

## *Die Methylenblauadsorption an Montmorillonit*

Von U. HOFMANN und INGE DAMMLER

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg (BRD)

*Professor Walter Feitknecht gewidmet*

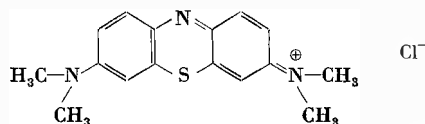
### Summary

From a solution of Methylene blue chloride the dye cation is exchanged for the exchangeable cations of kaolinite or clay. The methylene blue cations are adsorbed quantitatively. Adsorbed methylene blue cannot be exchanged again. By sodium salts, which give an alkaline reaction, the sorption of methylene blue is increased considerably, because additional adsorption of methylene blue hydroxide occurs. In the case of bentonite (montmorillonite) most of the methylene blue is taken up between the silicate layers, increasing the layer distance considerably.

Although potassium salts too give an alkaline reaction, they do not increase the methylene blue adsorption above that of the cation exchange capacity.

Sodium and potassium ions are migrating faster between the silicate layers of montmorillonite than methylene blue.  $\text{Na}^+$ -ions are not so tightly bound to the silicate layers; therefore in alkaline medium an additional take-up of methylene blue hydroxide is possible.  $\text{K}^+$ -ions are stronger bound and therefore retard the sorption of methylene blue. The behavior of  $\text{Li}^+$  is similar to that of  $\text{Na}^+$ , the one of  $\text{Cs}^+$  similar to that of  $\text{K}^+$ .

Methylenblau wird von Kaolin und Ton aus wäßriger Lösung adsorbiert. Das Methylenblau wird in Lösung als Chlorid eingesetzt. Das Methylenblauchlorid hat das Molekulargewicht von 320. Methylenblau hat die Formel



Das Methyleneblau-Kation mißt, je nach der Stellung der Dimethylaminogruppen in der Länge 12,4 bis 14,7 Å, in der Höhe 5,6 bis 6,5 Å und senkrecht zur Bildebene 5,1 Å.

Methyleneblau (Merck DAB 6) enthält etwa 20% Wasser. Bei 110° ist das Wasser nicht vollständig zu entfernen, während die Löslichkeit des Methyleneblaus erheblich zurückgeht. Darum wurde das wasserhaltige Methyleneblau eingesetzt und der Wassergehalt durch die Verbrennungsanalyse ermittelt. Zur Kontrolle wurde das Methyleneblau in guter Übereinstimmung mit TiCl<sub>3</sub> titriert<sup>1</sup>. Methyleneblau enthält eine geringe Menge anderer Farbstoffe, z. B. Azurblau, A, die aber nach der obigen Analyse und nach einer Chromatographie mit Butanol-Eisessig-Wasser (100 : 20 : 40) auf Kieselgelplatten sehr klein ist, vermutlich unter 1%.

Methyleneblau wird als Kation eingetauscht, im Austausch gegen die austauschfähigen Kationen der Tonminerale<sup>2,3</sup>. Dies zeigt z. B. der Eintausch an verschiedenen Tonmineralen (Tabelle 1).

Die Oberfläche wurde aus der Adsorption von Stickstoff nach BET an gefriergetrockneten Gelen bestimmt. Die austauschfähigen Kationen wurden mit der Ammonacetatmethode<sup>4</sup> ermittelt. Die Methyleneblauadsorption geht mit dem Gehalt an austauschfähigen Kationen gut parallel, während die Oberfläche, z. B. bei den Halloysiten und beim Illit von Füzérradvány, abweichende Werte gibt.

Tabelle 1. Oberfläche, Methyleneblauadsorption und austauschfähige Kationen an Kaolinen und Tonen

	Oberfläche in m <sup>2</sup> /g	Methyleneblauadsorption in mg/g	in mval/100 g	Gehalt an austauschfähigen Kationen in mval/100 g
Schnaittenbacher Kaolin OF (1949)	6,5	4,5	1,4	1,8
China Clay 10 (1952)	14	11	3,4	3,4
Zettlitzer Kaolin (1952)	22	20	6,3	6,3
Kolloid-Kaolin Chodau (1957)	23	32,5	10,1	9,8
Ton J. L. von Provins (1960)	68	55	17,2	17,9
Halloysit von Djebel Debar, Categorie 1 (1954)	64	29	9,1	10,8
Halloysit von Bergnersreuth (1952)	34	13,5	4,2	4,4
Halloysit «Spanischer Kaolin» von Marokko (1955)	61	70	21,9	24,4
Illit von Füzérradvány	37	57	17,8	18,6

<sup>1</sup> E. HIBBERT und E. KNECHT, *Ber. Chem. Ges.* 38 (1905) 3323.

<sup>2</sup> J. E. GIESEKING und H. JENNY, *Soil Sci.* 42 (1936) 273. J. E. GIESEKING, *Soil Sci.* 47 (1938) 1; vgl. auch W. WORALL, *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 57 (1958) 210; D. WHITE und C. T. COWAN, *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 59 (1960) 16; K. BERGMANN und C. T. O'KONSKI, *J. Physic. Chem.* 67 (1963) 2169; C. S. BROOKS, *Kolloid-Z.* 199 (1964) 31; L. J. KULCHITSKII, *Chem. Abstr.* 62 (1965) 7150; F. A. FARUQI, S. OKUDA und W. O. WILLIAMSON, *Clay Minerals* 7 (1967) 19; W. BODENHEIMER und LISA HELLER, *Israel J. Chem.* 6 (1968) 307; G. W. PHELPS und D. L. HARRIS, *Cer. Bull.* 47 (1968) 1146.

<sup>3</sup> U. HOFMANN, D. SCHALLER, H. KOTTENHAHN, INGE DAMMLER und S. MORKOS, *Gießerei* 54 (1967) 98.

<sup>4</sup> ARMIN WEISS, *Z. anorg. allg. Chem.* 297 (1958) 232.

Es wurde weiter nachgewiesen, daß die Chlorid-Ionen des Methyleneblaus quantitativ in der Lösung bleiben (Tabelle 2).

Tabelle 2. Gehalt an Chlorid-Ionen in der Lösung

	Vor der Adsorption des Methyleneblaus	Nach der Adsorption
Kolloid-Kaolin Chodau	4,7 · 10 <sup>-2</sup> mval/30 ml	4,7 · 10 <sup>-2</sup> mval/30 ml
Illit von Füzérradvány	4,7 · 10 <sup>-2</sup> mval/30 ml	4,7 · 10 <sup>-2</sup> mval/30 ml

Die Adsorption des Methyleneblaus wurde durch photometrische Bestimmung der Methyleneblau-Konzentration vor und nach der Adsorption ermittelt. Hierzu wurden die Lösungen geeignet verdünnt, z. B. auf 2 bis 5 mg Methyleneblau/Liter und die Extinktion im Photometer Elko II der Firma Zeiß, Oberkochen, bei λ = 588 nm gemessen.

In einem Fall wurde die Methyleneblauadsorption an Bentonit Kaindl II (Montmorillonit) durch Verbrennung ermittelt. Der Bentonit wurde nach der Methyleneblauadsorption mit Wasser gewaschen, bis das Wasser nahezu farblos war, dann getrocknet und der Kohlenstoffgehalt bestimmt. Den Wasserstoffgehalt kann man nicht verwenden, weil der Montmorillonit bei der Verbrennung Wasser abgibt. Der C-Gehalt betrug 14,5 und 14,4%. Das Methyleneblau-Kation enthält 67,5% C. Dies gibt eine Adsorption von 274 und 272 mg Methyleneblau-Kation/g Bentonit. Der photometrische Wert der Adsorption betrug 307 mg Methyleneblauchlorid/1 g Bentonit.

An zwei Bentoniten, Kaindl II aus Niederbayern und Bischofszell aus der Schweiz, wurde die Adsorptionsisotherme aufgenommen. Der Bentonit Kaindl II enthielt nach der Röntgenanalyse Montmorillonit mit Spuren von Quarz. Sein Kationen-Austauschvermögen betrug 96,5 mval/100 g. Der Bentonit von Bischofszell enthielt Montmorillonit mit Spuren anderer Minerale, Kationen-Austauschvermögen 113 mval/100 g. Die austauschfähigen Kationen waren in beiden Bentoniten Calcium- und daneben Magnesium-Ionen.

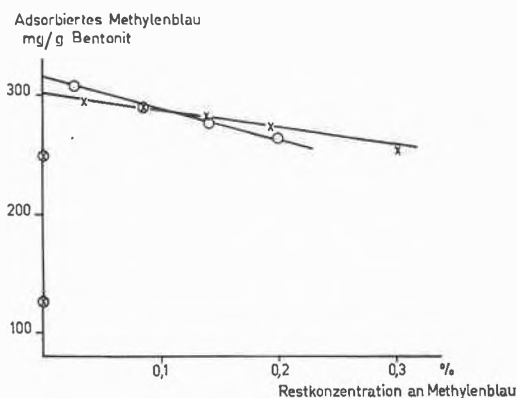


Abb. 1. Adsorptionsisothermen von Methyleneblau an Bentonit

Bentonit Bischofszell: ○  
Bentonit Kaindl II: ×

Die Adsorptionsisothermen zeigen, daß bei geringem Angebot an Methyleneblau alles Methyleneblau quantitativ adsorbiert wird, bis ein Endwert erreicht ist, der bei den beiden Bentoniten rund 300 mg Methyleneblau/g beträgt. 300 mg Methyleneblau/g entspricht 94 mval Methyleneblau-Kationen pro 100 g Bentonit, also gut dem Kationenaustauschvermögen der Bentonite. Bei höherem Angebot an Methyleneblau sinkt eigenartigerweise die Adsorption wieder etwas ab. Wahrscheinlich erfolgt eine Polymerisierung des Methyleneblaus in der Lösung, die die Adsorption zwischen den Silicatschichten des Montmorillonits erschwert<sup>5</sup>.

Das adsorbierte Methyleneblau wird praktisch nicht mehr zurück ausgetauscht. Der Bentonit Kaindl II wurde mit Methyleneblau belegt und die überschüssige Methyleneblaulösung abgewaschen. Nach Trocknen des Bentonits ergaben sich bei 72stündigem Schütteln folgende Werte:

Tabelle 3. Bentonit Kaindl II, mit Methyleneblau belegt

1 g Bentonit 72 h geschüttelt	Abgegebenes Methyleneblau mval/100 g Bentonit
200 ml H <sub>2</sub> O	0,04
200 ml 0,5 n-NaCl	0,03
200 ml 3,0 n-NaCl	0,035
200 ml 0,5 n-KCl	0,10
200 ml 3,0 n-KCl	0,11
200 ml 2,0 n-NH <sub>4</sub> -Acetat	4,0

PATTERSON und BOENISCH<sup>6</sup> sowie BINDERNAGEL, GRANITZKI und ORTHS<sup>7</sup> gaben bei der Bestimmung der Methyleneblauadsorption an Bentonit Natriumpyro-

<sup>5</sup> C. MARC, *Z. physik. Chem.* 75 (1911) 710.

<sup>6</sup> W. PATTERSON und D. BOENISCH, *Gießerei, Techn.-wiss. Beih.* 13 (1961) 157.

<sup>7</sup> J. BINDERNAGEL, K. E. GRANITZKI und K. ORTHS, *Gießerei* 50 (1963) 457.

phosphat in die Lösung. Dadurch erhält man höhere Werte für die Methyleneblauadsorption. U. HOFMANN und Mitarbeiter<sup>3</sup> bestätigten dieses Ergebnis. Sie zeigten, daß es sich nicht um eine bessere Aufteilung des Bentonits durch die Natrium-Ionen handelt, denn z. B. zeigte auch Wyoming-Bentonit, der schon von Natur aus Natrium-Ionen enthält, die entsprechende Steigerung der Methyleneblauadsorption durch Natrium-Pyrophosphat. Sie zeigten weiter, daß auch Natriumoxalat und Natriumcarbonat eine Steigerung der Methyleneblauadsorption geben, und zwar dem alkalischen pH-Wert der Lösung entsprechend. Sie zeigten, daß bei Anwendung von Bentonit mit austauschfähigen Ammonium-Ionen – um eine Fällung der Anionen in der Lösung durch z. B. austauschfähige Calcium- und Magnesium-Ionen zu vermeiden – alle Natrium-, Chlorid-, Pyrophosphat- und Oxalat-Ionen in der Lösung bleiben. Das überschüssige Methyleneblau wird also als Methyleneblau-Hydroxid eingetauscht. Dementsprechend sinkt auch der pH-Wert der Lösung durch die Adsorption. Die Erhöhung der Methyleneblauadsorption durch Natriumpyrophosphat erfolgt auch an Kaolinit und Illit.

Diese Erhöhung der Methyleneblauadsorption durch Natriumsalze sollte in dieser Arbeit an Bentonit weiter untersucht werden, und zwar durch Vergleich mit der Zugabe von Kaliumsalzen und anderen Salzen.

Als Bentonite dienten der Bentonit Kaindl II und der Bentonit von Bischofszell. Durch Behandeln mit Ammoniumacetat wurden die austauschfähigen Kationen quantitativ durch Ammonium-Ionen ersetzt, um ein Ausfällen der Salze, wie Carbonate oder Oxalate, durch die ursprünglich austauschfähigen Calcium- und Magnesium-Ionen zu vermeiden. Die Ammonium-Bentonite wurden sauber abgewaschen. Ihr Gehalt an Ammonium-Ionen stimmte mit dem Gesamtwert an austauschfähigen Kationen überein.

Es wurden 0,2 g Bentonit mit 50 ml 0,2prozentiger Methyleneblaulösung 24 h geschüttelt. Das entspricht einem nur mäßigen Überschuß an Methyleneblau, wie es die Adsorptionsisothermen als vorteilhaft zeigen. Der Methyleneblaulösung wurden 1,5 mval der Salze zugegeben. Nach dem Schütteln wurde abzentrifugiert und die Konzentration der Methyleneblaulösung photometrisch gemessen.

Die Tabellen 4 bis 7 bringen die Ergebnisse für den Zusatz von Natrium- und Kaliumsalzen.

Man sieht, daß bei Gegenwart von Natriumsalzen mit dem alkalischen pH ansteigend die Methyleneblauadsorption zunimmt, während sie bei Gegenwart von Kaliumsalzen in der Nähe oder knapp unter dem Kationenaustauschvermögen bleibt, obwohl das pH deutlich alkalisch sein kann, z. B. bei K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Der entscheidende Unterschied ist es, ob Natrium-Ionen oder Kalium-Ionen angeboten werden. Das pH der Lösung spielt nur eine sekundäre Rolle.

Die Konzentration und das Angebot an den Salzen ist so hoch, daß ohne Zugabe von Methyleneblau ein er-

heblicher Teil der Ammonium-Ionen der Bentonite ausgetauscht wird. Bei Natriumsalzen und bei Kaliumsalzen werden über 60 mval Ammonium-Ionen/100 g Bentonit ausgetauscht.

Tabelle 4. Methylenblauadsorption des Bentonits Bischofszell mit austauschfähigen Ammonium-Ionen bei Zugabe von Natriumsalzen

0,2 g Bentonit, 50 ml 0,2% Methylenblaulösung, 1,5 mval Salz

	pH-Wert vor der Methylenblauadsorption	Methylenblauadsorption mval/100 g	Schichtabstand in Å trocken	unter H <sub>2</sub> O
Na-Acetat (essigsauer)	3,5	91		
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	5,5	102		
Ohne Salzzugabe	7,0	102*	16,2	17,2
NaCl	5,9	112	17,2	17,2
Na-Acetat	6,9	103		
Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	7,5	115	17,7	18,6
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	8,2	115	17,5	17,8
Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	9,0	124	18,6	20,1
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	9,8	129	19,8	22,1
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	11,1	148	20,6	22,7

\* Der NH<sub>4</sub>-Bentonit Bischofszell quoll unter Wasser nur bis auf 12,7 Å Schichtabstand. Zur Aufnahme des Methylenblaus mußte darum 330 Stunden geschüttelt werden.

Tabelle 5. Methylenblauadsorption des Bentonits Kaindl II mit austauschfähigen Ammonium-Ionen bei Zugabe von Natriumsalzen

0,2 g Bentonit, 50 ml 0,2% Methylenblaulösung, 1,5 mval Salz

	pH-Wert vor der Methylenblauadsorption	Methylenblauadsorption mval/100 g	Schichtabstand in Å trocken	unter H <sub>2</sub> O
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	5,4	103	16,1	15,6
Ohne Salzzugabe	6,8	96	15,9	
NaCl	6,6	112	16,8	17,5
Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	7,7	118		
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	8,3	106	17,0	16,7
Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	9,2	126		
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	9,9	137		
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	10,6	153	20,8	

Tabelle 6. Methylenblauadsorption des Bentonits Bischofszell mit austauschfähigen Ammonium-Ionen bei Zugabe von Kaliumsalzen

0,2 g Bentonit, 50 ml 0,2% Methylenblaulösung, 1,5 mval Salz

	pH-Wert vor der Methylenblauadsorption	Methylenblauadsorption mval/100 g	Schichtabstand in Å trocken	unter H <sub>2</sub> O
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	5,5	89		
Ohne Salzzugabe	7,0	96	16,2	17,2
KCl	6,0	96	16,1	16,1
K <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	7,1	101	16,1	16,2
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	8,2	98	16,1	16,7
K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	9,1	108	14,7	15,8
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	9,9	78		
K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	11,2	90		

Tabelle 7. Methylenblauadsorption des Bentonits Kaindl II mit austauschfähigen Ammonium-Ionen bei Zugabe von Kaliumsalzen

0,2 g Bentonit, 50 ml 0,2% Methylenblaulösung, 1,5 mval Salz

	pH-Wert vor der Methylenblauadsorption	Methylenblauadsorption mval/100 g	Schichtabstand in Å trocken	unter H <sub>2</sub> O
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	5,4	92	13,7	14,5
Ohne Salzzugabe	6,8	96	15,9	
KCl	6,1	87	14,6	14,6
K-Acetat	7,1	83		
K <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	7,5	92	13,8	14,6
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	8,3	91	13,8	14,8
K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	9,1	103	13,8	14,7
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	9,8	74		
K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	11,3	84	13,8	14,5

Wenn die Salze und das Methylenblau gleichzeitig angeboten werden, ist anzunehmen, daß zuerst die Natrium- und Kalium-Ionen eingetauscht werden, bevor der Eintausch der größeren und langsameren Methylenblau-Ionen und Methylenblau-Hydroxidmoleküle stattfindet. Es ist schon lange bekannt, daß Natrium-Ionen leichter ausgetauscht werden als Kalium-Ionen. Die austauschfähigen Kationen werden im Montmorillonit an die Tetraederschichten der Silicatschichten gebunden. Die Tetraederschichten haben außen eine Schicht aus Sauerstoff-Ionen. Diese Schicht hat Lücken mit einem Radius von 1,3 Å (Abb. 2).

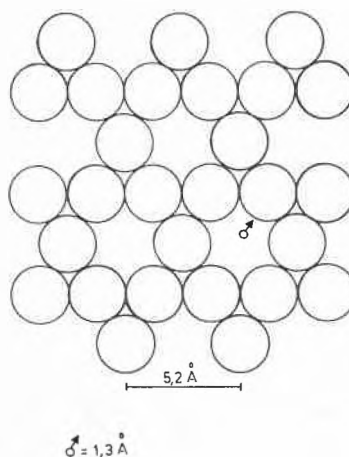


Abb. 2. Aufsicht auf die Sauerstoff-Ionen in der Außenfläche einer Tetraederschicht

Die Kalium-Ionen mit dem Radius von 1,33 Å passen gut auf die Lücken und werden verhältnismäßig fest gehalten. Die Natrium-Ionen mit dem Radius 0,98 Å sind kleiner als die Lücken und werden darum weniger fest gehalten. Zudem sind die Natrium-Ionen stärker hydratisiert als die Kalium-Ionen. Beides wirkt dahin, daß die Natrium-Ionen dem Methylenblau den Eintritt leichter gestatten als die Kalium-Ionen.

Bei der Adsorption von Methylenblau bei Gegenwart von Kaliumsalzen blieben wieder alle Anionen in der Lösung. Es läßt sich aus der Methylenblauadsorption nicht mit Sicherheit erkennen, ob nur Methylenblau-Kationen oder Methylenblau-Kationen in kleinerer Menge neben Methylenblau-Hydroxid aufgenommen werden.

Der Montmorillonit nimmt das Methylenblau im wesentlichen zwischen seine Silicatschichten innerkristallin auf. Dies zeigen die Schichtabstände. Die Schichtabstände der methylenblaufreien Montmorillonite betragen mit austauschfähigen Ammonium-Ionen:

NH <sub>4</sub> -Bentonit Bischofszell,	trocken 10,8 Å,
	unter H <sub>2</sub> O 12,7 Å
NH <sub>4</sub> -Bentonit Kaindl II,	trocken 11,4 Å,
	unter H <sub>2</sub> O 14,1 Å

Nach der Aufnahme von Methylenblau betragen die Schichtabstände in trockenem Zustand 13,7 bis 20,8 Å. Wahrscheinlich legen sich die Methylenblau-Kationen zunächst flach zwischen die Silicatschichten. Werden mehr Methylenblau-Kationen und zusätzlich Methylenblau-Hydroxidmoleküle eingelagert, so stellen sich die Methylenblau-Kationen und die Hydroxidmoleküle schräg und erweitern so den Schichtabstand. Unter Wasser erfolgt bei den mit Methylenblau belegten Mont-

morilloniten manchmal noch eine geringfügige weitere Quellung.

Weil das Angebot an Natrium-Ionen primär die Ursache der zusätzlichen Aufnahme von Methylenblau-Hydroxid ist, erfolgt bei Zugabe von Natronlauge bis zu einem pH = 11 nur eine Adsorption der Methylenblau-Kationen mit 90 mval/100 g des Bentonits Kaindl II. Die Konzentration an Natrium-Ionen, einschließlich des aus dem Methylenblau-Chlorid gebildeten Natrium-Chlorids, beträgt ja nur etwa 0,2 mval in 50 ml. Mehr Natronlauge darf man nicht zugeben, weil der Montmorillonit sonst chemisch angegriffen wird.

Wird Methylenblau-Hydroxid in wäßriger Lösung angeboten bei 0,2 g Bentonit und 50 ml 0,2prozentiger Methylenblau-Hydroxid-Lösung mit einem pH = 11,9, so werden nur Methylenblau-Kationen adsorbiert, bei Kaindl II 95,2 mval/100 g, weil keine Natrium-Ionen vorhanden sind.

Lithiumsalze geben, soweit sie genügend löslich sind, gleich wie Natriumsalze eine Erhöhung der Methylenblauadsorption. Caesiumsalze geben ähnliche oder etwas niedrigere Methylenblauadsorption wie Kaliumsalze. Lithiumsalze und Caesiumsalze verhalten sich so, wie es die Stellung bei beiden Metallen in der 1. Gruppe des Periodensystems erwarten läßt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für vielseitige Unterstützung.