits

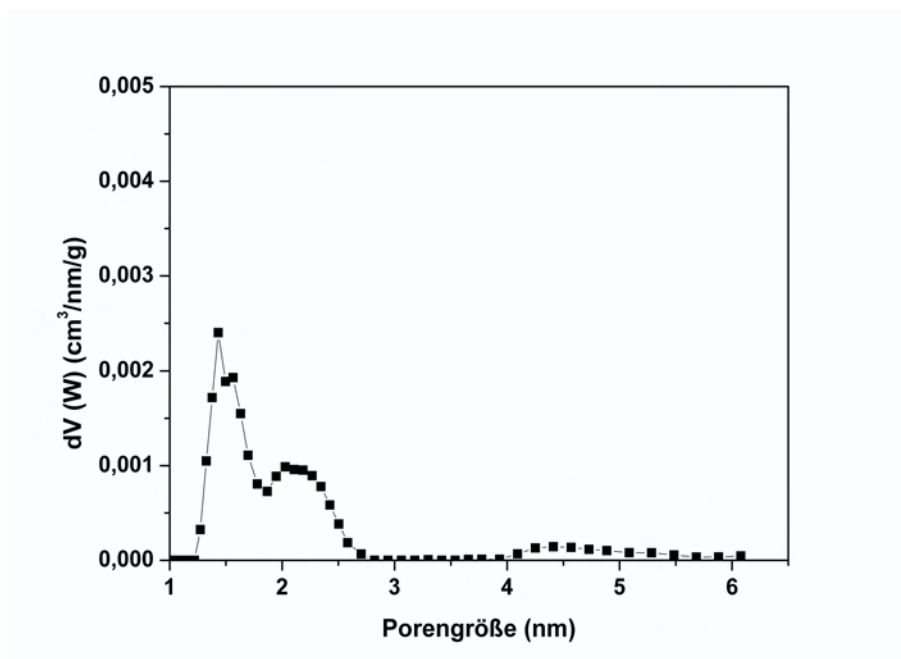


Abb. 5.31: Porengrößenverteilung des Cr-calcinierten Montmorillonits

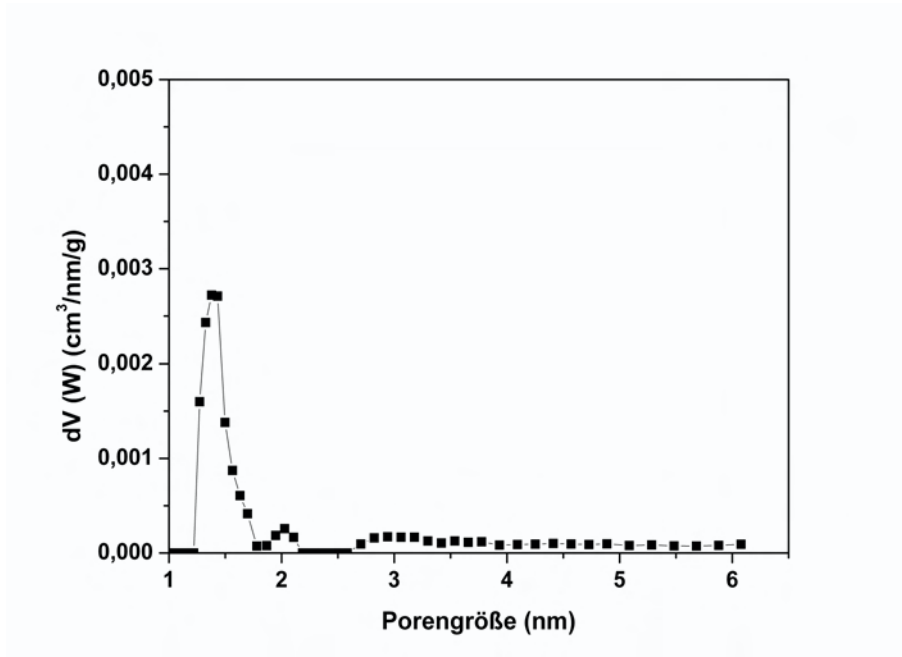


Abb. 5.32: Porengrößenverteilung des Al/Zr(1:1)-interkalierten Montmorillonits

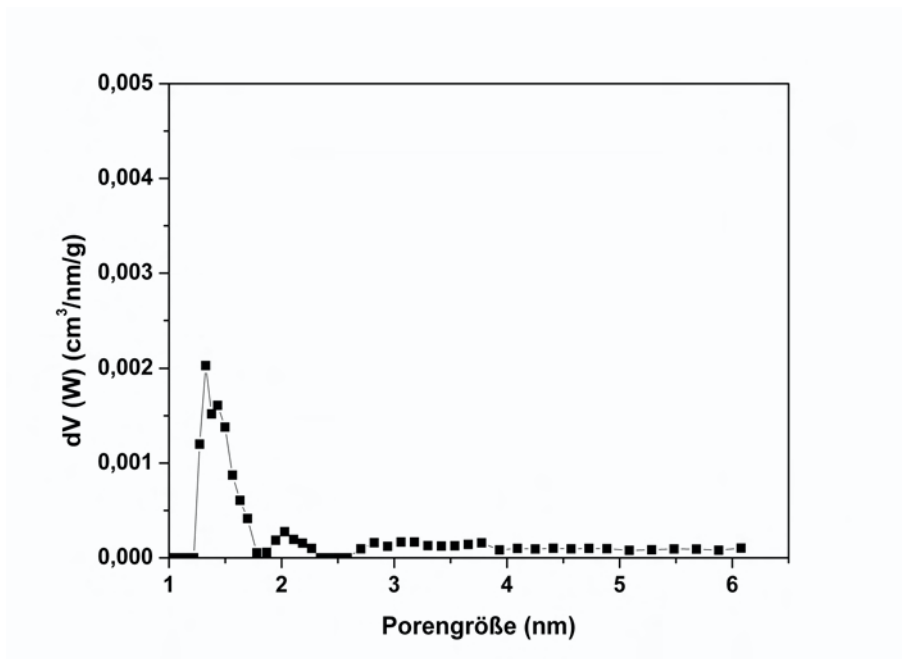


Abb. 5.33: Porengrößenverteilung des Al/Zr(1:1)-calcinierten Montmorillonits

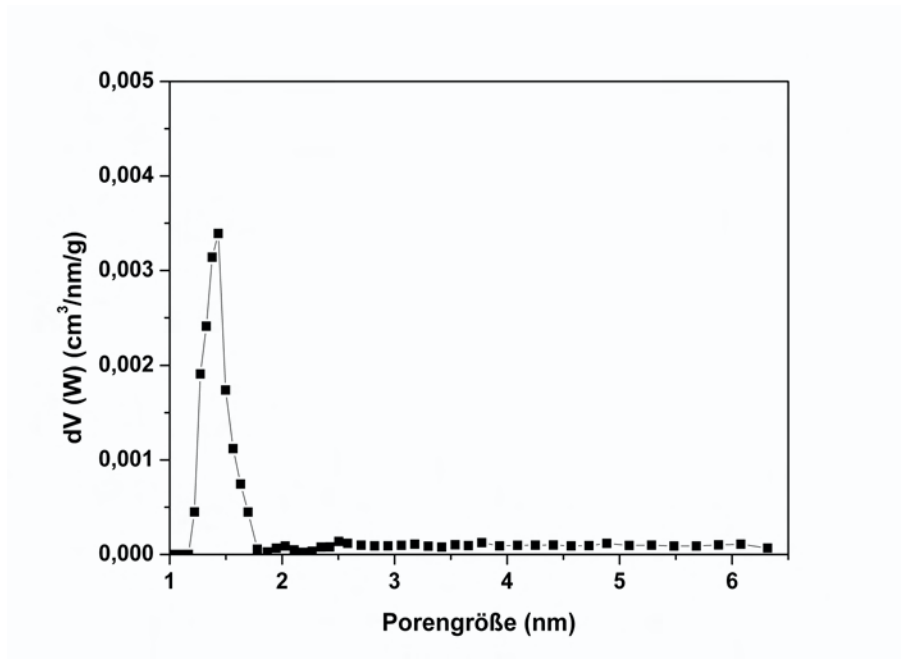


Abb. 5.34: Porengrößenverteilung des Al/Zr(1:2)-interkalierten Montmorillonits

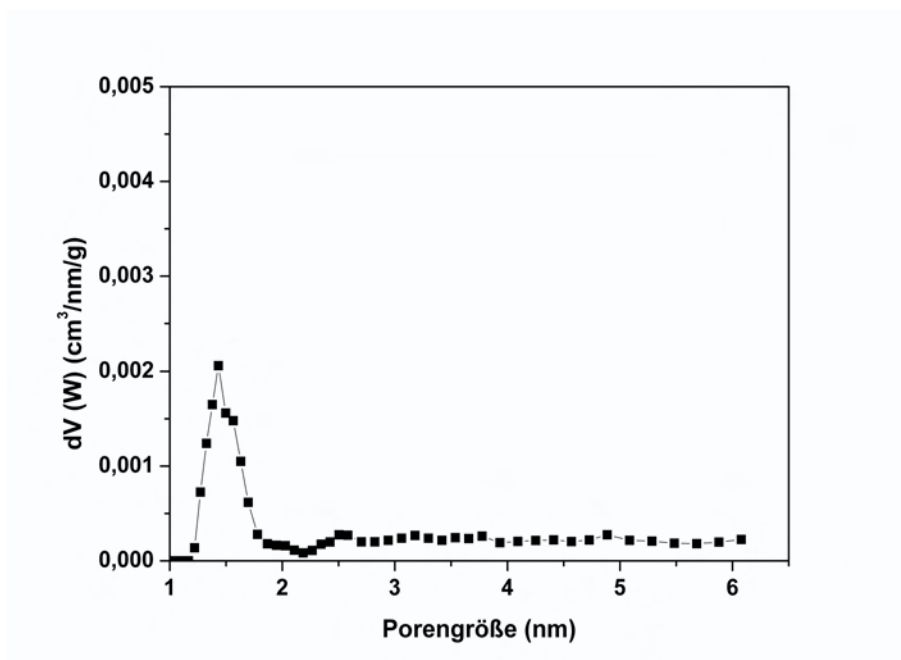


Abb. 5.35: Porengrößenverteilung des Al/Zr(1:2)-calcinierten Montmorillonits

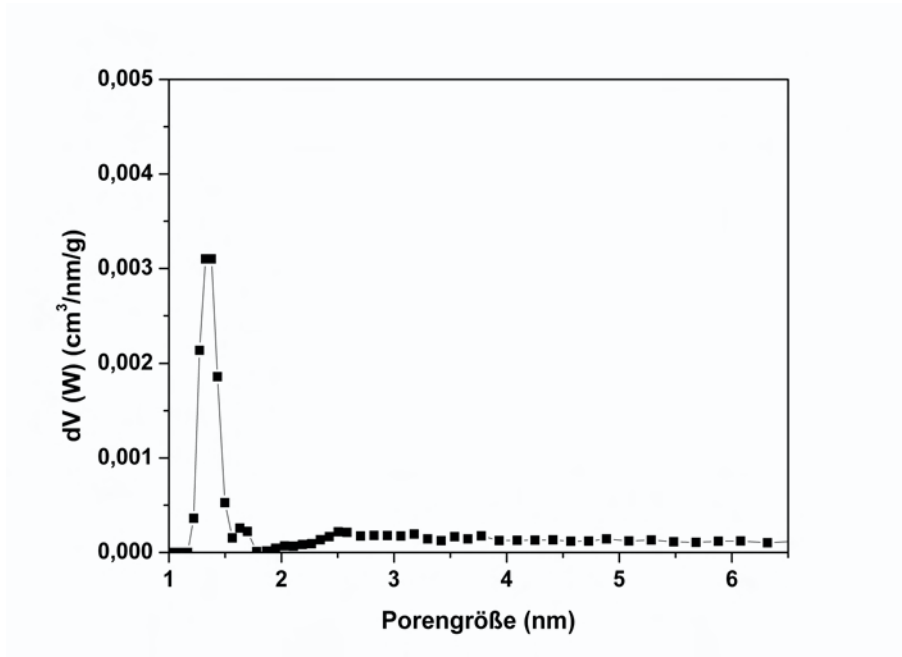


Abb. 5.36: Porengrößenverteilung des Al/Zr(2:1)-interkalierten Montmorillonits

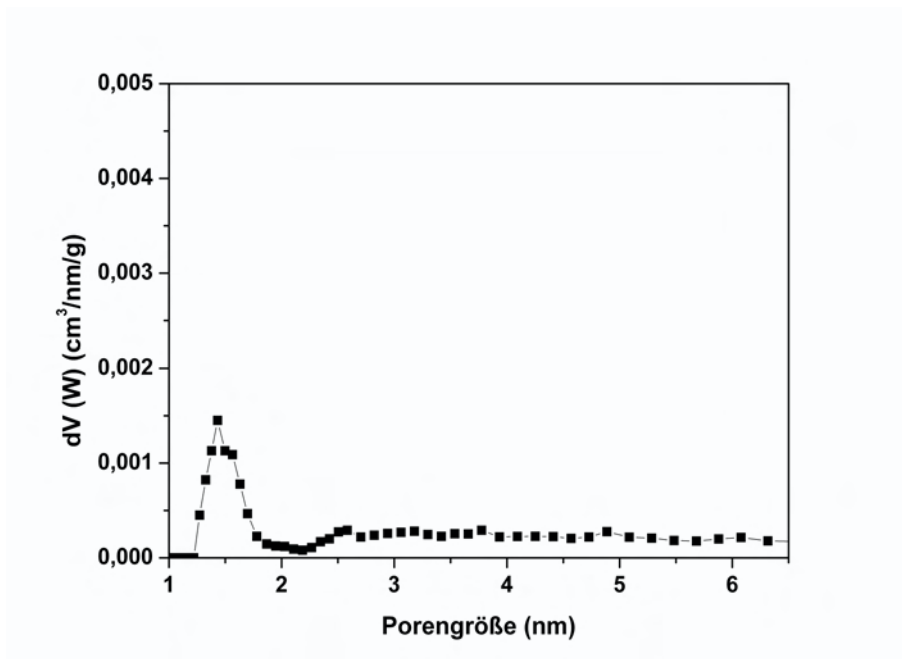


Abb. 5.37: Porengrößenverteilung des Al/Zr(2:1)-calcinierten Montmorillonits

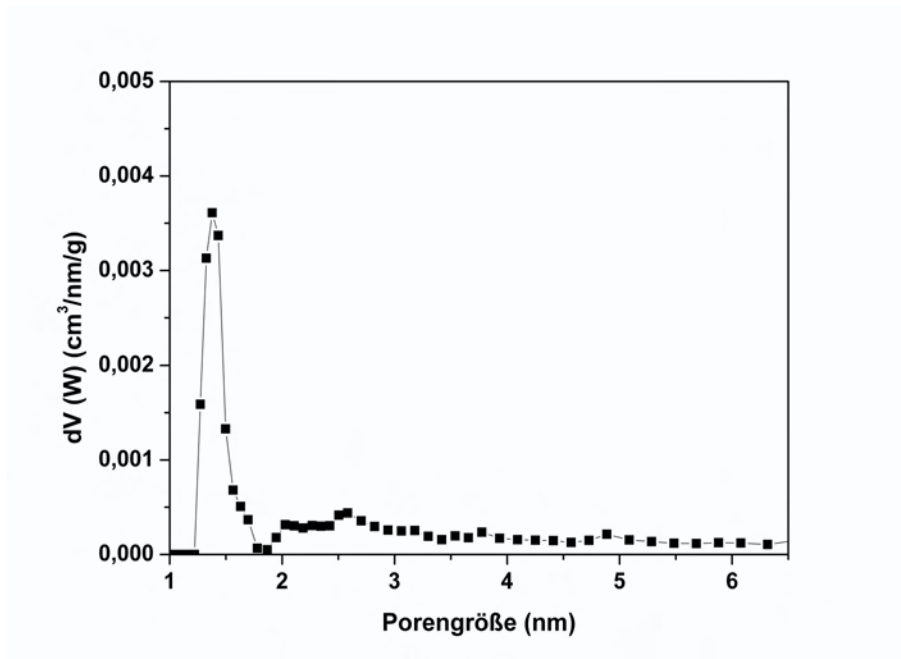


Abb. 5.38: Porengrößenverteilung des der Al/Cr(1:1)-interkalierten Montmorillonits

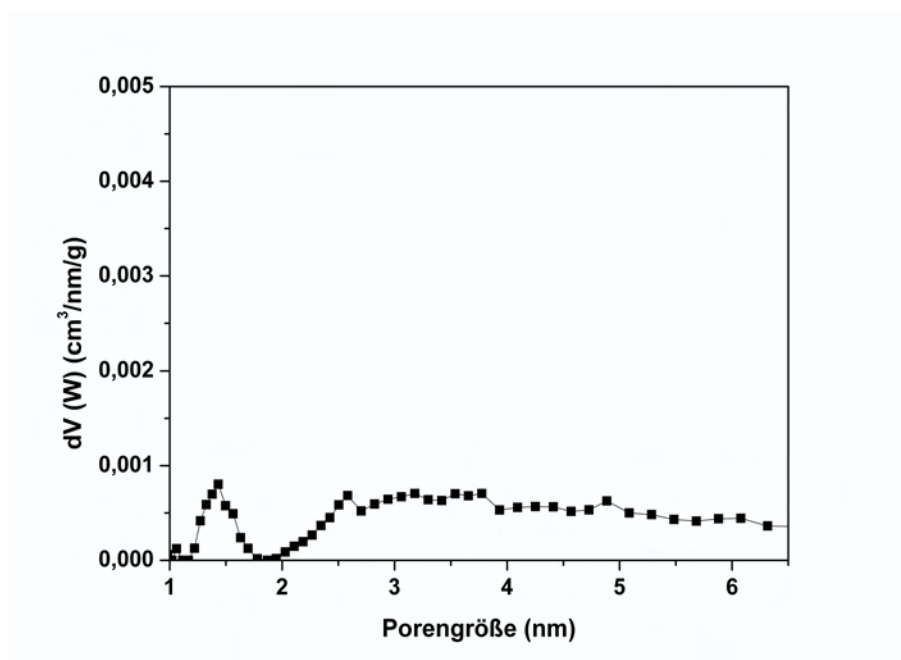


Abb. 5.39: Porengrößenverteilung des Al/Cr(1:1)-calcinierten Montmorillonits

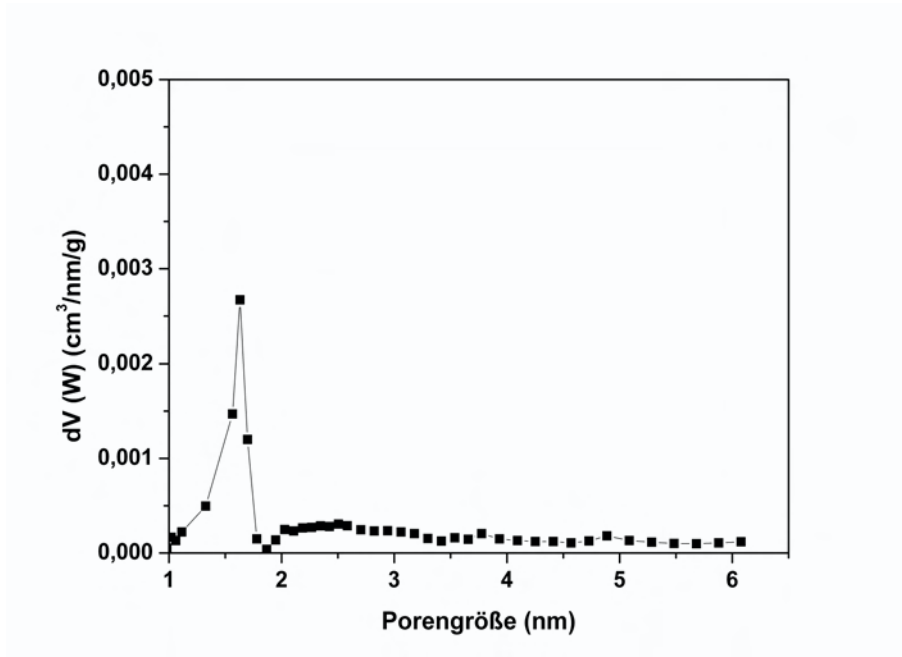


Abb. 5.40: Porengrößenverteilung des Al/Cr(1:2)-interkalierten Montmorillonits

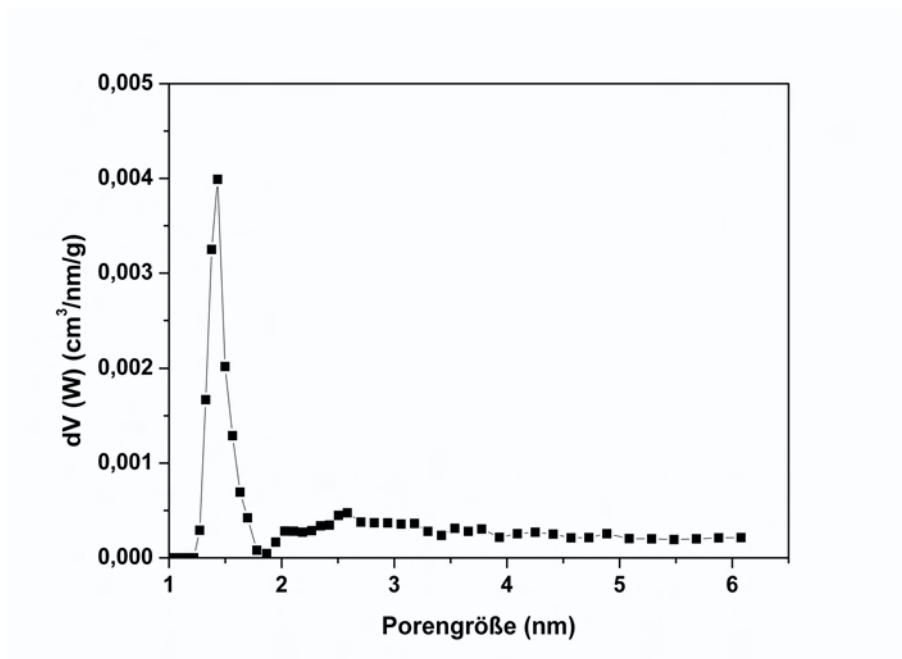


Abb. 5.41: Porengrößenverteilung des Al/Cr(1:2)-calcinierten Montmorillonits

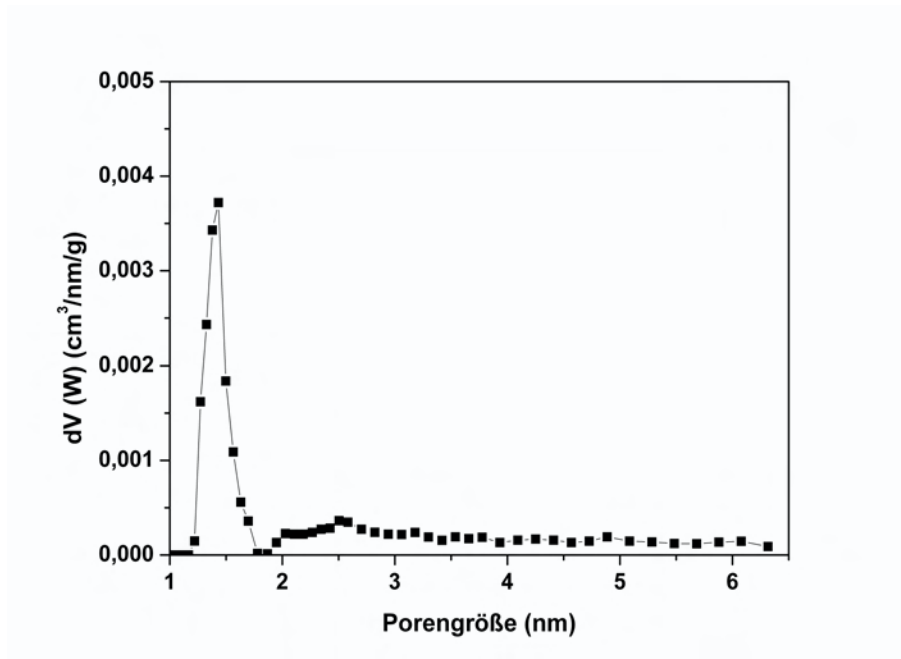


Abb. 5.42: Porengrößenverteilung des Al/Cr(2:1)-interkalierten Montmorillonits

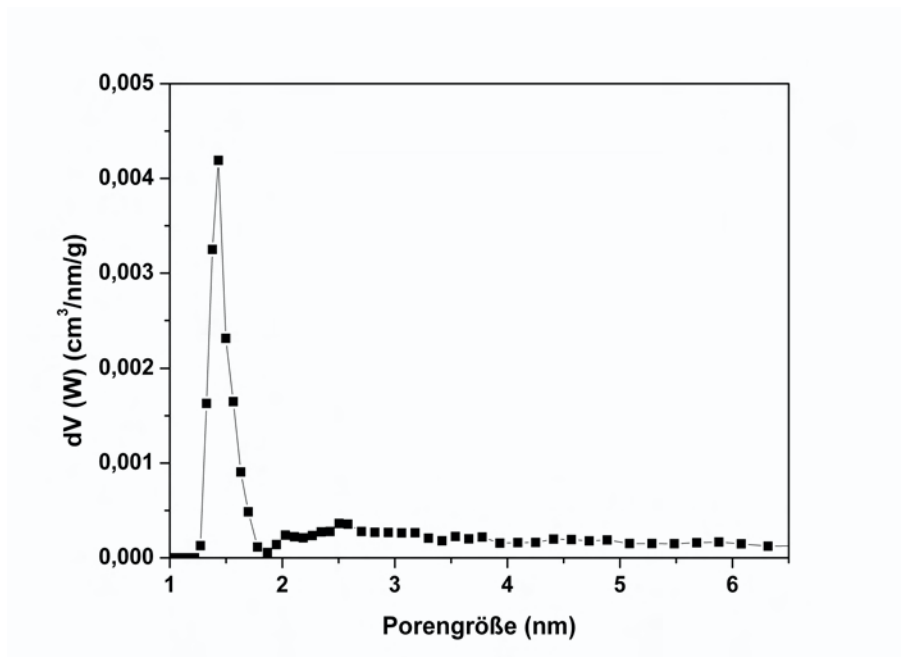


Abb. 5.43: Porengrößenverteilung des Al/Cr(2:1)-calcinierten Montmorillonits

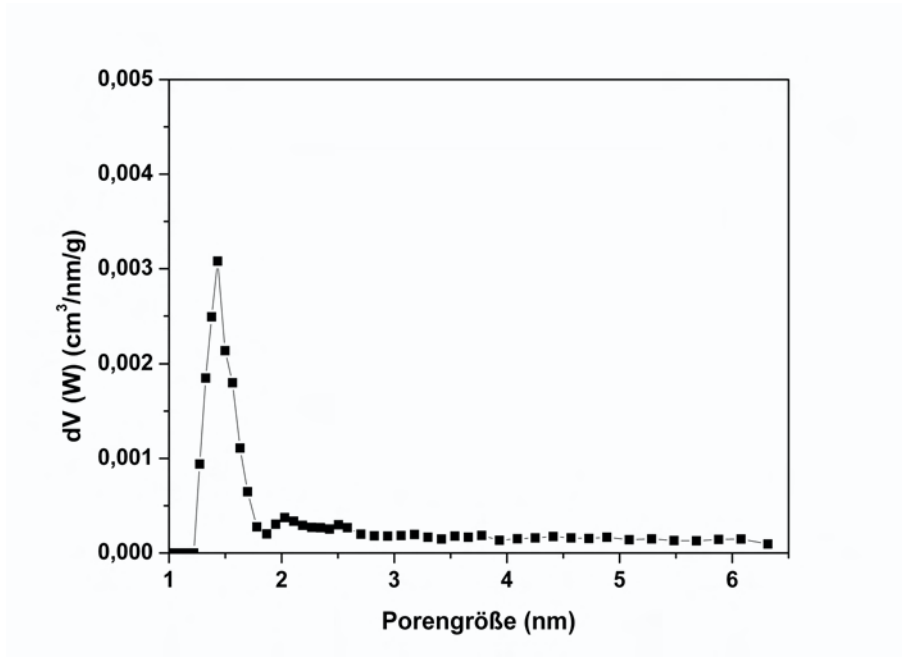


Abb. 5.44: Porengrößenverteilung des Cr/Zr(1:1)-interkalierten Montmorillonits

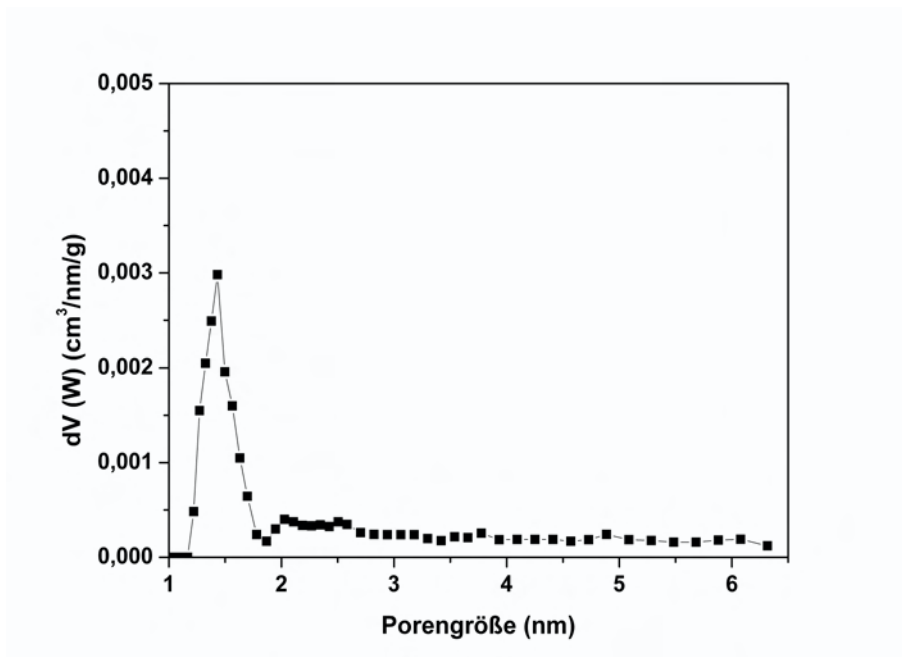


Abb. 5.45: Porengrößenverteilung des Cr/Zr(1:1)-calcinierten Montmorillonits

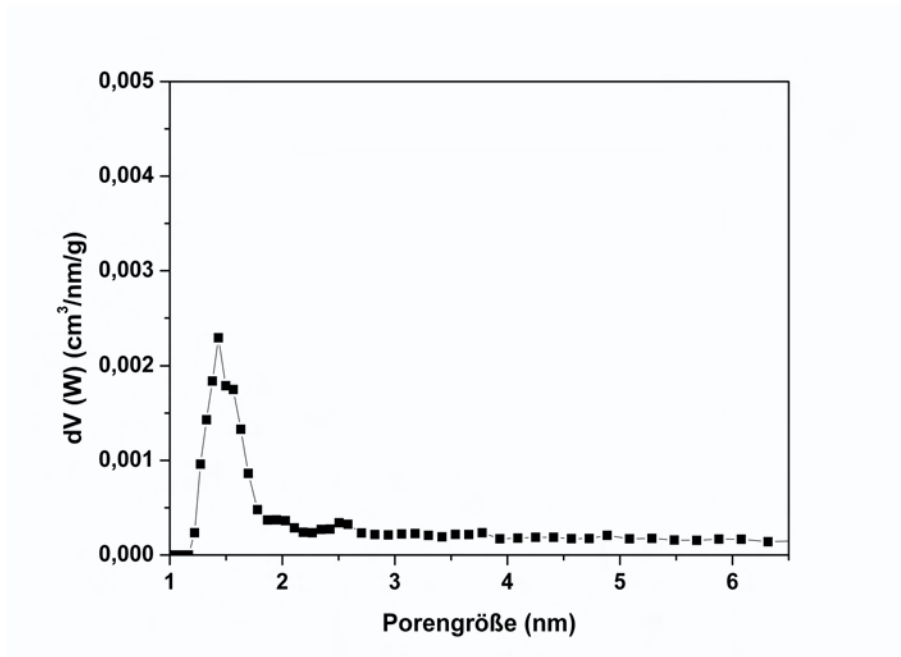


Abb. 5.46: Porengrößenverteilung des Cr/Zr(1:2)-interkalierten Montmorillonits

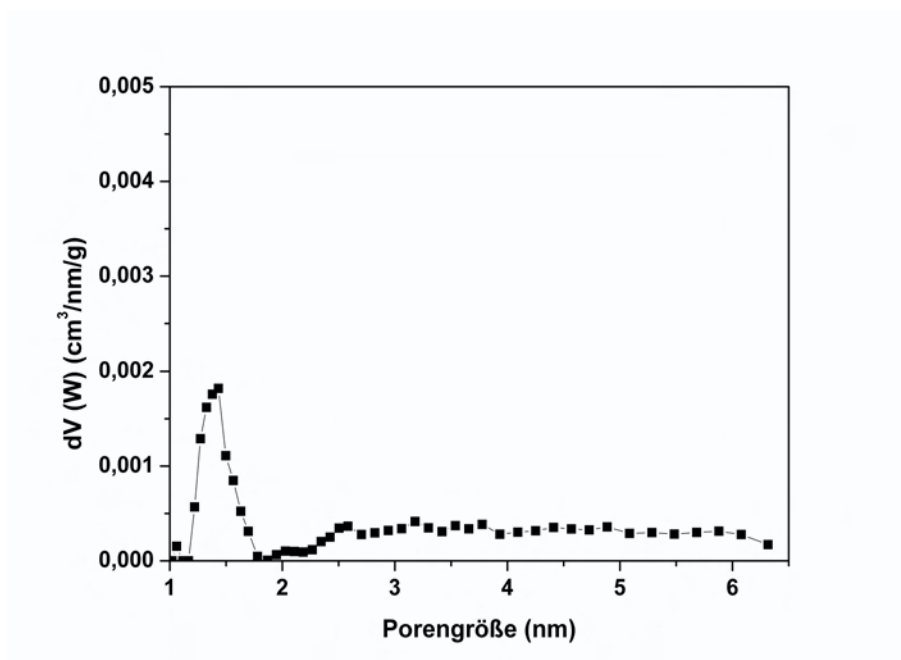


Abb. 5.47: Porengrößenverteilung des Cr/Zr(1:2)-calcinierten Montmorillonits

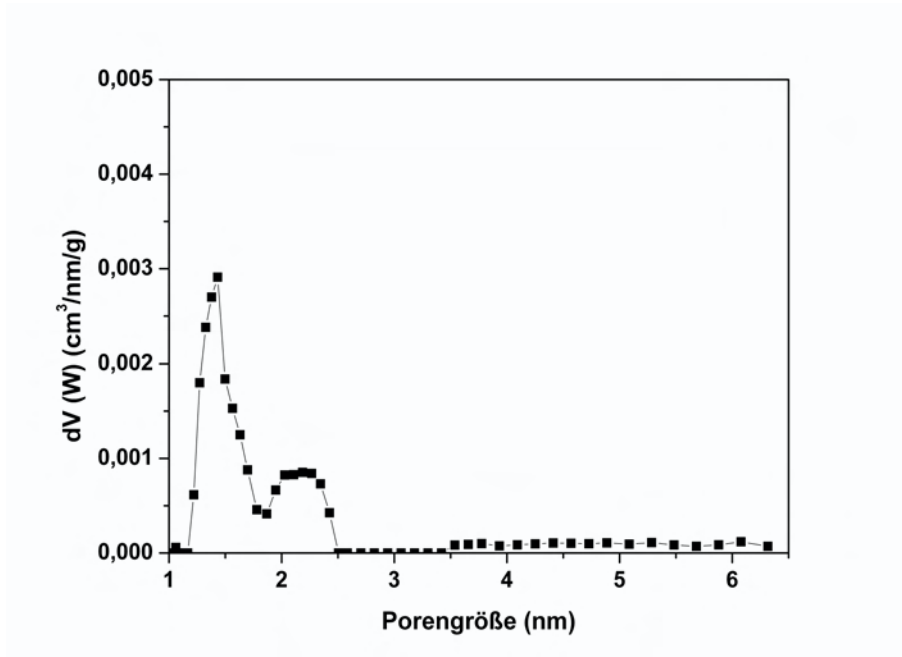


Abb. 5.48: Porengrößenverteilung des Cr/Zr(2:1)-interkalierten Montmorillonits

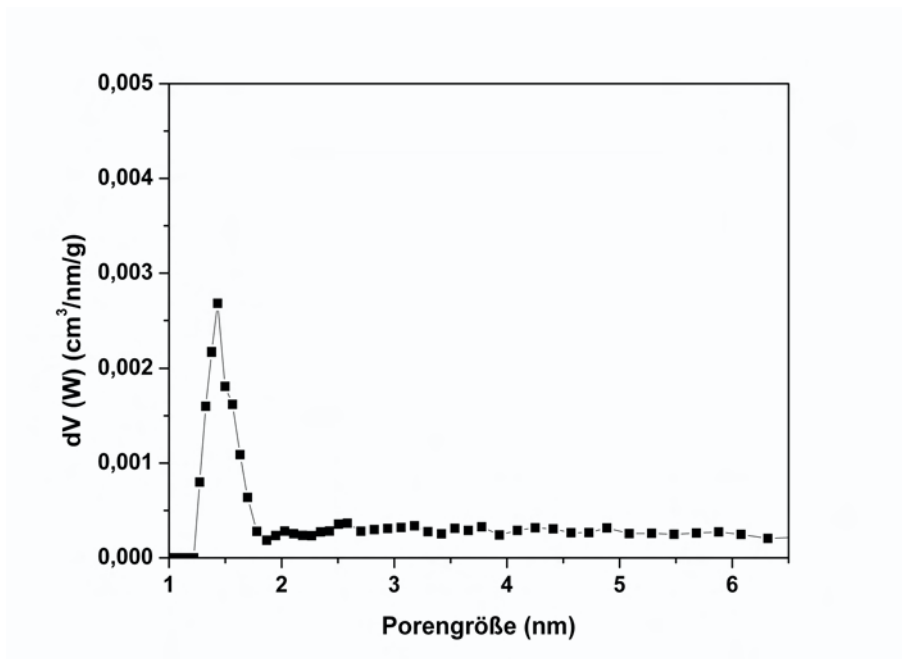


Abb. 5.49: Porengrößenverteilung des Cr/Zr(2:1)-calcinierten Montmorillonits

5.1.2 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Tabellen 5.3 und 5.4 enthalten die Werte für die Basisreflexe (d_{001}) der unbehandelten, interkalierten und calcinierten Wyoming-Proben. Die unbehandelte wassergesättigte Probe quillt auf etwa 1,50-1,55 nm auf (BRINDLEY UND BROWN, 1980). Mit dem für Na eingetauschten Al-Polyhydroxo-Kation nimmt dieser Wert auf 1,90 nm zu, siehe Tabelle 5.3.

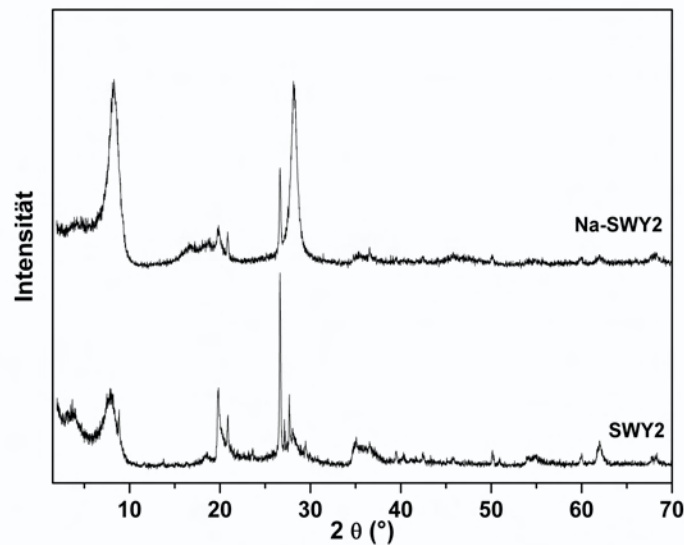


Abb. 5.50: XRD des original Montmorillonits (untere Kurve) und Na-Montmorillonits (obere Kurve)

In der calcinierten Probe nimmt er wieder auf 1,77 nm ab. Das Al-Polyhydroxo-Kation ist das einzige bei 500°C Calciniertemperatur noch stabile Polyhydroxo-Kation.

Bei allen weiteren Interkalationen treten geringere Stabilitäten auf, so dass als Calciniertemperatur 300°C gewählt wurde. Bei dieser Temperatur sind Cr-, Zr-, Al/Cr-, Al/Zr-, Cr/Zr-Polyhydroxo-Kationen und Smektitstrukturen noch stabil (ZHU ET AL., 1995).

Die Aufweitung der unterschiedlich interkalierten Proben folgt einer Ordnung (Tab. 5.5): Am geringsten ist sie mit 1,90 nm in den Al-Interkalationen, etwas größer (e.g. 1,95 nm) in den Al/Cr-Proben. Die Mittelgruppe umfaßt die Zr- und Cr/Zr- und Al/Zr-Werte (2,15 bis 2,22 nm). Cr allein weist mit 2,51 nm die größte Aufweitung auf (vgl. Tab. 5.4 und 5.4).

In den Abbildungen 5.51 bis 5.61 sind die Röntgendiffraktogramme der homogen und heterogen interkalierten und calcinierten Wyoming Proben dargestellt. Allerdings nimmt die Intensität mit zunehmender Calciniierung deutlich ab. Das zeigen besonders die Abbildungen 5.57, 5.60 und 5.52.

Beim Cr-Polyhydroxo-Kation als Interkalat ist der Wert des calcinierten (001)Reflexes, e.g. 2,26 nm, sehr deutlich erhöht (vgl. Tab. 5.3).

Weiterhin auffallend ist die geringe Variationsbreite der Basisreflexe für die Al/Cr-Diagramme. Diese Variation ist $\pm 0,02$ nm, während sie in den Al/Zr- und Cr/Zr-Diagrammen um den Faktor 10 größer ist (Tab. 5.4).

Muskovit $< 2\mu\text{m}$ wurde als innerer Standard den Proben zugemischt. Jedoch ist dieser wegen der zu geringen Menge nicht in allen Proben zu erkennen.

Tab. 5.3: Basisreflexe des homogen interkalierten und calcinierten Montmorillonits

Probe	interkaliert [nm]	calciniert [nm]	Abnahme [nm]	Abnahme [%]
Al	1,90	1,77	0,13	7
Zr	2,15	1,70	0,45	21
Cr	2,51	2,26	0,25	10

P: Zr und Cr wurden bei 300°C calciniert, nur Al-P wurde bei 500°C calciniert

Tab. 5.4: Basisreflexe des heterogen interkalierten und calcinierten Montmorillonits

Probe	interkaliert [nm]	calciniert [nm]	Abnahme [nm]	Abnahme [%]
Al/Zr (1:1)	2,16	1,80	0,36	17
Al/Zr (1:2)	2,22	1,85	0,37	17
Al/Zr (2:1)	2,04	1,89	0,15	7
Al/Cr (1:1)	1,94	1,86	0,08	4
Al/Cr (1:2)	1,95	1,75	0,20	10
Al/Cr (2:1)	1,93	1,84	0,09	5
Cr/Zr (1:1)	2,21	1,75	0,46	21
Cr/Zr (1:2)	2,03	1,78	0,25	12
Cr/Zr (2:1)	2,19	1,85	0,34	16

P: alle bei 300°C calciniert

Tab. 5.5: Maximale Aufweitung der Basisreflexe bei unterschiedlich interkalierten Polyhydroxo-Kationen

Polyhydroxo-Kationen	Aufweitung d_{001} -Reflex [nm]
Al	1,90
Al+Cr	1,95
Zr	2,15
Cr+Zr	2,21
Al+Zr	2,22
Cr	2,51

Bei der Calcinierung nehmen sämtliche (001)-Reflexe ab, aber diese liegen immer noch deutlich über dem reinen, wasserhaltigen Na-Wert (e.g. 1,50 nm). Calciniert heißt: wasserfrei! Der eine herausfallende Wert für die calcinierte Cr-Interkalationsprobe (2,22 nm) spiegelt den höheren d-Wert der nur interkalierten Probe wider (2,51 nm). Bei der Calcinierung werden die d-Werte der Basisreflexe zwischen 0,08 und 0,46 nm gesenkt.

Die Schrumpfung ist in Proben mit Al-Polyhydroxo-Kationen am geringsten; am größten ist die Abnahme der Basisinterferenz durch die Calcinierung bei den homogenen Zr- und Cr-Proben sowie den heterogenen Cr/Zr-Proben.

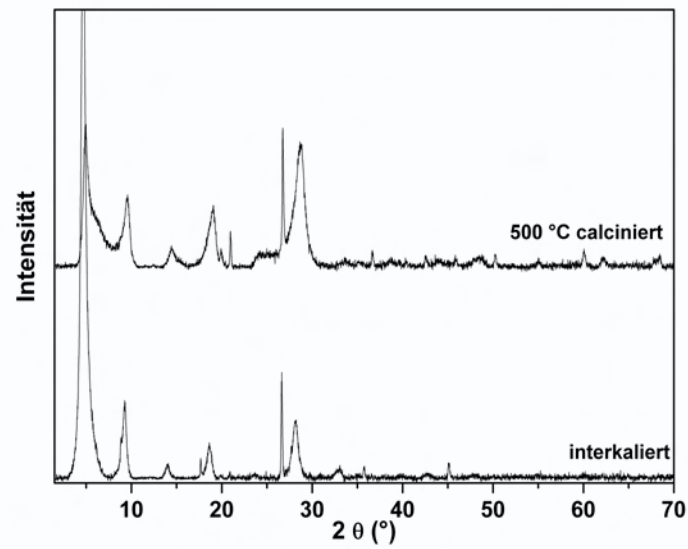


Abb. 5.51: XRD des Al-interkalierten (untere Kurve) und anschließend calcinierten (obere Kurve) Montmorillonits

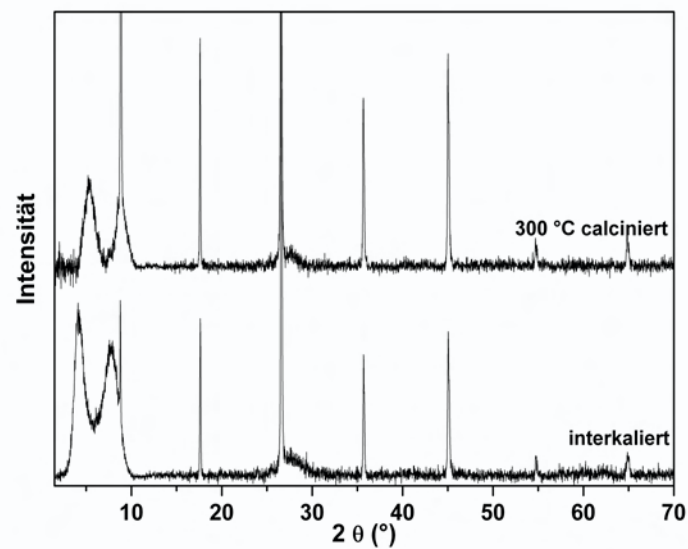


Abb. 5.52: XRD des Zr-interkalierten (untere Kurve) und anschließend calcinierten (obere Kurve) Montmorillonits

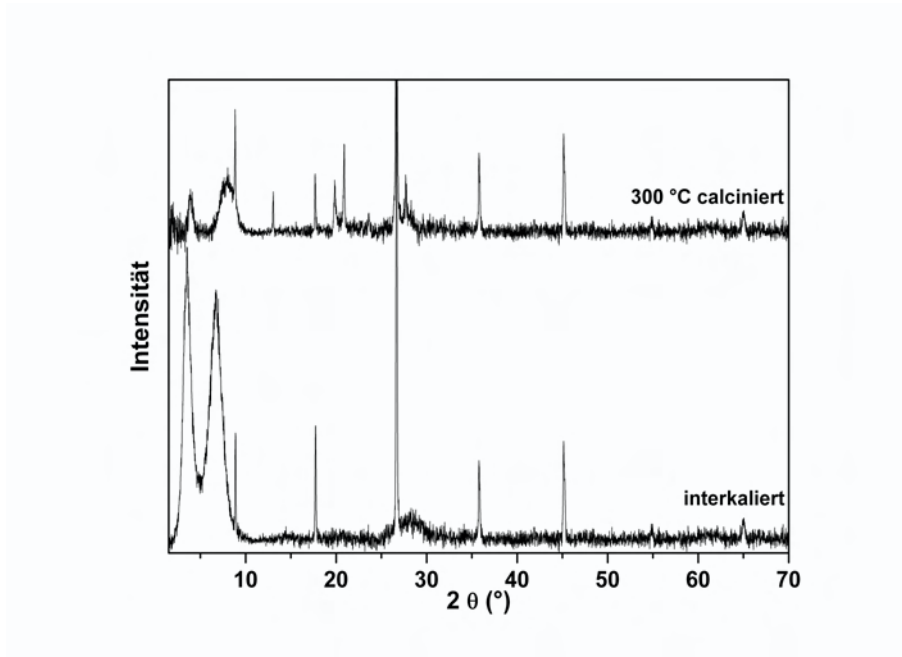


Abb. 5.53: XRD des Cr-interkalierten (untere Kurve) und anschließend calcinierten (obere Kurve) Montmorillonits

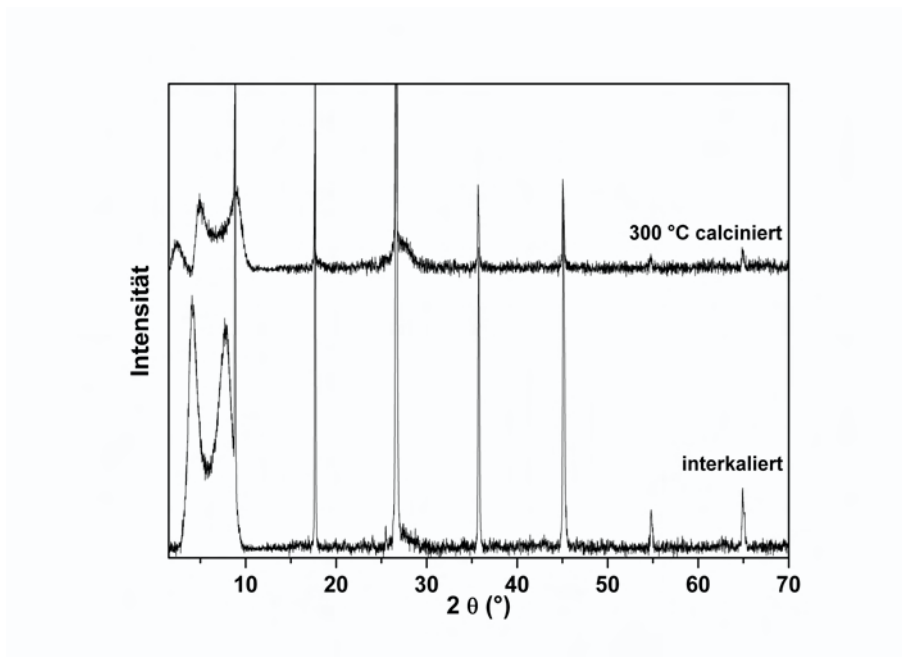


Abb. 5.54: XRD des Al/Zr(1:1)-interkalierten (untere Kurve) und anschließend calcinierten (obere Kurve) Montmorillonits

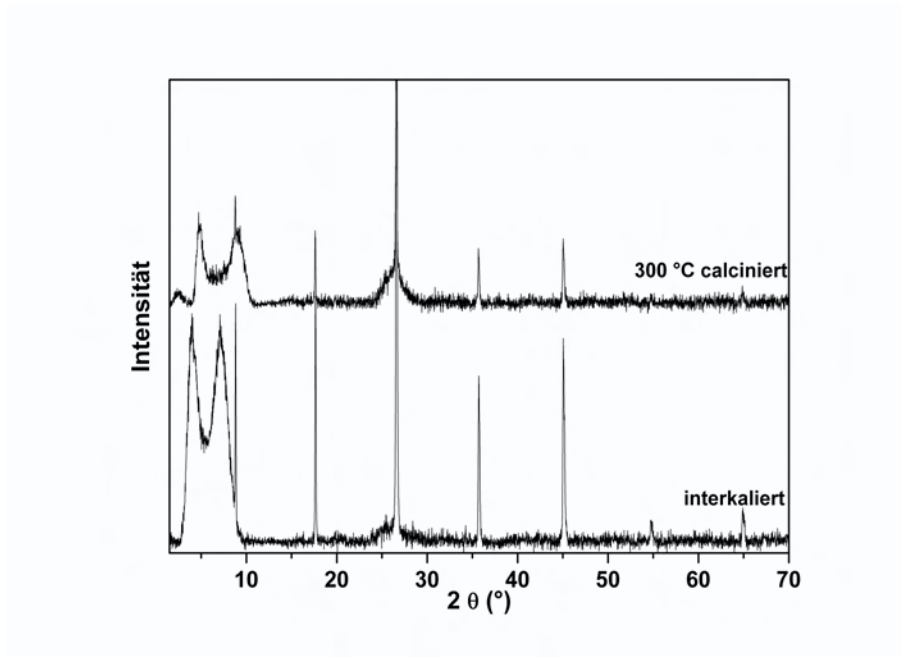


Abb. 5.55: XRD des Al/Zr(1:2)-interkalierten (untere Kurve) und anschließend calcinierten (obere Kurve) Montmorillonits

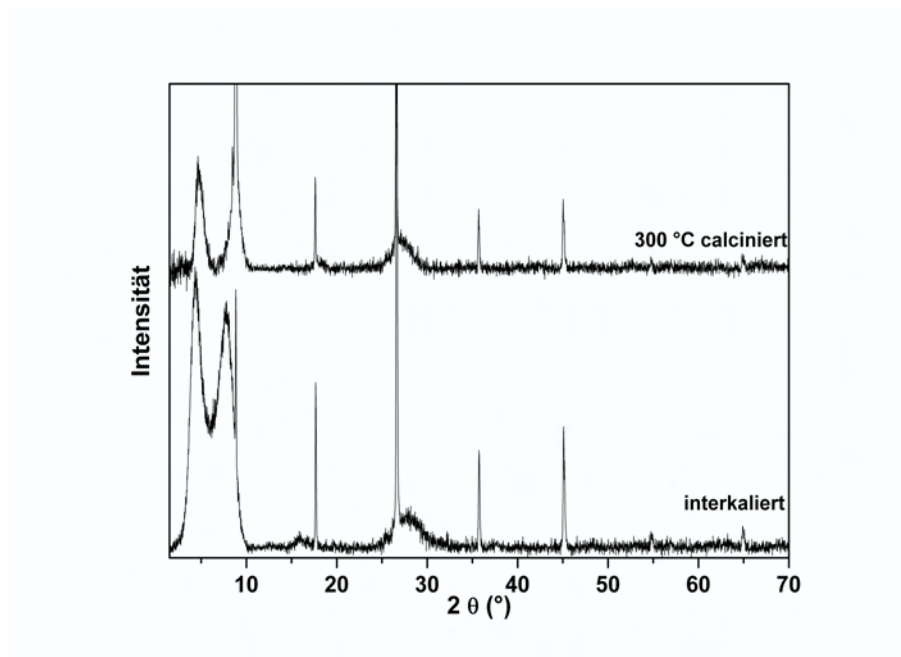


Abb. 5.56: XRD des Al/Zr(2:1)-interkalierten (untere Kurve) und anschließend calcinierten (obere Kurve) Montmorillonits

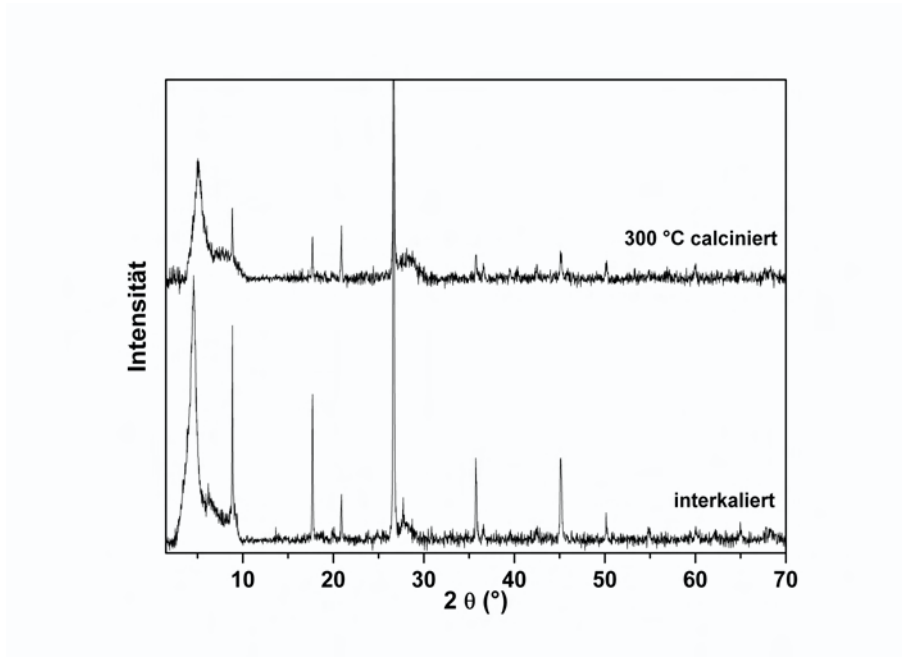


Abb. 5.57: XRD des Al/Cr(1:1)-interkalierten (untere Kurve) und anschließend calcinierten (obere Kurve) Montmorillonits

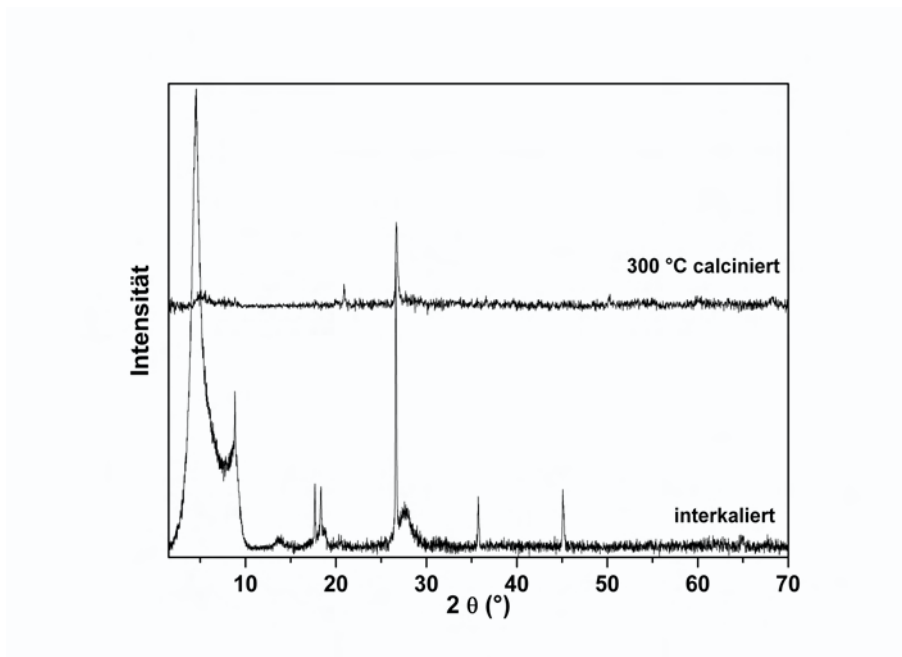


Abb. 5.58: XRD des Al/Cr(1:2)-interkalierten (untere Kurve) und anschließend calcinierten (obere Kurve) Montmorillonits

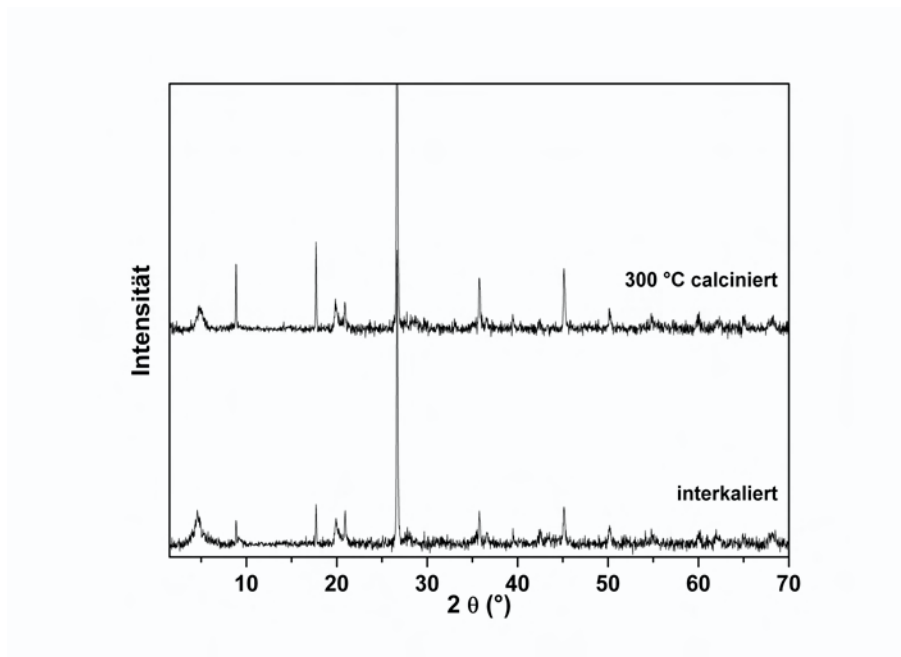


Abb. 5.59: XRD des Al/Cr(2:1)-interkalierten (untere Kurve) und anschließend calcinierten (obere Kurve) Montmorillonits

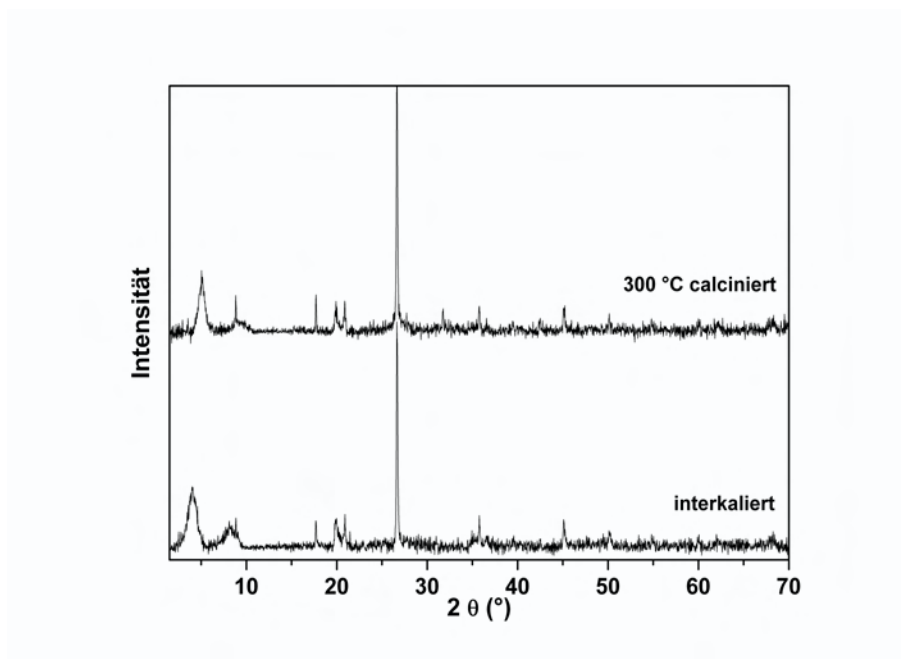


Abb. 5.60: XRD des Cr/Zr(1:1)-interkalierten (untere Kurve) und anschließend calcinierten (obere Kurve) Montmorillonits

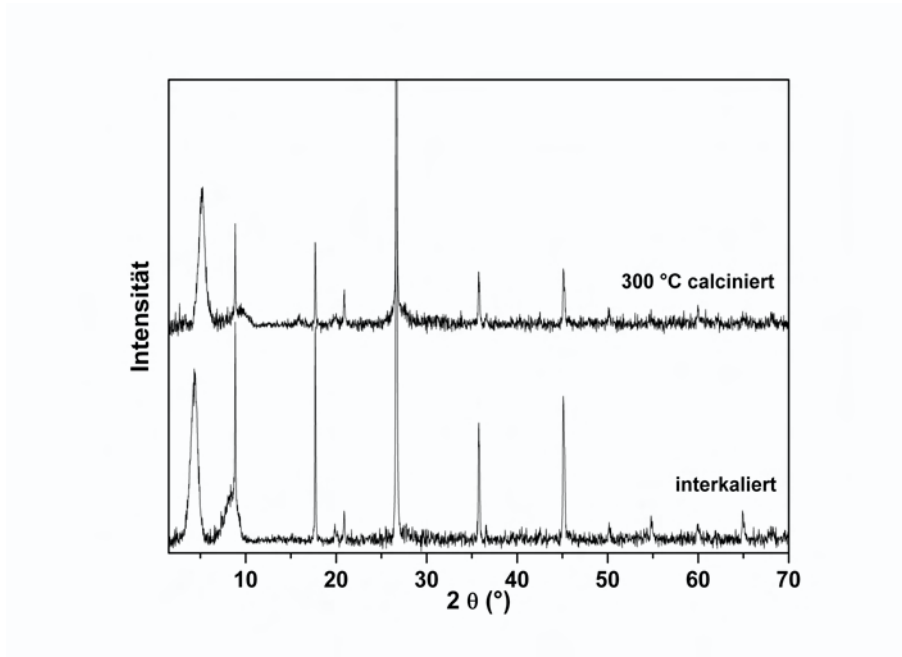


Abb. 5.61: XRD des Cr/Zr(1:2)-interkalierten (untere Kurve) und anschließend calcinierten (obere Kurve) Montmorillonits

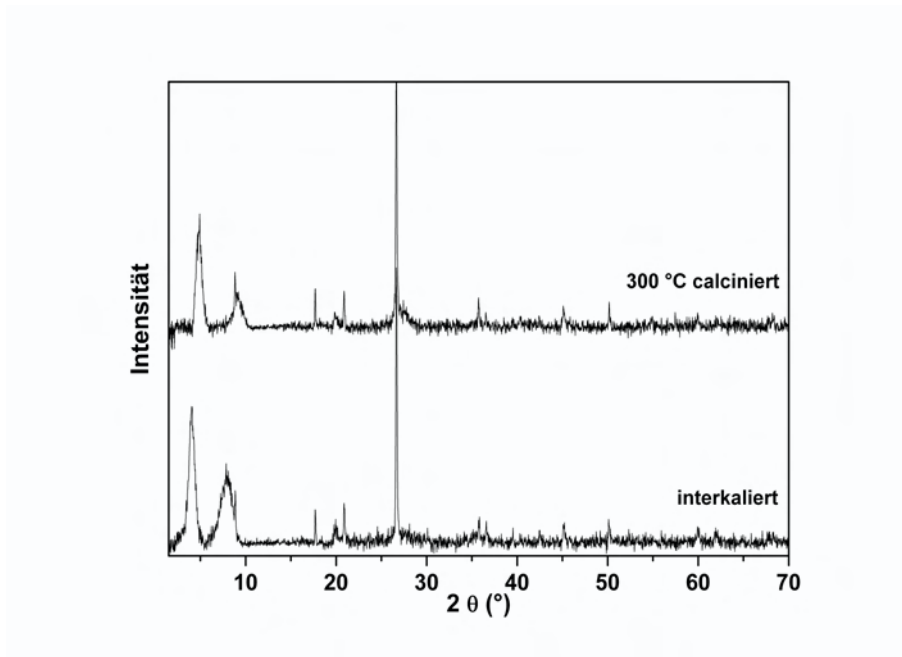


Abb. 5.62: XRD des Cr/Zr(2:1)-interkalierten (untere Kurve) und anschließend calcinierten (obere Kurve) Montmorillonits

5.1.3 Differenzthermoanalyse und simultane Thermogravimetrie (STA)

Die interkalierten und calcinierten Proben wurden unter Standardbedingungen (s. Kapitel 3) thermoanalytisch untersucht (Abb. 5.64 - 5.87). Abb. 5.63 enthält die Kurven der originalen, nur mit Na^+ in den Zwischenschichten besetzten SWy-2-Probe. Gegenüber dieser Na-besetzten Probe weisen sämtliche Al-, Zr- und Cr- homogen und heterogen (interkalierten und calcinierten) Proben folgende Unterschiede auf:

- Die Intensitäten der endothermen und exothermen Reaktionen nehmen ab.
- Die Effekte in den TG-Kurven der calcinierten und interkalierten Proben nehmen von etwa 200°C bis etwa über 600°C kontinuierlich ab. Die Na-Montmorillonit Kurve (s. Abb. 5.63) weist dagegen zwischen 180°C und etwa 600°C nahezu ein Plateau auf.

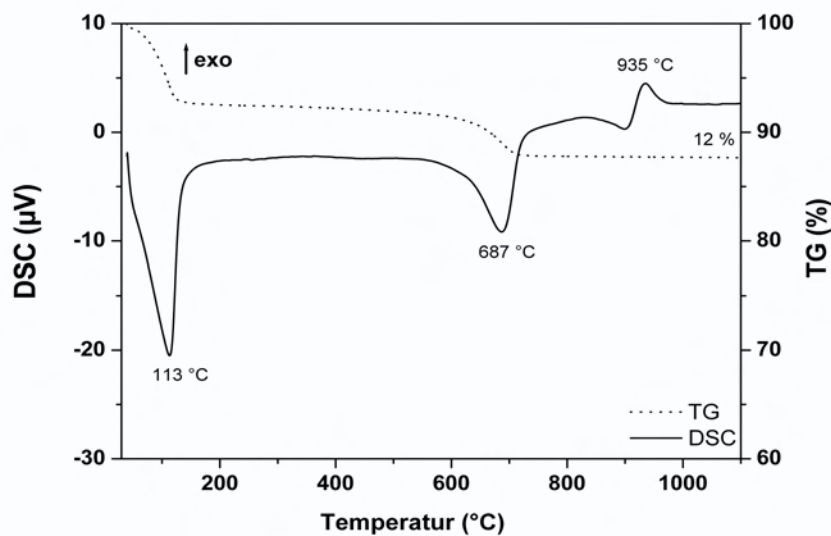


Abb. 5.63: DTA- und TG- Kurven des Na-Montmorillonits

- Diese Gewichtsabnahme ist in den interkalierten Proben mehr oder weniger gleichartig.
- In den calcinierten Proben fällt bei etwa 400°C eine stärkere Gewichtsabnahme auf. Das ist bei den Al-calcinierten-Proben am wenigsten deutlich, bei Cr-calcinierten-Proben dagegen am stärksten.
- Am deutlichsten ist dieser Effekt in Proben mit Cr-Polyhydroxo-Kationen (z. B. Abb. 5.69 und 5.87): Diese Proben geben ihr OH und H_2O in mehreren Stufen ab und unterscheiden sich dadurch von den übrigen Proben.
- Auffallend sind auch die *exothermen* Peaktemperaturen, die für die einzelnen homogen interkalierten und calcinierten Proben verschieden sind (Tabelle 5.6).
- Bei allen (homogen und heterogen) interkalierten Cr-Proben fällt ein zweiter exothermer Peak um 880°C auf (vgl. Tabelle 5.6 und 5.7 sowie Abb. 5.68).
- Sowohl bei der Gewichtsabnahme als auch in den höchsten Peaktemperaturen des endothermen Effekts zeigt das Cr in homogenen und heterogenen Belegungen die größten Auffälligkeiten.
- In den Cr-interkalierten Proben - aber nur in diesen - fällt ein erster (endothermer) Dehydroxylationseffekt bei 275 - 277°C auf. In den bei 300°C calcinierten Proben ist dieser Effekt verschwunden (vgl. Tab. 5.6).
- Bei den heterogenen Al, Zr-Proben ist dieser erste Dehydroxylationseffekt (zwischen 275 und 345°C) nur ganz schwach angedeutet zu erkennen.
- Auffallend ist der sehr hohe Dehydroxylationsspeak der calcinierten Al-Probe (639°C, s. Tab. 5.6), der 25 - 40°C über allen anderen Werten liegt. Dieser Wert wird in heterogenen Interkalationsproben nicht beeinflusst.

Tab. 5.6: Endotherme und exotherme Reaktionen des homogen interkalierten und calcinierten Montmorillonits

Probe	Endoth. I [°C]	Endoth. II [°C]	Exoth. I [°C]	Exoth. II [°C]
Na-SWy ₂		687		935
Al-I		621		918
Al-P		639		922
Zr-I		595	883	926
Zr-P		598	882	930
Cr-I	410	609		976
Cr-P	348/418	609		974

I: interkaliert

P: Zr und Cr wurden bei 300°C calciniert

nur Al-P wurde bei 500°C calciniert

Tab. 5.7: Endotherme und exotherme Reaktionen des heterogen interkalierten und calcinierten Montmorillonits

Probe	Endoth. I [°C]	Endoth. II [°C]	Exoth. I [°C]	Exoth. II [°C]
Al/Zr-I (1:1)		609	881	938
Al/Zr-P (1:1)		609	874	941
Al/Zr-I (1:2)		601	882	933
Al/Zr-P (1:2)		593	877	940
Al/Zr-I (2:1)		603	877	942
Al/Zr-P (2:1)		598	879	942
Al/Cr-I (1:1)	276	610		971
Al/Cr-P (1:1)		613		970
Al/Cr-I (1:2)	277	620		972
Al/Cr-P (1:2)		621		973
Al/Cr-I (2:1)	275	600		972
Al/Cr-P (2:1)		612		971
Cr/Zr-I (1:1)		602	922	960
Cr/Zr-P (1:1)		610	913	970
Cr/Zr-I (1:2)		601	923	968
Cr/Zr-P (1:2)		612	923	962
Cr/Zr-I (2:1)		600	930	972
Cr/Zr-P (2:1)	345	612	926	969

I: interkaliert, P: bei 300°C calciniert

Massenspektrometrisch wurden die bei der Aufheizung entweichenden Gase gemessen (H_2O , CO_2 , SO_2 , SO_3). Es wurde ausschließlich H_2O gefunden. Dieses entweicht zwischen 275 und 625°C (Tab. 5.8 und 5.7).

Durch das Calcinieren werden die Dehydroxylationseffekte generell etwas erhöht (gegenüber den nur interkalierten Proben). Das ist am deutlichsten in den Mischungen Al+Cr, aber auch in solchen aus Cr+Zr zu erkennen.

Reines Cr als Interkalat-Ion entwässert in drei Stufen: Der mittlere Wert bei 313°C wird dabei auf 325°C erhöht. Al+Cr zeigt drei deutliche Entwässerungseffekte (bei 276 - 279°C) in den interkalierten Proben. Diese Werte werden durch Calcinierung um etwa 60°C auf 320 - 377°C erhöht. Diese Erhöhung fällt bei Cr+Zr-Interkalationen nicht so deutlich aus (Tab. 5.8 und 5.9 von 330°C auf 338 - 341°C): Kurven der Cr-reichen Interkalationsproben sind nur noch angedeutet zu erkennen.

Tab. 5.8: MS und TG des homogen interkalierten und calcinierten Montmorillonits

Probe	Entwässerung I [°C]	Entwässerung II [°C]	Entwässerung III [°C]	TG [%]
Na-SWy2			690	12
Al-I		361	620	22
Al-P			650	12
Zr-I			615	22
Zr-P			610	17
Cr-I		313	625	28
Cr-P		325	623	20

I: interkaliert

P: Zr und Cr wurden bei 300°C calciniert

nur Al-P wurde bei 500°C calciniert

Tab. 5.9: MS und TG des heterogen interkalierten und calcinierten Montmorillonits

Probe	Entwässerung I [°C]	Entwässerung II [°C]	Entwässerung III [°C]	TG [%]
Al/Zr-I (1:1)			622	23
Al/Zr-P (1:1)			618	17
Al/Zr-I (1:2)			612	20
Al/Zr-P (1:2)			612	17
Al/Zr-I (2:1)			614	22
Al/Zr-P (2:1)			619	17
Al/Cr-I (1:1)	277		621	28
Al/Cr-P (1:1)		320	622	21
Al/Cr-I (1:2)	279		624	28
Al/Cr-P (1:2)		326	622	21
Al/Cr-I (2:1)	276		624	28
Al/Cr-P (2:1)		337	627	21
Cr/Zr-I (1:1)		329	619	25
Cr/Zr-P (1:1)		338	618	18
Cr/Zr-I (1:2)		331	618	26
Cr/Zr-P (1:2)		341	624	16
Cr/Zr-I (2:1)		345	617	25
Cr/Zr-P (2:1)		327	624	18

I: interkaliert, P: bei 300°C calciniert

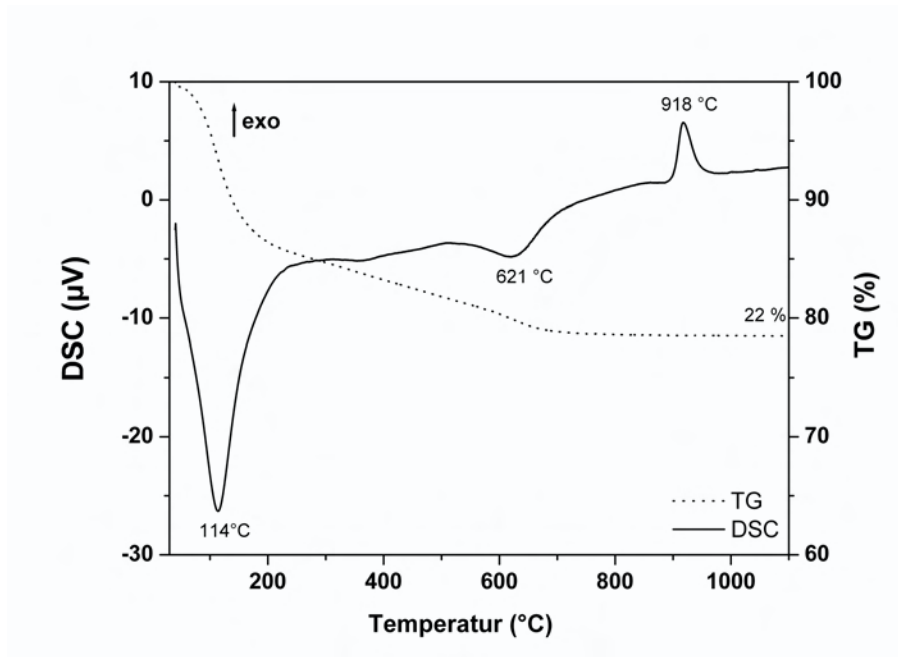


Abb. 5.64: DTA- und TG- Kurven des Al-interkalierten Montmorillonits

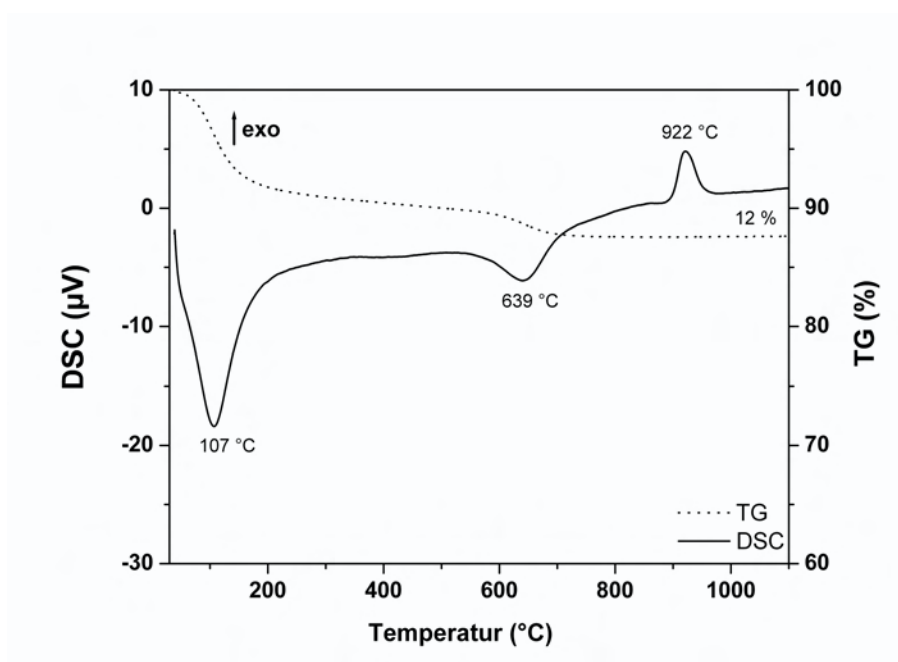


Abb. 5.65: DTA- und TG- Kurven des Al-calcinierten Montmorillonits

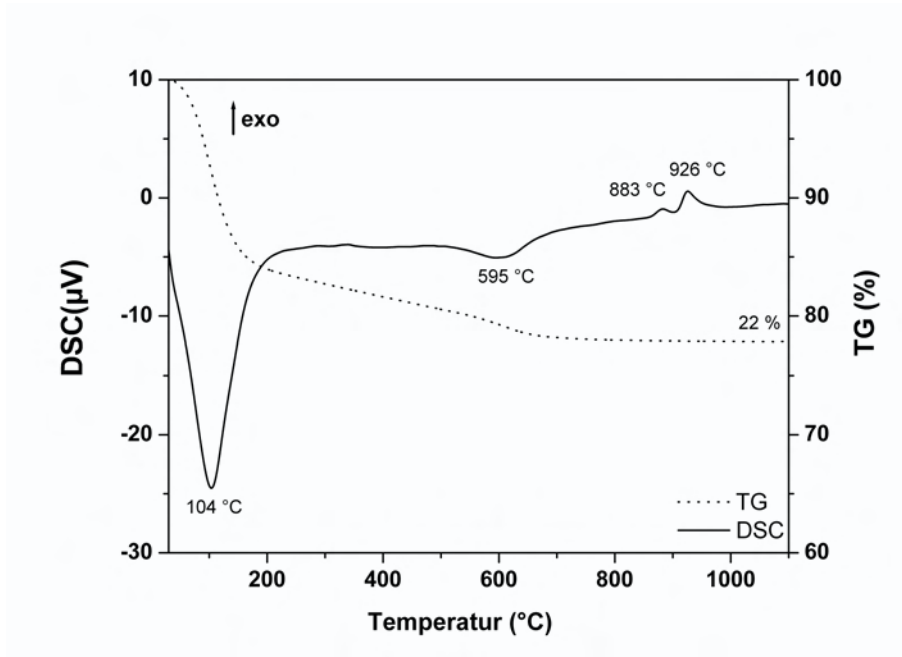


Abb. 5.66: DTA- und TG- Kurven des Zr-interkalierten Montmorillonits

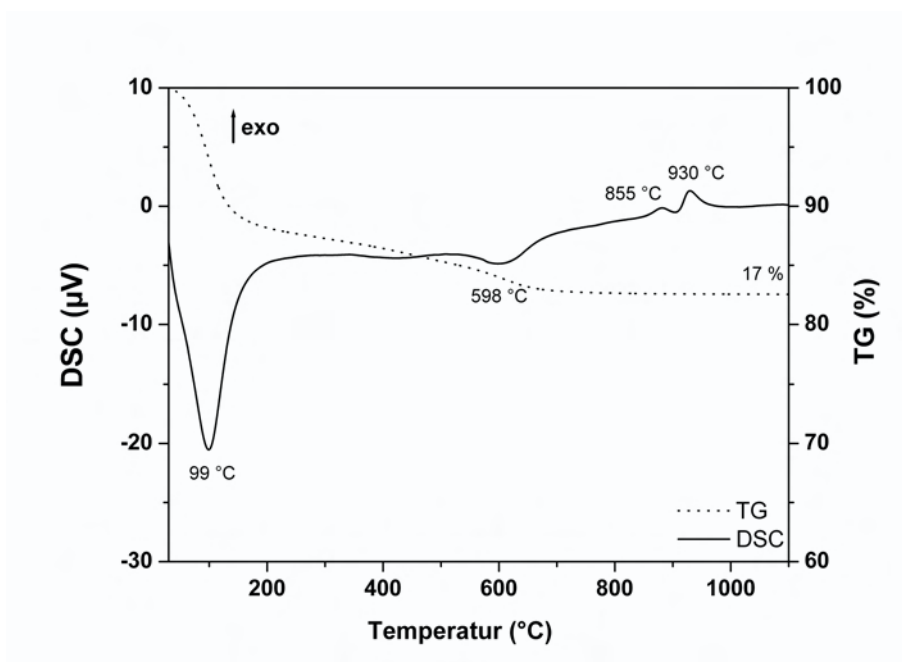


Abb. 5.67: DTA- und TG- Kurven des Zr-calcinierten Montmorillonits

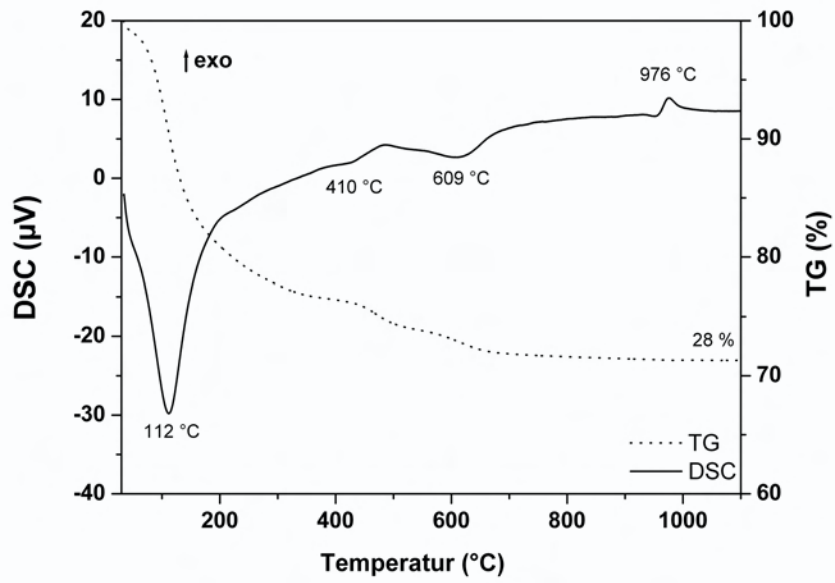


Abb. 5.68: DTA- und TG- Kurven des Cr-interkalierten Montmorillonits

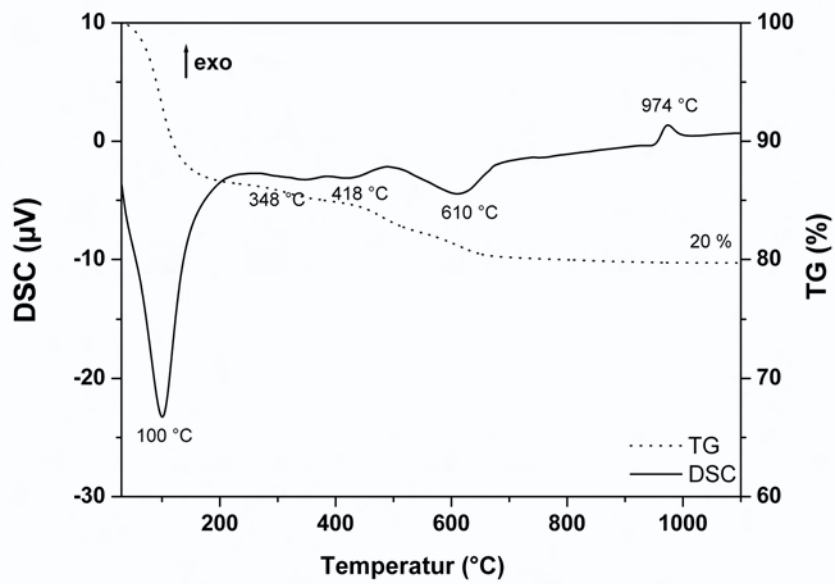


Abb. 5.69: DTA- und TG- Kurven des Cr-calcinierten Montmorillonits

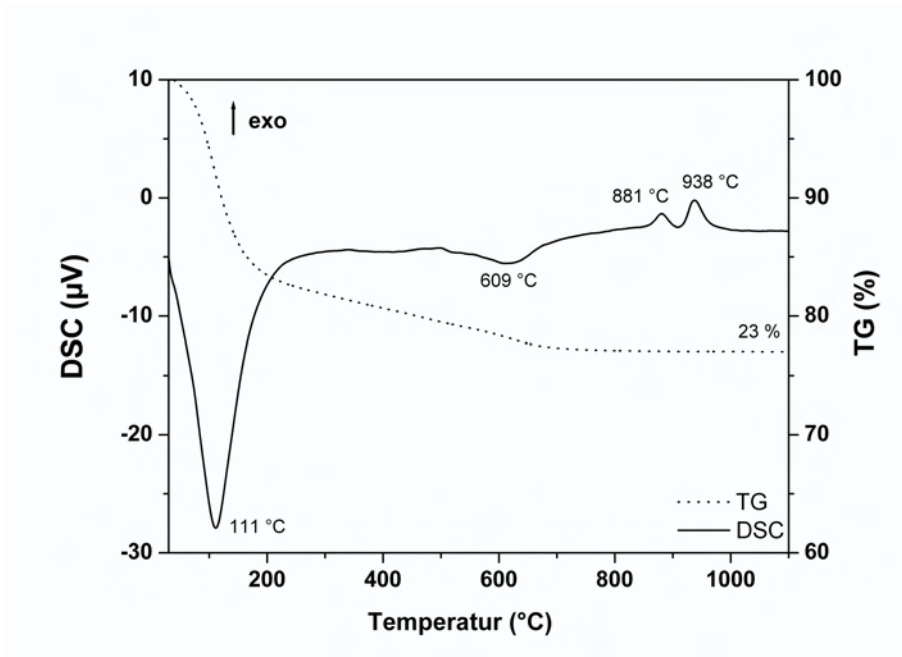


Abb. 5.70: DTA- und TG- Kurven des Al/Zr(1:1)-interkalierten Montmorillonits

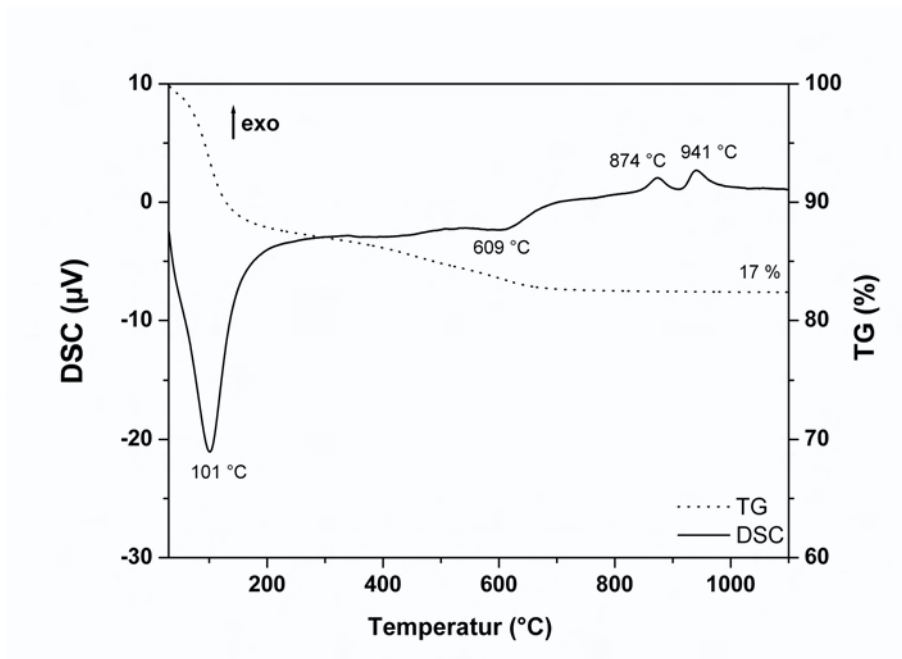


Abb. 5.71: DTA- und TG- Kurven des Al/Zr(1:1)-calcinierten Montmorillonits

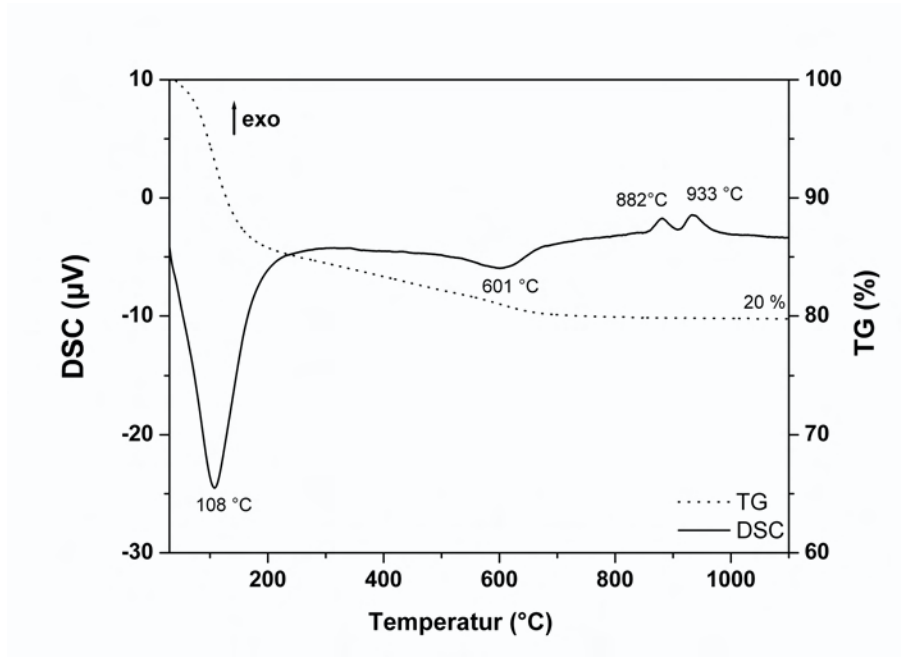


Abb. 5.72: DTA- und TG- Kurven des Al/Zr(1:2)-interkalierten Montmorillonits

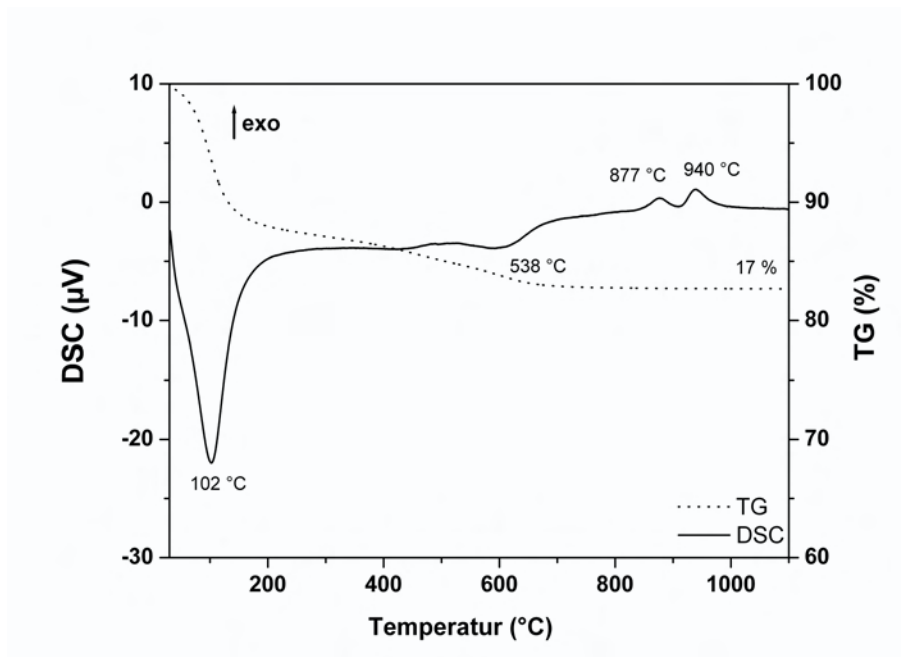


Abb. 5.73: DTA- und TG- Kurven des Al/Zr(1:2)-calcinierten Montmorillonits

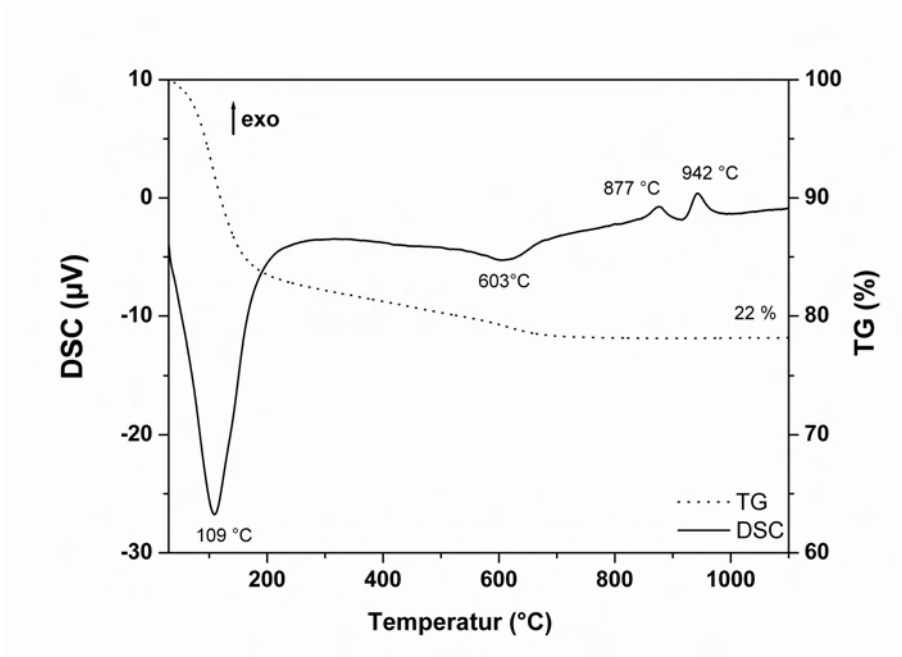


Abb. 5.74: DTA- und TG- Kurven des Al/Zr(2:1)-interkalierten Montmorillonits

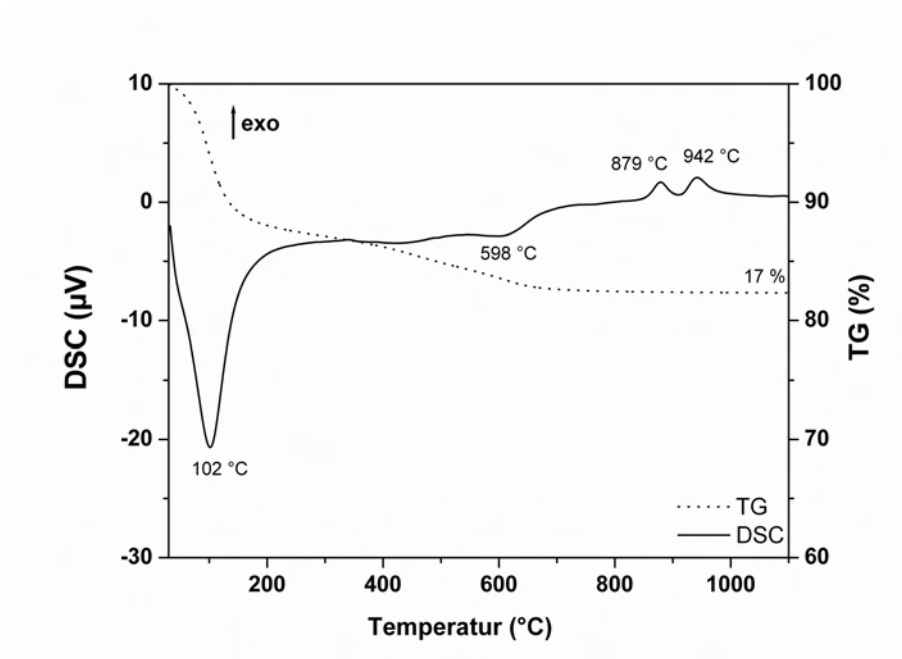


Abb. 5.75: DTA- und TG- Kurven des Al/Zr(2:1)-calcinierten Montmorillonits

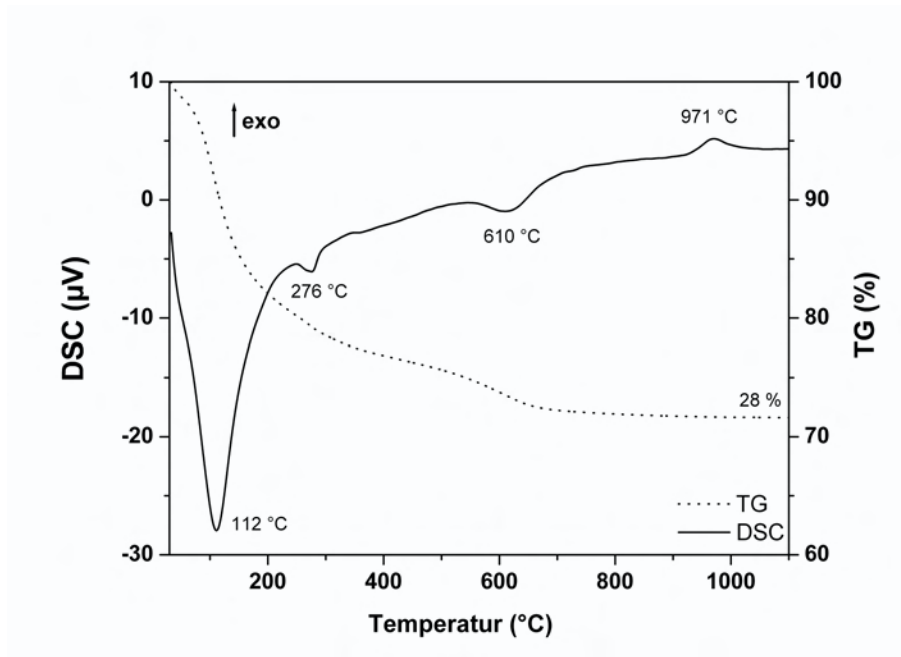


Abb. 5.76: DTA- und TG- Kurven des Al/Cr(1:1)-interkalierten Montmorillonits

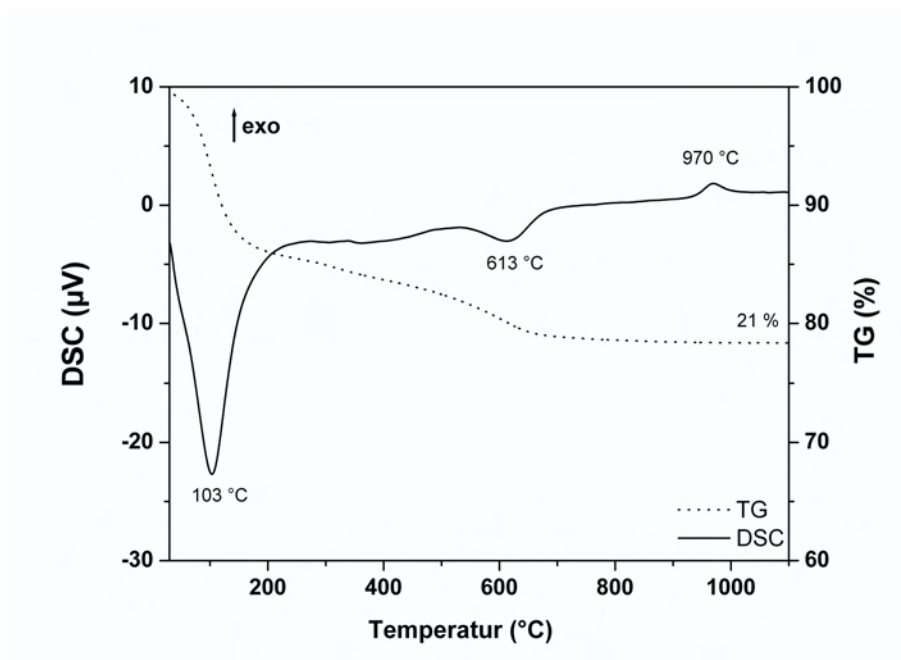


Abb. 5.77: DTA- und TG- Kurven des Al/Cr(1:1)-calcinierten Montmorillonits

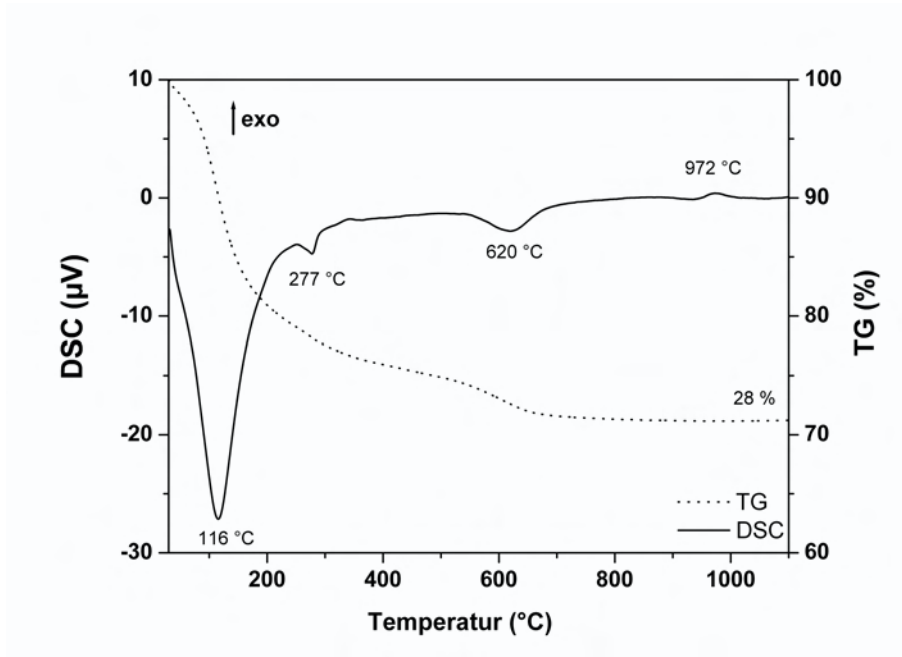


Abb. 5.78: DTA- und TG- Kurven des Al/Cr(1:2)-interkalierten Montmorillonits

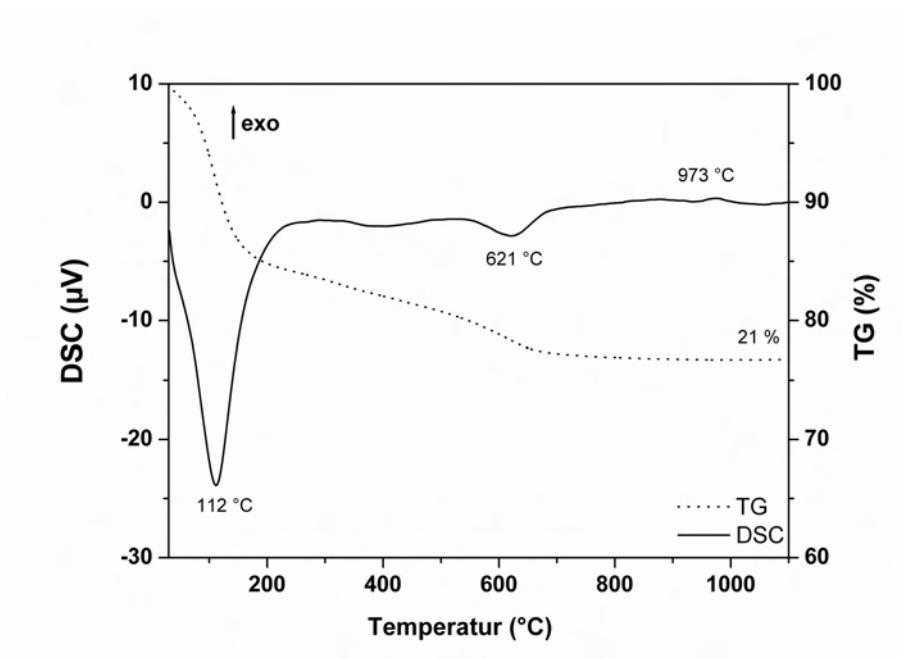


Abb. 5.79: DTA- und TG- Kurven des Al/Cr(1:2)-calcinierten Montmorillonits

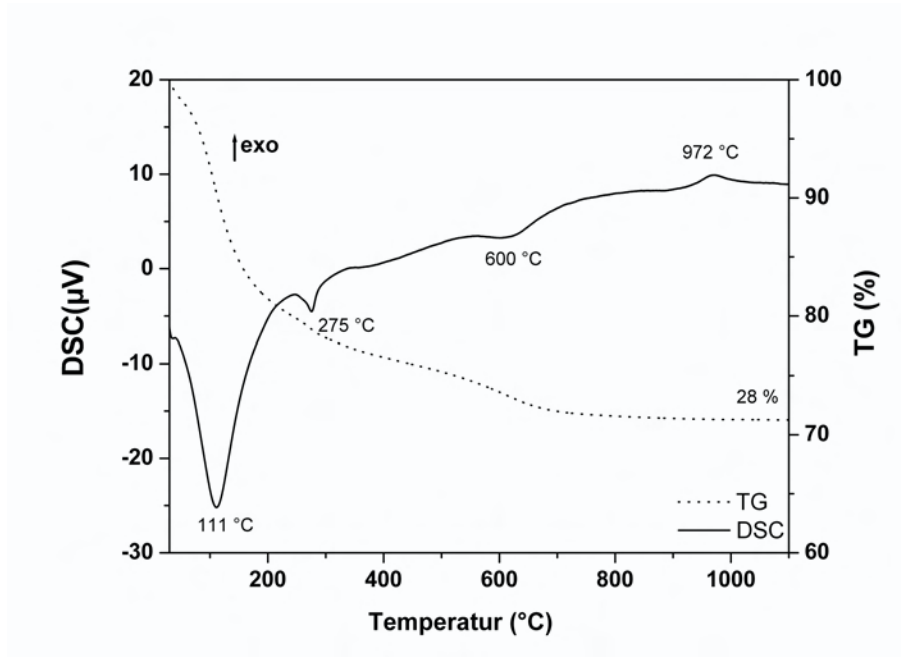


Abb. 5.80: DTA- und TG- Kurven des Al/Cr(2:1)-interkalierten Montmorillonits

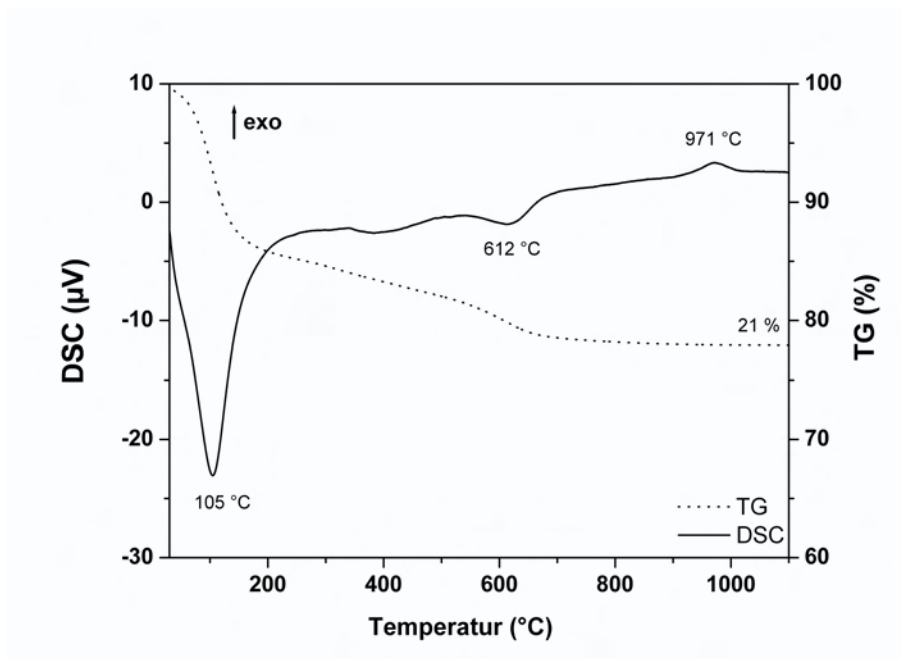


Abb. 5.81: DTA- und TG- Kurven des Al/Cr(2:1)-calcinierten Montmorillonits

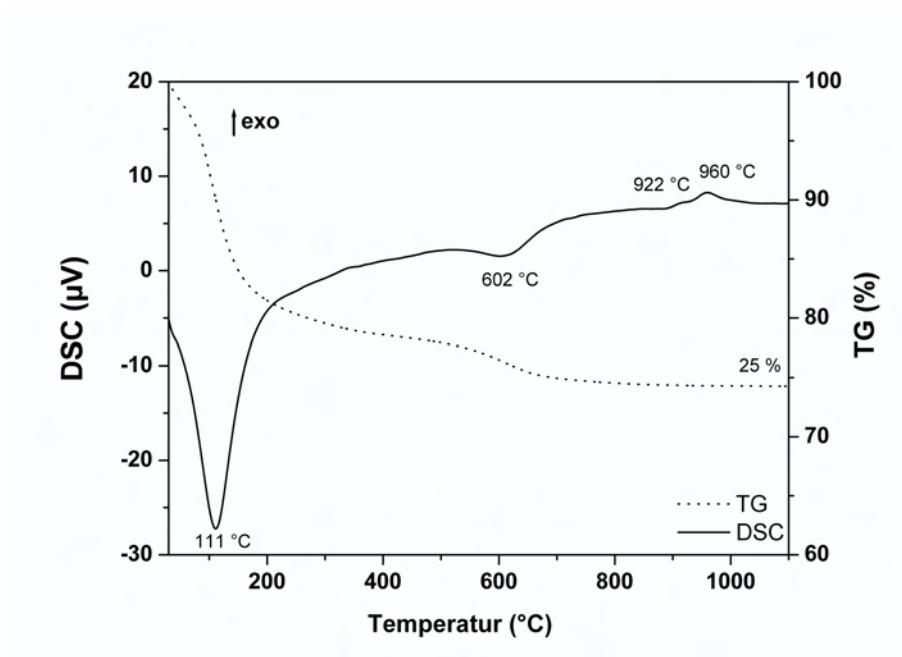


Abb. 5.82: DTA- und TG- Kurven des Cr/Zr(1:1)-interkalierten Montmorillonits

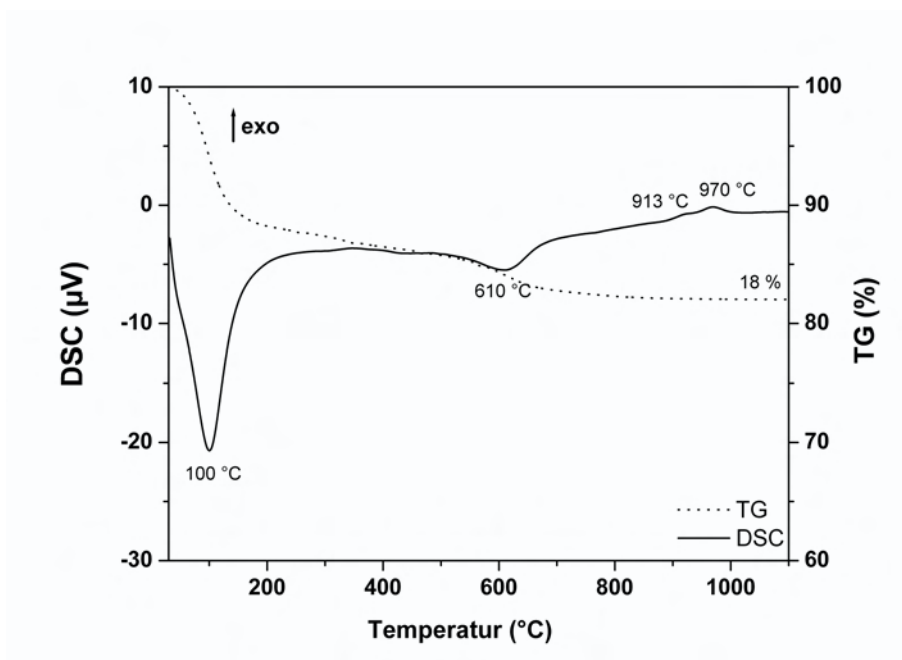


Abb. 5.83: DTA- und TG- Kurven des Cr/Zr(1:1)-calcinierten Montmorillonits

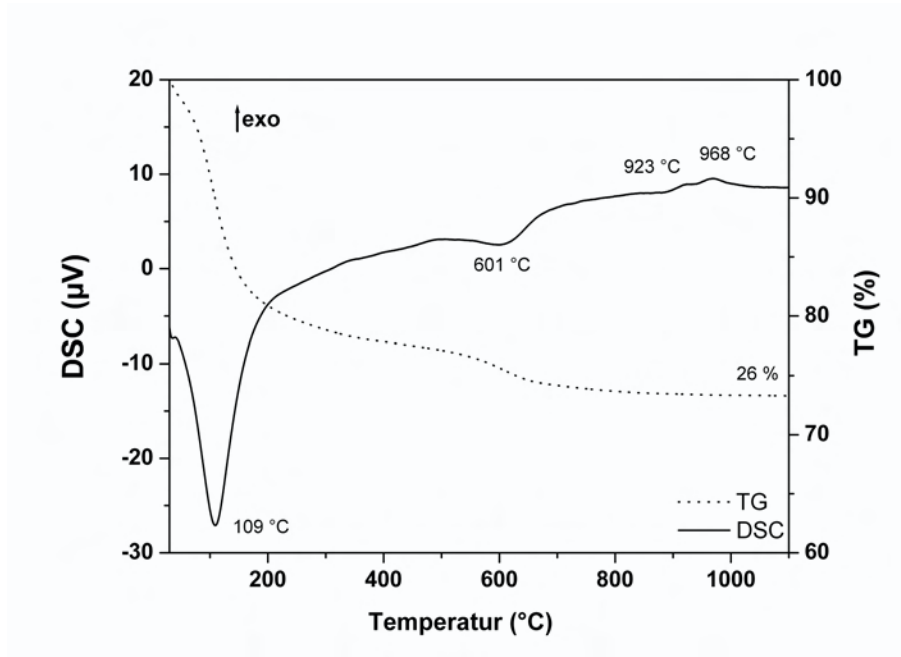


Abb. 5.84: DTA- und TG- Kurven des Cr/Zr(1:2)-interkalierten Montmorillonits

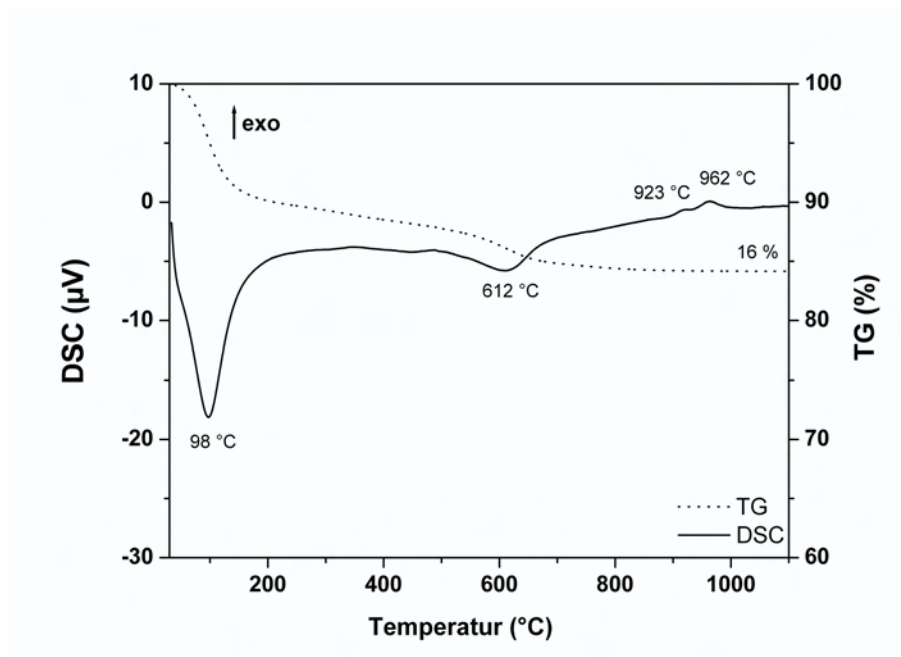


Abb. 5.85: DTA- und TG- Kurven des Cr/Zr(1:2)-calcinierten Montmorillonits

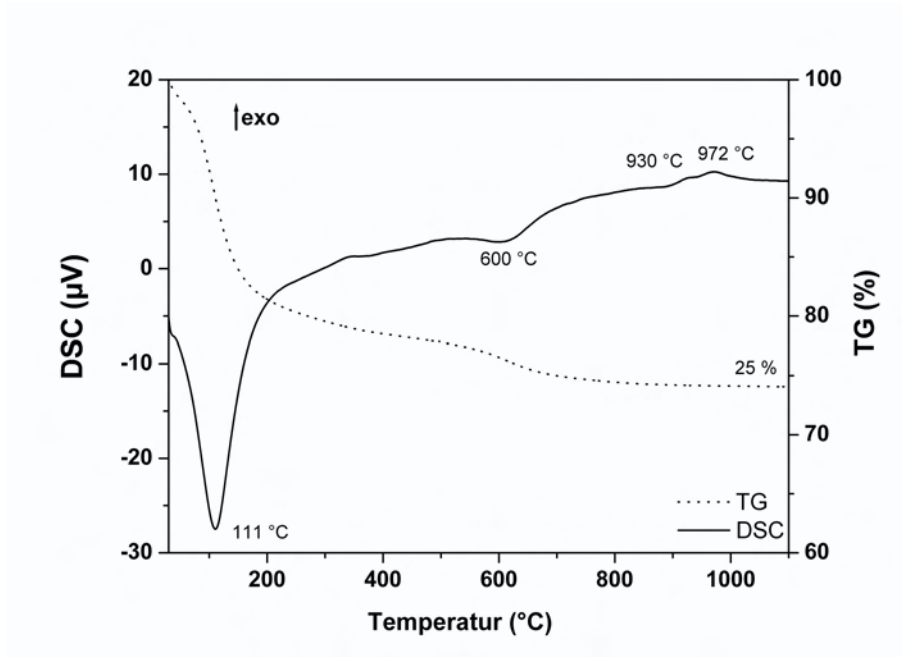


Abb. 5.86: DTA- und TG- Kurven des Cr/Zr(2:1)-interkalierten Montmorillonits

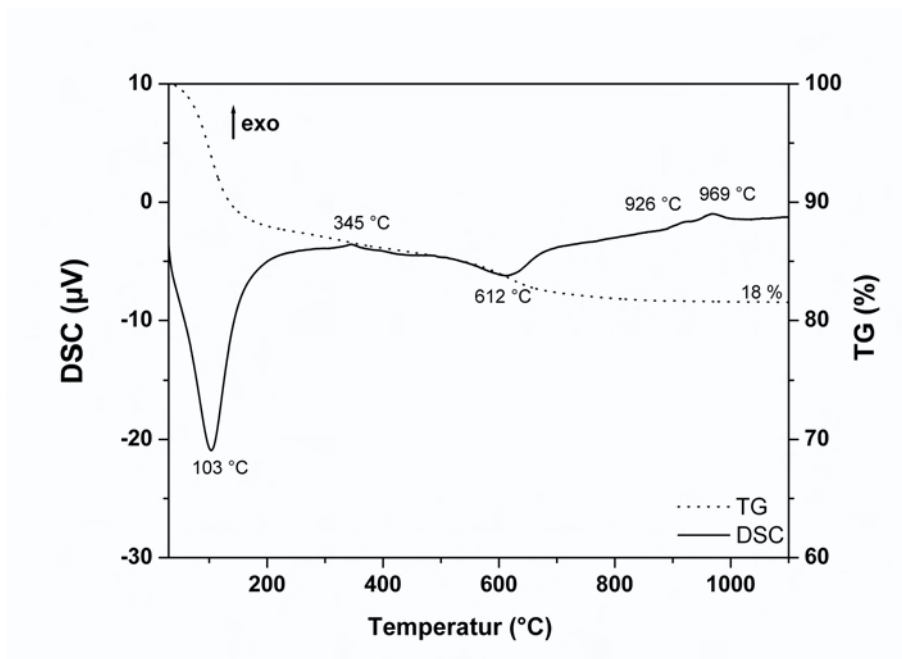


Abb. 5.87: DTA- und TG- Kurven des Cr/Zr(2:1)-calcinierten Montmorillonits

5.1.4 Ergebnisse der Wellenlängendispersiven Röntgenfluoreszenz Analyse (WD-RFA)

Die chemische Zusammensetzung der homogen und heterogen interkalierten und calcinierten Proben wird durch die wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenzanalyse bestimmt und ist in den Tabellen 5.10 und 5.11, 5.12, 5.13 aufgelistet.

Tab. 5.10: RFA-Daten des homogen interkalierten und calcinierten Montmorillonits [Gew. %]

Element	Na-SWy2	Al-I	Al-P	Zr-I	Zr-P	Cr-I	Cr-P
SiO₂	64,16	49,07	58,17	45,51	45,09	37,71	44,47
Al₂O₃	19,09	23,71	28,11	15,72	16,27	12,79	14,96
ZrO₂	0,02	0,02	0,03	13,94	17,11	0,01	0,02
Cr₂O₃	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	22,59	22,79
Fe₂O₃	3,96	3,31	4,06	0,00	3,20	0,08	2,95
Na₂O	1,68	0,13	0,13	0,00	0,13	0,11	0,12
CaO	1,69	0,13	0,13	0,14	0,11	0,11	0,12
MgO	2,60	1,88	2,25	0,12	1,86	1,41	1,67
K₂O	0,64	0,13	0,15	0,08	0,03	0,09	0,18
P₂O₅	0,06	0,02	0,03	0,03	0,03	0,02	0,03
TiO₂	0,16	0,11	0,11	0,10	0,09	0,08	0,10
GV	6,06	20,53	7,61	19,34	16,05	25,48	11,29

I: interkaliert, P: calciniert

P: Zr und Cr wurden bei 300°C calciniert

nur Al-P wurde bei 500°C calciniert

Durch die Interkalation des Montmorillonits werden die austauschbaren Kationen gegen die Polyhydroxo-Kationen ersetzt. Folglich nimmt der Gehalt an diesen austauschbaren Kationen in den interkalierten Proben ab. Durch das Interkalieren des Al-Polyhydroxo-Kations in der Montmorillonitprobe stieg der Al_2O_3 -Gehalt in den interkalierten und calcinierten Proben. Dies ist ein Indiz für das erfolgreiche Einbauen dieses Polyhydroxo-Kations in die Montmorillonitstruktur (vgl. Tab. 5.10).

Tab. 5.11: RFA-Daten der heterogen interkalierten und calcinierten Al/Zr- Montmorillonit-Serie [Gew. %]

Element	I	P	I	P	I	P
Verhältnis	(1:1)	(1:1)	(1:2)	(1:2)	(2:1)	(2:1)
SiO₂	37,46	40,04	39,86	43,67	39,99	39,35
Al₂O₃	12,58	14,04	13,52	14,65	13,69	15,07
ZrO₂	24,15	26,17	20,89	23,03	21,97	24,87
Cr₂O₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe₂O₃	2,46	2,74	2,73	2,85	2,44	2,75
Na₂O	0,20	0,18	0,16	0,17	0,25	0,19
CaO	0,12	0,12	0,12	0,13	0,14	0,12
MgO	1,37	1,53	1,52	1,66	1,32	1,53
K₂O	0,14	0,07	0,10	0,08	0,29	0,08
P₂O₅	0,04	0,04	0,04	0,04	0,05	0,04
TiO₂	0,09	0,09	0,09	0,09	0,11	0,09
GV	20,90	15,44	20,81	19,34	19,35	16,14

I: interkaliert, P: bei 300°C calciniert

Analog zu den TG-Daten weisen die Gewichtsverluste der behandelten Proben höhere Werte als das Original-Material auf. Die volatile Phase besteht hauptsächlich aus Wasser, das bei steigender Temperatur aus der Struktur entwichen ist.

Tab. 5.12: RFA-Daten der heterogen interkalierten und calcinierten Al/Cr- Montmorillonit-Serie [Gew. %]

Element	I	P	I	P	I	P
Verhältnis	(1:1)	(1:1)	(1:2)	(1:2)	(2:1)	(2:1)
SiO₂	40,24	41,94	35,14	43,67	42,70	44,92
Al₂O₃	16,52	19,54	14,03	14,65	16,44	19,71
ZrO₂	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Cr₂O₃	13,89	18,20	18,30	20,91	12,10	13,64
Fe₂O₃	2,84	2,99	2,50	2,83	2,79	3,10
Na₂O	0,09	0,08	0,09	0,10	0,13	0,11
CaO	0,12	0,12	0,12	0,13	0,13	0,13
MgO	1,55	1,67	1,31	1,59	1,49	1,71
K₂O	0,07	0,04	0,07	0,06	0,18	0,10
P₂O₅	0,02	0,01	0,02	0,02	0,03	0,02
TiO₂	0,09	0,09	0,08	0,08	0,10	0,10
GV	24,28	13,84	27,49	16,25	23,34	14,56

I: interkaliert, P: bei 300°C calciniert

Tab. 5.13: RFA-Daten der heterogen interkalierten und calcinierten Cr/Zr- Montmorillonit-Serie [Gew. %]

Element	I	P	I	P	I	P
Verhältnis	(1:1)	(1:1)	(1:2)	(1:2)	(2:1)	(2:1)
SiO₂	40,72	44,75	42,77	46,29	39,65	45,55
Al₂O₃	14,24	15,68	14,71	16,04	13,62	15,99
ZrO₂	14,07	13,39	11,43	13,09	11,19	13,53
Cr₂O₃	4,39	6,93	4,38	5,97	7,29	7,57
Fe₂O₃	2,92	3,21	2,89	3,23	2,80	3,14
Na₂O	0,12	0,16	0,13	0,16	0,13	0,14
CaO	0,11	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12
MgO	1,59	1,81	1,64	1,81	1,53	1,84
K₂O	0,06	0,06	0,07	0,06	0,08	0,06
P₂O₅	0,03	0,03	0,02	0,02	0,03	0,03
TiO₂	0,09	0,10	0,09	0,08	0,09	0,10
GV	20,25	10,75	20,78	16,25	22,20	14,35

I: interkaliert, P: bei 300°C calciniert

5.1.5 Kationenaustausch (CEC)

Die Kationen in den Zwischenschichten der interkalierten und calcinierten Montmorillonite (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) sowie ein Prozentsatz des homogenen bzw. heterogenen Interkalats werden gegen den Kupfer-Triethylentetramin-Komplex ausgetauscht (vgl. Tab. 5.14 und 5.15).

Alle interkalierten Proben tauschen gegen den Kupfer-Triethylentetramin-Komplex etwa die Hälfte (48 meq/100g) des original SWy2-Montmorillonits (85 meq/100g) aus (Tab. 5.14 und 5.15). Die höheren positiven Ladungszahlen der homogenen und heterogenen Interkalation-Kationen im Vergleich zu den (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+})-Kationen stärken die Bindung in den Zwischenschichten des Montmorillonits. Als Folge werden weniger Kationen gegen den Kupfer-Triethylentetramin-Komplex ausgetauscht.

Die calcinierten Proben weisen wiederum noch niedrigere Werte als die interkalierten Proben auf. Dies ist ein Indiz für die erfolgreiche Bildung von Pillars bzw. Metall-Oxiden und belegt die Stabilisierung der Montmorillonit-Struktur.

Die Calciniierung der mit dem Al-Polyhydroxo-Kation interkalierten Probe bei 500 °C weist nur noch einen austauschbaren Wert von 16 meq/100g auf, das entspricht einem Drittel der ursprünglich interkalierten Probe.

Werte um 47-51 meq/100g werden sowohl bei der mit dem Zr-Polyhydroxo-Kation interkalierten Probe (Tab. 5.14 und 5.15) als auch in der bei 300°C calcinierten Probe gefunden. Bei dieser Temperatur zeigt sich noch keine Abnahme der CEC gegenüber der (nur) interkalierten Probe.

Die mit dem Cr-Polyhydroxo-Kation interkalierten Proben zeigen ähnliche Werte wie die calcinierten Proben. Alle anderen calcinierten Proben weisen niedrigere Werte als die interkalierten auf.

In den heterogenen Al-Zr-, Al-Cr- und Cr-Zr-interkalierten Polyhydroxo-Kationen wird ein Kationenaustauschwert zwischen 39 und 46 meq/100g bestimmt. Die nachfolgende Calciniierung bei 300°C senkt die Werte auf 27 und 31 meq/100g (bei der Al-Zr-PILC-Serie) bzw. 34-36 meq/100g (Al-Cr-PILC-Serie) und 29-43 meq/100g (Cr-Zr-PILC-Serie).

Die einzige Ausnahme bildet Cr-Zr-PILC mit dem Verhältnis (1:2) - hier bleibt der interkalierte Wert erhalten (Tab.5.15).

Dabei *nimmt* der CEC-Wert in folgender Reihenfolge *zu* bzw. die *Stabilität* des interkalierten - und calcinierten - Montmorillonits *ab*:

- im **homogen interkalierten Montmorillonit**

Cr (39 meq/100 g) → Al(48 meq/100 g) → Zr (51 meq/100 g)

- im **homogen calcinierten Montmorillonit**

Al (16 meq/100 g) → Cr (35 meq/100 g) → Zr (47 meq/100 g)

- im **heterogen interkalierten Montmorillonit**

Al-Cr (39-40 meq/100 g) → Cr-Zr (43-45 meq/100 g) → Al-Zr (39-46 meq/100 g)

- im **heterogen calcinierten Montmorillonit**

Al-Zr (27-33 meq/100 g) → Al-Cr (34-36 meq/100 g) → Cr-Zr (29-43 meq/100 g)

Tab. 5.14: CEC-Daten des homogen interkalierten und calcinierten Montmorillonits

Probe	CEC [meq /100g]	CEC-Abnahme [%]
Na-SWy2	85	
Al-I	48	43
Al-P	16	81
Zr-I	51	40
Zr-P	47	45
Cr-I	39	45
Cr-P	35	59

I: interkaliert

P: Zr und Cr wurden bei 300°C calciniert

nur Al-P wurde bei 500°C calciniert

Tab. 5.15: CEC-Daten des heterogen interkalierten und calcinierten Montmorillonits

Probe	CEC [meq/100g]	CEC-Abnahme [%]
Na-SWy2	85	
Al/Zr-I (1:1)	42	51
Al/Zr-P (1:1)	31	64
Al/Zr-I (1:2)	46	46
Al/Zr-P (1:2)	33	62
Al/Zr-I (2:1)	39	54
Al/Zr-P (2:1)	27	68
Al/Cr-I (1:1)	40	52
Al/Cr-P (1:1)	36	57
Al/Cr-I (1:2)	40	53
Al/Cr-P (1:2)	34	60
Al/Cr-I (2:1)	39	54
Al/Cr-P (2:1)	35	59
Cr/Zr-I (1:1)	43	49
Cr/Zr-P (1:1)	36	58
Cr/Zr-I (1:2)	45	48
Cr/Zr-P (1:2)	43	50
Cr/Zr-I (2:1)	45	47
Cr/Zr-P (2:1)	29	65

I: interkaliert, P: bei 300°C calciniert

5.2 Magnetische Pillared Clays

5.2.1 Oberflächendaten

Die Zugabe von Eisen zu den calcinierten Proben und die anschließende Reduktion des eingebauten Eisens mit $NaBH_4$ führt generell zur Verringerung der Oberfläche und zur Abnahme der Porosität. Die folgenden Tabellen enthalten diese Oberflächendaten der magnetisierten Proben (vgl. Tab. 5.16 und 5.17). Wie bei den homogenen und heterogen interkalierten und calcinierten Proben wurde die **spezifische Oberfläche** durch die **BET-Methode** bestimmt. Die **Porengröße** und die **Porengrößenverteilung** wurden auch hier mit der neuen **NLDFT-Methode** ermittelt.

5.2.1.1 Spezifische Oberfläche

Die spezifische Oberfläche der homogenen und heterogen magnetisierten PILC hat verglichen mit den calcinierten Proben abgenommen. Ihre Werte sind jedoch höher als die des Ursprungsmaterials mit $40 \text{ m}^2/\text{g}$.

Die **spezifische Oberfläche** nimmt in folgender Reihenfolge zu:

- homogene Proben: Al ($127 \text{ m}^2/\text{g}$) \rightarrow Zr ($148 \text{ m}^2/\text{g}$) \rightarrow Cr ($235 \text{ m}^2/\text{g}$)
- heterogene Proben: Al-Zr ($123 - 226 \text{ m}^2/\text{g}$) \rightarrow Al-Cr ($173 - 224 \text{ m}^2/\text{g}$)
 \rightarrow Cr-Zr ($224 - 293 \text{ m}^2/\text{g}$)

5.2.1.2 Porosität

Das **Gesamtporenvolumen** wurde bei $p/p_0 = 0,7$ und einer Porengröße von ≤ 7 bestimmt.

Das **Gesamtporenvolumen** der homogenen, calcinierten und anschließend magnetisierten Montmorillonit-Proben nimmt wie folgt zu: Zr $0,09 \text{ cm}^3/\text{g}$ \rightarrow Al, Cr $0,10 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Bei allen heterogenen magnetischen Proben liegt das Totalporenvolumen höher im Vergleich zu den homogenen magnetisierten Proben. Sie zeigen Werte zwischen $0,07$ und $0,43 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Die **Porenverteilungskurven** der magnetisierten Proben wurden mit der NLDFT-Methode bestimmt und sind in den Abbildungen von 6.25 bis 5.110 dargestellt. Der Peak im Mikroporenbereich, der in der nichtmagnetisierten Probe noch stark ausgeprägt war, ist in der magnetisierten Al-Probe nicht mehr zu sehen (vgl. Abb. 6.25). Der zweite Peak im Bereich der Mesoporen ist sehr breit und weniger intensiv im Vergleich zu den PILC-Aufnahmen. Bei den Proben, die in der Cr- und in der Cr-Zr-Serie magnetisiert wurden, sind die Mesoporen stärker vertreten als die Mikroporen (vgl. 5.102, Abb.5.108, 5.109, 5.110).

5.2.1.3 N_2 -Adsorptions-Desorptions-Isothermen

Die Anzahl der Mikroporen ist gesunken im Vergleich zu den calcinierten Proben. Dafür steigt die Zahl der Mesoporen in den Proben. Folglich gehören die **N_2 -Adsorptions-Desorptions-Isothermen** aller homogen und heterogen magnetisierten Proben nach *BDDT-Klassifikation* dem *Typ IV-Isotherme* an (GREGG UND SING, 1991). Die *Hysteresenform* der *porenenreichen Proben* werden dem *Typ H4* nach der *IUPAC-Klassifikation* zugeteilt. Dabei wird ein poröses Material beschrieben, in dem die Poren eine enge Spaltenform besitzen.

Tab. 5.16: Oberflächendaten des homogenen calcinierten und magnetisierten Montmorillonits

Probe	S_{BET} [m^2/g]	V_{mikro} [cm^3/g]	V_{meso} [cm^3/g]	V_{ges} [cm^3/g]	V_{mikro} [%]	V_{meso} [%]
Al-P	283	0,07	0,09	0,16	44	56
Al-P-M	127	0,05	0,05	0,10	50	50
Zr-P	221	0,06	0,06	0,12	47	53
Zr-P-M	148	0,02	0,07	0,09	22	78
Cr-P	375	0,10	0,06	0,16	63	38
Cr-P-M	235	0,03	0,10	0,10	23	77

P: Zr und Cr wurden bei $300^\circ C$ calciniert

nur Al-P wurde bei $500^\circ C$ calciniert

M: magnetisiert

S_{BET} : spezifische Oberfläche

V_{mikro} : Mikroporenvolumen, V_{meso} : Mesoporenvolumen

V_{ges} : Gesamtporenvolumen bei $p/p_0 = 0,7$ (Porengröße $\leq 7\text{ nm}$)

Tab. 5.17: Oberflächendaten des heterogen calcinierten und magnetisierten Montmorillonits

Probe	S_{BET}	V_{mikro}	V_{meso}	V_{ges}	V_{mikro}	V_{meso}
	[m^2/g]	[cm^3/g]	[cm^3/g]	[cm^3/g]	[%]	[%]
Al/Zr-P (1:1)	242	0,06	0,08	0,12	43	57
Al/Zr-P-M (1:1)	210	0,05	0,07	0,14	42	58
Al/Zr-P (1:2)	281	0,07	0,08	0,15	47	53
Al/Zr-P-M (1:2)	226	0,05	0,09	0,14	36	64
Al/Zr-P (2:1)	247	0,05	0,10	0,15	33	67
Al/Zr-P-M (2:1)	123	0,00	0,07	0,07	0	100
Al/Cr-P (1:1)	433	0,04	0,39	0,43	9	91
Al/Cr-P-M (1:1)	197	0,03	0,09	0,12	25	75
Al/Cr-P (1:2)	396	0,10	0,11	0,21	48	52
Al/Cr-P-M (1:2)	224	0,03	0,11	0,14	21	79
Al/Cr-P (2:1)	364	0,10	0,09	0,19	53	47
Al/Cr-P-M (2:1)	173	0,02	0,09	0,11	18	82
Cr/Zr-P (1:1)	384	0,10	0,09	0,19	53	47
Cr/Zr-P-M (1:1)	239	0,06	0,07	0,13	46	54
Cr/Zr-P (1:2)	332	0,06	0,13	0,19	32	68
Cr/Zr-P-M (1:2)	293	0,08	0,06	0,14	57	43
Cr/Zr-P (2:1)	362	0,08	0,13	0,21	40	60
Cr/Zr-P-M (2:1)	224	0,05	0,06	0,11	45	55

P: bei 300°C calciniert

M: magnetisiert

S_{BET} : spezifische Oberfläche

V_{mikro} : Mikroporenvolumen, V_{meso} : Mesoporenvolumen

V_{ges} : Gesamtporenvolumen bei $p/p_0 = 0,7$ (Porengröße $\leq 7\text{ nm}$)

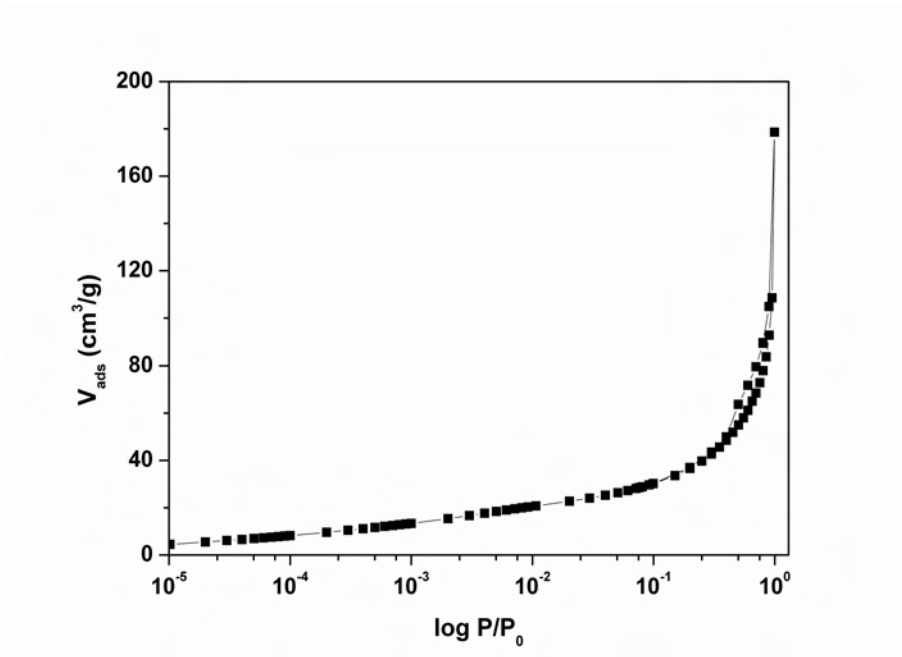


Abb. 5.88: N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des magnetisierten Al-calcinierten Montmorillonits

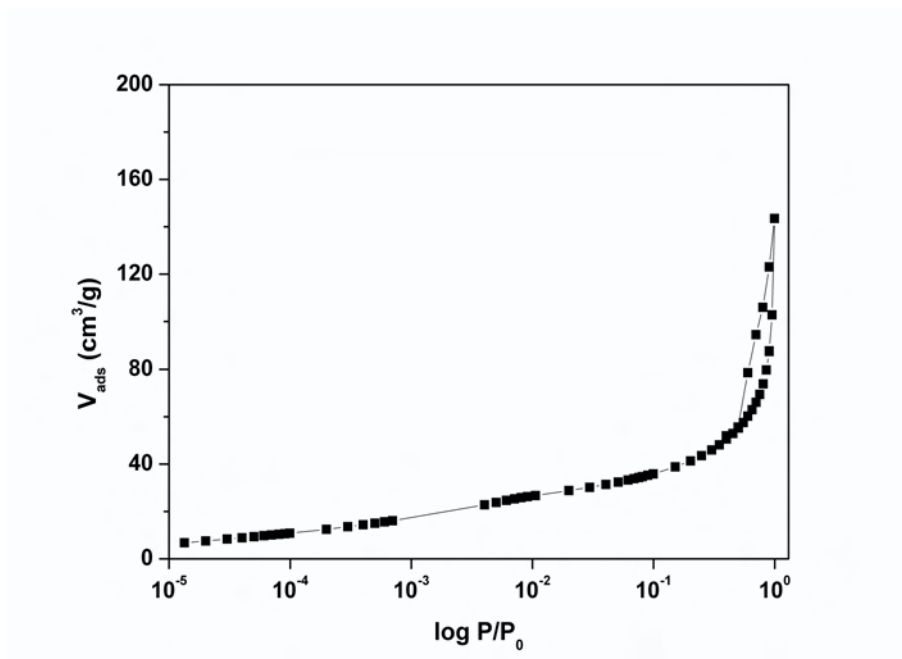


Abb. 5.89: N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des magnetisierten Zr-calcinierten Montmorillonits

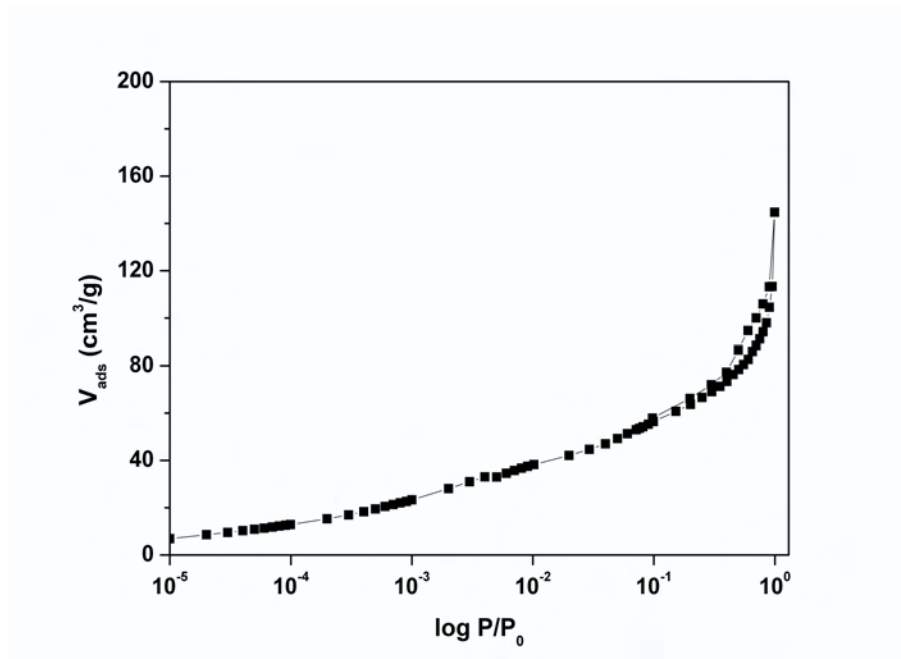


Abb. 5.90: N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des magnetisierten Cr-calcinierten Montmorillonits

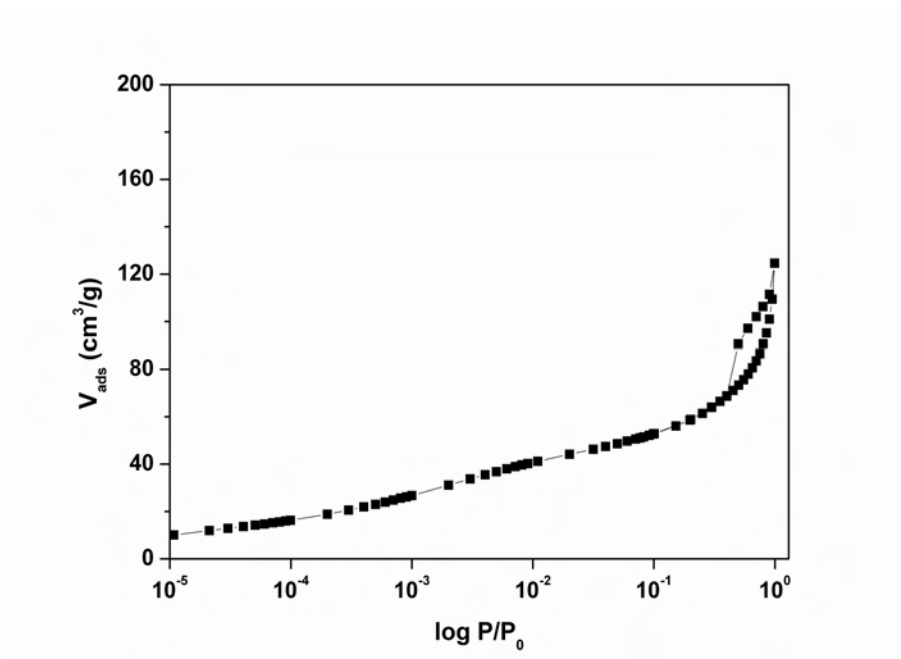


Abb. 5.91: N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des magnetisierten Al/Zr(1:1)-calcinierten Montmorillonits

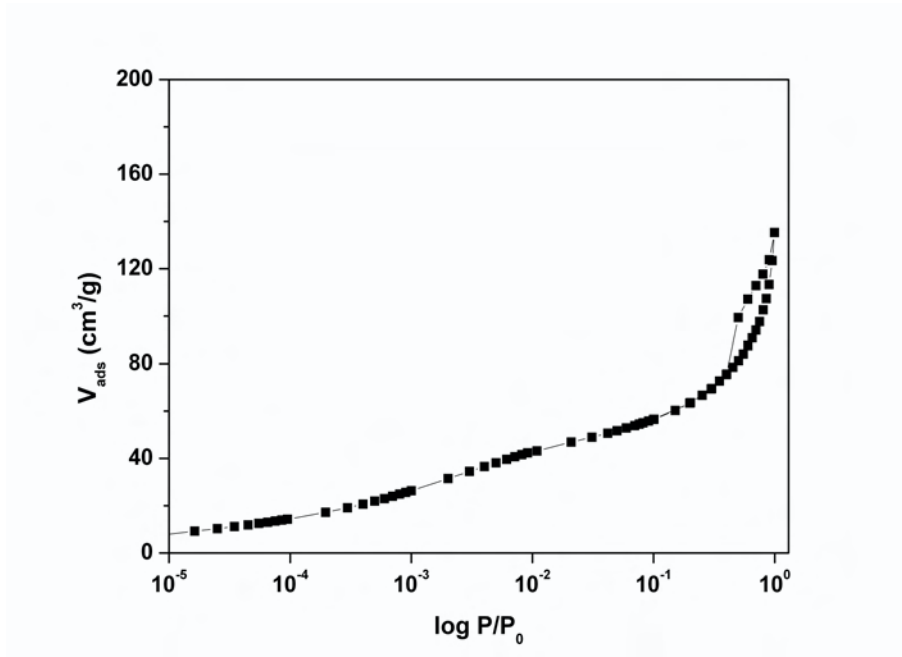


Abb. 5.92: N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des magnetisierten Al/Zr(1:2)-calcinierten Montmorillonits

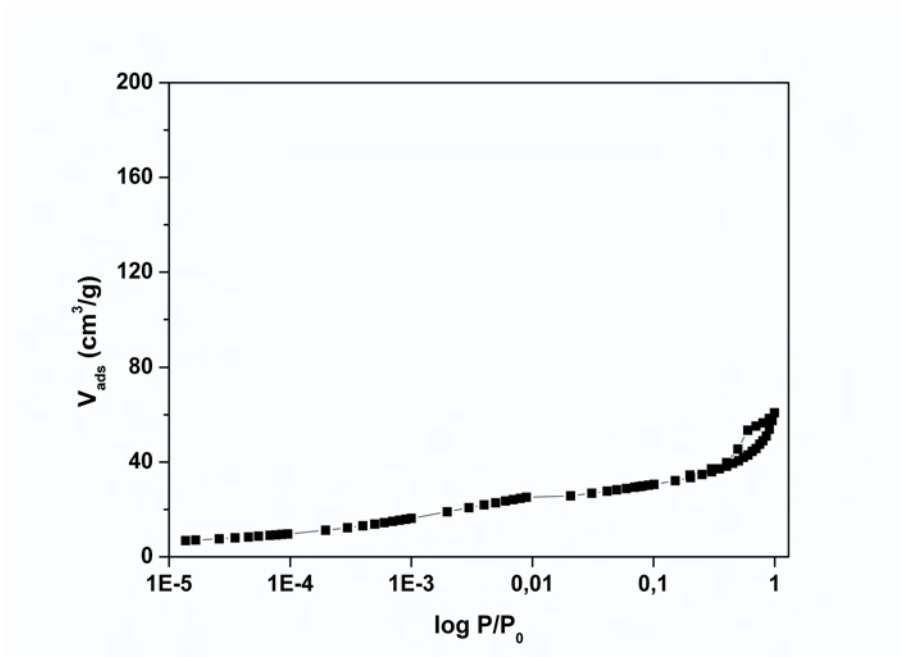


Abb. 5.93: N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des magnetisierten Al/Zr(2:1)-calcinierten Montmorillonits

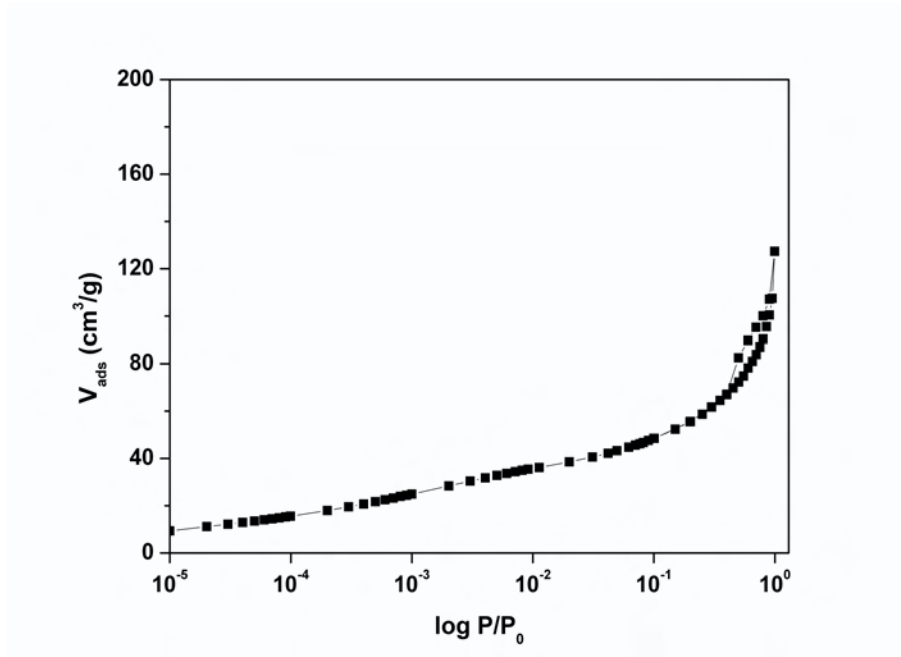


Abb. 5.94: N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des magnetisierten Al/Cr(1:1)-calcinierten Montmorillonits

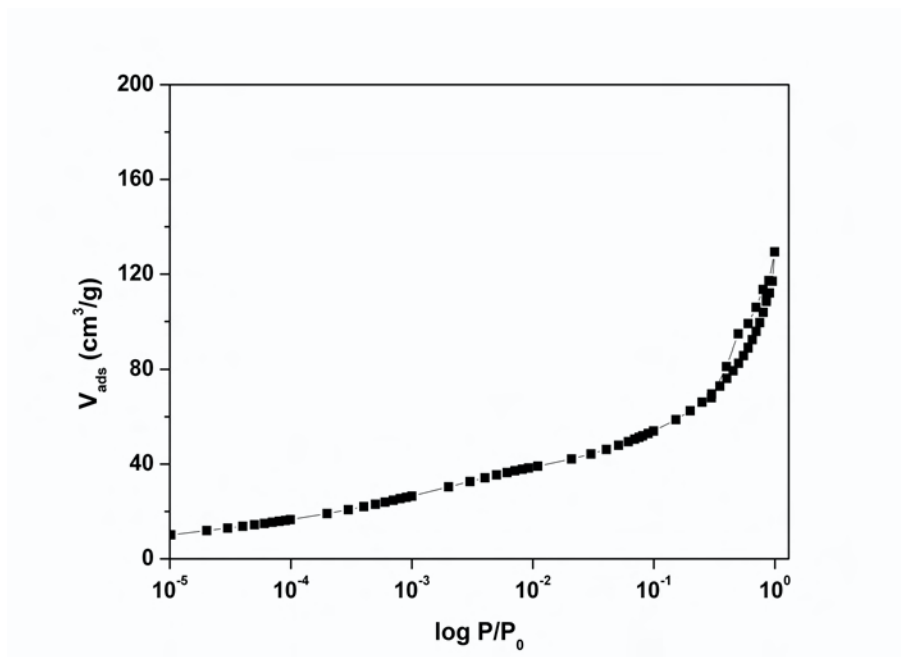


Abb. 5.95: N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des magnetisierten Al/Cr(1:2)-calcinierten Montmorillonits

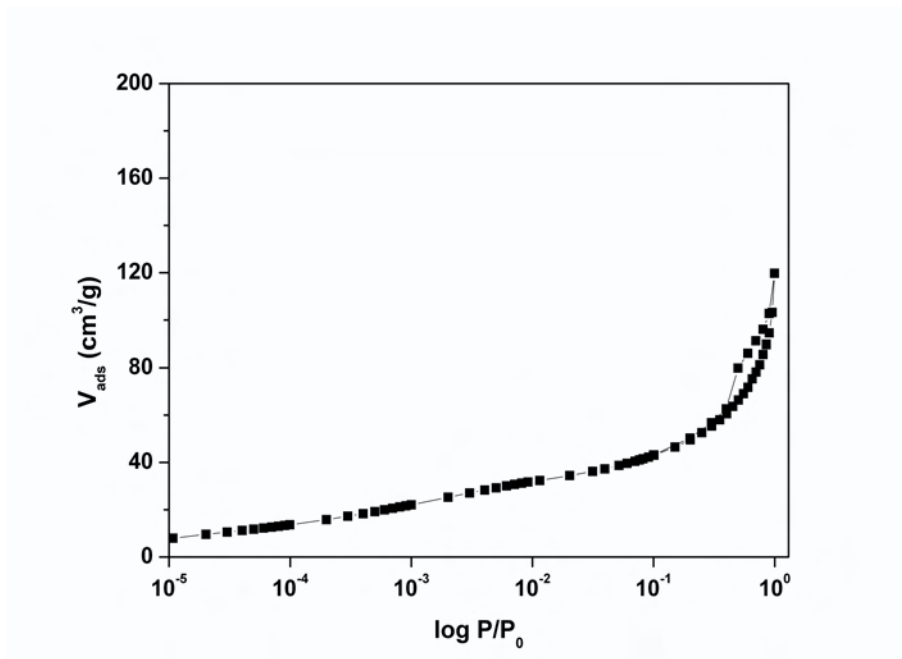


Abb. 5.96: N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des magnetisierten Al/Cr(2:1)-calcinierten Montmorillonits

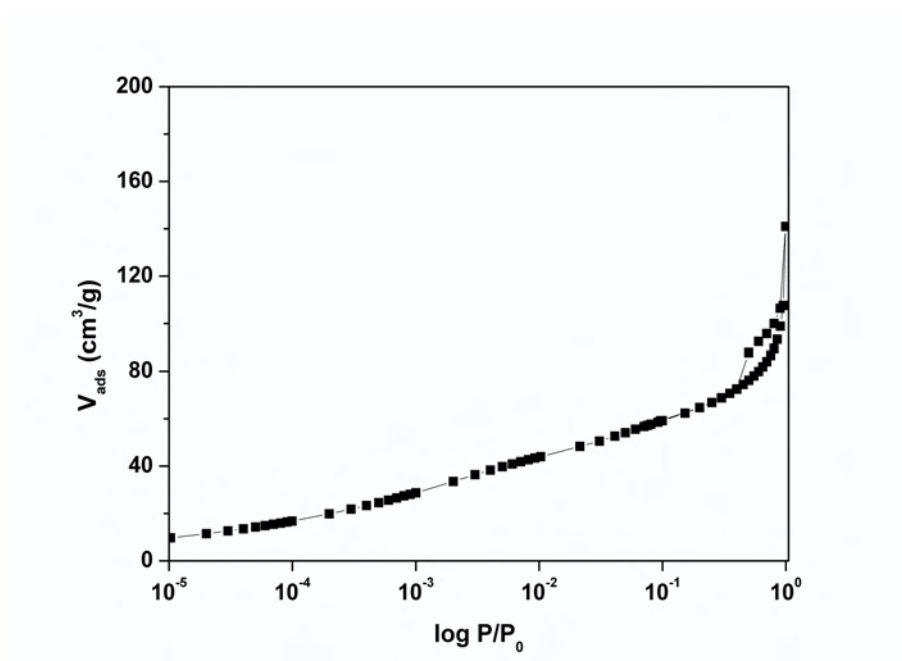


Abb. 5.97: N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des magnetisierten Cr/Zr(1:1)-calcinierten Montmorillonits

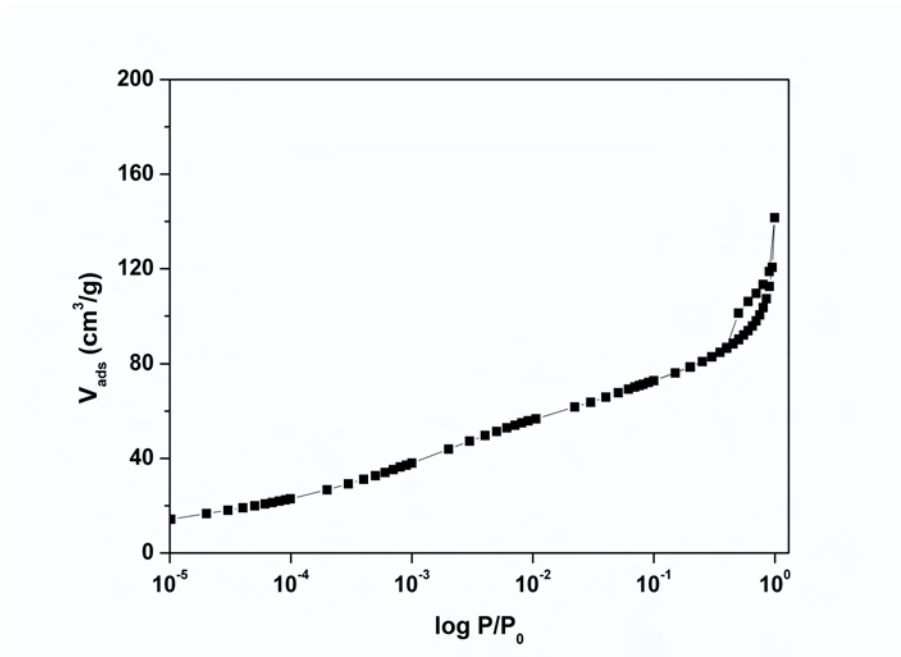


Abb. 5.98: N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des magnetisierten Cr/Zr(1:2)-calcinierten Montmorillonits

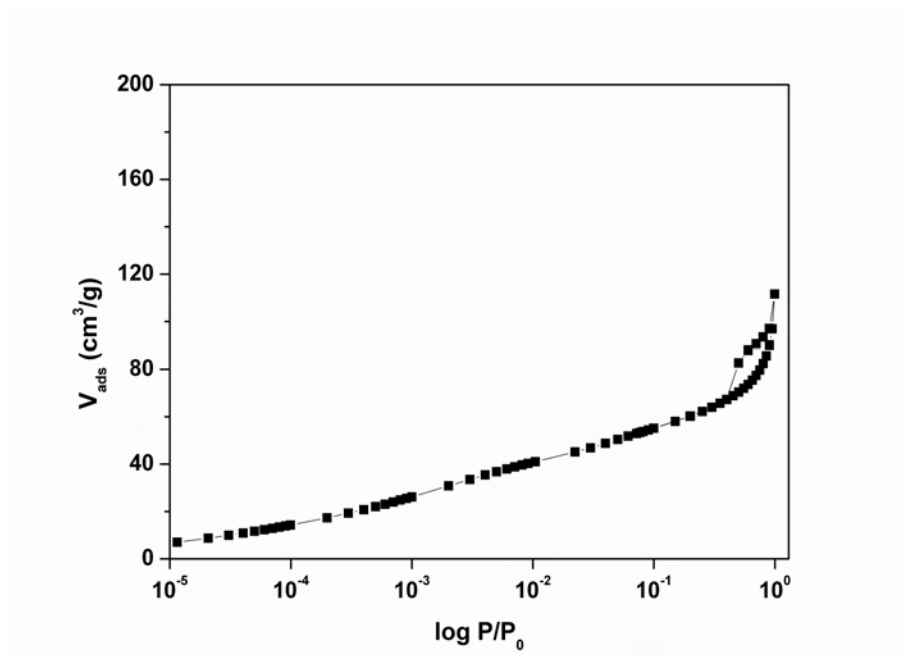


Abb. 5.99: N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des magnetisierten Cr/Zr(2:1)-calcinierten Montmorillonits

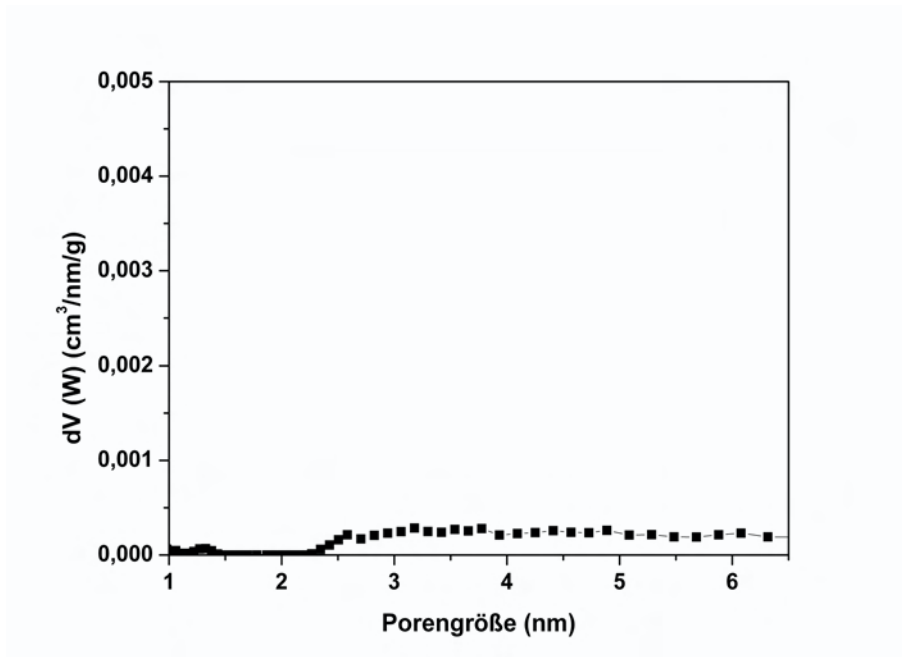


Abb. 5.100: Porengrößenverteilung des magnetisierten Al-calcinierten Montmorillonits

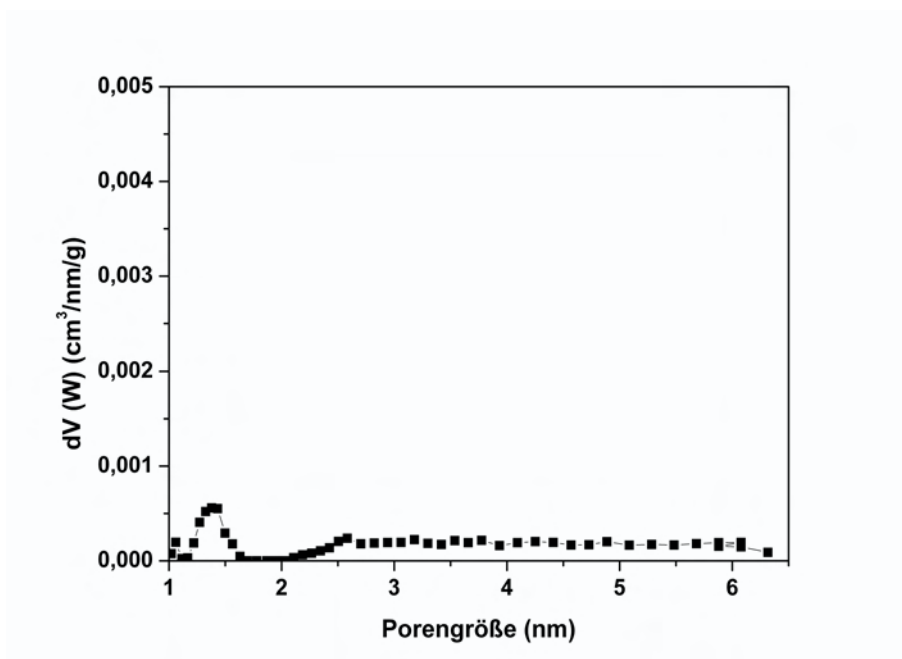


Abb. 5.101: Porengrößenverteilung des magnetisierten Zr-calcinierten Montmorillonits

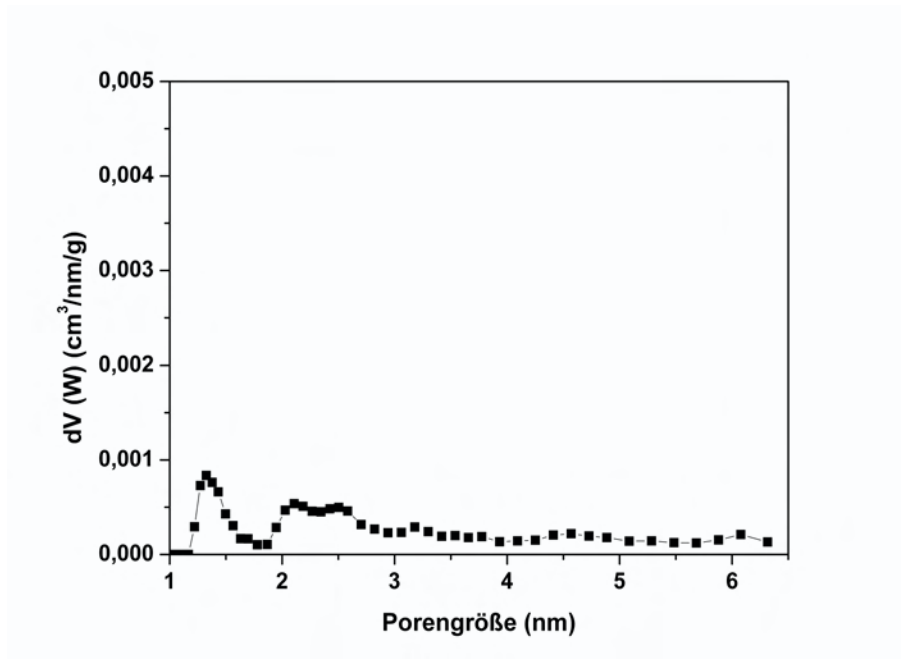


Abb. 5.102: Porengrößenverteilung des magnetisierten Cr-calcinierten Montmorillonits

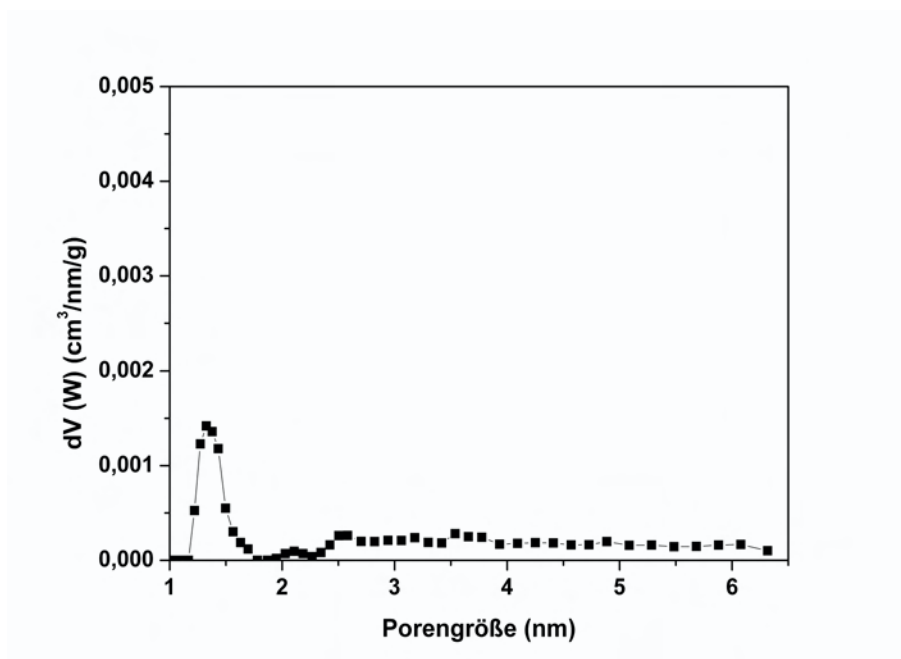


Abb. 5.103: Porengrößenverteilung des magnetisierten Al/Zr(1:1)-calcinierten Montmorillonits

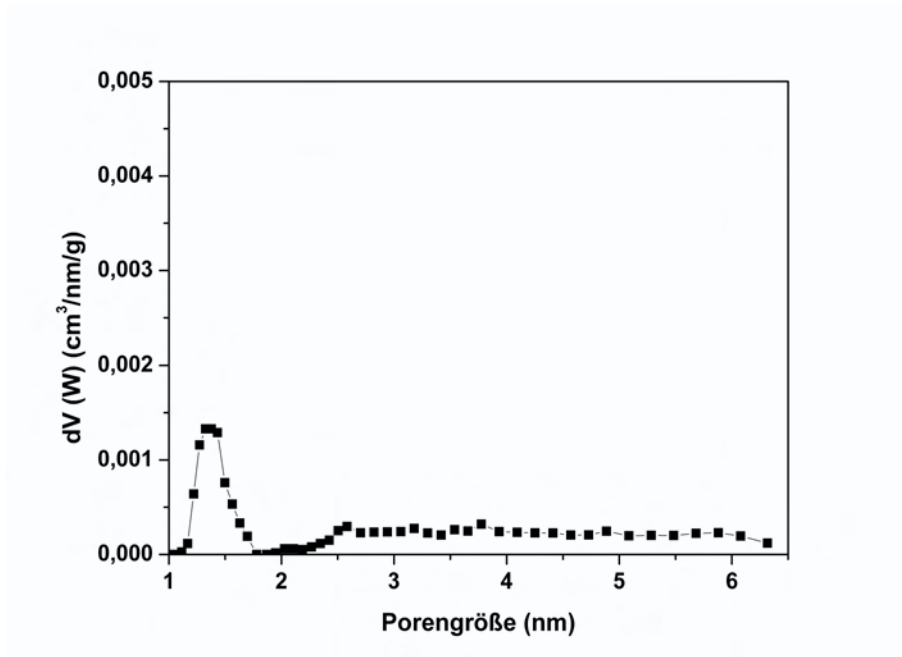


Abb. 5.104: Porengrößenverteilung des magnetisierten Al/Zr(1:2)-calcinierten Montmorillonits

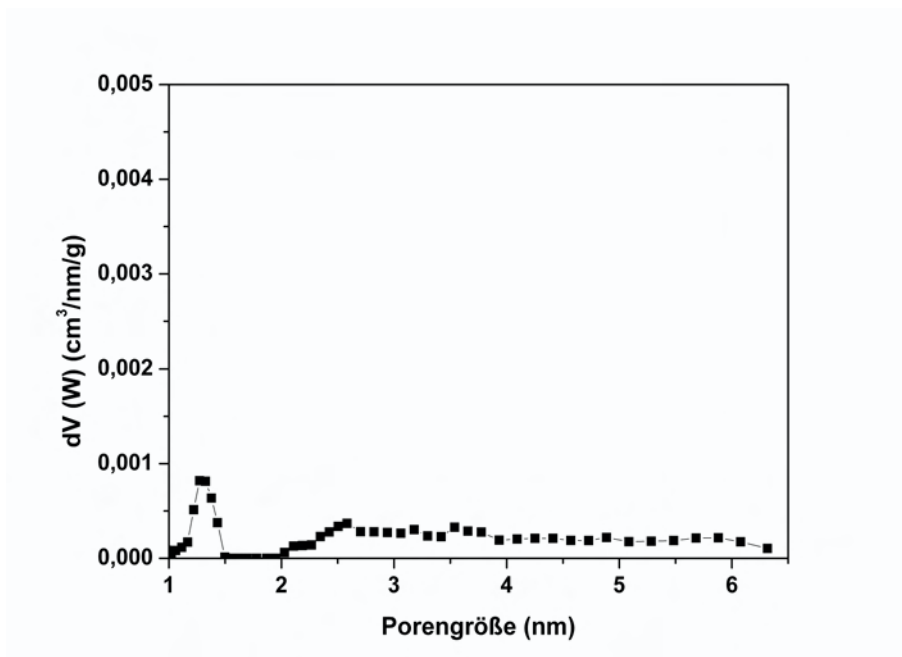


Abb. 5.105: Porengrößenverteilung des magnetisierten Al/Cr(1:1)-calcinierten Montmorillonits

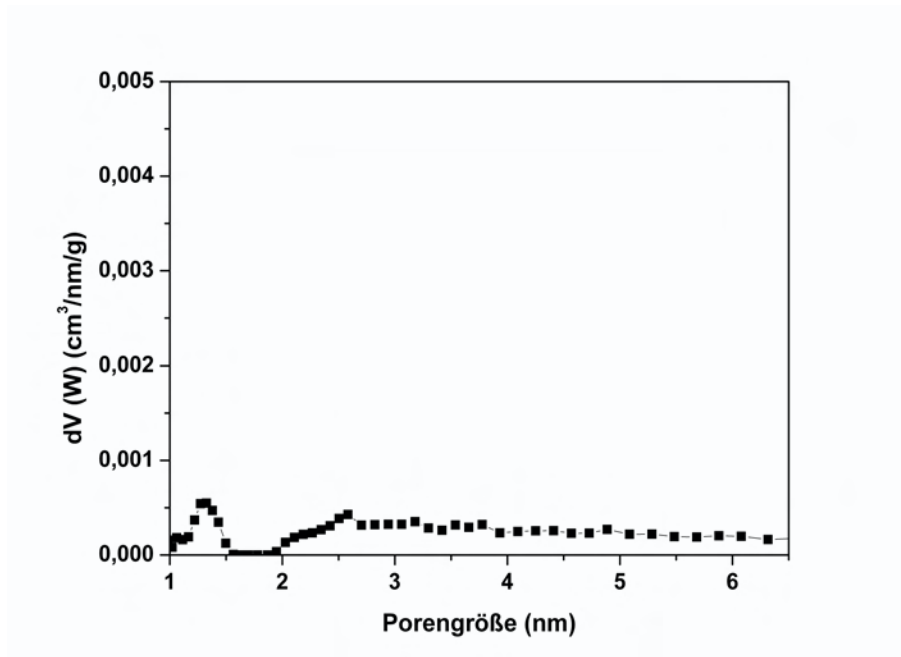


Abb. 5.106: Porengrößenverteilung des magnetisierten Al/Cr(1:2)-calcinierten Montmorillonits

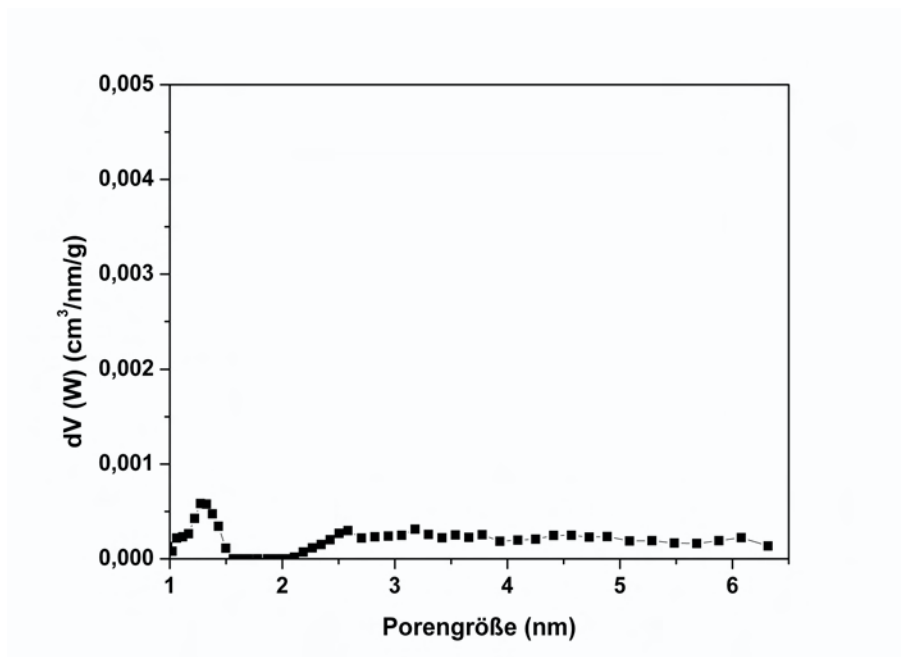


Abb. 5.107: Porengrößenverteilung des magnetisierten Al/Cr(2:1)-calcinierten Montmorillonits

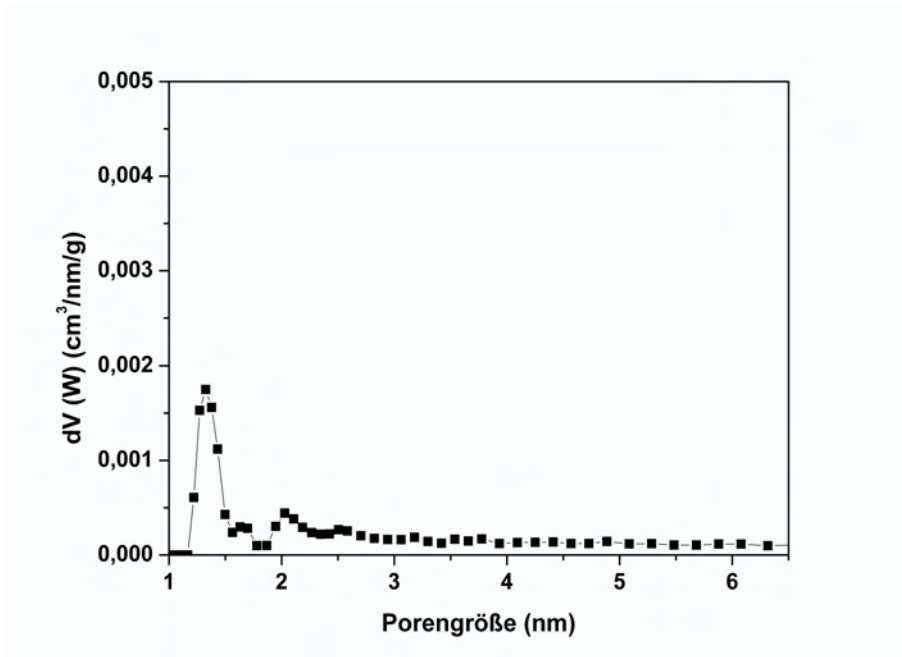


Abb. 5.108: Porengrößenverteilung des magnetisierten Cr/Zr(1:1)-calcinierten Montmorillonits

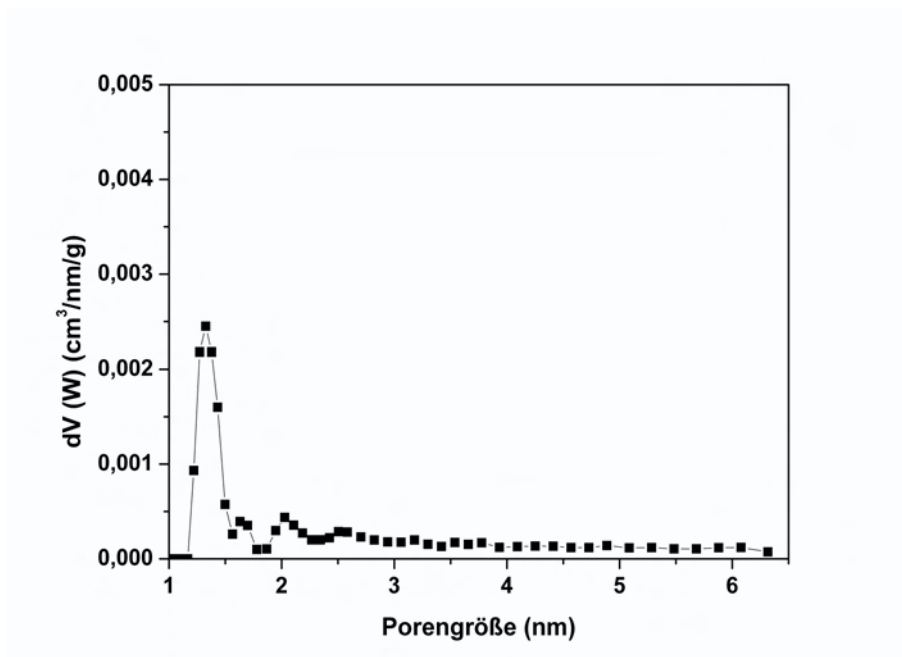


Abb. 5.109: Porengrößenverteilung des magnetisierten Cr/Zr(1:2)-calcinierten Montmorillonits

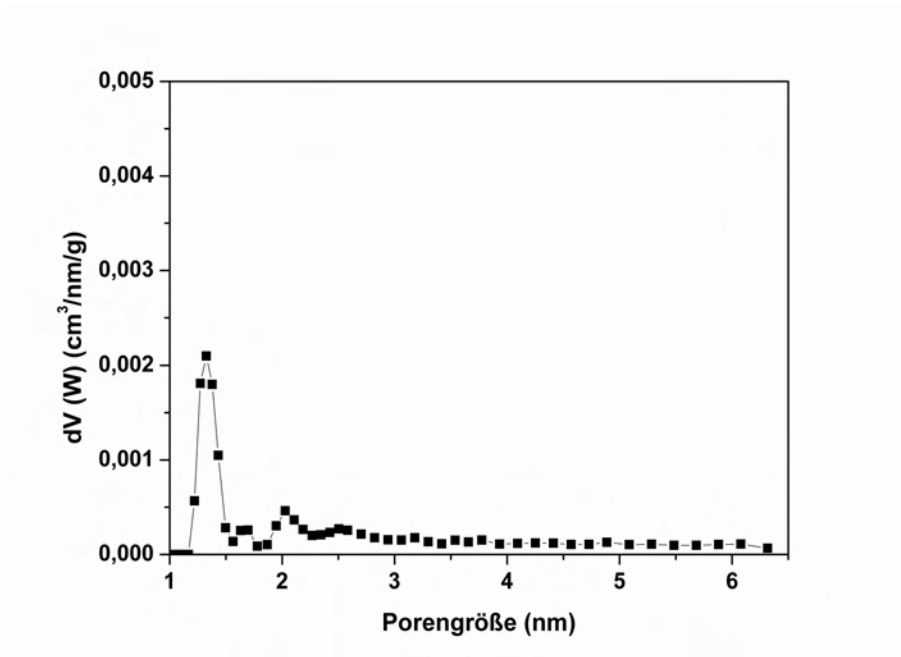


Abb. 5.110: Porengrößenverteilung des magnetisierten Cr/Zr(2:1)-calcinierten Montmorillonits

5.2.2 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Röntgenaufnahmen der mit Eisen behandelten calcinierten Proben zeigen, dass die Montmorillonitstruktur noch erhalten ist. Die starke Abnahme der Intensität der Röntgeninterferenzen weist jedoch darauf hin, dass Eisenoxid nicht nur in der Struktur interkaliert ist, sondern die gesamte Probe oberflächlich bedeckt. Eine eigene Eisenphase ist jedoch röntgenographisch nicht zu erkennen. Offensichtlich ist diese Eisen-Phase röntgenamorph. Die Bedeckung der Probe durch die (äußerst kleinen und feinen) Partikel der Fe-Phase verhindert ein deutliches Auftreten der XRD-Reflexe des Smektit.

In den mit Al, Zr und Cr homogen oder heterogen (d.h. durch Mischungen dieser drei Ionenarten) interkalierten Proben zeigen alle Proben deutliche Quellerscheinungen. Durch die anschließende Calcinierung nimmt dieser durch Quellung erzeugte Wert zwar ab, liegt aber immer noch über den Werten der ungequollenen Proben. Bei der Hinzufügung von Eisenionen (zu Al, Cr, Zr und zu den Mischungen dieser Ionen) nimmt der aufgequollene Wert noch etwas mehr ab, liegt jedoch immer noch über den unbehandelten Proben. Häufig ist dieser Quelleffekt in den Fe-zugesetzten Proben zwar noch deutlich, aber nur als sehr breiter Peak zu sehen (s. Abb. 5.111, 5.112, 5.113). Am deutlichsten messbar ist er in Interkalationen des Eisens mit Al und Zr (vgl. Tab. 5.18).

Die mit Al (+Fe), Cr (+Fe) und Zr (+Fe) behandelten Proben zeigen zwar noch deutlich die Röntgeninterferenzen (001), vor allem aber auch die niedrigeren Interferenzen (S. Abb. 5.111, 5.112, 5.113)). Diese sind jedoch in ihren Intensitäten sehr geschwächt. Am stärksten ist der (001)-Reflex im Diffraktogramm der mit Zr+Fe behandelten Probe (Abb. 5.112). Bei den heterogenen Interkalationen (Al, Cr, Zr+Fe) sind die Röntgenreflexe noch erkennbar, aber z.T. nur schwach intensiv und sehr breit (s. Abb. 5.114, 5.115, 5.116, 5.117, 5.118, 5.119).

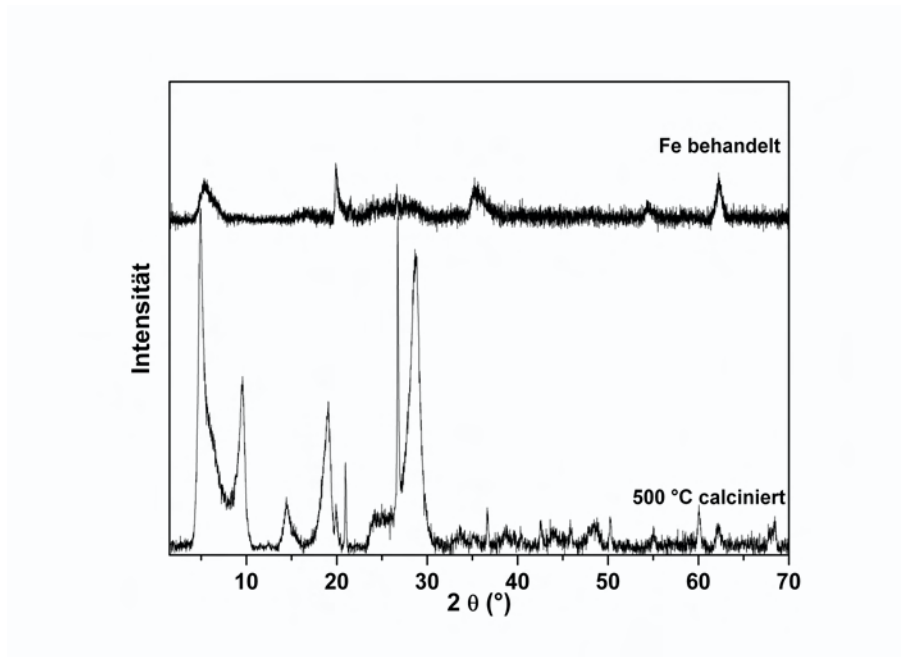


Abb. 5.111: XRD des Al-calcinierten- (untere Kurve) und anschließend magnetisierten- (obere Kurve) Montmorillonits

Tab. 5.18: XRD-Daten des homogen calcinierten und magnetisierten Montmorillonits

Probe	d001[nm]
Na-SWy2	1,51
Al-P	1,82
Al-P-M	1,70
Zr-P	1,71
Zr-P-M	1,51
Cr-P	2,31
Cr-P-M	-

P: Zr und Cr wurden bei 300°C calciniert

nur Al-P wurde bei 500°C calciniert

M: magnetisiert

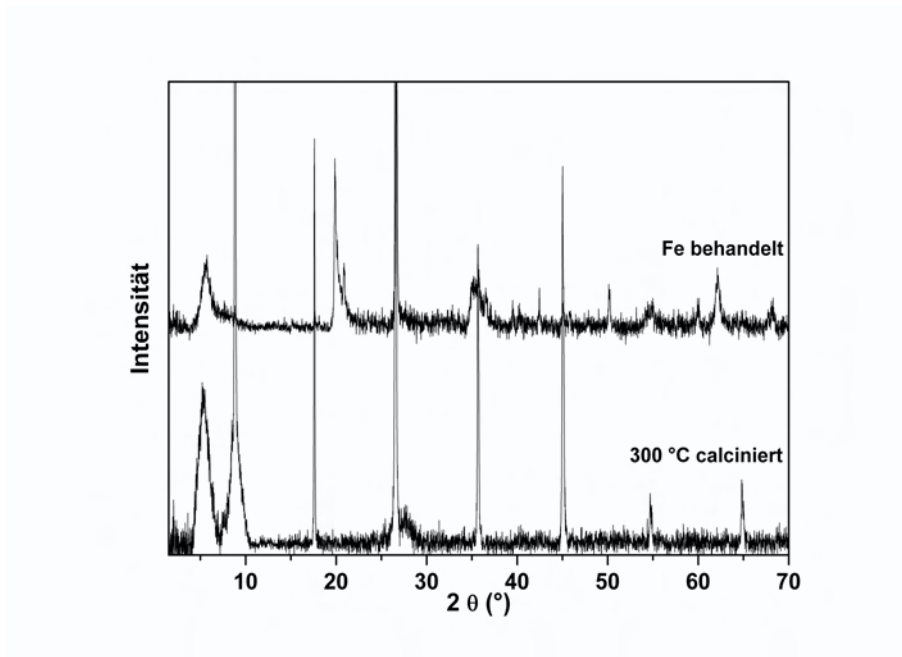


Abb. 5.112: XRD des Zr-calcierten- (untere Kurve) und anschließend magnetisierten- (obere Kurve) Montmorillonits

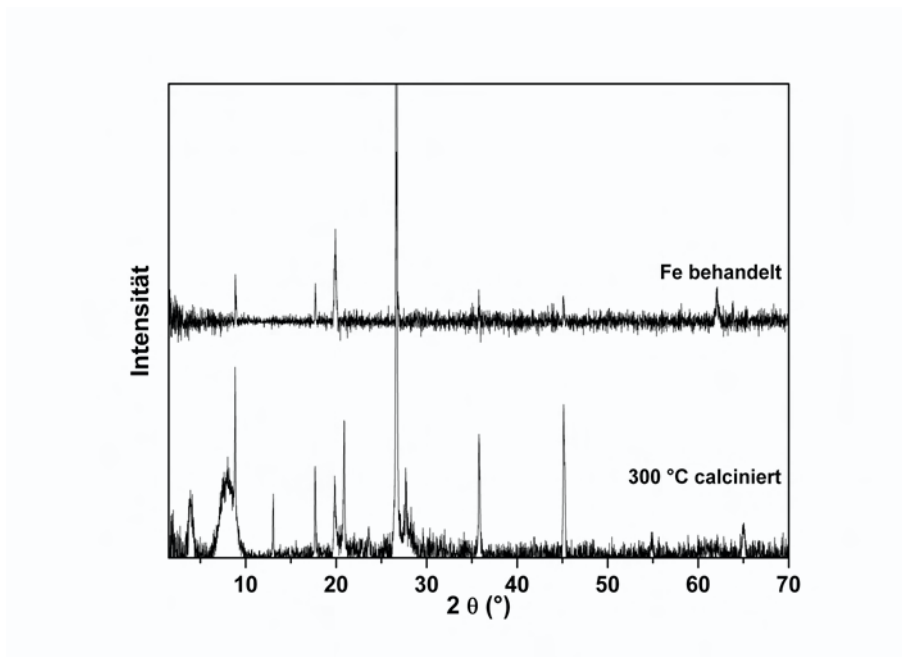


Abb. 5.113: XRD des Cr-calcierten- (untere Kurve) und anschließend magnetisierten- (obere Kurve) Montmorillonits

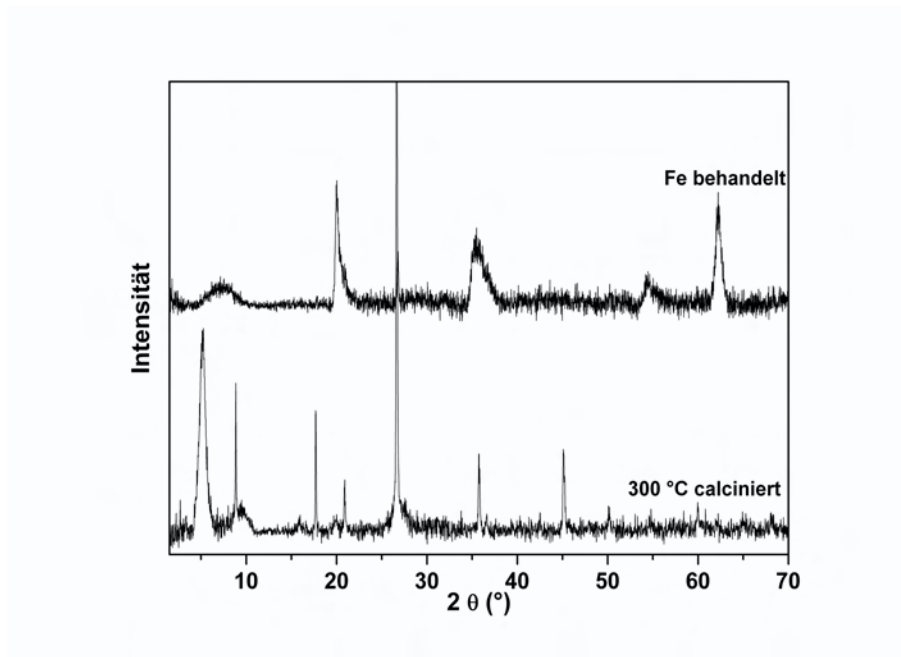


Abb. 5.114: XRD des Cr/Zr(1:2)-calcinieren- (untere Kurve) und anschließend magnetisierten- (obere Kurve) Montmorillonits

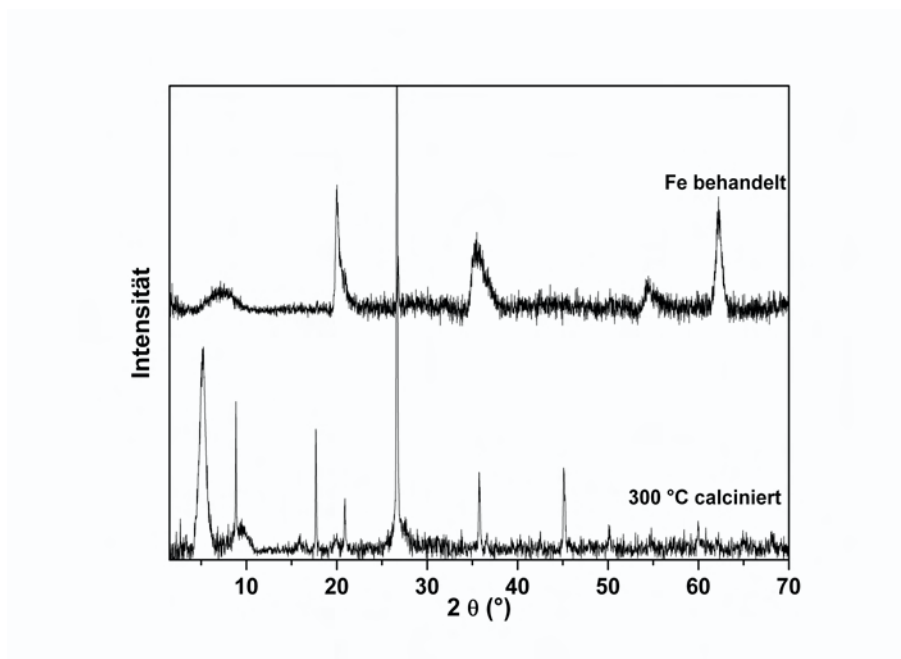


Abb. 5.115: XRD des Cr/Zr(1:2)-calcinieren- (untere Kurve) und anschließend magnetisierten- (obere Kurve) Montmorillonits

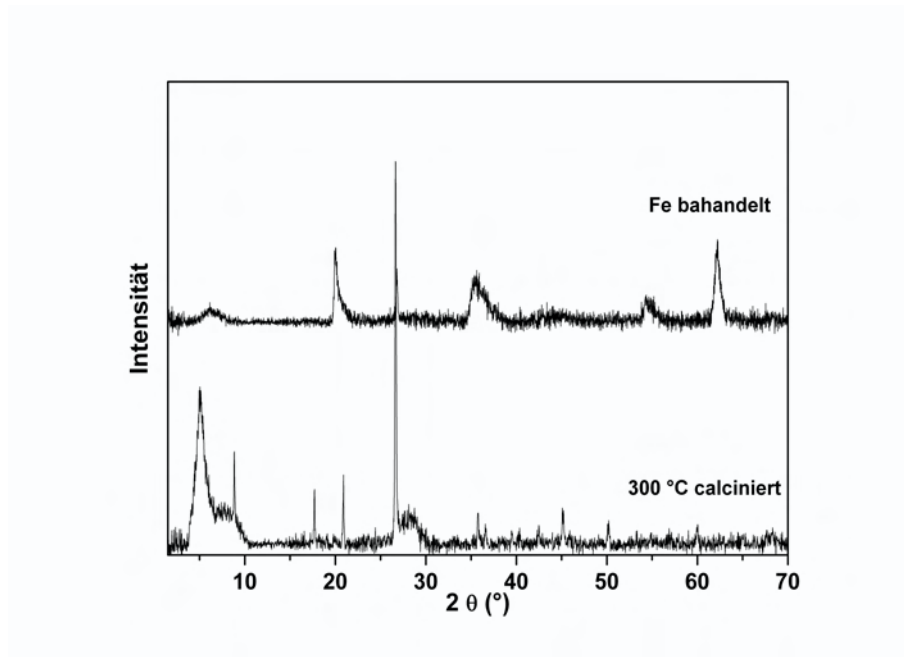


Abb. 5.116: XRD des Al/Cr(1:1)-calcinierten- (untere Kurve) und anschließend magnetisierten- (obere Kurve) Montmorillonits

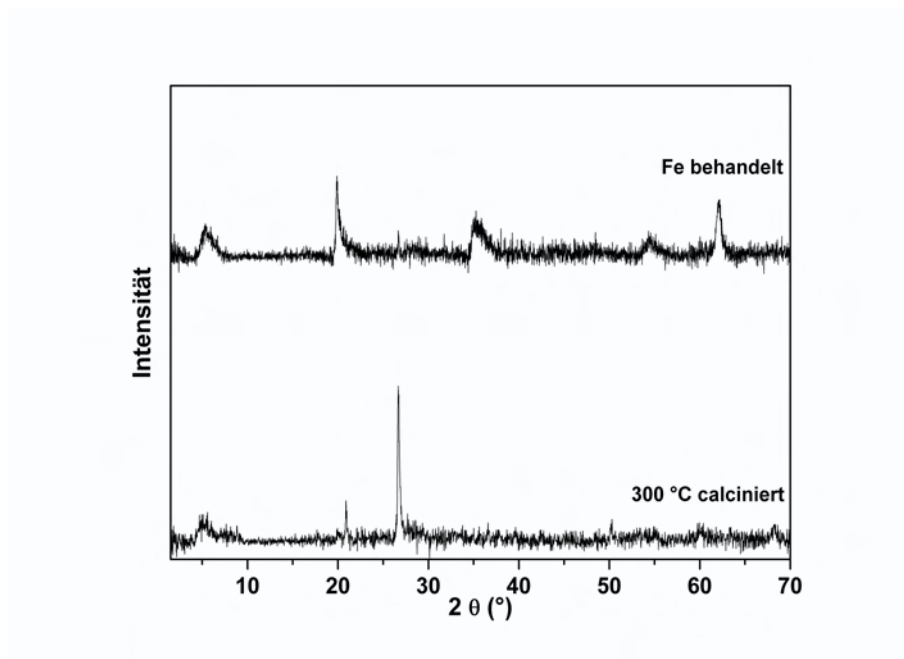


Abb. 5.117: XRD des Al/Cr(1:2)-calcinierten- (untere Kurve) und anschließend magnetisierten- (obere Kurve) Montmorillonits

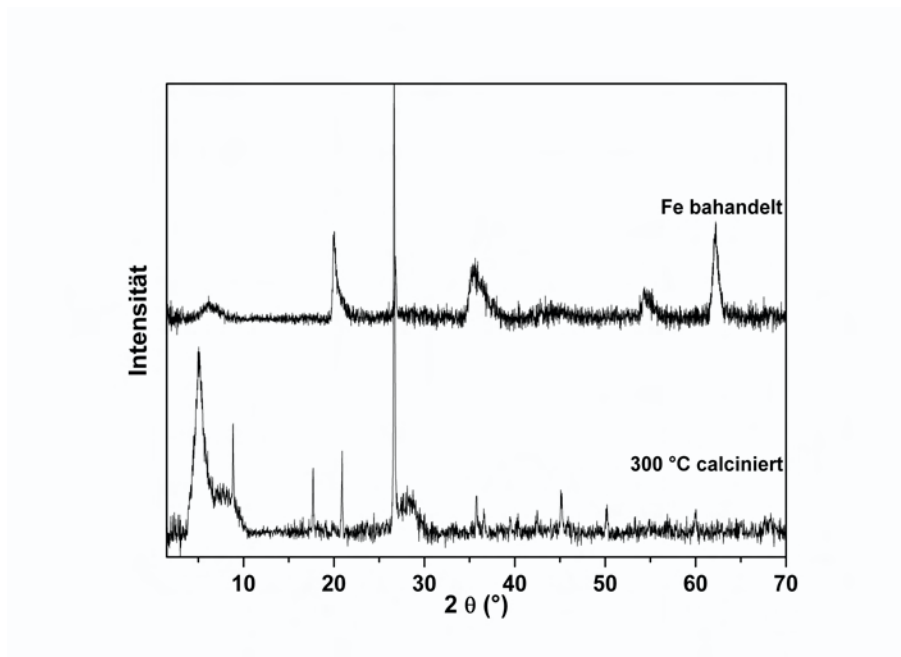


Abb. 5.118: XRD des Al/Zr(1:1)-calcinieren- (untere Kurve) und anschließend magnetisierten- (obere Kurve) Montmorillonits

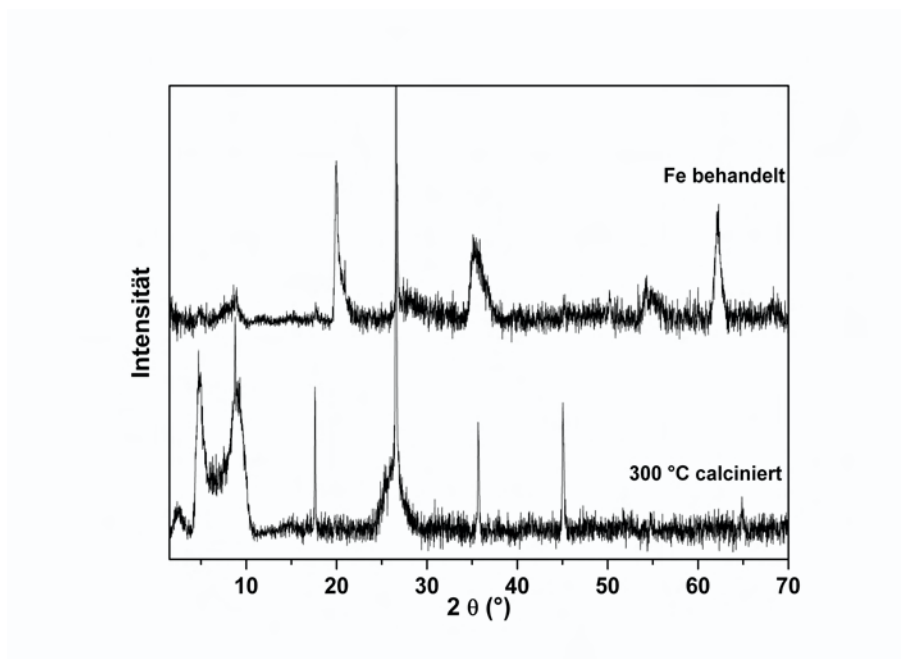


Abb. 5.119: XRD des Al/Zr(1:2)-calcinieren- (untere Kurve) und anschließend magnetisierten- (obere Kurve) Montmorillonits

5.2.3 Ergebnisse der Wellenlängendispersiven Röntgenfluoreszenz Analyse (WD-RFA)

Die chemischen Analysen der magnetisierten Pillared Clays sind in den Tabellen 5.19 und 5.20 aufgeführt. Die erhöhten Fe_2O_3 - und Na_2O -Werte resultieren aus der Behandlung der Pillared Clays mit Eisen und der anschließenden Reduktion mittels $NaBH_4$.

Tab. 5.19: RFA-Daten des homogen magnetisierten Montmorillonits [Gew. %]

Element	Al-P-M	Zr-P-M	Cr-P-M
SiO_2	43,63	38,05	31,27
Al_2O_3	21,75	13,53	11,16
ZrO_2	0,01	12,44	0,02
Cr_2O_3	0,00	0,00	17,63
Fe_2O_3	4,95	4,32	3,95
Na_2O	8,00	8,60	8,36
CaO	0,12	0,11	0,11
MgO	1,76	1,57	1,28
K_2O	0,03	0,02	0,02
P_2O_5	0,02	0,03	0,01
TiO_2	0,09	0,08	0,06
GV	17,59	12,81	17,82

P: Zr und Cr wurden bei $300^\circ C$ calciniert

nur Al-P wurde bei $500^\circ C$ calciniert

M: magnetisiert

Tab. 5.20: RFA-Daten des heterogen magnetisierten Montmorillonits [Gew. %]

Element	Al/Zr	Al/Zr	Al/Zr	Al/Cr	Al/Cr	Al/Cr	Cr/Zr	Cr/Zr	Cr/Zr
Verhältniss	(1:1)	(1:2)	(2:1)	(1:1)	(1:2)	(2:1)	(1:1)	(1:2)	(2:1)
SiO₂	35,70	34,71	31,29	35,38	33,67	37,84	37,82	36,99	32,08
Al₂O₃	11,93	11,58	11,65	15,03	17,23	15,78	13,07	13,02	11,26
ZrO₂	25,88	18,75	20,17	0,01	0,01	0,01	11,23	12,11	10,13
Cr₂O₃	0,00	0,00	0,00	15,32	12,90	11,73	5,66	7,63	4,58
Fe₂O₃	3,80	3,60	4,15	6,30	5,14	6,80	4,62	4,78	3,81
Na₂O	4,24	6,05	6,70	5,83	6,99	5,97	4,99	4,45	9,64
CaO	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,12
MgO	1,32	1,32	1,23	1,41	1,38	1,48	1,48	1,48	1,31
K₂O	0,09	0,05	0,03	0,05	0,02	0,06	0,04	0,02	0,02
P₂O₅	0,04	0,03	0,04	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02
TiO₂	0,09	0,08	0,07	0,07	0,07	0,08	0,08	0,08	0,07
GV	16,22	18,15	20,69	16,86	16,67	16,11	17,92	16,60	18,40

P: bei 300°C calciniert

M: magnetisiert

5.2.4 Kationenaustausch (CEC)

Komplizierter als bei den nicht magnetisierten Proben werden die Strukturen und die austauschbaren Kationenwerte bei der Zufügung von Eisen und der anschließenden Reduktion mittels $NaBH_4$ (vgl. Tab. 5.21 und 5.22). Der auszutauschende Wert wird durch die Zugabe des Eisens auf 60 – 80% der Originalprobe erhöht. Durch die Bildung einer neuen Phase aus einem Gemisch von Fe^{II} und Fe^{III} steigt die Anzahl der zur Verfügung stehenden austauschbaren Kationen.

Wie bei den interkalierten und calcinierten Proben werden bei allen magnetisierten Proben Kationen gegen den Kupfer-Triethylentetramin-Komplex ausgetauscht (Tab. 5.14 und 5.15). Hier werden jedoch viel mehr Kationen als in den calcinierten Poren ausgetauscht. Diese höheren CEC-Werte sind zu erklären durch das Vorhandensein der magnetischen Phase. Die magnetisierten Proben weisen allerdings immer noch niedrigere Werte im Vergleich zum Ursprungsmaterial (Na-Montmorillonit) auf.

Tab. 5.21: CEC-Daten des homogen calcinierten und magnetisierten Montmorillonits

Probe	CEC [meq / 100g]	CEC-Abnahme [%]
Na-SWy2	85	
Al-P	16	81
Al-P-M	66	22
Zr-P	47	45
Zr-P-M	76	11
Cr-P	35	59
Cr-P-M	79	8

P: Zr und Cr wurden bei $300^\circ C$ calciniert

nur Al-P wurde bei $500^\circ C$ calciniert

M: magnetisiert

Dabei *nimmt* der *CEC*-Wert in folgender Reihenfolge *zu* bzw. die *Stabilität* des *calcinierten* - und *magnetisierten* - Montmorillonits *ab*:

- im **homogen calcinierten Montmorillonit**

Al (16 meq/100 g) → Cr (35 meq/100 g) → Zr (47 meq/100 g)

- im **homogen magnetisierten PILC**

Al (66 meq/100 g) → Zr (76 meq/100 g) → Cr (79 meq/100 g)

- im **heterogen calcinierten Montmorillonit**

Al-Zr (27-33 meq/100 g) → Al-Cr (34-36 meq/100 g) → Cr-Zr (29-43 meq/100 g)

- im **heterogen magnetisierten PILC**

Al-Zr (52-60 meq/100 g) → Al-Cr (70-72 meq/100 g) → Cr-Zr (80-83 meq/100 g)

Tab. 5.22: CEC-Daten des heterogen calcinierten und magnetisierten Montmorillonits

Probe	CEC [<i>meq</i> /100g]	CEC-Abnahme [%]
Na-SWy2	85	
Al/Zr-P (1:1)	31	64
Al/Zr-P (1:1)-M	57	33
Al/Zr-P (1:2)	33	62
Al/Zr-P (1:2)-M	52	38
Al/Zr-P (2:1)	27	68
Al/Zr-P (2:1)-M	60	30
Al/Cr-P (1:1)	36	57
Al/Cr-P (1:1)-M	70	17
Al/Cr-P (1:2)	34	60
Al/Cr-P (1:2)-M	72	16
Al/Cr-P (2:1)	39	54
Al/Cr-P (2:1)-M	71	59
Cr/Zr-P (1:1)	36	58
Cr/Zr-P (1:1)-M	83	3
Cr/Zr-P (1:2)	43	50
Cr/Zr-P (1:2)-M	80	6
Cr/Zr-P (2:1)	29	65
Cr/Zr-P (2:1)-M	81	5

P: bei 300°C calciniert

M: magnetisiert

5.2.5 Mössbauerdaten

Die Mössbauerspektren wurden bei Raumtemperatur und 80 K aufgenommen. In den Abbildungen 5.120 bis 5.129 sind die Mössbauerspektren der homogen (Al) und heterogen (Al/Zr) magnetisierten Proben dargestellt.

Tab. 5.23: Mössbauer-Daten bei Raumtemperatur

Probe	Fe^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Fe^{3+}	Fe^{2+}/Fe^{3+}
	IS (mm/s)	QS (mm/s)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	Verhältnis
Al-P-M	1,33	2,40	0,36	0,76	0,01
Al/Zr-P (2:1)-M	1,31	2,48	0,29	0,9	0,26
Al/Zr-P (1:1)-M	1,37	2,53	0,32	0,82	0,04
Al/Zr-P (1:2)-M	1,29	2,50	0,34	0,83	0,12
Cr/Zr-P (2:1)-M	1,31	2,89	0,56	0,78	0,08

P: bei 300°C calciniert

nur Al-P wurde bei 500°C calciniert

M: magnetisiert

Die Spektren zeigen neben dem paramagnetischen Fe^{3+} Doublet noch ein kleines Doublet, welches dem Fe^{2+} zugewiesen werden kann. Sämtliche Spektren zeigen außerdem einen breiten und diffusen Untergrund. Die Ursache dafür ist das gesplittete Sexttset, welches durch eine magnetische Phase entstanden ist. Damit ist erwiesen, dass ein Teil des Fe^{3+} in Fe^{2+} reduziert wurde. Eine magnetische Phase kann bestätigt werden. Wegen der kleinen und geringen Anzahl der Partikel kann die Art der magnetischen Phase nicht ermittelt werden.

Tab. 5.24: Mössbauer-Daten bei 80K

Probe	Fe^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Fe^{3+}	Fe^{2+}/Fe^{3+}
	IS (mm/s)	QS (mm/s)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	Verhältnis
Al-P-F	2,78	2,88	0,40	0,81	0,05
Al/Zr-P (2:1)-M	1,26	3,04	0,46	0,81	0,28
Al/Zr-P (1:1)-M	1,51	2,59	0,42	0,89	0,08
Al/Zr-P (1:2)-M	1,48	2,56	0,43	0,89	0,06
Cr/Zr-P (2:1)-M	1,28	3,09	0,46	0,80	0,07

P: bei $300^{\circ}C$ calciniert

nur Al-P wurde bei $500^{\circ}C$ calciniert

M: magnetisiert

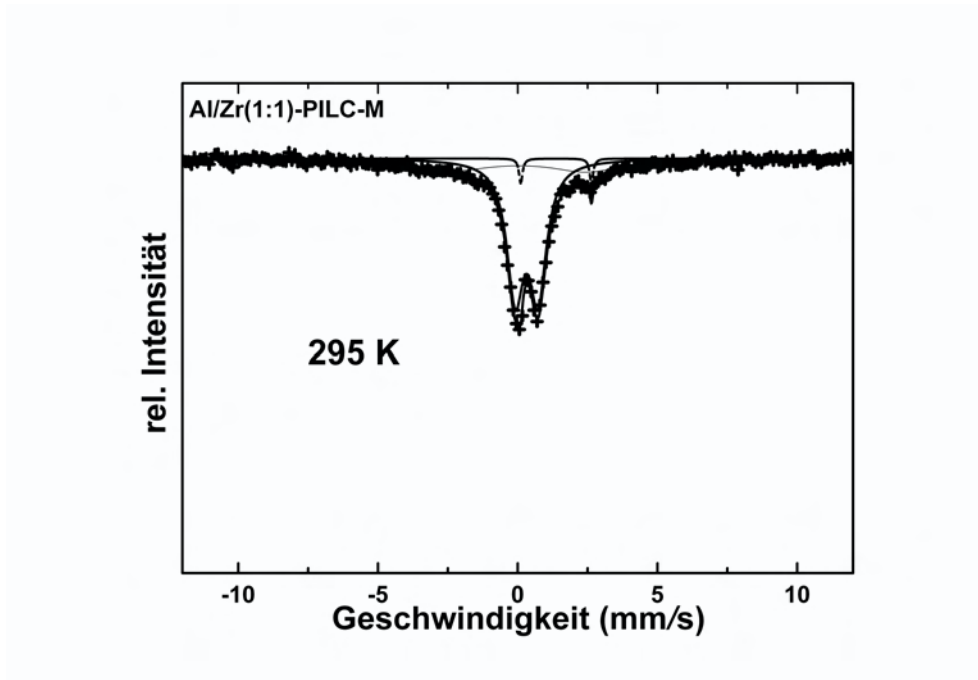


Abb. 5.120: Mössbauer Spektrum des magnetisierten Al/Zr(1:1)-calcinierten-Montmorillonits bei 295K

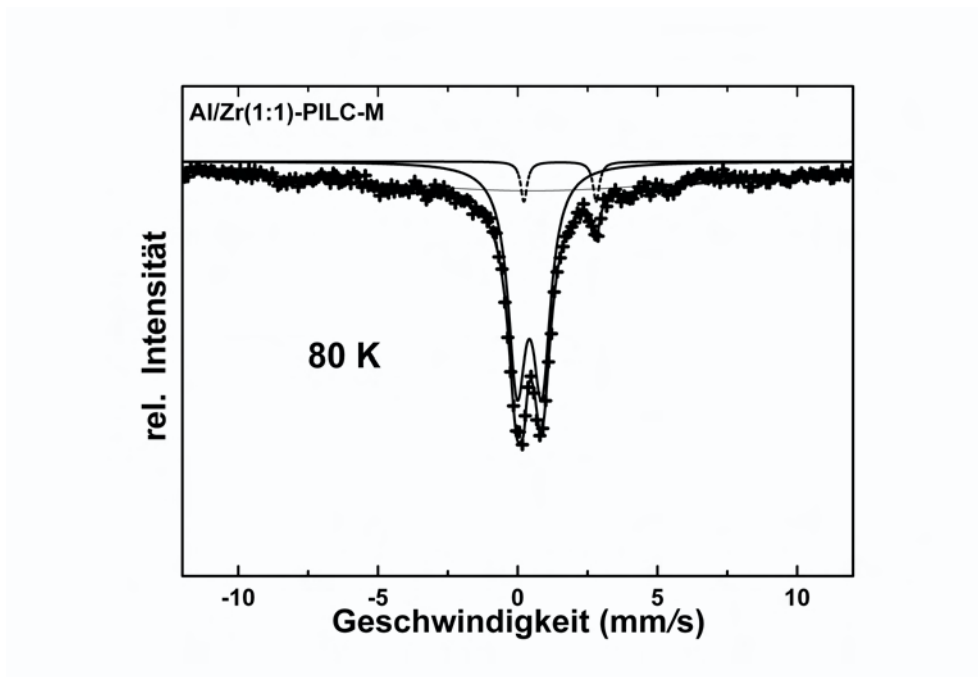


Abb. 5.121: Mössbauer Spektrum des magnetisierten Al/Zr(1:1)-calcinierten-Montmorillonits bei 80K

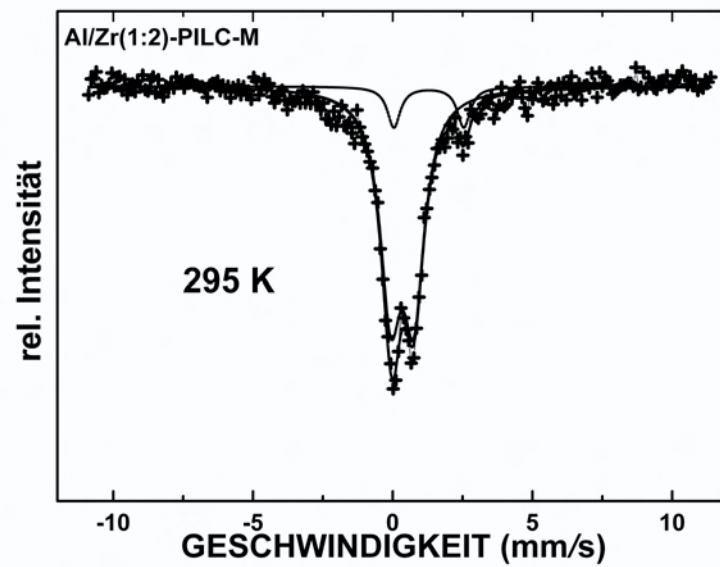


Abb. 5.122: Mössbauer Spektrum des magnetisierten Al/Zr(1:2)-calcinierten-Montmorillonits bei 295K

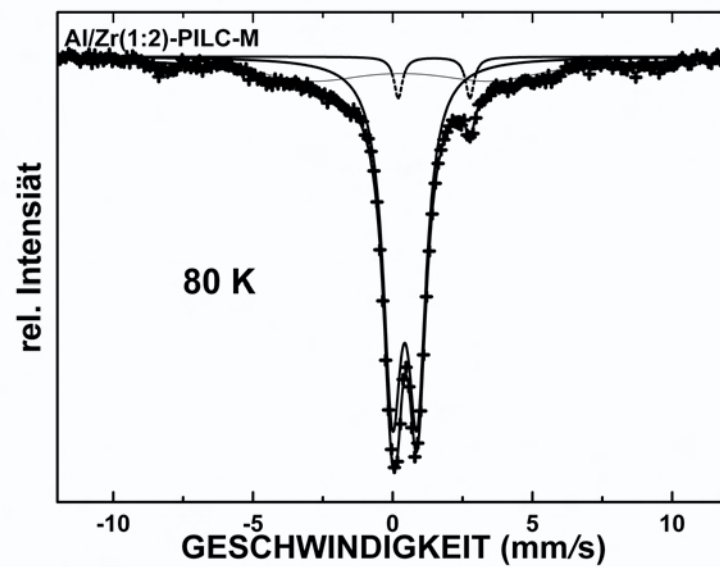


Abb. 5.123: Mössbauer Spektrum des magnetisierten Al/Zr(1:2)-calcinierten-Montmorillonits bei 80K

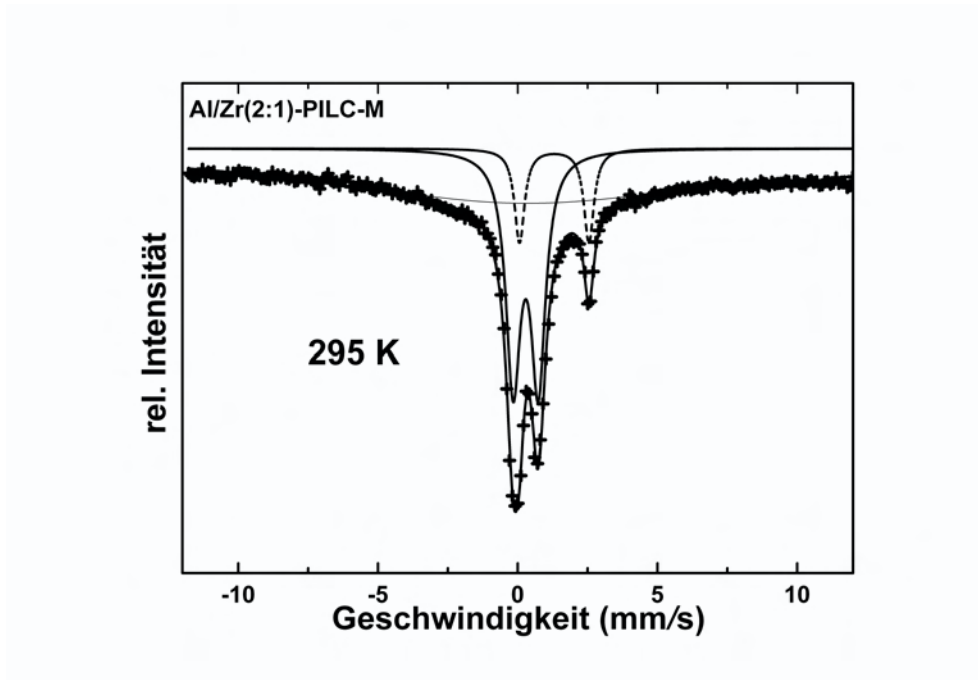


Abb. 5.124: Mössbauer Spektrum des magnetisierten Al/Zr(2:1)-calcinierten-Montmorillonits bei 295K

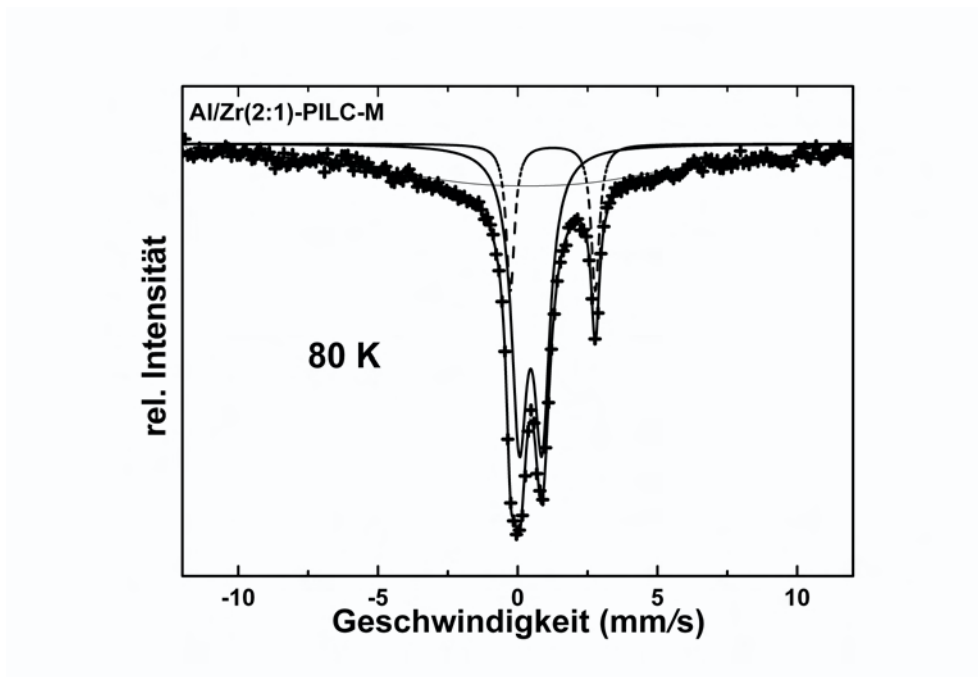


Abb. 5.125: Mössbauer Spektrum des magnetisierten Al/Zr(1:1)-calcinierten-Montmorillonits bei 80K

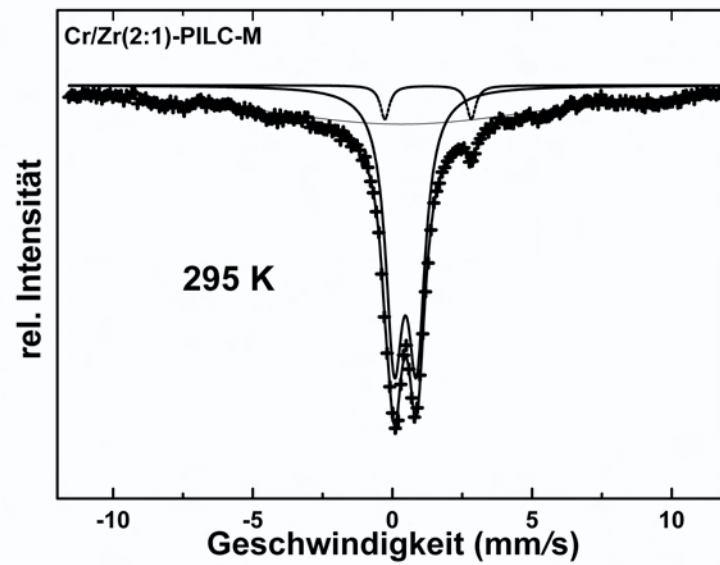


Abb. 5.126: Mössbauer Spektrum des magnetisierten Cr/Zr(2:1)-calcinierten-Montmorillonits bei 295K

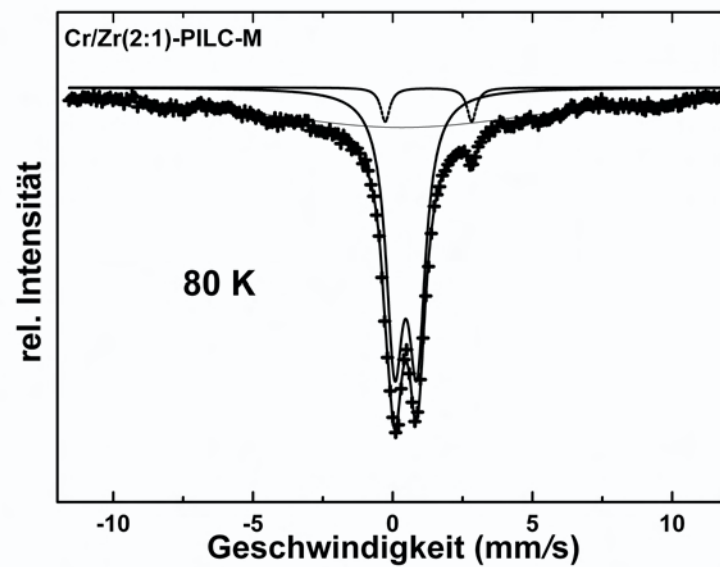


Abb. 5.127: Mössbauer Spektrum des magnetisierten Cr/Zr(2:1)-calcinierten-Montmorillonits bei 80K

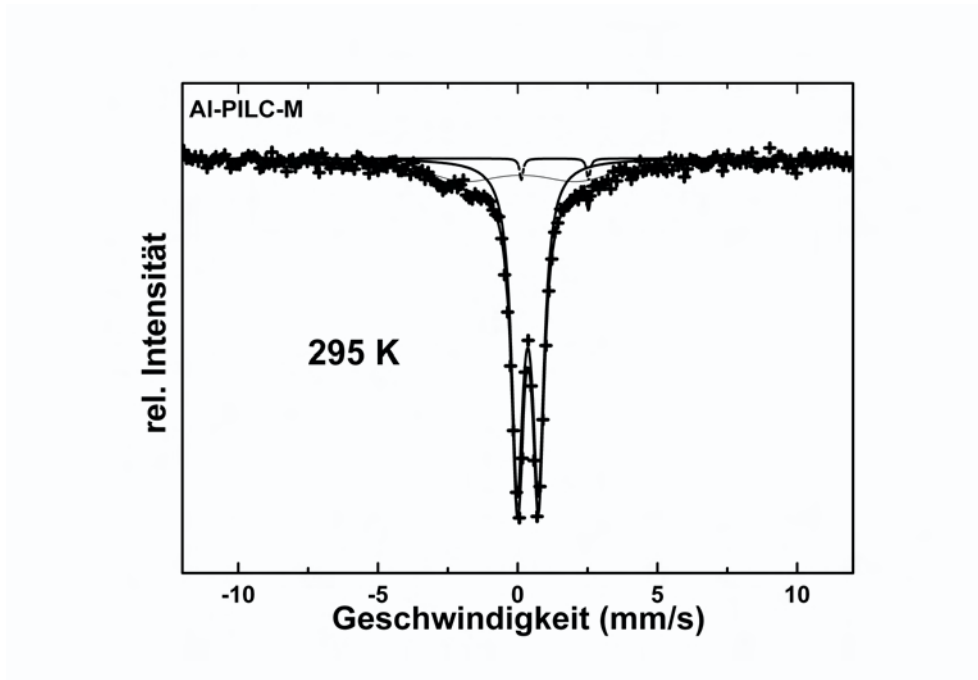


Abb. 5.128: Mössbauer Spektrum des magnetisierten Al-calcinierten-Montmorillonits bei 295K

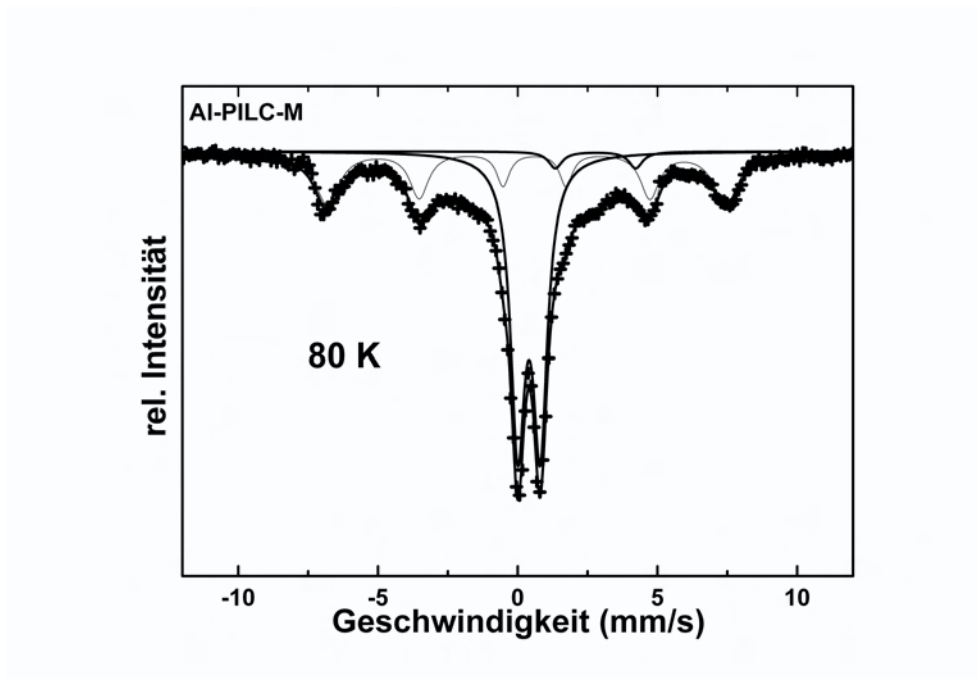


Abb. 5.129: Mössbauer Spektrum des magnetisierten Al-calcinierten-Montmorillonits bei 80K

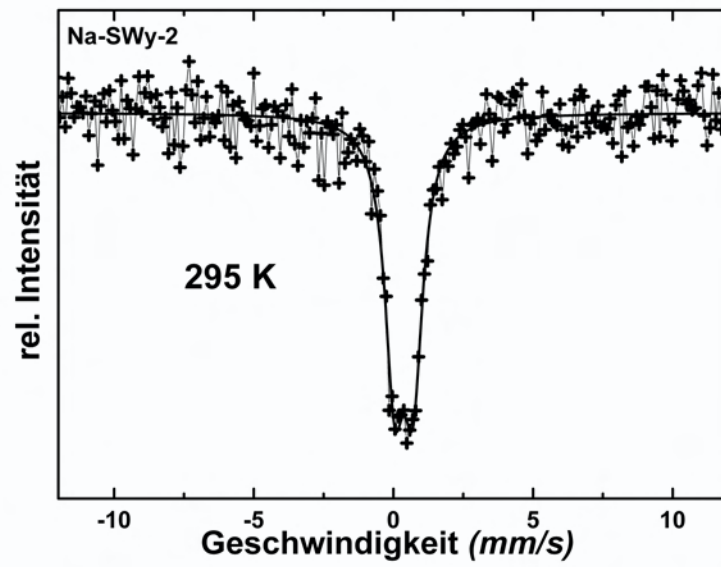


Abb. 5.130: Mössbauer Spektrum des Montmorillonits bei 295K

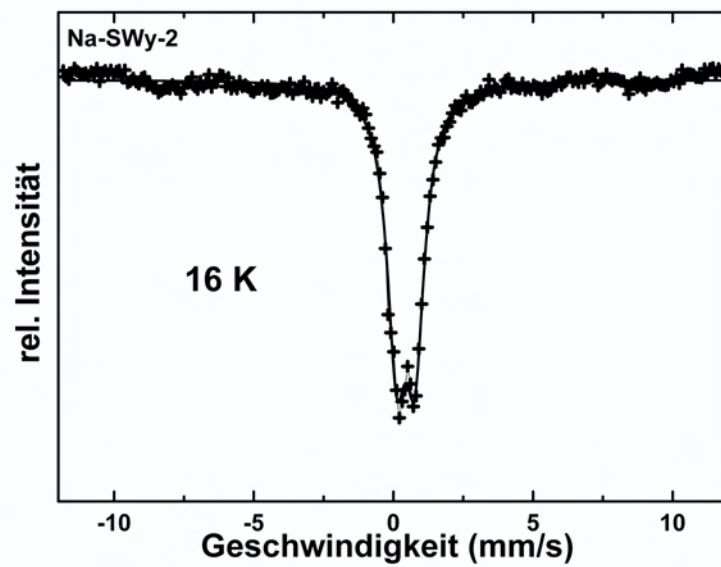


Abb. 5.131: Mössbauer Spektrum des Montmorillonits bei 16K

5.2.6 Ergebnisse der spezifischen magnetischen Sättigung

Die spezifische Sättigungsmagnetisierung M_s der magnetisierten Proben wurde mittels eines alternierenden Gradient Magnetometers (AGM) bei Raumtemperatur erfasst. Die Daten der magnetischen Sättigung liegen in den Tabellen 5.25 und 5.26 vor. Den höchsten M_s -Wert in den homogenen PILC besitzt die magnetisierte Al-Probe mit $54 \text{ Am}^2/\text{kg}$, während den niedrigsten Wert die magnetisierte Cr-Probe mit $17 \text{ Am}^2/\text{kg}$ aufweist. In den heterogen magnetisierten PILC zeigte die Cr-Zr-Serie die höchsten M_s -Werte ($33\text{-}41 \text{ Am}^2/\text{kg}$). Etwas niedrigere Werte sind in der Al-Zr-Serie ($23\text{-}34 \text{ Am}^2/\text{kg}$) zu finden. Die niedrigsten M_s -Daten in den heterogenen PILC wurden in der Al-Zr-Serie gemessen ($9\text{-}17 \text{ Am}^2/\text{kg}$).

Der M_s -Wert von reinem Magnetit liegt (zum Vergleich) zwischen 90-92, der von reinem Maghemit (zum Vergleich) bei 60 und von elementarem Eisen bei $218 \text{ Am}^2/\text{kg}$ (MICHALOWSKI UND SCHNEIDER, 2006). Daher kann vermutet werden, dass eine dieser Phasen in sehr geringen Mengen und in einem schlecht kristallinen Zustand in den Proben verteilt ist. In den Abbildungen 5.132 bis 5.143 sind die Sättigungsmagnetisierungen der homogen und heterogen magnetisierten Proben dargestellt.

Das zugefügte Eisen, welches für die Magnetisierung der PILC verantwortlich ist, wurde aus den RFA-Daten entnommen. Dabei wurde der Gehalt an zugefügtem Eisen in der Probe wie folgt ermittelt (BACHIR, 2009):

$$Fe_2O_{3\text{zugef.}} = Fe_2O_{3M-PILC} - Fe_2O_{3PILC} \cdot S \quad (5.1)$$

Hier wurde zuerst das Eisen aus der calcinierten Probe mit dem Faktor (S) korrigiert. Dieser Faktor ist das SiO_2 -Verhältniss zwischen der calcinierten Probe und dem Montmorillonit. Das zugefügte Eisen in der magnetisierten Probe liegt bei allen Proben zwischen (1,4-4 Gew.%).

Tab. 5.25: Daten der magnetischen Sättigung des homogen magnetisierten Montmorillonits

Probe	Zugefügtes Fe_2O_3 Gew.%	M_s Am^2/kg (zugefügtes Fe_2O_3)
Al-P-M	1,68	54
Zr-P-M	1,98	46
Cr-P-M	2,02	17

P: Zr und Cr bei $300^\circ C$ calciniert

nur Al-P wurde bei $500^\circ C$ calciniert

M: magnetisiert

Tab. 5.26: Daten der magnetischen Sättigung des heterogen magnetisierten Montmorillonits

Probe	Zugefügtes Fe_2O_3 Gew.%	M_s Am^2/kg (zugefügtes Fe_2O_3)
Al/Zr-P (1:1)-M	1,91	23
Al/Zr-P (1:2)-M	1,36	34
Al/Zr-P (2:1)-M	2,07	34
Al/Cr-P (1:1)-M	4,04	16
Al/Cr-P (1:2)-M	3,14	17
Al/Cr-P (2:1)-M	3,65	9
Cr/Zr-P (1:1)-M	1,90	41
Cr/Zr-P (1:2)-M	2,08	28
Cr/Zr-P (2:1)-M	1,78	33

P: bei $300^\circ C$ calciniert

nur Al-P wurde bei $500^\circ C$ calciniert

M: magnetisiert

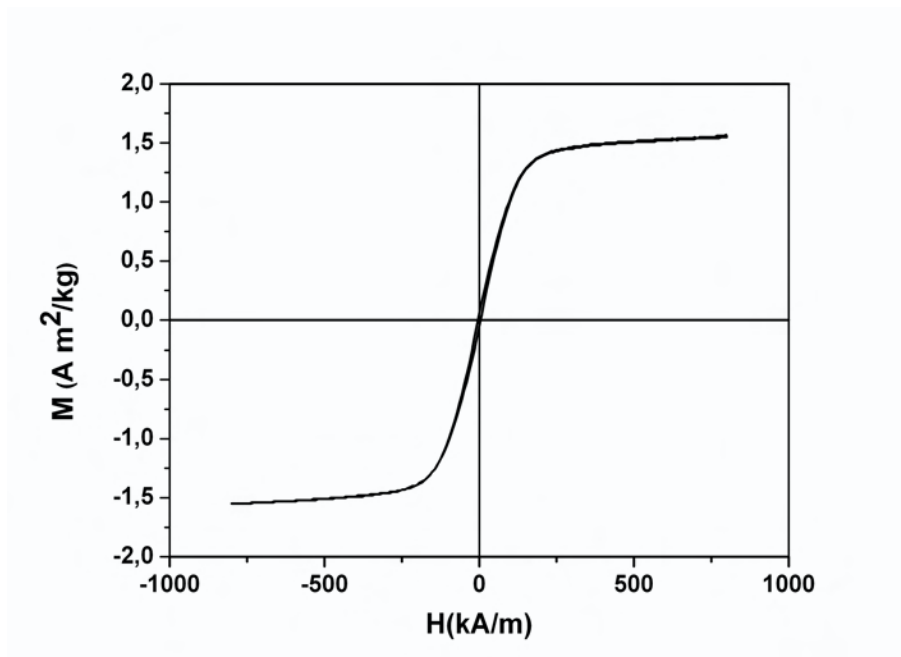


Abb. 5.132: Magnetisierungskurven des magnetisierten Al-calcinierten-Montmorillonits

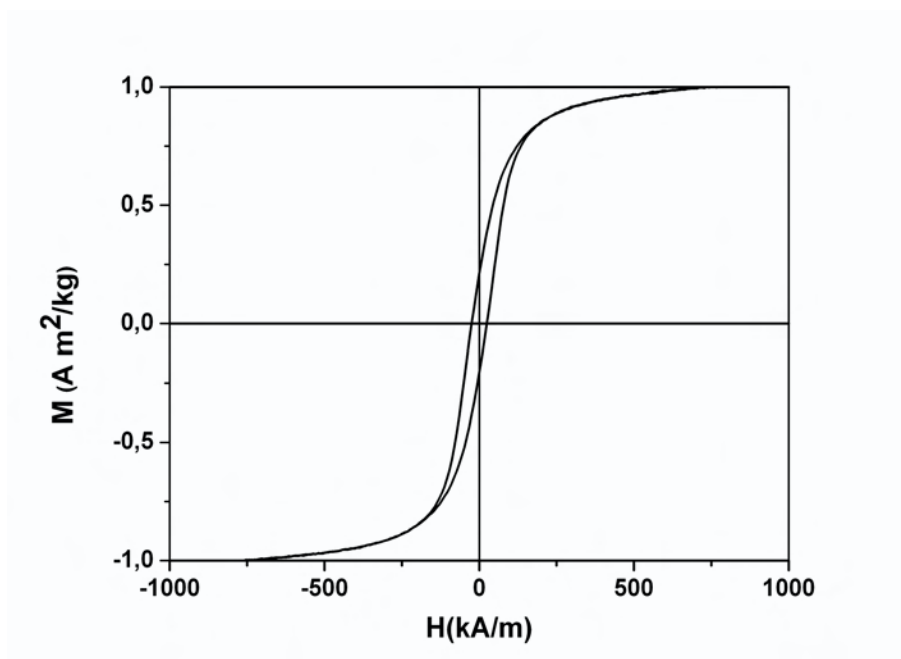


Abb. 5.133: Magnetisierungskurven des magnetisierten Zr-calcinierten-Montmorillonits

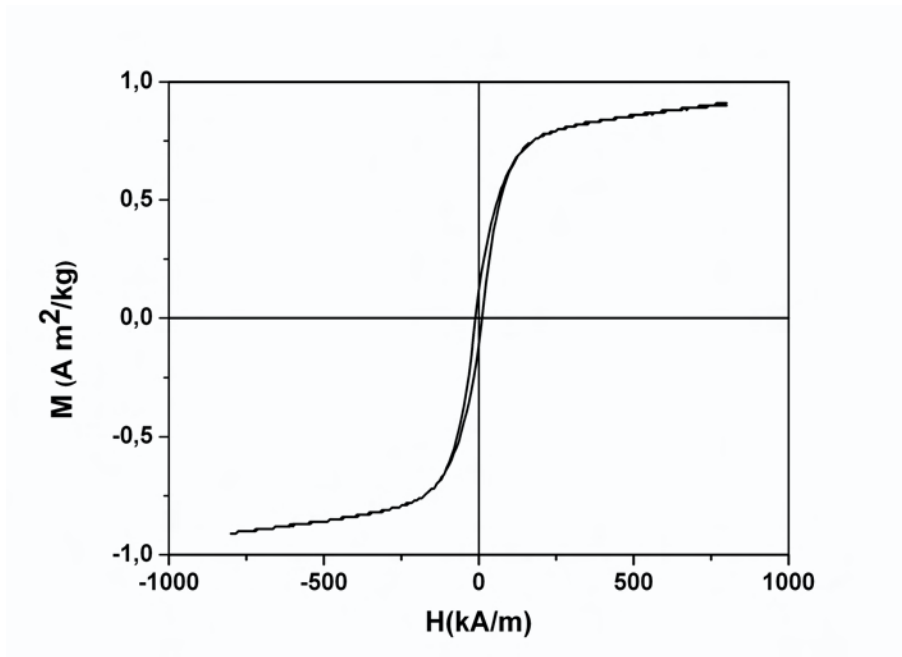


Abb. 5.134: Magnetisierungskurven des magnetisierten Cr-calcinierten-Montmorillonits

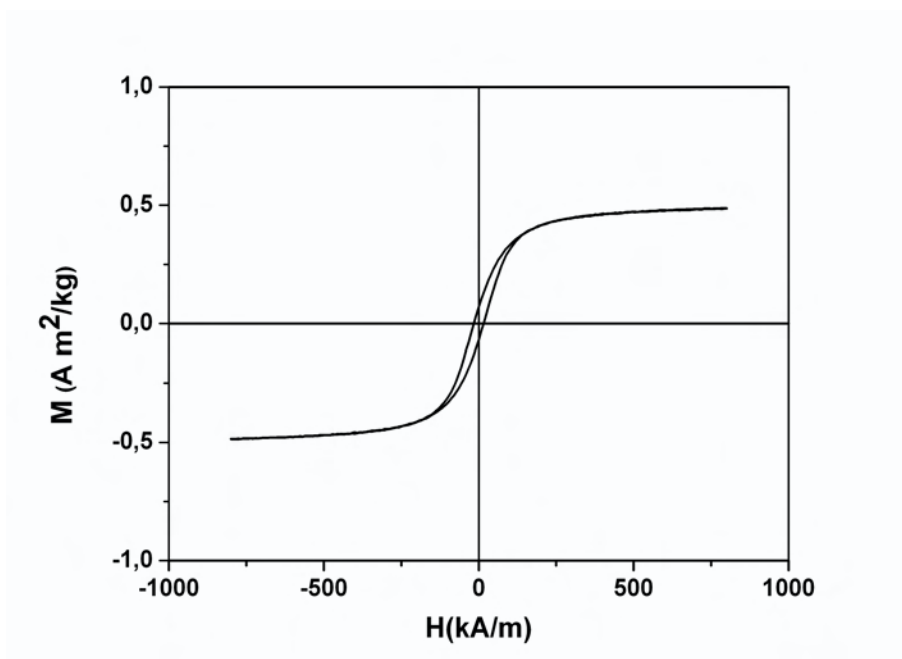


Abb. 5.135: Magnetisierungskurven des magnetisierten Al/Zr(1:1)-calcinierten-Montmorillonits

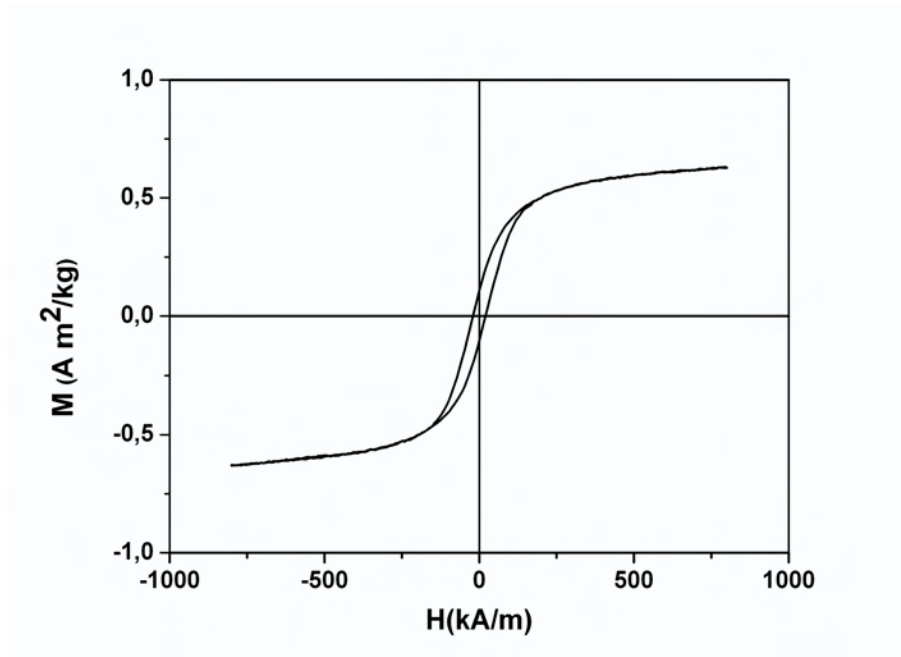


Abb. 5.136: Magnetisierungskurven des magnetisierten Al/Zr(1:2)-calcinierten-Montmorillonits

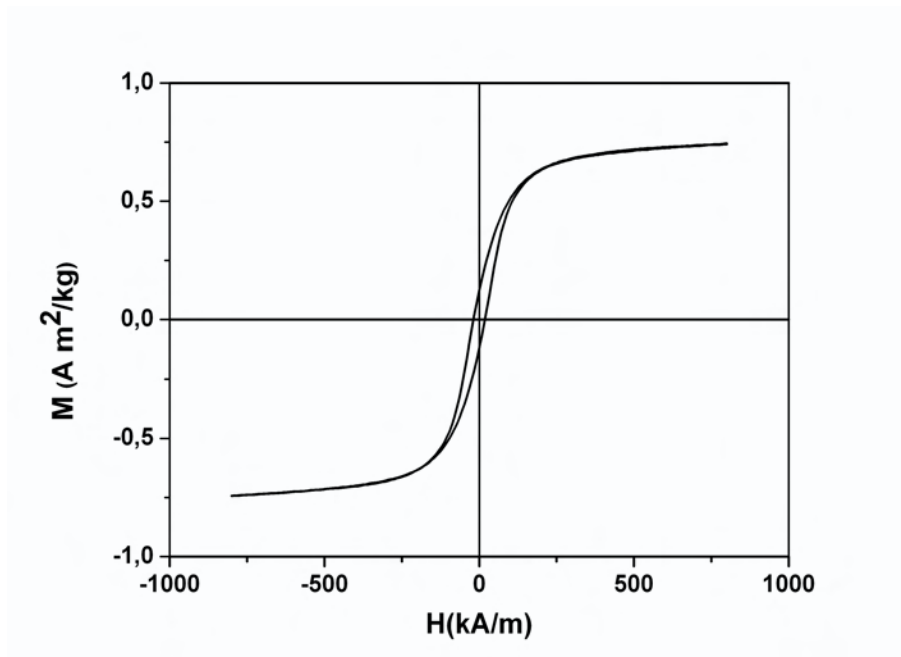


Abb. 5.137: Magnetisierungskurven des magnetisierten Al/Zr(2:1)-calcinierten-Montmorillonits

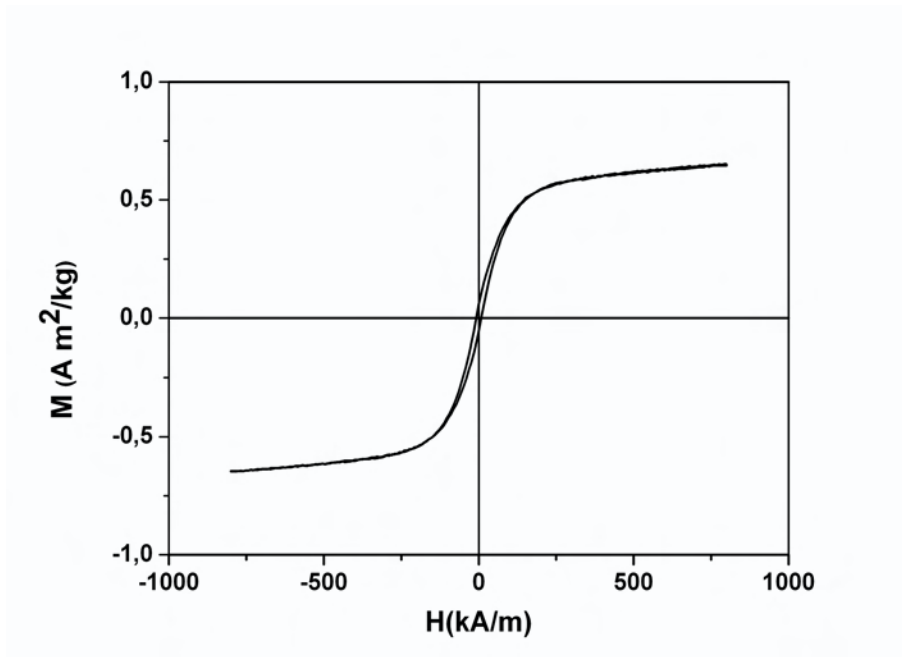


Abb. 5.138: Magnetisierungskurven des magnetisierten Al/Cr(1:1)-calcinierten-Montmorillonits

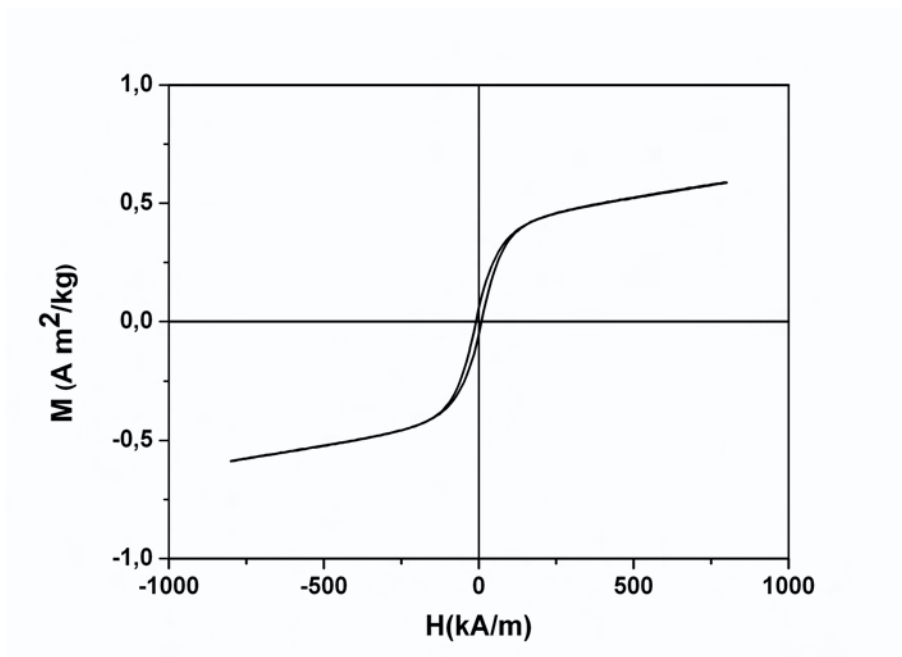


Abb. 5.139: Magnetisierungskurven des magnetisierten Al/Cr(1:2)-calcinierten-Montmorillonits

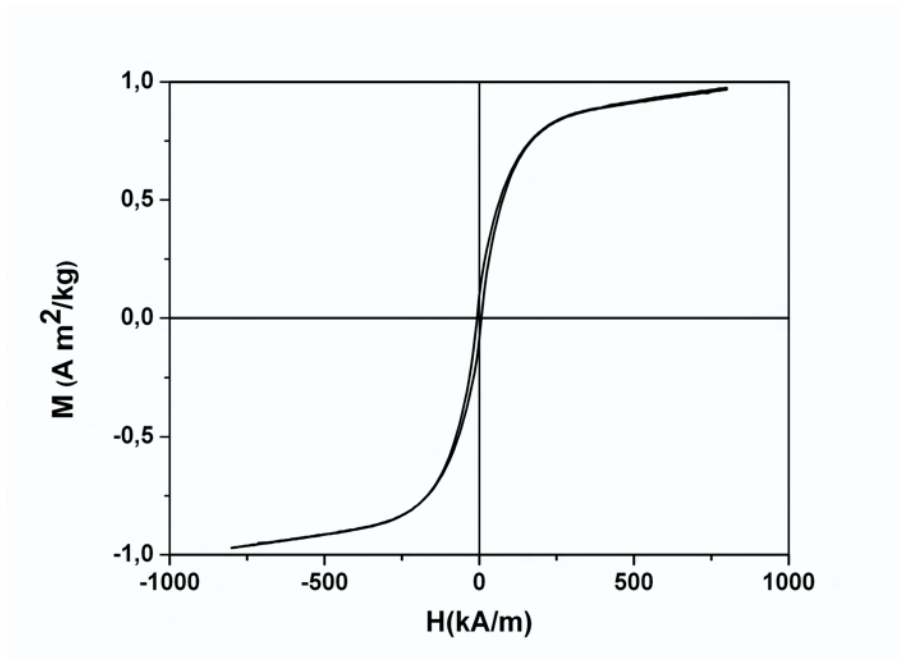


Abb. 5.140: Magnetisierungskurven des magnetisierten Al/Cr(2:1)-calcinierten-Montmorillonits

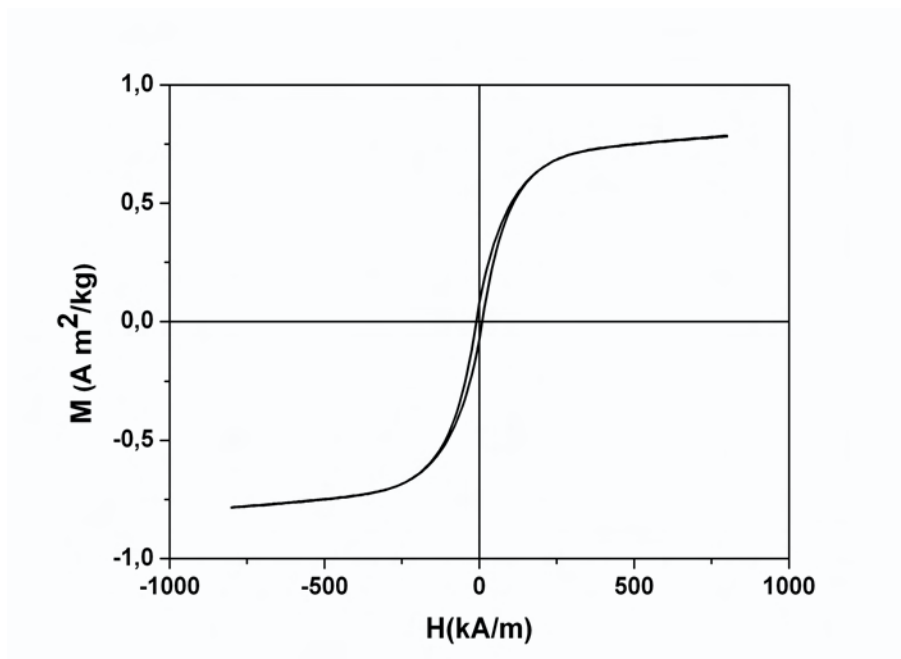


Abb. 5.141: Magnetisierungskurven des magnetisierten Cr/Zr(1:1)-calcinierten-Montmorillonits

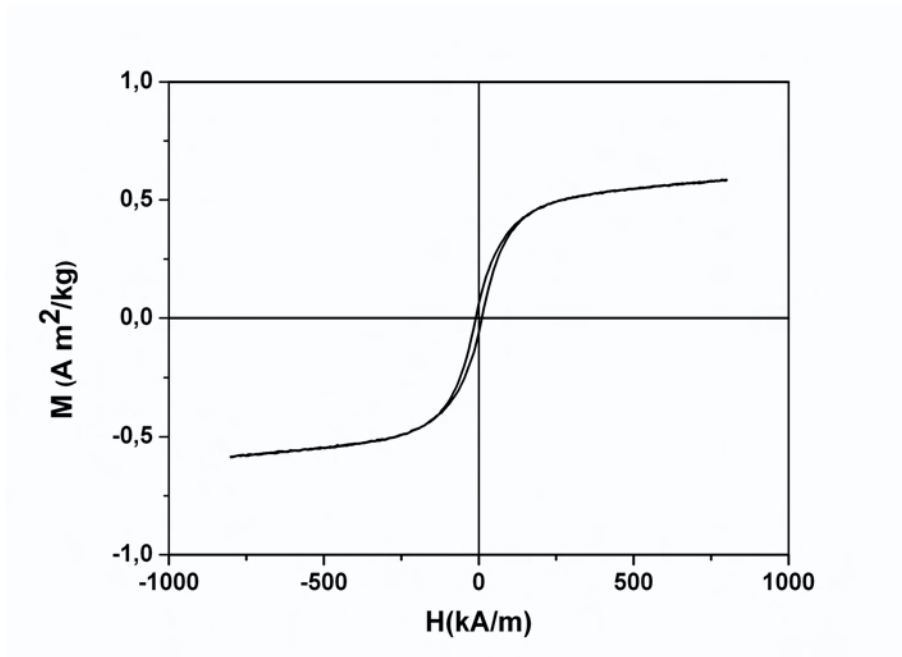


Abb. 5.142: Magnetisierungskurven des magnetisierten Cr/Zr(1:2)-calcinierten-Montmorillonits

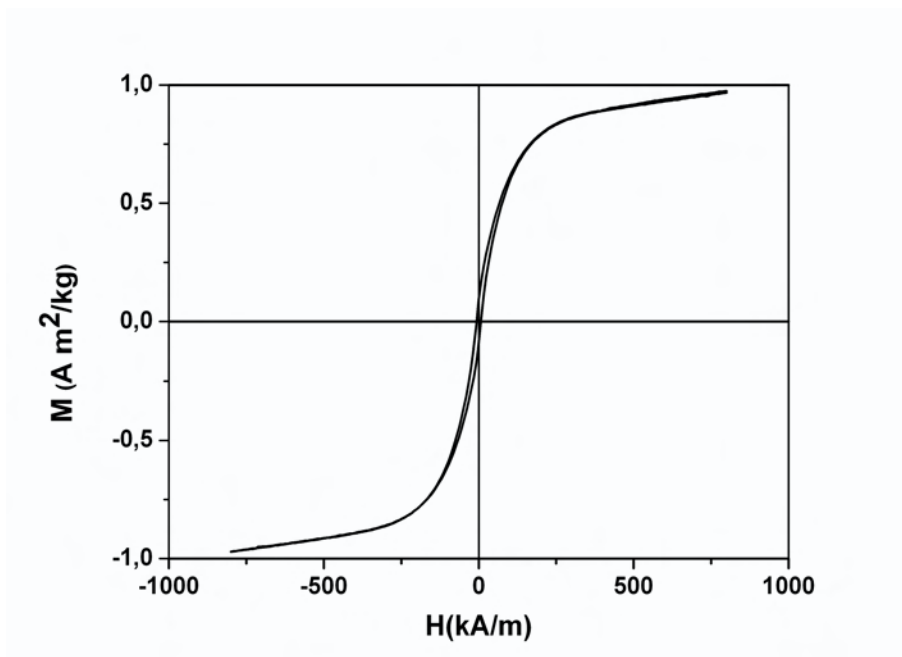


Abb. 5.143: Magnetisierungskurven des magnetisierten Cr/Zr(2:1)-calcinierten-Montmorillonits

6

Diskussion

In den vergangenen Jahren hat sich die Forschung an Pillared Clays intensiviert. Im Blickpunkt des Interesses stand dabei mehr und mehr, wie sich diese Sorbentien und Ionenaustauscher unter bestimmten Bedingungen verändern - gerade im Hinblick auf Anwendungsgebiete im Zusammenhang mit deren Magnetisierung ein vielversprechendes Forschungsgebiet. Diese neuen Materialien könnten z. B. in der Magnetfiltration eingesetzt werden und toxische Stoffe aus wässrigen Medien abtrennen.

Die vorliegende Arbeit widmet sich vor allem der Frage, ob sich unterschiedliche mikroporöse PILC mit einer Methode magnetisieren lassen, ohne dass diese ihre Eigenschaft als Adsorptionsmittel oder Ionenaustauscher verlieren. Dabei wurden folgende Anforderungen gestellt, die hier zusammengefasst und diskutiert werden:

- Herstellung poröser Nanopartikel auf Tonmineralbasis (Pillared Clays)
- Charakterisierung dieser modifizierten Smektite in Bezug auf ihre Stabilität, Struktur und Oberflächenbeschaffenheit
- Magnetisierung dieser Pillared Clays
- Charakterisierung dieser neuen Materialien in Bezug auf ihre Stabilität, Struktur und Oberflächenbeschaffenheit
- Bestimmung der magnetischen Phase

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zunächst geeignete Pillared Clays im Labor synthetisiert.

Die Herstellung von Pillared Clays wurde durch gezielte Interkalation von quellfähigen Tonmineralen (Smektite) mit Polyhydroxo-Kationen und anschließender Calcinierung erreicht.

Die verschiedenen Polyhydroxo-Kationen, die in den Smektit eingebaut werden, verändern die Eigenschaften der modifizierten Smektite bzw. der Pillared Clays unterschiedlich. Deshalb wurden folgende Polyhydroxo-Kationen aus folgenden Gründen gewählt:

- Al-Polyhydroxo-Kation: am intensivsten untersucht und daher auch gut vergleichbar
- Zr-Polyhydroxo-Kation: geringster Zeitaufwand (großtechnisch relevant)
- Cr-Polyhydroxo-Kation: das Element Chrom besitzt bereits paramagnetische Eigenschaften, die nach einer Magnetisierung noch verstärkt werden sollten
- Heterogene Pillared Clays: sie haben gegenüber reinen Aluminium- oder Zirkon-, Chrom-Pillared Clays größere Vorteile im Hinblick auf ihre höhere Stabilität, ihre größere spezifische und reaktive Oberfläche und damit ihr größeres spezifisches und selektives Adsorptionsvermögen

Es wurden zuerst unterschiedliche Polyhydroxo-Kationen mit den Zentralkationen Al, Zr und Cr sowie Mischungen dieser drei Endglieder in den Verhältnissen 1:1, 1:2 und 2:1 als Interkalate im Labor hergestellt. Die anschließende Interkalation erfolgte durch den Austausch der vorhandenen kleinen Kationen in den Zwischenschichten des Montmorillonits gegen diese zwölf verschiedenen größeren Polyhydroxo-Kationen. Dabei kam es zur Aufweitung der Zwischenschichten (Vergrößerung der Basisabstände). Mikro- und Mesoporen wurden neu gebildet - die spezifische Oberfläche nahm zu.

Durch die darauffolgende vorsichtige Calcinierung (thermische Behandlung) trat eine partielle Dehydratation und Dehydroxilierung des Hydroxy-Montmorillonits ein, wobei die Gesamtstruktur weitgehend erhalten blieb, zumindest bis zu einer Calcinierungstemperatur von 300°C. Dies führte zu einer Verkürzung der Zwischenschichtabstände und zu einer Abnahme der Mikroporosität, aber auch zur Stabilisierung der Schichtstruktur und Bildung von größeren Poren. Die umgewandelten Metalloxid-Pillars sind eng an die Tonschichten gebunden.

Stieg die Temperatur auf mehr als 300°C, kollabierte die Struktur des modifizierten Smektit (in den STA-Kurven erkennbar). Mit weiterer Calciniierung nahm der Wassergehalt von anfangs 10-15% kontinuierlich ab. Bei etwa 600°C entwässerte auch die OH-gestützte Struktur. Daher wurde bis 300°C calciniert. Eine Ausnahme bildete die homogen Al-modifizierte Probe, für diese wurde eine Temperatur von 500°C gewählt.

Aus den **STA-Kurven und CEC-Messungen** können Aussagen über die Stabilität der PILC gemacht werden. Es zeigt sich, dass die Al-PILC-Probe das thermisch stabilste Gebilde unter allen homogenen und heterogenen PILC ist. Dagegen ist die Zr-PILC-Probe am wenigsten stabil.

Alle homogen und heterogen interkalierten und calcinierten Smektite wiesen niedrigere Dehydroxylierungstemperaturen als das Ursprungsmaterial Na-SWY2 auf. Die Verschiebung der Zersetzungstemperatur von ca. 690°C (Montmorillonit) auf 600 - 620°C (in den interkalierten Proben), und 600 - 640°C (in den calcinierten Proben) ist auf die Destabilisierung der Montmorillonitstruktur zurückzuführen. Dabei migrieren bei der Einlagerung und anschließenden Calciniierung der Interkalate die Protonen in die vakanten Plätze der Oktaederschicht und destabilisieren sie teilweise (VAUGHAN, 1988).

Die **Zunahme der Dehydroxylierungstemperaturen** der **interkalierten**, homogenen und heterogenen Proben und die damit verbundene **Stabilität** der Materialien stieg wie folgt an:

Zr → Cr-Zr → Al-Zr, Cr → Al-Cr → Al

Je höher der endotherme Effekt in der STA-Kurve ist - mit dem die Zersetzung des interkalierten und calcinierten modifizierten Smektit beginnt - desto stabiler ist die Struktur des Minerals. Jedoch findet die Dehydroxylierung der Oktaederschichten aller calcinierten Proben (mit Ausnahme der Al-Zr-Serie) bei höheren Temperaturen statt, verglichen mit den interkalierten Proben. Dies zeigt wiederum, dass die modifizierte Montmorillonit-Struktur nach der Calciniierung stabilisiert wurde. Trotz der thermischen Behandlung wird das Montmorillonitgitter nicht zerstört.

Aus Thermoanalysen wurde ersichtlich, daß die **Dehydroxylierungstemperatur** bzw. die **Stabilität** aller **calcinierten** PILC in der Reihenfolge **zunimmt**:

Zr → **Al-Zr**, **Cr** → **Cr-Zr** → **Al-Cr** → **Al**

Demnach weisen die mit Zr calcinierten Proben die *geringste Stabilität* auf, die mit Al calcinierten die *höchste Stabilität* aller untersuchten homogenen und heterogenen PILC.

Die Entwässerung ging mit einer langsamen Destabilisierung (s. Kapitel 5, vgl. Abb. 5.64 - 5.87) einher. Die Zentral-Kationen besitzen eine geringere Größe und eine höhere Ionenladung als die Natrium-Ionen in den Zwischenschichten des Montmorillonits. Nur Cr-PILC sowie heterogene Proben mit eingebauten Cr-Polyhydroxo-Kationen zeigen eine mehrstufige Dehydratation (s. Kapitel 5, Abb. 5.68 - 5.87). Folglich wird eine höhere Energie benötigt, um diese starke Bindung der Wassermoleküle an die Zentral-Kationen der Polyhydroxo-Kationen zu brechen (Huheey et al, 1993).

Diese Strukturumwandlungen in den interkalierten und calcinierten Proben sind der Grund für die Abnahme der CEC-Werte der PILC gegenüber dem Originalmaterial (Yamanaka und Brindley, 1979).

Aufgrund der höheren positiven Ladungszahlen der homogenen und heterogenen Interkalations-Kationen im Vergleich zu den (Na^+)-Kationen des originalen SWy2-Montmorillonits sind die Bindungen in den Zwischenschichten des modifizierten Montmorillonits stärker. Deshalb ist es schwieriger, diese großen Kationen zu ersetzen (MISHRA UND RAO, 2005). Als Folge werden weniger Kationen gegen den Kupfer-Triethylentetramin-Komplex ausgetauscht. Tatsächlich tauschten alle interkalierten Proben gegen den Kupfer-Triethylentetramin-Komplex etwa die Hälfte des originalen SWy2-Montmorillonits (85 meq/100g) aus (Tab. 5.14 und 5.15).

Die **Abnahme** der **Kationenaustauschkapazität** der **interkalierten**, homogenen und heterogenen Proben und die damit verbundene **Stabilität** der Materialien stieg wie folgt:

Zr → **Al** → **Al-Zr**, **Cr-Zr** → **Al-Cr** → **Cr**

Nach der Calciniierung nahmen die CEC-Werte (19–46%) nochmals ab. Dies ist eine Bestätigung für die erfolgreiche Bildung von Pillars bzw. Metall-Oxiden, die noch stärker als die interkalierten Proben in die Montmorillonit-Struktur eingebunden sind.

Die **Abnahme** der **Kationenaustauschkapazität** der **calcinierten**, homogenen und heterogenen Proben und die damit verbundene **Stabilität** der Materialien stieg wie folgt:

Zr → **Cr-Zr** → **Al-Cr**, **Cr** → **Al-Zr** → **Al**

Die CEC-Daten der calcinierten PILC stimmten fast mit denjenigen der STA-Messungen im Hinblick auf die Stabilität der Struktur der unterschiedlichen Pillared Clays überein. Auch hier zeigten die mit **Zr** calcinierten Proben die *geringste Stabilität*, die mit **Al** calcinierten die *höchste Stabilität* aller homogenen und heterogenen PILC.

Die Morphologie der interkalierten und calcinierten Proben kann mit den XRD- und den Daten der N_2 -Adsorptions- und Desorptions-Isothermen beschrieben werden.

Aus den **XRD-Daten** (s. Kapitel 5, Tab. 5.3 und 5.4) wurde ersichtlich, daß die interkalierten Proben unterschiedliche Aufweitungen hervorrufen. So nahm der Zwischenschichtabstand von Al-interkalierten Proben (1,90 nm) über Al/Cr interkalierte (ca. 1,94) und Zr-, Al/Zr- und Cr/Zr- interkalierte Proben (ca. 2,10) auf den Maximal-Wert von 2,50 nm für reines Cr als Interkalations-Polyhydroxo-Kation zu.

Bei der Calciniierung nahmen sämtliche Intensitäten der (001)-Reflexe ab. Die Basisabstände lagen aber immer noch deutlich über dem der reinen, wasserhaltigen Na-SWY2 (e.g. 1,5 nm). Bei der Calciniierung wurden die d-Werte der Basisabstände um Werte zwischen 0,08 und 0,46 nm gesenkt.

Die Cr-interkalierten und calcinierten Proben wiesen offensichtlich die größten Polyhydroxo-Kationen auf (sie zeigten die größten Basisabstände). Diese Gebilde waren jedoch nach STA-Analysen nicht so stabil wie das Al-Interkalat. Darauf wiesen auch die höchsten Schrumpfungswerte aller Proben hin. Dabei schienen die homogen Al-interkalierten Proben und die heterogen interkalierten Proben die Schrumpfung am geringsten zu beeinflussen; am größten war die Abnahme der Basisabstände durch die Calciniierung bei den homogenen Zr- und Cr-Proben, sowie den heterogenen Cr/Zr-Proben.

Die Zunahme des Montmorillonit-Schichtabstandes sowohl im interkalierten als auch im calcinierten Zustand wurde auch an den gemessenen N_2 -**Adsorptions- und Desorptions-Isothermen** beobachtet. Dabei zeigte die Form der Isothermen die Anwesenheit von Poren in allen Proben. Aus den N_2 -**Adsorptions- und Desorptions-Messungen** und der **neuen NLDFT-Auswerte-Methode** konnten die unterschiedlichen Porengrößen sowie die Form der Poren und die Porengrößenverteilung genau ermittelt werden. Durch den Einbau der großen Polyhydroxo-Kationen in den Zwischenschichten des Montmorillonits kam es zur Bildung von Poren mit unterschiedlichen Größen. Dabei bildeten sich in den Proben Mikro- und Mesoporen, wobei in den meisten Fällen das Mikroporenvolumen in den interkalierten Proben größer war als das der Mesoporen (vgl. Kapitel 5, Tab. 5.1 und 5.2).

Auch die spezifische Oberfläche stieg von $40\text{ m}^2/\text{g}$ beim Ursprungs-Montmorillonit auf maximal $412\text{ m}^2/\text{g}$ in den interkalierten Proben.

Hier nahm die **spezifische Oberfläche** in den **interkalierten** *homogenen und heterogenen* Proben in der folgenden Reihenfolge zu:

Al-Zr → **Zr** → **Al-Cr** → **Cr-Zr** → **Al** → **Cr**

Nach der thermischen Behandlung verkleinerte sich die spezifische Oberfläche. Dabei nahm auch die Porosität ab. Die Anzahl der Mesoporen nahm auf Kosten der Mikroporen zu. Laut VALVERDE ET AL. (2003) ist die Dehydroxilierung bei den hohen Temperaturen der Proben und die Sinterung der Pillars in den Smektitstrukturen für die Abnahme der spezifischen Oberfläche zuständig. Das Migrieren der Protonen in die Oktaederschicht führt nach ROMERO ET AL. (2006) zum partiellen Kollabieren der Struktur und ist für die Reduktion der spezifischen Oberfläche und besonders der Mikroporen verantwortlich.

Die spezifische Oberfläche und die Porosität waren viel höher als im Ursprungmaterial. Sowohl in interkalierten als auch in calcinierten homogenen Proben besitzen diejenigen die größte spezifische Oberfläche, die mit dem Cr-Polyhydroxo-Kation behandelt wurden (analog zu den XRD-Daten).

Die **spezifische Oberfläche** nahm in den **calcinierten** *homogenen und heterogenen* Proben in der folgenden Reihenfolge zu:

Al-Zr → **Zr** → **Al-Cr** → **Cr-Zr** → **Al** → **Cr**

Bei den *heterogenen* interkalierten und calcinierten Proben ist es komplizierter. Die spezifische Oberfläche der calcinierten Proben ist größer als diejenige der interkalierten. Dies könnte an der Existenz der hohen Zahl von Mesoporen in der Probe liegen.

Das Gesamtporenvolumen der heterogen interkalierten und calcinierten Proben ist höher als das der homogen interkalierten und calcinierten Proben, wobei die Zunahme des Gesamtporenvolumens korreliert mit der Zunahme der spezifischen Oberfläche der heterogen interkalierten und calcinierten Proben.

Das **Gesamtporenvolumen** bei $p/p_0 = 0,7$ nahm in den **interkalierten** *homogenen und heterogenen* Proben in der folgenden Reihenfolge zu:

Al-Zr → Cr-Zr → Al-Cr, Zr → Al, Cr

Das **Gesamtporenvolumen** nahm in den **calcinierten** *homogenen und heterogenen* Proben in der folgenden Reihenfolge zu:

Zr → Al-Zr → Al, Cr → Cr-Zr → Al-Cr

Bei den Al- und Zr- interkalierten und calcinierten Proben waren vor allem die Poren im Mikrometerbereich zu finden (vgl. Abb. 5.26, 5.27, 5.29 und 5.28). In Proben mit Cr-Polyhydroxo-Kationen sind neben den Mikroporen auch die Mesoporen besonders ausgeprägt (z. B. Abb. 5.30, 5.31 und 5.49).

Schlußfolgernd kann gesagt werden, dass die Al-PILC die stabilste Probe unter den 12 untersuchten PILC ist. Laut N_2 -Adsorptions- und Desorptions-Daten besitzt diese Substanz nicht die größte spezifische Oberfläche und weist nicht das Maximum an Poren in der Probe auf - während die mit Cr-Polyhydroxo-Kationen interkalierten und calcinierten Proben die größte spezifische Oberfläche und das größte Porenvolumen zeigen. Jedoch sind diese Gebilde laut STA-Messungen und CEC-Daten weniger stabil als das Al-PILC.

Nachdem die Eigenschaften der 12 unterschiedlich hergestellten PILC charakterisiert wurden, stand fest: Sie sind für die Herstellung magnetischer Pillared Clays geeignet.

Der zweite Teil dieser Arbeit bestand darin, die Pillared Clays zu magnetisieren und anschließend zu charakterisieren.

Die Magnetisierung der hergestellten unterschiedlichen Pillared Clays war erfolgreich. Der entscheidende Schritt hin zur Herstellung der *magnetischen PILC* ist die *Zugabe von Fe^{II} -Chlorid*, die nachfolgende Oxydation dieses Fe^{II} - zu Fe^{III} -Chlorid (spontane Reaktion an der Luft), und die anschließende REDUKTION des Fe^{III} zu Fe^{II} (ZHANG UND MANTHIRAM, 1996). Diese Reduktion läuft nur partiell ab. So entsteht ein Gemisch aus Fe^{III} und Fe^{II} , welches die magnetische Phase in den PILC darstellt. Bei der Reduktion ist jedoch die Montmorillonit-Struktur angegriffen.

Aufgrund der unterschiedlich eingesetzten Polyhydroxo-Kationen verhalten sich die interkalierten Montmorillonite sowie nach der Calcinierung die hergestellten PILC verschieden. Die magnetischen PILC, die aus den 12 unterschiedlichen calcinierten Montmorilloniten synthetisiert wurden, zeigen demnach andere und neue Eigenschaften.

In den **Mössbauerspektren** ist zu sehen, daß neben dem überwiegenden Fe^{III} auch noch Fe^{II} vorhanden ist. Das Fe^{III} wurde durch $NaBH_4$ teilweise *reduziert*. Dabei ist eine *neue magnetische Phase* entstanden, deren Natur wegen ihrer außerordentlich geringen Partikelgröße und kleinen Partikelmenge nicht genauer bestimmt werden kann. Das Verhältnis von Fe^{II}/Fe^{III} in der Probe Al-Zr (2:1) weist den höchsten Wert mit 0,26 auf.

Die **Magnetisierungsdaten** bestätigen das Vorliegen einer neuen magnetischen Substanz in den PILC. Es ist auf jeden Fall eine Substanz, die ohne das Anlegen eines Magnetfeldes eine spontane Magnetisierung aufweist. Die Sättigungsmagnetisierungs-Werte der Proben steigen wie folgt:

Al-Cr, Cr → Al-Zr → Cr-Zr → Zr → Al

Die spezifische magnetische Sättigung der Al-magnetisierten Proben zeigt den höchsten Wert bei $54 \text{ Am}^2/\text{kg}$. Der reine Maghemit weist einen Ms-Wert von $60 \text{ Am}^2/\text{kg}$ und Magnetit einen Ms-Wert von $90\text{-}92 \text{ Am}^2/\text{kg}$ auf (MICHALOWSKI UND SCHNEIDER, 2006).

Nach dem Eiseneinbau und der anschließenden Reduktion ist eine Schwächung der Röntgenreflexe der magnetischen PILC zu beobachten. Doch ist immer noch an den Röntgenreflexen zu erkennen, daß die PILC-Struktur intakt ist: Die Reflexe nehmen stark ab, sind jedoch noch vorhanden (s. Abb.5.52). Die starke Abnahme der Röntgeninterferenzen weist darauf hin, dass Eisenoxid nicht nur in der Struktur eingebaut ist, sondern die gesamte Oberfläche der Probe damit bedeckt ist.

Auch in den vorliegenden magnetischen Proben ist anzunehmen, dass zusätzliches Eisen eine hemmende Substanz bildet und als sehr dünne und feinkristalline, **röntgenamorphe Eisenoxid-Schicht** auf der Probe liegt. Dafür spricht der breite Peak in den magnetischen bzw. mit Eisen behandelten PILC. Besonders deutlich ist dieser diffuse Peak in Abb. 5.51 zu erkennen. Andererseits könnte die teilweise Delaminierung des Montmorillonits durch die Reduktion des Eisens die Ursache der Abnahme der Röntgenintensitäten sein (YUAN ET AL., 2008).

Durch die Reduktion des zusätzlichen Eisens in der Montmorillonit-Struktur veränderte sich die Morphologie des modifizierten Montmorillonits. Dabei nahmen die spezifische Oberfläche und der Porenraum ab, im Vergleich zu den calcinierten Substanzen. Die Mesoporen vergrößerten sich auf Kosten der Mikroporen. Jedoch sind alle spezifischen Oberflächen und die Porosität der homogenen und heterogenen magnetisierten Proben im Vergleich zum Ursprungsmaterial Na-SWy2 größer.

Tab. 6.1: Abnahme der spezifischen Oberfläche und Gesamtporenvolumina des homogenen magnetisierten Montmorillonits in Bezug auf den nicht magnetisierten calcinierten Montmorillonit

Probe	$S_{BET} - Abnahme$ [%]	$V_{ges} - Abnahme$ [%]
Al-P-M	63	38
Zr-P-M	33	25
Cr-P-M	37	19

P: Zr und Cr bei $300^{\circ}C$ calciniert

nur Al-P wurde bei $500^{\circ}C$ calciniert

M: magnetisiert

S_{BET} : spezifische Oberfläche

V_{ges} : Gesamtporenvolumen bei $p/p_0 = 0,7$ (Porengröße ≤ 7)

Dabei nahm die spezifische Oberfläche der magnetisierten Proben wie folgt zu:

Al → **Zr** → **Al-Zr** → **Al-Cr** → **Cr** → **Cr-Zr**

Die magnetischen PILC veränderten ihre Eigenschaften durch die Bildung einer neuen Phase aus einem Gemisch von Fe^{II} und Fe^{III} . Dabei stieg wieder die Anzahl der zur Verfügung stehenden austauschbaren Kationen an (vgl. Tab. 5.21 und 5.22). Hier nahm der auszutauschende CEC-Wert durch die Anwesenheit des Eisens in 60–80% der Originalprobe wieder zu (vgl. Tab. 5.14 und 5.15). Die magnetisierten Proben wiesen allerdings immer noch niedrigere Werte im Vergleich zum Ursprungsmaterial (Na-Montmorillonit) auf.

Tab. 6.2: Abnahme der spezifischen Oberfläche und Gesamtporenvolumina des heterogenen magnetisierten Montmorillonits in Bezug auf den nicht magnetisierten calcinierten Montmorillonit

Probe	S_{BET} – Abnahme [%]	V_{ges} – Abnahme [%]
Al/Zr-P-M (1:1)	13	14
Al/Zr-P-M (1:2)	20	7
Al/Zr-P-M (2:1)	50	53
Al/Cr-P-M (1:1)	54	72
Al/Cr-P-M (1:2)	43	33
Al/Cr-P-M (2:1)	52	42
Cr/Zr-P-M (1:1)	38	32
Cr/Zr-P-M (1:2)	12	26
Cr/Zr-P-M (2:1)	38	45

P: bei 300°C calciniert

M: magnetisiert

S_{BET} : spezifische Oberfläche

V_{ges} : Gesamtporenvolumen bei $p/p_0 = 0,7$ (Porengröße ≤ 7)

Die **magnetisierten Substanzen** wiesen in der **Al-Zr-Serie** die geringsten CEC-Werte auf, was auf die **stabilsten** Materialien hindeutet. Gleichzeitig fanden sich in der Cr-Zr-Serie die höchsten CEC-Werte und damit die instabilsten Materialien. Bei den homogenen PILC ist Al-PILC die stabilste Substanz (s. Abb. 6.1).

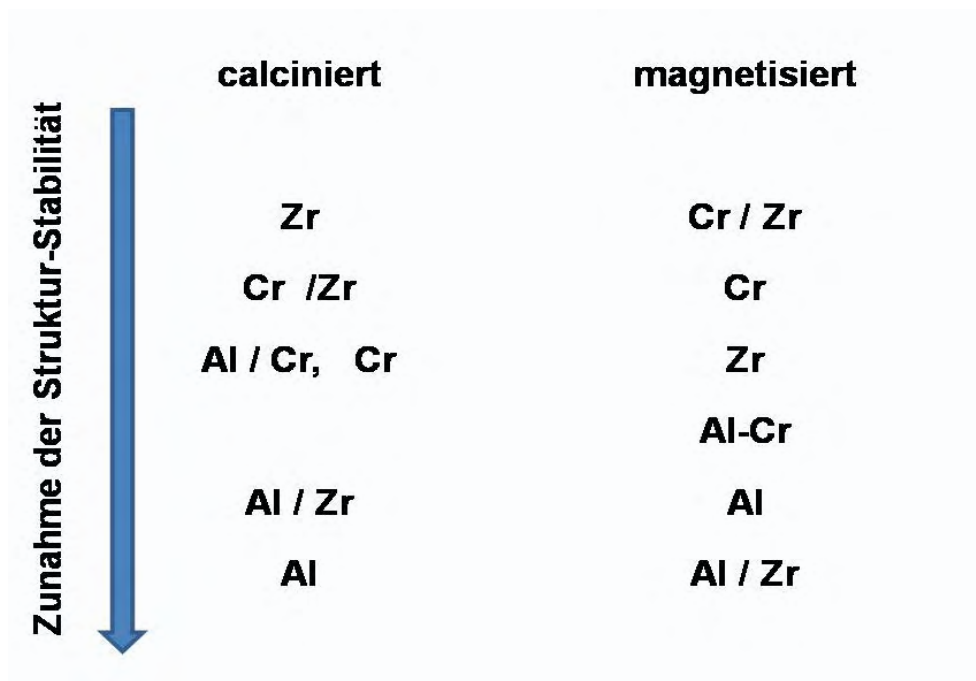


Abb. 6.1: CEC-Stabilitätsreihe

Aus der Charakterisierung der magnetischen Pillared Clays geht hervor, dass in der Al-Zr-PILC-Serie die stabilsten Proben unter den untersuchten PILC zu finden waren, gefolgt von der Al-PILC-Probe. Wie bei den PILC besaßen laut N_2 -Adsorptions- und Desorptions-Daten diese Proben nicht die größten spezifischen Oberflächen und wiesen auch nicht die höchsten Porenvolumina auf. Die mit Cr-Polyhydroxo-Kationen calcinierten Proben zeigten die größte spezifische Oberfläche und eine hohe Anzahl an Poren. Auch zeigten die CEC-Messungen, dass diese magnetischen Materialien nicht so stabil sind wie die Proben in der Al-Zr-Serie und die Al-PILC-Probe.

Aus den XRD- und STA-Daten sowie CEC-Messungen geht hervor, dass Pillared Clays eine höhere thermische Stabilität im Vergleich zu den interkalierten Pillared Clays besitzen. Dabei spielt das eingesetzte Polyhydroxo-Kation bzw. die Mischung zweier Polyhydroxo-Kationen eine große Rolle. Sie bilden unterschiedliche Pillars, also Metall-Oxide, die mit der Montmorillonitstruktur verbunden sind. Die entstandenen Porenräume weisen unterschiedliche Größen je nach eingebautem Polyhydroxo-Kation auf. Durch die hohe spezifische Oberfläche und die zur Verfügung stehenden Poren konnte Eisen eingebaut, reduziert und magnetisiert werden.

Auf der Basis der CEC-Werte - und nicht auf der Basis der Daten der spezifischen Oberfläche oder der Porosität - können Aussagen über die Stabilität der Materialien gemacht werden.

Al-PILC eignen sich am Besten zur weiteren Bearbeitung und zur Synthetisierung der magnetischen PILC. Die anderen magnetischen PILC mit einem Al-Anteil in den Proben zeigen ebenfalls gute Resultate.

Aufgrund der ermittelten und diskutierten Eigenschaften bieten die magnetischen Materialien gute Voraussetzungen, um sie als Mikrosorbentien einzusetzen. Vorher sollten die genauen Vorgänge in Bezug auf die Stabilität in wässrigen Medien und die genaue Wechselwirkung der Pillars mit der magnetischen Phase untersucht werden. Weiter wäre eine genauere Beschreibung der magnetischen Phase wichtig für die weiteren Untersuchungen auf diesem Gebiet.

Zusätzlich kann gesagt werden, dass unterschiedliche PILC mit der gleichen Magnetisierungsmethode erfolgreich hergestellt wurden. In der vorliegenden Arbeit wurden erstmals heterogene PILC magnetisiert. Die Pillared Clays sowie die magnetischen Pillared Clays wurden mit einer neuen, genaueren NLDFT Methode charakterisiert. Dies eröffnet gute Perspektiven im Hinblick auf eine Anwendung der magnetischen Nanosorbentien in der technischen Mineralogie.

Abkürzungsverzeichnis

PILC	Pillared Clays
PILC-M	magnetische Pillared Clays
SWy2	Wyoming Montmorillonit
Na-SWy2	Natrium-Wyoming Montmorillonit
I	interkaliert
P	calciniert (pillared)
CEC	Kationenaustauschkapazität
meq/g	Milliäquivalent/Gramm
$C_{Cu-Trien}$	Konzentration von Kupfer-Triethyltetramin
M	Molare

WD-RFA	Wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenz-Analyse
GV	Glühverlust
m_l	Porzellantiegel leer
m_2	Masse der Probe vor dem Glühen
m_3	Masse der Probe nach dem Glühen
W	Wassergehalt [Gew. %]
m	Masse der Probe vor dem Trocknen
m_d	Masse der Probe nach dem Trocknen
ESEM	Environmental Scanning Electron Microscope
XRD	Röntgendiffraktometrie
d_{00l}	Basis-Abstände
STA	Simultane thermische Analyse
DTA	Differential thermische Analyse
TG	Thermogravimetrie
Ms	Massenspektrometer
r.h.	Raumfeuchtigkeit
v	Teilchengeschwindigkeit
g	Gravitationskonstante

D1	Dichte der fallenden Kugel
D2	Dichte der Sedimentationsflüssigkeit
η	Viskosität der Flüssigkeit
r	Kugelradius
h	Fallhöhe
t	Fallzeit
AGM	alternierender Gradient-Magnetometer
B	Flussdichte
H	magnetische Feldstärke
M	Magnetisierung
M_s	Sättigungsmagnetisierung
$\mu_0 \cdot M_r$	Remanenz
μ_0	magnetische Feldkonstante oder magnetische Permeabilität im Vakuum
κ_m	stoffspezifische Konstante
H_c	Koerzitivfeldstärke
MS	Mössbauer-Spektroskopie
IS	Isomerieverschiebung
QS	Quadrupolaufspaltung

p	Gleichgewichtsdruck
n	adsorbierte Teilchenanzahl
R	ideale Gaskonstante
T	Temperatur
S_{BET}	Spezifische Oberfläche
n_m	Teilchen, die auf der Probe eine adsorbierte Monoschicht bilden
C_{BET}	BET-Konstante
a_m	Platzbedarf des Adsorbens
N_A	Avogadrosche Konstante
V_m	adsorbierte Gasmenge Adsorbens
V_{mikro}	Mikroporenvolumen
V_{meso}	Mesoporenvolumen
V_{ges}	Gesamtporenvolumen
t	Schichtdicke
NLDFT	Non Local Density Functional Theory
p_0	Sättigungsdampfdruck
p / p_0	relativen Druck

Abbildungsverzeichnis

2.1	ESEM-Aufnahme des Montmorillonits	9
3.1	Nomenklatur für die Sorptionsprozesse	16
3.2	Klassifikation der Gasadsorptionsisothermen (GREGG UND SING, 1991)	18
3.3	Klassifikation der Adsorptions-und Desorptions-Hystereseschleifen (GREGG UND SING, 1991)	19
3.4	t-Plot-Darstellung	23
3.5	Klassifikation der magnetischen Eigenschaften	36
3.6	Magnetisierungskurve	38
4.1	Die Struktur eines Dreischicht-Tonminerals (PINNAVAIA, 1983)	40
4.2	Herstellungsmodell von Pillared Clays	41
4.3	Keggin-Ion (JOHANSSON ET AL., 1960)	44
4.4	Struktur des Zr-Tetramers (BARTLEY, 1988)	46
4.5	Herstellungsschema von Zr-Hydroxy-Montmorillonit	47
4.6	Herstellungsschema von Cr-Hydroxy-Montmorillonit	49
4.7	Magnetisierungsschema	52

5.1	N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Montmorillonits	57
5.2	N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Al-interkalierten Montmorillonits	60
5.3	N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Al-calcinierten Montmorillonits	60
5.4	N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Zr-interkalierten Montmorillonits	61
5.5	N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Zr-calcinierten Montmorillonits .	61
5.6	N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Cr-interkalierten Montmorillonits	62
5.7	N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Cr-calcinierten Montmorillonits	62
5.8	N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Al/Zr(1:1)-interkalierten Montmorillonits	63
5.9	N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Al/Zr(1:1)-calcinierten Montmorillonits	63
5.10	N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Al/Zr(1:2)-interkalierten Montmorillonits	64
5.11	N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Al/Zr(1:2)-calcinierten Montmorillonits	64
5.12	N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Al/Zr(2:1)-interkalierten Montmorillonits	65
5.13	N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Al/Zr(2:1)-calcinierten Montmorillonits	65
5.14	N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Al/Cr(1:1)-interkalierten Montmorillonits	66
5.15	N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Al/Cr(1:1)-calcinierten Montmorillonits	66
5.16	N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Al/Cr(1:2)-interkalierten Montmorillonits	67

5.17 N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Al/Cr(1:2)-calcinierten Montmorillonits	67
5.18 N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Al/Cr(2:1)-interkalierten Montmorillonits	68
5.19 N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Al/Cr(2:1)-calcinierten Montmorillonits	68
5.20 N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Cr/Zr(1:1)-interkalierten Montmorillonits	69
5.21 N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Cr/Zr(1:1)-calcinierten Montmorillonits	69
5.22 N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Cr/Zr(1:2)-interkalierten Montmorillonits	70
5.23 N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Cr/Zr(1:2)-calcinierten Montmorillonits	70
5.24 N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Cr/Zr(2:1)-interkalierten Montmorillonits	71
5.25 N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Cr/Zr(2:1)-calcinierten Montmorillonits	71
5.26 Porengrößenverteilung des Al-interkalierten Montmorillonits	72
5.27 Porengrößenverteilung des Al-calcinierten Montmorillonits	72
5.28 Porengrößenverteilung des Zr-interkalierten Montmorillonits	73
5.29 Porengrößenverteilung des Zr-calcinierten Montmorillonits	73
5.30 Porengrößenverteilung des Cr-interkalierten Montmorillonits	74
5.31 Porengrößenverteilung des Cr-calcinierten Montmorillonits	74
5.32 Porengrößenverteilung des Al/Zr(1:1)-interkalierten Montmorillonits	75

5.33 Porengrößenverteilung des Al/Zr(1:1)-calcinierten Montmorillonits	75
5.34 Porengrößenverteilung des Al/Zr(1:2)-interkalierten Montmorillonits	76
5.35 Porengrößenverteilung des Al/Zr(1:2)-calcinierten Montmorillonits	76
5.36 Porengrößenverteilung des Al/Zr(2:1)-interkalierten Montmorillonits	77
5.37 Porengrößenverteilung des Al/Zr(2:1)-calcinierten Montmorillonits	77
5.38 Porengrößenverteilung des der Al/Cr(1:1)-interkalierten Montmorillonits	78
5.39 Porengrößenverteilung des Al/Cr(1:1)-calcinierten Montmorillonits	78
5.40 Porengrößenverteilung des Al/Cr(1:2)-interkalierten Montmorillonits	79
5.41 Porengrößenverteilung des Al/Cr(1:2)-calcinierten Montmorillonits	79
5.42 Porengrößenverteilung des Al/Cr(2:1)-interkalierten Montmorillonits	80
5.43 Porengrößenverteilung des Al/Cr(2:1)-calcinierten Montmorillonits	80
5.44 Porengrößenverteilung des Cr/Zr(1:1)-interkalierten Montmorillonits	81
5.45 Porengrößenverteilung des Cr/Zr(1:1)-calcinierten Montmorillonits	81
5.46 Porengrößenverteilung des Cr/Zr(1:2)-interkalierten Montmorillonits	82
5.47 Porengrößenverteilung des Cr/Zr(1:2)-calcinierten Montmorillonits	82
5.48 Porengrößenverteilung des Cr/Zr(2:1)-interkalierten Montmorillonits	83
5.49 Porengrößenverteilung des Cr/Zr(2:1)-calcinierten Montmorillonits	83
5.50 XRD des original Montmorillonits (untere Kurve) und Na-Montmorillonits (obere Kurve)	84
5.51 XRD des Al-interkalierten (untere Kurve) und anschließend calcinierten (obere Kurve) Montmorillonits	88

5.52 XRD des Zr-interkalierten (untere Kurve) und anschließend calcinierten (obere Kurve) Montmorillonits	88
5.53 XRD des Cr-interkalierten (untere Kurve) und anschließend calcinierten (obere Kurve) Montmorillonits	89
5.54 XRD des Al/Zr(1:1)-interkalierten (untere Kurve) und anschließend calcinierten (obere Kurve) Montmorillonits	89
5.55 XRD des Al/Zr(1:2)-interkalierten (untere Kurve) und anschließend calcinierten (obere Kurve) Montmorillonits	90
5.56 XRD des Al/Zr(2:1)-interkalierten (untere Kurve) und anschließend calcinierten (obere Kurve) Montmorillonits	90
5.57 XRD des Al/Cr(1:1)-interkalierten (untere Kurve) und anschließend calcinierten (obere Kurve) Montmorillonits	91
5.58 XRD des Al/Cr(1:2)-interkalierten (untere Kurve) und anschließend calcinierten (obere Kurve) Montmorillonits	91
5.59 XRD des Al/Cr(2:1)-interkalierten (untere Kurve) und anschließend calcinierten (obere Kurve) Montmorillonits	92
5.60 XRD des Cr/Zr(1:1)-interkalierten (untere Kurve) und anschließend calcinierten (obere Kurve) Montmorillonits	92
5.61 XRD des Cr/Zr(1:2)-interkalierten (untere Kurve) und anschließend calcinierten (obere Kurve) Montmorillonits	93
5.62 XRD des Cr/Zr(2:1)-interkalierten (untere Kurve) und anschließend calcinierten (obere Kurve) Montmorillonits	93
5.63 DTA- und TG- Kurven des Na-Montmorillonits	94
5.64 DTA- und TG- Kurven des Al-interkalierten Montmorillonits	100
5.65 DTA- und TG- Kurven des Al-calcinierten Montmorillonits	100

5.66 DTA- und TG- Kurven des Zr-interkalierten Montmorillonits	101
5.67 DTA- und TG- Kurven des Zr-calcinierten Montmorillonits	101
5.68 DTA- und TG- Kurven des Cr-interkalierten Montmorillonits	102
5.69 DTA- und TG- Kurven des Cr-calcinierten Montmorillonits	102
5.70 DTA- und TG- Kurven des Al/Zr(1:1)-interkalierten Montmorillonits	103
5.71 DTA- und TG- Kurven des Al/Zr(1:1)-calcinierten Montmorillonits	103
5.72 DTA- und TG- Kurven des Al/Zr(1:2)-interkalierten Montmorillonits	104
5.73 DTA- und TG- Kurven des Al/Zr(1:2)-calcinierten Montmorillonits	104
5.74 DTA- und TG- Kurven des Al/Zr(2:1)-interkalierten Montmorillonits	105
5.75 DTA- und TG- Kurven des Al/Zr(2:1)-calcinierten Montmorillonits	105
5.76 DTA- und TG- Kurven des Al/Cr(1:1)-interkalierten Montmorillonits	106
5.77 DTA- und TG- Kurven des Al/Cr(1:1)-calcinierten Montmorillonits	106
5.78 DTA- und TG- Kurven des Al/Cr(1:2)-interkalierten Montmorillonits	107
5.79 DTA- und TG- Kurven des Al/Cr(1:2)-calcinierten Montmorillonits	107
5.80 DTA- und TG- Kurven des Al/Cr(2:1)-interkalierten Montmorillonits	108
5.81 DTA- und TG- Kurven des Al/Cr(2:1)-calcinierten Montmorillonits	108
5.82 DTA- und TG- Kurven des Cr/Zr(1:1)-interkalierten Montmorillonits	109
5.83 DTA- und TG- Kurven des Cr/Zr(1:1)-calcinierten Montmorillonits	109
5.84 DTA- und TG- Kurven des Cr/Zr(1:2)-interkalierten Montmorillonits	110
5.85 DTA- und TG- Kurven des Cr/Zr(1:2)-calcinierten Montmorillonits	110
5.86 DTA- und TG- Kurven des Cr/Zr(2:1)-interkalierten Montmorillonits	111

5.87 DTA- und TG- Kurven des Cr/Zr(2:1)-calcinierten Montmorillonits	111
5.88 N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des magnetisierten Al-calcinierten Montmorillonits	123
5.89 N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des magnetisierten Zr-calcinierten Montmorillonits	123
5.90 N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des magnetisierten Cr-calcinierten Montmorillonits	124
5.91 N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des magnetisierten Al/Zr(1:1)- calcinierten Montmorillonits	124
5.92 N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des magnetisierten Al/Zr(1:2)- calcinierten Montmorillonits	125
5.93 N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des magnetisierten Al/Zr(2:1)- calcinierten Montmorillonits	125
5.94 N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des magnetisierten Al/Cr(1:1)- calcinierten Montmorillonits	126
5.95 N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des magnetisierten Al/Cr(1:2)- calcinierten Montmorillonits	126
5.96 N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des magnetisierten Al/Cr(2:1)- calcinierten Montmorillonits	127
5.97 N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des magnetisierten Cr/Zr(1:1)- calcinierten Montmorillonits	127
5.98 N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des magnetisierten Cr/Zr(1:2)- calcinierten Montmorillonits	128
5.99 N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des magnetisierten Cr/Zr(2:1)- calcinierten Montmorillonits	128
5.100 Porengrößenverteilung des magnetisierten Al-calcinierten Montmorillonits . .	129

5.101	Porengrößenverteilung des magnetisierten Zr-calcinierten Montmorillonits . .	129
5.102	Porengrößenverteilung des magnetisierten Cr-calcinierten Montmorillonits . .	130
5.103	Porengrößenverteilung des magnetisierten Al/Zr(1:1)-calcinierten Montmorillonits	130
5.104	Porengrößenverteilung des magnetisierten Al/Zr(1:2)-calcinierten Montmorillonits	131
5.105	Porengrößenverteilung des magnetisierten Al/Cr(1:1)-calcinierten Montmorillonits	131
5.106	Porengrößenverteilung des magnetisierten Al/Cr(1:2)-calcinierten Montmorillonits	132
5.107	Porengrößenverteilung des magnetisierten Al/Cr(2:1)-calcinierten Montmorillonits	132
5.108	Porengrößenverteilung des magnetisierten Cr/Zr(1:1)-calcinierten Montmorillonits	133
5.109	Porengrößenverteilung des magnetisierten Cr/Zr(1:2)-calcinierten Montmorillonits	133
5.110	Porengrößenverteilung des magnetisierten Cr/Zr(2:1)-calcinierten Montmorillonits	134
5.111	XRD des Al-calcinierten- (untere Kurve) und anschließend magnetisierten- (obere Kurve) Montmorillonits	136
5.112	XRD des Zr-calcinierten- (untere Kurve) und anschließend magnetisierten- (obere Kurve) Montmorillonits	137
5.113	XRD des Cr-calcinierten- (untere Kurve) und anschließend magnetisierten- (obere Kurve) Montmorillonits	137
5.114	XRD des Cr/Zr(1:2)-calcinierten- (untere Kurve) und anschließend magnetisierten- (obere Kurve) Montmorillonits	138

5.115XRD des Cr/Zr(1:2)-calcinierten- (untere Kurve) und anschließend magnetisierten- (obere Kurve) Montmorillonits	138
5.116XRD des Al/Cr(1:1)-calcinierten- (untere Kurve) und anschließend magnetisierten- (obere Kurve) Montmorillonits	139
5.117XRD des Al/Cr(1:2)-calcinierten- (untere Kurve) und anschließend magnetisierten- (obere Kurve) Montmorillonits	139
5.118XRD des Al/Zr(1:1)-calcinierten- (untere Kurve) und anschließend magnetisierten- (obere Kurve) Montmorillonits	140
5.119XRD des Al/Zr(1:2)-calcinierten- (untere Kurve) und anschließend magnetisierten- (obere Kurve) Montmorillonits	140
5.120Mössbauer Spektrum des magnetisierten Al/Zr(1:1)-calcinierten-Montmorillonits bei 295K	148
5.121Mössbauer Spektrum des magnetisierten Al/Zr(1:1)-calcinierten-Montmorillonits bei 80K	148
5.122Mössbauer Spektrum des magnetisierten Al/Zr(1:2)-calcinierten-Montmorillonits bei 295K	149
5.123Mössbauer Spektrum des magnetisierten Al/Zr(1:2)-calcinierten-Montmorillonits bei 80K	149
5.124Mössbauer Spektrum des magnetisierten Al/Zr(2:1)-calcinierten-Montmorillonits bei 295K	150
5.125Mössbauer Spektrum des magnetisierten Al/Zr(1:1)-calcinierten-Montmorillonits bei 80K	150
5.126Mössbauer Spektrum des magnetisierten Cr/Zr(2:1)-calcinierten-Montmorillonits bei 295K	151
5.127Mössbauer Spektrum des magnetisierten Cr/Zr(2:1)-calcinierten-Montmorillonits bei 80K	151

5.128	Mössbauer Spektrum des magnetisierten Al-calcinierten-Montmorillonits bei 295K	152
5.129	Mössbauer Spektrum des magnetisierten Al-calcinierten-Montmorillonits bei 80K	152
5.130	Mössbauer Spektrum des Montmorillonits bei 295K	153
5.131	Mössbauer Spektrum des Montmorillonits bei 16K	153
5.132	Magnetisierungskurven des magnetisierten Al-calcinierten-Montmorillonits .	156
5.133	Magnetisierungskurven des magnetisierten Zr-calcinierten-Montmorillonits .	156
5.134	Magnetisierungskurven des magnetisierten Cr-calcinierten-Montmorillonits .	157
5.135	Magnetisierungskurven des magnetisierten Al/Zr(1:1)-calcinierten-Montmorillonits	157
5.136	Magnetisierungskurven des magnetisierten Al/Zr(1:2)-calcinierten-Montmorillonits	158
5.137	Magnetisierungskurven des magnetisierten Al/Zr(2:1)-calcinierten-Montmorillonits	158
5.138	Magnetisierungskurven des magnetisierten Al/Cr(1:1)-calcinierten-Montmorillonits	159
5.139	Magnetisierungskurven des magnetisierten Al/Cr(1:2)-calcinierten-Montmorillonits	159
5.140	Magnetisierungskurven des magnetisierten Al/Cr(2:1)-calcinierten-Montmorillonits	160
5.141	Magnetisierungskurven des magnetisierten Cr/Zr(1:1)-calcinierten-Montmorillonits	160
5.142	Magnetisierungskurven des magnetisierten Cr/Zr(1:2)-calcinierten-Montmorillonits	161
5.143	Magnetisierungskurven des magnetisierten Cr/Zr(2:1)-calcinierten-Montmorillonits	161
6.1	CEC-Stabilitätsreihe	173
6.2	ESEM-Aufnahme des Al-PILC	197
6.3	N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Al-interkalierten Montmorillonits	198
6.4	N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Al-calcinierten Montmorillonits	198

6.5	N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Zr-interkalierten Montmorillonits	199
6.6	N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Zr-calcinierten Montmorillonits .	199
6.7	N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Cr-interkalierten Montmorillonits	200
6.8	N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Cr-calcinierten Montmorillonits	200
6.9	N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Al/Zr(1:2)-interkalierten Montmorillonits	201
6.10	N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Al/Zr(1:2)-calcinierten Montmorillonits	201
6.11	N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Al/Zr(2:1)-interkalierten Montmorillonits	202
6.12	N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Al/Zr(2:1)-calcinierten Montmorillonits	202
6.13	N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des der Al/Cr(1:1)-interkalierten Montmorillonits	203
6.14	N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Al/Cr(1:1)-calcinierten Montmorillonits	203
6.15	N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Al/Cr(1:2)-interkalierten Montmorillonits	204
6.16	N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Al/Cr(1:2)-calcinierten Montmorillonits	204
6.17	N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Al/Cr(2:1)-interkalierten Montmorillonits	205
6.18	N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Al/Cr(2:1)-calcinierten Montmorillonits	205

6.19 N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Cr/Zr(1:1)-interkalierten Montmorillonits	206
6.20 N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Cr/Zr(1:1)-calcinierten Montmorillonits	206
6.21 N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Cr/Zr(1:2)-interkalierten Montmorillonits	207
6.22 N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Cr/Zr(1:2)-calcinierten Montmorillonits	207
6.23 N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Cr/Zr(2:1)-interkalierten Montmorillonits	208
6.24 N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Cr/Zr(2:1)-calcinierten Montmorillonits	208
6.25 N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des magnetisierten Al-calcinierten Montmorillonits	209
6.26 N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des magnetisierten Zr-calcinierten Montmorillonits	209
6.27 N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des magnetisierten Cr-calcinierten Montmorillonits	210
6.28 N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des magnetisierten Al/Zr(1:1)- calcinierten Montmorillonits	210
6.29 N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des magnetisierten Al/Zr(1:2)- calcinierten Montmorillonits	211
6.30 N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des magnetisierten Al/Zr(2:1)- calcinierten Montmorillonits	211
6.31 N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des magnetisierten Al/Cr(1:1)- calcinierten Montmorillonits	212

6.32 N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des magnetisierten Al/Cr(1:2)- calcinierten Montmorillonits	212
6.33 N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des magnetisierten Al/Cr(2:1)- calcinierten Montmorillonits	213
6.34 N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des magnetisierten Cr/Zr(1:1)- calcinierten Montmorillonits	213
6.35 N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des magnetisierten Cr/Zr(1:2)- calcinierten Montmorillonits	214
6.36 N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des magnetisierten Cr/Zr(2:1)- calcinierten Montmorillonits	214
6.37 N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Al/Zr(1:1)-interkalierten Montmorillonits	215

Tabellenverzeichnis

2.1	Die chemische Zusammensetzung des SWy-2 und Na-SWy-2	10
2.2	Parameter für die Schlämmanalyse	12
3.1	Porenklassifizierung	15
3.2	XRD-Meßparameter für die Messung der Textur-und Pulverpräparate	26
3.3	Meßparameter für die STA	28
3.4	Meßparameter für die WD-RFA	30
5.1	Oberflächendaten des homogen interkalierten und calcinierten Montmorillonits	58
5.2	Oberflächendaten des heterogen interkalierten und calcinierten Montmorillonits	59
5.3	Basisreflexe des homogen interkalierten und calcinierten Montmorillonits . .	86
5.4	Basisreflexe des heterogen interkalierten und calcinierten Montmorillonits . .	86
5.5	Maximale Aufweitung der Basisreflexe bei unterschiedlich interkalierten Polyhydroxo- Kationen	87
5.6	Endotherme und exotherme Reaktionen des homogen interkalierten und cal- cinierten Montmorillonits	96
5.7	Endotherme und exotherme Reaktionen des heterogen interkalierten und calcinierten Montmorillonits	97

5.8	MS und TG des homogen interkalierten und calcinierten Montmorillonits . . .	98
5.9	MS und TG des heterogen interkalierten und calcinierten Montmorillonits . . .	99
5.10	RFA-Daten des homogen interkalierten und calcinierten Montmorillonits [Gew. %]	112
5.11	RFA-Daten der heterogen interkalierten und calcinierten Al/Zr- Montmorillonit- Serie [Gew. %]	113
5.12	RFA-Daten der heterogen interkalierten und calcinierten Al/Cr- Montmorillonit- Serie [Gew. %]	114
5.13	RFA-Daten der heterogen interkalierten und calcinierten Cr/Zr- Montmorillonit- Serie [Gew. %]	115
5.14	CEC-Daten des homogen interkalierten und calcinierten Montmorillonits . . .	117
5.15	CEC-Daten des heterogen interkalierten und calcinierten Montmorillonits . . .	118
5.16	Oberflächendaten des homogenen calcinierten und magnetisierten Montmoril- lonits	121
5.17	Oberflächendaten des heterogen calcinierten und magnetisierten Montmoril- lonits	122
5.18	XRD-Daten des homogen calcinierten und magnetisierten Montmorillonits . . .	136
5.19	RFA-Daten des homogen magnetisierten Montmorillonits [Gew. %]	141
5.20	RFA-Daten des heterogen magnetisierten Montmorillonits [Gew. %]	142
5.21	CEC-Daten des homogen calcinierten und magnetisierten Montmorillonits . . .	143
5.22	CEC-Daten des heterogen calcinierten und magnetisierten Montmorillonits . . .	145
5.23	Mössbauer-Daten bei Raumtemperatur	146
5.24	Mössbauer-Daten bei 80K	147
5.25	Daten der magnetischen Sättigung des homogen magnetisierten Montmorillonits	155

5.26	Daten der magnetischen Sättigung des heterogen magnetisierten Montmorillonits	155
6.1	Abnahme der spezifischen Oberfläche und Gesamtporenvolumina des homogenen magnetisierten Montmorillonits in Bezug auf den nicht magnetisierten calcinierten Montmorillonit	171
6.2	Abnahme der spezifischen Oberfläche und Gesamtporenvolumina des heterogenen magnetisierten Montmorillonits in Bezug auf den nicht magnetisierten calcinierten Montmorillonit	172

Anhang

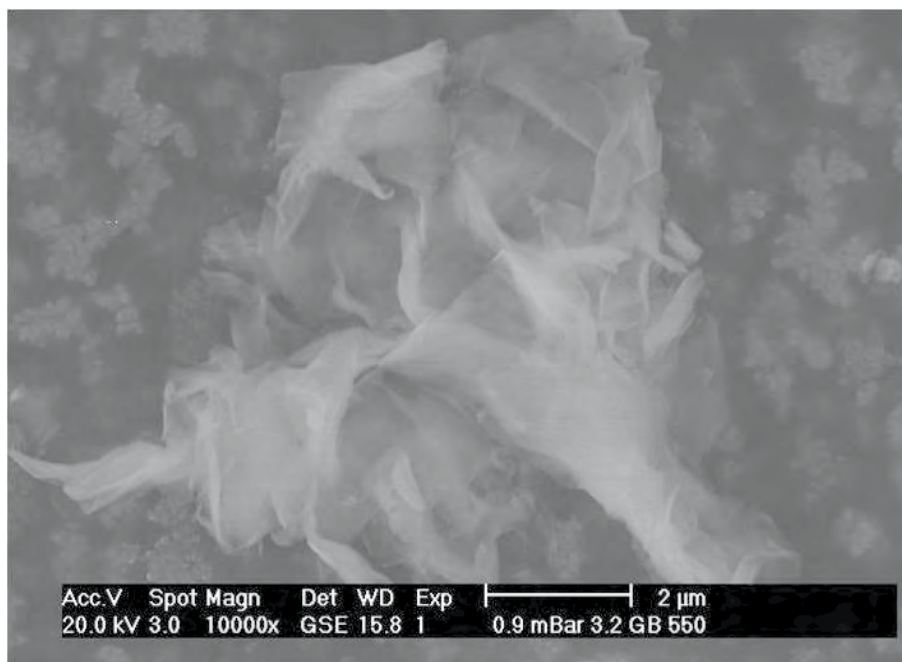


Abb. 6.2: ESEM-Aufnahme des Al-PILC

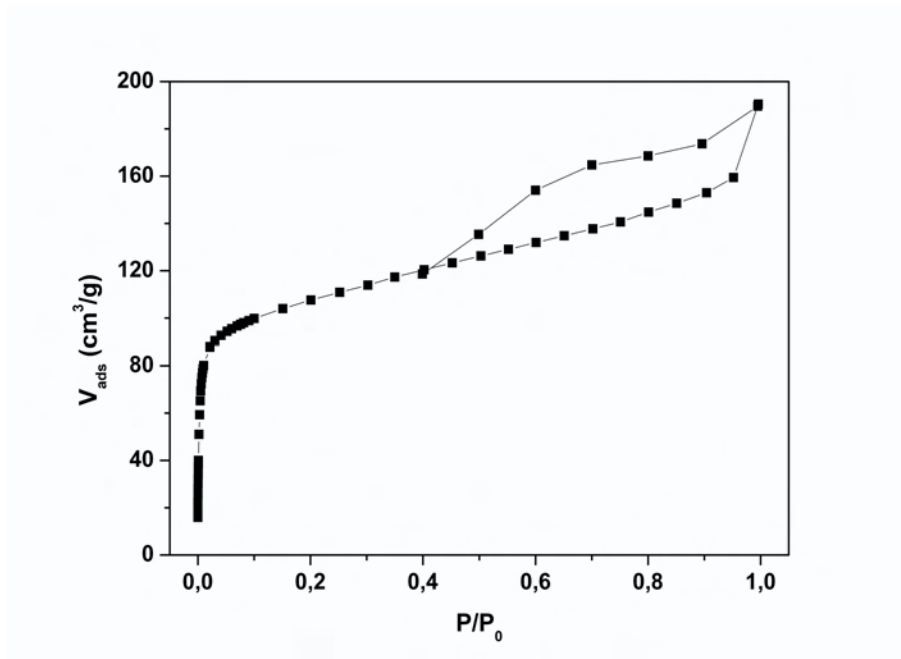


Abb. 6.3: N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Al-interkalierten Montmorillonits

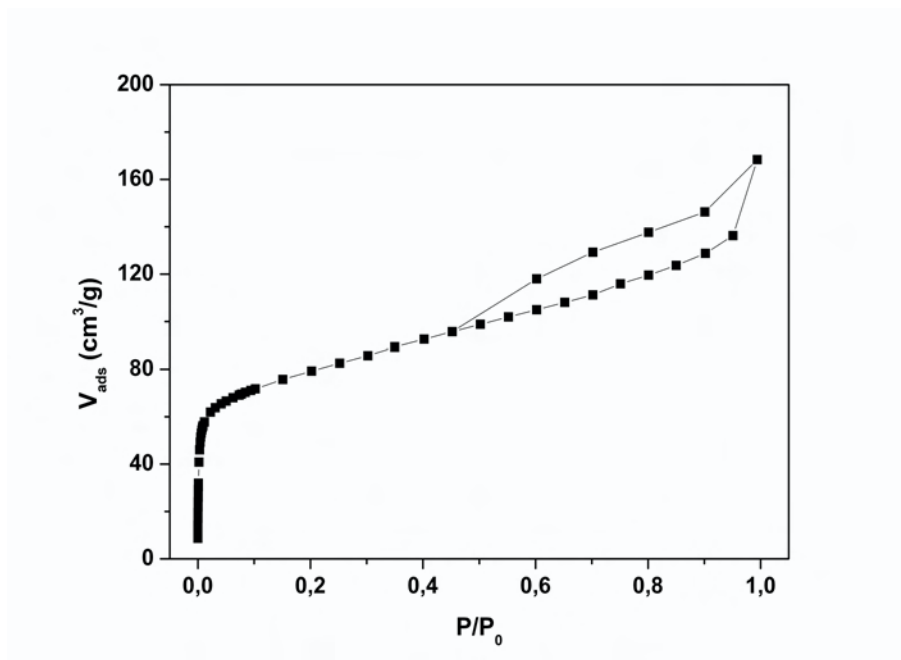


Abb. 6.4: N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Al-calcinierten Montmorillonits

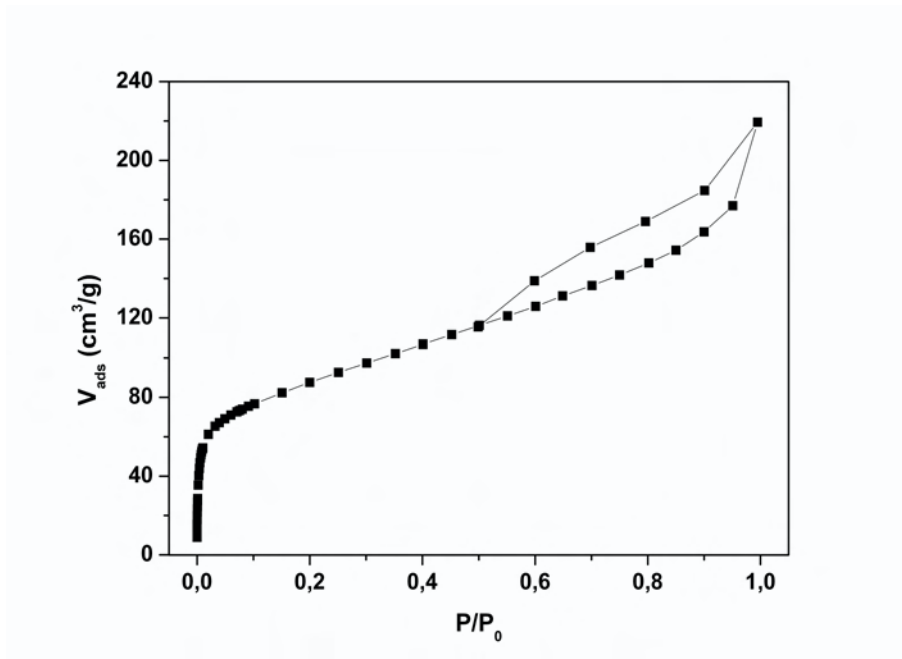


Abb. 6.5: N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Zr-interkalierten Montmorillonits

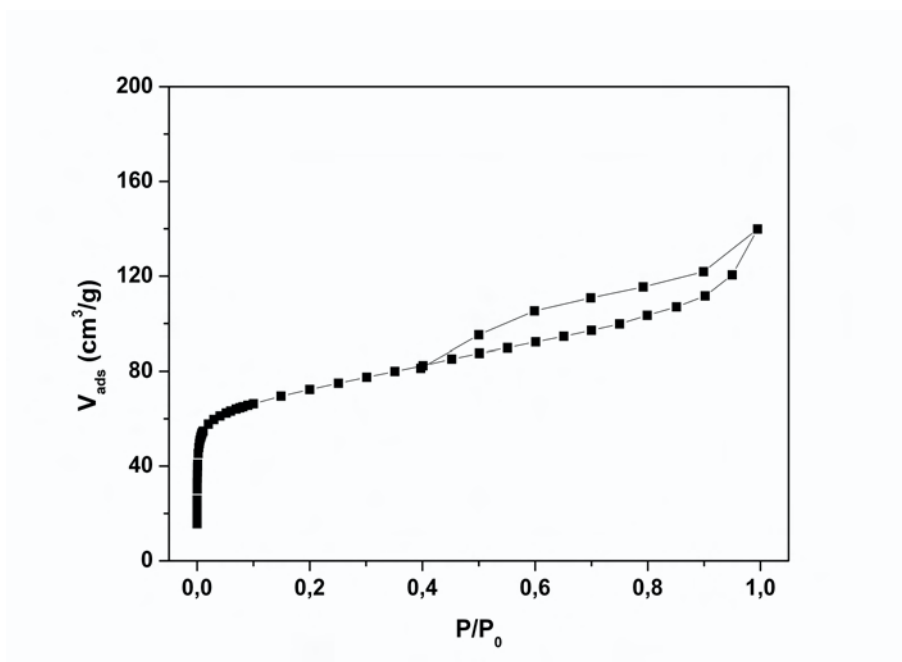


Abb. 6.6: N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Zr-calcinierten Montmorillonits

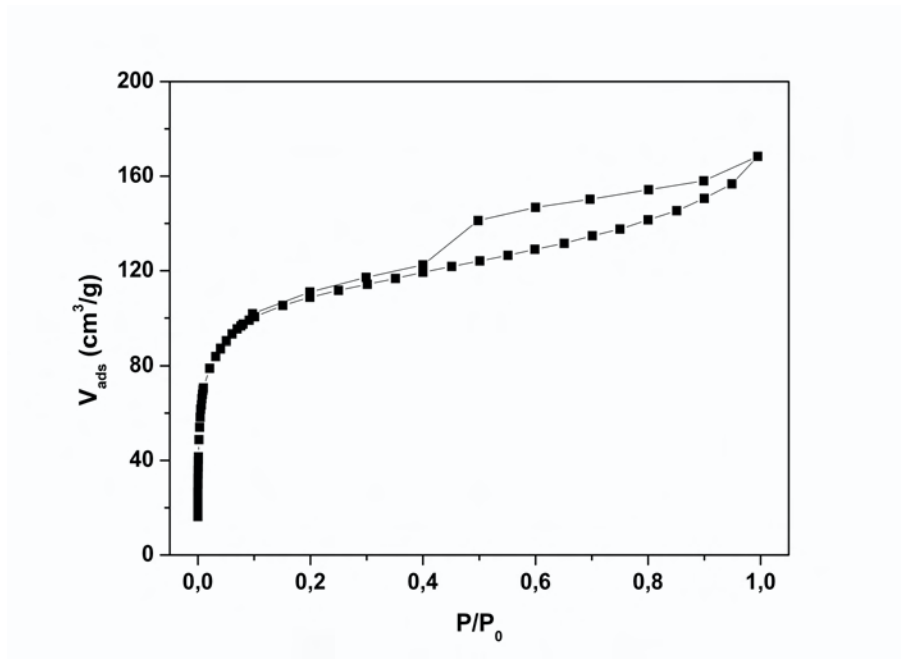


Abb. 6.7: N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Cr-interkalierten Montmorillonits

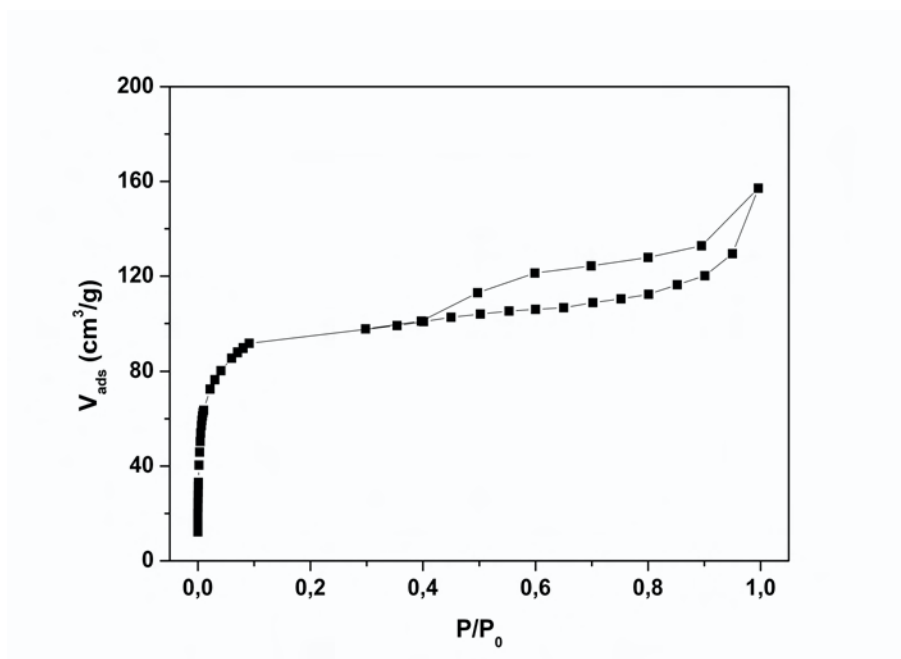


Abb. 6.8: N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Cr-calcinierten Montmorillonits

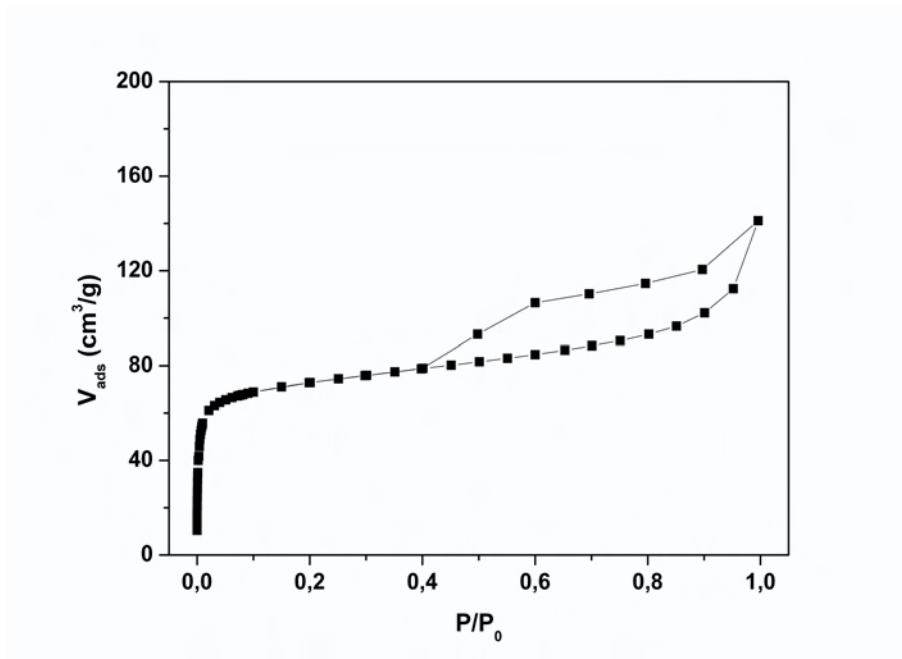


Abb. 6.9: N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Al/Zr(1:2)-interkalierten Montmorillonits

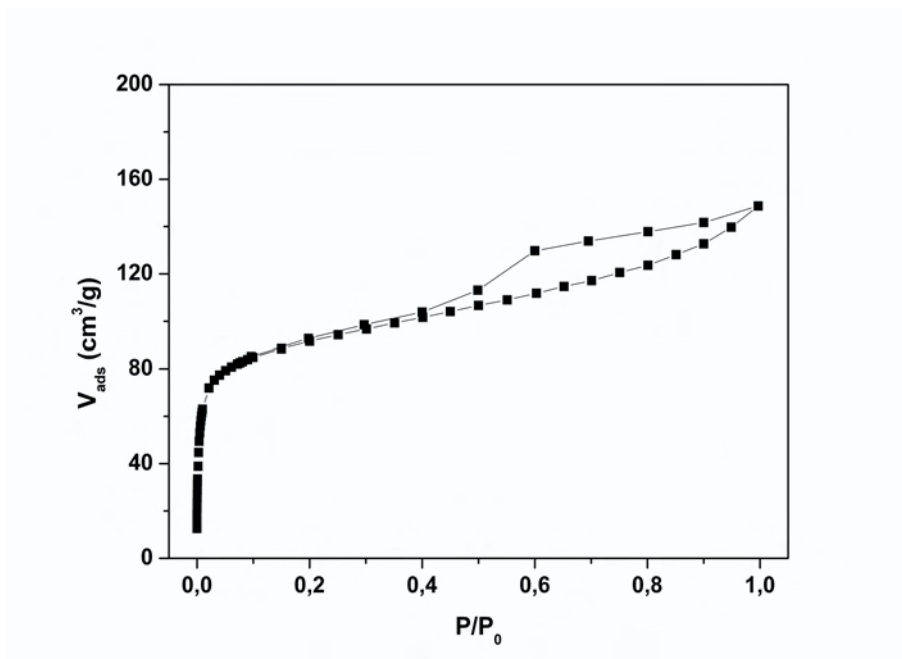


Abb. 6.10: N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Al/Zr(1:2)-calcinierten Montmorillonits

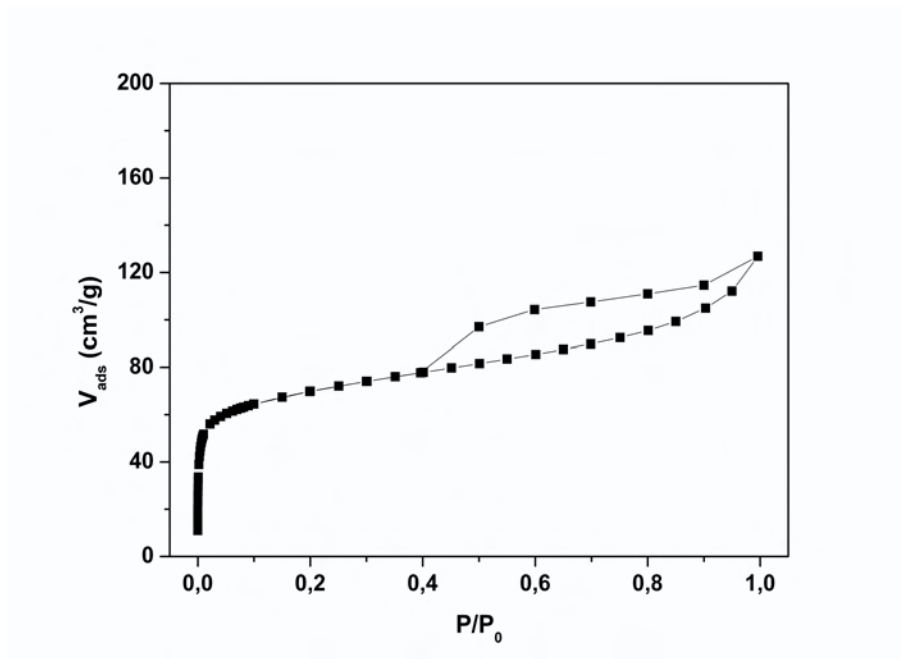


Abb. 6.11: N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Al/Zr(2:1)-interkalierten Montmorillonits

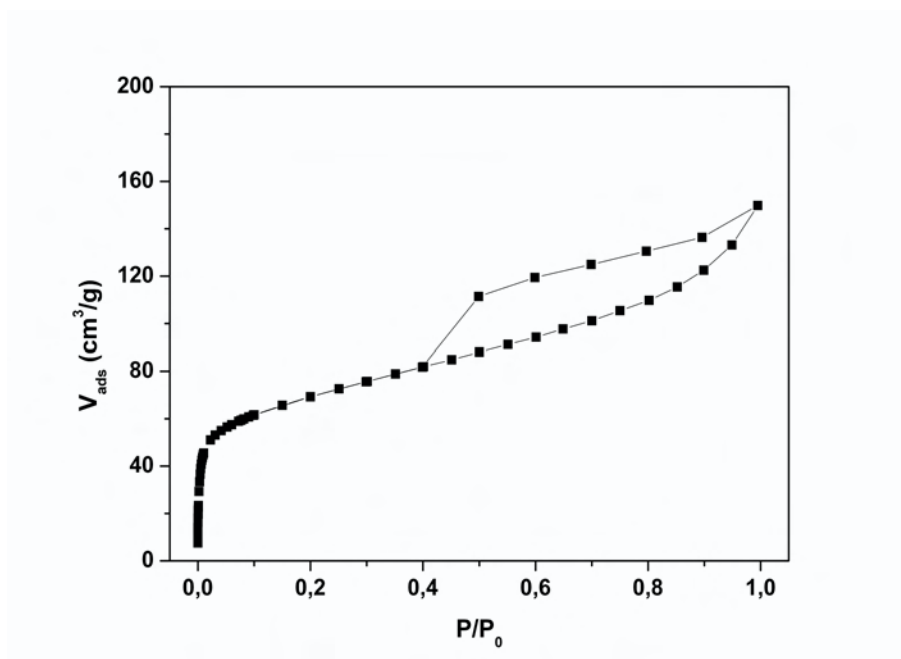


Abb. 6.12: N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Al/Zr(2:1)-calcinierten Montmorillonits

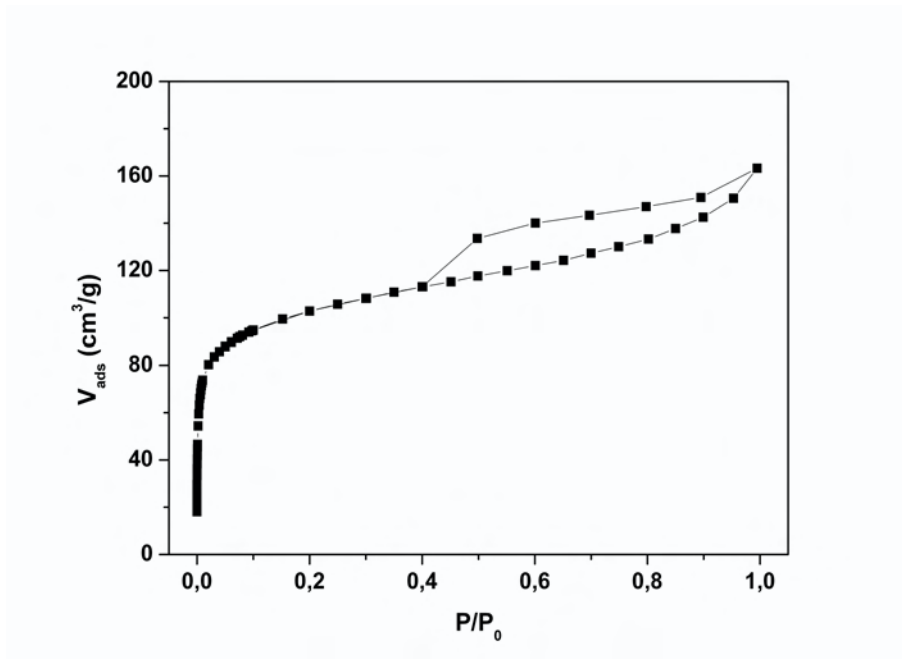


Abb. 6.13: N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des der Al/Cr(1:1)-interkalierten Montmorillonits

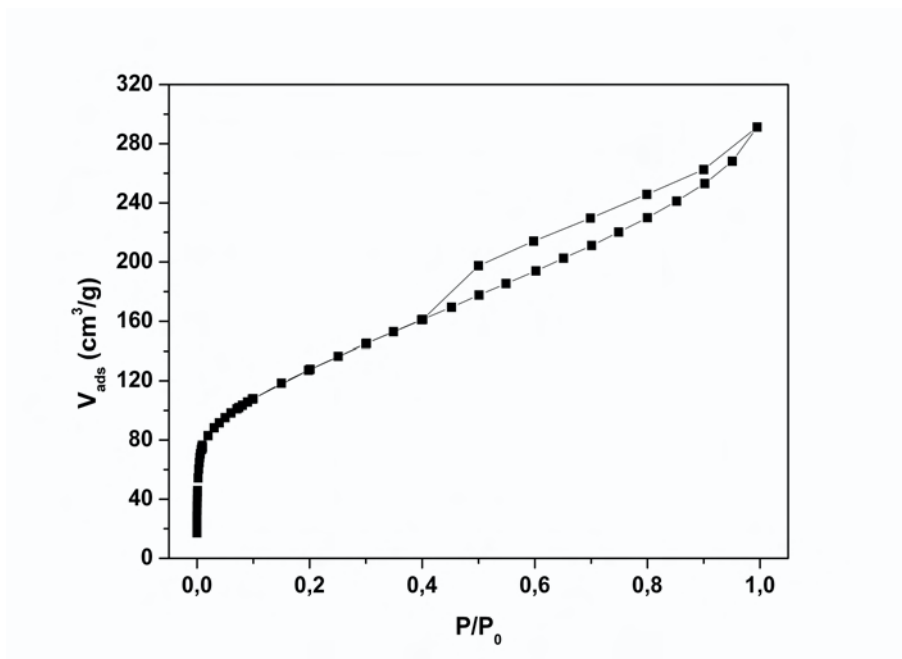


Abb. 6.14: N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Al/Cr(1:1)-calcinierten Montmorillonits

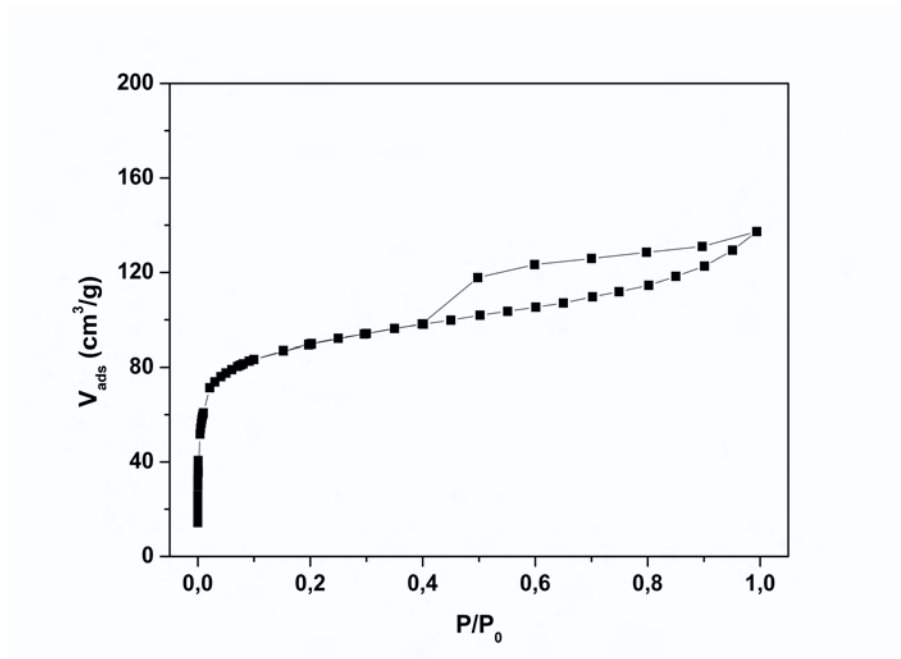


Abb. 6.15: N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Al/Cr(1:2)-interkalierten Montmorillonits

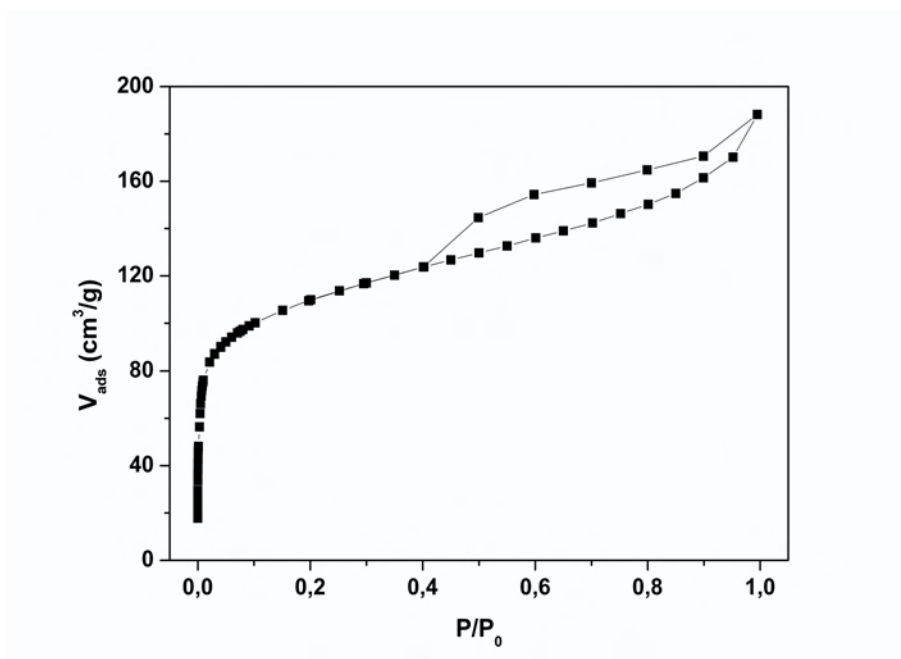


Abb. 6.16: N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Al/Cr(1:2)-calcinierten Montmorillonits

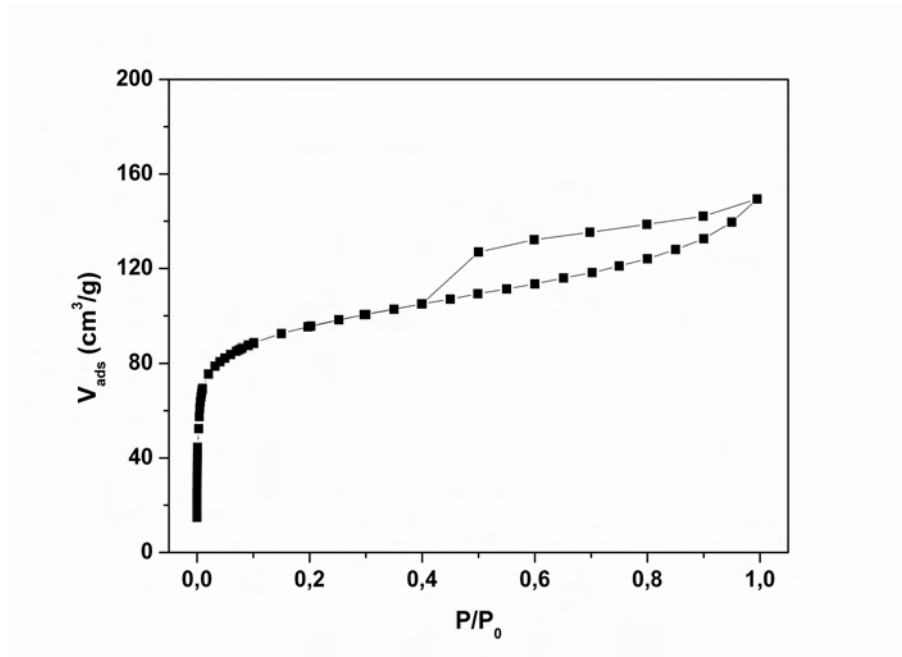


Abb. 6.17: N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Al/Cr(2:1)-interkalierten Montmorillonits

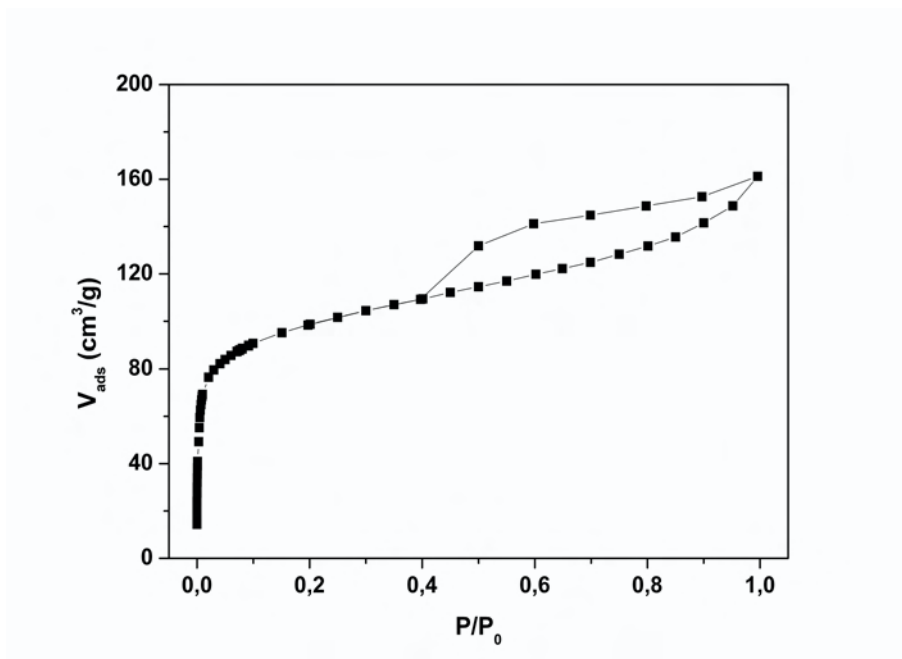


Abb. 6.18: N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Al/Cr(2:1)-calcinierten Montmorillonits

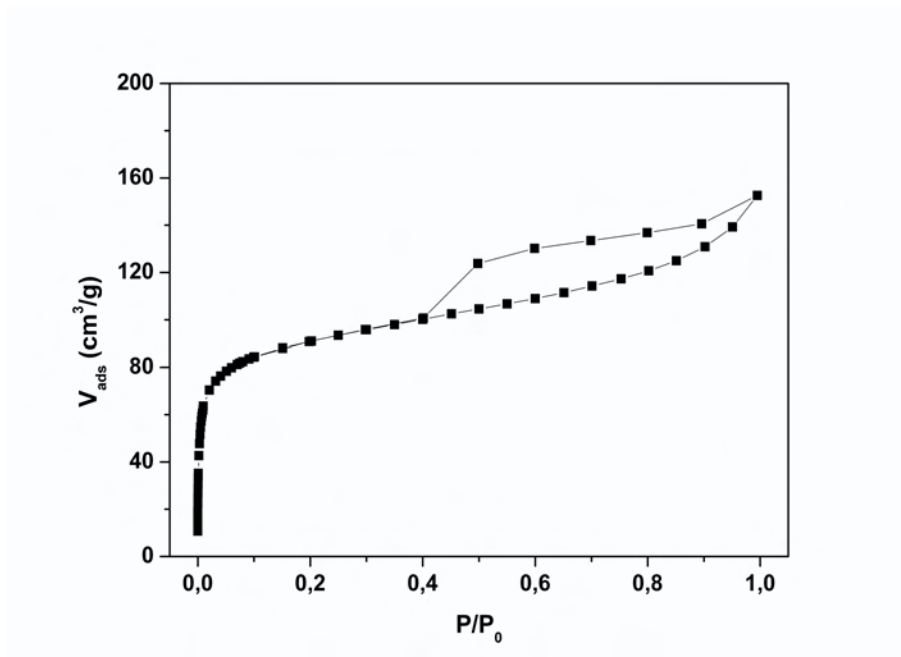


Abb. 6.19: N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Cr/Zr(1:1)-interkalierten Montmorillonits

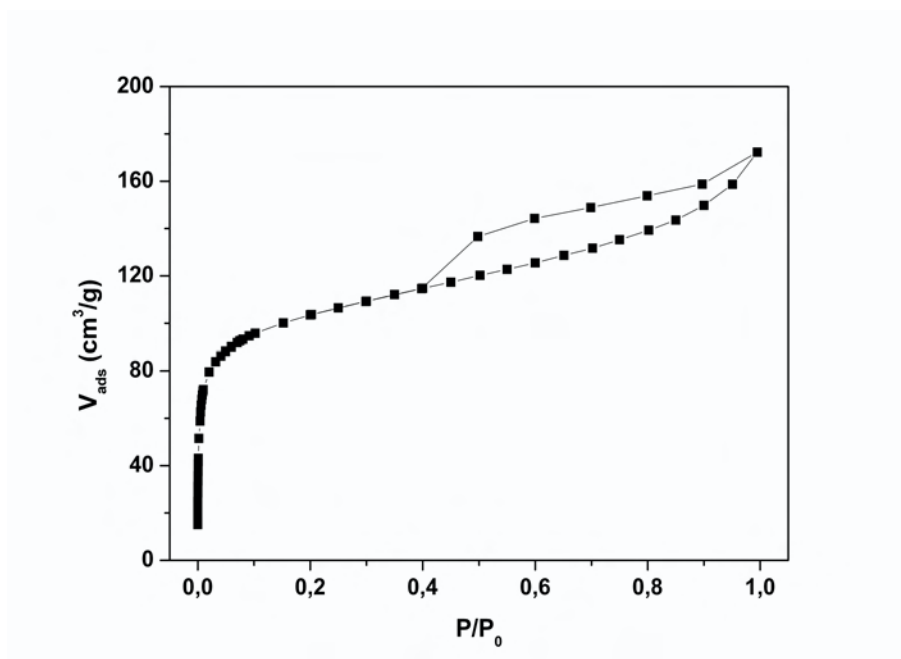


Abb. 6.20: N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Cr/Zr(1:1)-calcinierten Montmorillonits

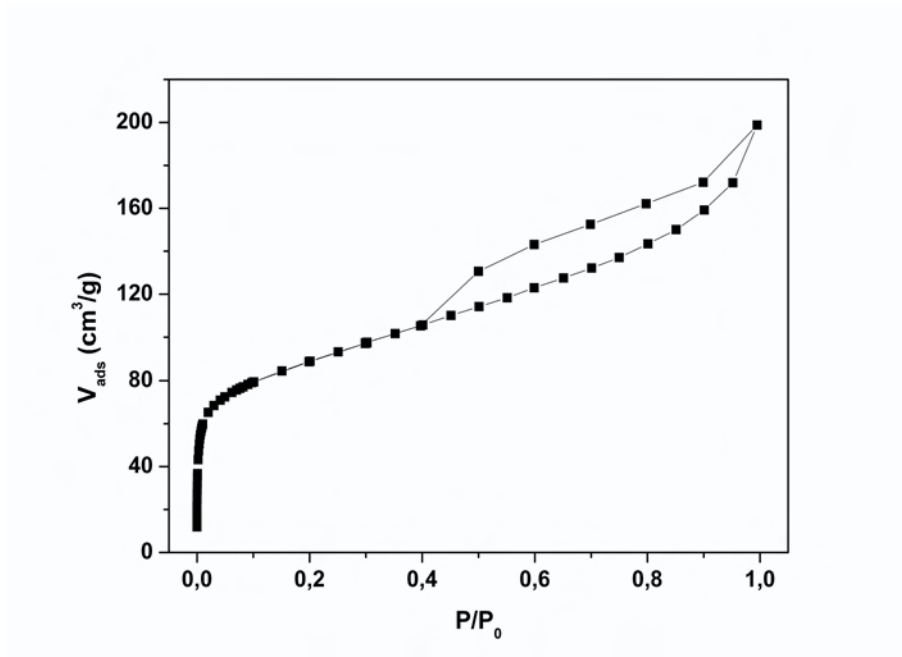


Abb. 6.21: N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Cr/Zr(1:2)-interkalierten Montmorillonits

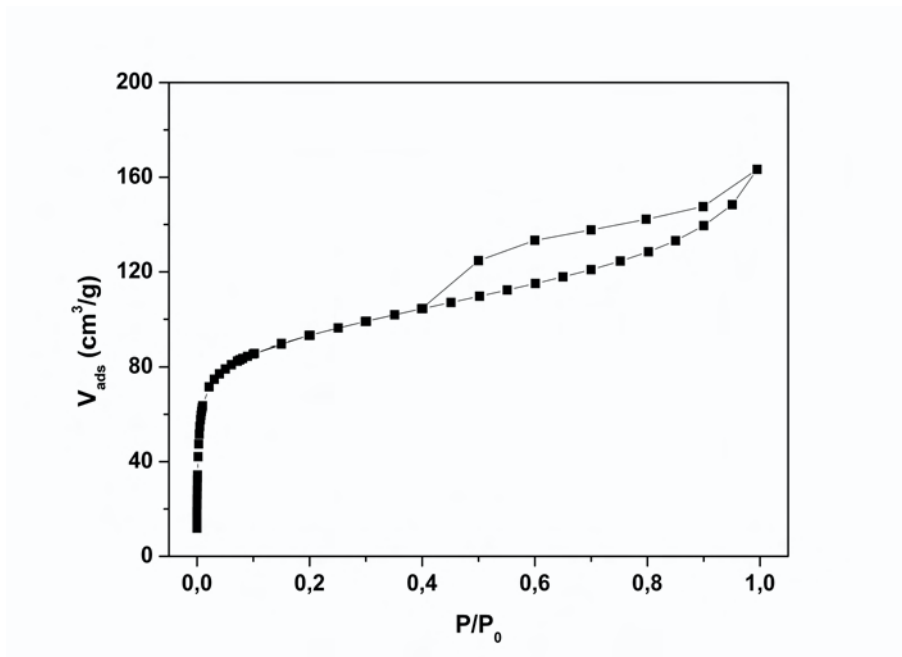


Abb. 6.22: N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Cr/Zr(1:2)-calcinierten Montmorillonits

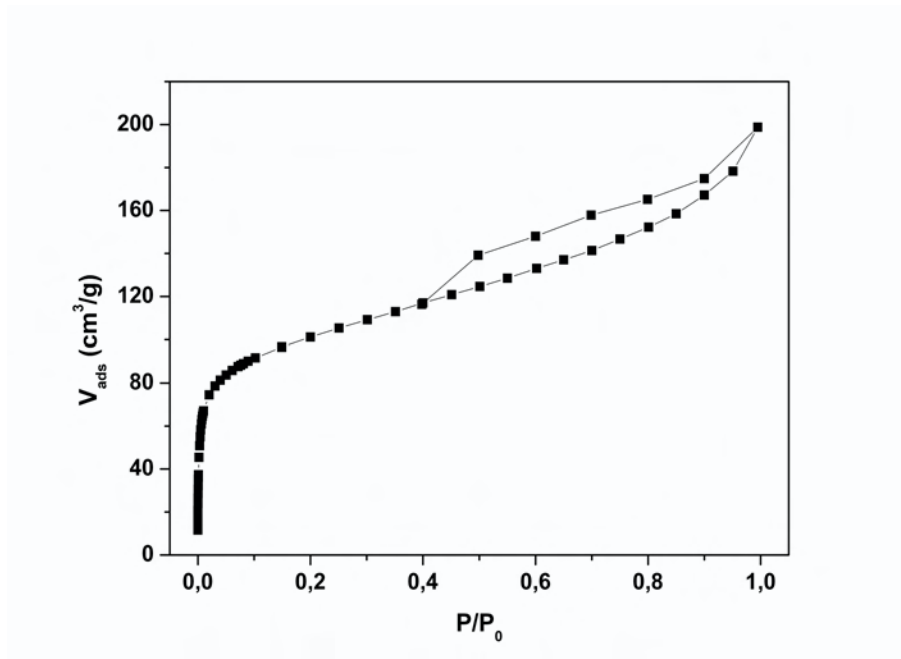


Abb. 6.23: N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Cr/Zr(2:1)-interkalierten Montmorillonits

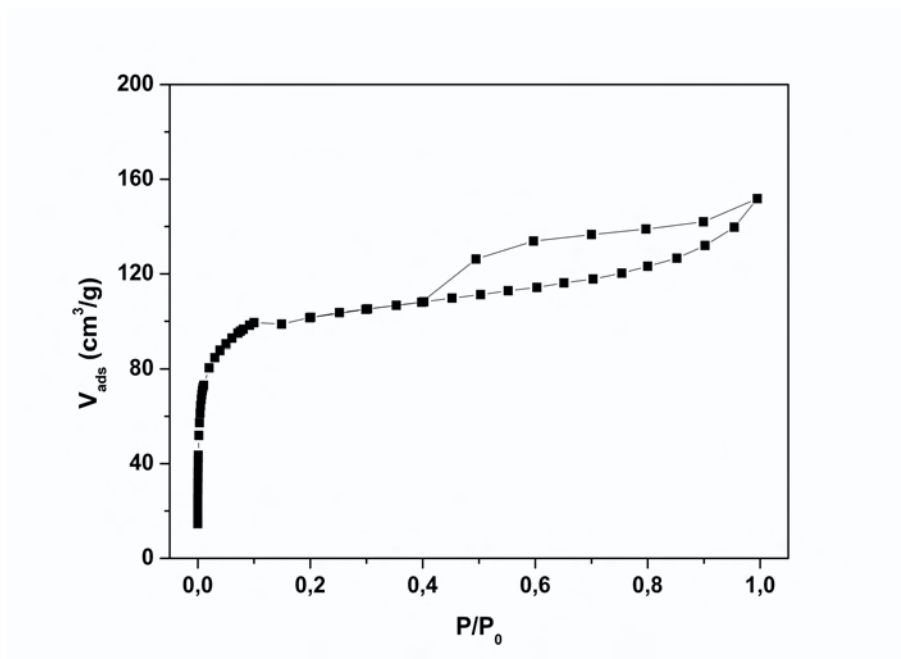


Abb. 6.24: N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Cr/Zr(2:1)-calcinierten Montmorillonits

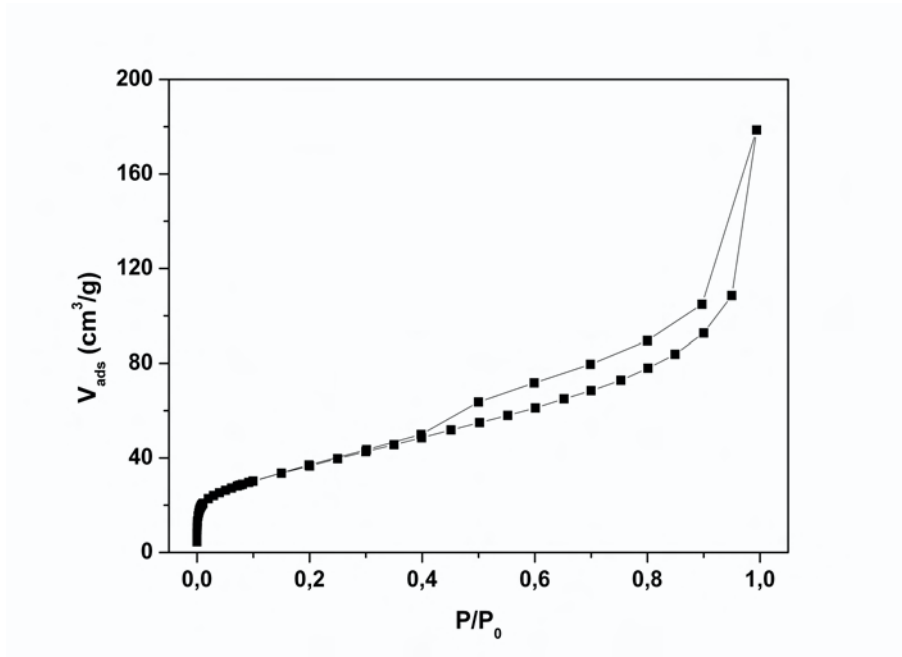


Abb. 6.25: N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des magnetisierten Al-calcinierten Montmorillonits

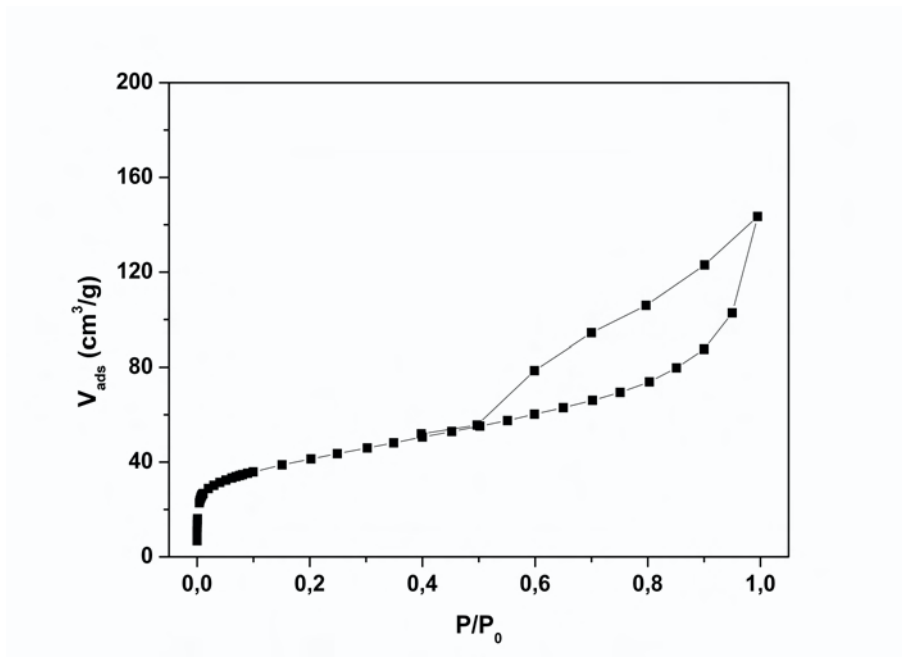


Abb. 6.26: N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des magnetisierten Zr-calcinierten Montmorillonits

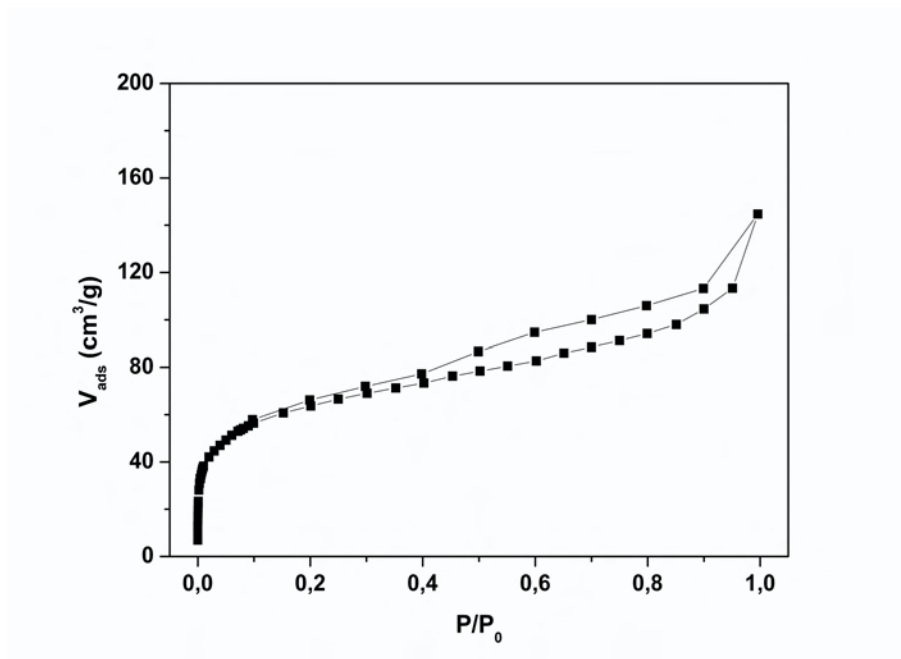


Abb. 6.27: N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des magnetisierten Cr-calcinierten Montmorillonits

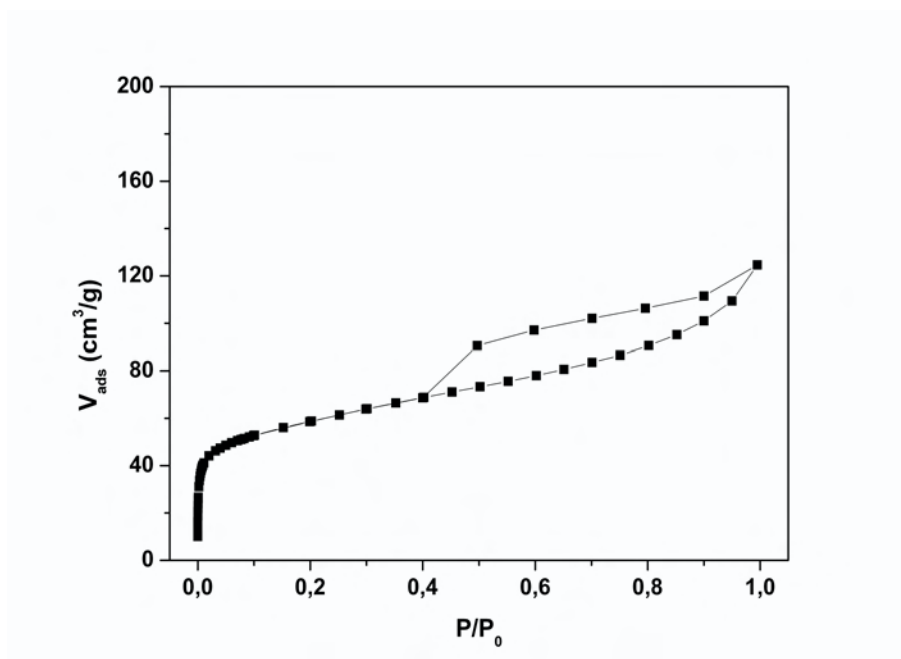


Abb. 6.28: N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des magnetisierten Al/Zr(1:1)-calcinierten Montmorillonits

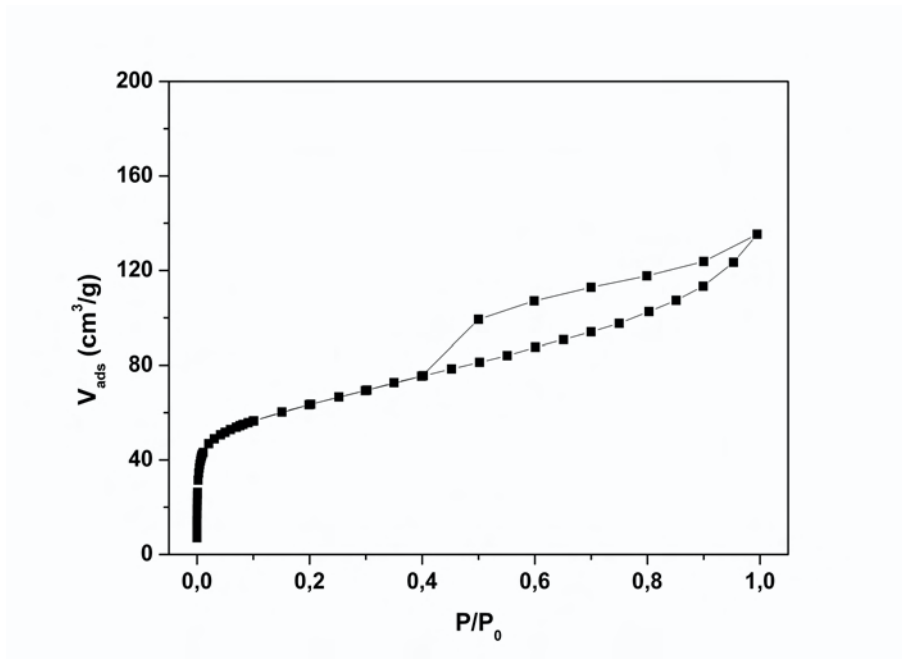


Abb. 6.29: N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des magnetisierten Al/Zr(1:2)-calcinierten Montmorillonits

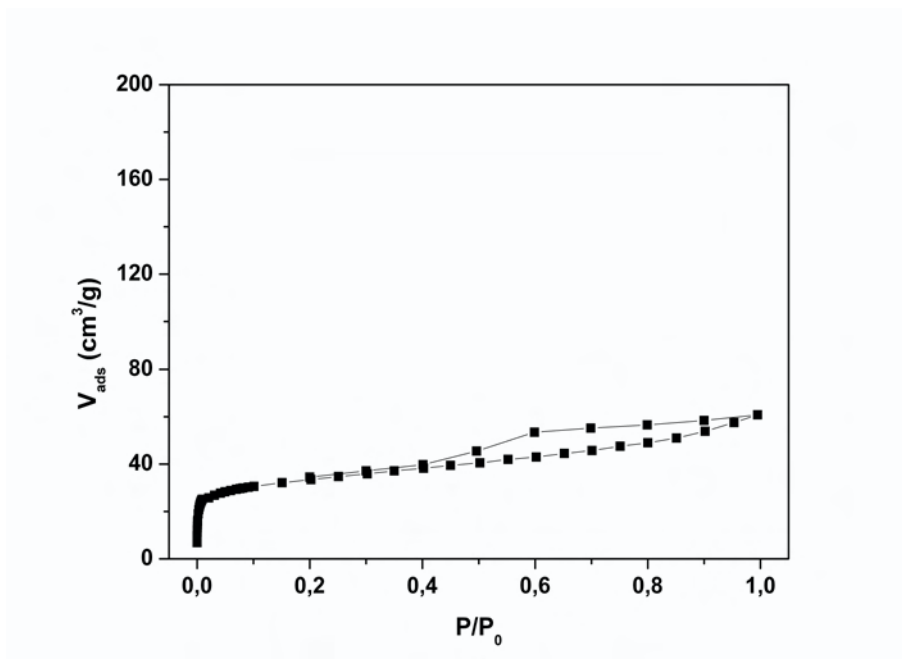


Abb. 6.30: N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des magnetisierten Al/Zr(2:1)-calcinierten Montmorillonits

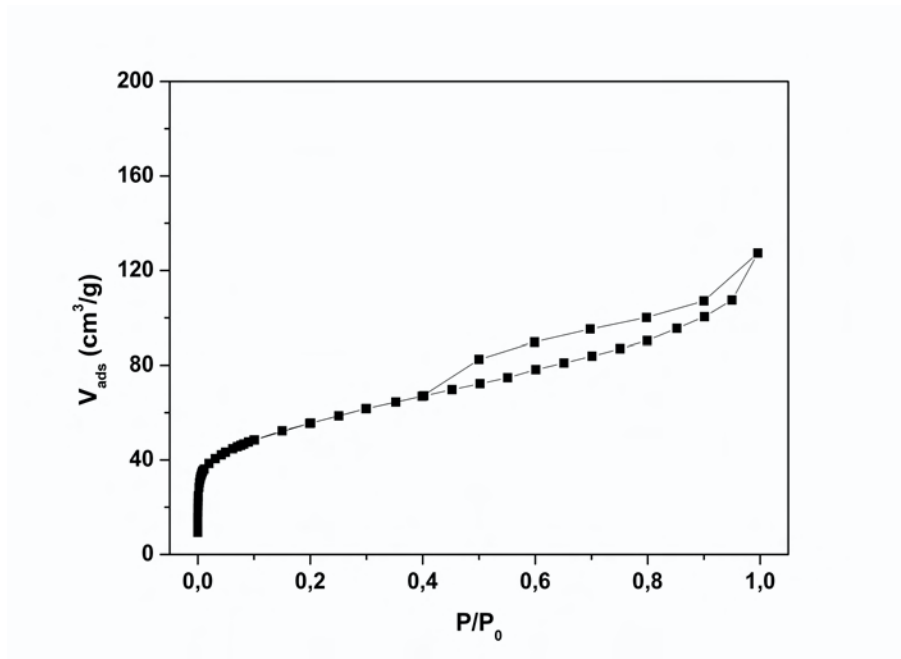


Abb. 6.31: N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des magnetisierten Al/Cr(1:1)-calcinierten Montmorillonits

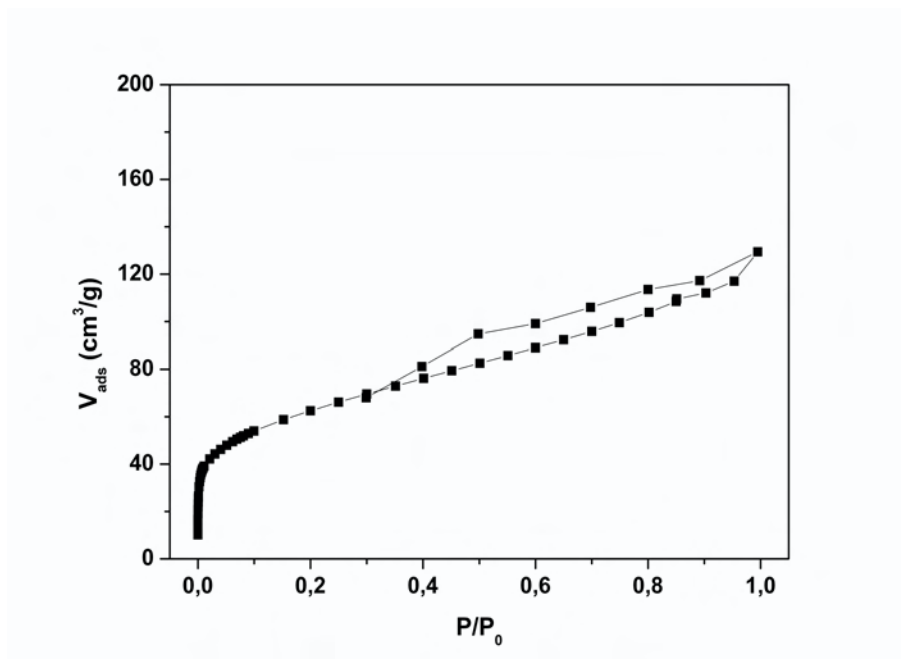


Abb. 6.32: N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des magnetisierten Al/Cr(1:2)-calcinierten Montmorillonits

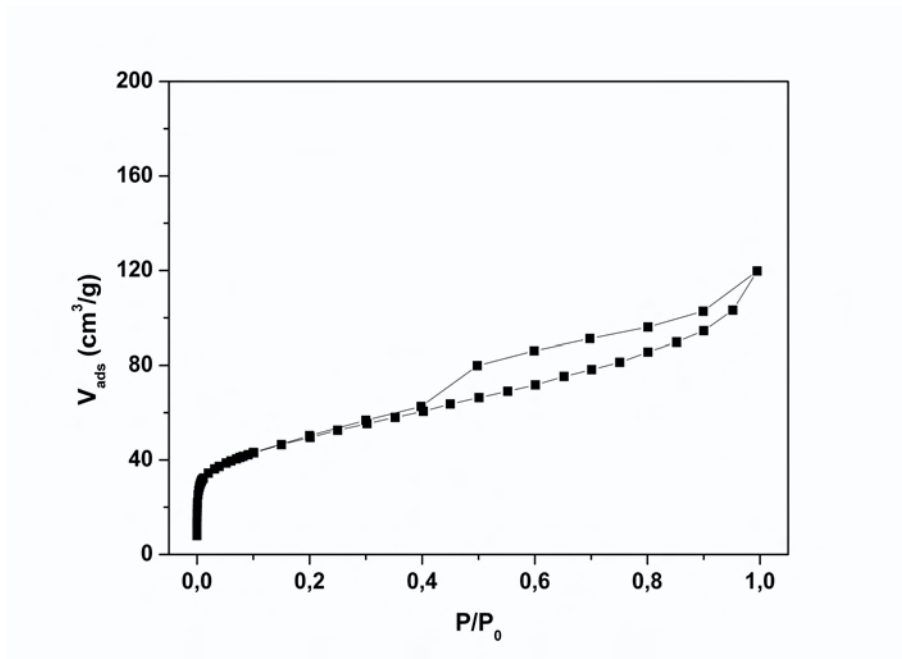


Abb. 6.33: N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des magnetisierten Al/Cr(2:1)-calcinierten Montmorillonits

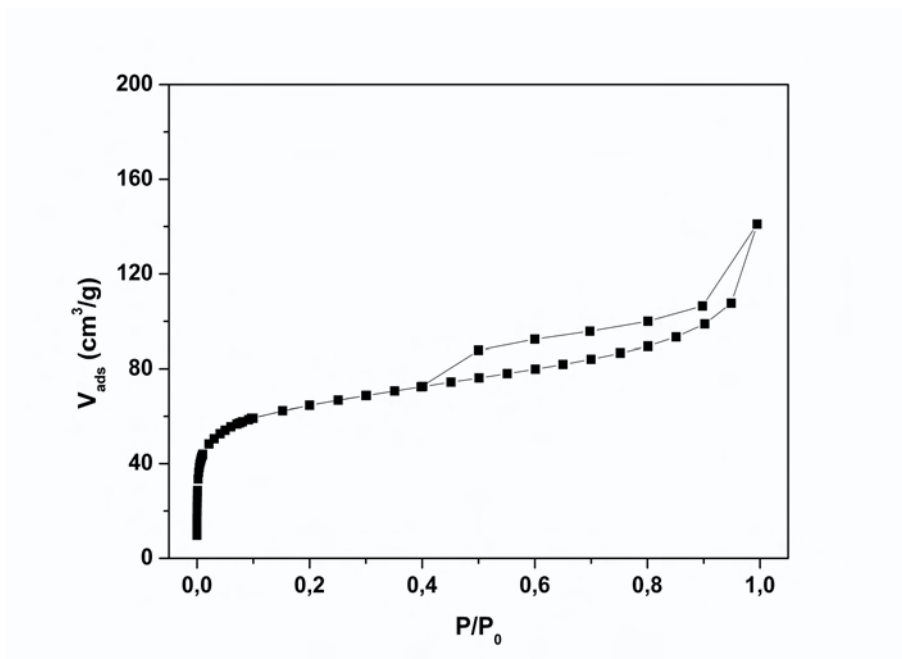


Abb. 6.34: N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des magnetisierten Cr/Zr(1:1)-calcinierten Montmorillonits

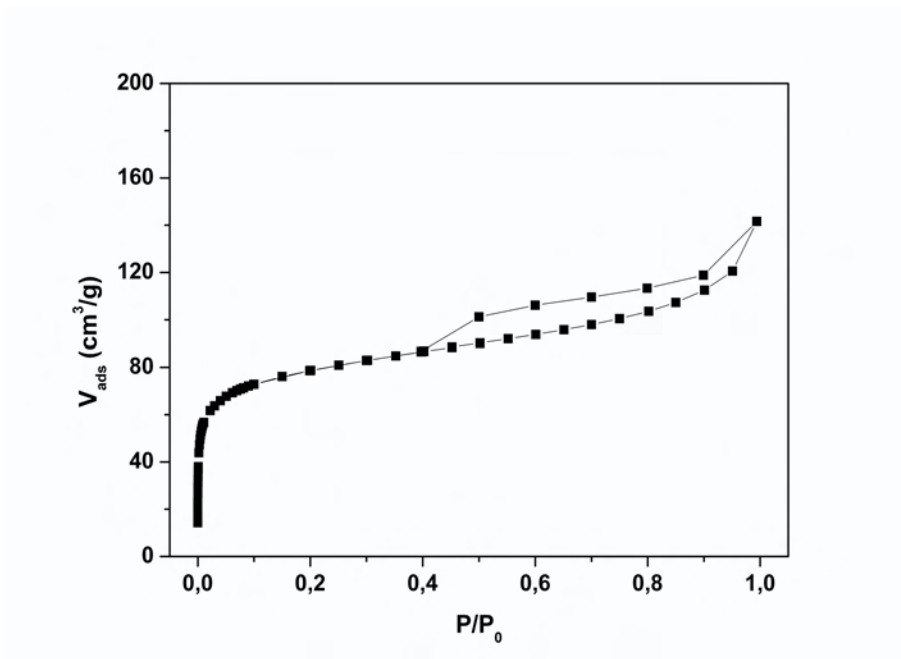


Abb. 6.35: N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des magnetisierten Cr/Zr(1:2)-calcinierten Montmorillonits

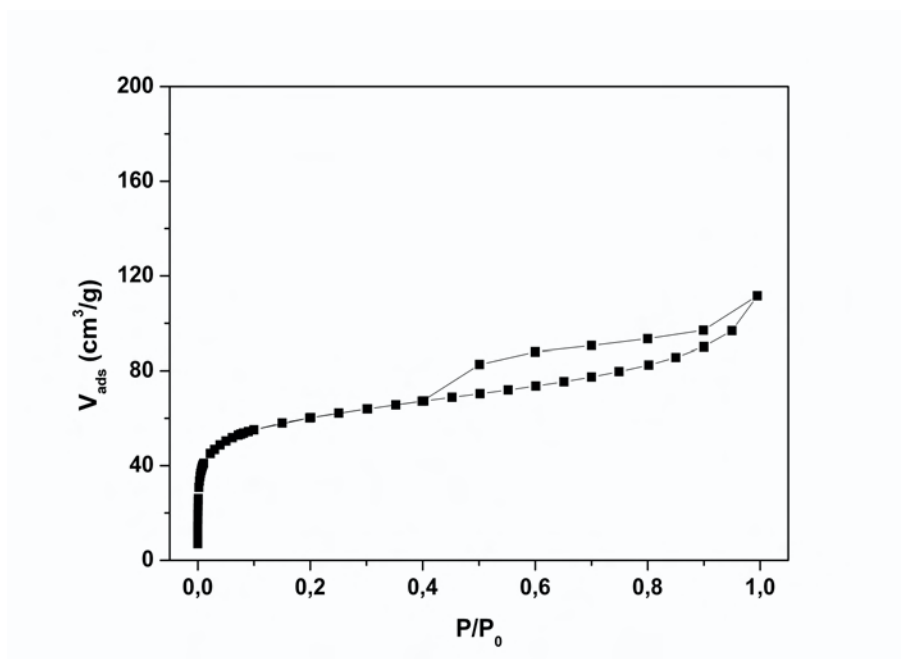


Abb. 6.36: N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des magnetisierten Cr/Zr(2:1)-calcinierten Montmorillonits

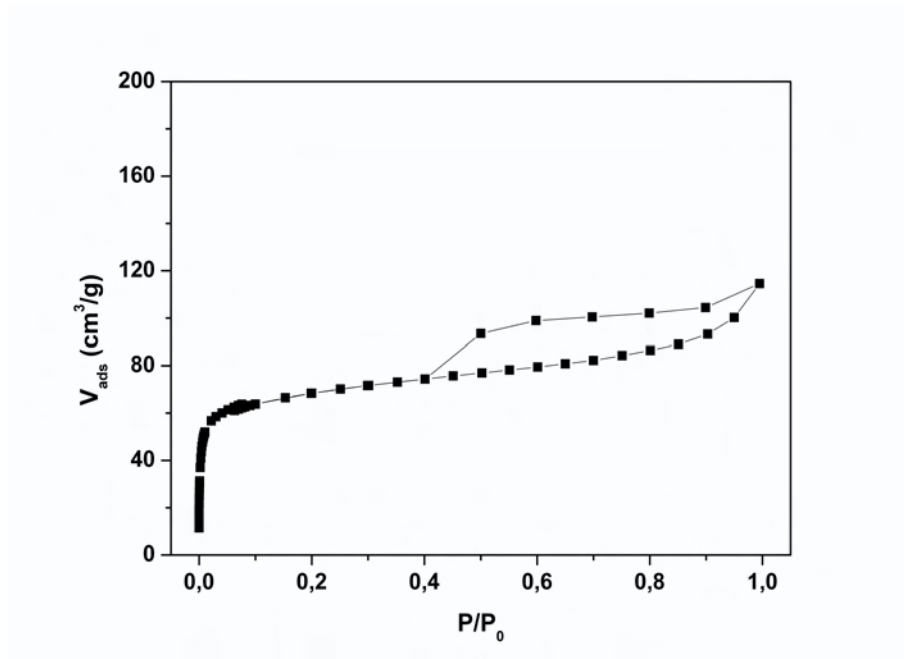


Abb. 6.37: N_2 Adsorptions-Desorptions-Isothermen des Al/Zr(1:1)-interkalierten Montmorillonits

Literaturverzeichnis

- Aceman, S.; Lahav, N. und Yariv, S.:** *A thermo-XRD study of Al-pillared smectites differing in source of charge, obtained in dialyzed, non dialyzed and washed systems, Applied Clay Science*, 17:99–126, 2000.
- Akitt, J.:** *Multinuclear studies of aluminium compounds, Progr. NMR Spectr.*, 21:1–149, 1989.
- Akitt, J. W.; Greenwood, N. N.; Khandelwal, B. L. und Lester, G. D.:** *^{27}Al nuclear magnetic resonance studies of the hydrolysis and polymerisation of the hexa-aquo-aluminium(III) cation, J. of the Chemical Society Dalton Transactions*, 1:604 – 610, 1972.
- Antonio, G.; Gandía, L. M. und Vicente, M. A.:** *Recent Advances in the Synthesis and Catalytic Applications of Pillared Clays, Catalysis Reviews Science and Engineering*, 42:145–212, 2000.
- Arfaouia, S.; Frini-Srasraa, N. und Srasraa, E.:** *Modelling of the adsorption of the chromium ion by modified clays, Applied Clay Science*, 222:474–481, 2008.
- Bachir, C.:** *The influence of calcination temperature on structure and magnetic properties of pillared clays*, Doktorarbeit, Universität Karlsruhe, 2009.
- Barb, D.:** *Grundlagen und Anwendungen der Mössbauerspektroskopie*, Akademie-Verlag, Berlin, 1980.
- Barrer, R. und McLeod, D.:** *Activation of montmorillonite by ion exchange and sorption complexes of tetraalkylammonium montmorillonites, Transactions of the Faraday Society*, 51:1290–1300, 1955.
- Bartley, G. J. J.:** *Zirconium pillared clays, Catalysis Today*, 2:233–242, 1988.

- Bertsch, P.; Thomas, G. W. und Barnhisel, R. I.:** *Characterization of Hydroxy-Aluminium Solutions by Aluminium-27 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Soil Science Society of America Journal*, 50:825–830, 1986.
- Bottero, J. Y.; Axelos, M.; Tchoubar, D.; Cases, J. M.; Fripiat, J. J. und Fiessinger, F.:** *Mechanism of formation of aluminium trihydroxide from Keggin Al₁₃ polymers, J. of Colloid and Interface Science*, 117:47–57, 1987.
- Brindley, G. W. und Brown, G.:** *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification*, Mineralogical Society, London, 1980.
- Brindley, G. W. und Sempels, R. E.:** *Preparation and properties of some hydroxy-aluminium beidellites, Clay Minerals*, 12:229–237, 1977.
- Brindley, G. W. und Yamanaka, S.:** *A study of hydroxy-chromium montmorillonites and the form of the hydroxy-chromium polymers, American Mineralogist*, 64:830–835, 1979.
- Brunauer, S.; Emmett, P. H. und Teller, E.:** *Adsorption of gases in multimolecular layers, Journal of the American Chemical Society*, 60:309–319, 1932.
- Carr, R. M.:** *Hydration states of interlamellar chromium ions in montmorillonite, Clays and Clay Minerals*, 33:357–361, 1985.
- Chipera, S. J. und Bish, D. L.:** *Baseline studies of the clay minerals society source clays: Powder X-ray diffraction analyses, Clays and Clay Minerals*, 49:398–409, 2001.
- Clearfield, A. und Vaughan, P. A.:** *Preparation of the Precursor of the Zirconium Oxide in EDTA-Ammonia Solution by the Sol-Gel Method, Acta Crystallographica*, 9:555–558, 1956.
- Cool, P. und Vansant, E. F.:** *Pillared clays: preparation, characterization and applications*, in *Synthesis*, Molecular Sieves - Science and Technology, Seiten 265–288, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1998.
- Correns, C. W.:** *Einführung in die Mineralogie*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, zweite Auflage, 1968.
- Dimov, V. I.; Ilieva, A. V.; Khaltakova, N. G. und Filizova, L. D.:** *Structural model of Al₁₃-pillared montmorillonite, Clays and Clay Minerals*, 48:1–9, 2000.

- Ding, Z.; Klopogge, J. und Frost, R.:** *Porous clays and pillared clays-based catalysts. Part 2: A Review of the catalytic and molecular sieve applications, J. Porous Materials*, 8:273–293, 2001.
- Dubbin, W. E.; Goh, T. B.; Oscarson, D. W. und Hawthorne, F. C.:** *Properties of hydroxy-Al and -Cr interlayers in montmorillonite, Clays and Clay Minerals*, 42:331–336, 1994.
- Duval, C.:** *Inorganic Thermogravimetric Analysis*, Elsevier Publ. Co, Amsterdam, zweite Auflage, 1963.
- Farfan-Torres, E. M.; Sham, E. und Grange, P.:** *Pillared clays: preparation and characterization of zirconium pillared montmorillonite, Catalysis Today*, 15:515–526, 1992.
- Fetter, G.; Hernandez, V.; Rodríguez, V.; Valenzuela, M.; Lara, V. und Bosch, P.:** *Effect of microwave irradiation time on the synthesis of zirconia-pillared clays, Materials Letters*, 57:1220–1223, 2003.
- Figueiredo, F. C. A. und E. Jordao, W. A. C.:** *Adipic ester hydrogenation catalyzed by platinum supported in alumina, titania and pillared clays, J. Applied Catalysis A-General*, 351(2):259–266, 2008.
- Flanders, P. J.:** *An alternating-gradient magnetometer, J. Applied Physics*, 47(8):3940–3945, 1988.
- Füchtbauer, H. und Müller, G.:** *Sedimente und Sedimentgesteine*, in *Sediment-Petrologie*, herausgegeben von **von Engelhardt, W.; Füchtbauer, H. und Müller, G.**, Band 2, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, 1977.
- Fuhlberg, K.:** *Eigenschaften und Entstehung der Eisenberger Klebsande*, Doktorarbeit, Universität Karlsruhe, 2005.
- Gibb, T. C.:** *Principles of Mößbauer spectroscopy*, Chapman and Hall, London, 1976.
- Gil, A.; Massinon, A. und P.Gränge:** *Analysis and comparison of the microporosity in Al-, Zr- and Ti-pillared clays, Microporous Materials*, 4:369–378, 1995.
- Gil, A. und Montes, M.:** *Analysis of the microporosity in pillared clays, Langmuir*, 10:291–297, 1994.

- Gregg, S. J. und Sing, K. S. W.:** *Adsorption, Surface area and Porosity*, Academic Press, London, zweite Auflage, 1991.
- Gu, B. und Doner, H.:** *Adsorption of hydroxy-Al polycations and destabilization of illite and montmorillonite suspensions*, *Clays and Clay Minerals*, 38:493–500, 1990.
- Hahn-Weinheimer, P.; Hirner, A. und Weber-Diefenbach, K.:** *Grundlagen und praktische Anwendungen der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)*, Verlag Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1984.
- Han, Y. S. und Yamanaka, S.:** *Preparation and adsorption properties of mesoporous pillared clays with silica sol*, *J. Porous Mater.*, 5:111–119, 1998.
- Harrison, R. J. und Feinberg, J. M.:** *Mineral Magnetism: Providing New Insights into Geoscience Processes*, *Elements*, 5:209–215, 2009.
- Heling, D.; Rothe, P.; Förstner, U. und Stoffers, P.:** *Sediments and Environmental Geochemistry*, Springer Verlag, Heidelberg, 1990.
- Horio, M.; Suzuki, K.; Masuda, H. und Mori, T.:** *The Al-pillaring of clays. Part 1. Pillaring with dilute and concentrated Al solutions*, *Clays and Clay Minerals*, 23:1711, 1988.
- Hsü, K. J.:** *Physical Principles of Sedimentology*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1989.
- Huheey, J. E.; Keiter, E. und Keiter, R. L.:** *Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, Gruyter Verlag, Berlin, 2003.
- Huston, N. G.:** *Control of microporosity of Al₂O₃-pillared clays: effect of pH, calcination temperature and clay cation exchange capacity*, *Microporous and Mesoporous Materials*, 28:447–459, 1999.
- Jakubke, H. D. und Karcher, R.:** *Lexikon der Chemie*, Spektrum Akademischer Verlag, 1999.
- Jils, D.:** *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*, Chapman & Hall, London, 1998.

- Johansson, G.; Lundgren, G.; Sillen, L. G. und Söderquist, R.:** *The preparation and solution chemistry of Al(III) and Zr(IV) pillaring species, Acta Chemica Scandinavica*, 14:769–771, 1960.
- Jones, M. P.:** *Methoden der Mineralogie*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1997.
- Jones, S. L.:** *The preparation and solution chemistry of Al(III) and Zr(IV) pillaring species, Catalysis Today*, 2:209–218, 1988a.
- Jones, S. L.:** *The structure and properties of pillared clays, Catalysis Today*, 2:357–367, 1988b.
- Katdare, S. P.; Ramaswamy, V. und Ramaswamy, A. V.:** *Faktore affecting the preparation of alumina pillared montmorillonite employing ultrasonics, Micropor Mesopor Mater*, 37:329–336, 2000.
- Kittel, C.:** *Einführung in die Festkörperphysik*, Oldenbourg, München, 2006.
- Kleber, I.; Bautsch, H.-J. und Bohm, J.:** *Einführung in die Kristallographie*, Verlag Technik, Berlin, 17. Auflage, 1990.
- Kloprogge, J.:** *Synthesis of smectites and porous pillared clay catalysts: A Review, J. Porous Materials*, 5:5–41, 1998.
- Kloprogge, J.; Booij, E.; Jansen, J. und J.W.Geus:** *The effect of thermal treatment on the properties of hydroxy-Al and hydroxy-Ga pillared montmorillonite and beidellite, Clay Minerals*, 29:153–167, 1994.
- Kloprogge, J.; Fry, R. und Frost, R. L.:** *A review of the synthesis and characterisation of pillared clays and related porous materials for cracking of vegetable oils to produce biofuels, J. of Catalysis*, 184:157–171, 1999.
- Kloprogge, J.; Seykens, D.; Jansen, J. und J.W.Geus:** *A ^{27}Al nuclear magnetic resonance study on the optimalization of the development of the Al_{13} polymer, J. of Non-Crystalline Solids*, 142:94–102, 1992.
- Kloprogge, J. T.; Duong, L. V. und Frost, R. L.:** *An infrared emission spectroscopic study of the thermal transformation mechanisms in Al_{13} -pillared clay catalysts with and without tetrahedral substitutions, Environ Geol*, 47:967–981, 2005.

- Kou, M. R. S.; Mendioroz, S. und Guijarro, M. I.:** *A thermal study of Zr-pillared montmorillonite*, *Thermochimica Acta*, 323:145–157, 1998.
- Krauskopf, K. B. und Bird, D. K.:** *Introduction To Geochemistry*, McGraw-Hill, Inc, New York, Singapore, dritte Auflage, 1995.
- Kurzmann, E.; Nagy, S. und Vértes, A.:** *Critical review of analytical applications of Mossbauer spectroscopy illustrated by mineralogical and geological examples*, *Pure Applied Chemistry*, 75:801–858, 2003.
- Lagaly, G.:** *Reaktionen der Tonminerale*, in *Tonminerale und Tone*, herausgegeben von **Lagaly, G. und Jasmund, K.**, Steinkopf Verlag, Darmstadt, 1993.
- Lagaly, G. und Köster, H. M.:** *Tone und Tonminerale*, in *Tonminerale und Tone*, herausgegeben von **Lagaly, G. und Jasmund, K.**, Steinkopf Verlag, Darmstadt, 1993.
- Lahav, N.; Shani, U. und Shabtai, J.:** *Cross-linked smectites: I. Synthesis and properties of hydroxy-aluminium montmorillonite*, *Clays and Clay Minerals*, 26:107–115, 1978.
- Lahodny-Sarc, O. und Khalaf, H.:** *Some considerations of the influence of source clay material and synthesis conditions on the properties of Al-pillared clays*, *Applied Clay Science*, 8:405–415, 1994.
- Lowell, S.; Shields, J. E.; Thomas, M. A. und Thommes, M.:** *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, Springer, Niederland, 2006.
- Mackenzie, R. C.:** *A micromethod for determination of cation-exchange capacity of clay*, *Journal of Colloid Science*, 6:219–222, 1951.
- Mackenzie, R. C.:** *Differential Thermal Analysis*, Academic Press, London, zweite Auflage, 1972.
- Maes, N.; Heylen, I.; Cool, P. und Vansant, E. F.:** *The relation between the synthesis of pillared clays and their resulting porosity*, *Applied Clay Science*, 12:43–60, 1997.
- Maher, B. A.:** *Magnetic properties of some synthetic sub-micron magnetites*, *Geophysical J. of Royal Astronomical Society*, 94:83–96, 1988.

- Malla, P.** und **Komarneni, S.:** *Synthesis of highly microporous and hydrophilic alumina-pillared montmorillonite: water-sorption properties*, *Clays and Clay Minerals*, 38:363–372, 1990.
- Matthes, S.:** *Mineralogie*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, vierte Auflage, 1993.
- Meier, L. P.** und **Kahr, G.:** *Determination of the cation exchange capacity (CEC) of clay minerals using the complexes of copper(II) ion with triethylenetetramine and tetraethylenepentamine*, *Clays and Clay Minerals*, 47:386–388, 1999.
- Michalowski, L.** und **Schneider, J.:** *Magnetotechnik: Grundlagen, Werkstoffe, Anwendungen*, Vulkan, Essen, dritte Auflage, 2006.
- Mishra, B. G.** und **Rao, G. R.:** *Cerium containing Al- and Zr- pillared clays: Promoting effect of cerium (III) ions on structural and catalytic properties*, *J. Porous Material*, 12:171–181, 2005.
- Moore, D. M.;** **Reynolds und Robert, J. C.:** *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*, Oxford University Press, New York, Toronto, 1989.
- Morrish, A. H.:** *The Physical Principles of Magnetism*, J. Wiley and Sons, New York, London, Sydney, 1965.
- Mössbauer, R. L.:** *Kernresonanzfluoreszenz von Gammastrahlung in IR-191*, *Zeitschrift für Physik*, 151:124–143, 1958.
- Müller, G.:** *Methoden der Sediment-Untersuchung*, in *Sediment-Petrologie*, herausgegeben von **von Engelhardt, W.;** **Füchtbauer, H.** und **Müller, G.**, Band 1, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 1964.
- Murad, E.:** *Hyperfine Interactions*, *Journal of Colloid Science*, 117:39–70, 1998.
- Naguib, N.;** **Weidler, P. G.** und **Nüesch, R.:** *Development of the application of magnetic micro-sorbents for the elimination of hazardous inorganic contaminants from natural waters*, *10th Conference of the European Clay Groups Association*, Seite 202, 2003.
- Neimark, A. V.** und **Ravikovitch, P. I.:** *Capillary condensation in MMS and pore structure characterization*, *Microporous and Mesoporous Materials*, 44:697–707, 2001.

- Ocelli, M. und Tindwa, R.:** *Physicochemical properties of montmorillonites interlayered with cationic-oxyaluminum pillars, Clays and Clay Minerals*, 31:22–28, 1983.
- Ocelli, M. L. und Finseth, D. H.:** *Preparation and characterization of pillared hectorite catalysts, J. of Catalysis*, 99:316–326, 1986.
- O’Handley, R.:** *Modern Magnetic Materials: Principles and Applications*, J. Wiley, 2002.
- Ohtsuka, K.; Hayashi, Y. und Souda, M.:** *The rapid estimation of the layer charges of 2:1 expanding clays from a single alkylammonium ion expansion, Clay Minerals*, 25:39–50, 1990.
- Ohtsuka, K.; Hayashi, Y. und Souda, M.:** *Microporous ZrO₂-Pillared Clays Derived from Three Kinds of Zr Polynuclear Ionic Species, Chemistry of Materials*, 5:1823–1829, 1993.
- Oliveira, L. C. A.; Rios, R. V. R. A.; Fabris, J. D.; Sapag, V. K. G. K. und Lago, R. M.:** *Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water, Carbon*, 40:2177–2183, 2002.
- Oliveira, L. C. A.; Rios, R. V. R. A.; Fabris, J. D.; Sapag, V. K. G. K. und Lago, R. M.:** *Clay-iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water, Carbon*, 22:169–177, 2003.
- Parker, D. R. und Bertsch, P. M.:** *Formation of the Al₁₃ tridecameric polycation under diverse synthesis conditions, Environmental Science and Technology*, 26:914–921, 1992.
- Pinnavaia, T. J.:** *Intercalated clay catalysts, Science*, 220:365–371, 1983.
- Pinnavaia, T. J.; Tzou, M. S. und Landau, S. D.:** *New chromia pillared clay catalysts, J. of the American Chemical Society*, 107:4783–4785, 1985.
- Ravikovitch, P. I. und Neimark, A. V.:** *Characterization of nanoporous materials from adsorption and desorption isotherms, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 178:11–21, 2001.
- Reis, J. A. S. und Ardisson, J. D.:** *Exchangeable ion and thermal treatment effects on basal spacings of Al-hydroxy pillared montmorillonites, Clays and Clay Minerals*, 51:33–40, 2003.

- Romero, A.; Dorado, F.; Asencio, I.; Garcia, P. und Valverde, J.:** *Ti-Pillared Clays: Synthesis an general characterization, Clays and Clay Minerals*, 54:737–747, 2006.
- Rozenson, I. und Heller-Kallai, L.:** *Reduction and oxidation of Fe³⁺ in dioctahedral smectites -1: Reduction with hydrazine and dithionate, Clays and Clay Minerals*, 24:271–282, 1976.
- Schoonheydt, R.; Pinnavaia, T. und Lagaly, G.:** *Pillared clays and pillared layered solids, Pure Applied Chemistry*, 71:2367–2371, 1999.
- Schoonheydt, R. A.; van der Eynde, J.; Tubbax, H.; Leeman, H.; Stuyckens, M.; Lenotte, I. und Stone, W. E. E.:** *The Al-pillaring of clays. Part 1. Pillaring with dilute and concentrated Al solutions, Clays and Clay Minerals*, 41:598–607, 1993.
- Schuette, R.; Goodman, B. A. und Stucki, J. W.:** *Magnetic properties of oxidized and reduced smectites, Physics and Chemistry of Minerals*, 27:251–257, 2000.
- Schulze, D.:** *Differentialthermoanalyse*, Verlag Chemie, Weinheim, 1969.
- Schwertmann, U.:** *Oxide und Hydroxide*, in *Tonminerale und Tone*, herausgegeben von **Lagaly, G. und Jasmund, K.**, Steinkopf Verlag, Darmstadt, 1993.
- Seaton, N. A.; Walton, J. P. R. B. und N.Quirke:** *A new analysis method for the determination of the pore size distribution of porous carbons from nitrogen adsorption measurements, Carbon*, 27:853–861, 1989.
- Seim, R. und Tischendorf, G.:** *Grundlagen der Geochemie*, Dt. Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1990.
- Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R.; Rouquérol, J. und Siemieniewska, T.:** *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, Pure and Applied Chemistry*, 57:603–619, 1985.
- Smykatz-Kloss, W.:** *Differential Thermal Analysis, Application and Results in Mineralogy*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1974.
- Sterte, J.:** *Hydrothermal treatment of hydroxlcation precursor solutions, Catalysis Today*, 2:219–232, 1988.

- Sterte, J. P.** und **Otterstedt, J. E.:** *Aluminum-oxide pillared montmorillonite: Effect of hydrothermal treatment of pillaring solution on the product structure*, in *Preparation of Catalysts IV*, herausgegeben von **Delmon, B.; Grange, P.; Jacobs, P. A.** und **Poncelet, G.**, Molecular Sieves - Science and Technology, Seiten 631–646, Elsevier, Amsterdam, 1987.
- Stokes, G. G.:** *On the theories of internal friction of the fluids in motion*, *Transactions of Cambridge Philosophy Society*, 8:287–319, 1845.
- Sychev, M.; de Beer, V. H. J.** und **van Santen, R. A.:** *Chromia and chromium sulfide pillared clays differing in pillar density*, *Microporous Materials*, 8:255–265, 1997.
- Thomas, S. M.** und **Occelli, M. L.:** *Effects of synthesis conditions on the thermal stability of a Texas montmorillonite expanded with $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ cations*, *Clay and Clay Minerals*, 48:304–308, 2000.
- Thommes, M.; Smarsly, B.; M.Groene; Ravikovitch, P. I.** und **A.V.Neimark:** *Adsorption hysteresis of nitrogen and argon in pore networks and characterization of novel micro- and mesoporous silicas*, *Langmuir*, 22:756–764, 2006.
- Tomlinson, A. A. G.:** *Characterization of Pillared Layered Structures*, *J. of Porous Materials*, 5:259–274, 1998.
- Tomul, F.** und **Balci, S.:** *Characterization of Al, Cr-pillared clays and CO oxidation*, *Applied Clay Science*, 43:13–20, 2009.
- Tzou, M. S.** und **Pinnavaia, T. J.:** *Chromia pillared clays*, *Catalysis Today*, 2:243–259, 1988.
- Vaccari, A.:** *Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays*, *Catalysis Today*, 41:53–71, 1998.
- Valverde, J. L.; Sánchez, P.; Dorado, F.; Asencio, I.** und **Romero, A.:** *Preparation and Characterization of Ti-Pillared Clays Using Ti Alkoxides. Influence of the Synthesis Parameters*, *Clays and Clay Minerals*, 51:41–51, 2003.
- Vaughan, D.:** *Pillared Clays: a historical perspective*, *Catalysis Today*, 2:187–198, 1988.

- Vaughan, D. und Lussier, R. J.:** *Preparation of molecular sieves based on pillared interlayered clays*, in *Proceeding of the 5th International Conference on Zeolites, Naples*, herausgegeben von **Rees, L. V. C.**, Heyden, London, 1988.
- Vaughan, D.; Lussier, R. J. und Magee, J. S.:** *Pillared interlayered clay materials useful as catalysts and sorbents*, *U. S. Patent 4,176,090*, 1979.
- Vaughan, D.; Lussier, R. J. und Magee, J. S.:** *Pillared interlayered clay products*, *US Patent 4,271,043*, 1981a.
- Vaughan, D.; Lussier, R. J. und Magee, J. S.:** *Stabilized pillared interlayered clays*, *US Patent 4,248,739*, 1981b.
- Velde, B. und Couty, R.:** *Zur Mineralogie, Kristallchemie und Geochemie einiger Montmorillonite aus Bentoniten*, *Clay Minerals*, 13:25–43, 1978.
- Volzone, C.:** *Hydroxy-chromium smectite: influence of Cr added*, *Clays and Clay Minerals*, 43:377–382, 1995.
- Volzone, C.:** *Pillaring of different smectite members by chromium species*, *Microporous and Mesoporous Materials*, 49:197–202, 2001.
- Volzone, C.; Cesio, A. M.; Sanchez, R. M. T. und Pereira, E.:** *Hydroxy-chromium smectite*, *Clays and Clay Minerals*, 6:702–706, 1993.
- Warburton, C.:** *Preparation and catalytic properties of iron oxide and iron sulphide pillared clays*, *Catalysis Today*, 2:271–280, 1988.
- Wertheim, G. K.:** *Mössbauer effect: Principles and Application*, Academic Press, New York, 1964.
- William, F. und Moll, J.:** *Baseline Studies of the Clay Minerals Society Source Clays: Geological Origin*, *Clays and Clay Minerals*, 49:374–380, 2001.
- Yamanaka, S. und Brindley, G. W.:** *High surface area solids obtained by reaction of montmorillonite with zirconylchloride*, *Clays and Clay Minerals*, 27:119–124, 1979.
- Yuan, P.; Annabi-Bergaya, F.; Fan, Q. T. M.; Liu, Z.; Zhu, J.; He, H. und Chen, T.:** *A combined study by XRD, FTIR, TG and HRTEM on the structure of delaminated Fe-intercalated/pillared clay*, *Journal of Colloid and Interface Science*, 324:142–149, 2008.

- Zhang, L.** und **Manthiram, A.:** *Ambient temperature synthesis of fine metal particles in montmorillonite clay and their magnetic properties*, *Nanostructured Materials*, 7:437–451, 1996.
- Zhang, Z. D.; L.Yu, J.; G.Zheng, J.; Skorvanek, I.; Kovac, J.; Dong, X. L.; Li, Z. J.; Jin, S. R.; Yang, H. C.; Guo, Z. J.; Liu, W. und Zhao, X. G.:** *Structure and magnetic properties of boron-oxide-coated Fe(B) nanocapsules prepared by arc discharge in diborane*, *Physical Review B*, 64:ID424404, 2001.
- Zhao, D.; Yang, Y. und Guo, X.:** *Synthesis and characterization of hydroxy-CrAl pillared clays*, *Zeolites*, 15:58–66, 1995.
- Zhou, C. H.; Tong, D. S.; Bao, M.; Du, Z. X.; Ge, Z. H. und Li, X. N.:** *Ambient temperature synthesis of fine metal particles in montmorillonitic clay and their magnetic properties*, *J. of Catalysis*, 39:213–219, 2006.
- Zhu, H. Y.; Gao, W. H. und Vansant, E. F.:** *The Porosity and Water Adsorption of Alumina Pillared Montmorillonite*, *J. of Colloid and Interface Science*, 171:377–385, 1995.
- Zhu, H. Y. und Lu, G. Q.:** *Pore Structure Tailoring of Pillared Clays with Cation Doping Techniques*, *J. of Porous Materials*, 5:227–239, 1998.
- Zuo, S. F.; Huang, Q. Q. und Zhou, R. X.:** *Al/Ce pillared clays with high surface area and large pore: Synthesis, characterization and supported palladium catalysts for deep oxidation of benzene*, *Catalysis Today*, 139:88–93, 2008.