

Untersuchung der Sorption von Anilin auf Montmorillonit

S. MOCIK, H. SLOSIARIKOVÁ und M. KONVALINOVÁ

*Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät
an der Komenský-Universität, 801 00 Bratislava*

Eingegangen am 10. Februar 1972

Zur Publikation angenommen am 13. September 1972

*Professor Dr. Ing. M. Gregor, DrSc., Korrespondierendem Mitglied
der Slowakischen Akademie der Wissenschaften, zum 70. Geburtstag*

In der Arbeit werden die Sorptionsisothermen von Anilin auf die Na-, Ca-, Cd- und Cu-Formen von Montmorillonit präsentiert, weiter die Werte der Zwischenschichtentfernungen, die DTA-Kurven sowie die Ultrarotspektren der Proben nach der Sorption von Anilin.

The paper presents the sorption isotherms of aniline on the Na, Ca, Cd, and Cu forms of montmorillonite, besides the values of the interlayer distances, the DTA curves and the infrared spectra of the samples after the aniline sorption.

Bodenheimer, der sich mit der Sorption organischer Stoffe auf Montmorillonit befaßte, fand [1, 2], daß bei ihrer Sorption entweder Ionenaustausch oder molekulare Sorption stattfinden kann. Die vorliegende Arbeit behandelt die Anilinsorption auf vier Kationenaustauschformen von Montmorillonit, der aus dem Naturbentonit der Lokalität Lastovce auf die in Arbeit [3] angeführte Weise isoliert worden war.

Anilin kann als stickstoffhaltige Modellverbindung mit aromatischem Kern verwendet werden; seine Sorption wird auch aus dem Grunde untersucht, weil einige organische Synthesen, die in Gegenwart von Anilin stattfinden, durch Aluminosilikate katalysiert werden [4, 5]. Auch gehört das Anilin zu den Ausgangsstoffen für die Bereitung von Herbiziden mit basischem Charakter.

Experimenteller Teil

Die Ca-, Cd- und Cu-Montmorillonite wurden aus dem Ausgangsmaterial, der Na-Form von Montmorillonit, durch Einwirkung der betreffenden Chloride bereitet. Die Konzentration der wäßrigen Lösungen von Anilinhydrochlorid wurde vor und nach der Sorption, mittels konduktometrischer Titration mit NaOH-Lösungen [6] sowie spektrophotometrisch bestimmt [7]. Die interplanaren Entfernungen wurden mit einem Röntgen-Goniometer GON (Chirana, Prag) gemessen, die DTA-Kurven mit einem Derivatograph des Typs Paulik—Paulik—Erdey (Metrimpex, Budapest) ermittelt. Zur Untersuchung der Ultrarot-Absorptionsspektren diente ein Spektrophotometer des Typs UR-20 (Zeiss, Jena), unter Anwendung der in [8] beschriebenen Methoden. Die Sorption von Anilin auf das Montmorillonit wurde in der Weise durchgeführt, daß zur Einwaage (200 mg)

wäßrige Anilinhydrochloridlösung in entsprechender Konzentration (50 ml) hinzugefügt wurde. Die Suspension wurde 2 Stunden lang intensiv geschüttelt und dann für 24 Stunden stehen gelassen. Nach Separierung des festen Bestandteiles mittels Zentrifuge wurde in der Lösung die Konzentration von Anilin sowie die der Austauschkatonen bestimmt.

Ergebnisse und Diskussion

Abb. 1 zeigt die Sorptionsisothermen auf den Na-, Ca-, Cu- und Cd-Formen von Montmorillonit. Aus deren Verlauf, sowie aus den Wertänderungen von d_{001} (Tabelle 1) kann

Tabelle 1

Die Werte der interplanaren Entfernungen sowie des Gehaltes an Austauschkatonen vor und nach der Sorption von Anilin auf Montmorillonit

Anilin- hydrochlorid [Mol l ⁻¹]	Austauschkationen											
	Na			Ca			Cd			Cu		
	d_{001}	a	c_k	d_{001}	a	c_k	d_{001}	a	c_k	d_{001}	a	c_k
0,00	12,60	0,0	25,12	14,20	0,0	26,05	12,40	0,0	83,14	12,20	0,0	19,90
0,02	14,31	183,7	9,53	14,22	142,3	10,72	14,60	115,6	10,45	14,68	68,7	6,32
0,03	14,33	271,0	18,56	14,22	162,5	24,84	14,66	126,0	79,24	14,68	75,0	16,99
0,04	14,33	523,7		14,35	510,5		14,67	126,5		14,68	80,7	
0,05	14,40	750,0	20,10	14,36	750,2	25,32	14,67	146,0	81,56	14,70	100,7	17,53
0,07	14,40	890,0		14,36	910,0		14,67	320,0		14,70	160,6	
0,10	14,51	1300,0	24,95	14,50	1200,0	25,98	14,67	550,0	83,12	14,70	900,0	19,71

a — [μ Mol g⁻¹]; d_{001} — [Å]; c_k — [mg g⁻¹].

gefolgert werden, daß bei den Cu- und Cd-Formen zuerst die Sorption in den Zwischenschichtraum stattfindet und bei höheren Konzentrationen gleichzeitig auch die Sorption auf der äußeren Oberfläche, was auch durch den erhöhten Wert der Anilinsorption bei praktisch unverändertem Wert von d_{001} angezeigt wird. Im Fall der Na- und Ca-Formen findet wahrscheinlich die Sorption auf die äußere und die innere Oberfläche gleichzeitig statt, und zwar schon bei niedrigen Konzentrationen. Der Wert von d_{001} ist in den letzten Sorptionsstadien für alle Proben sozusagen gleich und laut [9] entspricht $d = 15$ Å einer vertikalen Orientierung des Benzolkernes auf die Silikatoberfläche.

Abb. 2 zeigt die DTA-Kurve der untersuchten Proben nach der Sorption einer 0,05 M Lösung. Wie bekannt, zersetzt sich reines Anilinhydrochlorid unterhalb der Temperatur von 200°C. Der Zerfall von Anilin im Zwischenschichtraum von Montmorillonit hingegen, ist in Richtung der höheren Temperaturen hin verschoben. Der endothermische Effekt im Gebiet von 100–200°C entspricht dem Verlust des oberflächengebundenen Wassers. In diesem Temperaturbereich wurden keine weiteren endothermischen Effekte beobachtet, die dem Verlust der hydratierten Wassermoleküle entsprächen, wie sie für die Ca-, Cd- und Cu-Formen von Montmorillonit charakteristisch sind [10]. Die beiden exothermischen Effekte (im Bereich von 230–270, bzw. 590–640°C) weisen auf zwei Oxidationsprozesse, die beim Anilinzerfall stattfinden.

Abb. 3 wiedergibt die Ultrarot-Absorptionsspektren nach der Anilinsorption. Es ist anzunehmen, daß die Absorptionsbanden des im Zwischenschichtraum gebundenen

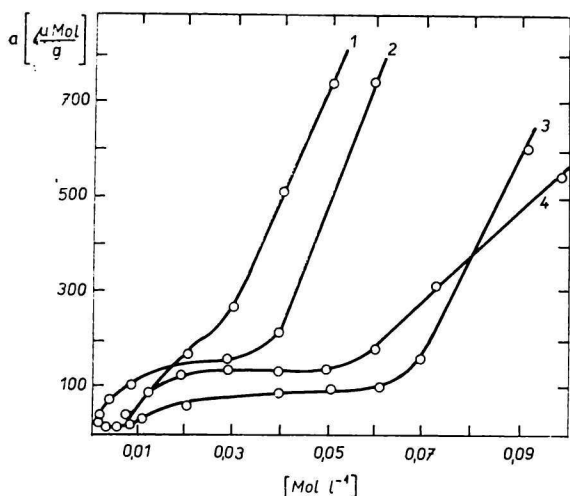


Abb. 1. Die Sorptionsisothermen von Anilinhydrochlorid auf den verschiedenen Formen von Montmorillonit: Na- (1), Ca- (2), Cu- (3) und Cd-Form (4).

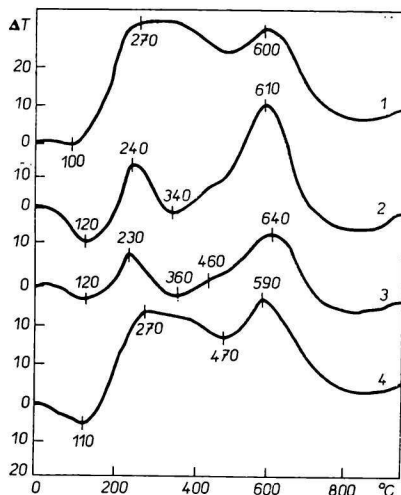


Abb. 2. DTA-Kurven der Ca- (1), Cd- (2), Na- (3) und Cu-Formen (4) von Montmorillonit mit Anilin.

Anilins und die in seinen einfachen Salzen auftretenden Anilinbanden unterschiedlich sein werden. Cook [11] schrieb die Banden bei 1557 und 1515 cm^{-1} im Chlorid den Vibrationen der NH_3^+ -Gruppen zu, wobei wir im Montmorillonit diesen Gruppen die Banden bei 1505 und 1550 cm^{-1} zuordnen. Im Montmorillonit treten auch Veränderungen der asymmetrischen NH_3^+ -Schwingungen auf. Laut *Brissette* und *Sandorfy* [12] hängt der Wert ihrer Frequenzen von der Stärke der Wasserstoffbindung zwischen den Kationen und den Anionen des Anilins ab. In den Chloridsalzen befinden sich diese Banden bei 2810 , 2830 und 2870 cm^{-1} . Im Anilinmontmorillonit deutet die Bande bei 2910 cm^{-1} eine schwache Wasserstoffbindung an. Die Banden bei 3400 und 1640 cm^{-1} weisen auf den Umstand, daß ein Teil der sorbierten Moleküle im Montmorillonit verbleibt.

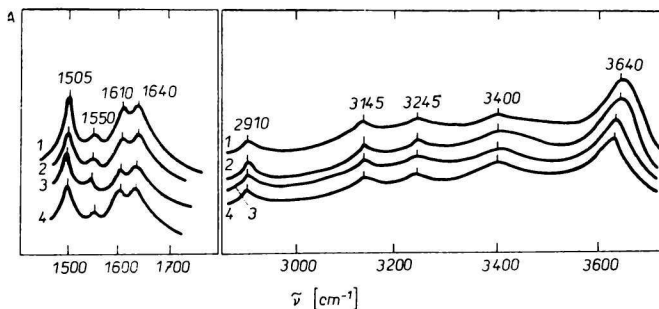


Abb. 3. Ultraröt-Absorptionsspektren der Na- (1), Cd- (2), Ca- (3) und Cu-Formen (4) von Montmorillonit mit Anilin.

In Tabelle 1 sind die Konzentrationen der Austauschkatienen in den Lösungen nach der Anilinsorption verzeichnet. Aus den Werten ist ersichtlich, daß bei der höchsten angewendeten Konzentration es zu einem völligen Verdrängen des Austauschkatien kommt. Man kann annehmen, daß ein Ionenaustausch zwischen dem Austauschkatien und dem Ar-NH_3^+ -Kation vor sich geht, der an die negativen Ladungen des Silikatgitters gebunden ist.

Literatur

1. Bodenheimer, W., Kirson, B. und Yariv, S., *Israel J. Chem.* **1**, 69 (1963).
2. Bodenheimer, W., Heller, L. und Yariv, S., *Clay Mineral.* **6**, 167 (1966).
3. Masár, J. und Holly, Š., *Acta Facult. Rer. Natur. Univ. Comenianae (Chimica)* **12**, 179 (1968).
4. Venuto, P. B., Hamilton, L. A. und Landis, P. S., *J. Catal.* **5**, 81 (1966).
5. Koslov, N. S., Gudz, U. N. und Pasternak, V. S., *Trudy perm. gos. Selskochos. Inst.* **25**, 87 (1964).
6. Šandera, K., *Konduktometrie*, S. 207. Nakladatelství ČSAV, Prag 1957.
7. Korenman, J. M., *Fotometričeskij analiz.* (Photometrische Analyse.) S. 28. Izd. Chimia, Moskau 1970.
8. Tarasevič, Ju. I., *Ukr. Chim. Ž.* **5**, 439 (1968).
9. Greene-Kelly, R., *Trans. Faraday Soc.* **51**, 412 (1955).
10. Slosiariková, H. und Belik, F. A., *Ukr. Chim. Ž.*, im Druck.
11. Cook, D., *Can. J. Chem.* **42**, 2292 (1964).
12. Brissete, C. und Sandorfy, C., *Can. J. Chem.* **38**, 34 (1960).

Übersetzt von T. Guttmanová