

Sol-Gel-Übergänge in Tonmineraldispersionen

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität
zu Kiel

vorgelegt von
Gabriele Donner

Kiel 2004

Referent/in:.....

Korreferent/in:.....

Tag der mündlichen Prüfung.....

Zum Druck genehmigt: Kiel, den.....

.....

Der Dekan

Herrn Professor Dr. Dr. h. c. G. Lagaly möchte ich für seine stete Unterstützung und die vielen Anregungen danken.

Außerdem möchte ich den Kollegen für das angenehme Arbeitsklima danken.

Für die wertvolle Unterstützung während und gerade in der Endphase dieser Arbeit danke ich Marianne und Heiko.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Material und Methoden	2
2.1 Material	2
2.1.1 Aufbereitung der Bentonite	3
2.2 Methoden	5
2.2.1 Rheologie	5
2.2.1.1 Fließkurven.....	5
2.2.1.2 Viskoelastisches Fließverhalten	8
2.2.1.3 Messprofil zur rheologischen Charakterisierung	14
2.2.2 Elektrophoretische Mobilität.....	15
2.2.3 Teilchengrößenbestimmung	18
2.2.4 Mikroskopische Untersuchungen	19
2.2.5 ESEM.....	20
3 Sol-Gel-Diagramme	21
3.1 Einführung	21
3.2 Ergebnisse	24
3.2.1 Kationeneinfluß	24
3.2.1.1 Natriummontmorillonit aus bayrischem Bentonit (M47) und Natriumchlorid	24
3.2.1.2 Natriummontmorillonit aus bayrischem Bentonit (M47) und Calciumchlorid	26
3.2.1.3 Natriummontmorillonit aus bayrischem Bentonit (M47) und Cadmiumchlorid	28
3.2.1.4 Natriummontmorillonit aus griechischem Bentonit (M48) und Natriumchlorid	30
3.2.1.5 Zustandsdiagramme	32
3.2.1.6 Diskussion	41

3.2.2 Aluminiumnitrat	44
3.2.2.1 Natriummontmorillonit aus griechischem Bentonit (M48) und Aluminiumnitrat	44
3.2.2.2 Natriummontmorillonit aus griechischem Bentonit (M48) mit Aluminiumnitrat und Natronlauge	46
3.2.2.3 Natriummontmorillonit aus bayrischem Bentonit (M47) mit Aluminiumnitrat und Natronlauge	55
3.2.2.4 Zustandsdiagramme	57
3.2.2.5 Diskussion	60
3.2.3 Natriumphosphat.....	64
3.2.3.1 Natriummontmorillonit aus griechischem Bentonit (M48) und Natriumphosphat	64
3.2.3.2 Natriummontmorillonit aus griechischem Bentonit (M48) und Dinatriumhydrogenphosphat	67
3.2.3.3 Natriummontmorillonit aus griechischem Bentonit (M48) und Natriumdihydrogenphosphat	69
3.2.3.4 Koagulation der Natriummontmorillonitdispersion in Gegenwart von Phosphat.....	71
3.2.3.5 Diskussion	77
4 Messung der elektroforetischen Mobilität	79
5 Teilchengröße	82
6 Mikroskopische Aufnahmen	88
7 ESEM Aufnahmen	89
8 Zusammenfassung	91
9 Literaturverzeichnis	94
10 Anhang	

1 Einleitung

Tonhaltiges Gestein, das durch Verwitterung vulkanischer Asche entstanden ist, bezeichnet man als Bentonit. Das Tonmineral Montmorillonit ist zu 40 % bis 80 % im Bentonit enthalten. Es verleiht dem Ton die Plastizität, die von Menschen schon in früheren Kulturen genutzt wurde. Heute finden Bentonite in vielen verschiedenen Bereichen von Industrie und Technik ihren Einsatz. Bentonite werden als Pelletierhilfsmittel, als Formsande in der Metallurgie und in Bohrspülflüssigkeiten in der Erdölförderung verwendet. Weitere Verwendungsmöglichkeiten sind z. B. der Einsatz als Katalysatorträger, als Thixotropierungsmittel, in der Pestizidformulierung (MARGULIES ET AL., 1987) als wirkungsvolle Emulgatoren (REESE, 1994) oder zu Deponieabdichtungen (LAGALY, 1993; MURRAY, 1999).

Zu den charakteristischen Eigenschaften der Montmorillonite zählen die Austauschbarkeit der Zwischenschichtkationen, die intrakristalline Quellung und ein hohes Adsorptionsvermögen. Eine ungewöhnliche Reaktion ist die Delamination der Natrium- und Lithiummontmorillonite in Wasser und in salzarmen Lösungen. Dabei bilden sich stabile kolloidale Dispersionen. Die bestimmenden Faktoren der kolloidalen Dispersionen sind Feststoffgehalt, Elektrolytgehalt, pH-Wert und Temperatur. Zudem ist die Art des Tonminerals, welches durch das Abbauggebiet vorgegeben ist, von entscheidender Bedeutung. Die Tonminerale unterscheiden sich durch Schichtladung, Rاندladung, austauschbare Kationen und spezifische Oberflächen.

Viele Einsatzmöglichkeiten in Industrie und Technik erfordern genaue Kenntnisse des Fließverhaltens von Bentonitdispersionen in Abhängigkeit anorganischer Elektrolytzusätze. Dabei spielt auch die Herkunft der Bentonite eine wichtige Rolle.

2 Material und Methoden

2.1 Material

Zu den besonderen Eigenschaften der Montmorillonite gehören die Änderung des Solvationszustandes und der Austausch der Zwischenschichtkationen. In Wasser und salzarmen Lösungen bilden Natriummontmorillonite kolloidale Dispersionen. Die Teilchen delaminieren, so dass die Silicatschichten je nach Bedingung isoliert oder in Stapeln aus wenigen Schichten (Tactoiden) vorliegen (SCHRAMM UND KWARK, 1982; WHALLEY UND MULLINS, 1991) (Abb. 2.1). Die Zwischenschichtkationen bilden eine diffuse Ionenschicht um die Montmorillonitplättchen, die die Dispersion elektrostatisch stabilisiert. Die DLVO-Theorie (Derjaguin, Landau, Verwey und Overbeek) beschreibt die Wechselwirkungen zwischen kolloidalen elektrostatisch stabilisierten Dispersionen (LAGALY, 1986; GÜVEN, 1992). Das Fließverhalten der Dispersion wird durch die Delamination, den elektroviskosen Effekt und der Bildung von Aggregaten bestimmt (PERMIEN UND LAGALY, 1994a, b, c, 1995). Die Aggregationsmöglichkeiten sind durch Kanten / Kanten (K/K), Kanten / Flächen (K/F) oder Flächen / Flächen (F/F) Wechselwirkungen gegeben. So können Kartenhaus- und Bänderstrukturen entstehen (Abb. 2.2) (VALI UND BACHMANN, 1988; VALI ET AL., 1988).

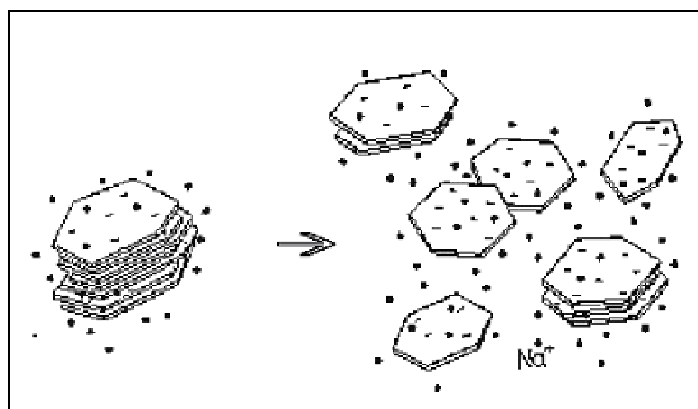


Abb. 2.1 Delamination der Natriummontmorillonitplättchen beim Dispergieren in Wasser (aus LAGALY, 1993).

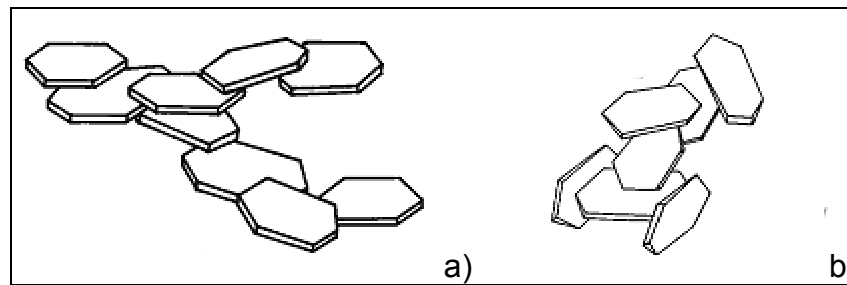


Abb. 2.2 a.) Bänderstruktur (F/F); b.)Kartenhausstruktur (K/F)
(aus Lagaly, 1993).

Das komplizierte Fließverhalten, die rheologischen Eigenschaften von Tonmineraldispersionen werden durch:

- Massenanteil des Tonminerals in der Dispersion (Feststoffgehalt),
- Zwischenschichtkationen: Art und Mengenverhältnis,
- Beimengungen im Ton,
- Zusätze in der Dispersion (Elektrolytkonzentration),
- pH-Wert und
- Temperatur bestimmt.

Dabei unterscheidet man in:

- Newtonsches,
- viskoses oder
- viskoelastisches Verhalten.

Die Art der Aggregation der Montmorillonitdispersion wird als:

- Sol (stabile kolloidale Dispersion),
- Gel (Kartenhaus- und Bänderstrukturen) oder
- Flocken (koagulierte Aggregate) bezeichnet.

2.1.1 **Aufbereitung der Bentonite**

Bentonite sind durch Wind und Wasser umgelagerte, auf sekundären Lagerstätten liegende, Sedimente. Je nach Ausgangsgestein, Grad der Verwitterung und Veränderung beim Umlagern ist der Mineralbestand verschiedener Lagerstätten

unterschiedlich. Bei der industriellen Anwendung werden die Bentonite nur in seltenen Fällen durch Reinigungsschritte aufgearbeitet. Für wissenschaftliche Untersuchungen werden die Montmorillonite häufig durch Fraktionierung angereichert, z. B. TRIBUTH UND LAGALY (1986a, b).

Die Vorschrift umfasst die folgenden Schritte:

- Zerstörung von Carbonaten durch Natriumacetat-Essigsäurepuffer;
- Entfernung von Eisenoxiden mit Dithionit-Citrat-Lösung;
- Abtrennung von organischen Materialien mittels Wasserstoffperoxid;
- Fraktionierung durch Sedimentation (< 2 µm);
- Überführung des gewonnenen Montmorillonites in die Natriumform und anschließende Dialyse.

Die gereinigten Dispersionen wurden gefriergetrocknet und dann in einer Kugelmühle gemahlen.

Die mittlere Schichtladung der Montmorillonite wurden nach der Alkylammonium-Methode bestimmt (LAGALY, 1994). Die Kationenaustauschkapazität wurde nach der Kupfertriethylentetramin-Methode (MEIER UND KAHR, 1999) von BLUM (2001) bestimmt (Tab. 2.1).

Tab. 2.1 Verwendete Bentonite.

Bentonit Bez.	Mineral (Hauptanteil)	Natürliches Zwischen-schichtkation	Kationen-austausch-vermögen [meq/g]	Schicht-Ladung [Ladungen pro Formel-einheit]	Lagerstätte
M40a	Montmorillonit	Natrium		0.28 ¹⁾	USA, Wyoming (Greenbond, 1985)
M47 ¹⁾	Montmorillonit	Calcium	0.99	0.30 ²⁾	Deutschland, Bayern
M48	Montmorillonit	Calcium	0.96	0.33 ³⁾	Griechenland, Milos (Prassa Carys, 1992)
M50 ¹⁾	Montmorillonit	Calcium	0.98	0.34 ⁴⁾	Türkei, Provinz Ordü (Schwarzmeerküste, 1997)

aufbereitet durch: ¹⁾ EWALD, 1995; ¹⁾ ABEND, 1999

¹⁾ WESTFEHLING, 1987; ²⁾⁴⁾ BLUM, 2001; ³⁾ EWALD, 1993

2.2 Methoden

2.2.1 Rheologie

Anhand rheologischer Experimente kann der Einfluss von Kationen und Anionen auf die Stabilität und das Fließverhalten von Montmorillonitdispersionen untersucht werden (BRANDENBURG, 1990; PENNER, 1998; ABEND ET AL., 1998; ABEND, 1999). Zur Beurteilung von Fließ- oder Verformungseigenschaften stehen verschiedene Messmethoden zu Verfügung (KULICKE, 1986; BARNES ET AL., 1989; MACOSKO, 1994; DÖRFLER, 1994; SCHRAMM, 1995; LAGALY ET AL., 1997; MEZGER, 2000).

Die Messungen wurden mit dem Universalrheometer UDS 200 der Firma Physica durchgeführt. Als Messkörper wurde die Platte / Platte Anordnung ($\varnothing = 50$ mm) mit einem Messspalt von 0.48 mm (0.02 mm Gerätetoleranz) und einem Füllvolumen von 1 ml gewählt.

2.2.1.1 Fließkurven

Beim Messvorgang am Rheometer wird die Dispersion zwischen zwei planparallelen Platten geschert. Das Fließverhalten wird als laminar angenommen, da vorausgesetzt wird, dass die Bewegung der Lamellen nicht turbulent ist. Auf die obere Platte wird eine Kraft ausgeübt, während die untere Platte (Fläche) fixiert ist (Abb. 2.3). Es entsteht ein Geschwindigkeitsgefälle (Schergeschwindigkeit) zwischen den einzelnen Lamellen. Die Schergeschwindigkeit ist der Quotient aus Geschwindigkeitsabnahme und Abstand. Der Quotient aus Kraft / Fläche wird als Schubspannung und die Proportionalitätskonstante η als Viskosität bezeichnet.

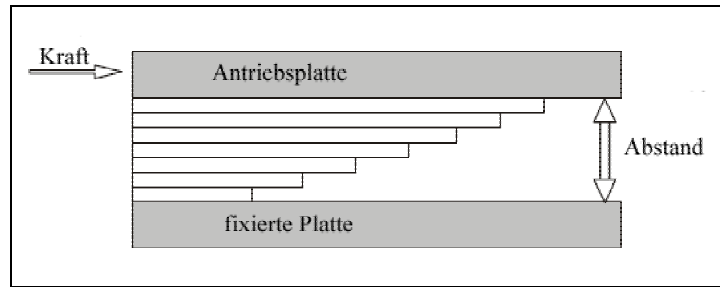


Abb. 2.3 Modell zum laminaren Fließverhalten eines Fluids zwischen planparallelen Platten.

Es wird in obigen Modell von newtonisch fließenden Fluiden ausgegangen. Somit gilt das Newtonsche Gesetz:

$$\frac{\text{Kraft}}{\text{Fläche}} = \eta \cdot \frac{\Delta \text{Geschwindigkeit}}{\text{Abstand}}$$

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$$

τ = Schubspannung	[Pa]
η = Viskosität	[Pa·s]
$\dot{\gamma}$ = Schergeschwindigkeitsgefälle	[s ⁻¹]

Bei sehr niedrigen Massenanteilen haben Tonmineraldispersionen ein Newtonsches Fließverhalten, die Schergeschwindigkeit ist der Schubspannung proportional (Abb. 2.4). In der Graphik ergibt sich die Viskosität aus der Steigung der Graden. Bereits bei geringen Tonmineralgehalten ($\geq 1\%$) weicht das Fließverhalten vom idealen Verhalten ab und kann scherverflüssigend (pseudoplastisch) oder scherverfestigend (dilatant) sein. Beim Auftreten einer Fließgrenze wird das Verhalten als plastisch bezeichnet. Es ist eine Kraft erforderlich, um Gerüststrukturen (Kartenhaus- und Bänderstrukturen) zu zerstören und das plastische System zum Fließen zu bringen (FRIEND UND HUNTER, 1971). Das System wird als thixotrop bezeichnet, wenn sich in Ruhe die Gerüstfragmente wieder zusammenlagern und ein Netzwerk bilden, die Viskosität dadurch wieder zunimmt. Bei Tonmineraldispersionen tritt oft auch antithixotropes Verhalten auf. Die Viskosität nimmt hierbei beim Scheren zu. Die Fließkurven der thixotropen Systeme haben eine positive, die der antihixotropen Systeme eine negative Hysterese fläche.

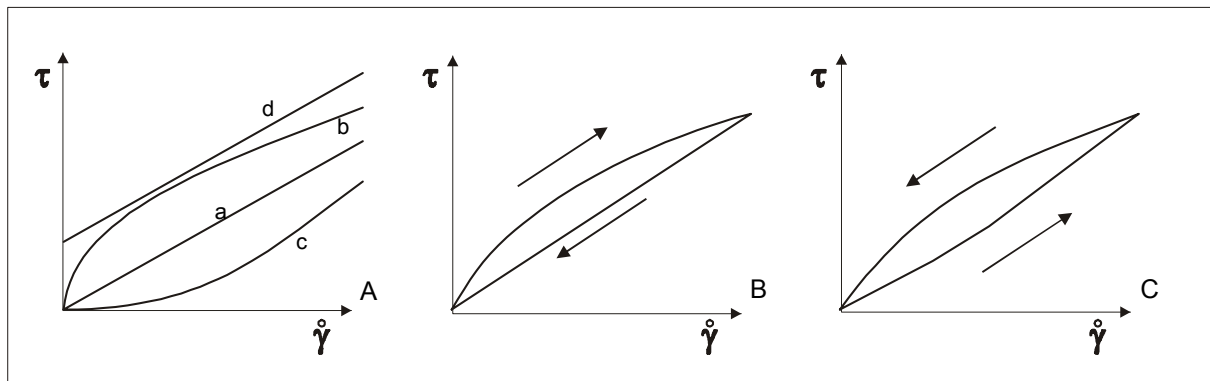
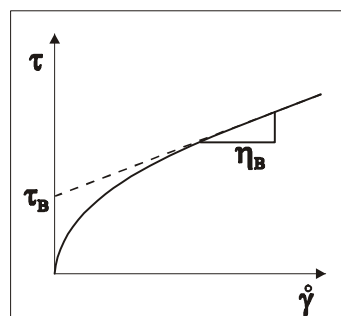


Abb. 2.4 Typische Fließkurven, A: a: newtonisch, b: scherverflüssigend, c: scherverfestigend, d: plastisch; B: thixotrop; C: antithixotrop (auch rheopex oder dilatant genannt).

Die Auswertung der Fließkurven wurde nach dem Bingham'schen Modell durch den Computer des Rheometers automatisch durchgeführt. Dabei wurde der lineare Teil der Kurve auf die Schubspannungsachse extrapoliert. Der Achsenabschnitt gibt die Bingham'sche Fließgrenze und die Steigung die plastische Viskosität an (Abb. 2.5).



$$\tau = \tau_B + \eta_B \cdot \dot{\gamma}$$

τ_B = Bingham'sche Fließgrenze
 η_B = Plastische Viskosität

Abb. 2.5 Auswertung der Fließkurve nach Bingham.

Typische Kurvenverläufe von Montmorillonitdispersionen sind in Abbildung 2.6 wiedergegeben. Die 2 % Montmorillonitdispersion mit 0.01 mmol/l Natriumchlorid zeigt Newtonsches Fließverhalten, mit 100 mmol/l Natriumchlorid Scherverflüssigung. Dabei weist die positive Hysterese fläche auf ein thixotropes System und die Fließgrenze auf ein plastisches Verhalten hin.

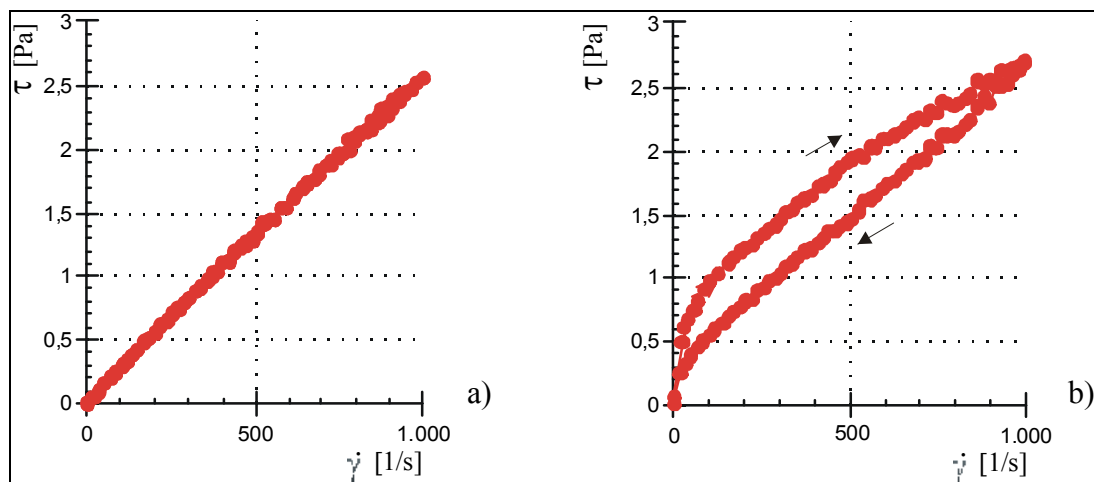


Abb. 2.6 Fließkurven: 2 % Natriummontmorillonitdispersion (M48),
 a) Newtonsches Fließen, 0.01 mmol/l Natriumchlorid,
 b) scherverdünnend mit Hystereseﬂäche, 100 mmol/l Natriumchlorid.

2.2.1.2 Viskoelastisches Fließverhalten

Viskoelastisches Fließverhalten ist eine Sonderform der Verformbarkeit, die sowohl irreversible viskose, als auch elastische Verformung beinhaltet. Sie tritt häufig bei kolloidalen Systemen auf. Während Newtonsches Fließverhalten eine irreversible viskose Verformung beinhaltet, ist die Verformung von elastischen Festkörpern vollständig und zeitunabhängig reversibel. Beim viskoelastischen Fließverhalten beinhaltet die Verformbarkeit einen reversiblen und einen irreversiblen Anteil (KULICKE, 1986; BARNES ET AL., 1989; MACOSKO, 1994; SCHRAMM, 1995; ABEND, 1999).

Oszillationsmessungen

Oszillationsmessungen bieten die Möglichkeit zur Quantifizierung des viskoelastischen Fließverhalten. Der sogenannte Verlustmodul beschreibt dabei den viskosen Anteil und der Speichermodul den elastischen Anteil. Während der Oszillationsmessung alterniert die Bewegung der oberen Platte in Richtung und

Stärke so, dass eine sinusförmige oszillierende Verformung entsteht. Die Messung wird in einem linear-viskoelastischen Bereich durchgeführt, d.h. unter diesen Bedingungen reicht die angelegte Belastung nicht aus, um die vorhandene Struktur zu zerstören. Damit ist die Viskoelastizität von der angelegten Belastung unabhängig.

Das Hooksche Gesetz beschreibt den elastischen Festkörper:

$$\tau = G \cdot \gamma$$

τ = Schubspannung
 G = Proportionalitätsfaktor
 γ = Deformation

Durch Einsetzen der Wellenfunktion in das Newtonsche und das Hooksche Gesetz lassen sich die viskoelastischen Funktionen herleiten. Es ergibt sich die Aufteilung in zwei dynamische Module: dem Speichermodul oder auch Elastizitätsmodul und dem Verlustmodul, der den viskosen Anteil erfasst.

Speichermodul

$$G' = \frac{\tau'_o}{\gamma_o}$$

Verlustmodul

$$G'' = \frac{\tau''_o}{\gamma_o}$$

Weiterhin:

$$G' = G^* \cdot \cos(\delta) = \frac{\tau_o}{\gamma_o} \cdot \cos(\delta)$$

$$G'' = G^* \cdot \sin(\delta) = \frac{\tau_o}{\gamma_o} \cdot \sin(\delta)$$

Schubspannung (τ_o), Deformation (γ_o) und Phasenverschiebung (δ) werden messtechnisch ermittelt. Beim Vorliegen von rein viskosem ($\delta = 0^\circ$) oder rein elastischem Verhalten ($\delta = 90^\circ$) sind die jeweiligen Module, Speichermodul (G') bzw. Verlustmodul (G''), mit dem Schubmodul (G^*) identisch (Abb. 2.7). Die Phasenverschiebung ergibt sich aus dem Einfluss des Verlustmoduls, bei rein elastischem Verhalten tritt keine Phasenverschiebung auf.

Bei den Oszillationsmessungen können die Frequenz oder die Amplitude variiert werden.

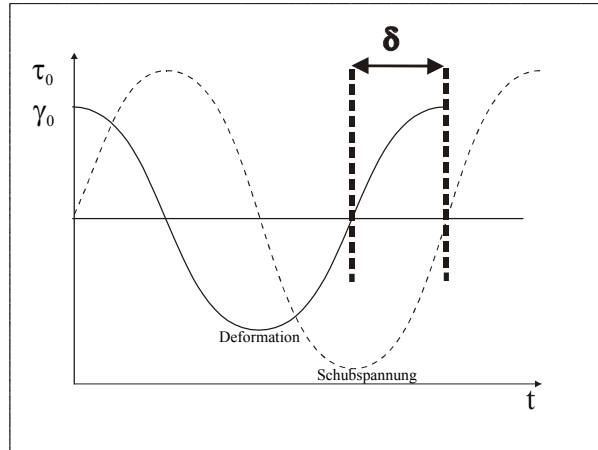


Abb. 2.7 Phasenverschiebung (δ) für ein viskoelastisches Fluid.

Amplitudentest

Um den Bereich des linear-viskoelastischen Fließverhaltens zu erfassen, wird der Amplitudentest verwendet. Bei konstanter Frequenz wird die Amplitude erhöht, bis bei einem probenabhängigen Wert der Schubmodul abfällt, die Deformation also den kritischen Wert überschreitet, der zur Zerstörung der Aggregate führt.

Frequenzversuch

Der Frequenzversuch wird im Bereich des linear-viskoelastischen Fließverhaltens durchgeführt, der zuvor durch den Amplitudentest ermittelt worden war. Bei konstanter Amplitude wird die Frequenz erhöht. Verlust- und Speichermodul geben bei steigender Frequenz Auskunft über die Aggregationsform der kolloidalen Dispersion (Abb. 2.8).

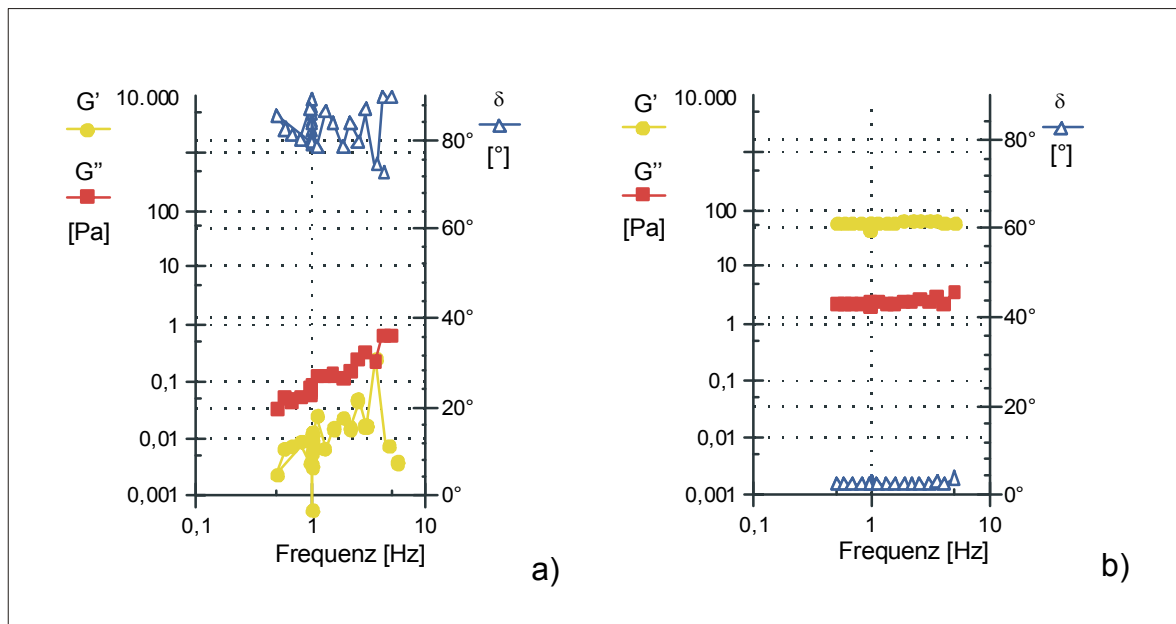


Abb. 2.8 Frequenzversuch unter oszillierender Beanspruchung bei konstanter Deformation.
 G' = Speichermodul, G'' = Verlustmodul,
 δ = Phasenverschiebungswinkel.
 a) 2 % Montmorillonit (M48) 0.75 mmol/l NaCl, Sol;
 b) 2 % Montmorillonit (M48) 80 mmol/l NaCl, Gel.

Kriechversuch

Eine weitere Möglichkeit, viskoelastisches Fließverhalten zu charakterisieren, bieten Kriechversuche. In kurzer Zeit durchgeführt werden damit deutlich schneller, als beim Amplitudentest oder dem Frequenzversuch, Ergebnisse erhalten. Dabei wird auf die Probe im linear-viskoelastischen Fließbereich eine konstante Schubspannung ausgeübt, und die Probe anschließend entlastet. Der Kriechversuch ermöglicht insbesondere die Nullviskosität, die Viskosität ohne Belastung, zu bestimmen. Ermittelt wird auch die Retardationszeit, d.h. die Zeit, die ein System in dem Erholungsabschnitt benötigt, bis die Deformation wieder konstant ist.

Im Versuchsverlauf wird die resultierende zeitabhängige Deformation aufgezeichnet. Der Quotient aus resultierender Deformation und angelegter Schubspannung bildet die Kriechkomplianz. Die Komplianz, auch Nachgiebigkeit genannt, ist die normierte Deformation einer Probe. Innerhalb des linear-

viskoelelastischen Bereichs ist die Komplianz unabhängig von der angelegten Schubspannung:

$$J(t) = \frac{\gamma(t)}{\tau_0}$$

τ_0 = Schubspannung [Pa]
 $\gamma(t)$ = zeitabhängige Deformation oder Verformung [%]
 $J(t)$ = (Kriech)Komplianz oder Nachgiebigkeit

Belastungsphase

Erholungsphase

$$J(t) = J_0 + J_r + J_v$$

$$J(t) = J_{\max} - J_0 - J_r$$

mit:

$$J_{\max} = J_0 + J_r + J_v$$

$$J_r = J_m(1 - e^{-\frac{t}{\lambda}})$$

$$J_e = J_0 + J_m(1 - e^{-\frac{t}{\lambda}})$$

$$J_v = J_{\max} - J_e$$

$$J_v = \frac{t}{\eta_0}$$

λ = mittlere Retardationszeit [s]
 η_0 = Nullviskosität [Pa·s]
 J_0 = sofortige Komplianz [1/Pa]
 J_m = mittlere Komplianz [1/Pa]
 J_r = retardierte Komplianz [1/Pa]
 J_{\max} = maximale Komplianz [1/Pa]
 J_e = elastische Komplianz [1/Pa]
 J_v = viskose Komplianz [1/Pa]
 γ = Deformation

In Abbildung 2.9 ist die Kriechkurve eines newtonisch fließenden Fluids und eines viskoelastischen Fluids dargestellt.

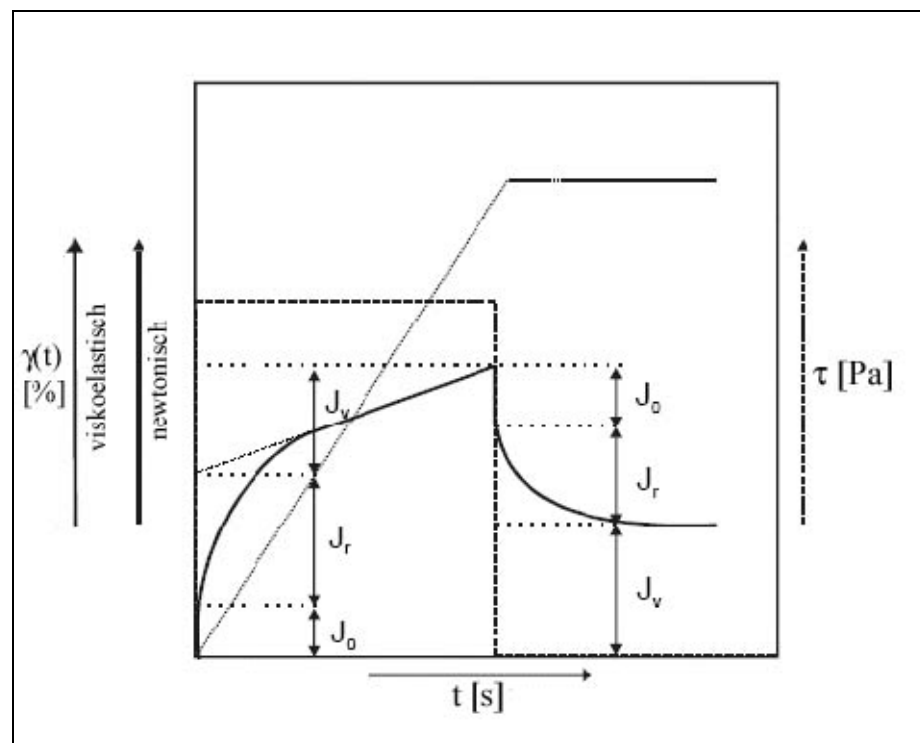


Abb. 2.9 Kriechkurve eines viskoelastischen und eines Newtonschen Fluides.

In der folgenden Arbeit wurde durchweg der prozentuale Anteil der elastischen, reversiblen Verformung $\frac{(J_0 + J_r) \cdot 100}{J_{\max}}$ betrachtet. Zwei typische Kriechkurven sind in Abbildung 2.10 dargestellt.

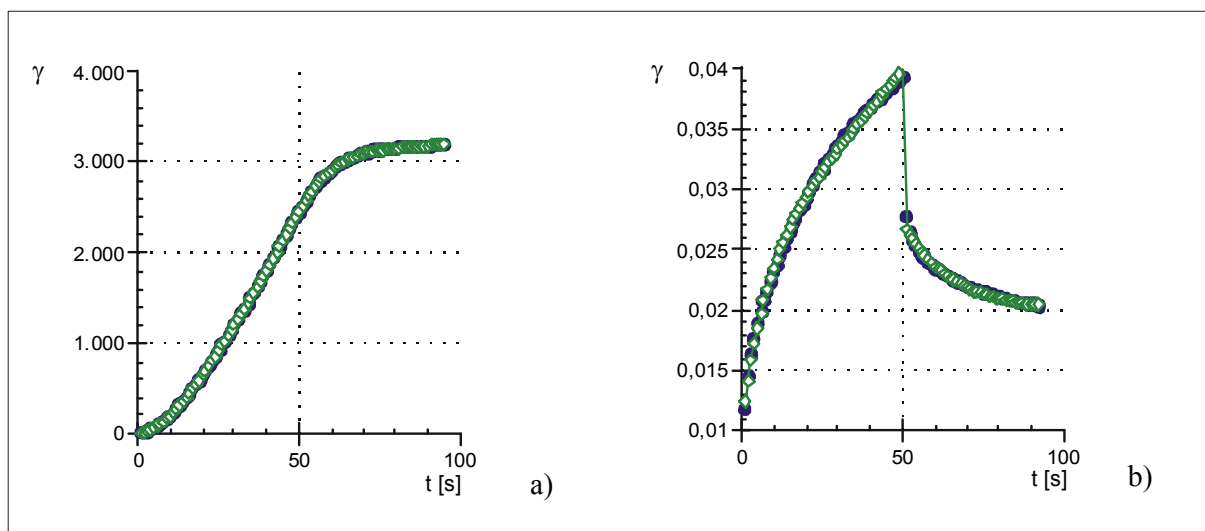


Abb. 2.10 Kriechkurven einer nicht-koagulierten (a) und koagulierten (b) 2 % Natriummontmorillonitdispersion (M48).
 a) 0.75 mmol/l NaCl, Sol; newtonisch fließend,
 b) 80 mmol/l NaCl, Gel.

2.2.1.3 Messprofil zur rheologischen Charakterisierung

Tab. 2.2 Messprogramm für das Rheometer UDS 200 mit Platte / Platte-Messeinrichtung MP 31 (Messtemperatur 15 °C).

Abschnitt	Messtyp	Messwerte	Vorgabegröße	Messung
1	Kriechversuch (CS) ¹	50	M = 10 μNm ($\tau = 0.407 \text{ Pa}$) t = 50 s	Schubspannung τ Deformation γ
2	Kriechversuch (CS)	50	M = 10 μNm ($\tau = 0 \text{ Pa}$) t = 50 s	Schubspannung τ Deformation γ
3	Pause	0	$d\gamma/dt = 0 \text{ s}^{-1}$ t = 2 min	
4	Oszillation (CS) Amplitudentest	10	M = 5 bis 15 μNm ($\tau = 0.2 \text{ bis } 0.6$ Pa) f = 1 Hz t \leq 10 min	Schubspannung τ Deformation γ Phasenverschiebung δ
5	Pause	0	$d\gamma/dt = 0 \text{ s}^{-1}$ t = 2 min	
6	Oszillation (CS) Frequenztest	15	M = 10 μNm ($\tau = 0.407 \text{ Pa}$) f = 0.5 bis 5 Hz t \leq 15 min	Schubspannung τ Deformation γ Phasenverschiebung δ
7	Pause	0	$d\gamma/dt = 0 \text{ s}^{-1}$ t = 2 min	
8	Fließkurve (CR) hin	60	$d\gamma/dt = 0 \text{ bis } 1000$ s^{-1} t = 2 min	Schubspannung τ Deformation γ Schergeschwindigkeit $d\gamma/dt$
9	Fließkurve (CR) ² rück	60	$d\gamma/dt = 0 \text{ bis } 1000$ s^{-1} t = 2 min	Schubspannung τ Deformation γ Schergeschwindigkeit $d\gamma/dt$

1) Controlled Stress: geregelt Drehmoment, die Schubspannung ist vorgegeben, das Geschwindigkeitsgefälle bzw. die Deformation werden gemessen.

2) Controlled Rate: ein definiertes Geschwindigkeitsgefälle ist vorgegeben und die resultierende Schubspannung wird gemessen.

Vor der Aufnahme der Phasendiagramme wurden jeweils 5 ml der Montmorillonitdispersion mit entsprechendem Feststoffgehalt und 5 ml Salzlösung unterschiedlicher Konzentration 72 h zur Gleichgewichtseinstellung im

Überkopfschüttler bewegt. Die Proben wurden vor dem Abpipettieren ca. 10 s mit dem Heidolph 1 DR Vibrationsgerät homogenisiert. Der Kriechversuch wurde nicht strukturzerstörend durchgeführt. Die Reihenfolge der Messexperimente wurde so gewählt, dass die Messung mit dem größten Einfluss auf die Struktur am Ende der Messreihe lag, in diesem Fall die Fließkurven. Zum Relaxieren der Probe wurden zwischen den einzelnen Messungen: Kriechkurve, Amplituden-, Frequenztest, sowie Fließkurve, Pausen von 2 min einprogrammiert (Tab. 2.2). Um Verdunstungseffekte über den langen Messzeitraum gering zu halten, wurde die Temperatur der Messapparatur auf 15 °C gesenkt.

Die Experimente wurden vollautomatisch ausgewertet. Die Kriechkurven wurden nach dem Burger Modell und die Fließkurven nach dem Bingham'schen Modell ausgewertet. Die Hystereseefläche zwischen Hin- und Rückkurve wurde durch Integration bestimmt.

Der pH-Wert der Dispersionen wurde mit Spezialindikatorpapier (Einteilung: 0.2 Einheiten, Merck) bestimmt.

2.2.2 Elektrophoretische Mobilität

Das Zetapotential beschreibt die Beweglichkeit der Teilchen im elektrischen Feld. Messmethoden der Zetapotentialmessung basieren auf dem elektrokinetischen Phänomen der Mikroelektrophorese (DÖRFLER, 1994; MÜLLER, 1996; NITSCHKE UND SIMON, 1997). Es wurden zwei verschiedene Geräte benutzt.

Beim Zetameter PEN KEM 501[®] wird die Bewegung kolloidaler Teilchen im elektrischen Feld bekannter Größe betrachtet. Das Messgerät besteht aus einer flachen geschlossenen Messzelle, deren beiden Enden mit Elektroden verbunden sind. In der Messzelle entsteht ein parabolisches Geschwindigkeitsgefälle (Abb. 2.11). Es wird die Wanderungsgeschwindigkeit der Teilchen in einem bestimmten Abstand von der Zellwand, in der stationären Phase, bestimmt, da die Teilchenwanderung von der elektroosmotischen Flüssigkeitsströmung überlagert wird. Die Zelle wird durch einen Laser von der Seite angestrahlt, und die Streukegel

der Teilchen im Mikroskop von oben betrachtet. Ein bewegliches kubisches Prisma im Strahlengang des Mikroskops erleichtert die direkte Beobachtung der Teilchen.

Es gilt das Hagen-Poiseuillesche Gesetz (HUNTER, 1993):

$$v_e = \frac{v_{eo}}{2} \left[\frac{3y^2}{h^2} - 1 \right]$$

v_e = elektrophoretische und scheinbare Geschwindigkeit der kolloidalen Teilchen

v_{eo} = elektroosmotische Geschwindigkeit

v_l = Geschwindigkeit der strömenden Flüssigkeit

Für $y = h$ bzw. $-h$ wird $v_e = v_{eo}$. Bei $y = 0$ strömt die Flüssigkeit mit $v_e = \frac{v_{eo}}{2}$ in Gegenrichtung (Abb. 2.11).

Für die stationäre Schicht gilt:

$$\frac{3y^2}{h^2} - 1 = 0 \rightarrow y = \frac{h}{\sqrt{3}}$$

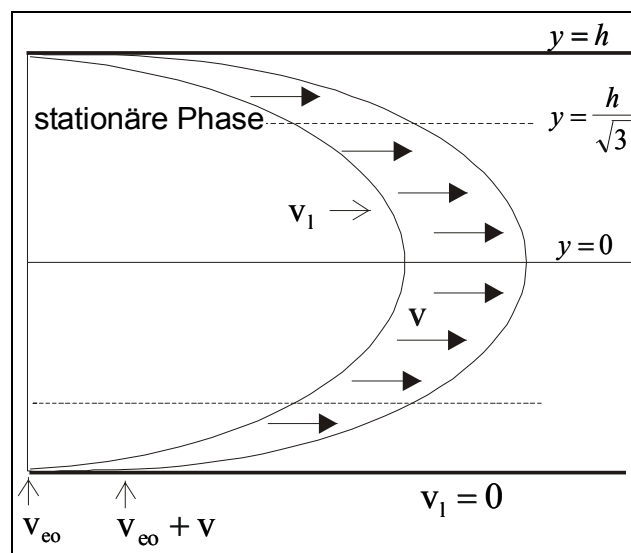


Abb. 2.11 Geschwindigkeitsprofil in einer Messzelle.

Eine weitere Messung des Zetapotentials wurde mittels Laserdopplerelektrophorese mit dem Zeta plus[®], Brookhaven Instruments GmbH durchgeführt. Die Teilchenwanderungsgeschwindigkeiten werden im elektrischen

Feld anhand der auf den Dopplereffekt basierenden Frequenzverschiebung des an den Partikeln gebeugten Laserstrahles ermittelt. Aus der Dopplerfrequenz kann die Geschwindigkeit der Teilchen bestimmt werden.

$$f_d = \frac{2 \cdot \sin(\Theta/2)}{\lambda} \cdot v$$

Θ	= Winkel unter dem das Streulicht detektiert wird	
f_d	= Dopplerfrequenz	[Hz]
λ	= Wellenlänge des Laserlichtes	[m]
v	= Partikelgeschwindigkeit	[m·s ⁻¹]

Aus der Partikelgeschwindigkeit ergibt sich die elektroforetische Mobilität $\mu = v/E$, die geräteintern mit der Helmholtz-Smoluchowski-Gleichung in das Zetapotential umgerechnet wird.

$$\mu = \frac{v}{E} = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{\eta} \zeta$$

ϵ_r	= relative Dielektrizitätskonstante	
ϵ_0	= elektrische Feldkonstante	[8.8542·10 ⁻¹² CV ⁻¹ m ⁻¹]
E	= Feldstärke	[V m ⁻¹]
η	= Viskosität des Dispersionsmittels	[kg m ⁻¹ s ⁻¹]
ζ	= Zetapotential	[V]

Diese Beziehung gilt im eigentlichen Sinn nur für kugelförmige Teilchen ohne Oberflächenleitung und nicht für plättchenförmige Teilchen mit einer heterogenen Ladungsverteilung wie bei Tonmineralplättchen (LAGALY ET AL., 1997). Korrekt muss die elektroforetische Mobilität (μ) aus dem Zetapotential zurückgerechnet werden.

Es gilt bei 25 °C:

$$\zeta = 1,4392 \cdot 10^5 \mu$$

Zur Bestimmung der elektroforetischen Mobilität wurden Dispersionen für die rheologische Messungen benutzt, die unmittelbar vor der Zetapotentialmessung um das fünfundzwanzigfache verdünnt wurden.

2.2.3 Teilchengrößenbestimmung

Die Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS) ermöglicht Partikelgrößenmessungen mit Hilfe von laseroptischer Methoden (RAWLE, 1993; DÖRFLER, 1994). Das Zeta plus[®] (Brookhaven Instruments GmbH) analysiert die Brownsche Molekularbewegung und errechnet die Teilchengröße.

Der gemessene hydrodynamische Durchmesser beschreibt, wie sich das Teilchen in der Flüssigkeit bewegt. Es handelt sich um den Durchmesser des starren Teilchens erweitert um die Doppelschichtdicke. Die PCS-Messung ist intensitätsgewichtet, d.h. bei polydispersen Systemen werden die größeren Teilchen besonders stark gewichtet. Bei den plättchenförmigen Tonmineralen werden Äquivalentradien erhalten.

Eine weitere Messung der Partikelgrößen wurde mit der Scheibenzentrifuge Brookhaven BI-DCP[®] durchgeführt. Die Messung bzw. Trennung erfolgte in einer hohlen transparenten Scheibe mit 3000 rpm (Abb. 2.12). Es wurde im homogenen Modus gemessen, d.h. die gesamte Dispersion (15 ml) wurde in die Scheibe injiziert. Die Grundlage der Auswertung ist wiederum das Stokessche Gesetz (Abb. 2.13).

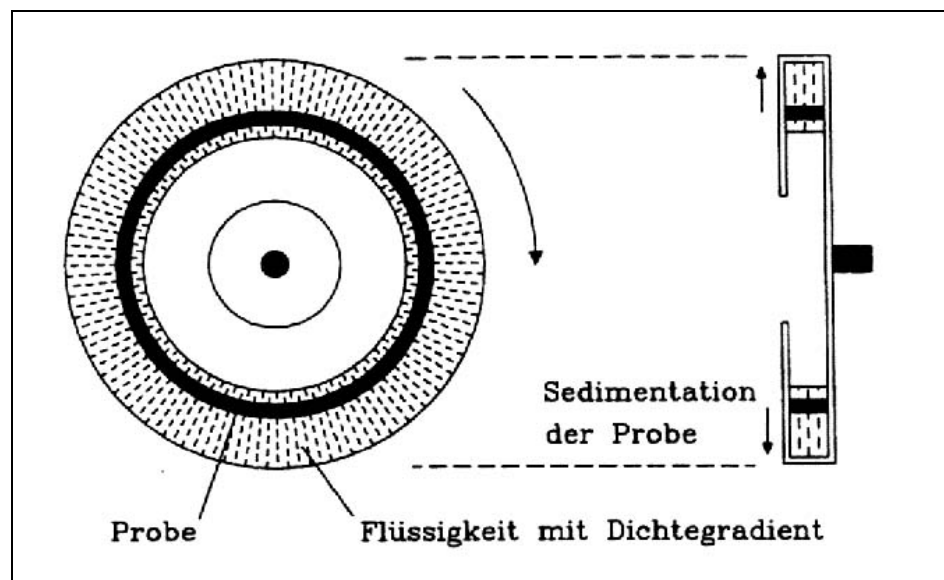


Abb. 2.12 Trennscheibe der Scheibenzentrifuge.

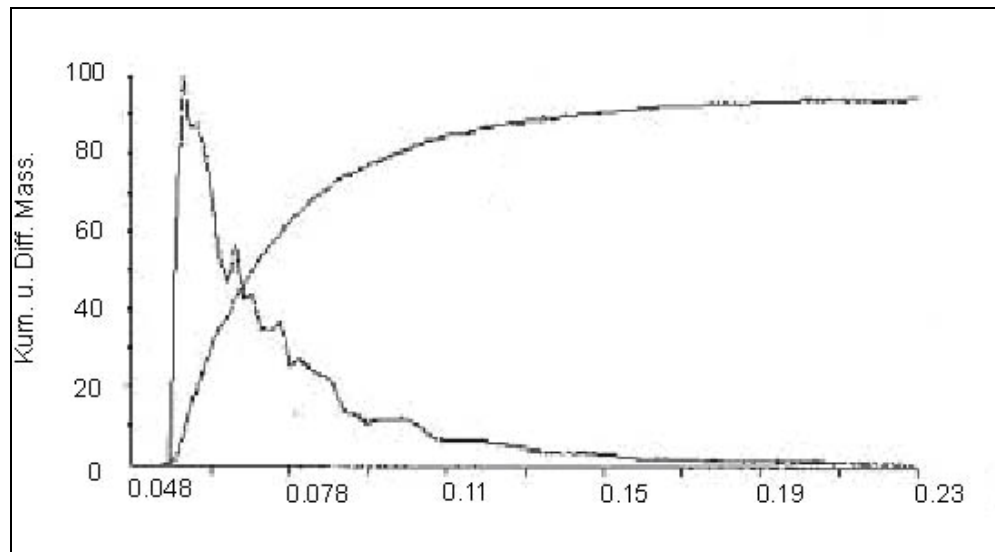


Abb. 2.13 Partikelgrößenmessung mit der Scheibenzentrifuge: Kumulative und differentielle Massenverteilung von 0.5 % Natriummontmorillonitdispersion (M48) und Natriumchlorid.

2.2.4 Mikroskopische Untersuchungen

Um die Montmorillonitdispersionen optisch zu beurteilen, wurden lichtmikroskopische Untersuchungen mit dem Olympus BX50 vorgenommen. Die Dispersionen wurden auf einen Objektträger pipettiert und mit einem Deckgläschen versehen. Für die Abbildungen wurden Methoden wie Hellfeld, Dunkelfeld und Phasenkontrast verwendet. Die Bearbeitung der digitalisierten Aufnahmen erfolgte mit der Bildbearbeitungssoftware Image Pro Plus 3.0 der Firma Media Cybernetics.

2.2.5 ESEM

Mit einem ESEM-Elektronenmikroskop (Environmental Scanning Electron Microscopy) sind Aufnahmen von Proben möglich, die nicht elektrisch leitfähig oder vakuumtolerant sind (ROBERT, 1996).

Die Probenkammer in einem ESEM wird über mehrere drucklimitierende Ventile von dem Elektronenmikroskop getrennt. Somit kann in dem Bereich, in dem der Elektrodenstrahl gebildet und fokussiert wird, ein Hochvakuum anliegen, während in dem Probenraum über einem kontrolliert zugeführten Gasstrom Drücke bis zu 50 Torr herrschen. Die Distanz, die der Elektrodenstrahl im Nichtvakuum zur Probe überwinden muss, ist dabei sehr gering, so dass nur ein geringer Anteil der Elektronen gestreut wird. Die speziellen Detektoren können auch in einer Gasumgebung arbeiten. Die Ionisierung des Gases wird durch den Elektronenstrahl und durch die Sekundärelektronen genutzt.

Vor der Messung wurden die Dispersionen in der Gefriertrocknungsanlage getrocknet und auf einen Probenträger aufgebracht.

3 Sol-Gel-Diagramme

3.1 Einführung

Reine Natriummontmorillonitdispersionen verhalten sich je nach Feststoffgehalt unterschiedlich (KASPERSKI ET AL., 1986; SOHM UND TADROS, 1989). Verdünnte Dispersionen mit geringem Feststoffgehalt fließen rein newtonisch. Dispersionen mit höherem Feststoffgehalt verhalten sich eher viskoelastisch, sind zähfließend bis gelartig. Der Übergang liegt im Bereich zwischen 2 % bis 4 % Feststoffgehalt. Die Versteifung zum Gel ist eine Folge des sekundären elektroviskosen Effektes, der die Bewegungsfreiheit der Tonminerallamellen einschränkt. Durch Salzzusatz werden die diffusen Ionenschichten komprimiert, die Teilchen beweglicher, und die repulsiven Gele gehen wieder in den Solzustand über (CALLAGHAN UND OTTEWILL, 1974; RAND ET AL., 1980; SCHRAMM UND KWAK, 1982; FUKUSHIMA, 1984; BRANDENBURG UND LAGALY, 1988; LAGALY, 1989; WHALLEY UND MULLINS, 1991; MOURCHID ET AL., 1995; LAGALY ET AL., 1997; ABEND UND LAGALY, 2000). Bei ausreichend hohem Salzgehalt erfolgt Koagulation (DLVO-Theorie). Dabei entstehen die sogenannten attraktiven Gele, wenn die Wechselwirkungskräfte zwischen den Teilchen anziehend werden. Im aggregierten Zustand treten Bänder- oder Kartenhausstrukturen auf. Eine weitere Zunahme des Elektrolytgehaltes kann zu einer Veränderung der Aggregatstruktur führen (Abb. 3.1). Es kann vor allem bei niedrigem Feststoffgehalt eine Komprimierung der Bänderstruktur eine stärkere Schichtung der Plättchen bis zu einzelnen Flocken bedingen. Das rheologische Verhalten verändert sich damit und ist unter anderem in Form einer verminderten Viskosität messbar, das System kann bei sehr stark abnehmender Viskosität Newtonsches Fließverhalten erreichen. Bei hohen Feststoffgehalten können aber auch die Netzwerkstrukturen und damit hohe Viskositäten erhalten bleiben.

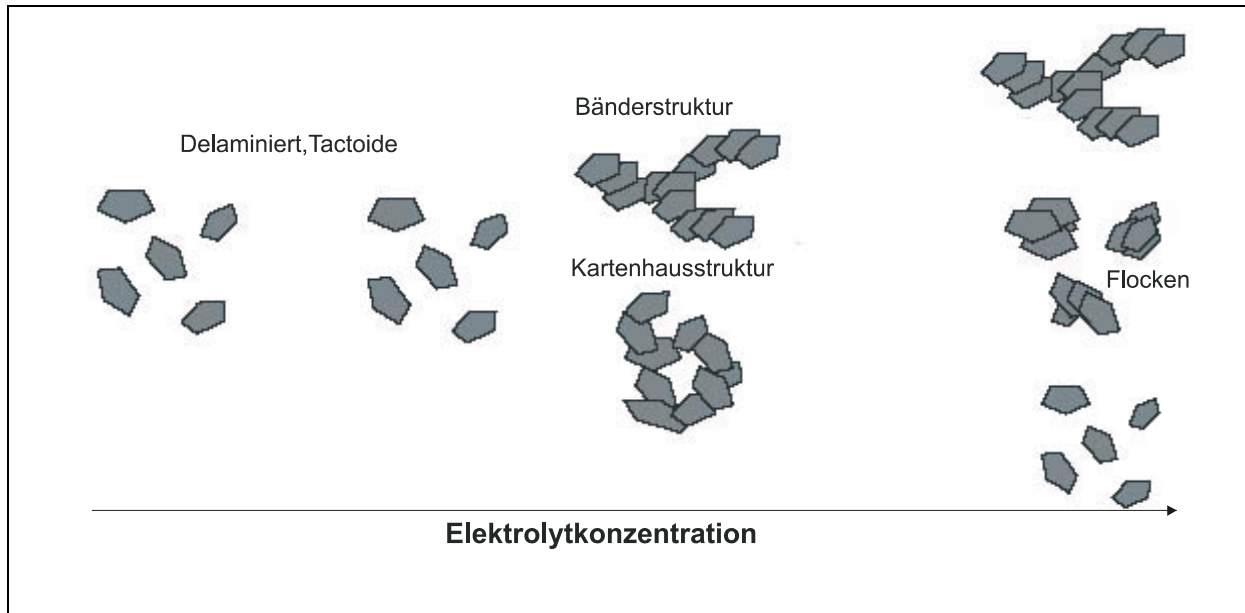


Abb. 3.1 Änderung der Aggregatstrukturen bei Steigerung der Elektrolytkonzentration.

Des Weiteren beeinflusst der pH-Wert das Fließverhalten, da sich die Randladung mit dem pH-Wert ändert (VAN OLPHEN, 1977; LAGALY, 1986a; BENNA ET AL, 1999) (Abb. 3.2). Im sauren Bereich bilden sich Kanten / Flächen – Wechselwirkungen, die zum Aufbau einer Kartenhausstruktur führen (HOFMANN UND HAUSDORF, 1952; HOFMANN ET AL, 1957; PERMIEN UND LAGALY, 1995). Letztere bewirken eine hohe Viskosität und das Auftreten von Fließgrenzen. Für Montmorillonit liegt der isoelektrische Punkt, an dem die Ränder umgeladen werden, bei einem pH-Wert von ca. pH 5 bis pH 6. Kartenhausstrukturen haben wegen der Umladung der Ränder wenig Bedeutung. Es bilden sich bevorzugt Bänderstrukturen aus Flächen / Flächen-Kontakten (Abb. 3.3).

Bei extrem niedrigen pH-Werten (kleiner pH 3) kann es zur Bildung von instabilen H^+ -Montmorilloniten kommen (PAVER UND MARSCHALL, 1934). Protonen ersetzen die Natrium-Gegenionen (BOLLAND ET AL., 1980) und führen zur Freisetzung von Aluminiumionen aus der Oktaederschicht (EECKMAN UND LAUDELOUT, 1960). Die Wechselwirkungen der Teilchen und die Aggregatstruktur werden durch die herausgelösten Aluminiumionen oder Polyhydroxoaluminium-Oligomere beeinflusst.

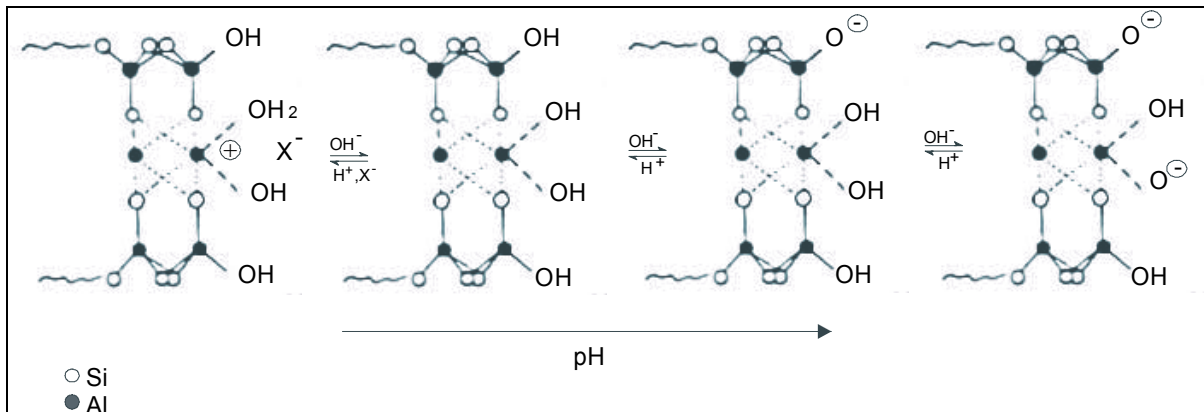


Abb. 3.2. pH-Wert abhängige negative und positive Randladungen.

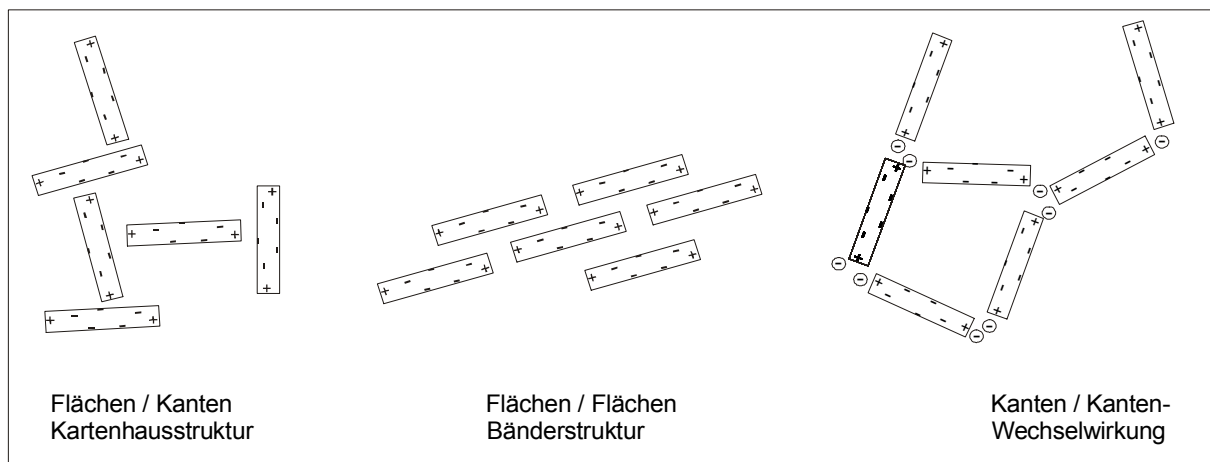


Abb. 3.3 Aggregationsmöglichkeiten der Tonminerale in Abhängigkeit vom pH-Wert.

3.2 Ergebnisse

Es wurden die rheologischen Eigenschaften der Montmorillonitdispersionen M47 (Bayern) und M48 (Milos) unter dem Einfluß verschiedener Salze untersucht. Mit Hilfe der aufgenommenen rheologischen Parameter wurden Zustandsdiagramme der einzelnen Systeme erstellt. Als c_k -Wert wurde jeweils der Wert bezeichnet, bei dem die Viskosität nach Durchschreiten des elektroviskosen Minimums merklich anstieg.

3.2.1 Kationeneinfluß

3.2.1.1 Natriummontmorillonit aus bayrischem Bentonit (M47) und Natriumchlorid

Die Fließgrenze τ_e ändert sich je nach Feststoffgehalt in charakteristischer Weise (Abb. 3.4). Unterhalb der kritischen Koagulationskonzentration c_k bei 4 mmol/l bis 6 mmol/l sinkt die Fließgrenze auf ein Minimum ab und steigt dann stark an. Bei ca. 60 mmol/l Natriumchlorid erreichen die 1 % bis 3 % Montmorillonitdispersionen ein Maximum. Die Fließgrenze der 4 % Montmorillonitdispersion fällt bei den hohen Salzkonzentrationen nur wenig ab.

Die Kurven der Hysteresefflächen verlaufen ähnlich mit einem Maximum bei 40 mmol/l bis 60 mmol/l Natriumchlorid (Abb. 3.5). Die Hystereseffläche der 4 % Montmorillonitdispersion steigt stark an. In allen Fällen tritt also Thixotropie auf. Proben mit 1 % bzw. 2 % Montmorillonitdispersion zeigen im Bereich von 40 mmol/l bis 200 mmol/l bzw. 20 mmol/l bis 400 mmol/l Natriumchlorid ein elastisches Verhalten (Abb. 3.6). Proben mit 3 % und 4 % Feststoff weisen ein Maximum der elastischen Komplianz auf.

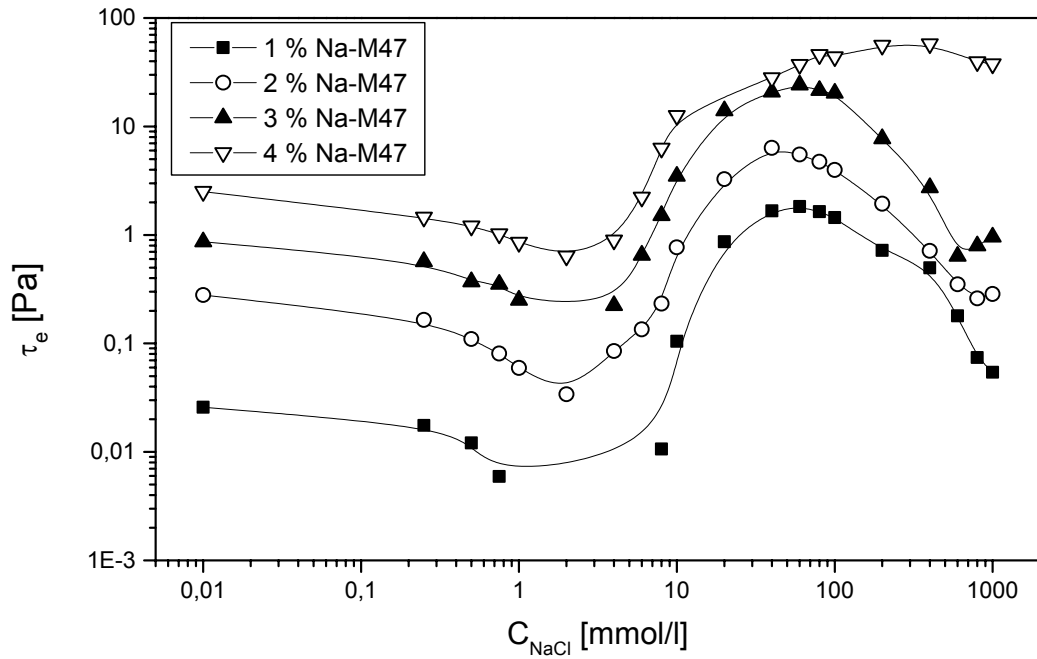


Abb. 3.4 Fließgrenze: Natriummontmorillonit (M47) und Natriumchlorid.

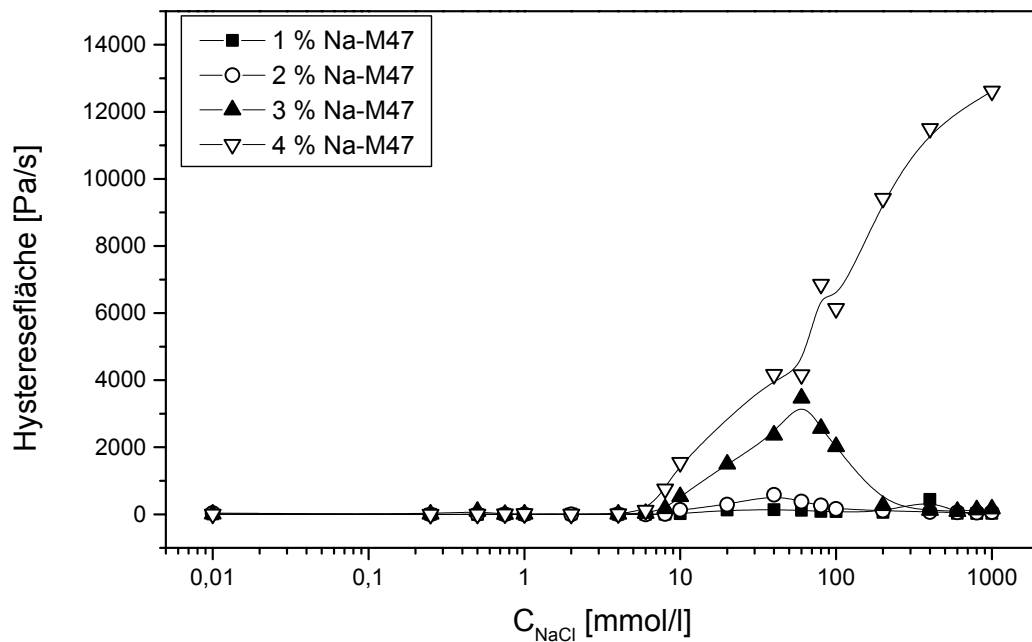


Abb. 3.5 Hysteresefläche: Natriummontmorillonit (M47) und Natriumchlorid.

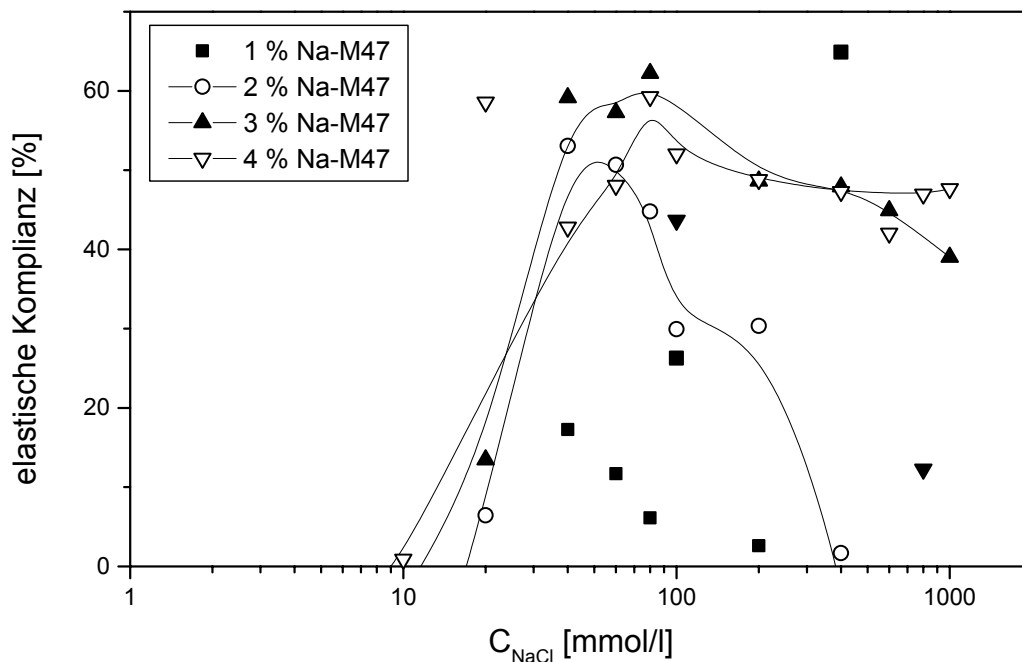


Abb. 3.6 Elastische Komplianz: Natriummontmorillonit (M47) und Natriumchlorid.

3.2.1.2 Natriummontmorillonit aus bayrischem Bentonit (M47) und Calciumchlorid

Die Fließkurven der Montmorillonitdispersionen M47 (bayrischer Bentonit) und Calciumchlorid zeigen einen ähnlichen Verlauf wie die mit Natriumchlorid (Abb. 3.7). Das erste Minimum der Fließgrenze ist bei 1 mmol/l bis 2 mmol/l zu erkennen. Der weitere Anstieg der Fließgrenzen mit einem Maximum bei ca. 8 mmol/l Calciumchlorid und ein erneutes Absinken bis ca. 60 mmol/l folgen. Bei weiterer Elektrolytzugabe bis 1000 mmol/l verlaufen die Kurven nahezu linear mit einem leichten Anstieg zum Ende hin. Die Thixotropie zeigt ebenfalls ein Maximum bei ca. 8 mmol/l Calciumchlorid und sinkt dann wieder stark ab (Abb. 3.8). Die 1 % Montmorillonitdispersion zeigt keine elastische Komplianz (Abb. 3.9). Ein kleiner Bereich elastischer Komplianz mit einem Maximum von 8 mmol/l Calciumchlorid ist für die 2 % Dispersion zu sehen. Die 3 % und 4 % Dispersionen zeigen von ca. 3 mmol/l Calciumchlorid elastisches Verhalten. Dieses nimmt steil zu mit einem ersten Maximum bei ca. 8 mmol/l, danach leicht ab bis ca. 50 mmol/l, steigt dann

aber wieder an bis zu einem zweiten Maximum bei 400 mmol/l (3 %) und 800 mmol/l Calciumchlorid (4 %).

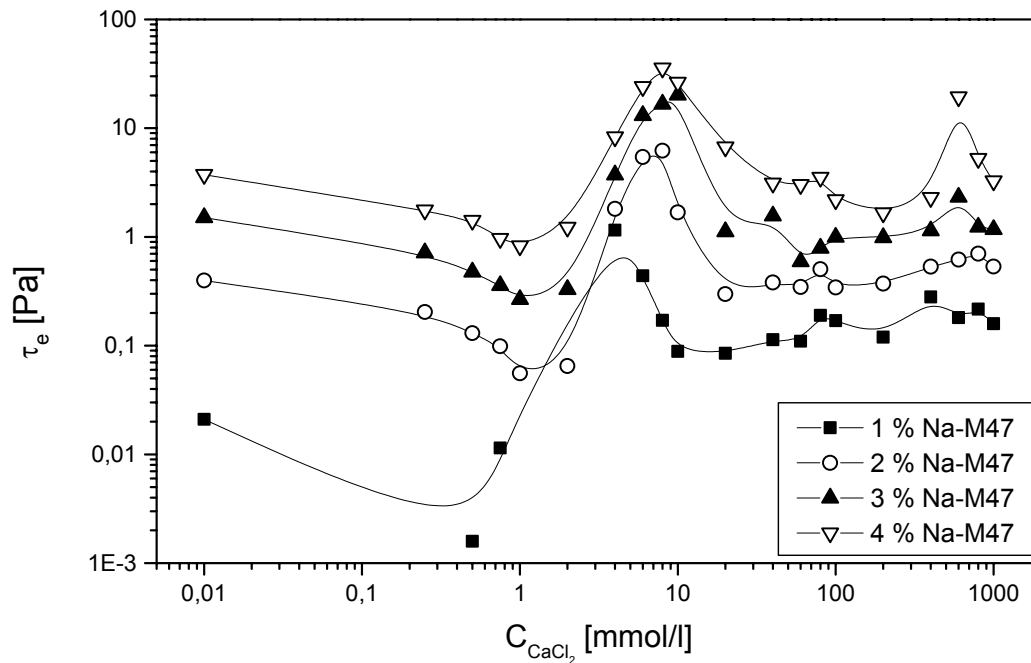


Abb. 3.7 Fließgrenze: Natriummontmorillonit (M47) und Calciumchlorid.

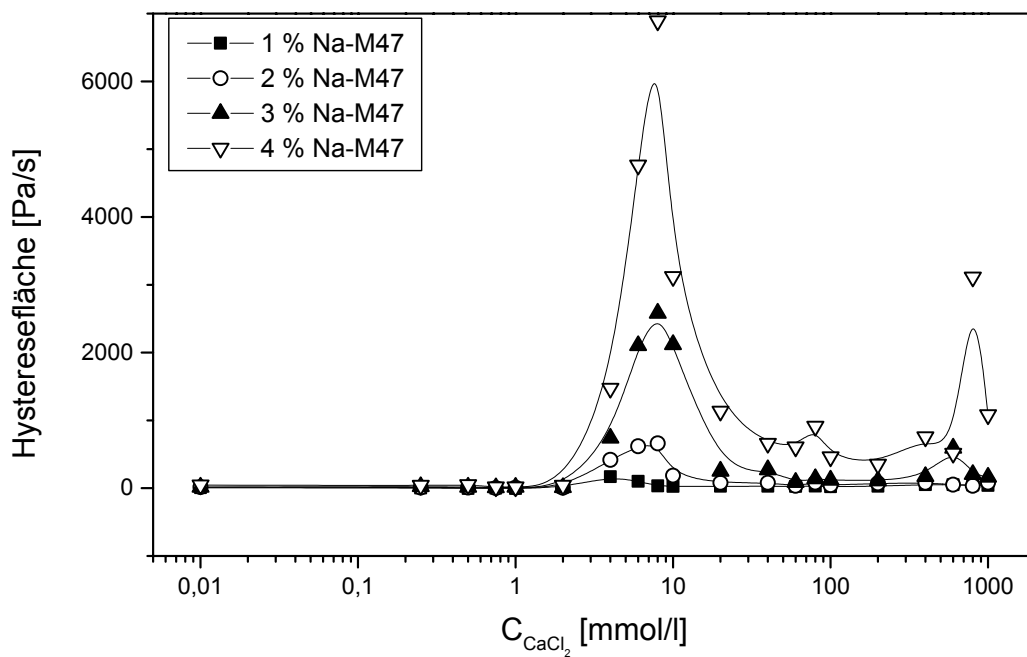


Abb. 3.8 Hysteresefläche: Natriummontmorillonit (M47) und Calciumchlorid.

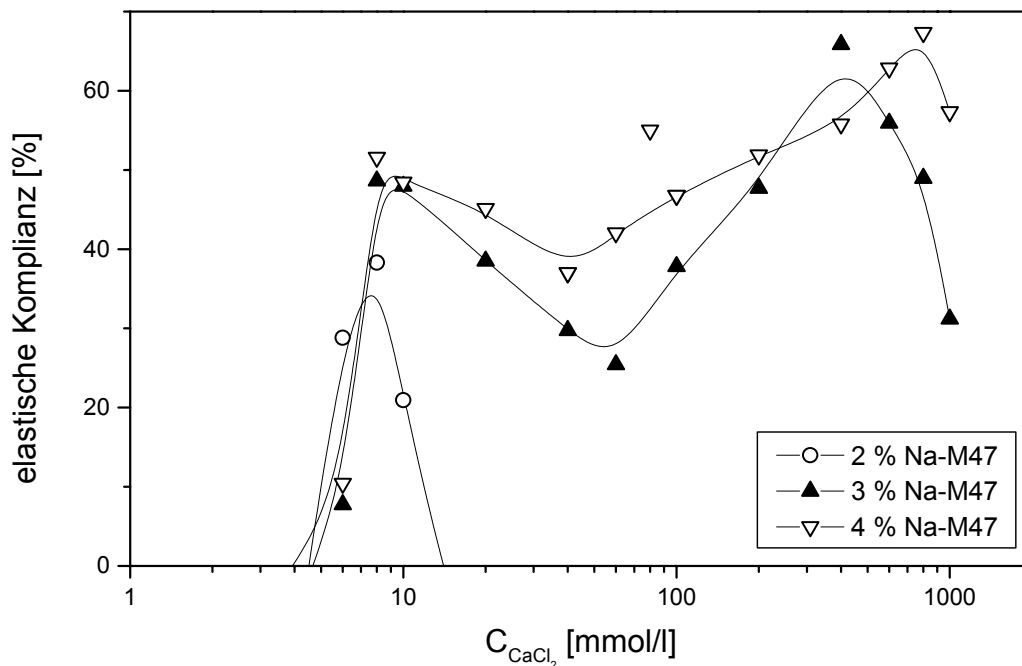


Abb. 3.9 Elastische Komplianz: Natriummontmorillonit (M47) und Calciumchlorid.

3.2.1.3 Natriummontmorillonit aus bayrischem Bentonit (M47) und Cadmiumchlorid

Die Fließgrenzen der Natriummontmorillonitdispersion M47 und Cadmiumchlorid verlaufen ähnlich denen des Calciumchlorids (Abb. 3.10). Der zweite Anstieg im weiteren Verlauf der Elektrolytzugabe bis hin zu 1000 mmol/l Cadmiumchlorid ist jedoch stärker ausgeprägt. Die Kurve der Hystereseffläche zeigt ebenfalls einen zweiten steilen Anstieg insbesondere bei den 3 % und 4 % Montmorillonitdispersionen zu einem Maximum bei ca. 600 mmol/l Cadmiumchlorid (Abb. 3.11). Elastische Komplianz tritt in der 2 % bis 4 % Montmorillonitdispersion ab ca. 4 mmol/l Cadmiumchlorid auf. Die Kurven verzeichnen bei ca. 80 mmol/l ein Minimum (Abb. 3.12). Die 2 % Dispersion weist von 200 mmol/l bis 1000 mmol/l elastisches Verhalten auf.

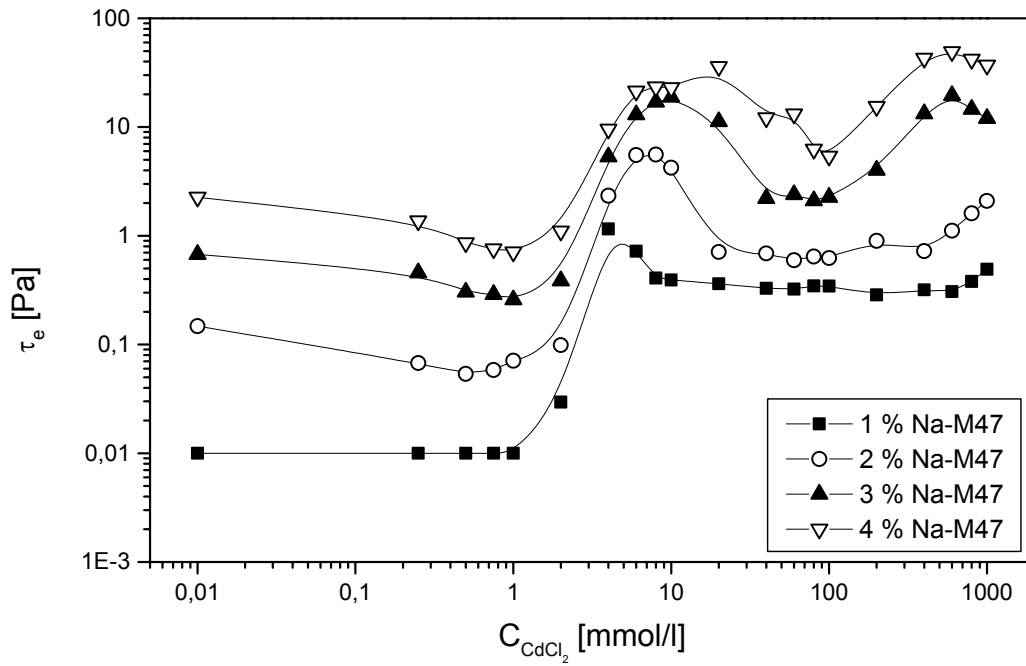


Abb. 3.10 Fließgrenze: Natriummontmorillonit (M47) und Cadmiumchlorid.

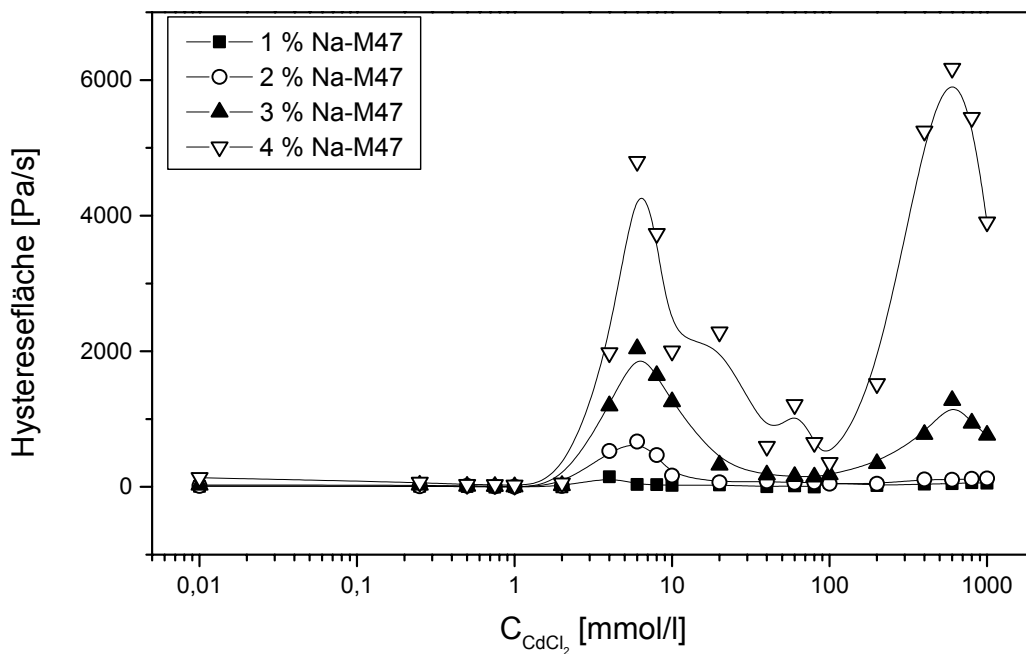


Abb. 3.11 Hysteresefläche: Natriummontmorillonit (M47) und Cadmiumchlorid.

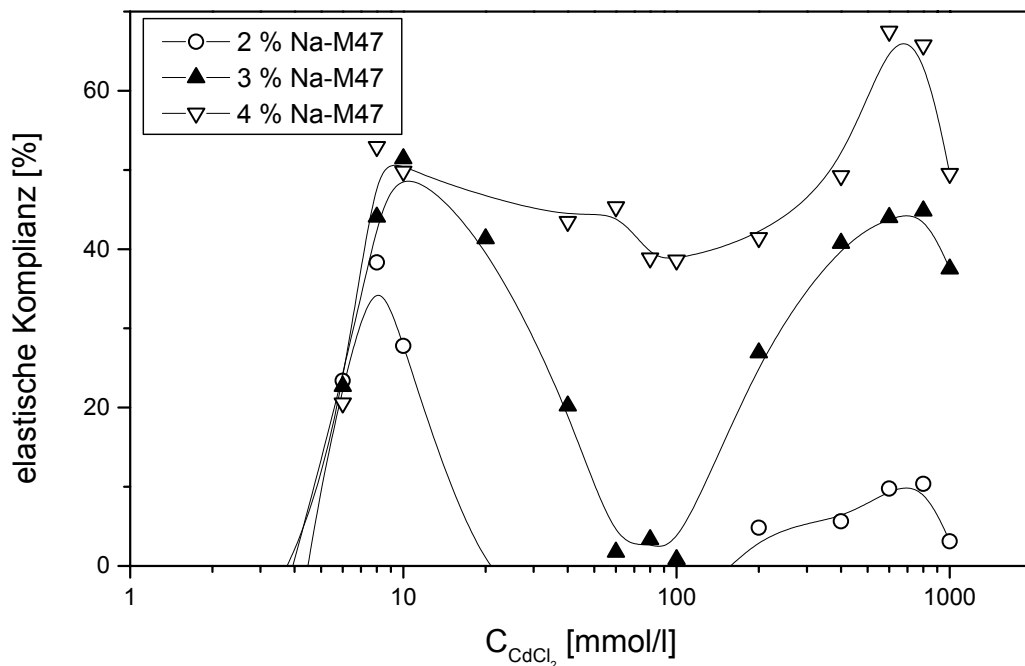


Abb. 3.12 Elastische Komplianz: Natriummontmorillonit (M47) und Cadmiumchlorid.

3.2.1.4 Natriummontmorillonit aus griechischem Bentonit (M48) und Natriumchlorid

Die Fließgrenzen der Dispersionen des Natriummontmorillonits aus Milos (M48) verändern sich durch Natriumchloridzusatz ähnlich wie die des Natriummontmorillonits aus Bayern (M47). Die c_k -Werte liegen im Bereich von 10 mmol/l bis 6 mmol/l Natriumchlorid (Abb. 3.13). Thixotropie und damit Hystereseflächen treten in den Proben mit mehr als 1 % Feststoff ab ca. 6 mmol/l Natriumchlorid auf (Abb. 3.14). Elastisches Fließverhalten ist in der 1 % Montmorillonitdispersion zwischen 40 mmol/l und 1000 mmol/l Natriumchlorid messbar (Abb. 3.15). Die übrigen Proben zeigen ab ca. 10 mmol/l Salz elastische Komplianz, die anfangs stark ansteigt und nach einem Maximum bei ca. 40 mmol/l nahezu linear verläuft.

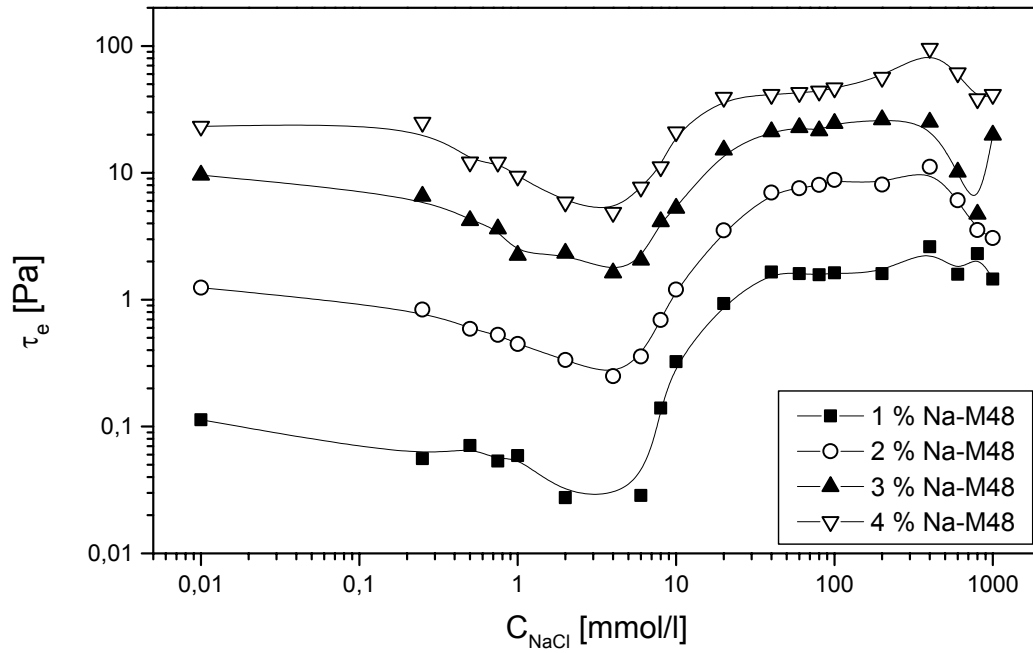


Abb. 3.13 Fließgrenze: Natriummontmorillonit (M48) und Natriumchlorid.

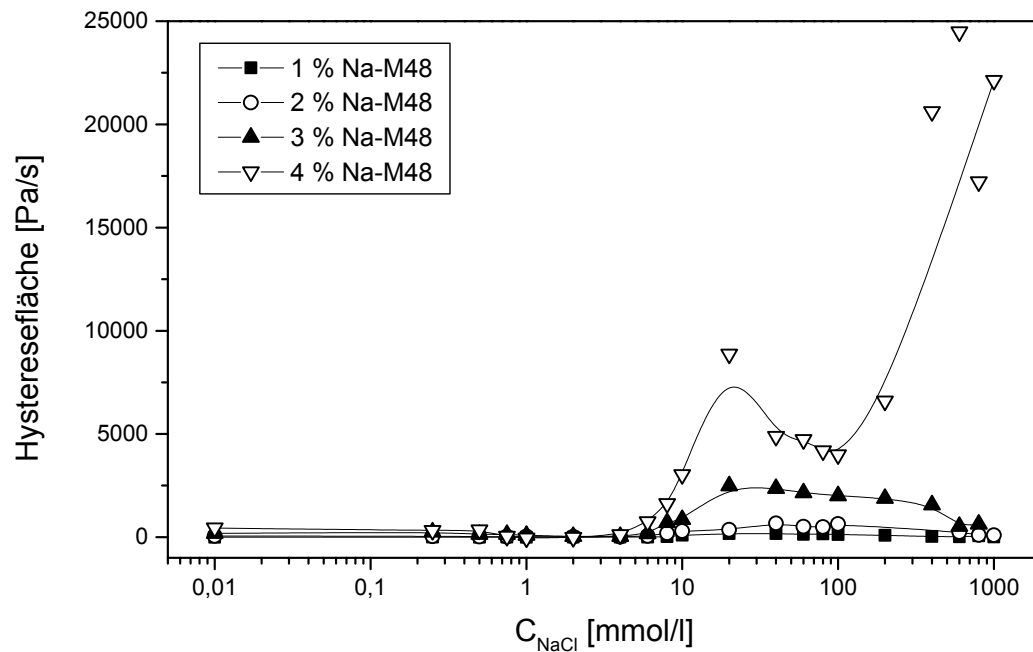


Abb. 3.14 Hysteresefläche: Natriummontmorillonit (M48) und Natriumchlorid.

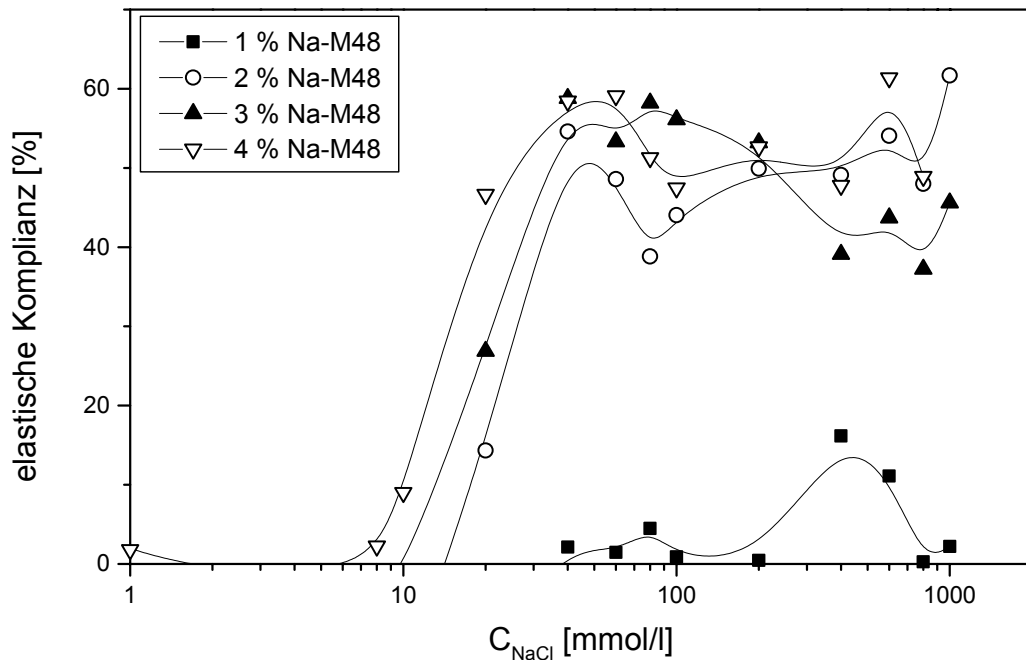


Abb. 3.15 Elastische Kompliance: Natriummontmorillonit (M48) und Natriumchlorid.

3.2.1.5 Zustandsdiagramme

Anhand der Ergebnisse von Kap. 3.2.1 lassen sich für die Montmorillonitdispersionen Zustandsdiagramme in Abhängigkeit von der Elektrolytzugabe aufstellen. Es wurden die Fließgrenze, die Hysterese und der reversible Anteil der Kompliance betrachtet.

Dabei wurde zwischen folgenden Zuständen unterschieden:

- Sol: stabile, newtonisch fließende Dispersion, keine Hysterese und kein elastischer Anteil der Kompliance,
- Gel: Anstieg der Viskosität, Fließgrenze und Viskoelastizität,
- Flocken: kein reversibler Anteil an der Kompliance, jedoch pseudoplastisch fließend mit kleiner Hysterese, makroskopisch sichtbare Flocken,
- Flocken / Gel: kleine Fließgrenze, mit elastischem Anteil der Kompliance, mit Hysterese, makroskopisch sichtbare Flocken.

Der Zustand des Gels wurde weiter differenziert:

- attraktives Gel: oberhalb der kritischen Koagulationskonzentration, mit elastischem Anteil der Komplianz, mit Hysterese,
- repulsives Gel: unterhalb der kritischen Koagulationskonzentration, ohne Hysterese.

Tab. 3.1 Kritische Koagulationskonzentration der Natriummontmorillonitdispersionen.

Montmorillonit	Salz	Montmorillonitgehalt [%]					
		0.5	1	2	3	4	4.5
Bayern (M47)	NaCl	6	6	4	4	4	4
Bayern (M47)	CaCl ₂	2	2	2	2	2	2
Bayern (M47)	CdCl ₂	2	2	2	2	2	2
Milos (M48)	NaCl	10	8	6	6	6	6

In Tabelle 3.1 sind die c_k -Werte der in den folgenden Zustandsdiagrammen abgebildeten Natriummontmorillonitdispersionen und deren Elektrolytzusatz aufgelistet.

In Abbildung 3.16 ist der typische Kurvenverlauf mit Änderung der Fließgrenzen und Hystereseflächen an dem Sol / Gel Übergang gezeigt. Die Kurven der Fließgrenzen und der Hystereseflächen verlaufen nahezu parallel. Die Fließgrenze und die Hysteresefläche nehmen bei steigender Elektrolytzugabe zunächst stetig ab bis ein Minimum erreicht ist. Nach dem Erreichen der kritischen Koagulationskonzentration steigen beide Werte steil an.

Natriummontmorillonitdispersion aus bayrischem Bentonit (M47) und *Natriumchlorid*

In Abbildung 3.17 ist das Zustandsdiagramm Natriummontmorillonitdispersion (M47) und *Natriumchlorid* wiedergegeben. Diese Dispersionen bilden mit geringen Elektrolytkonzentrationen ein stabiles Sol aus. Die 0.5 % Dispersion koaguliert bei Natriumchloridkonzentrationen von 15 mmol/l, wobei sich Flocken bilden. Bis 4 % Feststoffgehalt M47 sind die Dispersionen bei den höchsten Ionenstärken geflockt. In

dem Bereich von ca. 0.8 % bis ca. 2.3 % wird der Bereich der Flockung bei hohen Natriumchloridkonzentrationen durch Gelbildung unterbrochen. Repulsive Gele treten nicht auf. Die Gelbildung kann bei allen Proben erst nach dem Überschreiten des c_k -Wertes beobachtet werden. Ab ca. 2.3 % Feststoffgehalt geht der Sol-Zustand direkt in den Gel-Zustand über. Die Elektrolytkonzentration zur Aggregatbildung von Flocken oder Gel nahmen bei geringem Feststoffgehalt, 0.5 % bis 3 %, langsam von ca. 11 mmol/l bis 2 mmol/l Natriumchlorid ab. Im Bereich höherer Feststoffgehalte, bis 4.5 %, konnte ein kontinuierlicher Anstieg des zur Gelbildung benötigten Natriumchlorids von 1.5 mmol/l nach 5 mmol/l beobachtet werden. Die Proben mit einem Feststoffgehalt von mehr als 4 % M47 zeigten auch bei hoher Natriumchloridkonzentration keine Flockenbildung, sondern waren gelartig.

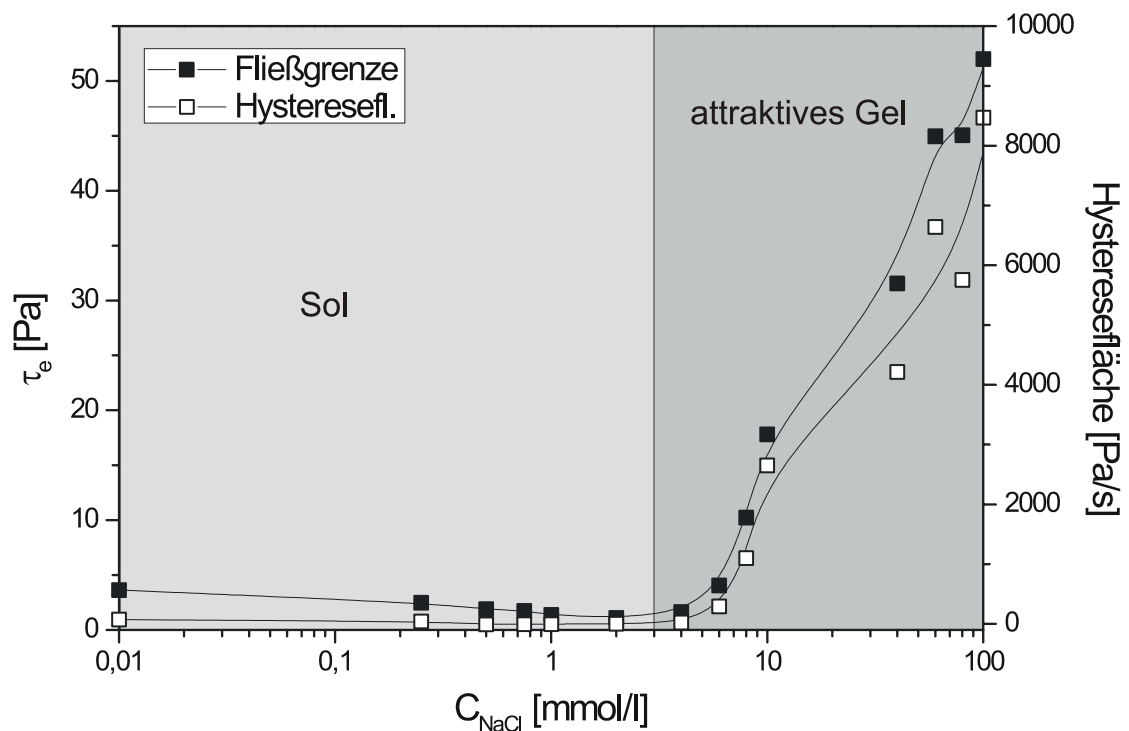


Abb. 3.16 4.5 % Natriummontmorillonitdispersion (M47) und *Natriumchlorid*, Änderung der Fließgrenze und Hysteresefläche am Sol / Gel-Übergang.

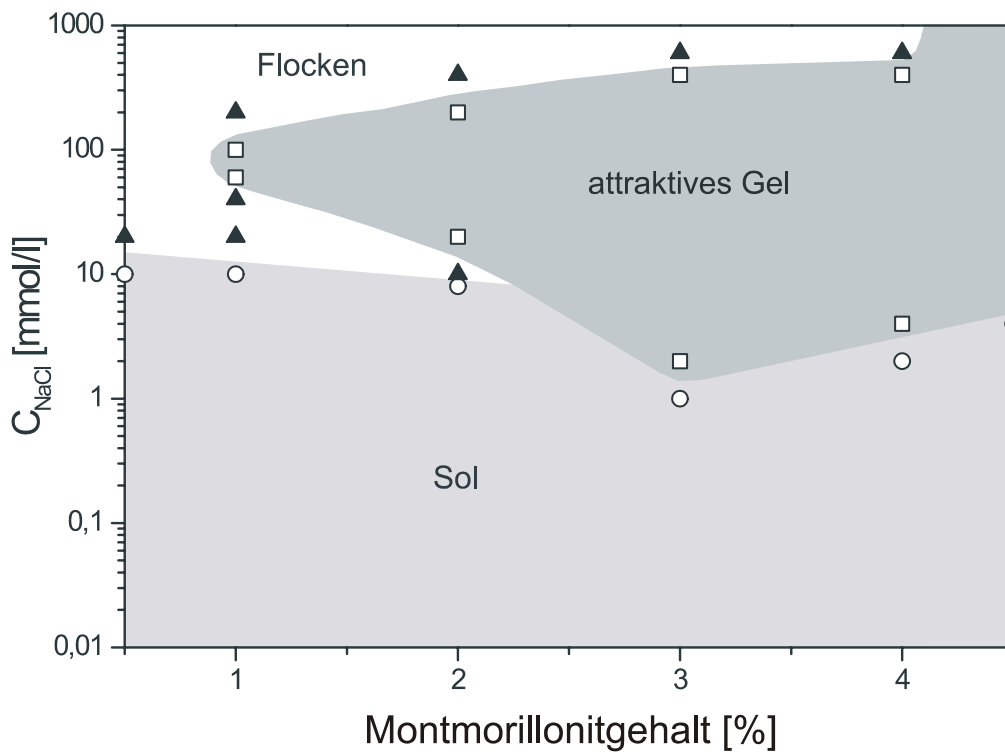


Abb. 3.17 Zustandsdiagramm: Natriummontmorillonit (M47) und *Natriumchlorid*.

Natriummontmorillonit aus bayrischem Bentonit (M47) und *Calciumchlorid*.

Der Übergang „Sol / Gel / Flocken“ durch Änderung der Fließgrenzen und der elastischen Komplianz ist in Abbildung 3.18 dargestellt. Die Fließgrenzen nehmen bei steigender Elektrolytzugabe stetig ab und durchlaufen ein Minimum, um oberhalb der kritischen Koagulationskonzentration einen relativ schmalen hohen „Peak“, den Bereich des attraktiven Gels zu bilden. Im Bereich des Aggregatzustands „Flocken“ sind die Fließgrenzen sehr niedrig, aber durchaus noch gut messbar. Elastische Komplianz tritt nur in dem Bereich des Gels als schmaler Peak auf.

Das Zustandsdiagramm der Dispersion von Natriummontmorillonit aus bayrischem Bentonit (M47) und *Calciumchlorid* zeigt im Bereich niedriger Ionenstärken unter ca. 2 mmol/l Solbildung (Abb. 3.19). Die Konzentrationen des Calciumchlorides nimmt dabei mit höherem Feststoffgehalt ab 3 % langsam ab. Es wurde auch mit Calciumchlorid kein repulsives Gel gebildet.

Die Flockenbildung ist bei hoher Ionenkonzentration und einem Feststoffgehalt bis 3 % M47 stark ausgebildet. Die Gelbildung setzt bei ca. 1.2 % und

ca. 2 mmol/l Calciumchlorid ein und wird bei weiterer Elektrolytzugabe schnell von Flockenbildung abgelöst. Der Bereich, in dem das einem Gel entsprechende Fließverhalten auftritt, wird mit zunehmendem Feststoffgehalt ausgeprägter. Von 2 % M47 an kann auch bei sehr hohen Ionenstärken Gelbildung beobachtet werden. Feststoffgehalte von mehr als 3 % führen bei mehr als ca. 2 mmol/l Calciumchlorid nur noch zur Gelbildung.

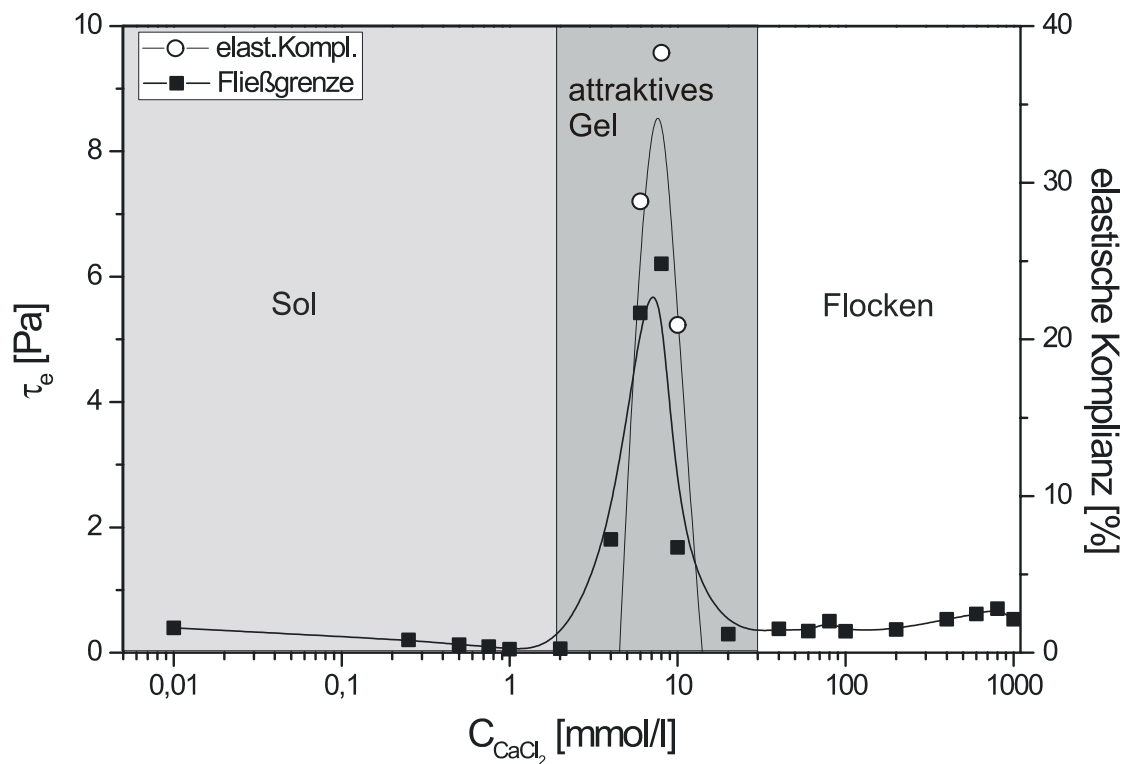


Abb. 3.18 2 % Natriummorillonitdispersion (M47) und Calciumchlorid, Änderung der Fließgrenze und der elastische Komplianz an dem Übergang: Sol / Gel / Flocken.

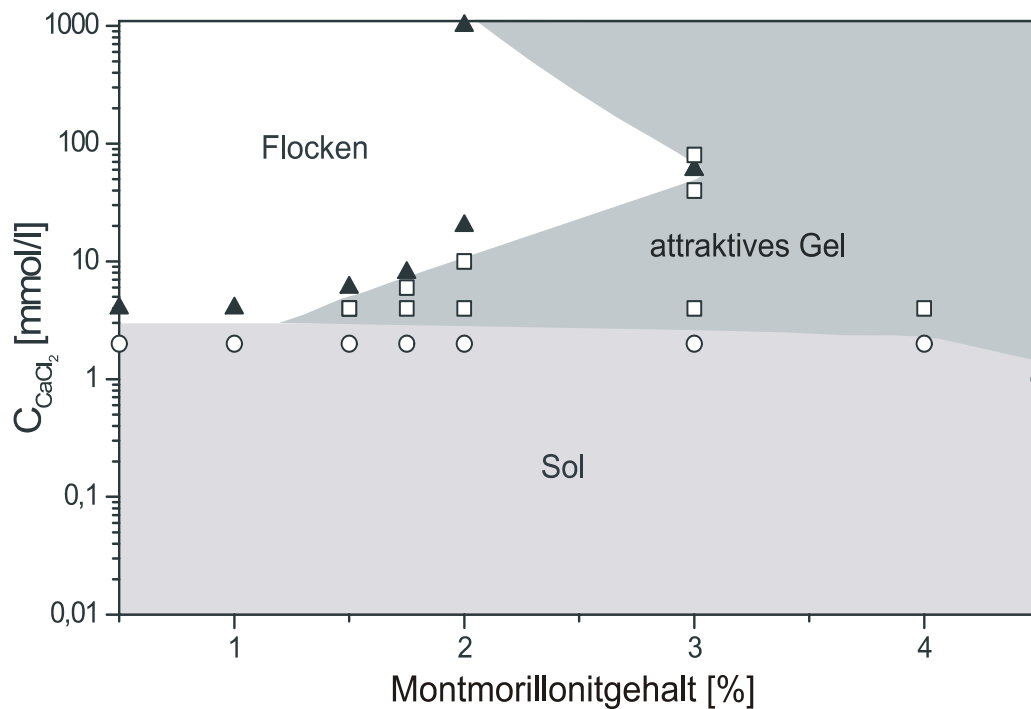


Abb. 3.19 Zustandsdiagramm: Natriummontmorillonit (M47) und *Calciumchlorid*.

Natriummontmorillonit aus bayrischem Bentonit (M47) und *Cadmiumchlorid*.

Die Aggregatänderung vom Sol zum Gel zu Flocken und weiter zu Gel ist in Abbildung 3.20 an Hand der Änderung der Fließgrenzen und der elastischen Komplianz wiedergegeben. Die Kurven verlaufen sehr ähnlich denen der Abbildung 3.18. Bei höchster Elektrolytzugabe ist jedoch ein zweiter Anstieg der Fließgrenze und der elastischen Komplianz zu erkennen und damit der Übergang in ein attraktives Gel.

Das Zustandsdiagramm Natriummontmorillonit M47 und *Cadmiumchlorid* besitzt eine große Ähnlichkeit zu dem Diagramm von M47 und *Calciumchlorid* (Abb. 3.19). Die Aggregatbildung der Flocken von 0.5 % Dispersion wird etwas niedriger (1.5 mmol/l) Cadmiumchlorid beobachtet. Die Elektrolytkonzentration für die Flockenbildung steigt bei zunehmendem Feststoffgehalt bis 1 % leicht an. Danach geht das Sol direkt in ein Gel über. Bei sehr hohem Feststoffgehalt nimmt die Elektrolytkonzentration zur Gelbildung leicht ab. Flocken werden wiederum bis zu

einem Feststoffgehalt bis 3 % M47 ausgebildet. Die Gelbildung bei sehr hoher Cadmiumchloridkonzentration setzt schon bei Proben mit mehr als 1 % Feststoffgehalt ein. Der Bereich des attraktiven Gels ist somit etwas breiter. Das Zustandsdiagramm gleicht dem mit *Calciumchlorid*. Die Fließgrenzen bei geringer Elektrolytzugabe sind aber wesentlich höher, die Werte für die elastischen Komplianzen und auch für die Hystereseflächen sind jedoch relativ klein.

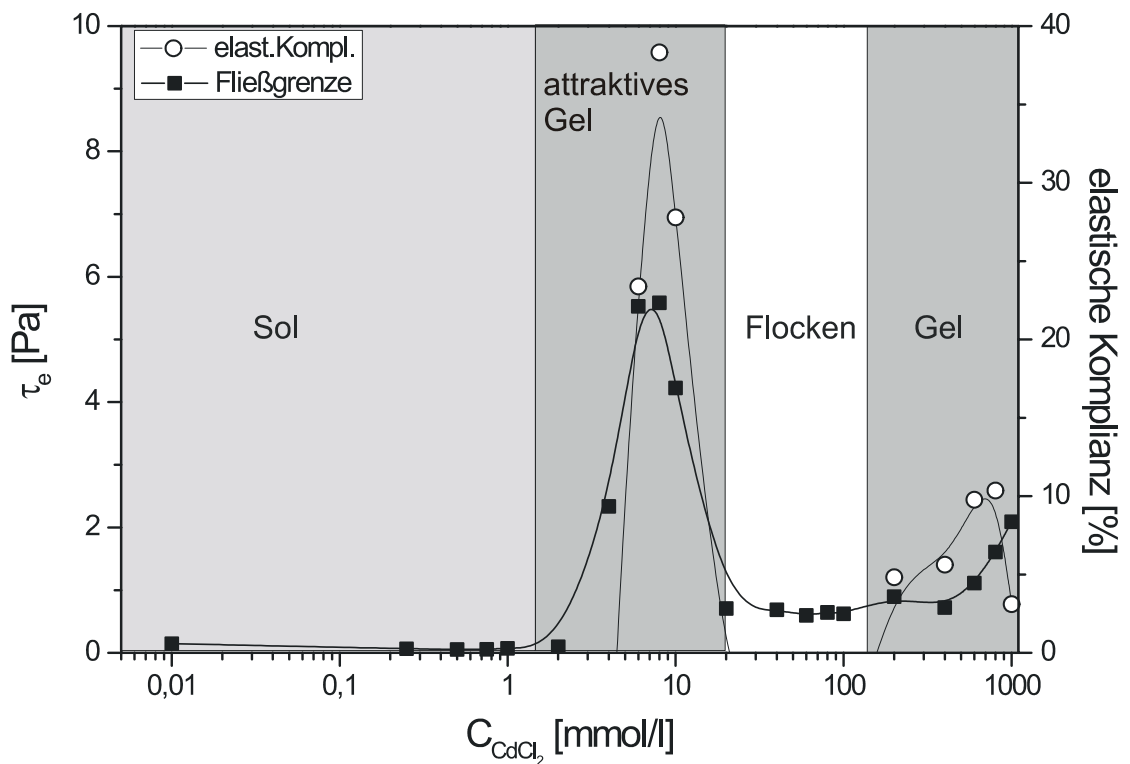


Abb. 3.20 2 % Natriummontmorillonitdispersion (M47) und *Cadmiumchlorid*, Änderung der Fließgrenze und elastische Komplianz bei dem Übergang Sol / Gel / Flocken und wiederholt Gel.

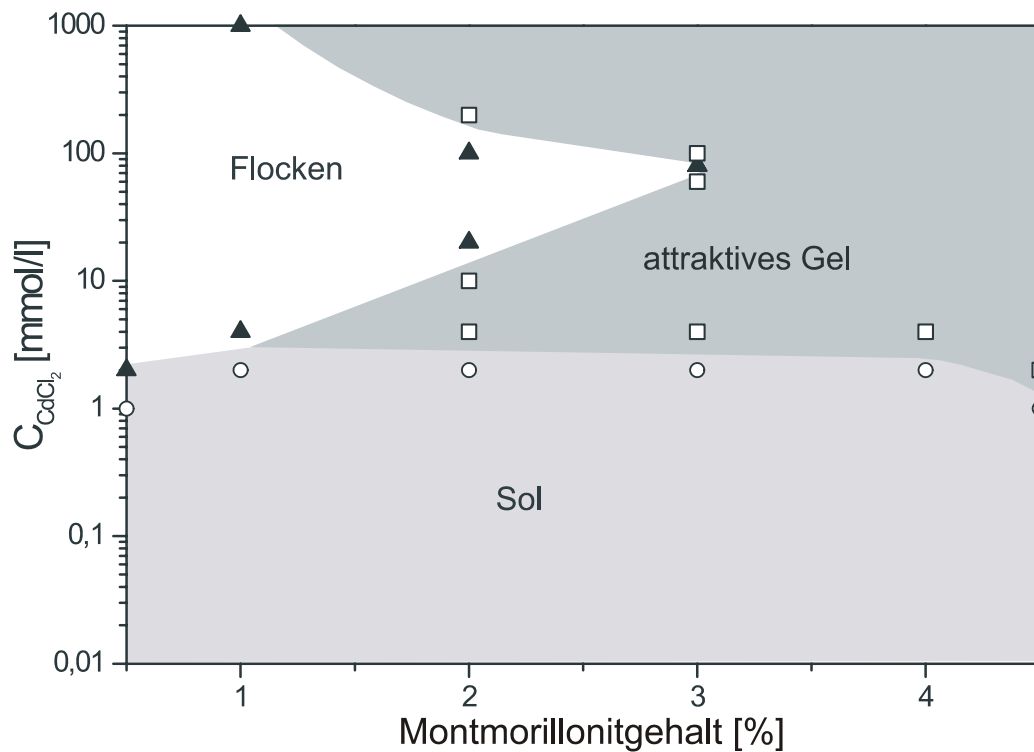


Abb. 3.21 Zustandsdiagramm: Natriummontmorillonit (M47) und *Cadmiumchlorid*.

Natriummontmorillonitdispersionen aus griechischem Bentonit (M48) und *Natriumchlorid*.

Das Zustandsdiagramm Natriummontmorillonit M48 (griechischer Bentonit) und *Natriumchlorid* (Abb. 3.23) ähnelt dem Diagramm der Montmorillonitdispersionen aus Bayern (M47) und *Natriumchlorid* (Abb. 3.17). Die Gelbildung bei niedrigem Feststoffgehalt und hohen Natriumchloridkonzentrationen ist jedoch ausgeprägter. Proben mit mehr als ca. 2.8 % Feststoffgehalt M48 weisen bei geringen Ionenstärken die Bildung eines repulsiven Gels auf. Im Bereich zwischen repulsiven und attraktiven Gel wurde solartiges Fließverhalten gemessen; es wird das elektroviskose Minimum und die kritische Koagulationskonzentration durchlaufen (Abb. 3.22). Die Bildung von Flocken wurde bei einem Feststoffgehalt oberhalb ca. 2.5 % M48 nicht mehr beobachtet. Es findet sich nur ein relativ schmales „Band“ um den Bereich des attraktiven Gels von 0.5 % bis 2.5 % Feststoffgehalt. In den Montmorillonitdispersionen mit M47 trat die Bildung eines repulsiven Gels nicht auf.

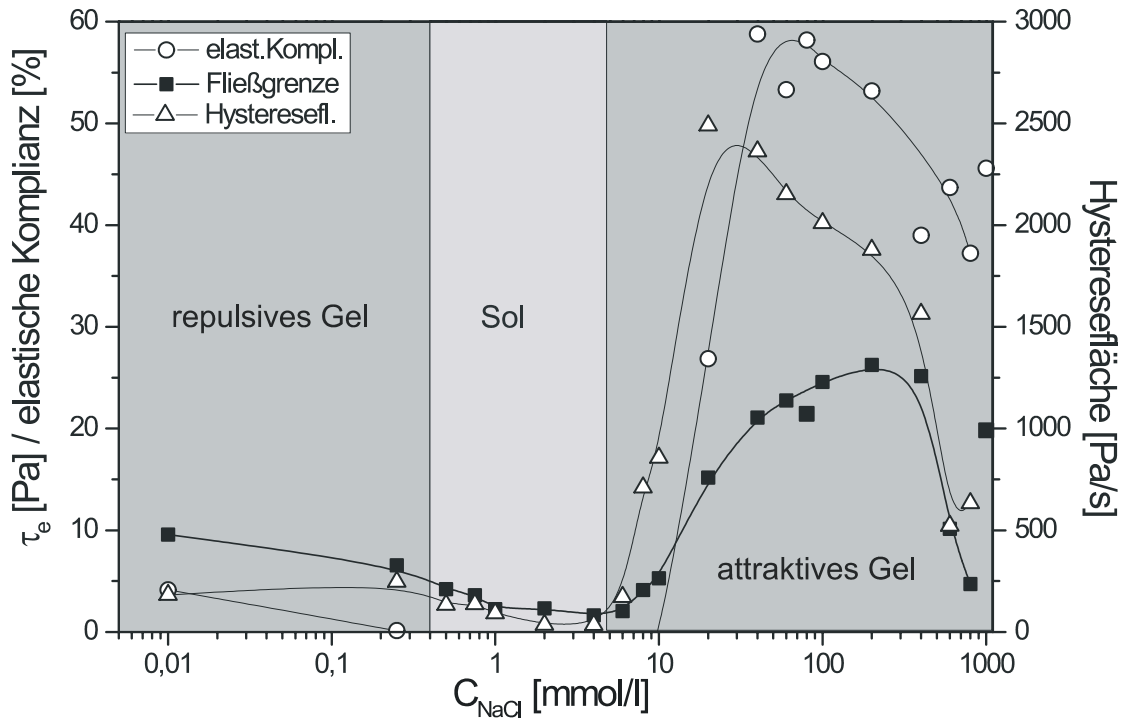


Abb. 3.22 3 % Natriummontmorillonitdispersion (M48) und *Natriumchlorid*, Änderung der Fließgrenze, elastische Komplianz und Hysteresefläche bei dem Übergang vom attraktiven Gel / Sol / repulsiven Gel.

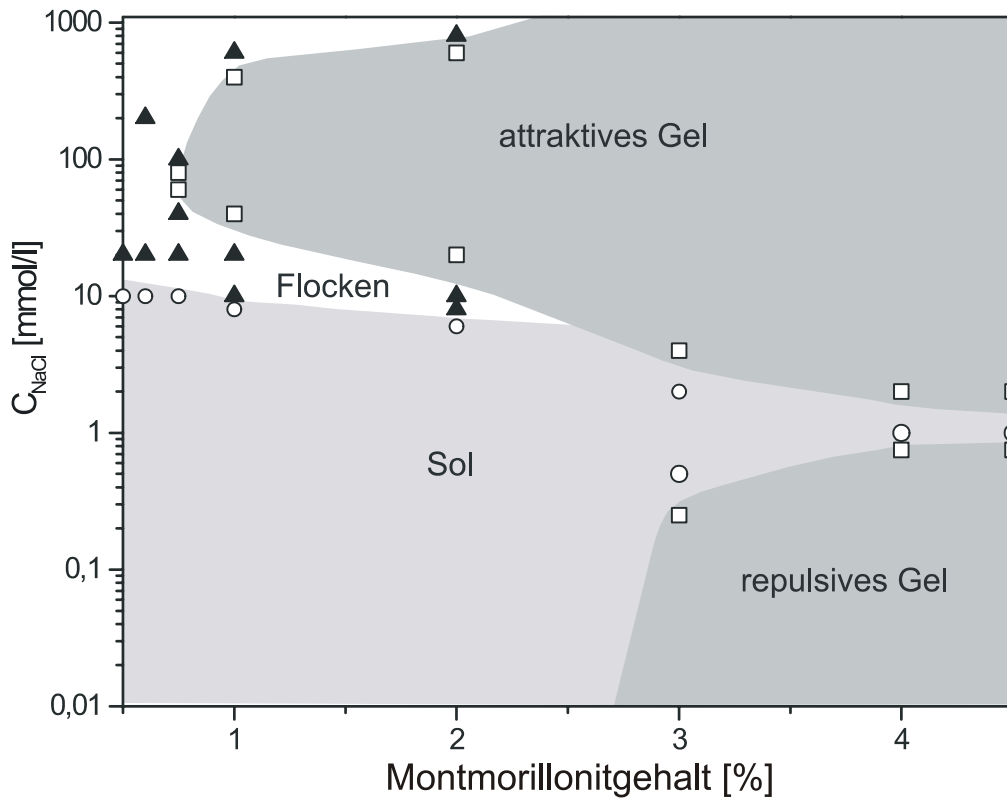


Abb. 3.23 Zustandsdiagramm Natriummontmorillonit (M48) und *Natriumchlorid*.

3.2.1.6 Diskussion

Das Zustandsdiagramm von Natriummontmorillonit und Natriumchlorid zeigt ein Erscheinungsbild, das ähnlich auch in anderen Arbeiten zu finden ist (PENNER, 1998; ABEND, 1999; ABEND UND LAGALY, 2000; ZIESMER, 2002). Auffallend ist jedoch im Zustandsdiagramm der Montmorillonitdispersion aus Bayern (M47), dass auch bei sehr hohen Salzzugaben kein repulsives Gel gebildet wird. Dies tritt dagegen beim Montmorillonit aus Milos (M48) auf. Auch beim Montmorillonit aus Wyoming (M40a) und der Türkei (M50) wird ein repulsives Gel gebildet (ABEND UND LAGALY, 2000). Die Teilchen des Montmorillonits von Milos (M48) neigen deutlich stärker zur Gelbildung als Montmorillonit aus Bayern (M47). Dieses könnte ein Qualitätsmerkmal für M48 sein.

In Abbildung 3.24 sind die Fließkurven von M47 und M48 bei 2 % Feststoffgehalt und Natriumchlorid noch einmal veranschaulicht. Die Fließgrenzen des M48 sind bei allen Salzkonzentrationen größer als die des M47 und bestätigen damit die höhere Aggregationstendenz des griechischen Montmorillonits.

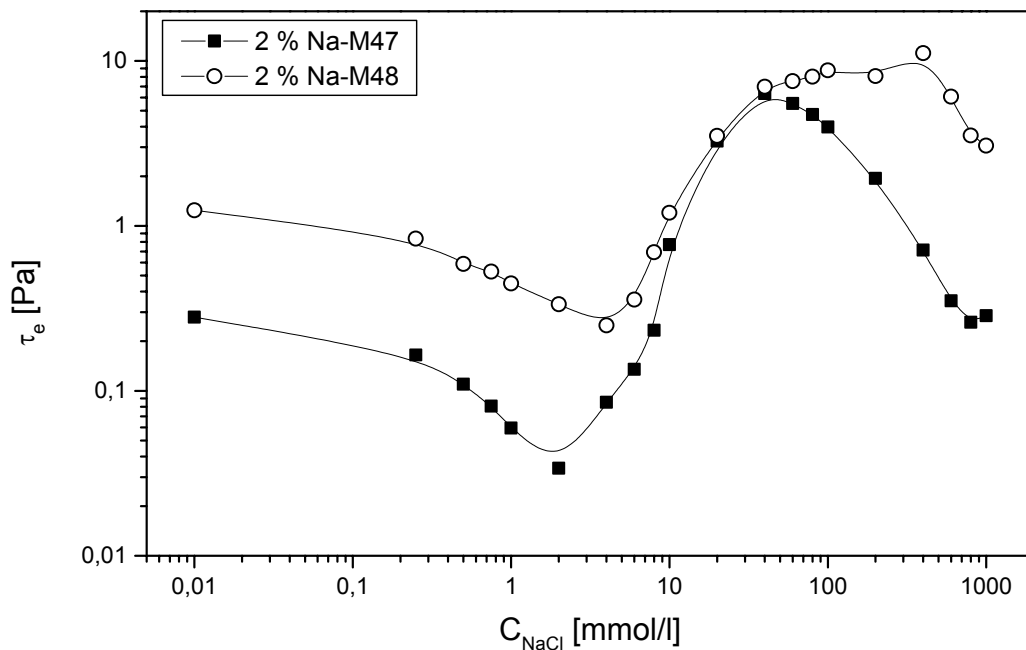


Abb. 3.24 Fließgrenze: Natriummontmorillonit (M47, M48) und Natriumchlorid.

In den Zustandsdiagrammen wurde nach dem Überschreiten des c_k -Wertes bei geringen Feststoffgehalten die Destabilisierung in Form von Flocken beobachtet. Ein attraktives Gel bildet sich bei weiterem Elektrolytzusatz und höherem Feststoffgehalt, weil sich die Tonmineralplättchen zu raumfüllenden Bänderstrukturen zusammenlagern. Bei zunehmenden Feststoffgehalt verringert sich oftmals die zur Gelbildung notwendige Elektrolytkonzentration; eine Ausnahme ist Montmorillonit M47(bayrischer Bentonit) mit Natriumchlorid.

Der Kationeneinfluß auf die Fließeigenschaften ist erst mit beginnender Aggregation nach dem Durchlaufen des Minimums der Fließgrenzen zu erkennen. Zur Verdeutlichung sind in Abbildung 3.25 die Fließgrenzen der 2 % Natriummontmorillonitdispersion M47 mit Natrium-, Calcium-, sowie Cadmiumchlorid dargestellt. In Gegenwart der zweiwertigen Ionen brechen die Kurven oberhalb von ca. 8 mmol/l stark ein. Die Fließkurve mit Natriumchlorid durchläuft ein Maximum bei 40 mmol/l. Demnach bilden die zweiwertigen Ionen schon bei niedrigerer Konzentration kompakte Flocken.

Die Dispersion mit Cadmiumchlorid zeigte auch bei hohen Konzentrationen elastische Komplianz (Abb. 3.26). Die maximale elastische Komplianz liegt mit Natriumionen bei ca. 55 %, sie ist mit Calcium- und Cadmiumionen deutlich geringer (ca. 40 %). Mit Natriumionen steigen die Werte von 10.5 mmol/l zu einem Maxima bei ca. 40 mmol/l an. Bei dem Montmorillonit aus Bayern (M47) nimmt die elastische Komplianz danach stetig ab, während sie bei dem griechischem Montmorillonit auf einem hohen Plateau bleibt, auch hierin zeigt sich wieder der Unterschied von M47 und M48. M47 und auch M48 mit Calciumionenzusatz haben ein Maxima bei ca. 8 mmol/l. Der griechische Montmorillonit mit Calciumionen zeigt zudem ein weiteres Maximum bei 600 mmol/l. Cadmiumionen bewirken bei dem bayrischen Montmorillonit zwei Maxima in der elastischen Komplianz (8 mmol/l und 800 mmol/l Salzkonzentration).

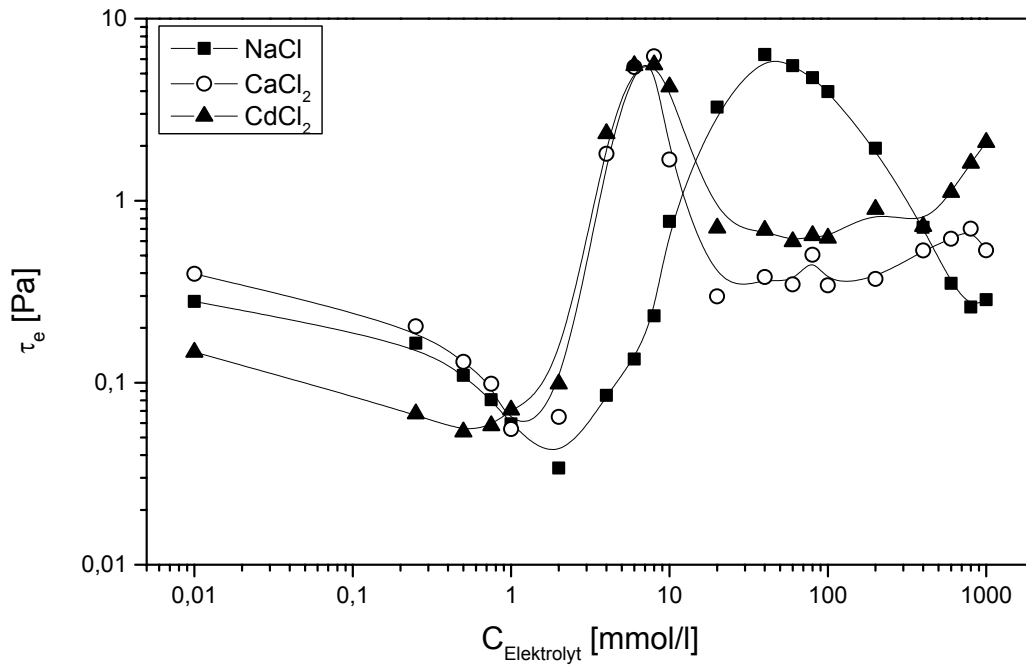


Abb. 3.25 Fließgrenze: 2 % Natriummontmorillonitdispersion (M47) und Natrium-, Calcium-, sowie Cadmiumchlorid.

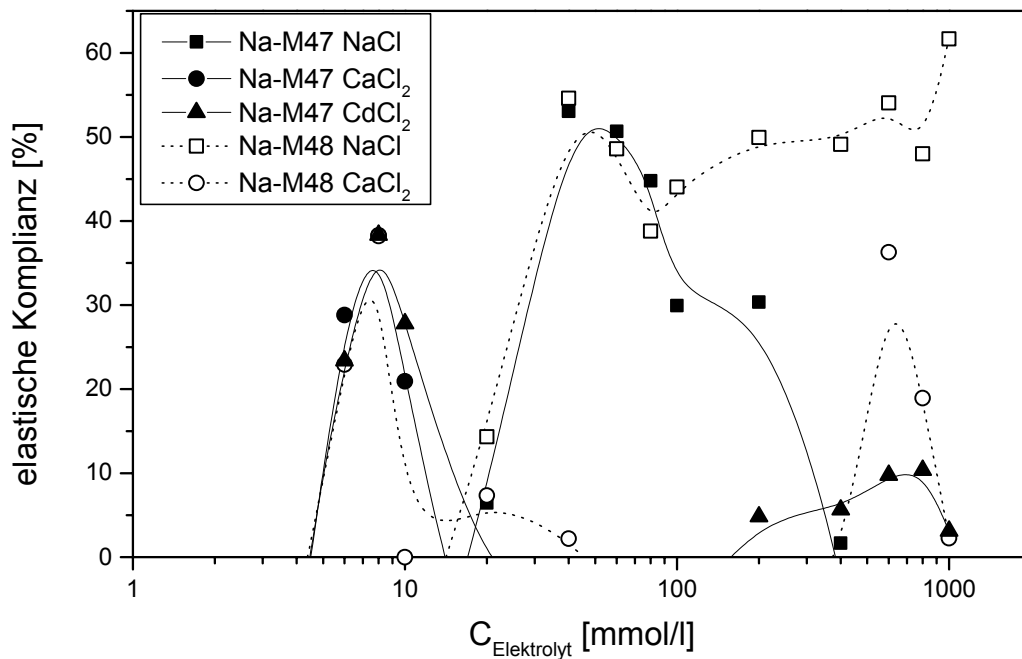


Abb. 3.26 Elastische Komplianz: 2 % Natriummontmorillonitdispersion (M47, M48) und Natrium-, Calcium-, sowie Cadmiumchlorid.

3.2.2 Aluminiumnitrat

3.2.2.1 Natriummontmorillonit aus griechischem Bentonit (M48) und Aluminiumnitrat

Die Fließgrenze der Montmorillonitdispersionen M48 (griechischer Bentonit) verändern sich mit Aluminiumnitrat oberhalb der kritischen Koagulation (c_k) in komplizierter Weise (Abb. 3.27). C_k -Werte der 1 % bis 4 % Dispersionen liegen bei 0.5 mmol/l Aluminiumnitrat, die pH-Werte in diesem Bereich zwischen pH 4.5 und pH 5.5 (Abb. 3.30). Die Hystereseffläche zeigt zwei ausgeprägte Maxima (Abb. 3.28), zudem steigt sie bei der höchsten Elektrolytkonzentrationen erneut an. Die elastischen Komplianz der Montmorillonitdispersion M48 mit 3 % und 4 % Feststoffgehalt erreicht bei 4 mmol/l Aluminiumnitrat ein Plateau mit allerdings großen Schwankungen (Abb. 3.29). Die elastischen Komplianzen der 1 % und 2 % Dispersionen zeigen ein Maximum bei ca. 1 mmol/l Aluminiumnitrat.

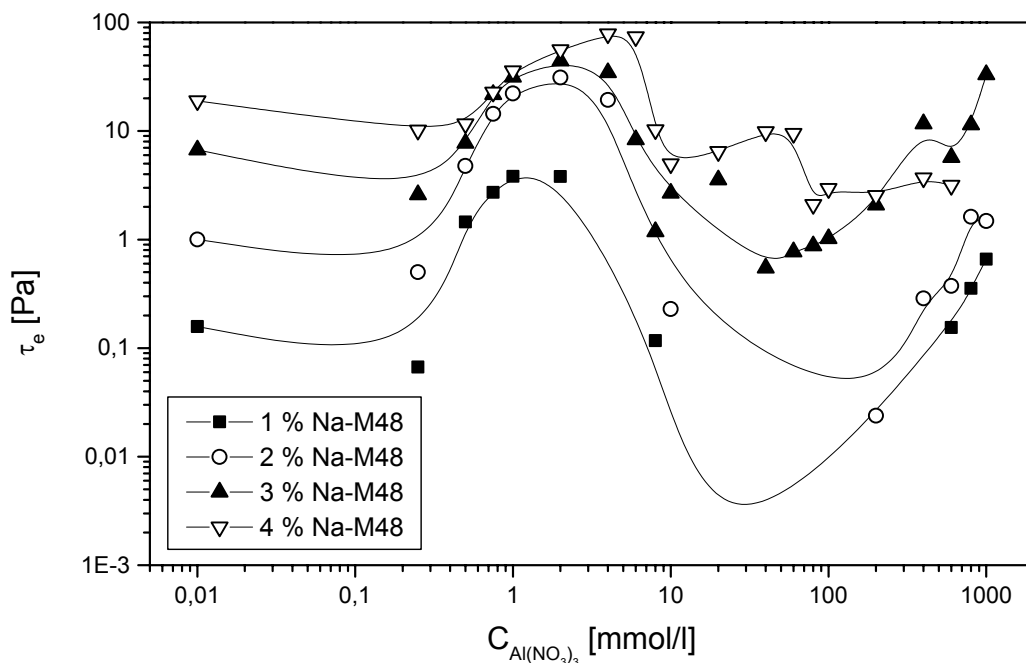


Abb. 3.27 Fließgrenze: Natriummontmorillonit (M48) und Aluminiumnitrat.

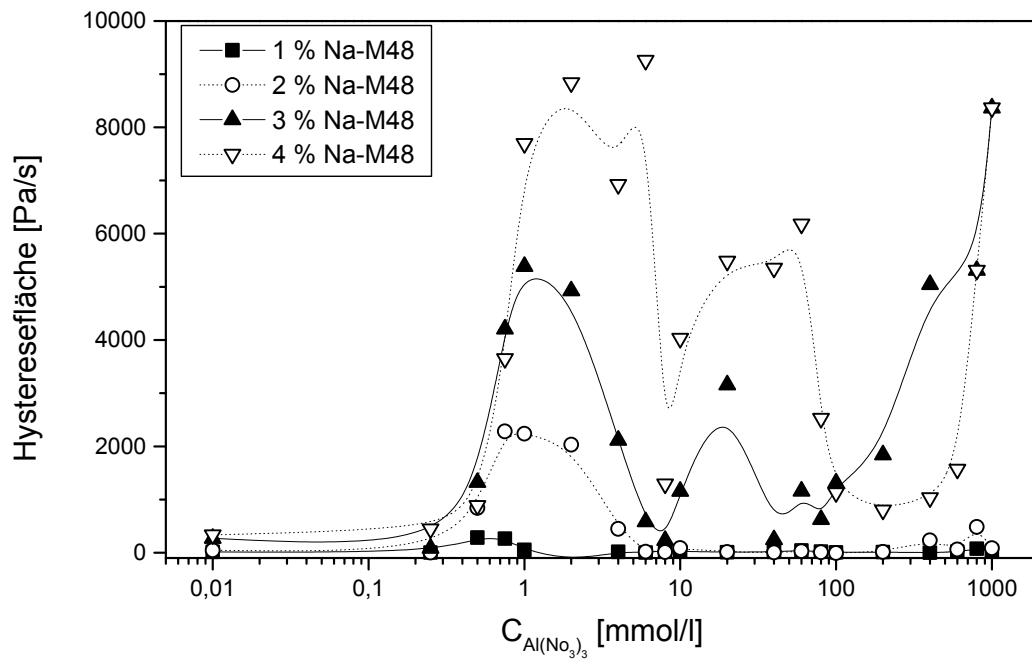


Abb. 3.28 Hysteresefläche: Natriummontmorillonit (M48) und Aluminiumnitrat.

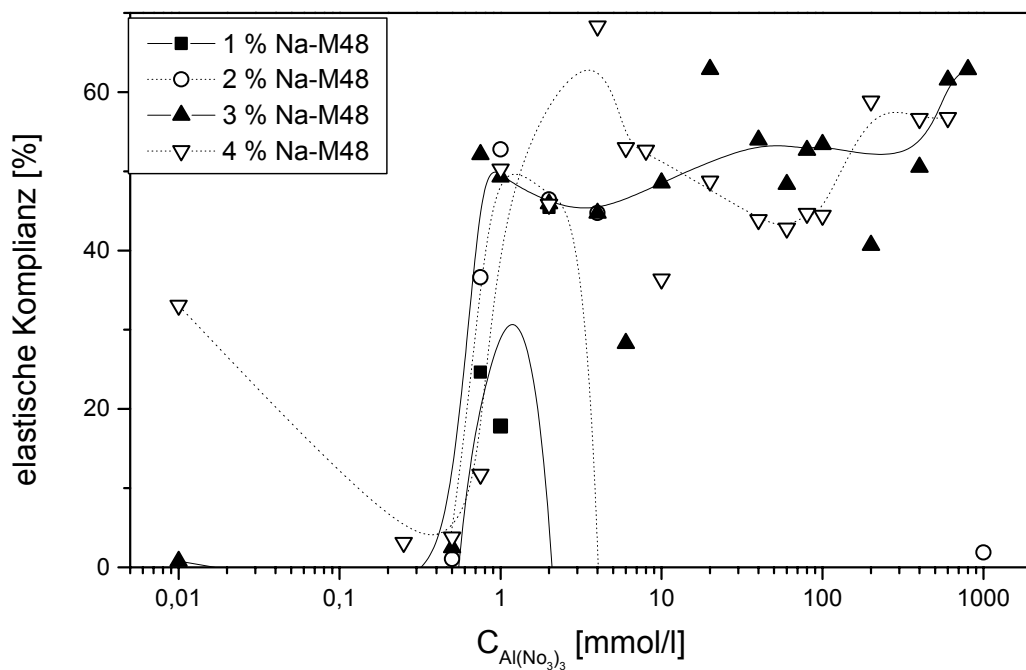


Abb. 3.29 Elastische Kompliance: Natriummontmorillonit (M48) und Aluminiumnitrat.

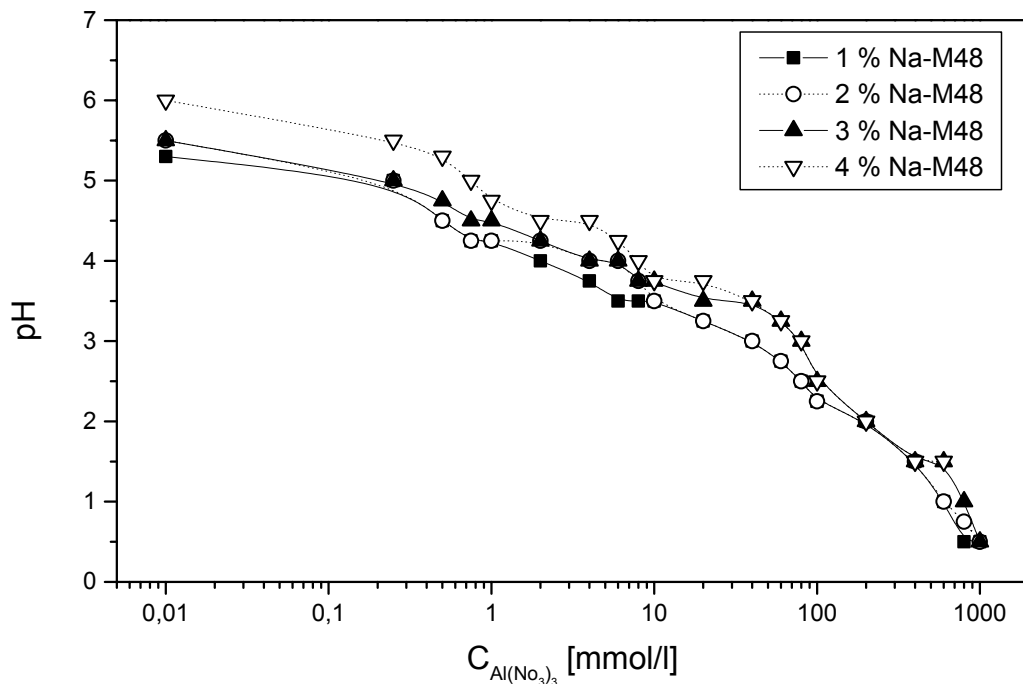
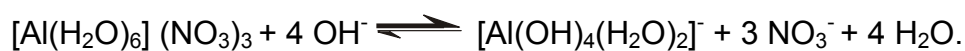


Abb. 3.30 pH-Wert: Natriummontmorillonit (M48) und Aluminiumnitrat.

3.2.2.2 Natriummontmorillonit aus griechischem Bentonit (M48) mit Aluminiumnitrat und Natronlauge

Die Natriummontmorillonitdispersionen M48 wurden mit Aluminiumnitrat und Natronlauge versetzt, mit 4.0 Mol Natronlauge / Mol Aluminiumnitrat entsprechend:



Der Feststoffgehalt der Natriummontmorillonitdispersion M48 (1 % bis 4 %) hat nur bei sehr geringen Salzkonzentrationen einen Einfluss auf den pH-Wert (Abb. 3.31). Die Pufferwirkung des Montmorillonites setzt dann den pH-Wert herauf.

Ohne Zusatz von Natronlauge liegen die pH-Werte der Dispersionen bei zunehmender Konzentration von Aluminiumnitrat zwischen pH 6 und pH 1 (Abb. 3.30). Dispersionen mit 2 Mol und 4 Mol Natronlauge pro Mol Aluminiumnitrat

haben pH-Werte zwischen pH 6 und pH 4. Mit konzentrierterer Natronlauge (6 Mol NaOH / Mol Al^{3+} bzw. 8 Mol NaOH / Mol Al^{3+}) steigen die pH-Werte ab 2 mmol Aluminiumnitrat bis pH 9 bzw. pH 14 an (Abb. 3.32).

Die Fließgrenze der Natriummontmorillonitdispersion M48 (griechischer Bentonit) und Aluminiumnitrat zeigt unabhängig vom Feststoffgehalt (1 % bis 3 %) ein anfängliches Maximum bei ca. 2 mmol/l mit einem nachfolgenden Minimum und langsamen Anstieg bei hoher Elektrolytkonzentration (Abb. 3.33 bis Abb. 3.35). Bei Zugabe von Natronlauge steigt die Fließgrenze ebenfalls zu einem Maximum, das dann bei ca. 8 mmol Aluminiumnitrat liegt. Im weiteren verläuft die Fließgrenze schwankend auf einem Plateau mit leichter Abnahme zu hoher Aluminiumkonzentration. Die Fließgrenze der 4 % Natriummontmorillonitdispersion M48 verläuft ähnlich, jedoch mit einem zweiten Maximum (ca. 80 mmol Aluminiumnitrat) (Abb. 3.36).

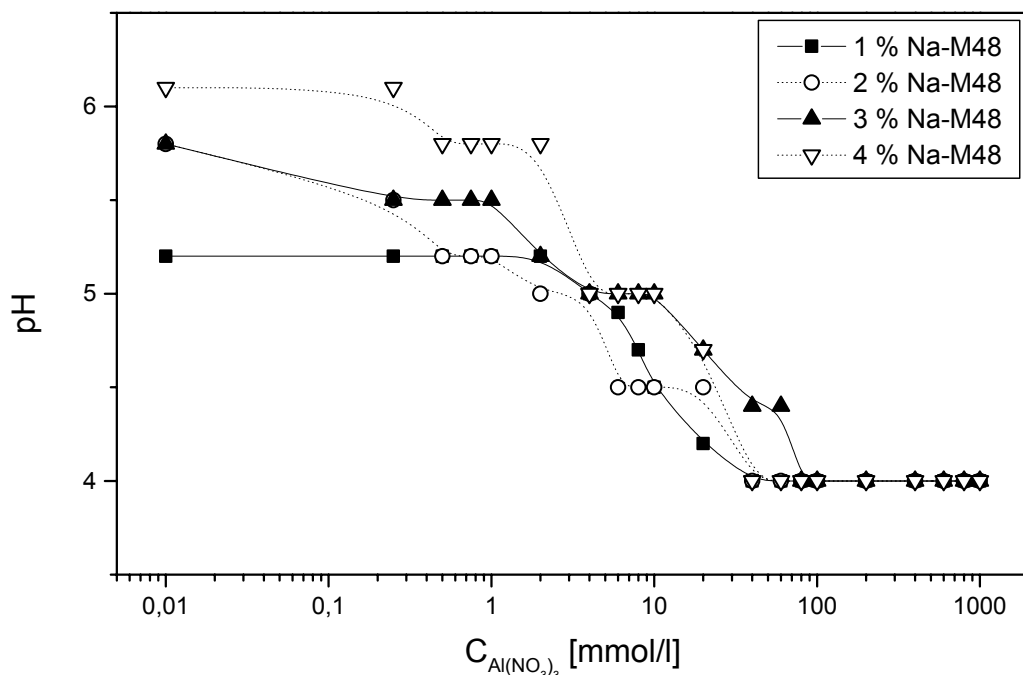


Abb. 3.31 pH-Wert: Natriummontmorillonit (M48) mit Aluminiumnitrat und Natronlauge (4 Mol NaOH / Mol Al^{3+}).

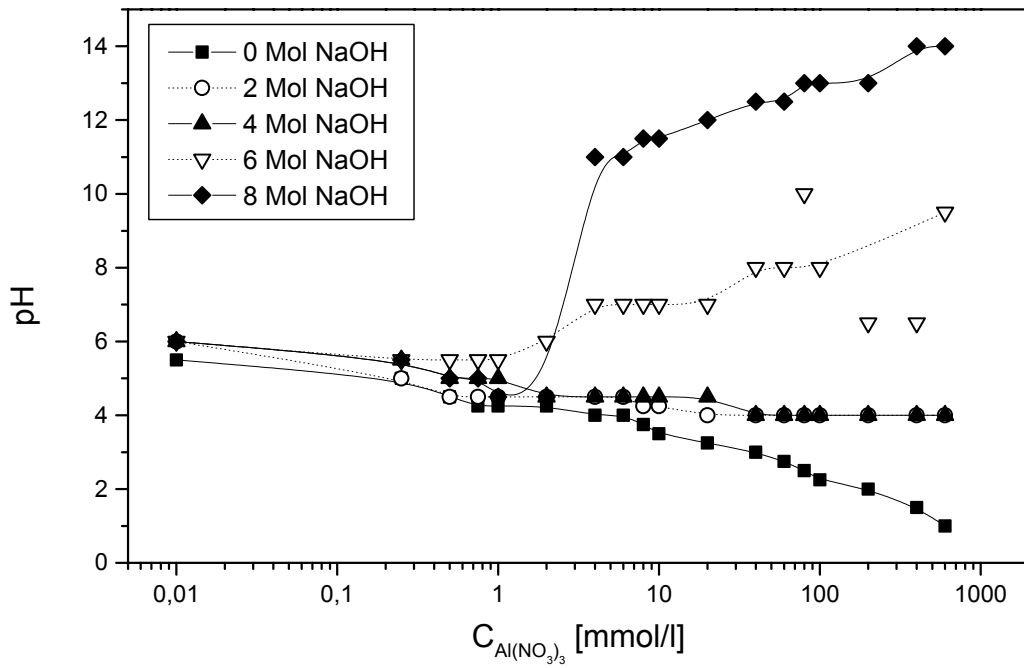


Abb. 3.32 pH-Wert: 2 % Natriummontmorillonitdispersion (M48) mit Aluminiumnitrat und Natronlauge (x Mol NaOH / Mol Al^{3+}).

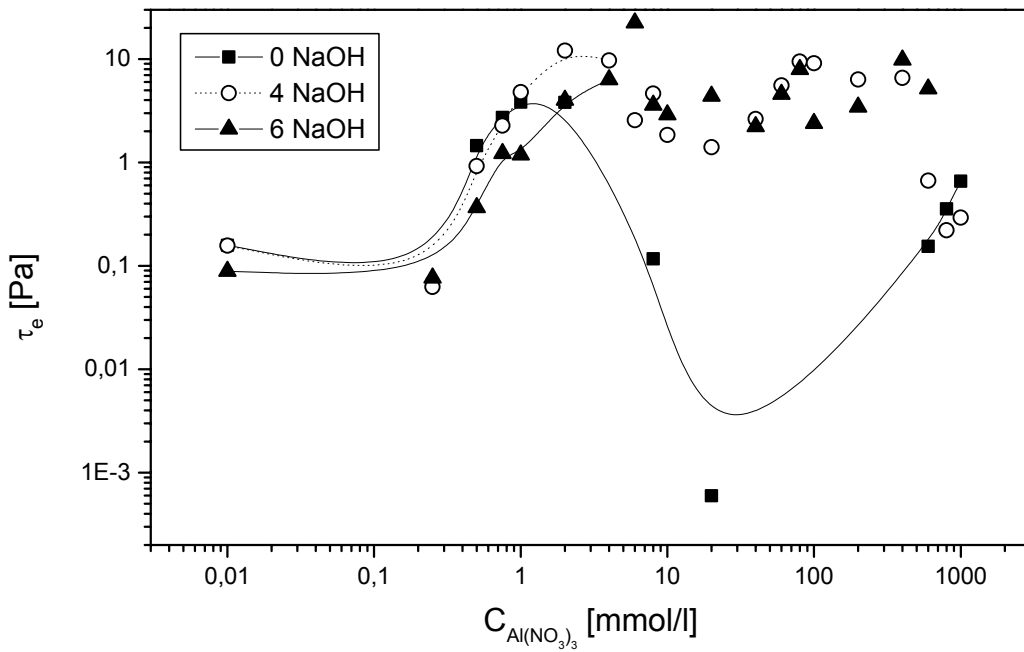


Abb. 3.33 Fließgrenze: 1 % Natriummontmorillonitdispersion (M48) mit Aluminiumnitrat und Natronlauge (x Mol NaOH / Mol Al^{3+}).

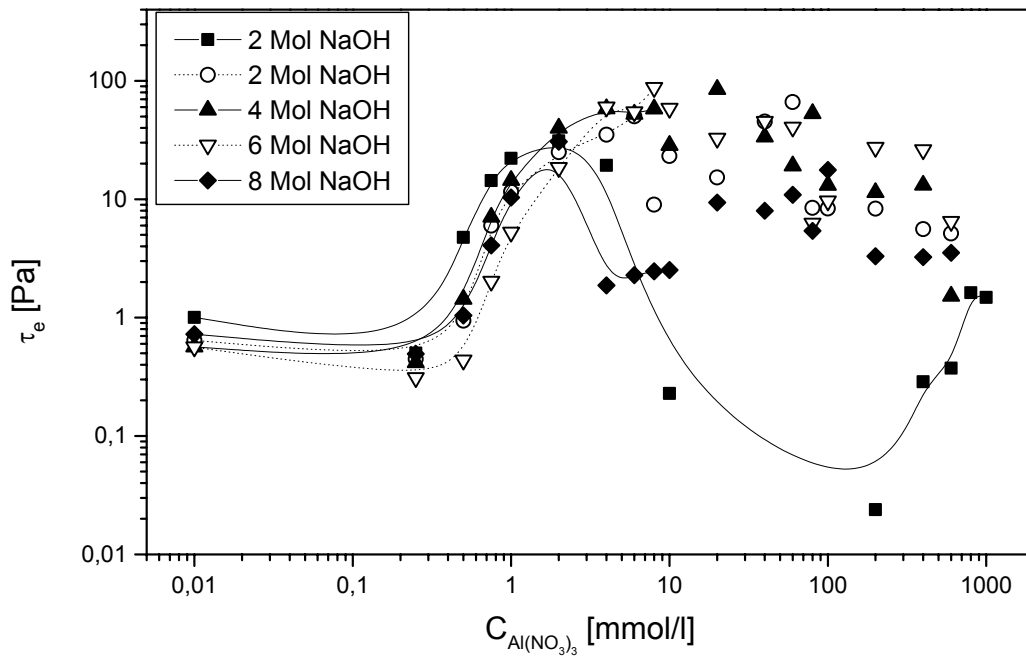


Abb. 3.34 Fließgrenze: 2 % Natriummorillonitdispersion (M48) mit Aluminiumnitrat und Natronlauge (x Mol NaOH / Mol Al^{3+}).

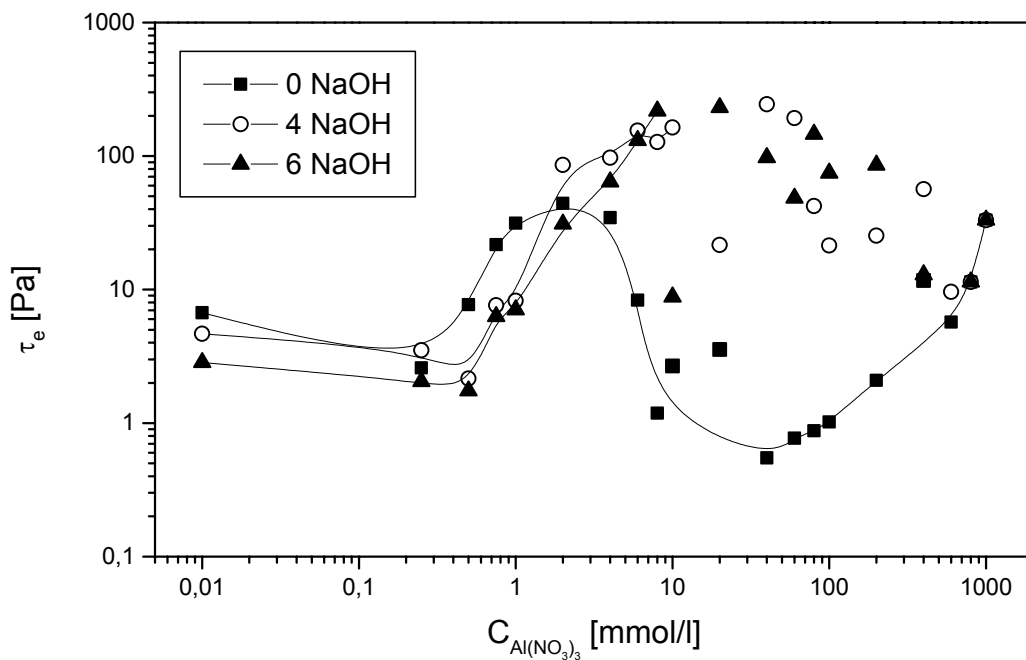


Abb. 3.35 Fließgrenze: 3 % Natriummorillonitdispersion (M48) mit Aluminiumnitrat und Natronlauge (x Mol NaOH / Mol Al^{3+}).

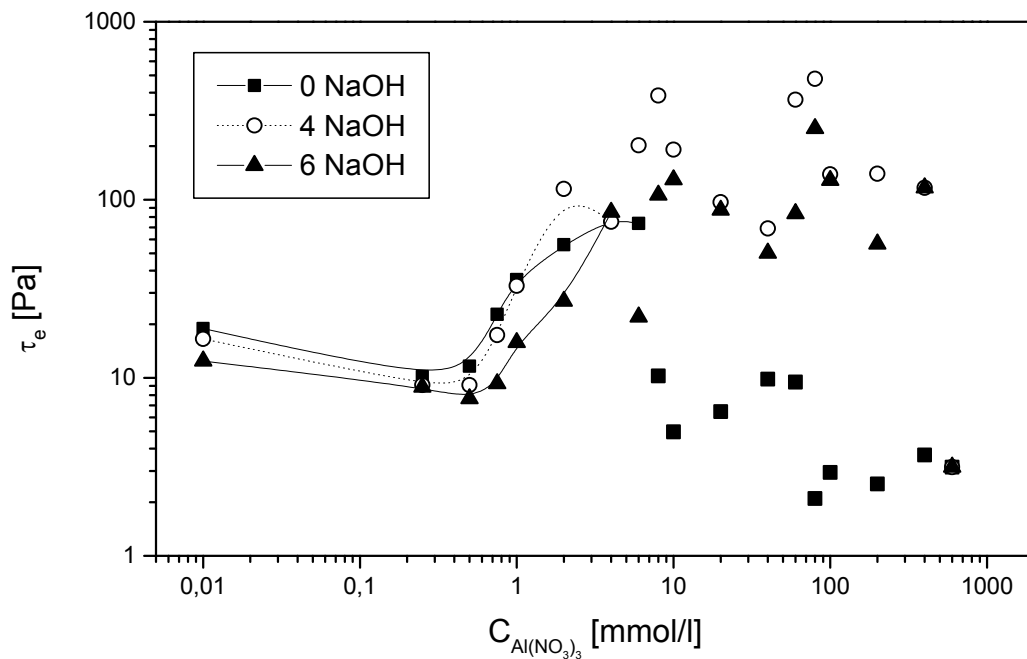


Abb. 3.36 Fließgrenze: 4 % Natriummontmorillonitdispersion (M48) mit Aluminiumnitrat und Natronlauge (x Mol NaOH / Mol Al^{3+}).

Die Hystereseflächen der Natriummontmorillonitdispersionen M48 (griechischer Bentonit) mit Aluminiumnitrat und Natronlauge (4 Mol NaOH / Mol Al^{3+}) haben unabhängig von dem Feststoffgehalt (1 % bis 4 %) im Vergleich der Proben mit mehr oder auch weniger Natronlaugezusatz die höchsten Werte (Abb. 3.37 bis Abb. 3.40). Die Kurven verlaufen sehr schwankend.

Elastisches Verhalten kann in den Dispersionen M48 von 0.75 mmol/l Aluminiumnitrat und Natronlauge bis ca. 50 % nachgewiesen werden (Abb. 3.41 bis Abb. 3.44).

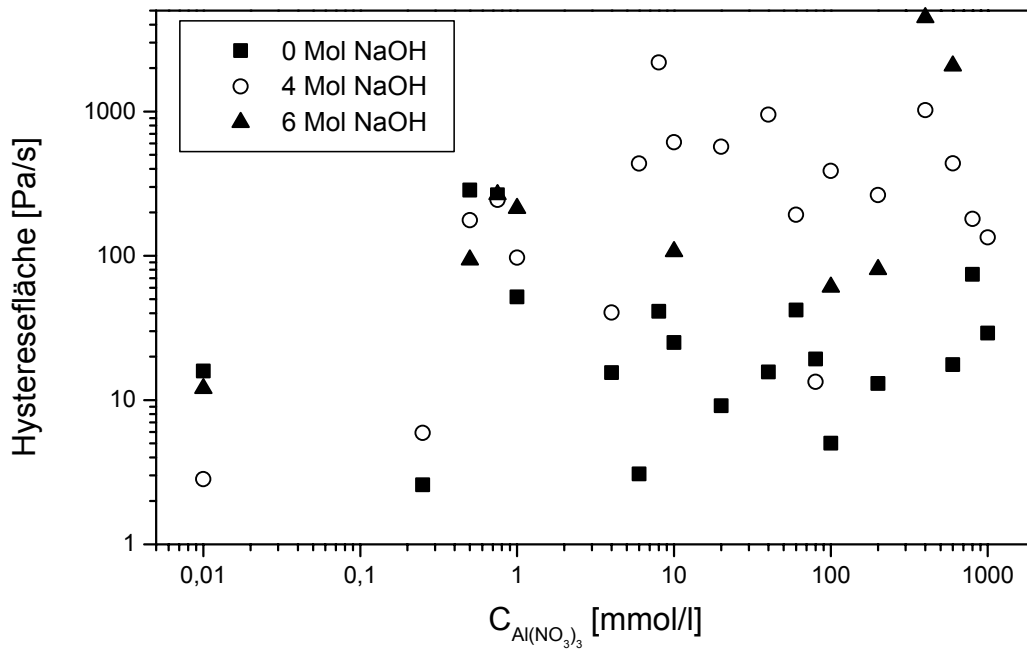


Abb. 3.37 Hysteresefläche: 1 % Natriummontmorillonitdispersion (M48) mit Aluminiumnitrat und Natronlauge (x Mol NaOH / Mol Al^{3+}).

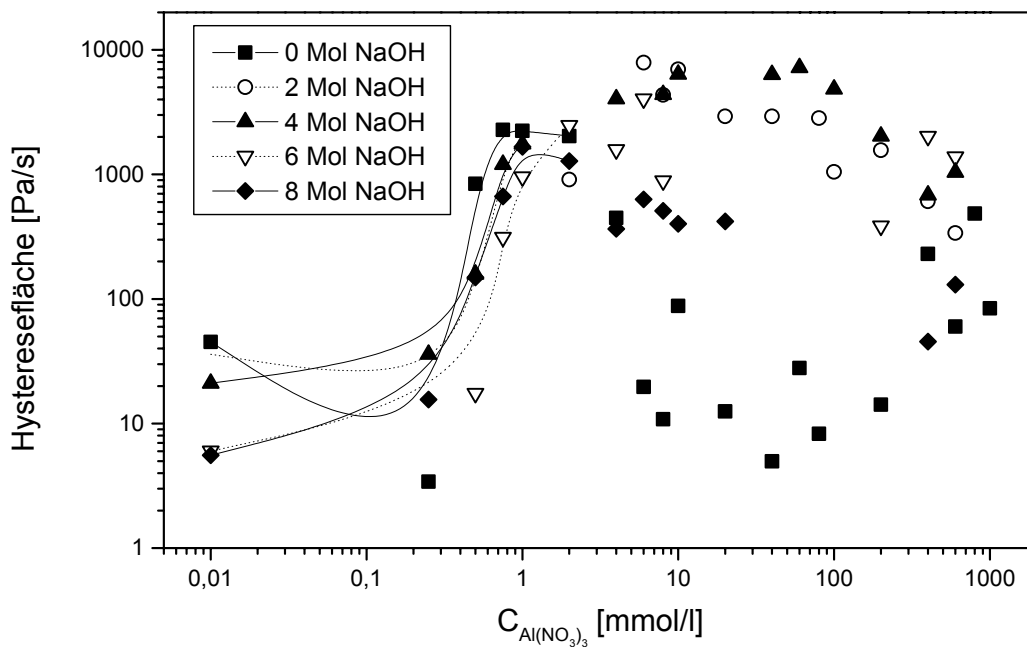


Abb. 3.38 Hysteresefläche: 2 % Natriummontmorillonitdispersion (M48) mit Aluminiumnitrat und Natronlauge (x Mol NaOH / Mol Al^{3+}).

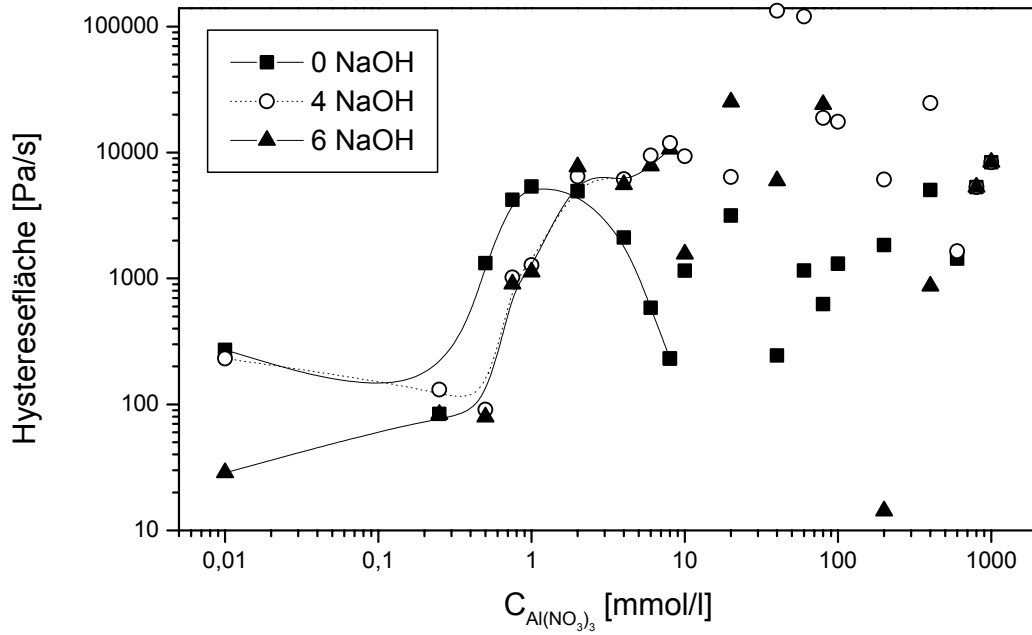


Abb. 3.39 Hysteresefläche: 3 % Natriummontmorillonitdispersion (M48) mit Aluminiumnitrat und Natronlauge (x Mol NaOH / Mol Al³⁺).

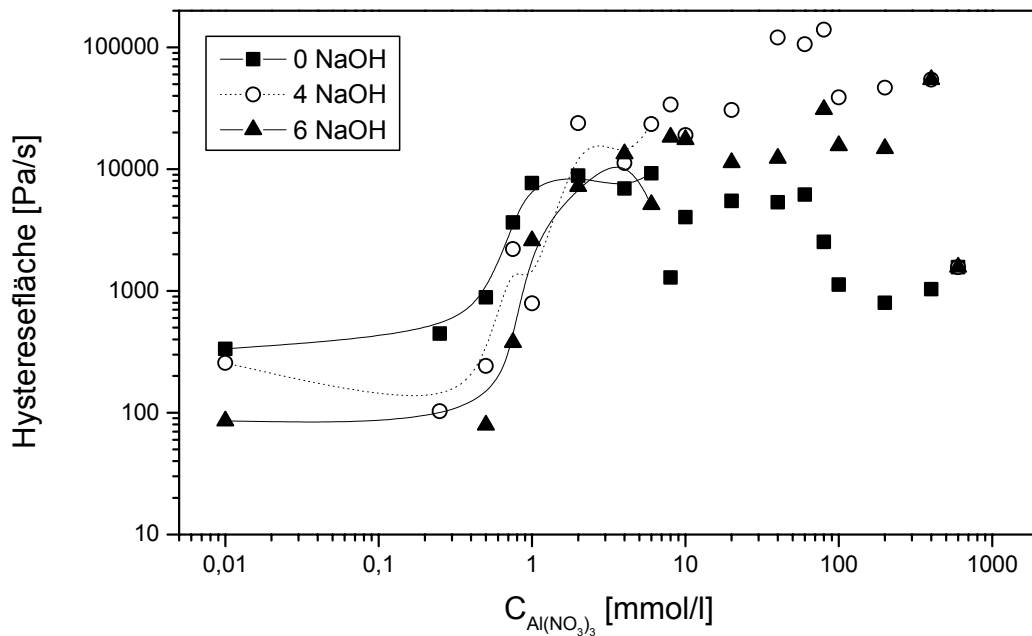


Abb. 3.40 Hysteresefläche: 4 % Natriummontmorillonitdispersion (M48) mit Aluminiumnitrat und Natronlauge (x Mol NaOH / Mol Al³⁺).

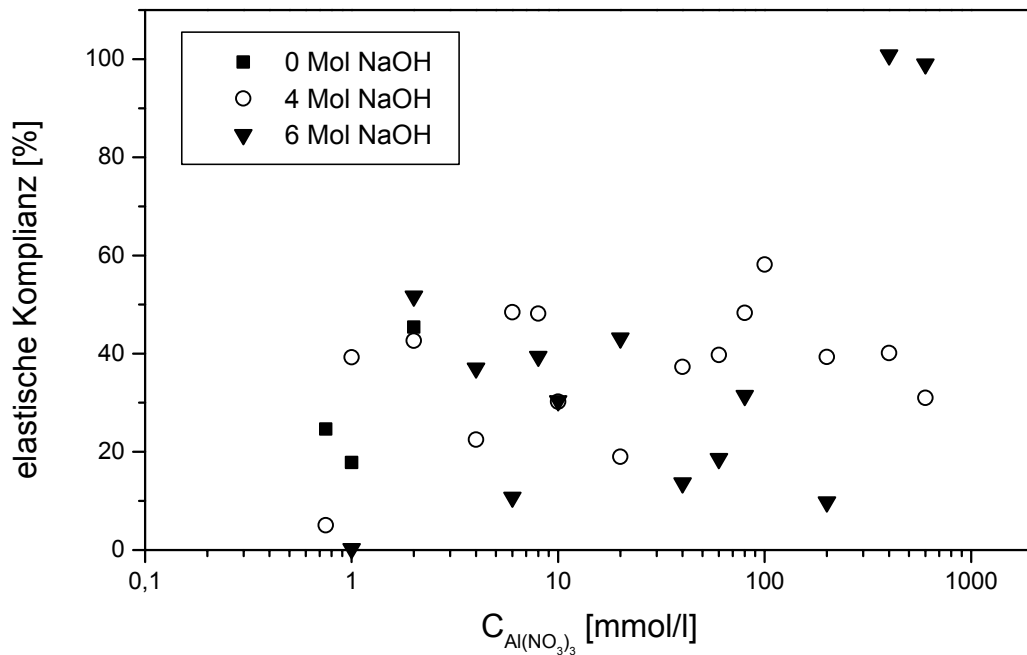


Abb. 3.41 Elastische Komplianz: 1 % Natriummontmorillonitdispersion (M48) mit Aluminiumnitrat und Natronlauge (x Mol NaOH / Mol Al^{3+}).

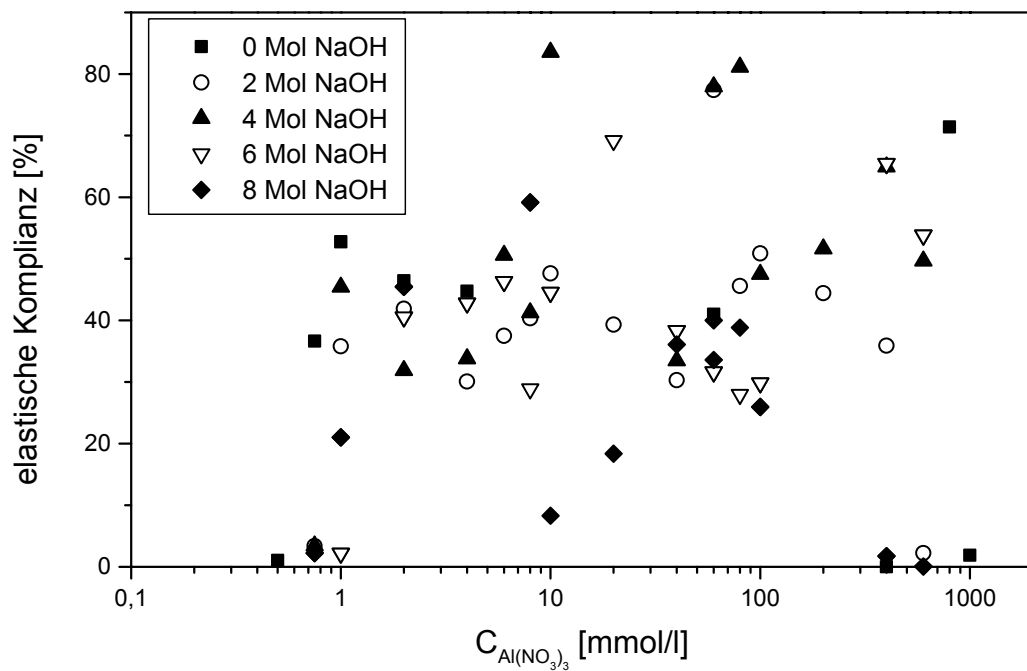


Abb. 3.42 Elastische Komplianz: 2 % Natriummontmorillonitdispersion (M48) mit Aluminiumnitrat und Natronlauge (x Mol NaOH / Mol Al^{3+}).

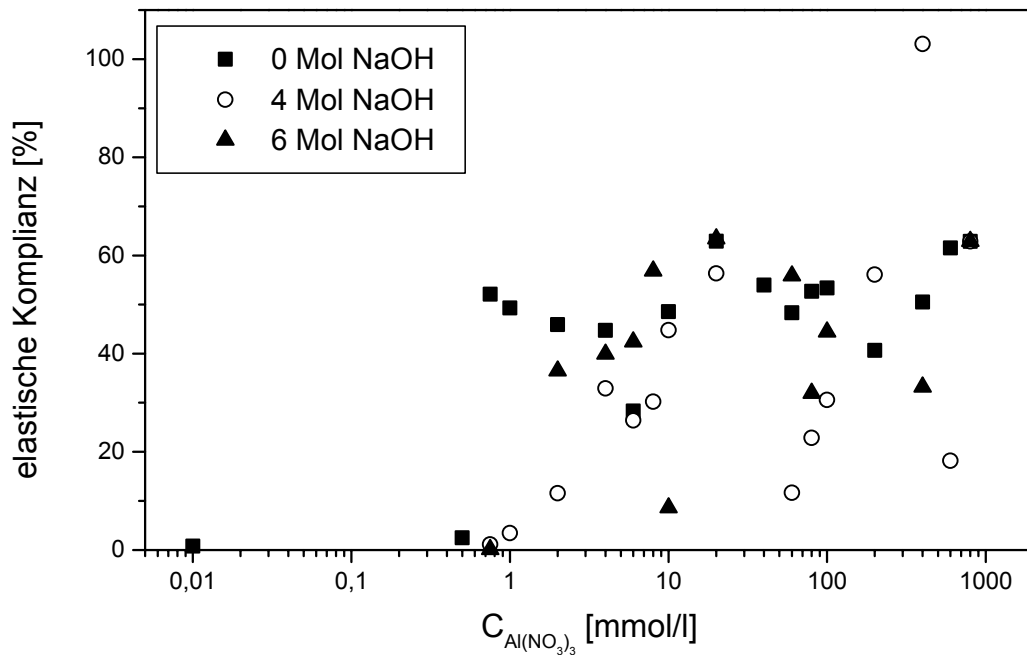


Abb. 3.43 Elastische Komplianz: 3 % Natriummontmorillonitdispersion (M48) mit Aluminiumnitrat und Natronlauge (x Mol NaOH / Mol Al^{3+}).

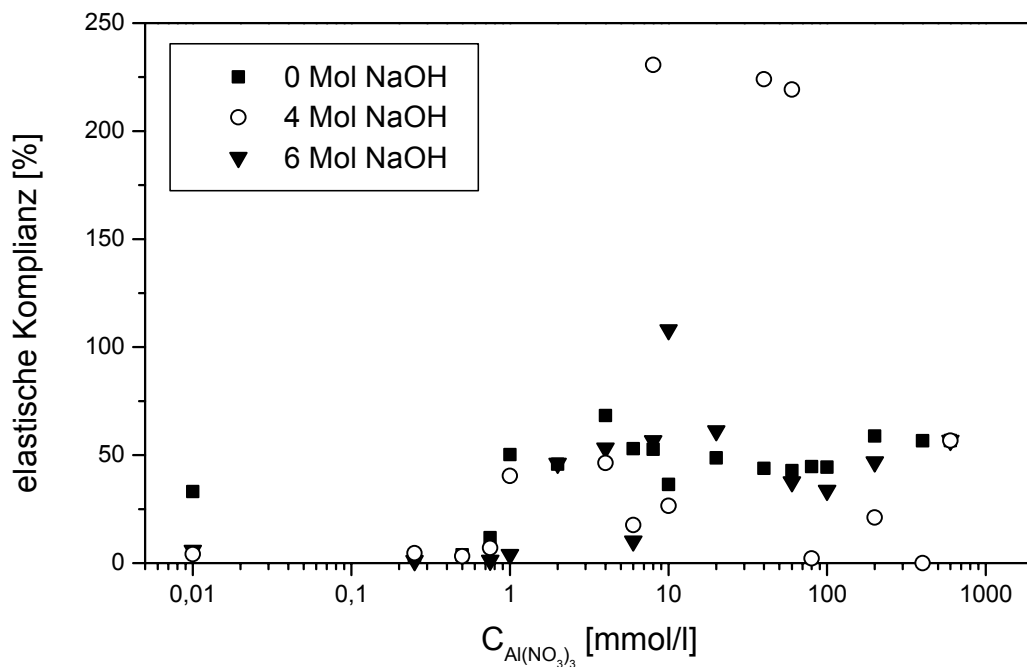


Abb. 3.44 Elastische Komplianz: 4 % Natriummontmorillonit (M48) mit Aluminiumnitrat und Natronlauge (x Mol NaOH / Mol Al^{3+}).

3.2.2.3 Natriummontmorillonit aus bayrischem Bentonit (M47) mit Aluminiumnitrat und Natronlauge

Die 2 % Montmorillonitdispersionen M47 (bayrischer Bentonit) zeigen mit Aluminiumnitrat nach einem Maximum (2 mmol/l Aluminiumnitrat) der Fließgrenze die Annäherung an ein Plateau (Abb. 3.45). Die Hysteresefflächen verlaufen entsprechend mit einem ersten Anstieg bis ca. 2 mmol/l Aluminiumnitrat (Abb. 3.46). Die elastische Komplianz schwankt zwischen 30 % und 60 % (Abb. 3.47).

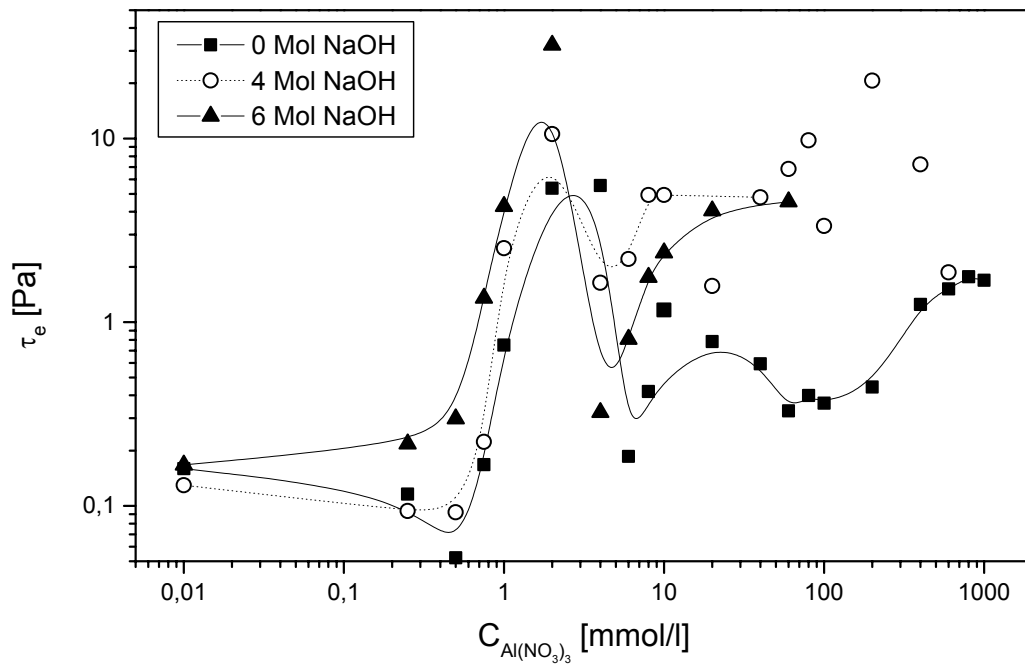


Abb. 3.45 Fließgrenze: 2 % Natriummontmorillonitdispersion (M47) mit Aluminiumnitrat und Natronlauge (x Mol NaOH / Mol Al^{3+}).

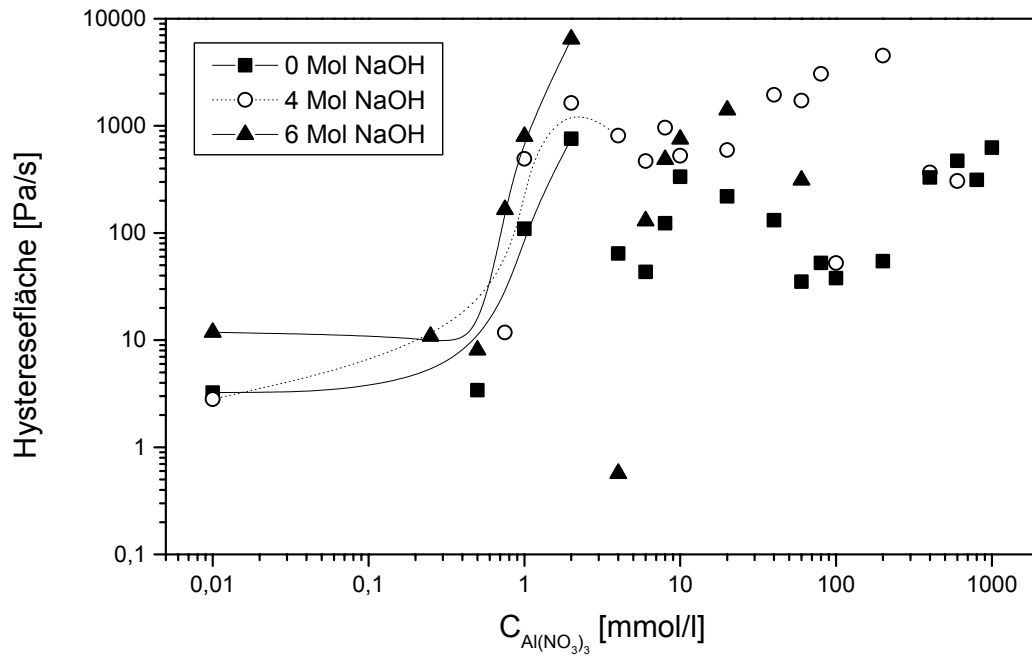


Abb. 3.46 Hysteresefläche: 2 % Natriummontmorillonitdispersion (M47) mit Aluminiumnitrat und Natronlauge (x Mol NaOH / Mol Al^{3+}).

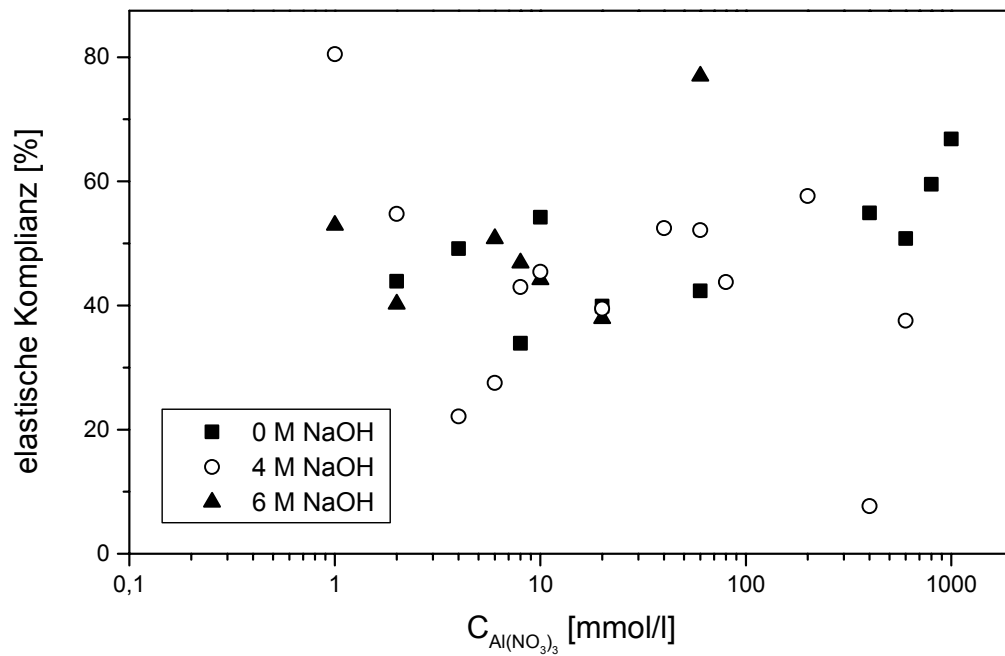


Abb. 3.47 Elastische Komplianz: 2 % Natriummontmorillonitdispersion (M47) mit Aluminiumnitrat und Natronlauge (x Mol NaOH / Mol Al^{3+}).

3.2.2.4 Zustandsdiagramme

In Abbildung 3.48 sind die Fließgrenzen und die Hystereseflächen der Natriummontmorillonitdispersion M48 (griechischer Bentonit) mit 4 % Feststoffgehalt und Aluminiumnitrat wiedergegeben. Im Vergleich zur Koagulation mit Natriumchlorid (Abb. 3.23) liegt der Existenzbereich des attraktiven Gels bei durchschnittlich niedrigeren Aluminiumnitratkonzentrationen (Abb. 3.49). Bei höheren Salzkonzentrationen und Feststoffgehalt über 3 % tritt ein Gel mit makroskopisch deutlich sichtbaren Flocken auf. Bei niedrigen Feststoffgehalten und Elektrolytkonzentrationen liegt ein Sol vor, während bei Feststoffgehalten oberhalb 2.8 % ein repulsives Gel gebildet wird. Interessant ist ein sehr enger Flockungsbereich zwischen attraktivem Gel und dem Bereich Gel / Flocken oberhalb 3 % Montmorillonit. Der Übergang vom attraktiven Gel zu Flocken ist bei pH 4 festzustellen.

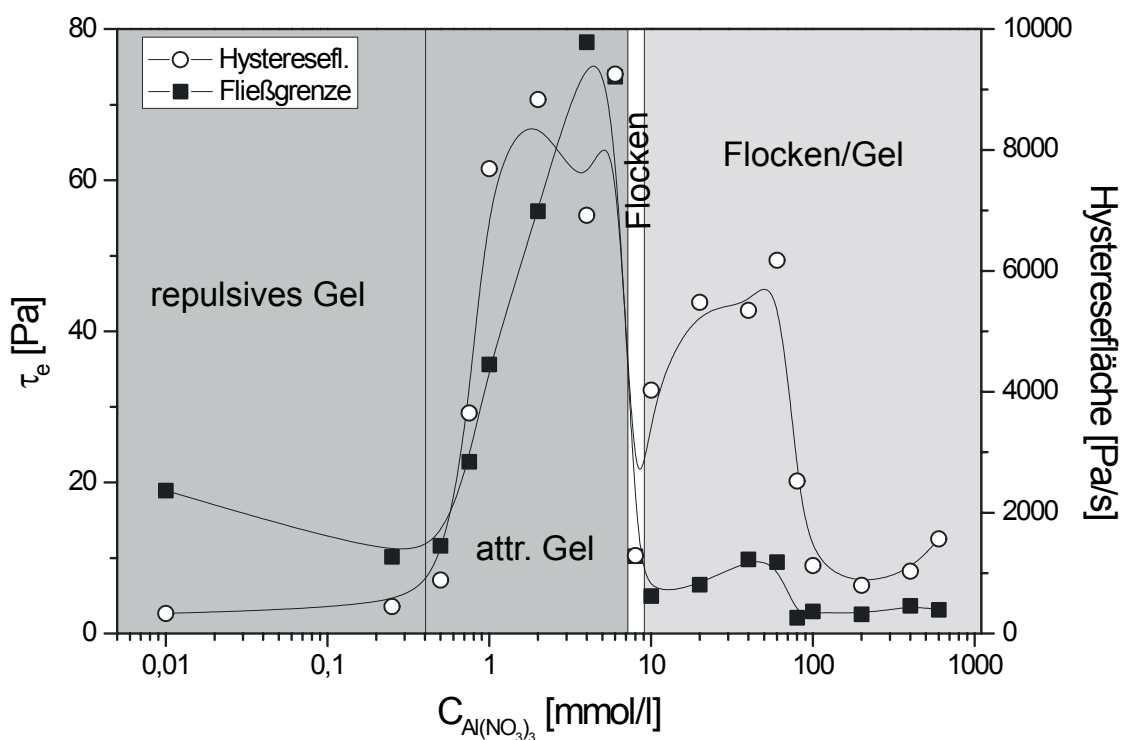


Abb. 3.48 4 % Natriummontmorillonitdispersion (M48) und Aluminiumnitrat. Änderung der Fließgrenze und der Hystereseflächen am Übergang repulsives Gel / attraktives Gel / Flocken.

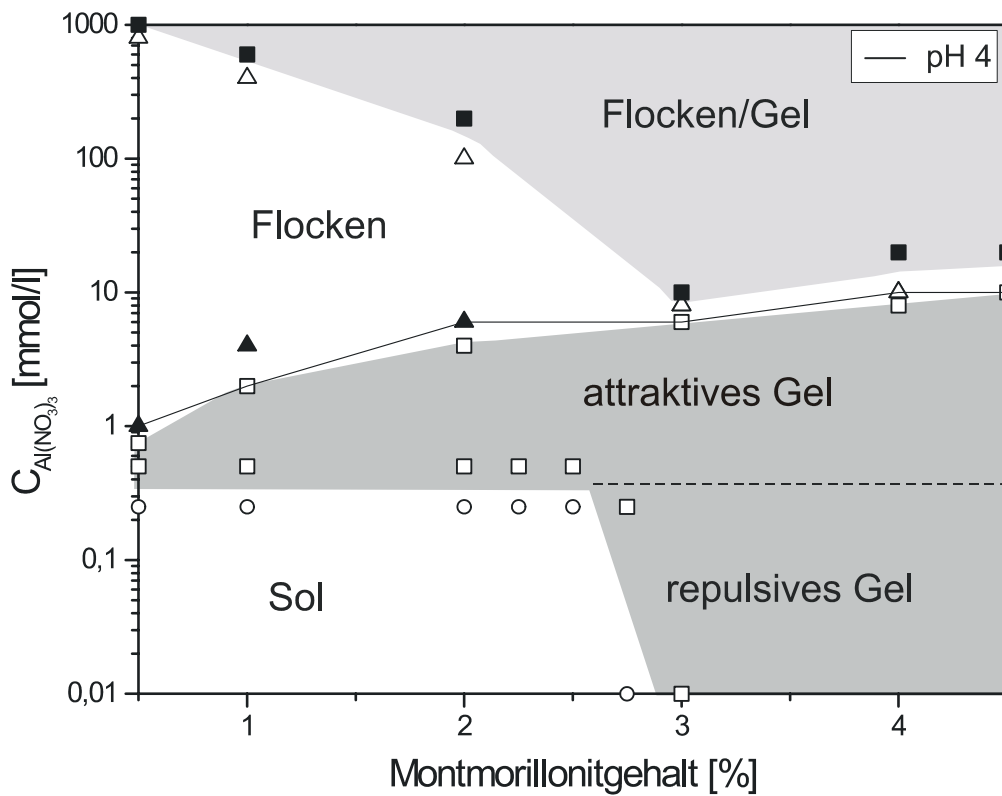


Abb. 3.49 Zustandsdiagramm Natriummontmorillonit (M48) und Aluminiumnitrat.

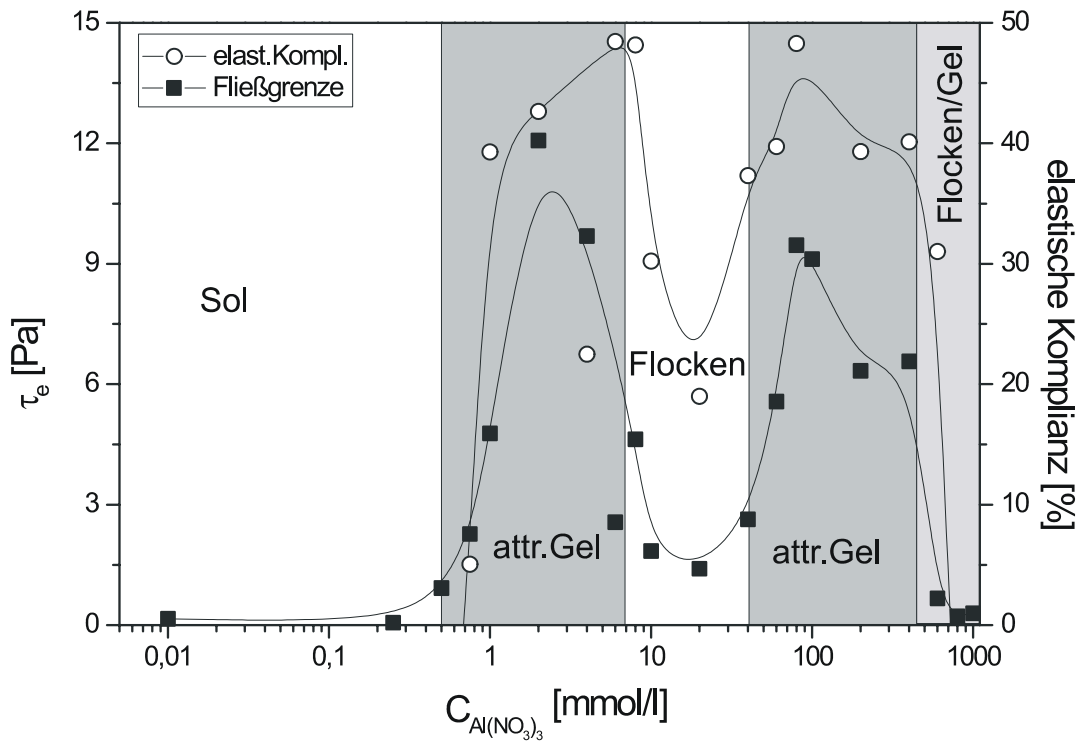


Abb. 3.50 1 % Natriummontmorillonitdispersion (M48) mit Aluminiumnitrat und Natronlauge (4 Mol NaOH / Mol Al³⁺). Änderung der Fließgrenze und elastischen Komplianz an den verschiedenen Übergängen.

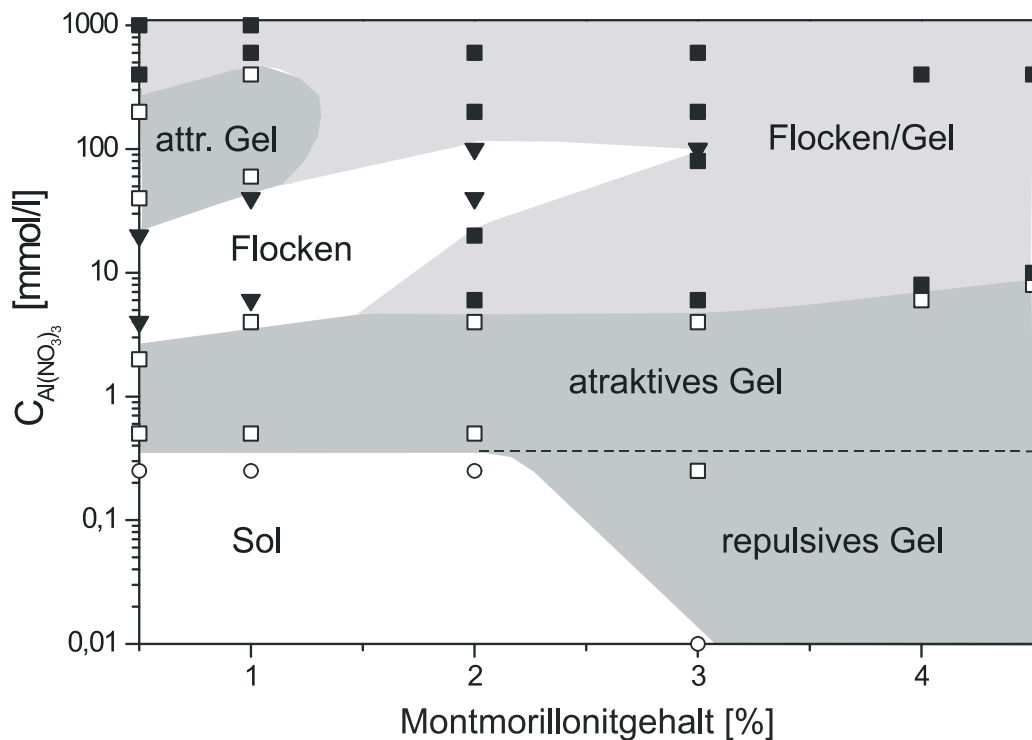


Abb. 3.51 Zustandsdiagramm Natriummontmorillonit (M48) mit Aluminiumnitrat und Natronlauge (4 Mol NaOH / Mol Al^{3+}).

Das Zustandsdiagramm M48 (griechischer Bentonit) mit Aluminiumnitrat und Natronlauge (4 Mol NaOH / Mol Al^{3+}) ist im Bereich von 0,5 % bis 1 % ungewöhnlich aufgebaut (Abb. 3.51). Die Proben mit 1 % Feststoffgehalt sind in Abbildung 3.50 mit ihren Fließgrenzen und elastischen Komplianzen näher beschrieben. Bei niedrigen Elektrolytkonzentrationen liegt ein Sol vor, das in ein attraktives Gel nach dem Durchschreiten des elektroviskosen Minimums übergeht. Es folgt ein Bereich mit Flocken, dann wiederum ein attraktives Gel und bei sehr hohen Elektrolytkonzentrationen ein Gel mit makroskopisch sichtbaren Flocken. Der weitere Verlauf des Zustandsdiagramms ist ähnlich dem des Montmorillonits M48 und Aluminiumnitrat (Abb. 3.49).

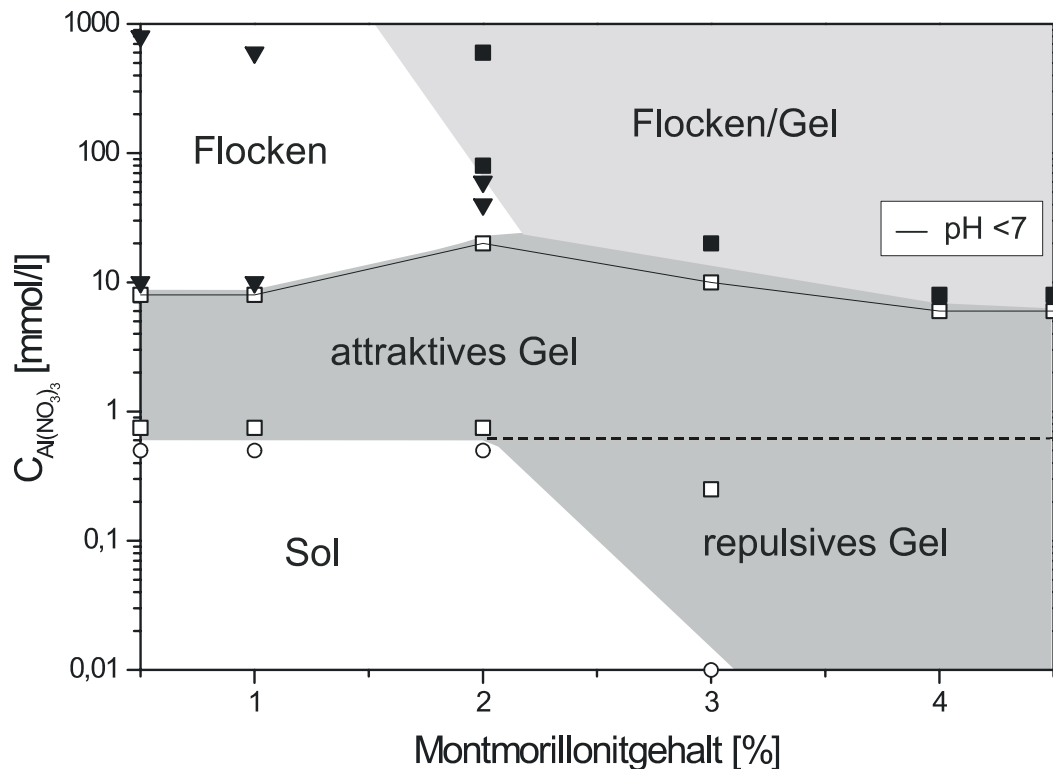


Abb. 3.52 Zustandsdiagramm Natriummontmorillonit (M48) mit Aluminiumnitrat und Natronlauge (6 Mol NaOH / Mol Al^{3+}).

In Abbildung 3.52 ist das Zustandsdiagramm der Natriummontmorillonitdispersion M48 (griechischer Bentonit) mit Aluminiumnitrat und Natronlauge (4 Mol NaOH / Mol Al^{3+}) dargestellt. Es weist eine starke Ähnlichkeit zu dem Diagramm in Abbildung 3.49 (M48 mit Aluminiumnitrat ohne Natronlauge) auf. Der Bereich der Flockung dehnt sich nur bis ca. 2 % Feststoffgehalt aus.

3.2.2.5 Diskussion

Der Übergang von attraktiven Gel zu Flocken bzw. zu einem Gemisch aus Flocken und Gel ist an den pH-Wert gekoppelt und liegt unterhalb von pH 4 und oberhalb von pH 7. Ersteres ist im Zustandsdiagramm von M48 (griechischer Bentonit) mit Aluminiumnitrat zu beobachten (Abb. 3.49). Letzteres ist in dem Zustandsdiagramm M48 mit Aluminiumnitrat und Natronlauge (6 Mol NaOH / Mol Al^{3+}) gezeigt (Abb. 3.52). Interessanterweise liegt in dem Zustandsdiagramm M48 mit

Aluminiumnitrat und Natronlauge (4 Mol NaOH / Mol Al^{3+}) bei niedrigen Feststoffgehalt und hohen Elektrolytzusatz eine „Insel“ von attraktiven Gel vor (Abb. 3.51). Dies führe ich auf den pH-Einfluß der Natronlauge zurück. Bei steigendem pH-Wert (steigende Zugabe Aluminiumnitrat und Natronlauge) wird die Anzahl der positiven Randladungen geringer und die Kartenhausstruktur bricht zusammen. Geht die Randladung in einem bestimmten pH-Wertbereich gegen Null, stehen hier nur noch van-der-Waals-Anziehungskräfte für die Kanten / Kanten-Wechselwirkungen zu Verfügung. Ähnliche Ergebnisse erhielten RAND ET AL (1980) und BRANDENBURG (1990).

Die Unterschiedlichen Fließgrenzen der Montmorillonite M47 und M48 sind in den Abbildungen 3.53, 3.54 und 3.55 zu sehen. Der griechische Montmorillonit (M48) weist immer höhere Fließgrenzen auf. Auch an den c_k -Werten lässt sich ablesen, dass M48 bei geringerem Elektrolytzusatz aggregiert (Tab. 3.2).

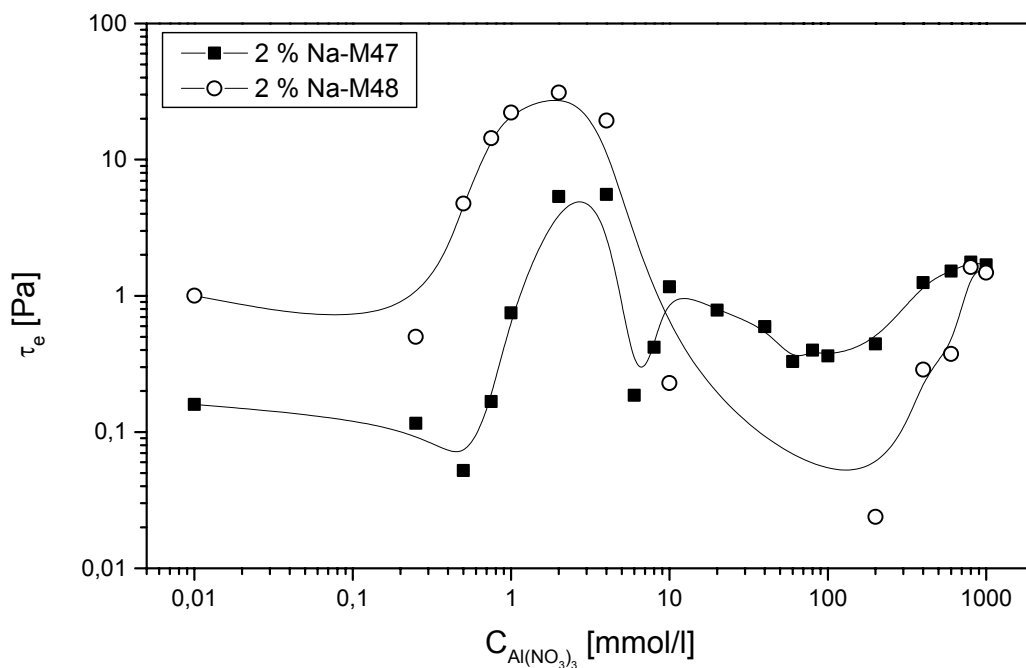


Abb. 3.53 Fließgrenze: 2 % Natriummontmorillonitdispersion (M47, M48) mit Aluminiumnitrat.

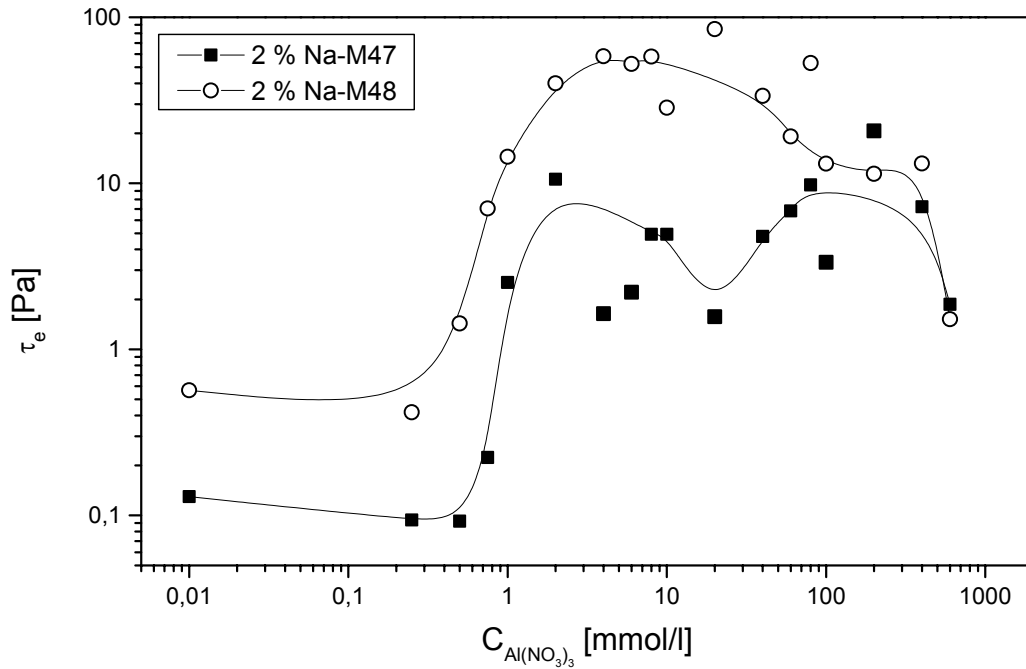


Abb. 3.54 Fließgrenze: 2 % Natriummontmorillonit (M47, M48) mit Aluminiumnitrat und Natronlauge (4 Mol NaOH / Mol Al^{3+}).

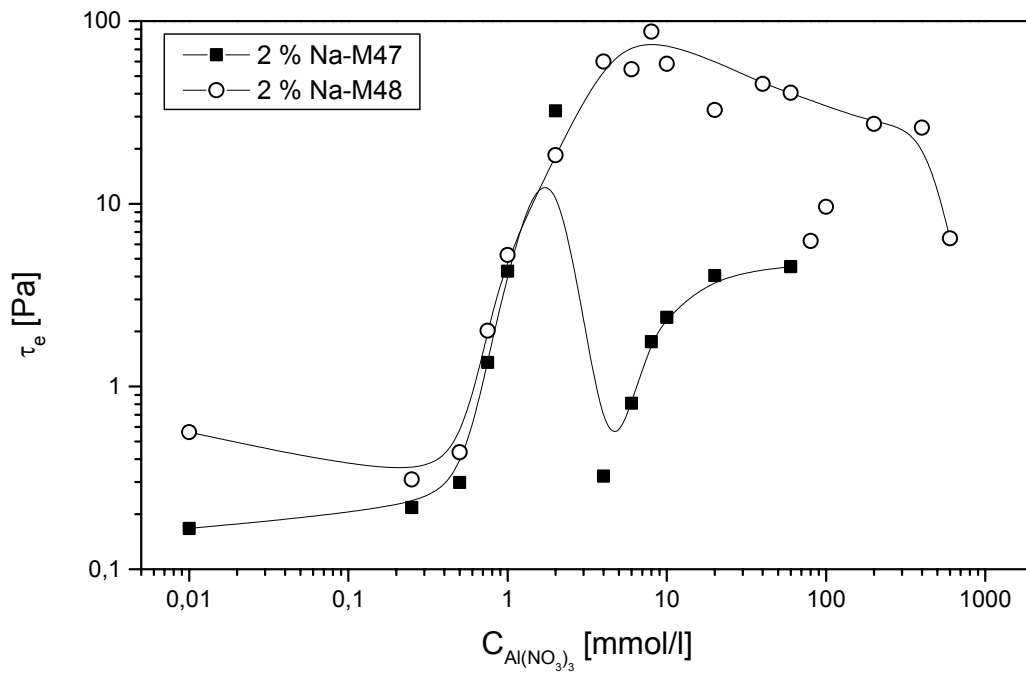


Abb. 3.55 Fließgrenze: 2 % Natriummontmorillonit (M47, M48) mit Aluminiumnitrat und Natronlauge (6 Mol NaOH / Mol Al^{3+}).

Tab. 3.2 c_k -Werte und pH-Werte von M48 und M47 mit Aluminiumnitrat und Natronlauge.

Elektrolyt [mmol/l]	M48 [%]	c_k [mmol/l]	pH bei c_k	M47 [%]	c_k [mmol/l]	pH bei c_k
Al(NO₃)₃	0.5	0.50	4.50	2.0	0.75	4.50
	1.0	0.50	4.50			
	2.0	0.50	4.50			
	3.0	0.50	4.75			
	4.0	0.50	5.30			
	4.5	0.50	5.50			
Al(NO₃)₃+ 2 NaOH	2.0	0.75	4.50			
Al(NO₃)₃+ 4 NaOH	0.5	0.75	5.00	2.0	0.75	5.00
	1.0	0.50	5.20			
	2.0	0.50	5.00			
	3.0	0.50	5.50			
	4.0	0.50	5.80			
	4.5	0.75	6.10			
Al(NO₃)₃+ 6 NaOH	0.5	0.75	5.00	2.0	0.50	5.50
	1.0	0.50	6.00			
	2.0	0.50	5.50			
	3.0	0.75	5.80			
	4.0	0.75	6.00			
	4.5	0.75	6.00			
Al(NO₃)₃+ 8 NaOH	2.0	0.50	5			

3.2.3 Natriumphosphat

Phosphat kann zum Verflüssigen von Tonmineraldispersionen dienen (VAN OLPHEN, 1977; WENDELBO UND ROSENQVIST, 1987; LAGALY, 1993). Auch die Salzstabilität wird mit Phosphatzusatz deutlich erhöht (FREY UND LAGALY, 1979; PERMIEN, 1992; ZIESMER UND LAGALY, 2003)

3.2.3.1 Natriummontmorillonit aus griechischem Bentonit (M48) und Natriumphosphat

Natriumphosphat

Die Fließgrenzen der Natriummontmorillonitdispersion M48 und Natriumphosphat verlaufen ähnlich denen mit Natriumchlorid (Abb. 3.56). Die Werte nehmen zunächst ab und steigen von dem c_k -Wert (4 mmol/l Natriumphosphat bzw. 6 mmol/l Natriumchlorid) steil an, bis ein Maximum (ca. 40 mmol/l) mit anschließendem Plateau erreicht ist. Die Hystereseflächen der Montmorillonitdispersionen mit Natriumphosphat steigen von 10 mmol/l Natriumphosphat steil an, während die Hystereseflächen der Dispersionen mit Natriumchlorid schon ab 4 mmol/l zunehmen und bei 40 mmol/l ein Maximum erreichen (Abb. 3.57). Die elastische Komplianz der Dispersionen mit Natriumphosphat verschwindet bei hohen Phosphatkonzentrationen. Im Gegensatz dazu nimmt die elastische Komplianz in Dispersionen mit Natriumchlorid von ca. 10 mmol/l stark zu und schwankt danach im Bereich zwischen 60 % und 40 % (Abb. 3.58).

Natriumphosphat in 1 mmol/l Natriumchlorid

Die Fließgrenze der Natriummontmorillonitdispersionen M48 mit Natriumphosphat, die in 1 mmol/l Natriumchloridlösung angesetzt worden sind, ist niedriger als in der reinen Natriumphosphatlösung (Abb. 3.56). Von dem c_k -Wert an verlaufen beide Kurven überlappend. Die Kurven der Hystereseflächen sind ebenfalls nahezu gleich

(Abb. 3.57). Die Hystereseffläche der Montmorillonitdispersionen mit 1 mmol/l Natriumchlorid erreicht ein Maximum mit 60 mmol/l Natriumphosphat und fällt danach wieder ab. Die elastischen Komplianzen der mit 1 mmol Natriumchlorid angesetzten Dispersionen haben ein Maximum (40 %) bei 1 mmol/l Natriumphosphat und sinken danach auf Null ab (Abb. 3.58).

Natriumphosphat in 6 mmol/l Natriumchlorid

Die Fließgrenzen der Natriummontmorillonitdispersionen M48 und Natriumphosphat in 8 mmol/l Natriumchlorid liegen oberhalb der Kurven mit Natriumphosphat ohne bzw. mit 1 mmol/l Natriumchlorid (Abb. 3.56). Die Hysteresefflächen sind geringfügig größer als die der Dispersionen mit 1 mmol/l Natriumchlorid (Abb. 3.57). Die elastischen Komplianz schwankt um 20 % und nimmt ab 10 mmol/l Natriumphosphat stark ab (Abb. 3.58).

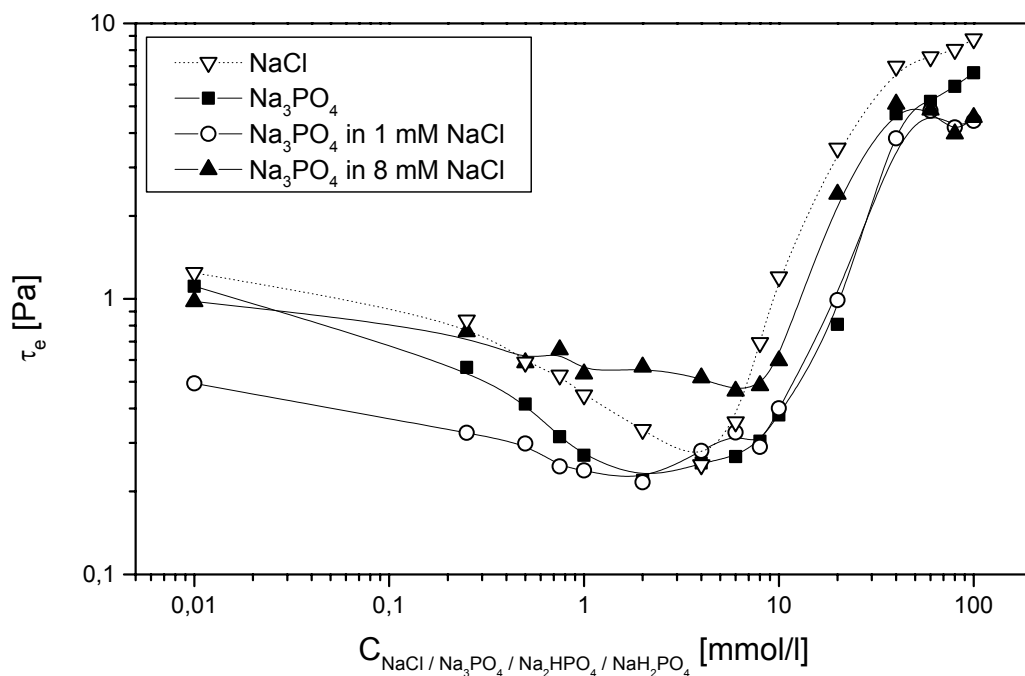


Abb. 3.56 Fließgrenze: 2 % Natriummontmorillonitdispersion (M48) mit Natriumchlorid und Natriumphosphat.

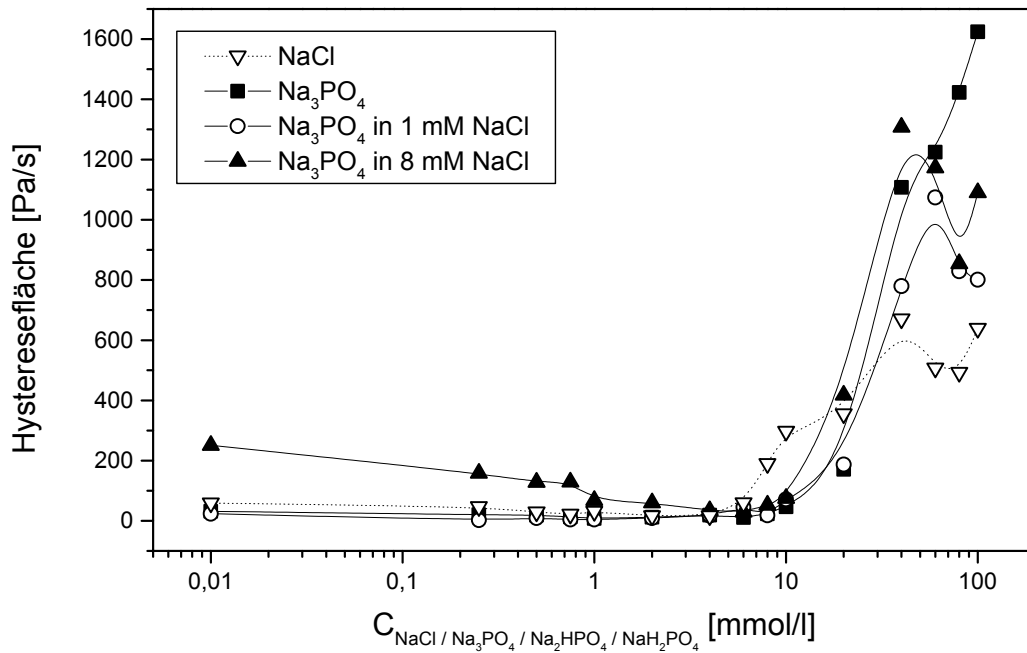


Abb. 3.57 Hysteresefläche: 2 % Natriummontmorillonitdispersion (M48) mit Natriumchlorid und Natriumphosphat.

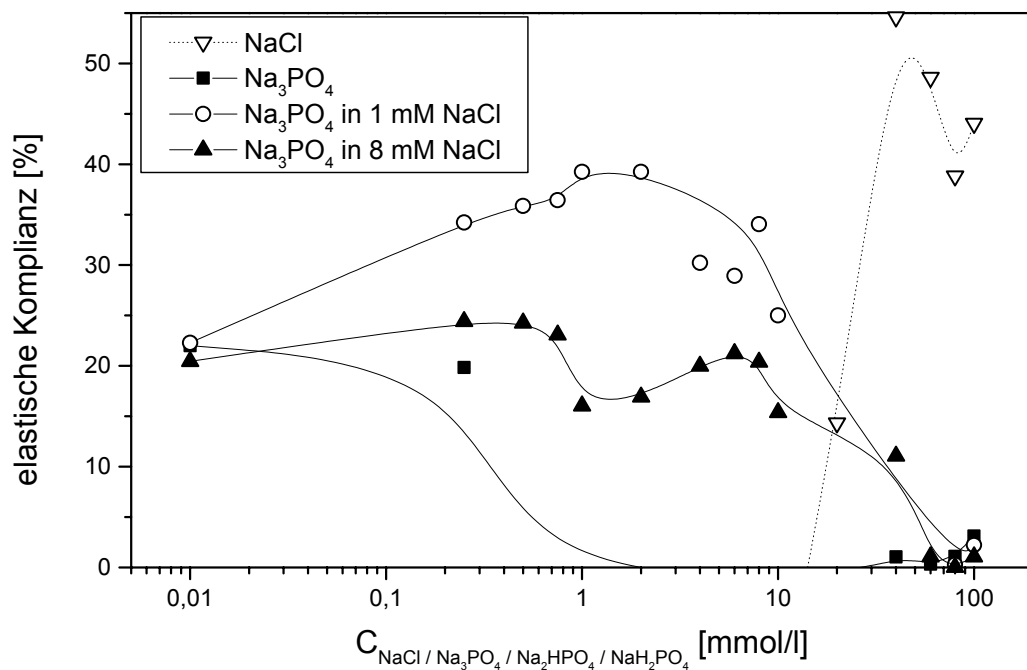


Abb. 3.58 Elastische Komplianz: 2 % Natriummontmorillonitdispersion (M48) mit Natriumchlorid und Natriumphosphat.

3.2.3.2 Natriummontmorillonit aus griechischem Bentonit (M48) und Dinatriumhydrogenphosphat

Dinatriumhydrogenphosphat

Die Fließgrenzen der Natriummontmorillonitdispersionen (M48) mit Dinatriumhydrogenphosphat zeigen einen typischen Verlauf, mit sinkenden Werten zum c_k -Wert hin (2 mmol/l) und nachfolgendem Anstieg mit einem Maximum (40 mmol/l) (Abb. 3.59). Die größte Hysteresefläche wurde bei 40 mmol/l Dinatriumhydrogenphosphat gemessen (Abb. 3.60). Elastisches Verhalten trat ab ca. 10 mmol/l Salz auf (Abb. 3.61).

Dinatriumhydrogenphosphat in 1 mmol/l Natriumchlorid

Die 2 % Natriummontmorillonitdispersion (M48) mit Dinatriumhydrogenphosphat in 1 mmol/l Natriumchloridlösung hat einen sehr ähnlichen Kurvenverlauf der Fließgrenze, der Hystereseflächen und der elastischen Komplianz wie die Dispersion (M48) ohne Natriumchlorid (Abb. 3.59 bis 3.61).

Dinatriumhydrogenphosphat in 8 mmol/l Natriumchlorid

Im Vergleich zur vorherigen Natriummontmorillonitdispersionen (M48) mit Dinatriumhydrogenphosphat in 1 mmol/l Natriumchlorid haben die Kurven der in 8 mmol/l Natriumchlorid angesetzten Dispersionen in allen Messungen höhere Werte (Abb. 3.59 bis 3.61). Die Kurve der Fließgrenze lässt kaum den c_k -Wert erkennen, nach einem Minimum (0.5 mmol/l Dinatriumhydrogenphosphat) steigt die Kurve bis zu einem Maximum bei 6 mmol/l leicht an und sinkt unwesentlich. Die Hysteresefläche verhält sich entsprechend der Fließgrenze, fällt nach dem Maximum jedoch stärker ab.

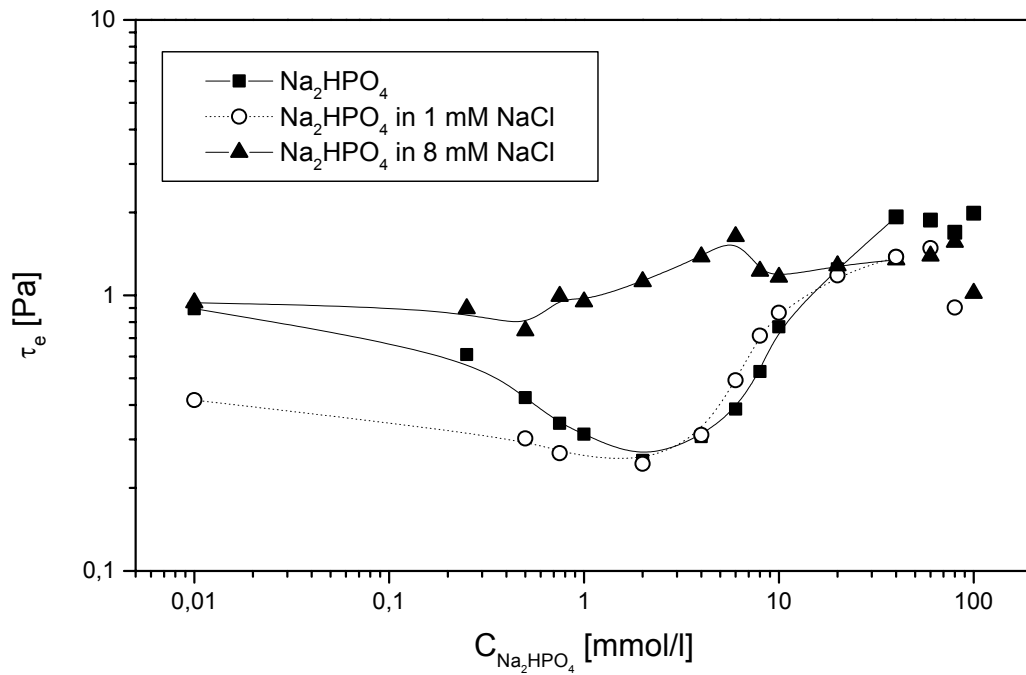


Abb. 3.59 Fließgrenze: 2 % Natriummontmorillonitdispersion (M48) mit Dinatriumhydrogenphosphat und Natriumchlorid.

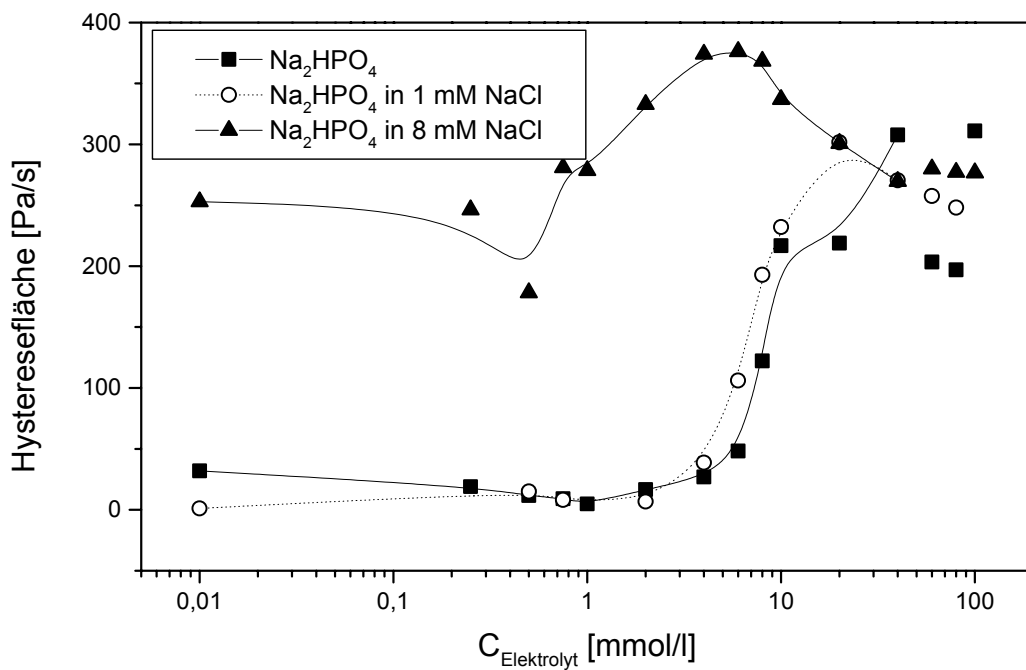


Abb. 3.60 Hysteresefläche: 2 % Natriummontmorillonitdispersion (M48) mit Dinatriumhydrogenphosphat und Natriumchlorid.

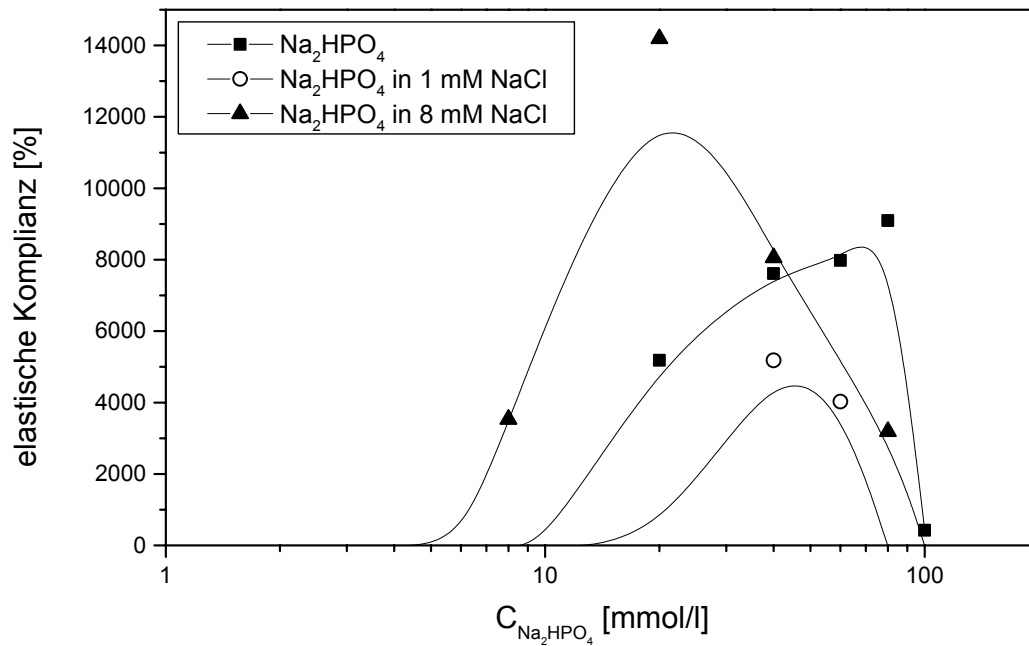


Abb. 3.61 Elastische Komplianz: 2 % Natriummontmorillonitdispersion (M48) mit Dinatriumhydrogenphosphat und Natriumchlorid.

3.2.3.3 Natriummontmorillonit aus griechischem Bentonit (M48) und Natriumdihydrogenphosphat

Fließgrenze und Hysterese fläche ändern sich sehr ähnlich mit der Salzkonzentration wie für die Dispersionen mit Dinatriumhydrogenphosphat (Abb. 3.62, Abb. 3.63). Elastische Komplianz wird erst ab ca. 10 mmol/l mit einem Maximum von ca. 60 % beobachtet (Abb. 3.64).

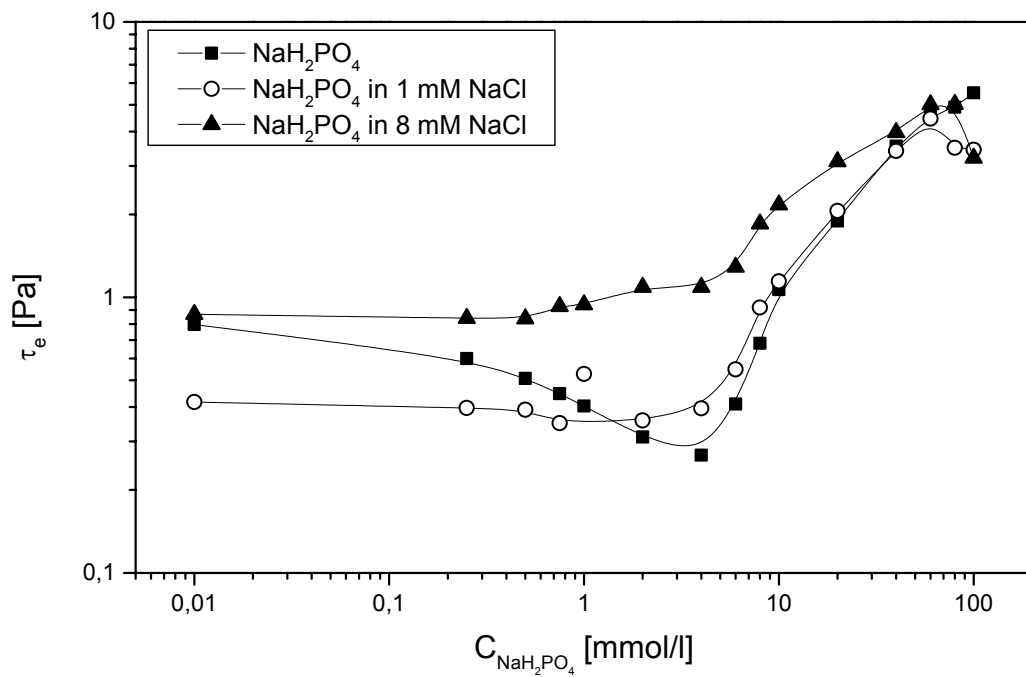


Abb. 3.62 Fließgrenze: 2 % Natriummontmorillonitdispersion (M48) mit Natriumdihydrogenphosphat und Natriumchlorid.

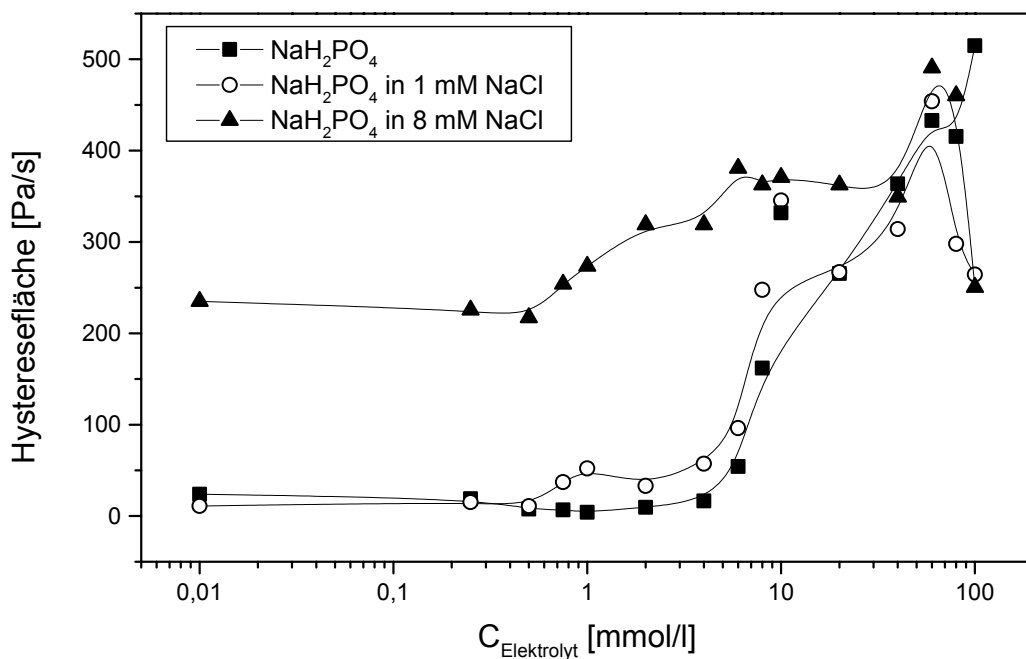


Abb. 3.63 Hysteresefläche: 2 % Natriummontmorillonitdispersion (M48) mit Natriumdihydrogenphosphat und Natriumchlorid.

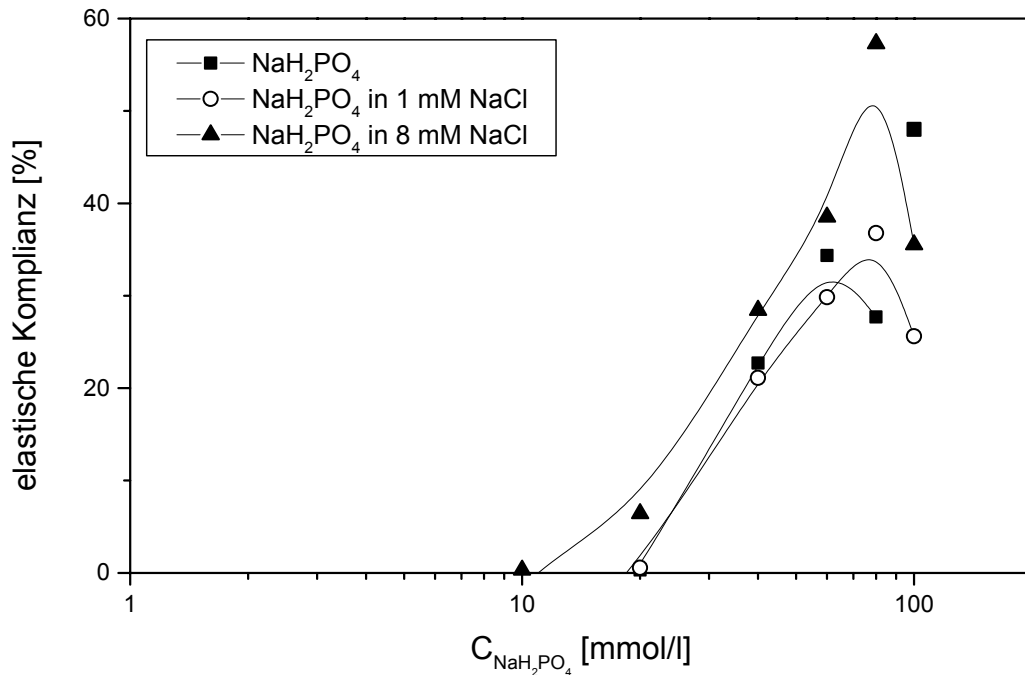


Abb. 3.64 Elastische Kompliance: 2 % Natriummontmorillonitdispersion (M48) mit Natriumdihydrogenphosphat und Natriumchlorid.

3.2.3.4 Koagulation der Natriummontmorillonitdispersion in Gegenwart von Phosphat

Der Einfluss von Phosphat auf die Art der Koagulationskonzentration wurde mehrfach untersucht (FREY UND LAGALY, 1979; PENNER UND LAGALY, 2000). Systematische Untersuchungen standen aber noch aus. Daher wurden in vorliegender Arbeit die c_k -Werte 0.05 % Natriummontmorillonitdispersionen (M48) mit drei Natriumphosphaten in Wasser bzw. Natriumchloridlösungen bekannter Konzentration gemessen (Reagenzglasstest) (Tab. 3.3 und Tab. 3.4).

Aus den Abbildungen 3.65 bis 3.70 konnten die in Tabelle 3.5 aufgeführten c_k -Werte 2 % Natriummontmorillonitdispersionen (M48) abgeleitet werden. Der c_k -Wert ist der Wert nach dem Durchschreiten des elektroviskosen Minimums, wenn die Viskosität merklich anstieg.

Tab. 3.3 Koagulation von 0.05 % Natriummontmorillonitdispersionen (M48) mit Natriumphosphaten in Wasser und Natriumchloridlösungen.

NaCl-Konz. [mmol/l]	c_k in Phosphat [mmol/l]	c_k in Na ⁺ -Konz. [mmol/l]	pH
	Na₃PO₄		
0.00	8.00	24.00	10.5
0.01	8.00	24.01	10.5
0.10	8.00	24.10	10.5
1.00	6.00	19.00	10.0
4.00	4.00	16.00	9.0
8.00	0.25	8.75	8.0
	Na₂HPO₄		
0.00	200.00	400.00	9.0
0.01	200.00	400.01	9.0
0.10	190.00	380.10	9.0
1.00	190.00	381.00	9.0
4.00	180.00	364.00	9.0
8.00	180.00	368.00	9.0
	NaH₂PO₄		
0.00	40.00	40.00	4.0
0.01	40.00	40.01	4.0
0.10	40.00	40.10	4.0
1.00	40.00	41.00	4.0
4.00	10.00	14.00	4.5
8.00	4.00	12.00	5.0

Tab. 3.4 Koagulation von 0.05 % Natriummontmorillonitdispersion (M48) mit Natriumchlorid in Natriumphosphatlösung.

Phosphat-Konz. [mmol/l]	c_K in NaCl [mmol/l]	c_K in Na^+ -Konz [mmol/l]	pH
0	10	10.00	6.0
Na_3PO_4			
0.01	10	10.03	6.5
0.10	10	10.30	6.5
1.00	10	13.00	6.5
4.00	8	20.00	7.5
8.00	4	28.00	8.5
Na_2HPO_4			
0.01	20	20.02	5.3
0.10	20	20.20	5.3
1.00	40	42.00	6.2
4.00	40	48.00	7.5
8.00	40	56.00	8.0
NaH_2PO_4			
0.01	20	20.01	5.0
0.10	20	20.10	5.0
1.00	20	21.00	5.0
4.00	14	18.00	4.5
8.00	10	18.00	4.5

Tab. 3.5 Koagulation von 2 % Natriummontmorillonitdispersionen (M48) mit Natriumphosphaten in Natriumchloridlösung.

NaCl-Konz. [mmol/l]	c_k in Phosphat [mmol/l]	c_k in Na^+ -Konz. [mmol/l]	pH
	Na_3PO_4		
0	10.00	30.00	11.0
1	10.00	31.00	11.0
8	10.00	38.00	11.0
	Na_2HPO_4		
0	4.00	8.00	6.0
1	4.00	9.00	6.0
8	0.75	9.50	6.0
	NaH_2PO_4		
0	6.00	6.00	6.5
1	6.00	7.00	6.5
8	0.75	8.75	6.5
0	NaCl		
	6	6	6

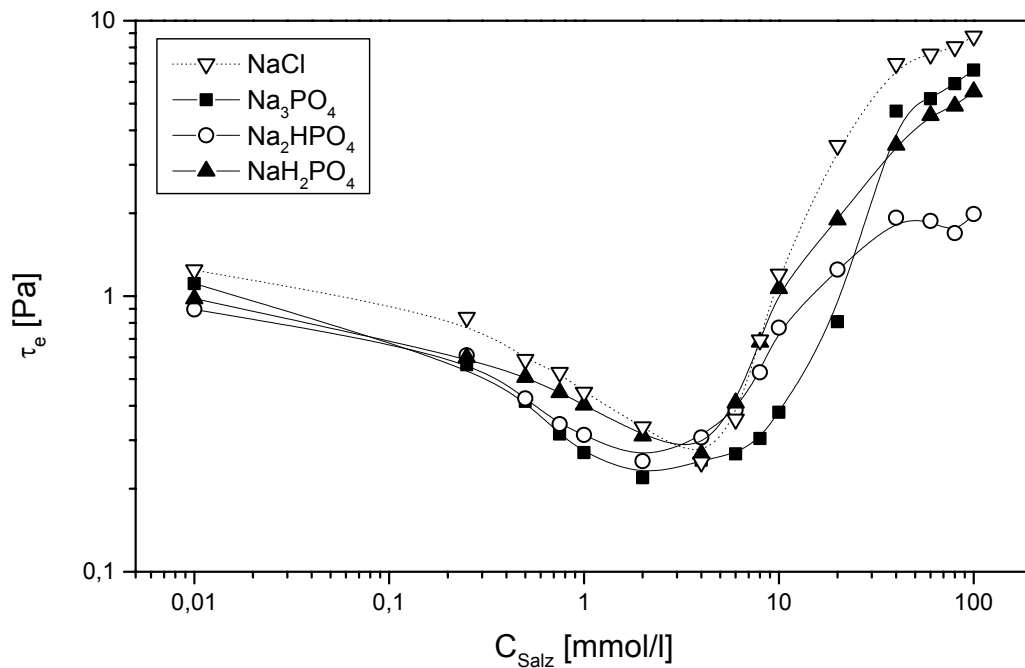


Abb. 3.65 Fließgrenze: 2 % Natriummontmorillonitdispersion (M48) mit Natriumchlorid, Natriumphosphat, Dinatriumhydrogenphosphat und Natriumdihydrogenphosphat.

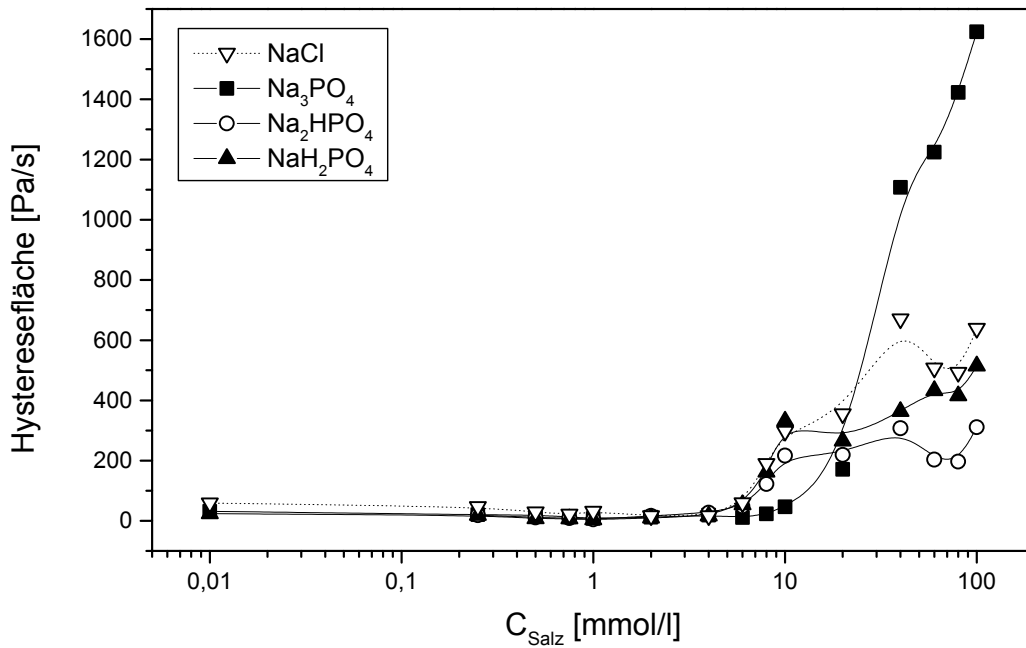


Abb. 3.66 Hysteresefläche: 2 % Natriummontmorillonitdispersion (M48) mit Natriumchlorid, Natriumphosphat, Dinatriumhydrogenphosphat und Natriumdihydrogenphosphat.

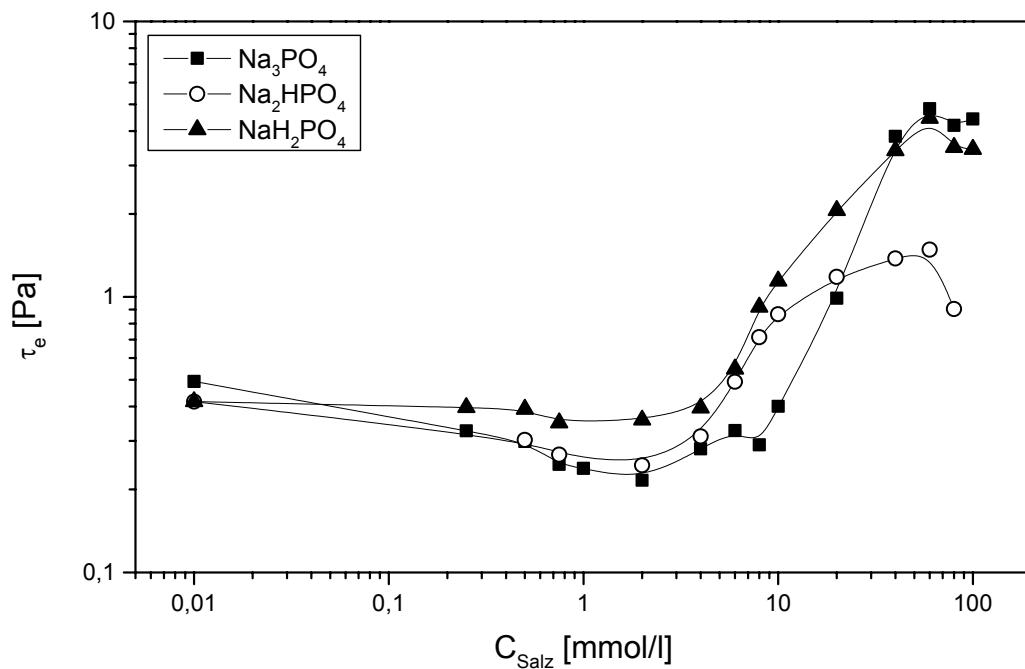


Abb. 3.67 Fließgrenze: 2 % Natriummontmorillonitdispersion (M48) mit Natriumphosphat, Dinatriumhydrogenphosphat und Natriumdihydrogenphosphat in 1 mmol/l Natriumchloridlösung.

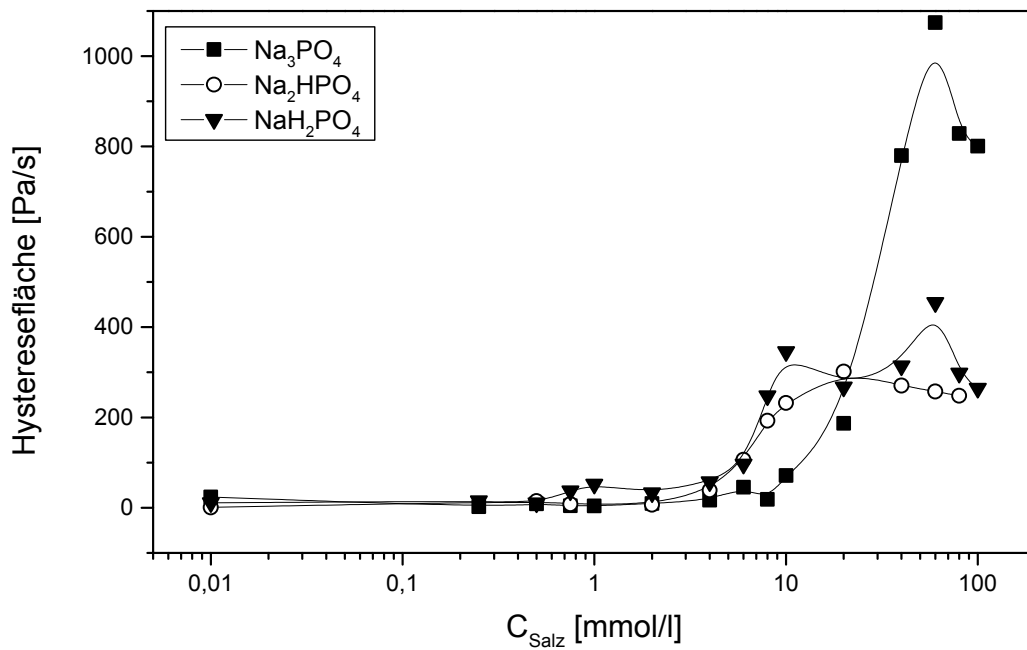


Abb. 3.68 Hysteresefläche: 2 % Natriummontmorillonitdispersion (M48) mit Natriumphosphat, Dinatriumhydrogenphosphat und Natriumdihydrogenphosphat in 1 mmol/l Natriumchloridlösung.

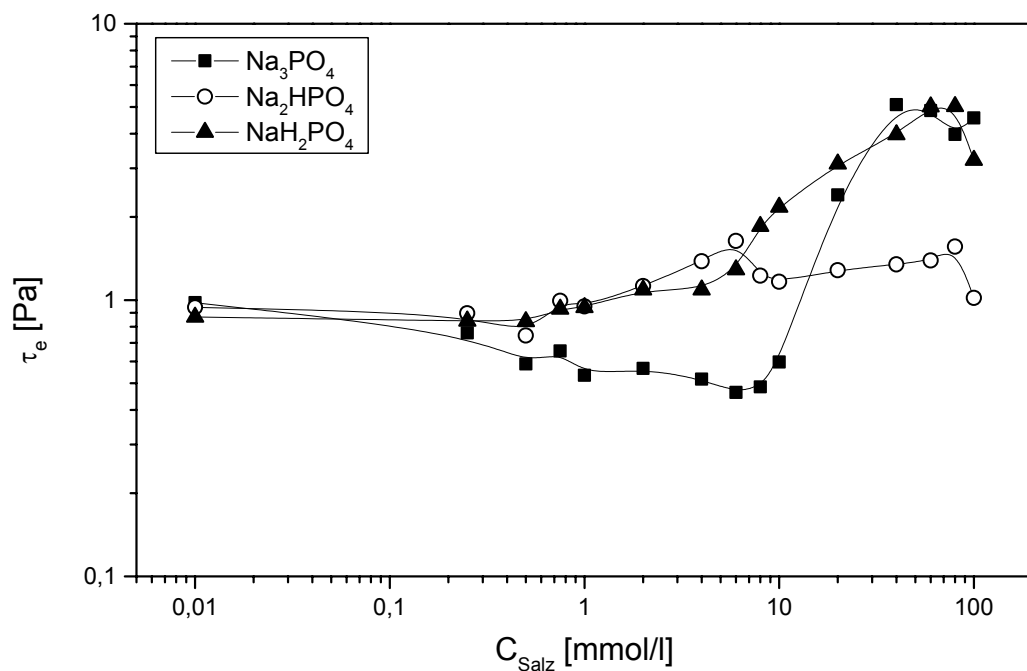


Abb. 3.69 Fließgrenze: 2 % Natriummontmorillonitdispersion (M48) mit Natriumphosphat, Dinatriumhydrogenphosphat und Natriumdihydrogenphosphat in 8 mmol/l Natriumchloridlösung.

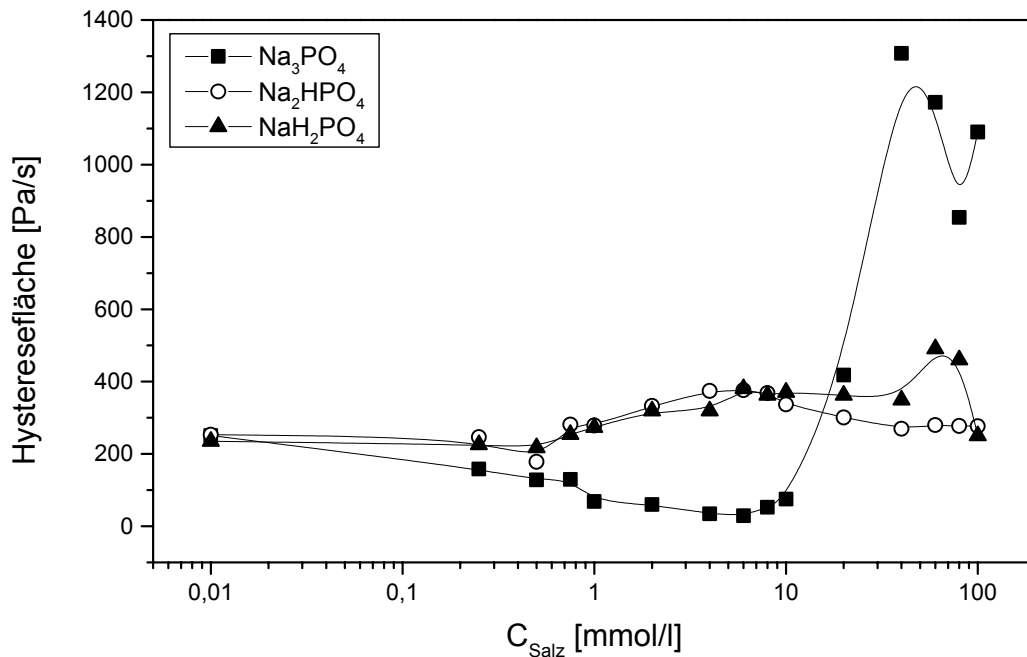


Abb. 3.70 Hysteresefläche: 2 % Natriummontmorillonitdispersion (M48) mit Natriumphosphat, Dinatriumhydrogenphosphat und Natriumdihydrogenphosphat in 8 mmol/l Natriumchloridlösung.

3.2.3.5 Diskussion

Die 0.05 % Natriummontmorillonitdispersionen M48 (griechischer Bentonit) mit Natriumphosphaten in Wasser und Natriumchloridlösungen verschiedener Konzentrationen (0.01 mmol/l bis 8 mmol/l) wiesen die höchsten c_k -Werte mit Dinatriumhydrogenphosphat (200 mmol/l) auf (Tab. 3.3). Bei steigender Natriumchloridkonzentration im Solvenz nehmen die c_k -Werte ab. Sind die Natriummontmorillonitdispersionen in Phosphatlösung angesetzt und wird die Natriumchloridkonzentration variiert, so werden die höchsten c_k -Werte (40 mmol/l Natriumchlorid) ebenfalls mit Dinatriumhydrogenphosphat erhalten (1 mmol/l bis 8 mmol/l). Dinatriumhydrogenphosphat kann wie erwartet zur Verflüssigung einer Montmorillonitdispersion verwendet werden.

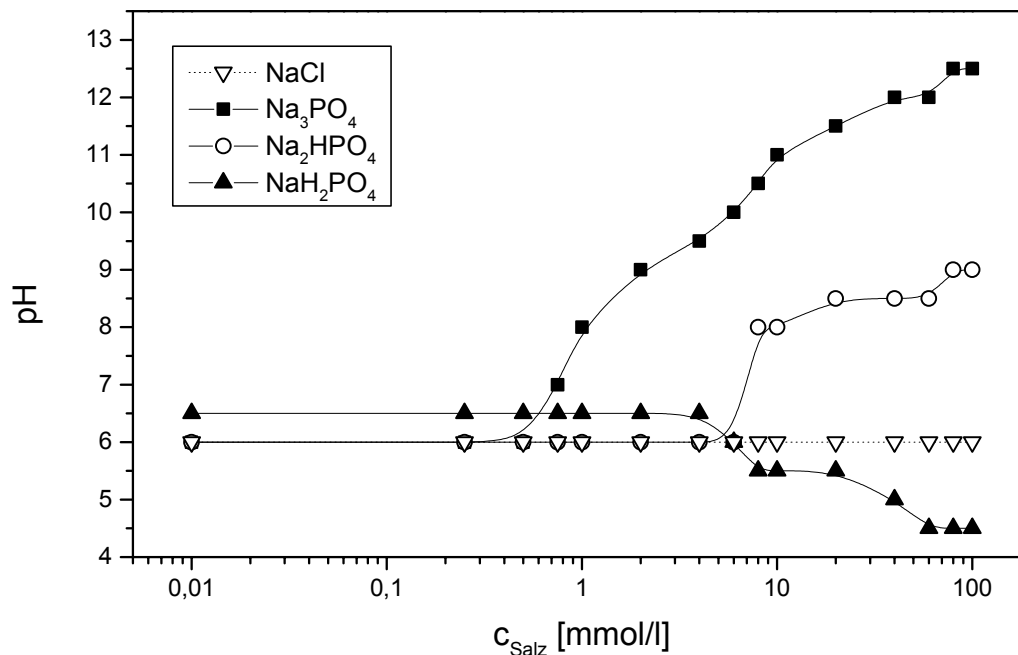


Abb. 3.71 pH-Wert: 2 % Natriummontmorillonitdispersion (M48) mit Natriumchlorid, Natriumphosphat, Dinatriumhydrogenphosphat und Natriumdihydrogenphosphat.

Bei Zugabe von Natriumphosphat zu einer Montmorillonitdispersion mit Natriumchlorid findet eine Versteifung statt. Insgesamt wird mit Konzentrationsanstieg der Phosphate die kritische Koagulation früher erreicht.

Mit 2 % Feststoffgehalt versetzte Natriummontmorillonitdispersionen M48 (griechischer Bentonit) mit Phosphatzusatz zeigen keine außergewöhnlich großen c_k -Werte. Die 2 % Dispersionen mit Natriumphosphat haben im Vergleich zu den 0.5 % Montmorillonitdispersionen leicht größere c_k -Werte. 2 % Dispersionen mit Dinatriumhydrogenphosphat und Natriumdihydrogenphosphat haben pH-Werte von pH 6 oder pH 6.5 (Abb. 3.71), während die 0.5 % Dispersionen pH 9 bzw. pH 4 zeigen.

4 Messung der elektrophoretischen Mobilität

Die Messung der elektrophoretischen Mobilität ist eine der Möglichkeiten, die Wechselwirkungen von Salzen mit den Oberflächen elektrostatisch stabilisierter Kolloide zu beurteilen (GOETZ UND PENNIMAN, 1976).

In Abbildung 4.1 sind die Fließgrenzen der Natriummontmorillonitdispersionen in Gegenwart von Natriumchlorid, Calciumchlorid und Cadmiumchlorid abgebildet, um die beginnende Aggregation zu veranschaulichen.

Die Messungen im PEN KEM 501[®] zeigen, dass die Konzentrationen der Calcium- und Cadmiumionen eine deutliche Auswirkung auf die elektrophoretische Mobilität haben (Abb. 4.2). Bei beginnender Aggregation (≥ 1 mmol/l) wird die Mobilität vermindert. Die Konzentration von Natriumchlorid hat keinen Einfluss auf die elektrophoretische Mobilität. Auch zwischen den Montmorilloniten M47 und M48 sind keine signifikanten Unterschiede zu erkennen.

Mit dem Zeta plus[®]-Gerät (Brookhaven Instruments GmbH) konnten keine vertrauenserweckenden Mobilitäten gemessen werden.

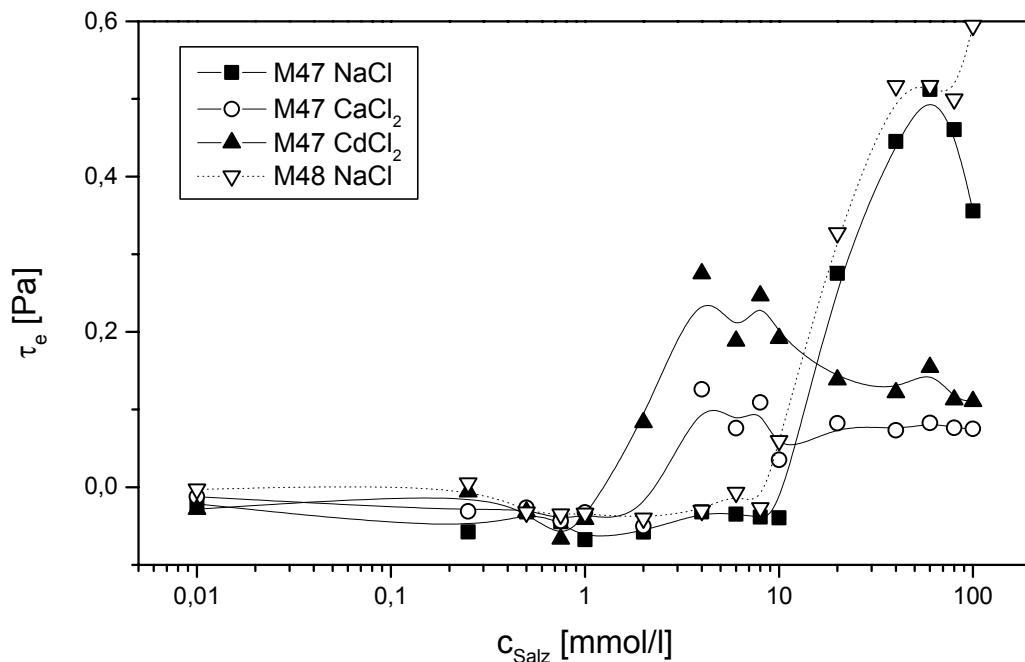


Abb. 4.1 Fließgrenze: 0.5 % Natriummontmorillonitdispersion (bayrischer Bentonit M47, griechischer Bentonit M48) mit Natriumchlorid, Calciumchlorid und Cadmiumchlorid.

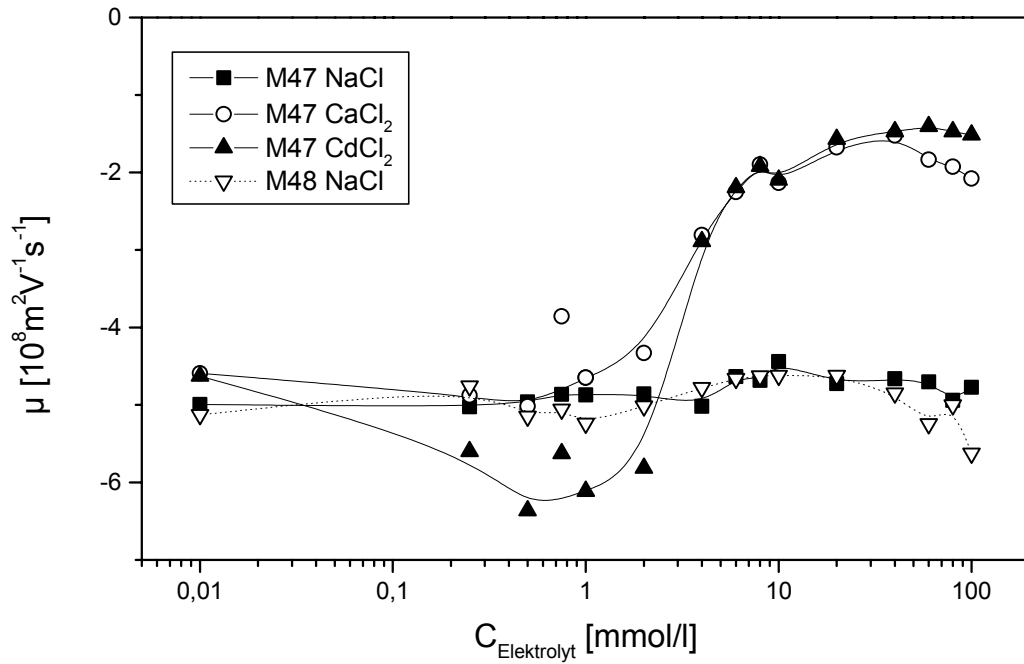


Abb. 4.2 Elektrophoretische Mobilität: 0.5 % Natriummontmorillonitdispersion (bayrischer Bentonit: M47, griechischer Bentonit: M48) mit Natriumchlorid, Calciumchlorid und Cadmiumchlorid.

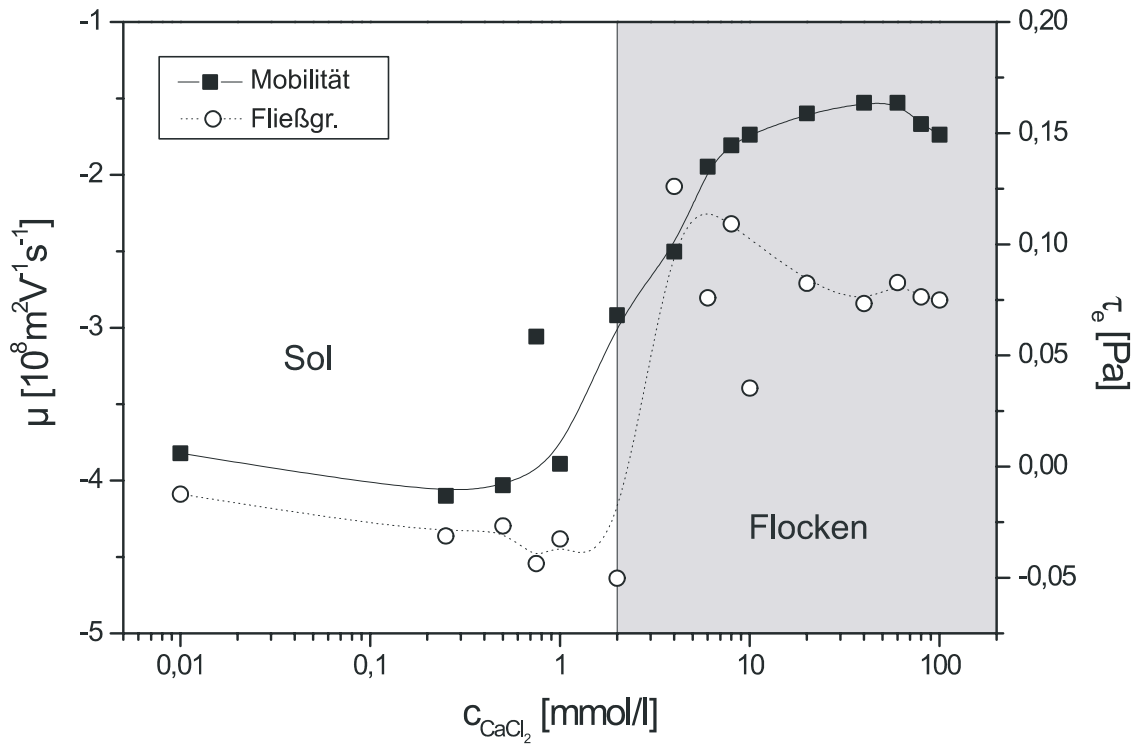


Abb. 4.3 Elektrophoretische Mobilität und Fließgrenze: 0.5 % Natriummontmorillonitdispersion (M47) und Calciumchlorid.

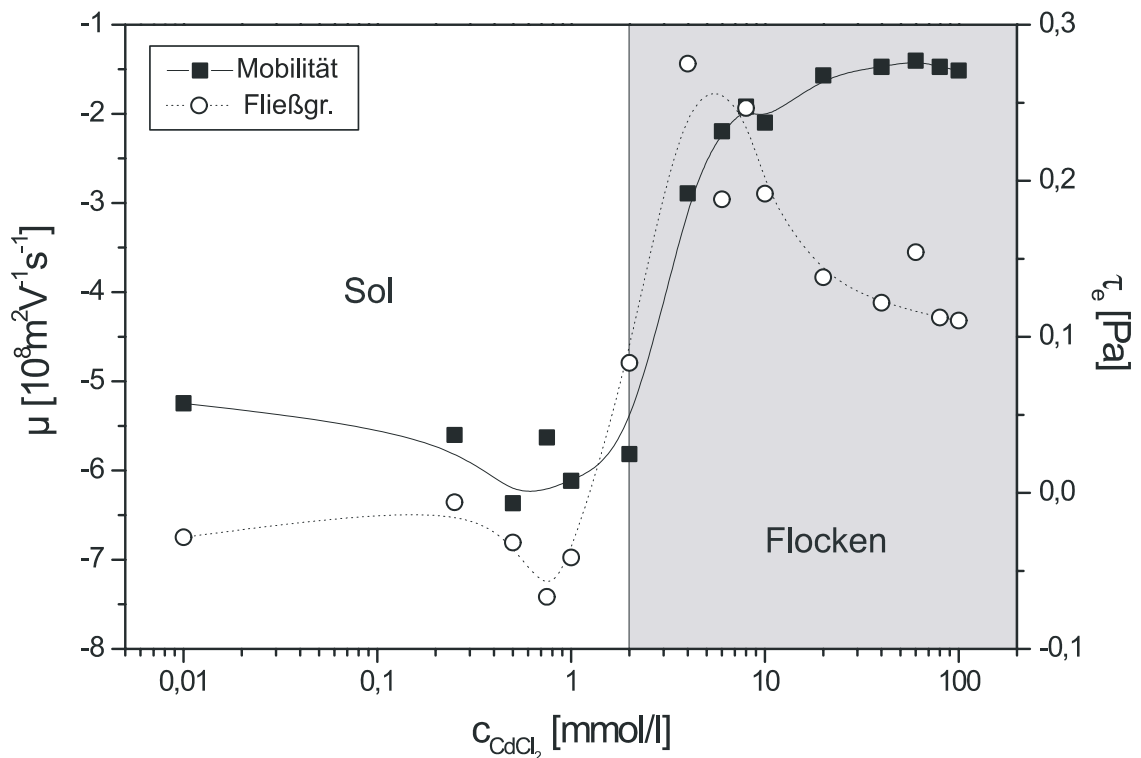


Abb. 4.4 Elektrophoretische Mobilität und Fließgrenze:
0.5 % Natriummontmorillonitdispersion (M47) und Cadmiumchlorid.

Wie Abbildung 4.3 zeigt, geht die Abnahme der Mobilität in Gegenwart des zweiwertigen Calciumions mit der Fließgrenze parallel. Oberhalb des c_k -Wertes nimmt die Mobilität deutlich ab. Die Bildung von Flocken liegt im Bereich des Wendepunktes in der Mobilitätskurve. Ein ähnlicher Verlauf der Mobilität und der Fließgrenze ist in Abbildung 4.4 mit Cadmiumionen und M47 zu erkennen.

5 Teilchengröße

Um Teilchendurchmesser zu bestimmen, stehen verschiedene Methoden zur Verfügung. Es wurde die Bestimmung durch Photonenkorrelationsspektroskopie mit dem Zeta-Plus-Gerät (Lichtstreuung) gewählt. Weiterhin wurde die Scheibenzentrifuge (Stokesschen Äquivalentdurchmesser) benutzt. Es ist bei beiden Methoden zu berücksichtigen, dass nur Äquivalentdurchmesser anstelle der wahren Dimensionen der plättchenförmigen Teilchen erhalten werden.

Die Teilchengröße der Natriummontmorillonitdispersionen nimmt mit beginnender Aggregation oberhalb des elektroviskosen Minimums zu. Die zweiwertigen Kationen zeigen dabei, wie nach der DLVO-Theorie gefordert, ihr hohes Aggregationsvermögen (Abb. 5.1). Der Äquivalentdurchmesser in der calciumhaltigen Dispersion steigt bis ca. 2500 nm, in der hoch konzentrierten cadmiumhaltigen Dispersion bis 3500 nm. Mit Natriumchlorid erreicht der scheinbare Durchmesser auch bei hoher Salzkonzentration nur ca. 1200 nm. Die Teilchengrößen der verschiedenen Montmorillonite M40a, M47, M48 und M50 unterscheiden sich in Natriumchloridlösungen nicht sehr stark (Abb. 5.2).

Die Stokesschen Äquivalentdurchmesser der Montmorillonitteilchen liegen in salzarmen Dispersionen zwischen 60 nm und 80 nm (Abb. 5.3). Diese Werte dürften den weitgehend isolierten Einzelschichten entsprechen. Nach der Koagulation steigen die Stokesschen Äquivalentdurchmesser der Montmorillonitteilchen M47 (bayrischer Bentonit) und M50 (türkischer Bentonit) auf etwa 130 nm an. Beim griechischen Bentonit (M48) und dem Bentonit aus Wyoming (M40a) steigen die Äquivalentdurchmesser bei deutlich höherer Salzkonzentration an (Abb. 5.3). Die Teilchengröße läuft bei M40a und M47 gut parallel mit der Fließgrenze (Abb. 5.4, Abb. 5.5). Auffallend sind die Abweichungen bei M48 und M50 (Abb. 5.6, Abb. 5.7).

Die scheinbaren durch Photonenkorrelation ermittelten Teilchengrößen folgen zwar dem Kurvenverlauf der Stokesschen Äquivalentdurchmesser, sind aber um etwa den Faktor 10 größer (Abb. 5.8). Die Stokesschen Äquivalentdurchmesser entsprechen eher den tatsächlichen Dimensionen. Infolge der Intensitätsgewichtung bei der Lichtstreuung werden die hydrodynamischen Durchmesser durch die Anwesenheit der größeren Teilchen oder Aggregate zu wesentlich größeren Werten verschoben.

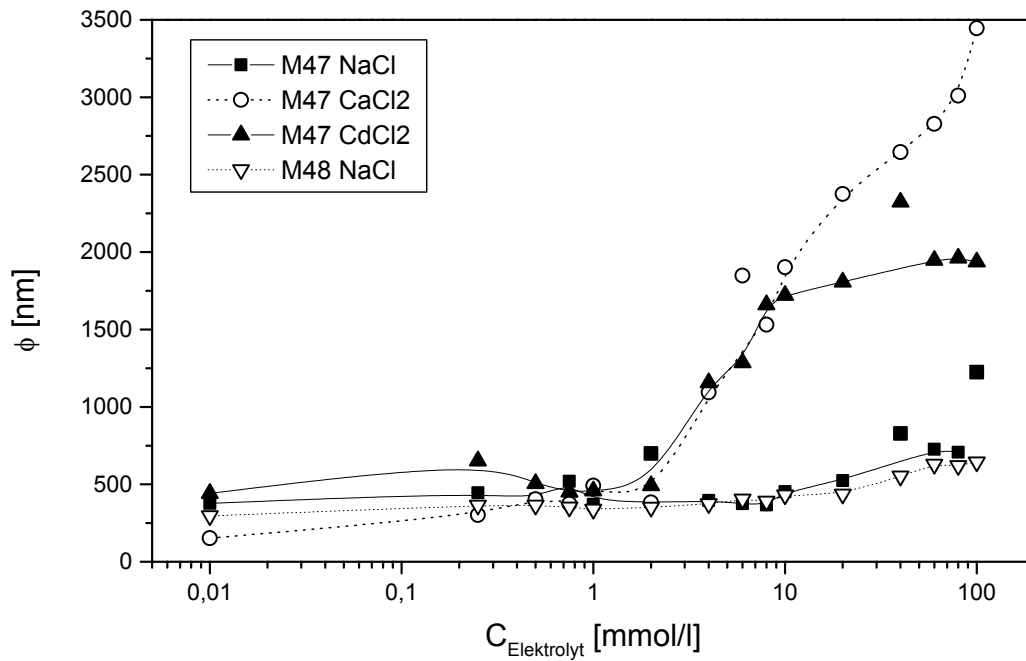


Abb. 5.1 Äquivalentdurchmesser (Lichtstreuung):
0.5 % Natriummontmorillonitdispersion (M47, M48)
mit Natriumchlorid, Calciumchlorid und Cadmiumchlorid.

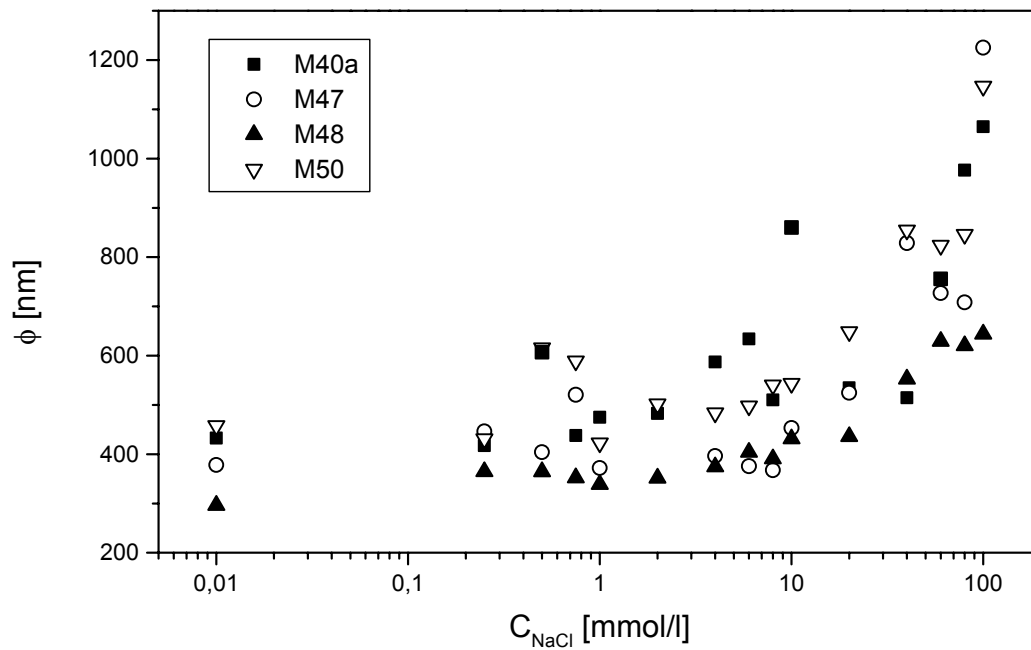


Abb. 5.2 Äquivalentdurchmesser (Lichtstreuung):
0.5 % Natriummontmorillonitdispersion (M40a, M 47, M48, M50)
und Natriumchlorid.

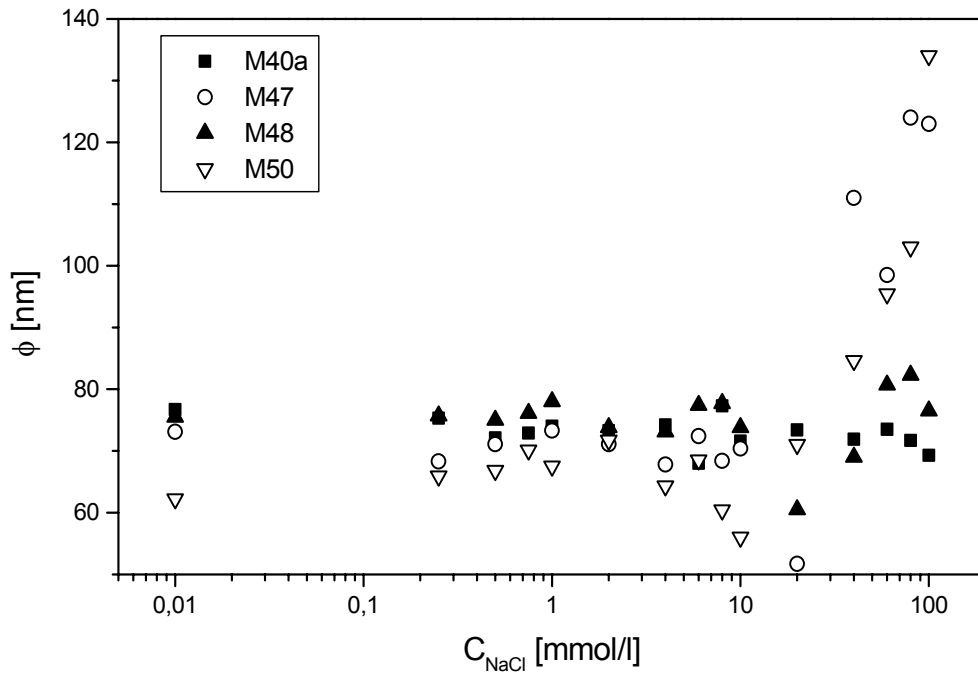


Abb. 5.3 Stokesscher Äquivalentdurchmesser (Scheibenzentrifuge): 0.5 % Natriummontmorillonitdispersion (M40a, M 47, M48, M50) und Natriumchlorid.

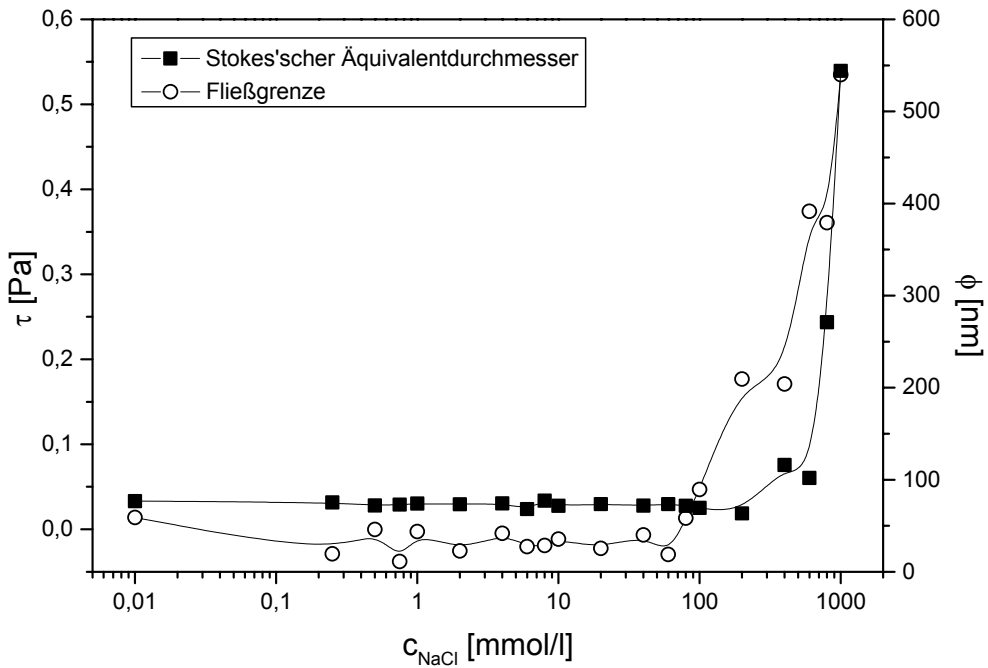


Abb. 5.4 Stokesscher Äquivalentdurchmesser (Scheibenzentrifuge) und Fließgrenze: 0.5 % Natriummontmorillonitdispersion (M40a) und Natriumchlorid.

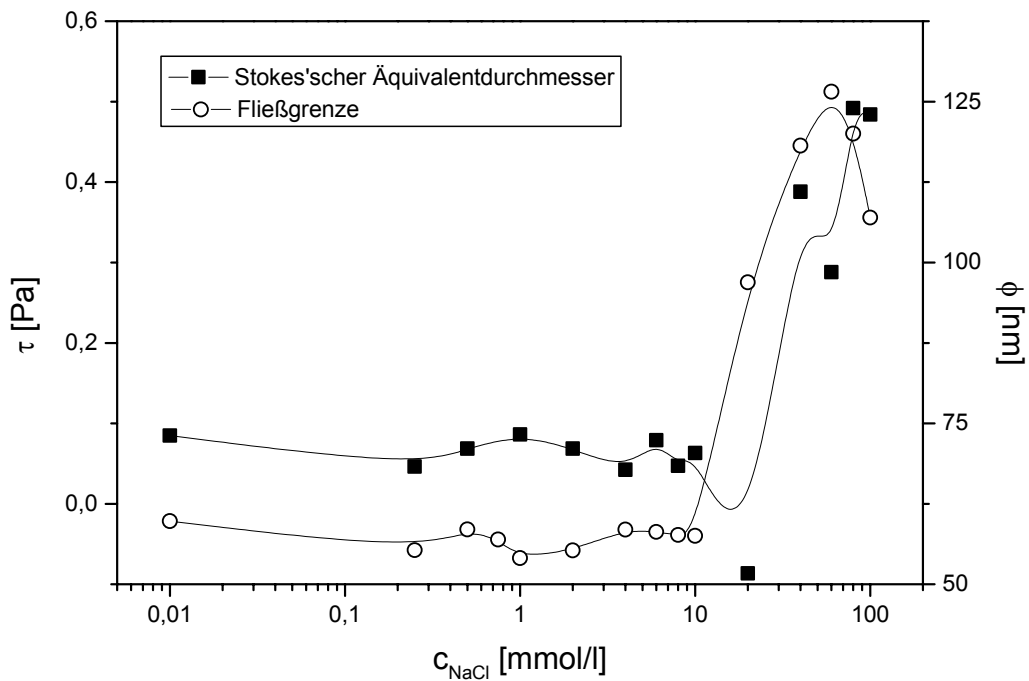


Abb. 5.5 Stokesscher Äquivalentdurchmesser (Scheibenzentrifuge) und Fließgrenze: 0.5 % Natriummontmorillonitdispersion (M47) und Natriumchlorid.

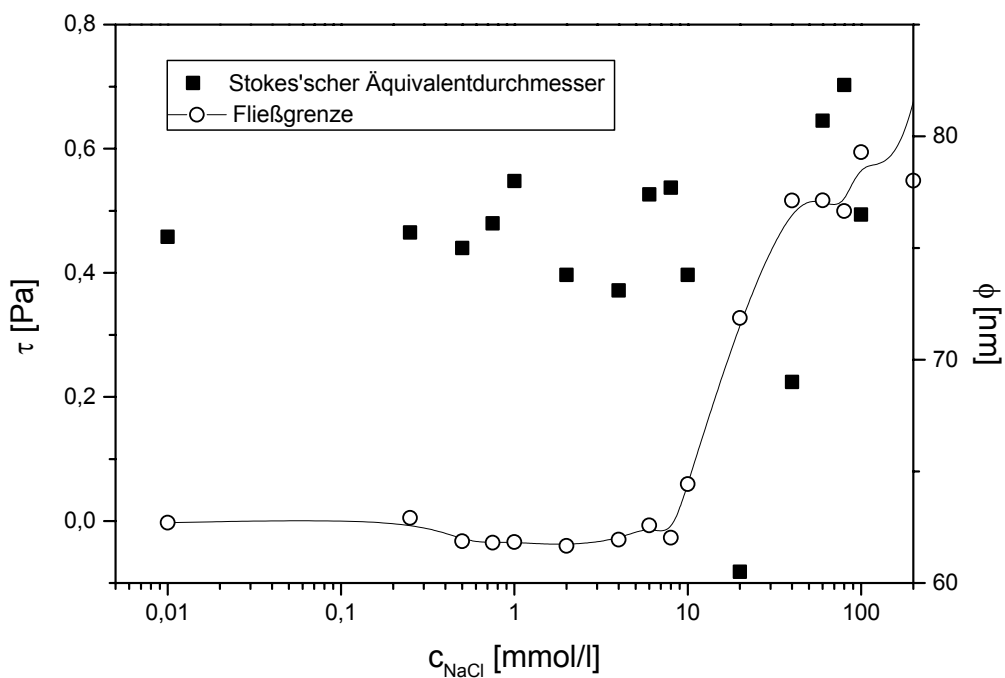


Abb. 5.6 Stokesscher Äquivalentdurchmesser (Scheibenzentrifuge) und Fließgrenze: 0.5 % Natriummontmorillonitdispersion (M48) und Natriumchlorid.

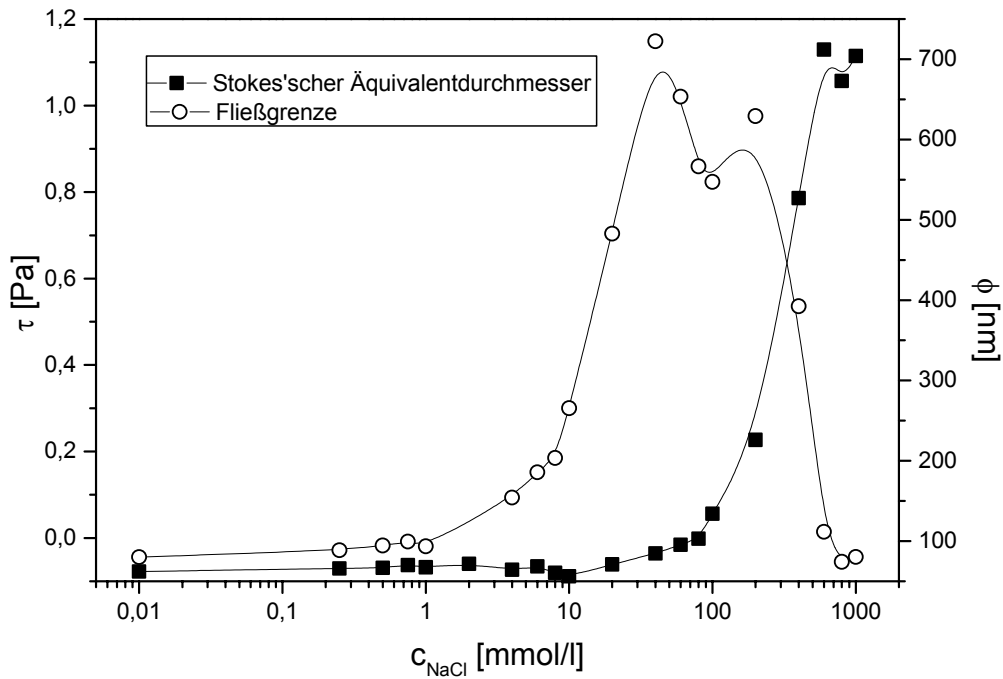


Abb. 5.7 Stokesscher Äquivalentdurchmesser (Scheibenzentrifuge) und Fließgrenze: 0.5 % Natriummontmorillonitdispersion (M50) und Natriumchlorid.

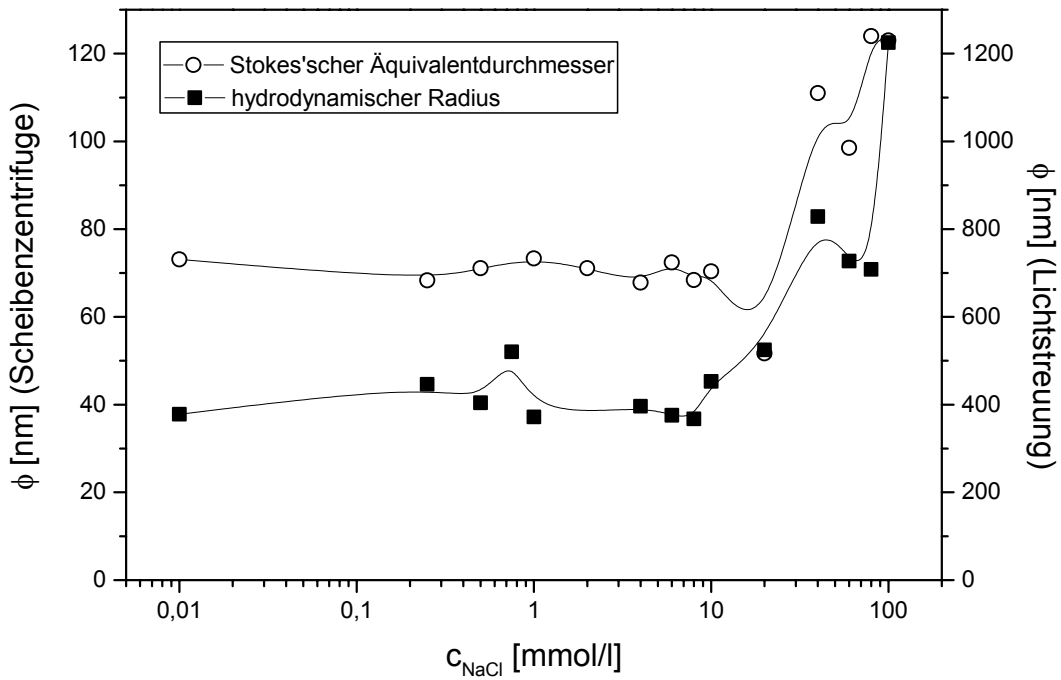


Abb. 5.8 Stokesscher Äquivalentdurchmesser (Scheibenzentrifuge) und hydrodynamischer Radius (Lichtstreuung): 0.5 % Natriummontmorillonitdispersion (M47) und Natriumchlorid.

6 Mikroskopische Aufnahmen

Für lichtmikroskopische Aufnahmen wurden einige Tropfen 2 % Natriummontmorillonit M47 (bayrischer Bentonit) in Calciumchloridlösung verschiedener Konzentrationen bei gleicher Vergrößerung untersucht (Abb. 6.1 bis Abb. 6.4). Die einzelnen Teilchen in der Dispersion sind dabei als helle oder dunkle Objekte zu erkennen. Das Sol weist eine stärkere Hintergrundtrübung auf. Flocken sind als helle große Aggregate wiedergegeben.

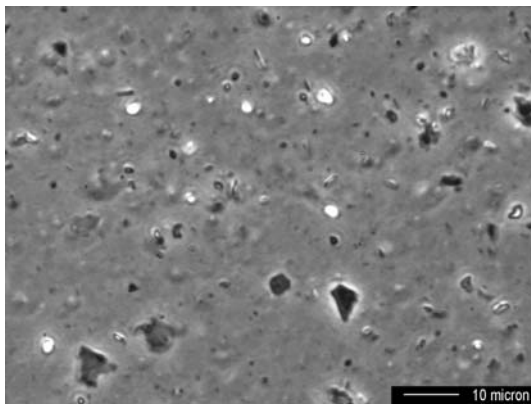


Abb. 6.1 2 % Montmorillonit (M47)
0.01 mmol/l CaCl_2 (Sol).

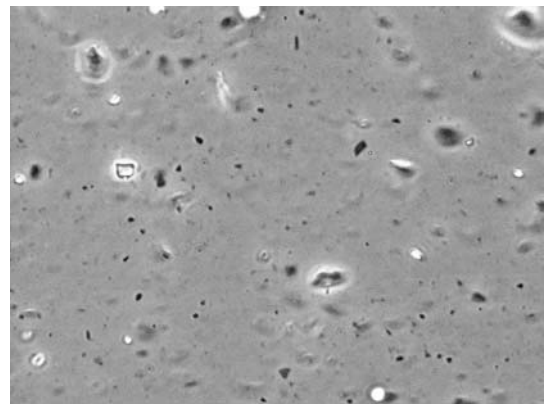


Abb. 6.2 2 % Montmorillonit (M47)
2 mmol/l CaCl_2 (Sol).

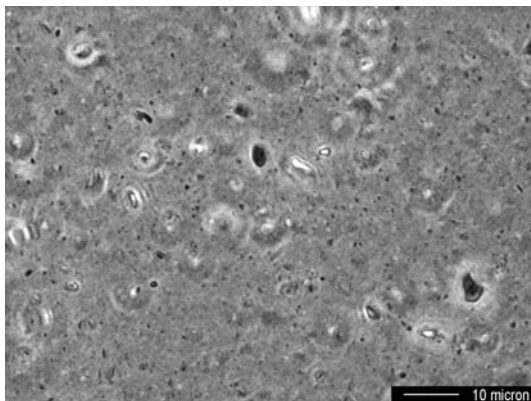


Abb. 6.3 2 % Montmorillonit (M47)
6 mmol/l CaCl_2 (Gel).

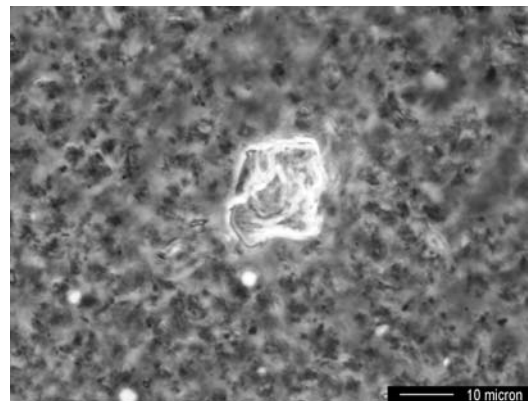


Abb. 6.4 2 % Montmorillonit (M47)
600 mmol/l CaCl_2
(Flocken).

7 ESEM Aufnahmen

Die folgenden Abbildungen wurden mit einem ESEM-Elektronenmikroskop aufgenommen. Der Nachteil ist, dass die Dispersionen vorher gefriergetrocknet werden mussten. Es wurden die 2 % Natriummontmorillonitdispersionen M47 (bayrischer Bentonit) und M48 (griechischer Bentonit) mit Natriumchlorid (Abb. 7.1 bis Abb. 7.4) bzw. Calciumchlorid (Abb. 7.5 bis Abb. 7.10) abgebildet. Die Aufnahmen zeigen die einzelnen Lamellen, die sich in der Gefriertrocknung aus den einzelnen Mineralplättchen bilden. Zum Teil können auch die einzelnen Aggregate (Flocken) in den Proben mit hoher Elektrolytzugabe erkannt werden. Unterschiede zwischen den Tonen M47 und M48 können mit dieser Methode nicht kenntlich gemacht werden.

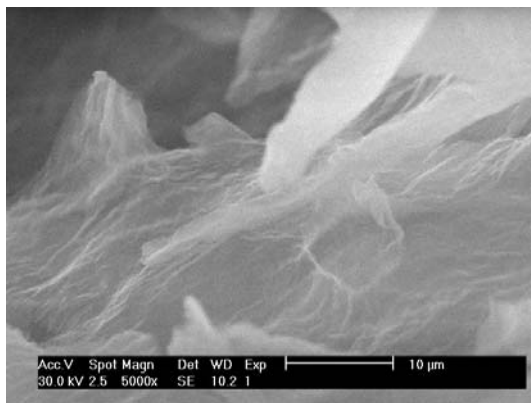


Abb. 7.1 2 % Montmorillonit (M47)
0.01 mmol/l NaCl (Sol).

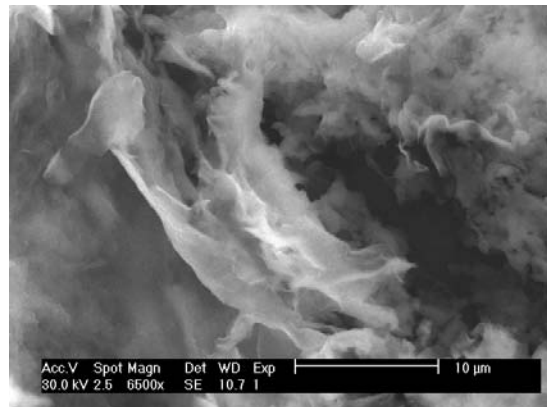


Abb. 7.2 2 % Montmorillonit (M47)
80 mmol/l NaCl (Gel).

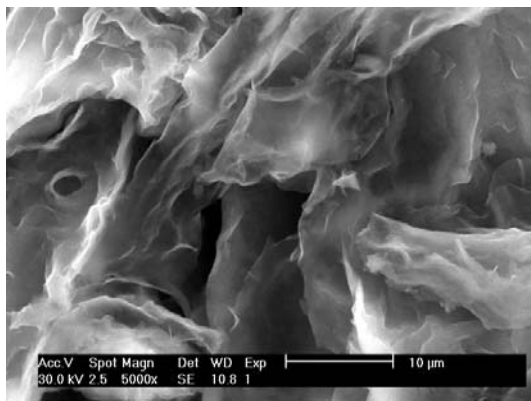


Abb. 7.3 2 % Montmorillonit (M48)
4 mmol/l NaCl
(elektroviskoses Minimum).

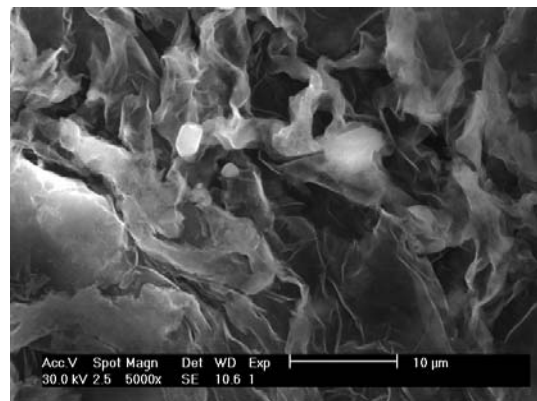


Abb. 7.4 2 % Montmorillonit (M48)
80 mmol/l NaCl (Gel).

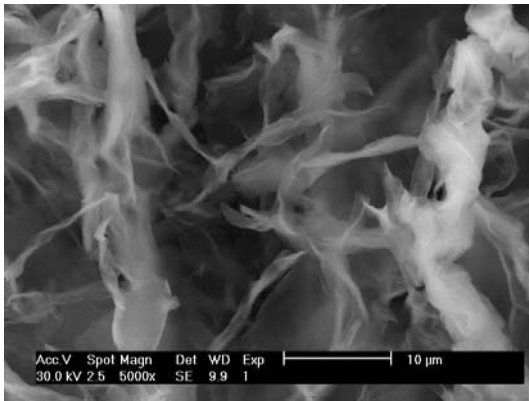


Abb. 7.5 2 % Montmorillonit (M47)
0.01 mmol/l CaCl_2 (Sol).

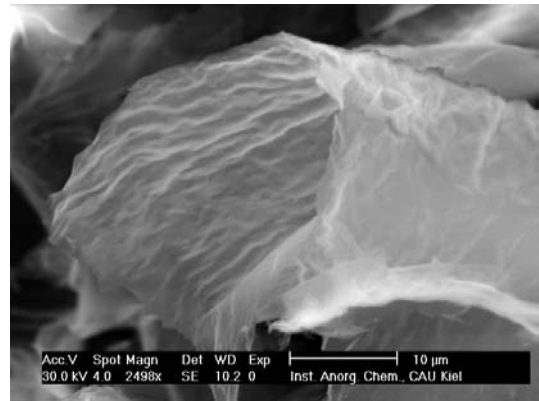


Abb. 7.6 2 % Montmorillonit (M47)
0.5 mmol/l CaCl_2 (Sol).

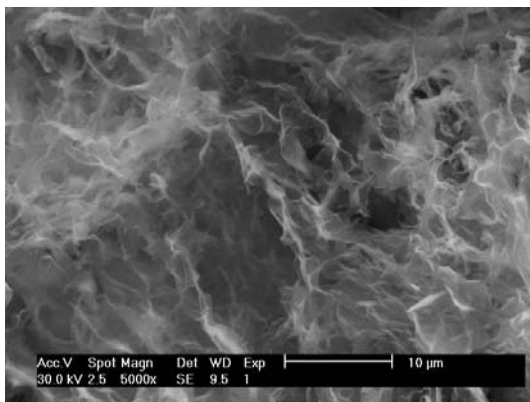


Abb. 7.7 2 % Montmorillonit (M47)
1 mmol/l CaCl_2
(elektroviskoses Minimum).

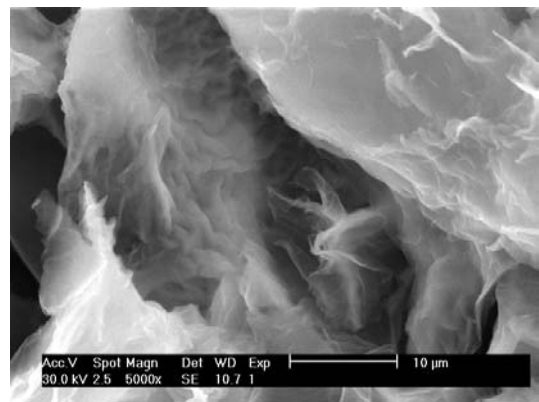


Abb. 7.8 2 % Montmorillonit (M47)
6 mmol/l CaCl_2 (Gel).

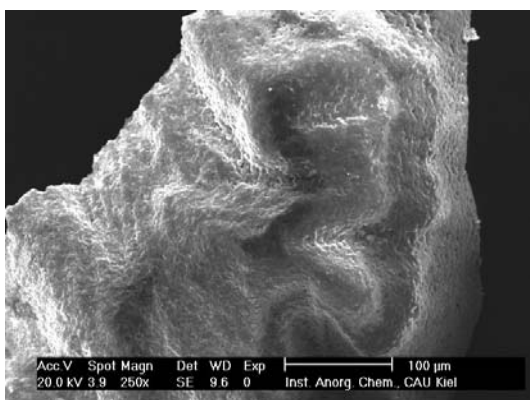


Abb. 7.9 2 % Montmorillonit (M47)
1000 mmol/l CaCl_2
(Flocken).

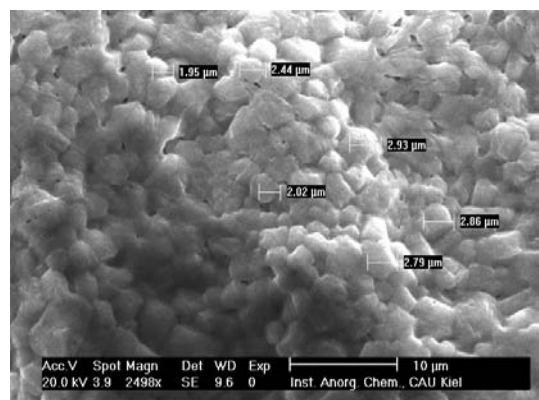


Abb. 7.10 2 % Montmorillonit (M47)
1000 mmol/l CaCl_2
(Flocken).

8 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluss von Kationen auf die Stabilität und das Fließverhalten von Montmorillonitdispersionen untersucht. Zu diesem Zweck wurden Bentonite aus Wyoming, Griechenland, der Türkei und aus Bayern nach TRIBUTH UND LAGALY (1986a, b) gereinigt und in die Natriumform überführt.

Untersucht wurde der Einfluss verschiedener Salze (Natriumchlorid, Calciumchlorid, Cadmiumchlorid, Aluminiumnitrat und Natriumphosphaten) auf die Fließeigenschaften. Die kritische Koagulationskonzentration der stark verdünnten Dispersionen wurde durch visuelle Beurteilung ermittelt. Höher konzentrierte Dispersionen wurden durch rheologische Messungen beurteilt. Durch rheologische Messungen wurden Fließgrenzen, Hystereseflächen und Komplianzen bestimmt. In Zustandsdiagrammen konnte bei geringer Elektrolytkonzentration zwischen Sol und repulsiven Gel unterschieden werden.

Die c_k -Werte zeigen den typischen Einfluss der ein- bzw. zweiwertigen Kationen (Tab. 8.1). Natriummontmorillonitdispersionen M47 (bayrischer Bentonit) mit Natriumchlorid haben c_k -Werte von 6 mmol/l (0.5 % und 1 %) bzw. 4 mmol/l (2 % bis 4.5 %) (Tab.3.1). Der griechische Montmorillonit (M48) aggregiert zwar stärker, die Fließgrenzen sind größer, die kritische Koagulationskonzentration mit Natriumchlorid ist jedoch leicht höher (6 mmol/l bis 10 mmol/l Natriumchlorid). Mit steigendem Feststoffanteil (0.5 % bis 4.5 %) nimmt die kritische Koagulationskonzentration von Natriumchlorid ab.

Die zweiwertigen Ionen komprimieren die elektrische Doppelschicht (wie von der DLVO-Theorie gefordert) und begünstigen Flächen / Flächen-Aggregate. Natriummontmorillonitdispersionen (M47) mit Calcium- bzw. Cadmiumchlorid haben c_k -Werte von 2 mmol/l bei 0.5 % bis 4.5 % Feststoffanteil.

Aluminiumnitrat bewirkt einen niedrigen c_k -Wert in den Natriummontmorillonitdispersionen M48 (0.5 % bis 4.5 %) von 0.5 mmol/l, der pH-Wert liegt zwischen pH 4.5 und pH 5.5. Bei Zugabe von Natronlauge (2 Mol / Mol Al^{3+} bis 8 Mol / Mol Al^{3+}) veränderten sich die c_k -Werte nur geringfügig (0.75 mmol/l) (Tab. 3.2).

Phosphate sind als „Verflüssiger“ von Tonmineraldispersionen bekannt. Ursache ist die bevorzugte Adsorption von Phosphationen. Phosphationen werden entweder direkt durch Anionenaustausch an den Rändern gebunden oder ersetzen strukturelle OH^- -Gruppen an den Rändern. Allerdings zeigt sich die verflüssigende Wirkung der Phosphationen nicht sehr ausgeprägt, wenn Natriumphosphat anstelle

von Natriumchlorid zur c_k -Bestimmung benutzt wird (Tab. 8.1). Der c_k -Wert von Natriumphosphat ist nicht so viel höher als von Natriumchlorid. Bei diesen Konzentrationen (10 mmol/l) ist die Phosphatkonzentration noch zu niedrig um eine deutliche Erhöhung des c_k -Wertes zu verursachen. Es scheint eher die pH Erhöhung zu sein, die den c_k -Wert auf 10 mmol/l anhebt, da auch die Phosphatspezies ähnliche Werte wie Natriumchlorid zeigen.

Tab. 8.1 Koagulation und Salzkonzentration bei maximaler Fließgrenze von 2 % Natriummontmorillonitdispersion (M47, M48).

Montmorillonit	Salz	c_k [mmol/l]	pH	Salzkonz. bei max. Fließgr. [mmol/l]	max. τ_e [Pa]
M47 (Bayern)	NaCl	4.00	6.5	40.00	6.35
	CaCl₂	2.00	6.5	6.00	5.42
	CdCl₂	2.00	6.5	8.00	5.58
	Al(NO₃)₃	0.75	4.5	4.00	5.54
	Al(NO₃)₃+ 4 NaOH	0.75	5.0	2.00	10.58
	Al(NO₃)₃+ 6 NaOH	0.50	5.5	2.00	32.25
M48 (Milos)	NaCl	6.00	6.5	400.00	11.15
	CaCl₂	4.00	6.5	6.00	5.26
	Al(NO₃)₃	0.50	4.5	2.00	31.08
	Al(NO₃)₃+ 2 NaOH	0.50	4.5	6.00	50.15
	Al(NO₃)₃+ 4 NaOH	0.50	5.0	8.00	58.01
	Al(NO₃)₃+ 6 NaOH	0.50	5.5	8.00	87.56
	Al(NO₃)₃+ 8 NaOH	0.50	5.0	2.00	30.64
	Na₃PO₄	10.00	11.0	100.00	6.62
	Na₂HPO₄	4.00	6.0	100.00	1.98
	NaH₂PO₄	6.00	6.5	100.00	5.53

Die „verflüssigende“ Wirkung des Phosphates zeigt sich aber sehr ausgeprägt bei niedrigen Montmorillonitgehalten (Tab. 3.3). Mit Dinatriumhydrogenphosphat steigt der c_k -Wert bei der 0.05 % Natriummontmorillonitdispersion bis 400 mmol/l Na⁺ an (pH 9). Natriumdihydrogenphosphat erreicht infolge des niedrigen pH-Wertes

(pH 4) nur 40 mmol/l Na^+ . Am wenigsten ist der Einfluss des tertiären Phosphates ausgeprägt (24 mmol/l Na^+), da die Phosphatadsorption infolge des pH-Wertes (pH 10.5) stark erniedrigt ist. Dass kaum eine Verflüssigung mit dem Natriumphosphat in der konzentrierten Montmorillonitdispersion ($\geq 2\%$ Massenanteil) eintritt, hängt mit der Umorientierung der Plättchen in eine vorwiegende Parallelorientierung und der Koagulation über Kanten / Kanten-Kontakte zusammen (ZIESMER UND LAGALY, 2003).

Die Fließgrenze ist ein Maß für die Stabilität oder anfänglichen Plastizität der Natriummontmorillonitdispersionen. Nach dem Überschreiten der kritischen Koagulationskonzentrationen nehmen die Fließgrenzen stark zu. Dabei kommt es häufig zu starken Schwankungen durch nicht homogene Koagulation. Dies trat insbesondere in Dispersionen mit Aluminiumnitrat und Natronlauge auf, die bei sehr hohen Konzentrationen ein Gel mit makroskopisch sichtbaren Flocken bildeten. Der griechische Bentonit M48 wies deutlich höhere Fließgrenzen im aggregierten Zustand auf als der bayrische Bentonit M47 (Tab.8.1). Dies dürfte nicht nur mit der etwas höheren Schichtladung zusammenhängen (Tab. 2.1), sondern auch mit der Teilchengestalt.

Die Wertigkeit der Gegenionen wirkt sich deutlich auf die Sol-Gel-Zustandsdiagramme aus, vor allem bei Natriummontmorillonitdispersionen mit niedrigen Feststoffgehalten und hohen Salzkonzentrationen. Bei etwa 10 mmol/l Natriumchlorid liegt mit wenig Feststoff ein schmaler Zustandbereich von Flocken vor. Mit zunehmender Salzkonzentration entwickelt sich ein ausgedehntes Feld des Gels, das bei höherer Konzentration erneut von einem Gebiet mit Flocken abgelöst wird. Calciumchlorid, Cadmiumchlorid und Aluminiumnitrat bilden schon bei deutlich niedrigerer Salzkonzentration attraktive Gele aus, die bei Zunahme der Salzkonzentration in Flocken und danach wieder in Gel übergehen. Die Bildung repulsiver Gele wurden nur bei dem griechischen Montmorillonit M48 bei hohem Feststoffgehalt festgestellt, was wiederum seine höhere Neigung zur Aggregation anzeigt. Damit werden auch viele technische Befunde über die besondere Eignung der Bentonites von Milos besser verstanden.

9 Literaturverzeichnis

ABEND S, BONNEKE N, GUTSCHNER U, LAGALY G (1998) Stabilization of emulsions by heterocoagulation of clay minerals and layered double hydroxides. *Coll. Polym. Sci.* **276**, 730-737.

ABEND S (1999) Die Aggregation von Tonmineralen und ihr Einfluss auf feststoffstabilisierte Emulsionen. *Dissertation*, Universität Kiel.

ABEND S, LAGALY G (2000) Sol-gel transitions of sodium montmorillonite dispersions. *Appl. Clay Sci.* **16**, 201-227.

BARNES HA, HUTTON JF, WALTERS K (1989) An introduction to rheologie. Rheologie Series Bd. **3**, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo.

BENNA M, KBIR-ARIGUEB N, MAGNIN A, BERGAYAT F (1999) Effect of pH on rheological properties of purified sodium bentonite suspensions. *J. Colloid Interf. Sci.*, **218**, 442-455.

BLUM T (2001) Charakterisierung und Quantifizierung von Bentoniten. *Diplomarbeit*, Universität Kiel.

BRANDENBURG U (1990) Fließverhalten von Bentonit-Dispersionen. *Dissertation*, Universität Kiel.

BRANDENBURG U, LAGALY G (1988) Rheological properties of sodium montmorillonite dispersions. *Appl. Clay Sci.* **3**, 263-279.

BOLLAND MDA, POSNER AM, QUIRK JP (1980) PH-independent and pH-dependent surface charges on bentonites. *Clays Clay Min.* **28**, 412.

CALLAGHAN IC, OTTEWILL RH (1974) Interparticle forces in montmorillonite gels. *Disc. Faraday Soc.* **57**, 110-118.

DÖRFLER HD (1994) Grenzflächen- und Kolloidchemie. *VCH*, Weinheim, New York, Basel, Cambridge; Tokio.

EECKMAN JP, LAUDELOUT H (1960) Chemical stability of hydrogen-montmorillonite suspensions. *Kolloid Z.* **178**, 99.

EWALD (1993) Die Porosität der n-Alkylammoniummontmorillonite. *Diplomarbeit*, Universität Kiel.

EWALD (1995) Die Zugänglichkeit von Schichtzwischenräumen bei der Gasadsorption. *Dissertation*, Universität Kiel.

FRIEND JP, HUNTER RJ (1971) Plastic flow behavior of coagulated suspensions treated as a reptizations phenomenon. *J. Colloid Interf. Sci.* **37**, 548-556.

FREY E, LAGALY G (1979) Selective coagulation in mixed colloidal suspensions. *J. Colloid Interf. Sci.* **70**, 46-55.

FUKUSHIMA (1984) X-ray diffraction study of aqueous montmorillonite emulsions. *Clays Clay Min.* **32**, 320-326.

GÜVEN N (1992) Molecular aspects of clay-water interactions. In: GÜVEN N, POLLASTRO RM (Hrsg.), CMS workshop lectures, Vol **4**, *The clay Minerals Society*, Boulder, Colorado.

GOETZ PJ, PENNIMAN JG (1976) A new technique for electrophoretic measurements. *Am. Lab.*, No **10**.

HOFMANN U, HAUSDORF A (1952) Neue Erkenntnisse auf dem Gebiet der Thixotropie, insbesondere bei tonhaltigen Gelen. *Kolloid Z. Z. Polymere* **125**, 86-99.

HOFMANN A, FAHN R, WEISS A (1957) Thixotropie bei Kaolinit und interkristalline Quellung bei Montmorillonit. *Kolloid Z. Z. Polymere* **151**, 97.

HUNTER RJ (1993) Introduction to modern colloid science. *Oxford Sci: Pub.*, Oxford

KASPERSKI KL, HEPLER CHT, HEPLER LG (1986) Viscosities of dilute aqueous suspensions of montmorillonite and kaolinite clays. *Can. J. Chem.* **64**, 1919-1924.

KULICKE WM (Hrsg.) (1986) Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen. *Hülthig und Wepf*, Basel, Heidelberg, New York.

LAGALY G (1986) Colloids. *Ullmann A7*, Verlag Chemie, Weinheim.

LAGALY G (1986a) in: KULICKE WM (Hrsg.) Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen. *Hülthig und Wepf*, Basel, Heidelberg, New York.

LAGALY G (1989) Principles of flow of kaolin and bentonite dispersions. *Appl. Clay Sci.* **4**, 105-123.

LAGALY G (1993) in: JASMUND K, LAGALY G (Hrsg.) Tonminerale und Tone. *Steinkopff Verlag*, Darmstadt.

LAGALY G (1994) Layer charge determination by alkylammonium ions. In: MERMUT AR (Hrsg.), Charge characteristics of 2:1 clay minerals. CMS Workshop Lectures Bd. **6**. *The Clay Minerals Soc.*, Boulder, Colorado, 1-46.

LAGALY G, SCHULZ O, ZIMEHL R (1997) Dispersionen und Emulsionen. *Steinkopff Verlag*, Darmstadt.

MARGULIES L, COHEN E, ROZEN H (1987) Photostabilization of bioresmethrin by organic cations on a clay surface. *Pestic. Sci.* **18**, 79-87.

MACOSKO CW (1994) Rheology principles, measurements and applications, in: Advances in interfacial engineering series. *VCH*, New York, Weinheim, Cambridge.

MEIER LP, KAHR G (1999) Determination of the cation exchange capacity (CEC) of clay minerals using the complexes of copper (II) ion with triethylenetetramine and tetraethylenpentamine. *Clays Clay Min.* **47**, 386-388.

MEZGER T (2000) Das Rheologie-Handbuch. *Vincentz*, Hannover.

MOURCHID A, DELVILLE A, LAMBARD J, LÉCOLIER E, LEVITZ P (1995) Phase diagram of colloidal dispersions of anisotropic charged particles: equilibrium properties, structure and rheology of laponite suspensions. *Langmuir* **11**, 1942-1959.

MÜLLER RH (1996) Zetapotential und Partikelladung in der Laborpraxis. *Wissenschaftl. Verlagsges. mbH*, Stuttgart.

MURRAY HH (1999) Clays for our future. In: KODAMA H, MERMUT AR, TORRANCE JK (Hrsg.) *Clays for our future Proc. 11th Int. Clay Conf.*, Ottawa, Canada, 1997 published by ICC97 Organizing Comitee, Ottawa, Canada, 1-11.

NITSCHKE R, SIMON F (1997) Bestimmung des Zetapotentials aus Messungen der elektrophoretischen Mobilität. *tm-Technisches Messen* **3**, 108-113.

OLPHEN H VAN (1977) An introduction to clay colloid chemistry. 2nd Ed. *John Wiley & Sons*, New York, London, Sydney, Toronto.

PAVER H, MARSCHALL CE (1934) The role of aluminium in the reaction of clays. *J. Soc. Chem. Ind.* **53**, 750.

PENNER D (1998) Das Aggregationsverhalten von Montmorillonitdispersionen unter dem Einfluss organischer und anorganischer Elektrolyte. *Dissertation*, Universität Kiel.

PENNER D, LAGALY G (2000) Influence of organic and inorganic salts on the aggregation of montmorillonite dispersions. *Clays Clay Min.* **48**, 246-255.

PERMIEN T (1992) Einfluss organischer Verbindungen auf die kolloidalen Eigenschaften von Tonmineraldispersionen. *Dissertation*, Universität Kiel.

PERMIEN T, LAGALY G (1994a) The rheological and colloidal properties of bentonite dispersions in the presence of organic compounds. I. Flow behaviour of sodiumbentonite in water-alcohol. *Clay Min.* **29**, 751-760.

PERMIEN T, LAGALY G (1994b) The rheological and colloidal properties of bentonite dispersions in the presence of organic compounds. II. Flow behavior of Wyoming bentonite in water-alcohol. *Clay Min.* **29**, 761-766.

PERMIEN T, LAGALY G (1994c) The rheological and colloidal properties of bentonite dispersions in the presence of organic compounds. IV. Sodium montmorillonite in the presence of acids. *Appl. Clay Sci.* **9**, 251-263.

PERMIEN T, LAGALY G (1995) The rheological and colloidal properties of bentonite dispersions in the presence of organic compounds. V. Bentonite and sodium montmorillonite and surfactants. *Clays Clay Min.* **43**, 229-236.

RAND B, PEKENC E, GOODWIN JW, SMITH RW (1980) Investigation into the existence of edge-face coagulated structures in Na-montmorillonite suspensions. *J. Chem. Soc. Faraday I* **76**, 225-235.

RAWLE A (1993) Detemination of particle size. Photon Correlation Spectroscopy. *Malvern Instrumens*.

REESE, 1994 Tonmineralstabilisierte Emulsionen. *Dissertation*, Universität Kiel.

ROBERT J (1996) ESEM and seeing things you've never seen before. *Philips Electron Optics*, Eindhoven.

SCHRAMM G (1995) Einführung in Rheologie und Rheometrie. *Gebr. HAAKE GmbH*, Karlsruhe.

SCHRAMM LL, KWAK JCT (1982) Influence of exchangeable cation composition on the size and shape of montmorillonite particles in dilute suspensions, *Clays Clay Min.* **30**, 40-48.

SOHM R, TADROS TF (1989) Viscoelastic properties of sodium montmorillonite (Gelwhite H) suspensions. *J. Colloid Interf. Sci.* **132**, 62-71.

TRIBUTH H, LAGALY G (1986a) Aufbereitung und Identifizierung von Boden- und Lagerstättentonen. I. Aufbereitung der Proben im Labor, *GIT Fachz. Lab.* **30**, 524-529.

TRIBUTH H, LAGALY G (1986b) Aufbereitung und Identifizierung von Boden- und Lagerstättentonen. II. Korngrößenanalyse und Gewinnung von Tonsubfraktionen, *GIT Fachz. Lab.* **30**, 771-776.

VALI H, BACHMANN L (1988) Ultrastructure and flow behavior of colloidal smectite dispersions. *J. Colloid Interf. Sci.* **126**, 278-291.

VALI H, KOHLER, EE, BACHMANN L, FÖRSTER O (1988) Elektronenmikroskopische Untersuchungen von Mischungen aus Portlandzement und Smectit-Suspensionen. *Schr. Angew. Geol. Karlsruhe* **4**, 275.

WENDELBO R, ROSENQUIVST IT (1987) Effects of anion adsorption on mechanical properties of clay-water systems. In: SCHULTZ LG, VAN OLPHEN H, MUMPTON FA (Hrsg.) *Proceedings of the international clay conference, Denver, 1985*, The Clay Minerals Soc., Bloomington, Indiana, 422-426.

WESTFEHLING R (1987) Über den Ladungsnullpunkt von Tonmineralien. *Dissertation*, Universität Kiel.

WHALLEY WR, MULLINS CE (1991) Effect of the saturating cation on tactoid size distribution in bentonite suspensions. *Clay Min.* **26**, 11-17.

ZIESMER S (2002) Das Fließverhalten von Montmorillonitdispersionen unter dem Einfluß ionisch modifizierter Polyethylenglycole. *Dissertation*, Universität Kiel.

ZIESMER S, LAGALY G (2003) Colloid Chemistry of clay minerals: the coagulation of montmorillonite dispersions. *Adv. Colloid Interf. Sci.* **100**, 105-128.

10 Anhang

- Abb. 1 Viskosität: Natriummontmorillonit (M47) und Natriumchlorid.
- Abb. 2 Retardationszeit: Natriummontmorillonit (M47) und Natriumchlorid.
- Abb. 3 Speichermodul: Natriummontmorillonit (M47) und Natriumchlorid.
- Abb. 4 Verlustmodul: Natriummontmorillonit (M47) und Natriumchlorid.
-
- Abb. 5 Viskosität: Natriummontmorillonit (M47) und Calciumchlorid.
- Abb. 6 Retardationszeit: Natriummontmorillonit (M47) und Calciumchlorid.
- Abb. 7 Speichermodul: Natriummontmorillonit (M47) und Calciumchlorid.
- Abb. 8 Verlustmodul: Natriummontmorillonit (M47) und Calciumchlorid.
-
- Abb. 9 Viskosität: Natriummontmorillonit (M47) und Cadmiumchlorid.
- Abb. 10 Retardationszeit: Natriummontmorillonit (M47) und Cadmiumchlorid.
- Abb. 11 Speichermodul: Natriummontmorillonit (M47) und Cadmiumchlorid.
- Abb. 12 Verlustmodul: Natriummontmorillonit (M47) und Cadmiumchlorid.
-
- Abb. 13 Viskosität: Natriummontmorillonit (M48) und Natriumchlorid.
- Abb. 14 Retardationszeit: Natriummontmorillonit (M48) und Natriumchlorid.
- Abb. 15 Speichermodul: Natriummontmorillonit (M48) und Natriumchlorid.
- Abb. 16 Verlustmodul: Natriummontmorillonit (M48) und Natriumchlorid.
-
- Abb. 17 Viskosität: Natriummontmorillonit (M48) und Aluminiumnitrat.
- Abb. 18 Retardationszeit: Natriummontmorillonit (M48) und Aluminiumnitrat.
- Abb. 19 Speichermodul: Natriummontmorillonit (M48) und Aluminiumnitrat.
- Abb. 20 Verlustmodul: Natriummontmorillonit (M48) und Aluminiumnitrat.
-
- Abb. 21 Viskosität: 1 % Natriummontmorillonit (M48) mit Aluminiumnitrat und Natronlauge (x Mol NaOH / Mol Al³⁺).
- Abb. 22 Retardationszeit: 1 % Natriummontmorillonitdispersion (M48) mit Aluminiumnitrat und Natronlauge (x Mol NaOH / Mol Al³⁺).
- Abb. 23 Speichermodul: 1 % Natriummontmorillonitdispersion (M48) mit Aluminiumnitrat und Natronlauge (x Mol NaOH / Mol Al³⁺).

- Abb. 24 Verlustmodul: 1 % Natriummontmorillonitdispersion (M48) mit Aluminiumnitrat und Natronlauge (x Mol NaOH / Mol Al³⁺).
- Abb. 25 Viskosität: 2 % Natriummontmorillonitdispersion (M48) mit Aluminiumnitrat und Natronlauge (x Mol NaOH / Mol Al³⁺).
- Abb. 26 Retardationszeit: 2 % Natriummontmorillonitdispersion (M48) mit Aluminiumnitrat und Natronlauge (x Mol NaOH / Mol Al³⁺).
- Abb. 27 Speichermodul: 2 % Natriummontmorillonitdispersion (M48) mit Aluminiumnitrat und Natronlauge (x Mol NaOH / Mol Al³⁺).
- Abb. 28 Verlustmodul: 2 % Natriummontmorillonitdispersion (M48) mit Aluminiumnitrat und Natronlauge (x Mol NaOH / Mol Al³⁺).
- Abb. 29 Viskosität: 3 % Natriummontmorillonitdispersion (M48) mit Aluminiumnitrat und Natronlauge (x Mol NaOH / Mol Al³⁺).
- Abb. 30 Retardationszeit: 3 % Natriummontmorillonitdispersion (M48) mit Aluminiumnitrat und Natronlauge (x Mol NaOH / Mol Al³⁺).
- Abb. 31 Speichermodul: 3 % Natriummontmorillonitdispersion (M48) mit Aluminiumnitrat und Natronlauge (x Mol NaOH / Mol Al³⁺).
- Abb. 32 Verlustmodul: 3 % Natriummontmorillonitdispersion (M48) mit Aluminiumnitrat und Natronlauge (x Mol NaOH / Mol Al³⁺).
- Abb. 33 Viskosität: 4 % Natriummontmorillonitdispersion (M48) mit Aluminiumnitrat und Natronlauge (x Mol NaOH / Mol Al³⁺).
- Abb. 34 Retardationszeit: 4 % Natriummontmorillonitdispersion (M48) mit Aluminiumnitrat und Natronlauge (x Mol NaOH / Mol Al³⁺).
- Abb. 35 Speichermodul: 4 % Natriummontmorillonitdispersion (M48) mit Aluminiumnitrat und Natronlauge (x Mol NaOH / Mol Al³⁺).
- Abb. 36 Verlustmodul: 4 % Natriummontmorillonitdispersion (M48) mit Aluminiumnitrat und Natronlauge (x Mol NaOH / Mol Al³⁺).
- Abb. 37 Viskosität: 2 % Natriummontmorillonitdispersion (M47) mit Aluminiumnitrat und Natronlauge (x Mol NaOH / Mol Al³⁺).
- Abb. 38 Retardationszeit: 2 % Natriummontmorillonitdispersion (M47) mit Aluminiumnitrat und Natronlauge (x Mol NaOH / Mol Al³⁺).

- Abb. 39 Speichermodul: 2 % Natriummontmorillonitdispersion (M47) mit Aluminiumnitrat und Natronlauge (x Mol NaOH / Mol Al³⁺).
- Abb. 40 Verlustmodul: 2 % Natriummontmorillonitdispersion (M47) mit Aluminiumnitrat und Natronlauge (x Mol NaOH / Mol Al³⁺).
- Abb. 41 Viskosität: 2 % Natriummontmorillonitdispersion (M48) mit Natriumphosphat und Natriumchlorid.
- Abb. 42 Speichermodul: 2 % Natriummontmorillonitdispersion (M48) mit Natriumphosphat und Natriumchlorid.
- Abb. 43 Verlustmodul: 2 % Natriummontmorillonitdispersion (M48) mit Natriumphosphat und Natriumchlorid.
- Abb. 44 Viskosität: 2 % Natriummontmorillonitdispersion (M48) mit Dinatriumhydrogenphosphat und Natriumchlorid.
- Abb. 45 Speichermodul: 2 % Natriummontmorillonitdispersion (M48) mit Dinatriumhydrogenphosphat und Natriumchlorid.
- Abb. 46 Verlustmodul: 2 % Natriummontmorillonitdispersion (M48) mit Dinatriumhydrogenphosphat und Natriumchlorid.
- Abb. 47 Viskosität: 2 % Natriummontmorillonitdispersion (M48) mit Natriumdihydrogenphosphat und Natriumchlorid.
- Abb. 48 Speichermodul: 2 % Natriummontmorillonitdispersion (M48) mit Natriumdihydrogenphosphat und Natriumchlorid.
- Abb. 49 Verlustmodul: 2 % Natriummontmorillonitdispersion (M48) mit Natriumdihydrogenphosphat und Natriumchlorid.

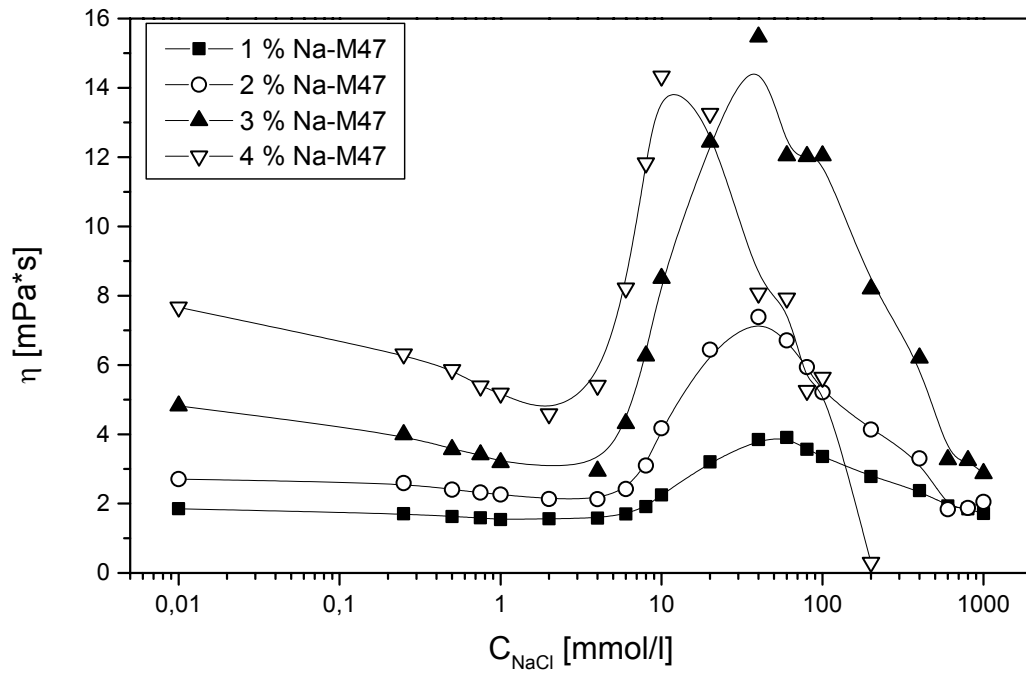


Abb. 1 Viskosität: Natriummontmorillonit (M47) und Natriumchlorid.

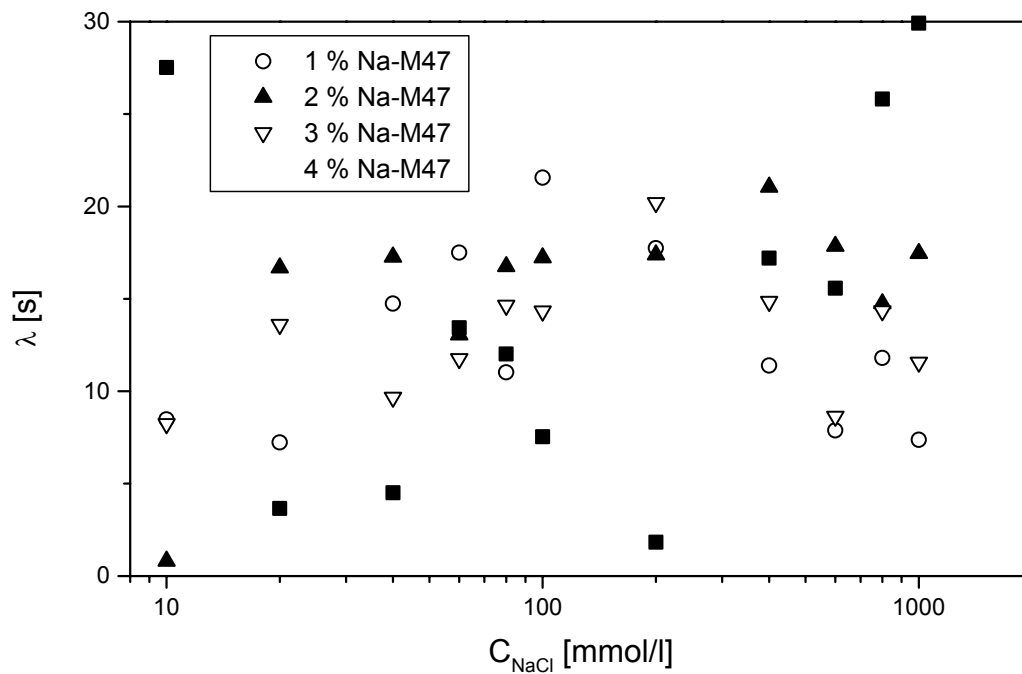


Abb. 2 Retardationszeit: Natriummontmorillonit (M47) und Natriumchlorid.

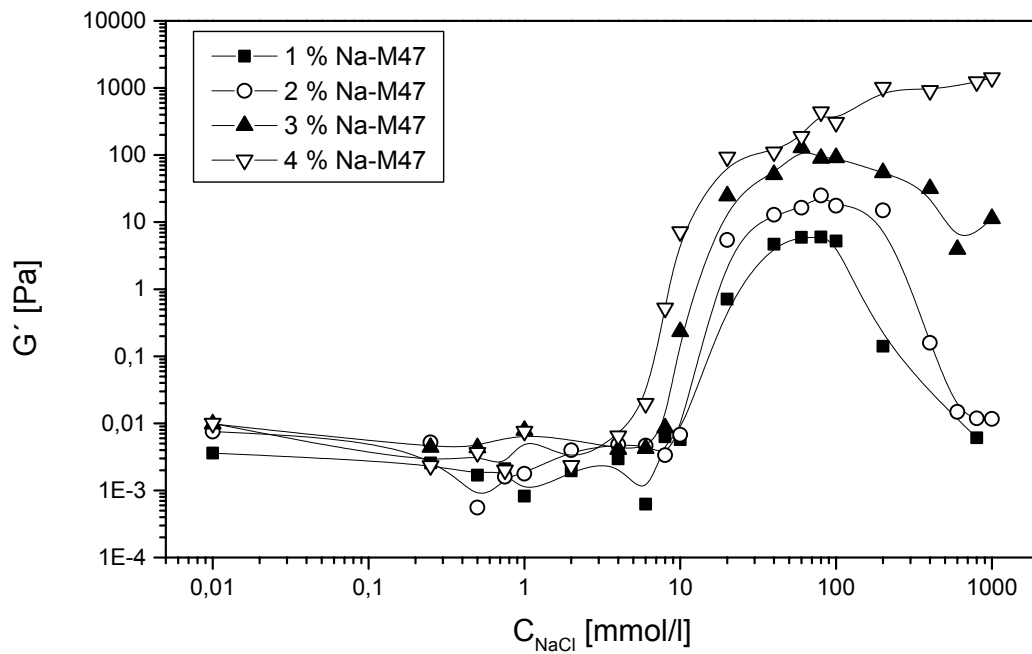


Abb. 3 Speichermodul: Natriummontmorillonit (M47) und Natriumchlorid.

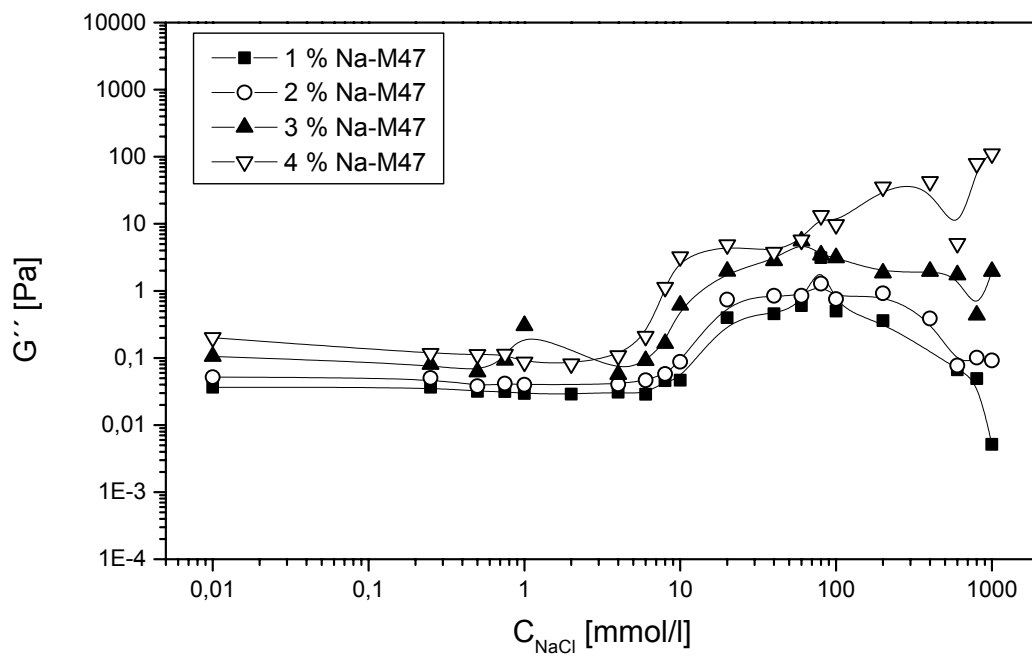


Abb. 4 Verlustmodul: Natriummontmorillonit (M47) und Natriumchlorid.

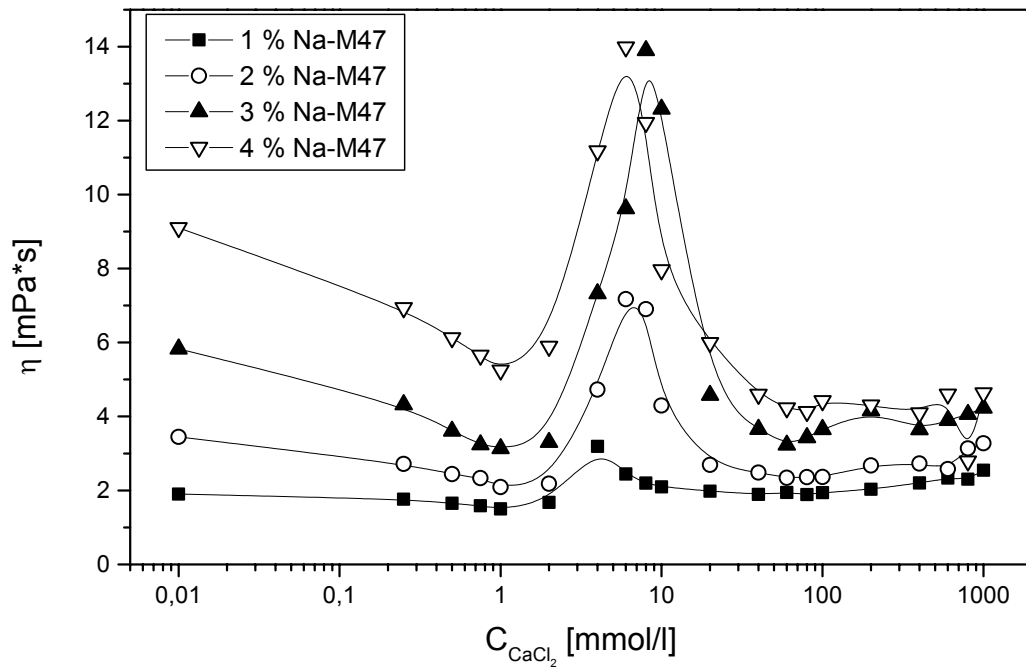


Abb. 5 Viskosität: Natriummontmorillonit (M47) und Calciumchlorid.

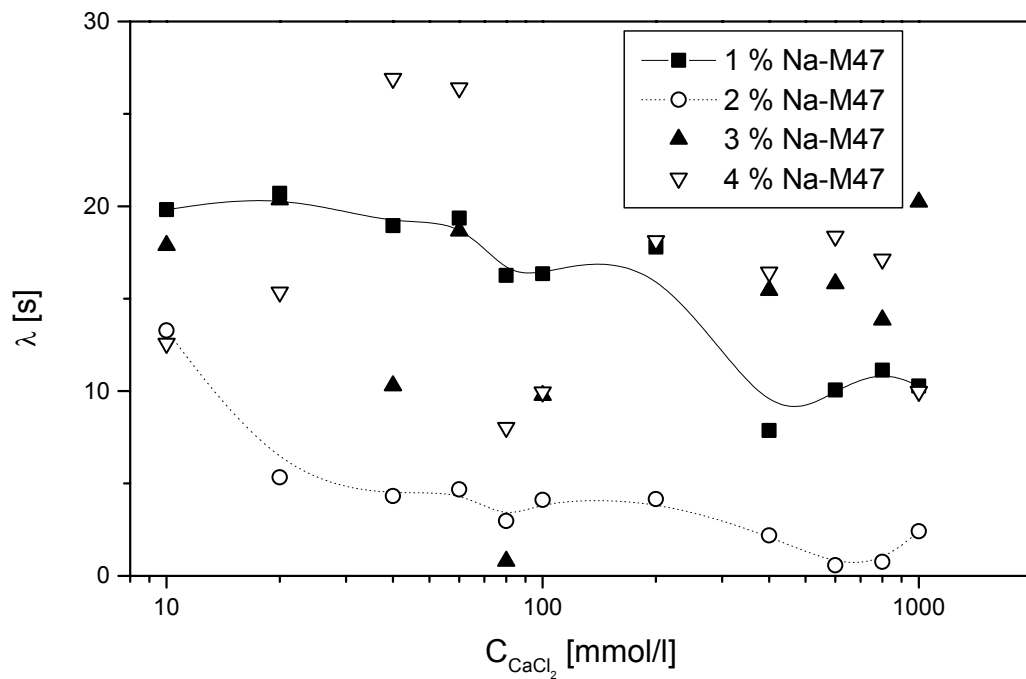


Abb. 6 Retardationszeit: Natriummontmorillonit (M47) und Calciumchlorid.

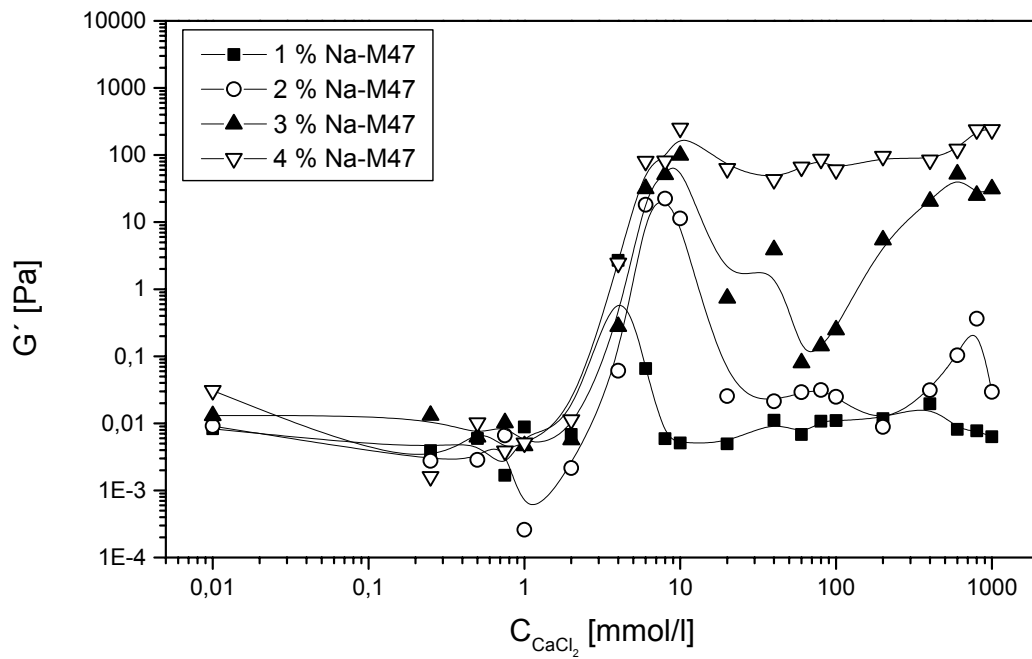


Abb. 7 Speichermodul: Natriummontmorillonit (M47) und Calciumchlorid.

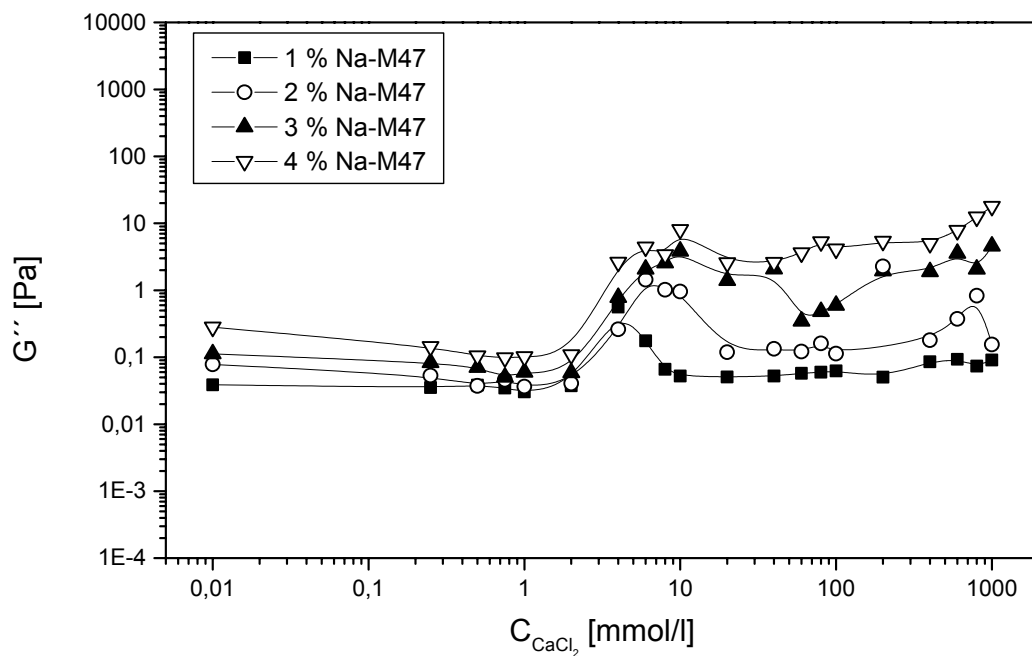


Abb. 8 Verlustmodul: Natriummontmorillonit (M47) und Calciumchlorid.

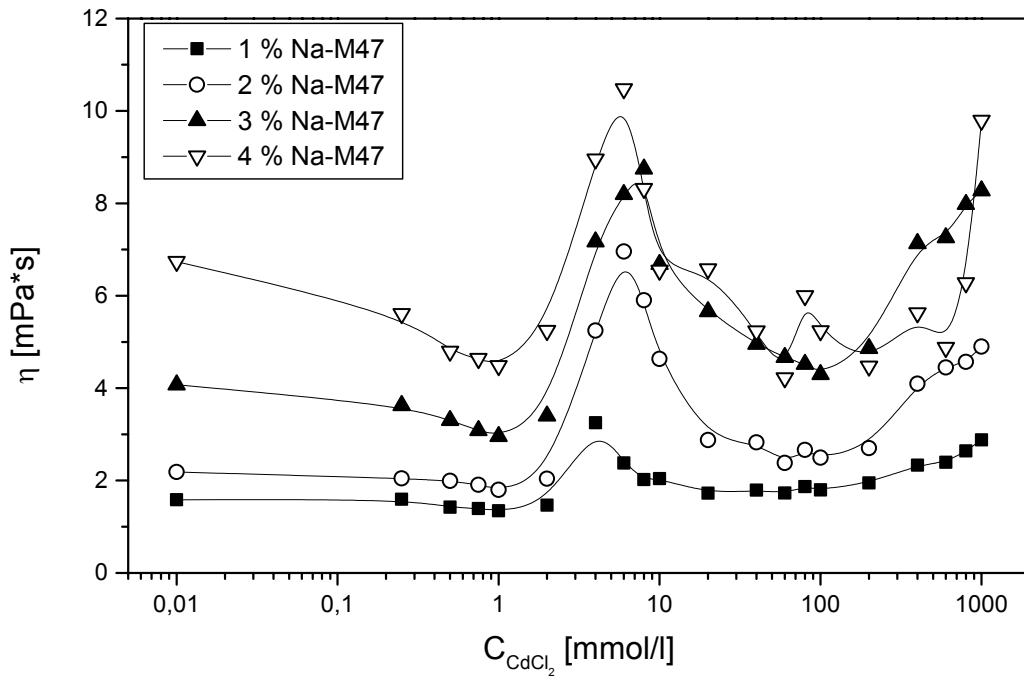


Abb. 9 Viskosität: Natriummontmorillonit (M47) und Cadmiumchlorid.

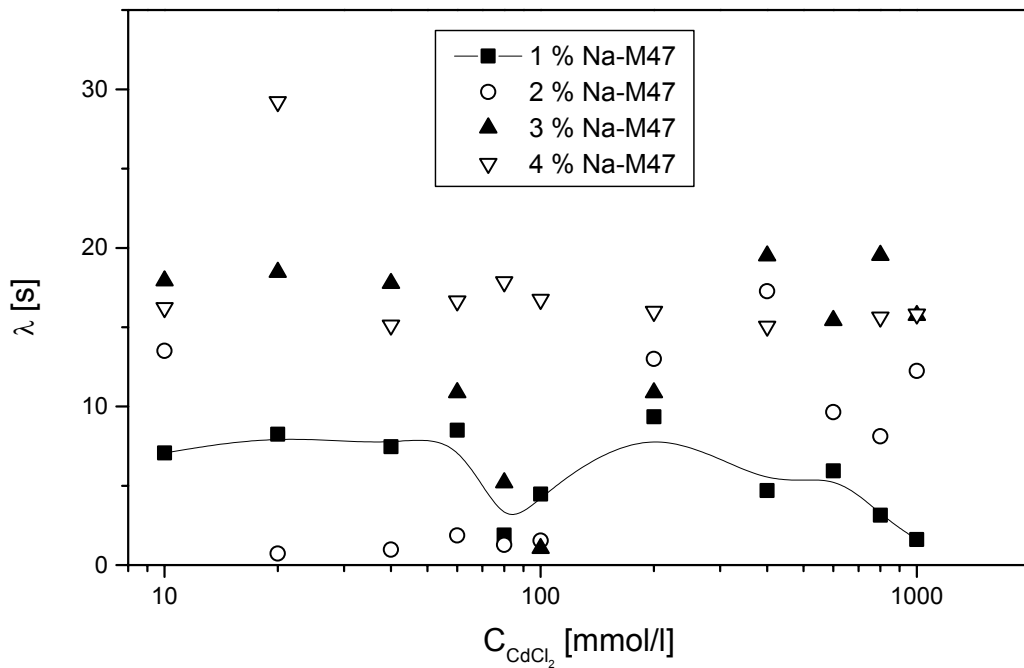


Abb. 10 Retardationszeit: Natriummontmorillonit (M47) und Cadmiumchlorid.

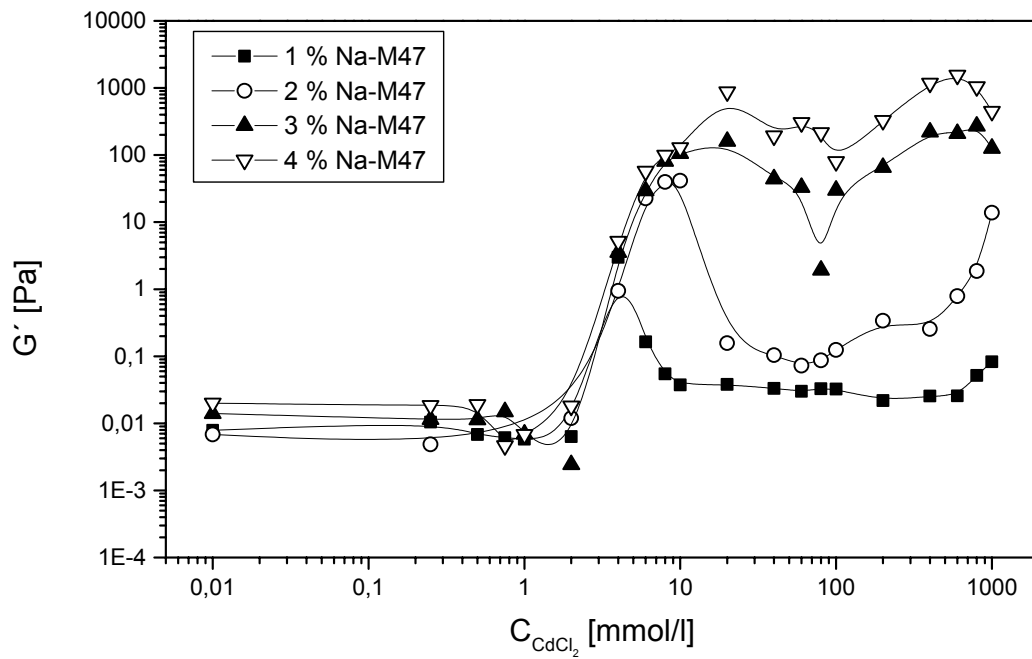


Abb. 11 Speichermodul: Natriummontmorillonit (M47) und Cadmiumchlorid.

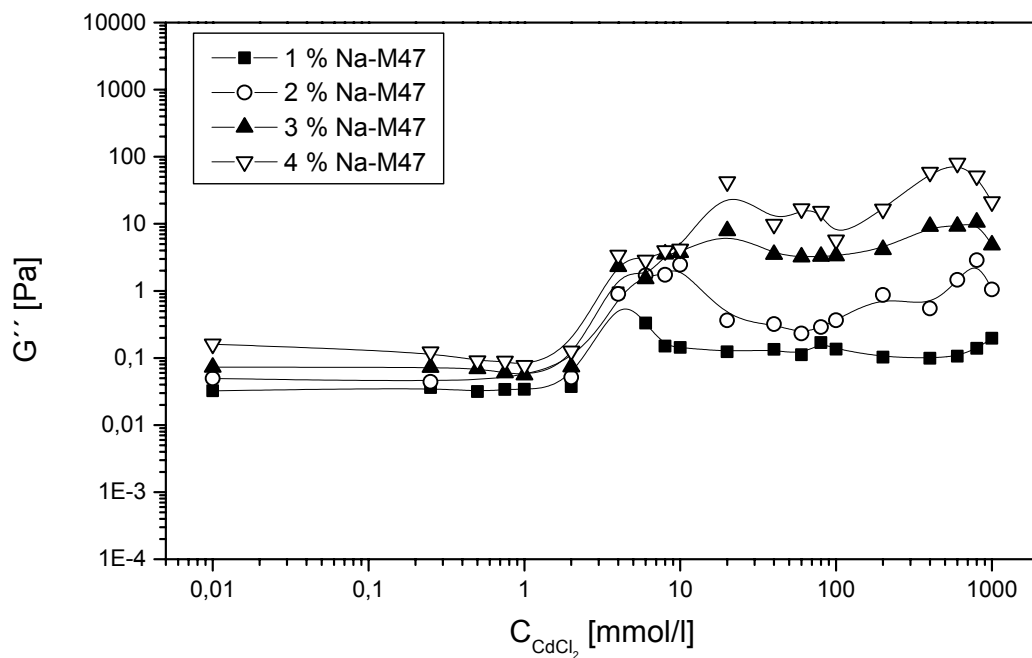


Abb. 12 Verlustmodul: Natriummontmorillonit (M47) und Cadmiumchlorid.

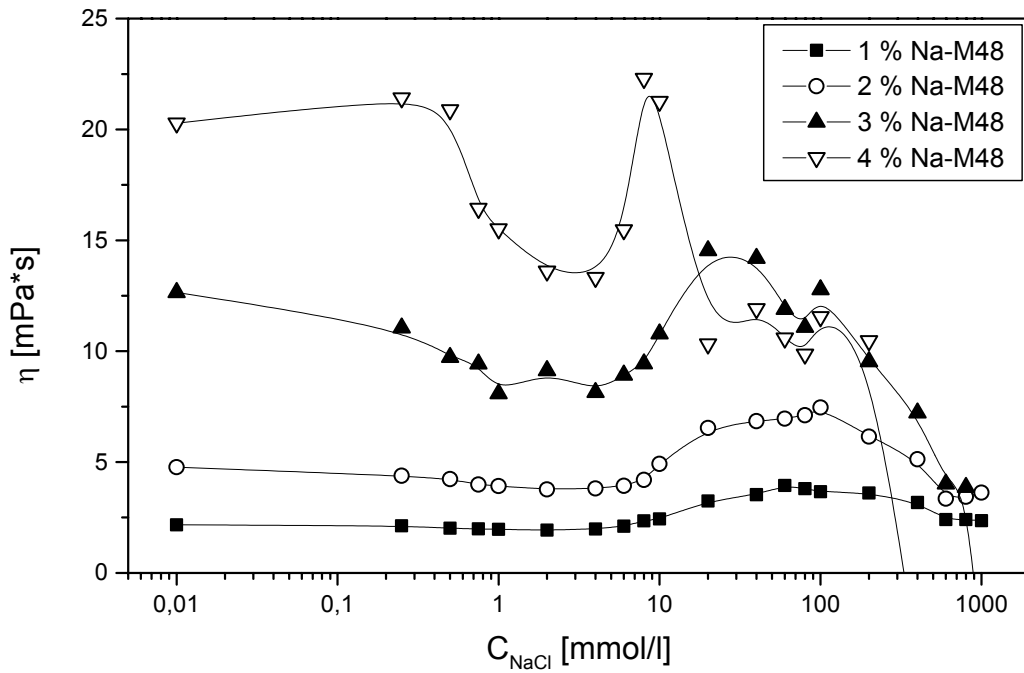


Abb. 13 Viskosität: Natriummontmorillonit (M48) und Natriumchlorid.

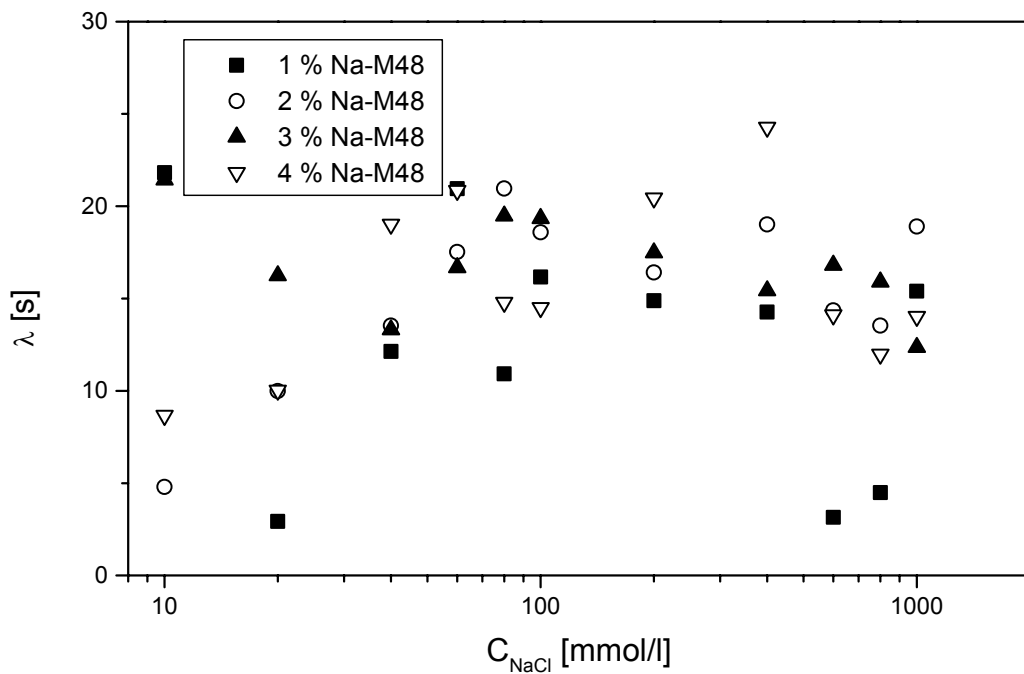


Abb. 14 Retardationszeit: Natriummontmorillonit (M48) und Natriumchlorid.

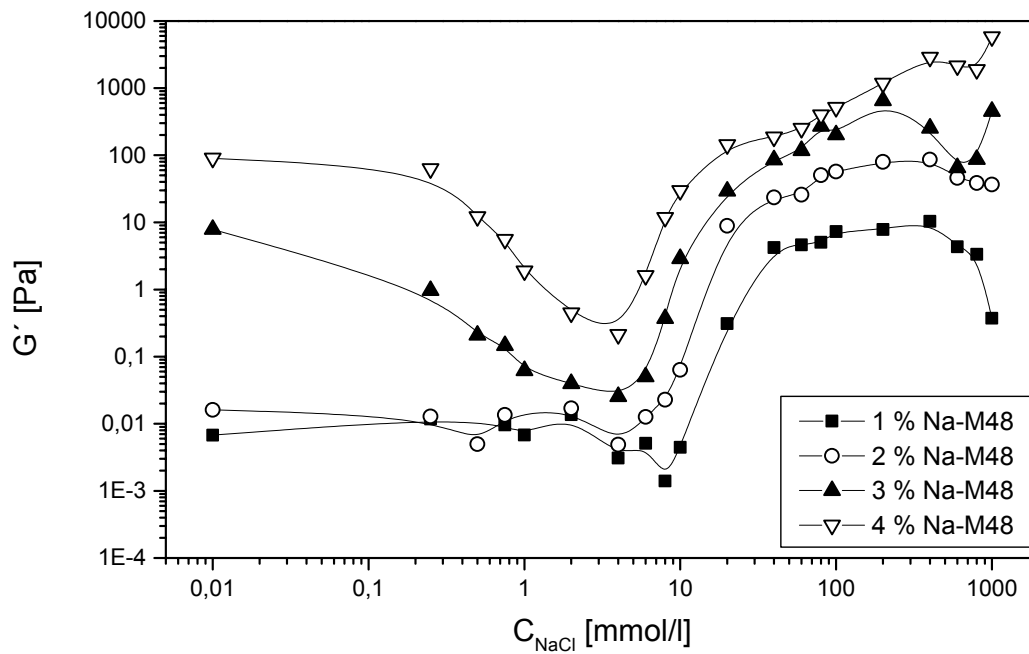


Abb. 15 Speichermodul: Natriummontmorillonit (M48) und Natriumchlorid.

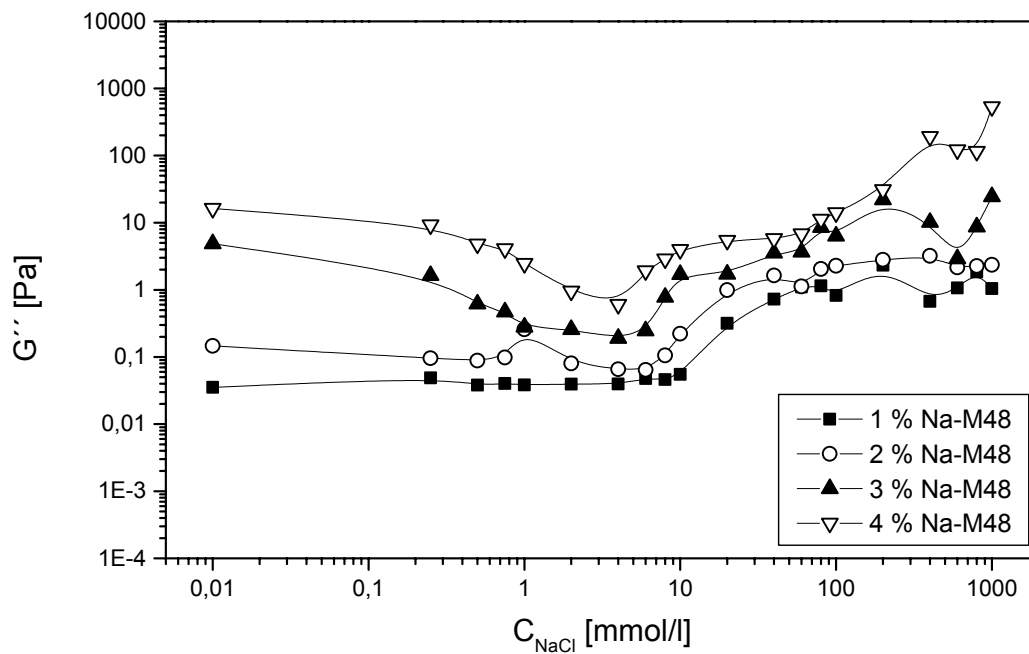


Abb. 16 Verlustmodul: Natriummontmorillonit (M48) und Natriumchlorid.

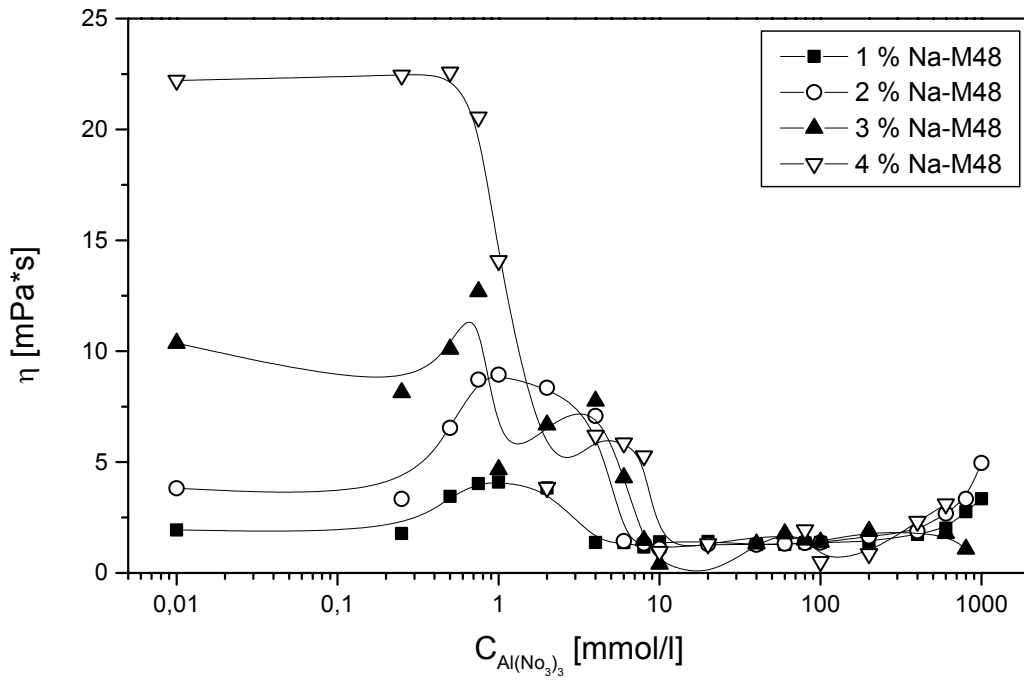


Abb. 17 Viskosität: Natriummontmorillonit (M48) und Aluminiumnitrat.

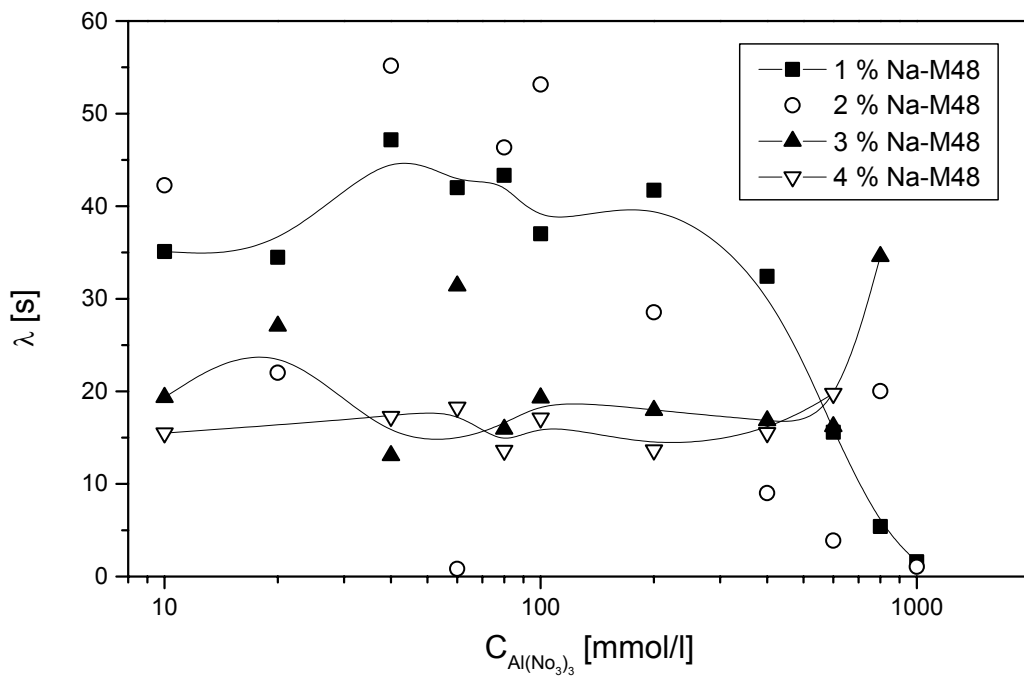


Abb. 18 Retardationszeit: Natriummontmorillonit (M48) und Aluminiumnitrat.

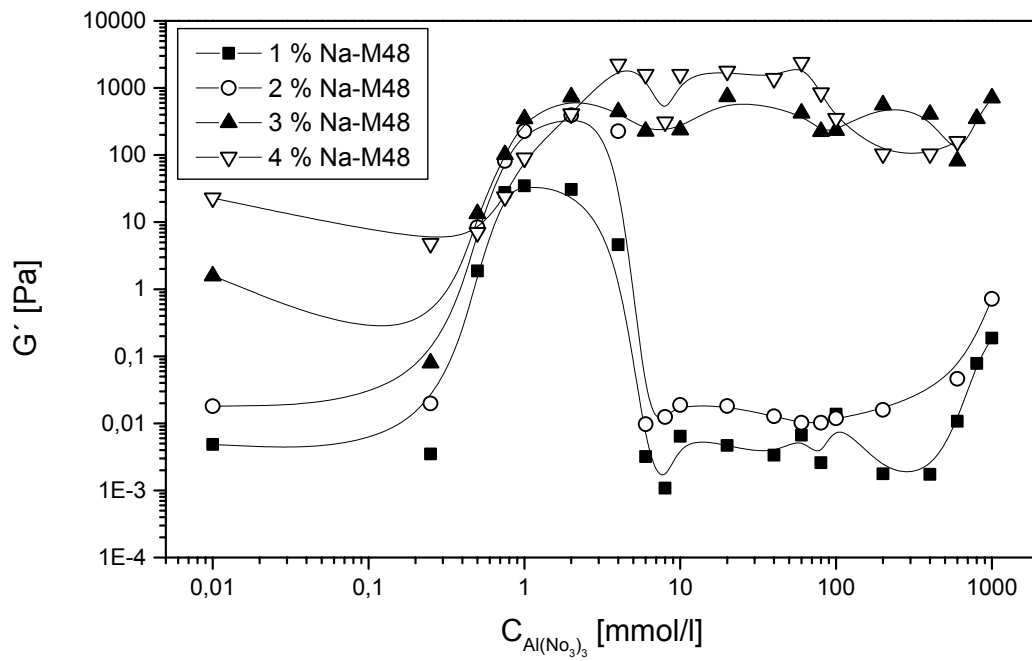


Abb. 19 Speichermodul: Natriummontmorillonit (M48) und Aluminiumnitrat.

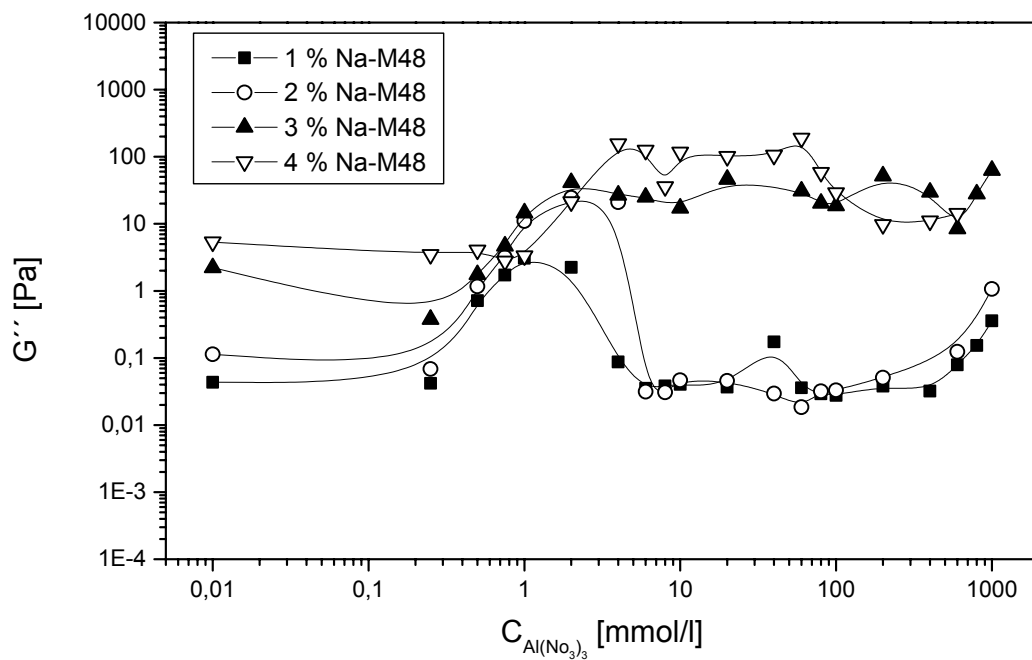


Abb. 20 Verlustmodul: Natriummontmorillonit (M48) und Aluminiumnitrat.

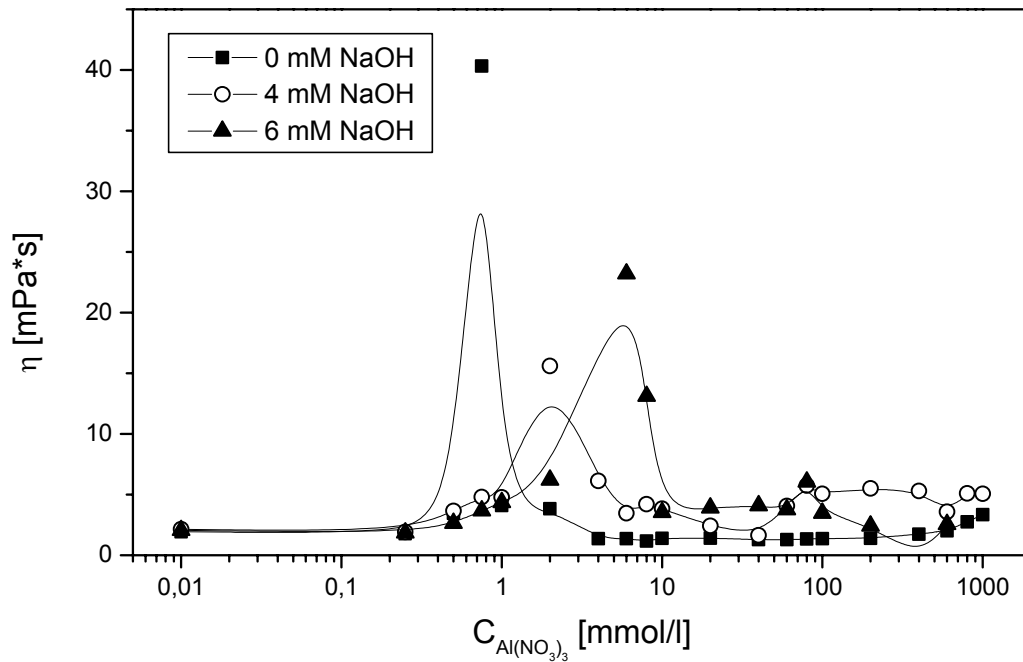


Abb. 21 Viskosität: 1 % Natriummontmorillonitdispersion (M48) mit Aluminiumnitrat und Natronlauge (x Mol NaOH / Mol Al^{3+}).

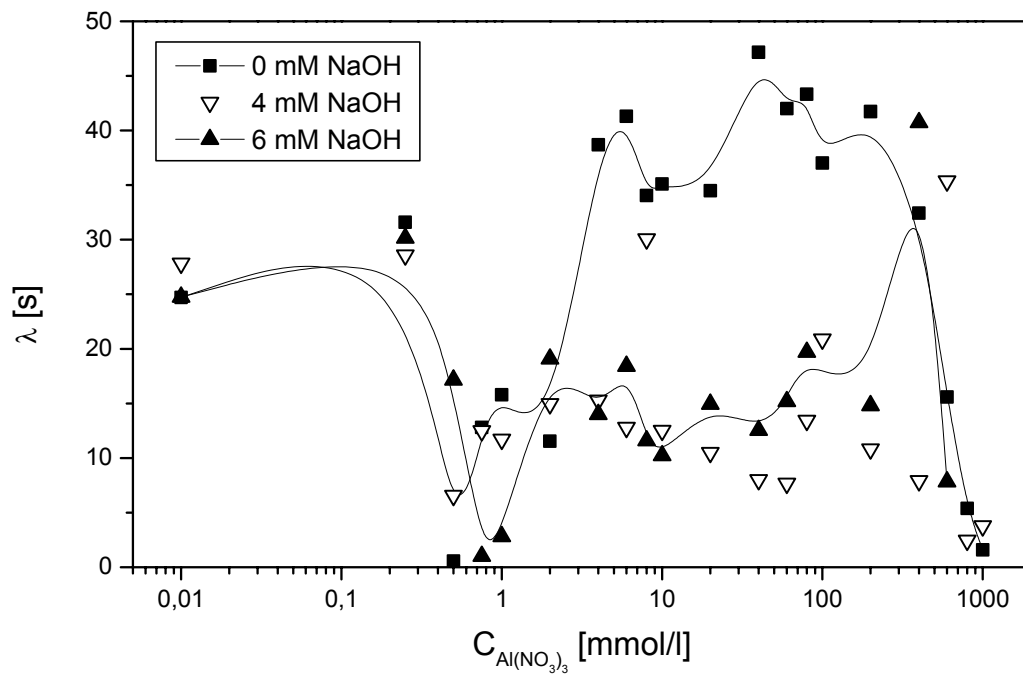


Abb. 22 Retardationszeit: 1 % Natriummontmorillonitdispersion (M48) mit Aluminiumnitrat und Natronlauge (x Mol NaOH / Mol Al^{3+}).

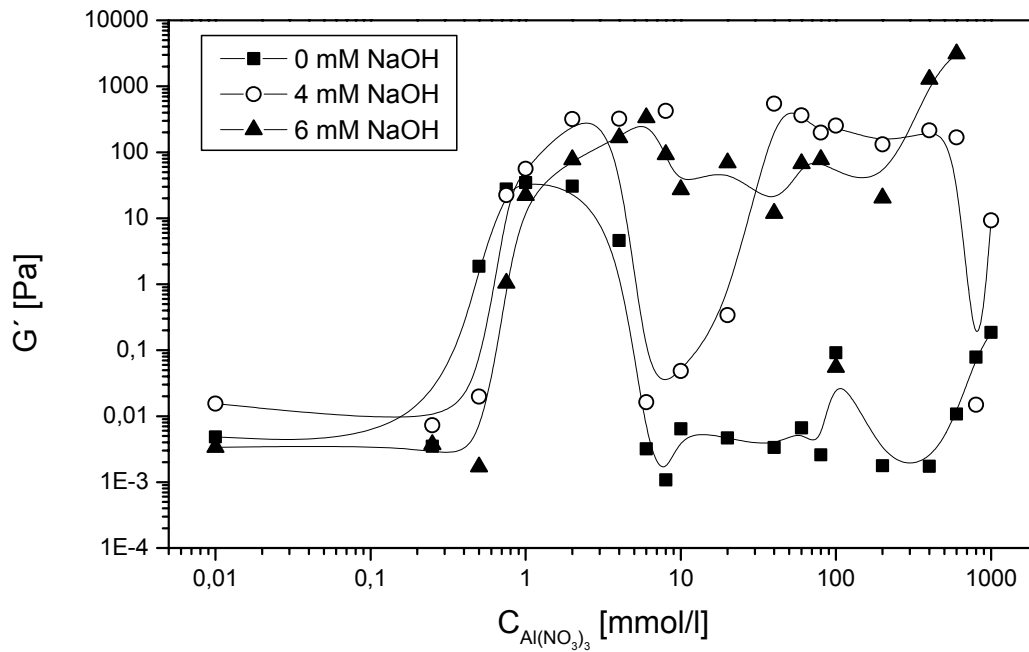


Abb. 23 Speichermodul: 1 % Natriummontmorillonitdispersion (M48) mit Aluminiumnitrat und Natronlauge (x Mol NaOH / Mol Al^{3+}).

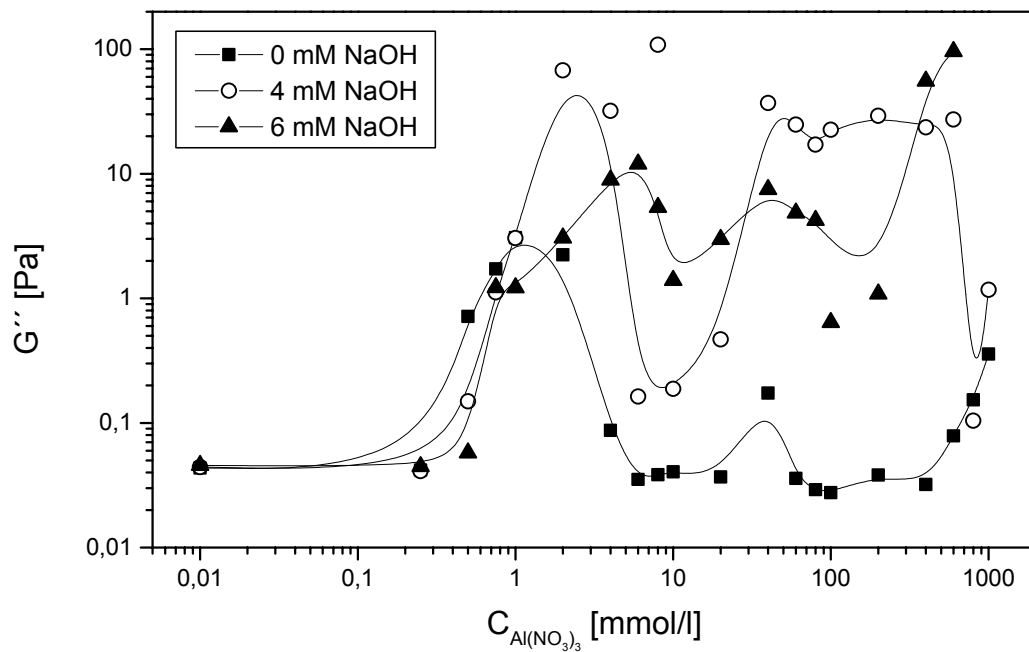


Abb. 24 Verlustmodul: 1 % Natriummontmorillonitdispersion (M48) mit Aluminiumnitrat und Natronlauge (x Mol NaOH / Mol Al^{3+}).

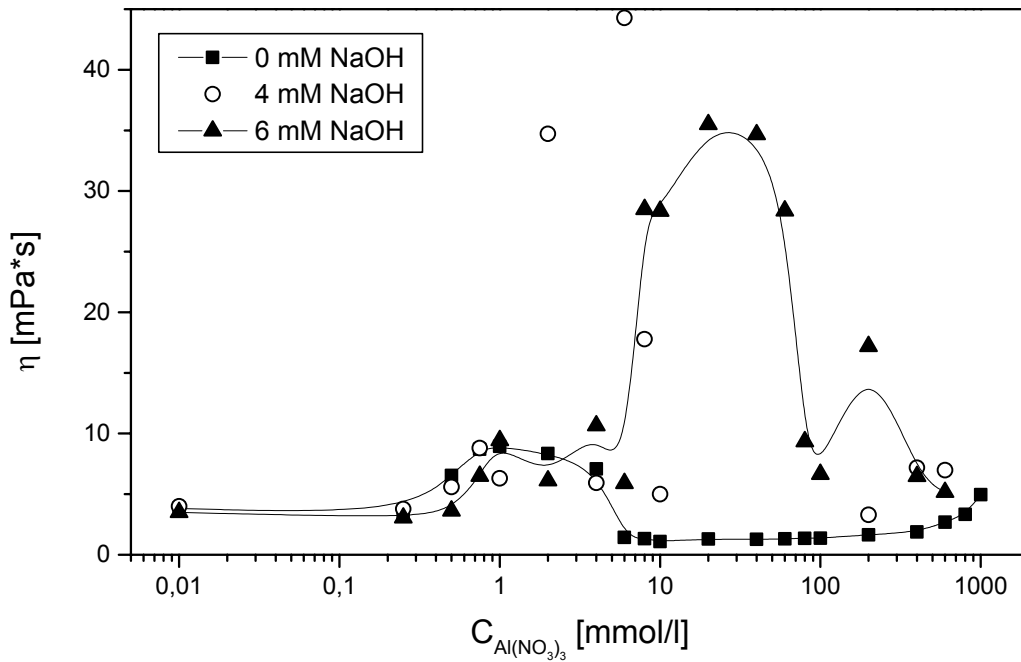


Abb. 25 Viskosität: 2 % Natriummontmorillonitdispersion (M48) mit Aluminiumnitrat und Natronlauge (x Mol NaOH / Mol Al^{3+})

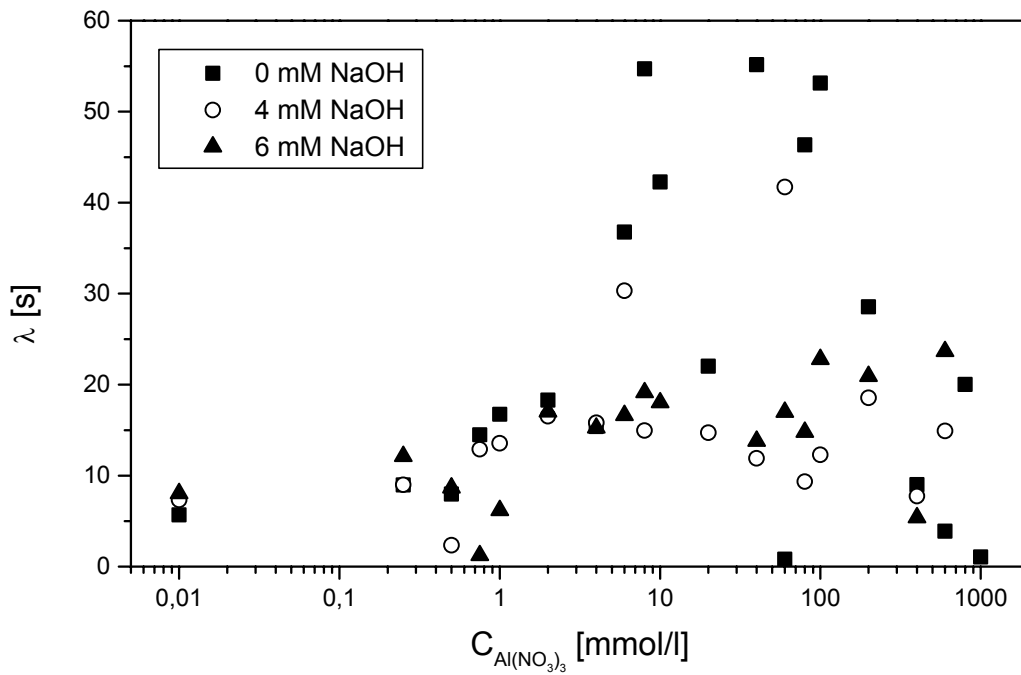


Abb. 26 Retardationszeit: 2 % Natriummontmorillonitdispersion (M48) mit Aluminiumnitrat und Natronlauge (x Mol NaOH / Mol Al^{3+}).

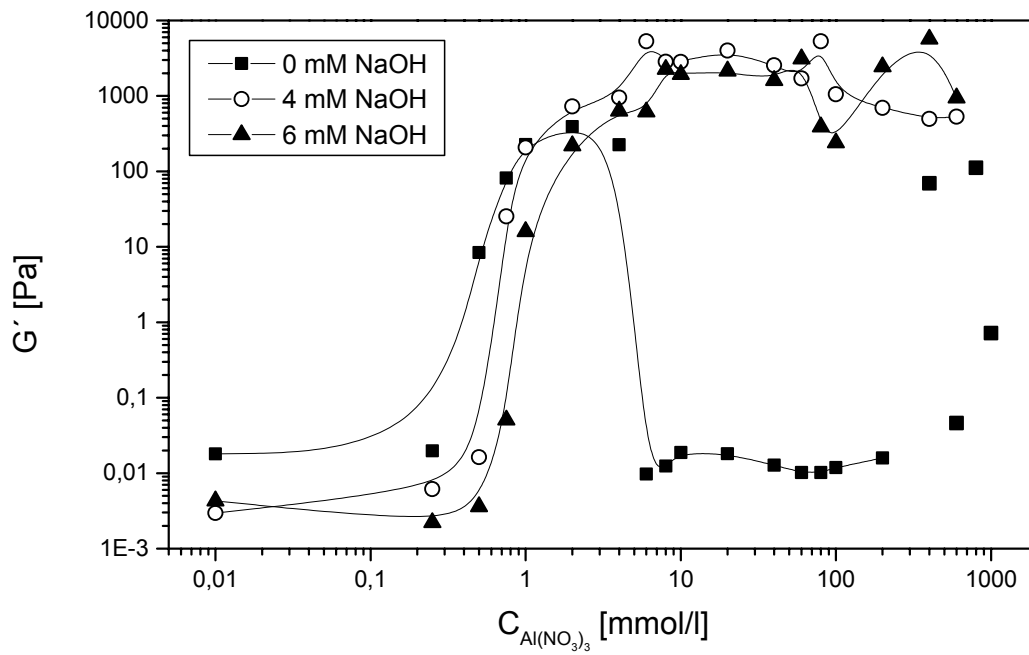


Abb. 27 Speichermódul: 2 % Natriummontmorillonitdispersion (M48) mit Aluminiumnitrat und Natronlauge (x Mol NaOH / Mol Al^{3+}).

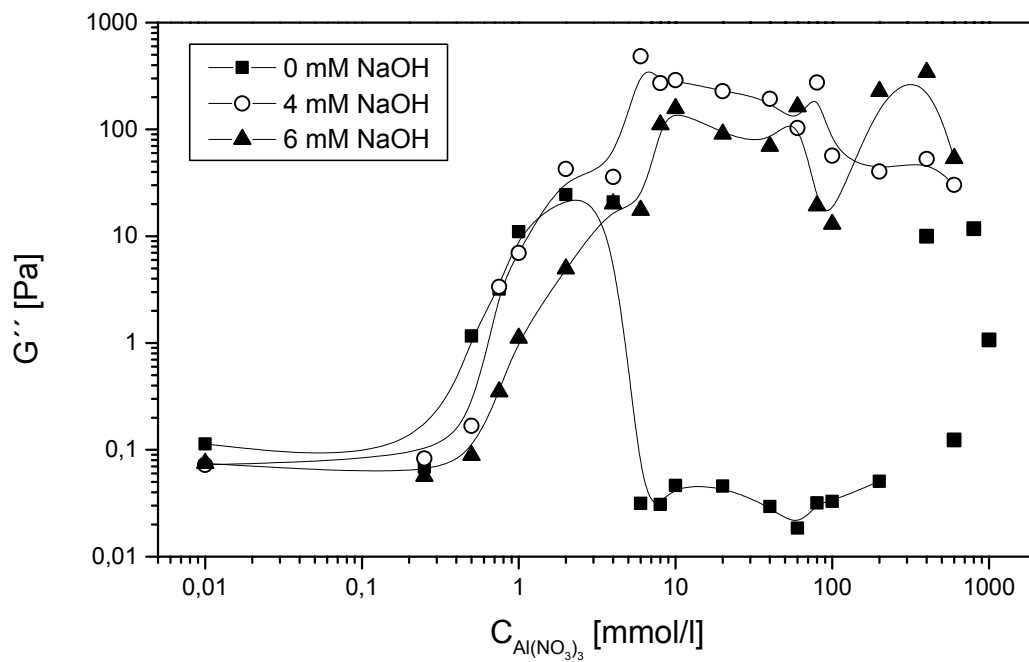


Abb. 28 Verlustmódul: 2 % Natriummontmorillonitdispersion (M48) mit Aluminiumnitrat und Natronlauge (x Mol NaOH / Mol Al^{3+}).

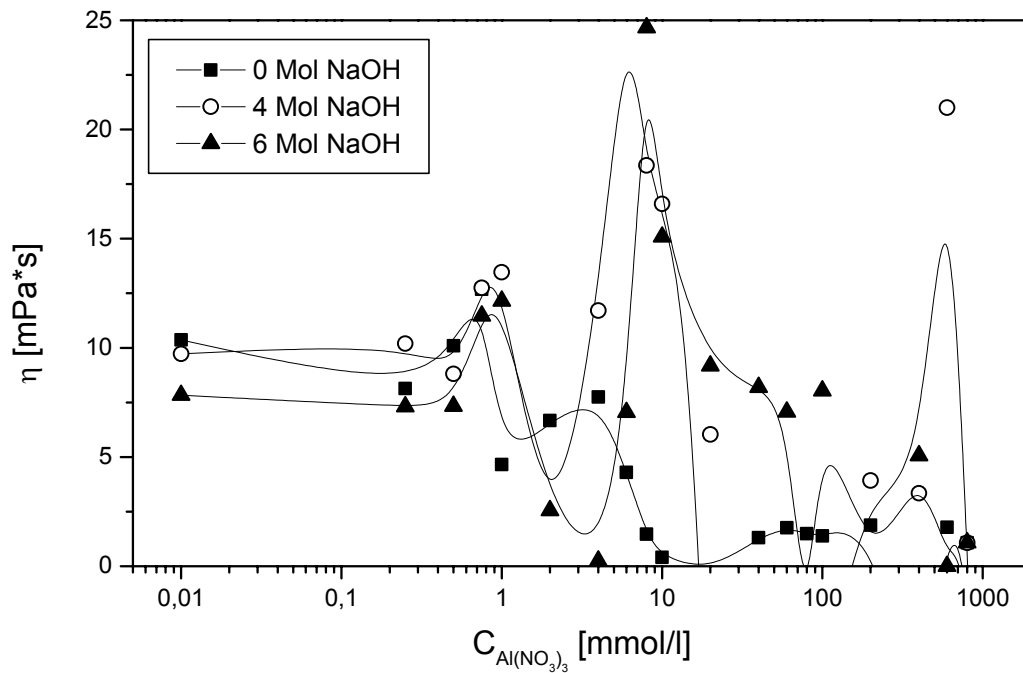


Abb. 29 Viskosität: 3 % Natriummontmorillonitdispersion (M48) mit Aluminiumnitrat und Natronlauge (x Mol NaOH / Mol Al³⁺)

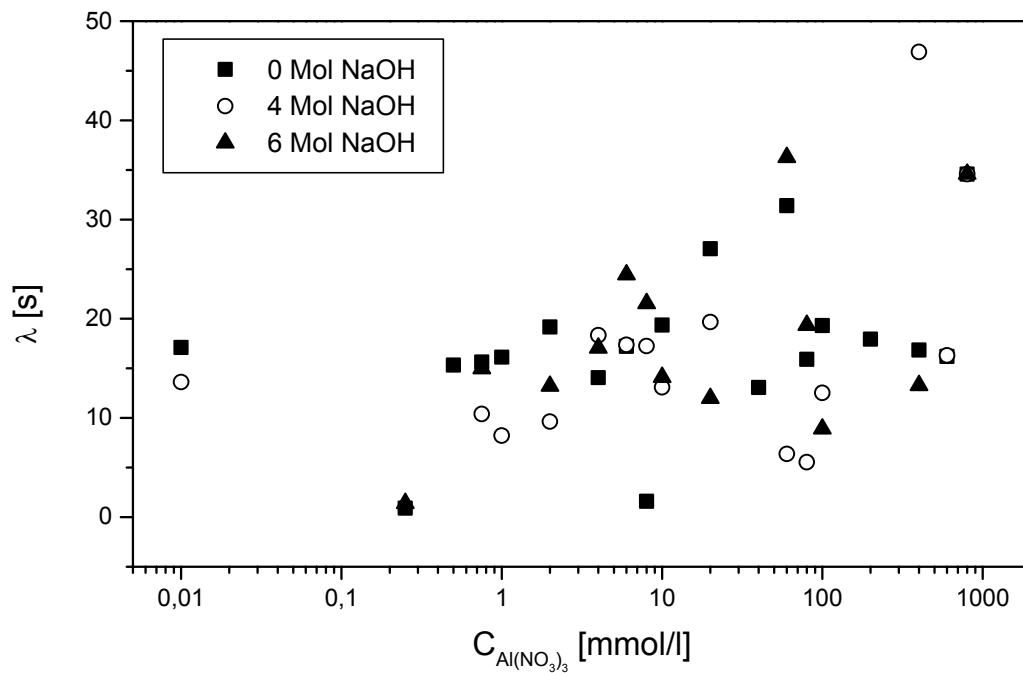


Abb. 30 Retardationszeit: 3 % Natriummontmorillonitdispersion (M48) mit Aluminiumnitrat und Natronlauge (x Mol NaOH / Mol Al³⁺).

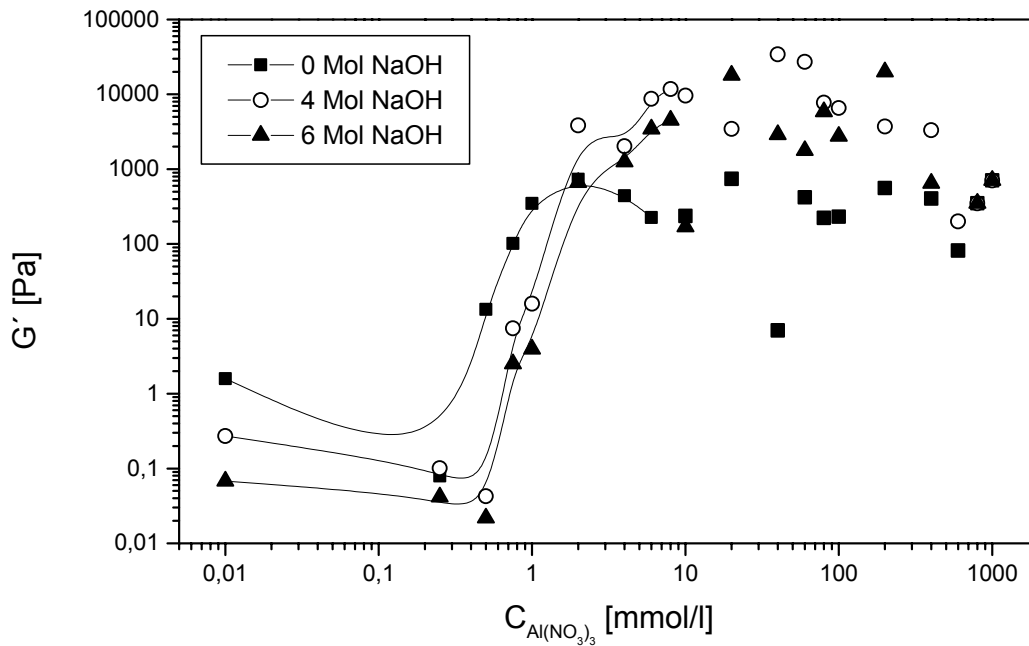


Abb. 31 Speichermodul: 3 % Natriummontmorillonitdispersion (M48) mit Aluminiumnitrat und Natronlauge (x Mol NaOH / Mol Al^{3+}).

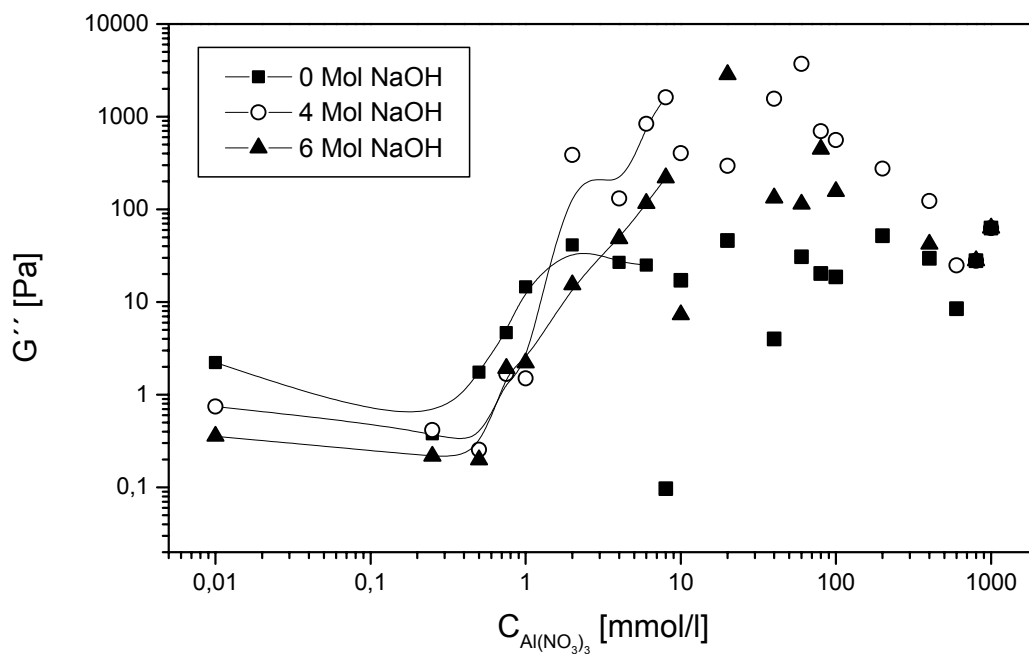


Abb. 32 Verlustmodul: 3 % Natriummontmorillonitdispersion (M48) mit Aluminiumnitrat und Natronlauge (x Mol NaOH / Mol Al^{3+}).

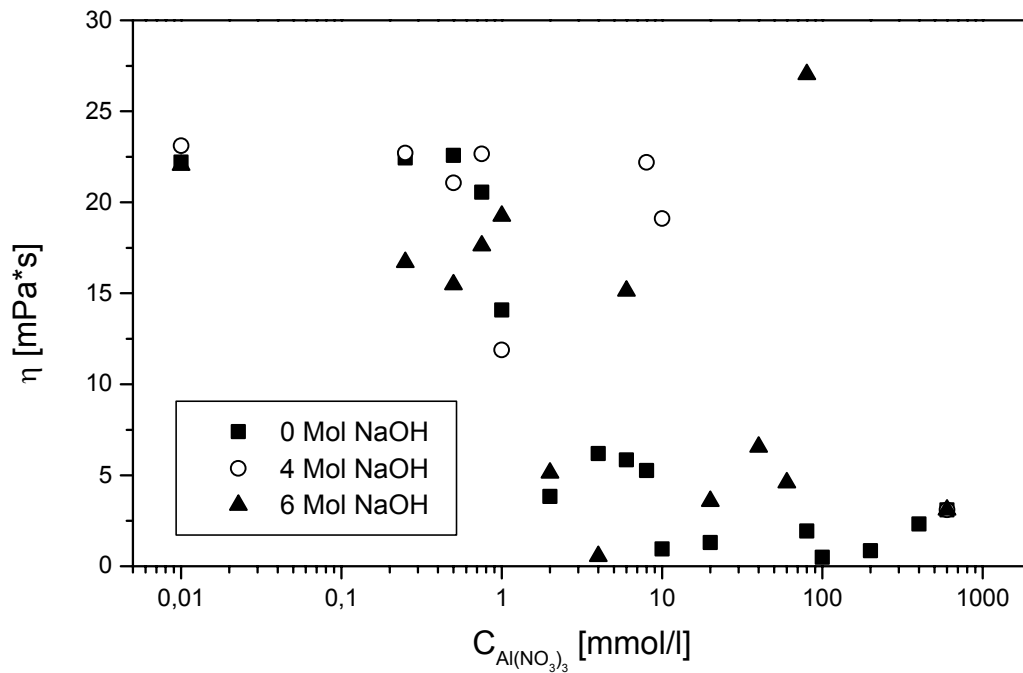


Abb. 33 Viskosität: 4 % Natriummontmorillonitdispersion (M48) mit Aluminiumnitrat und Natronlauge (x Mol NaOH / Mol Al^{3+})

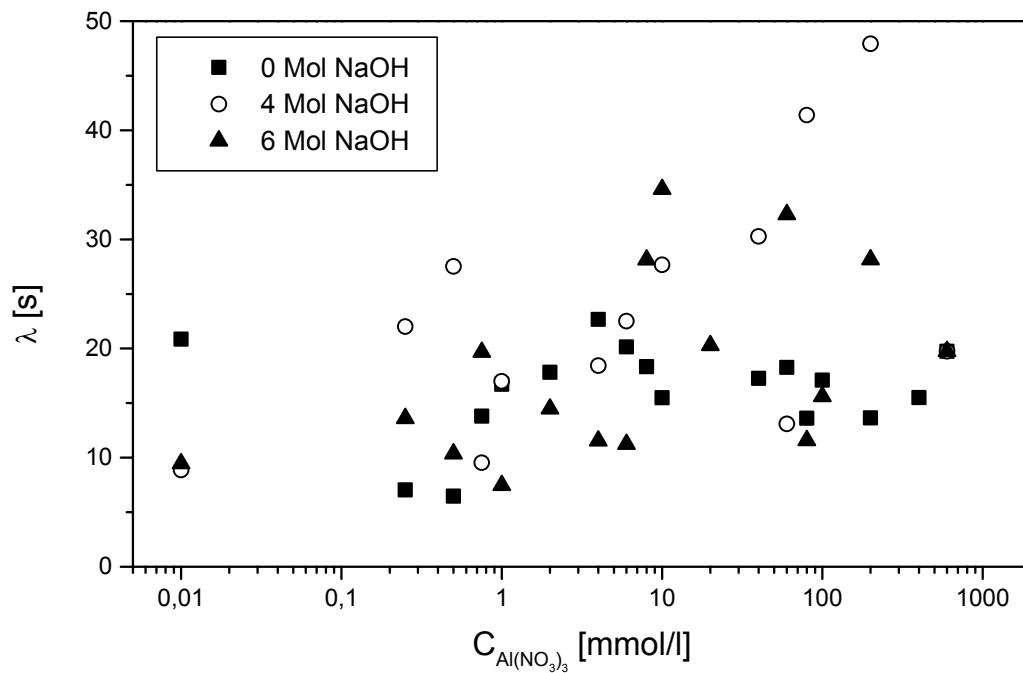


Abb. 34 Retardationszeit: 4 % Natriummontmorillonitdispersion (M48) mit Aluminiumnitrat und Natronlauge (x Mol NaOH / Mol Al^{3+}).

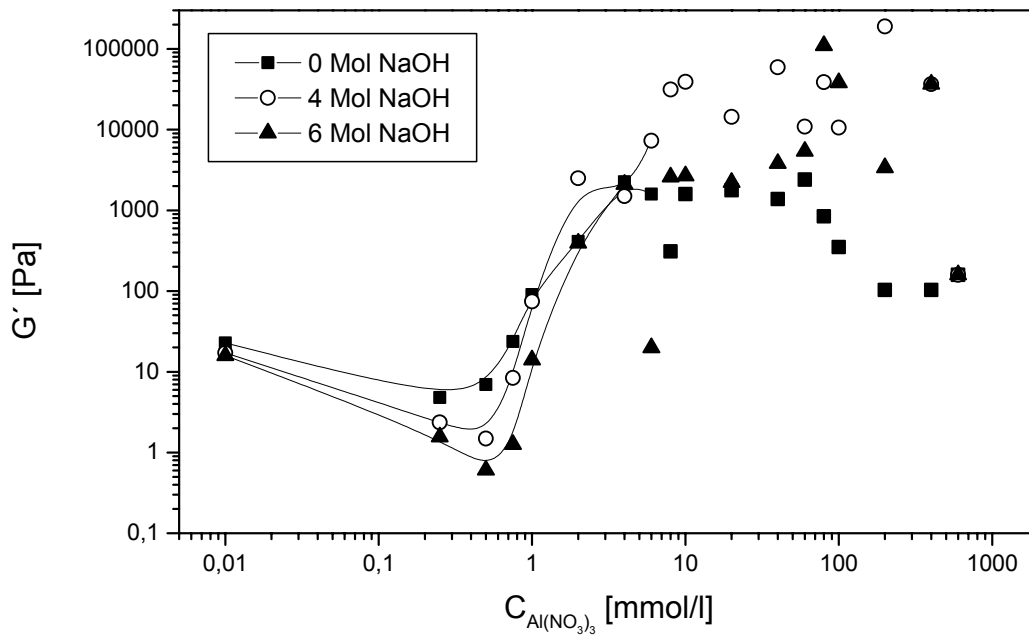


Abb. 35 Speichermodul: 4 % Natriummontmorillonitdispersion (M48) mit Aluminiumnitrat und Natronlauge (x Mol NaOH / Mol Al^{3+}).

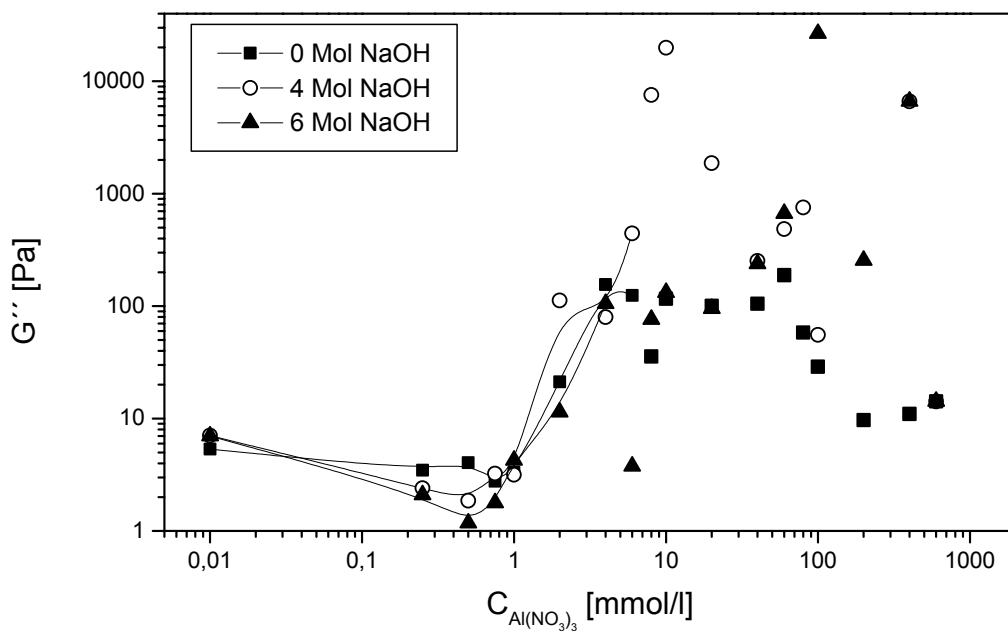


Abb. 36 Verlustmodul: 4 % Natriummontmorillonitdispersion (M48) mit Aluminiumnitrat und Natronlauge (x Mol NaOH / Mol Al^{3+}).

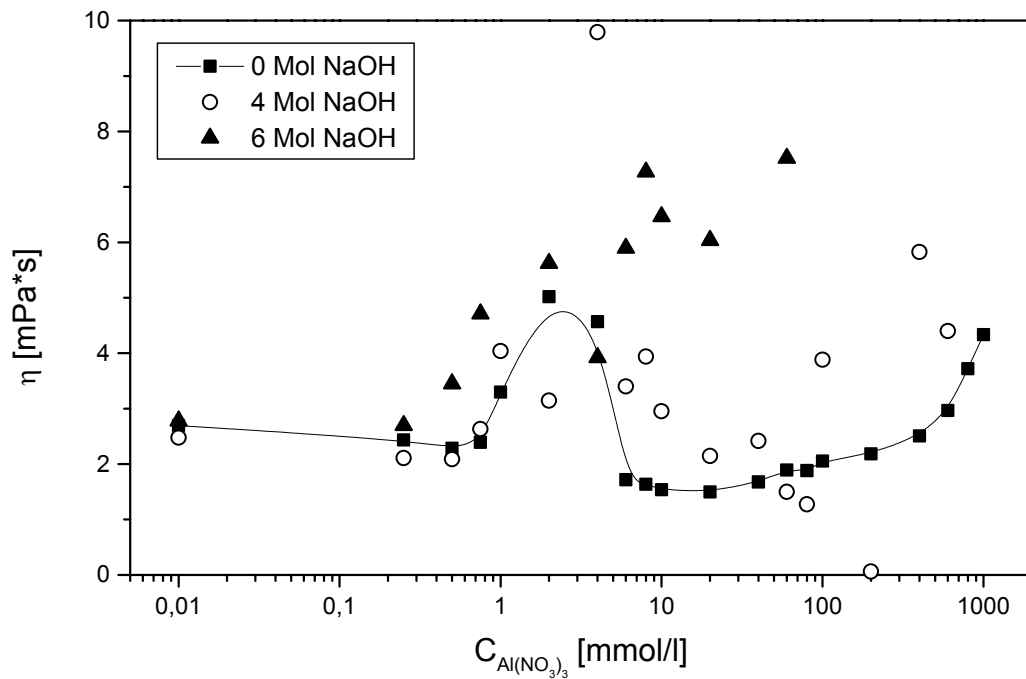


Abb. 37 Viskosität: 2 % Natriummontmorillonitdispersion (M47) mit Aluminiumnitrat und Natronlauge (x Mol NaOH / Mol Al^{3+}).

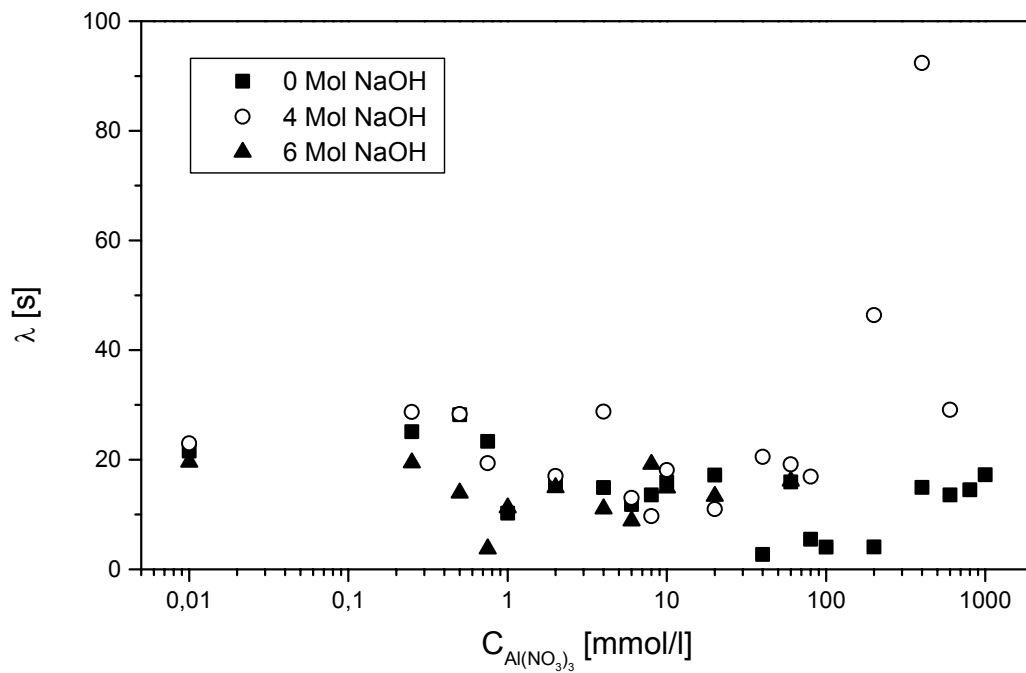


Abb. 38 Retardationszeit: 2 % Natriummontmorillonitdispersion (M47) mit Aluminiumnitrat und Natronlauge (x Mol NaOH / Mol Al^{3+}).

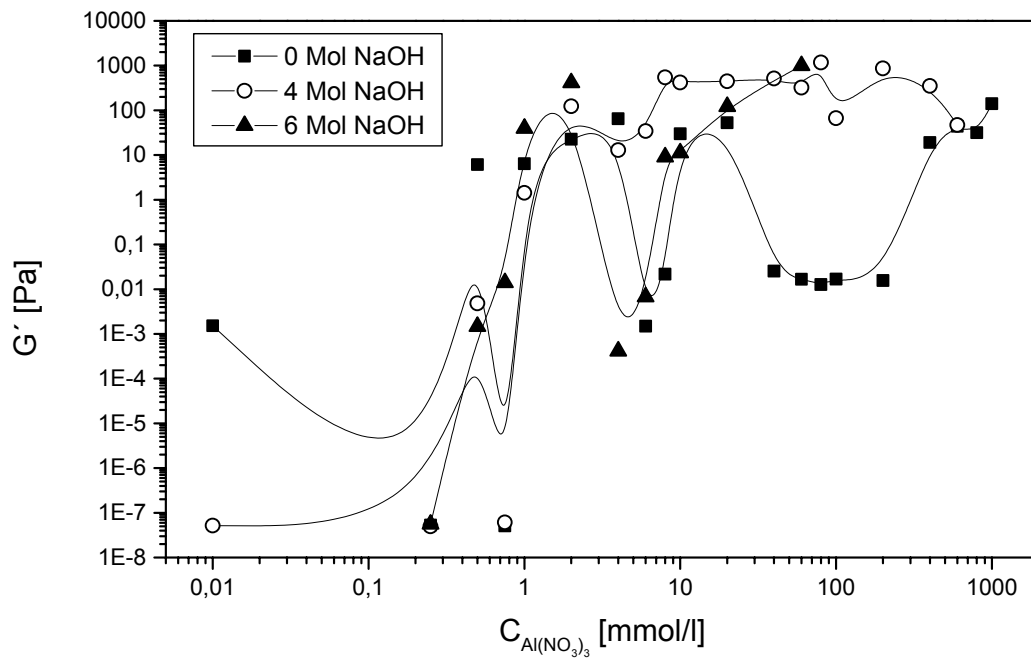


Abb. 39 Speichermodul: 2 % Natriummontmorillonitdispersion (M47) mit Aluminiumnitrat und Natronlauge (x Mol NaOH / Mol Al^{3+}).

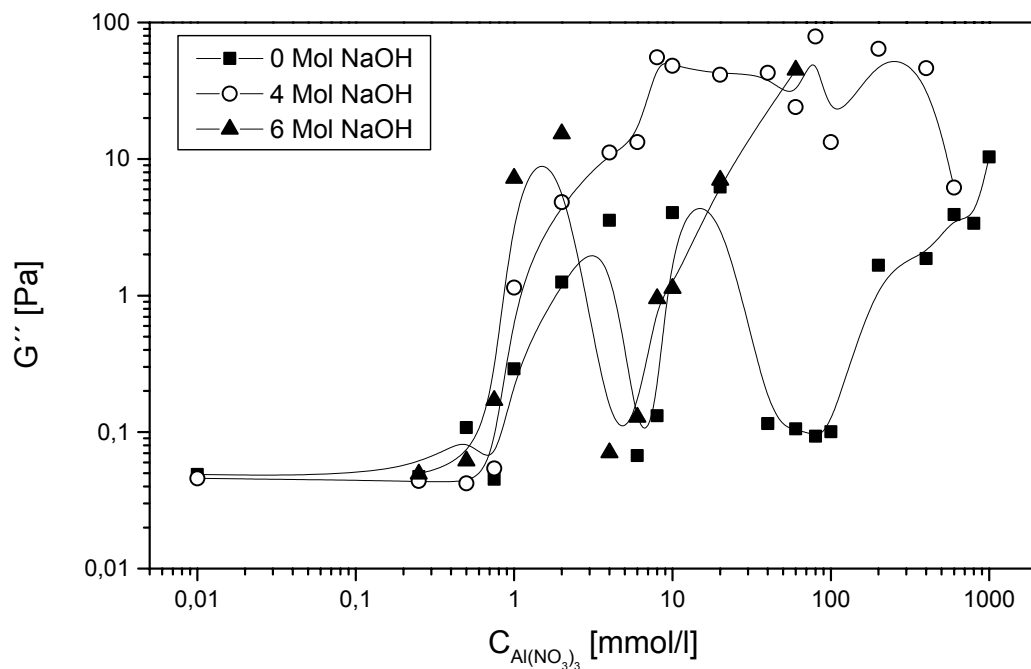


Abb. 40 Verlustmodul: 2 % Natriummontmorillonitdispersion (M47) mit Aluminiumnitrat und Natronlauge (x Mol NaOH / Mol Al^{3+}).

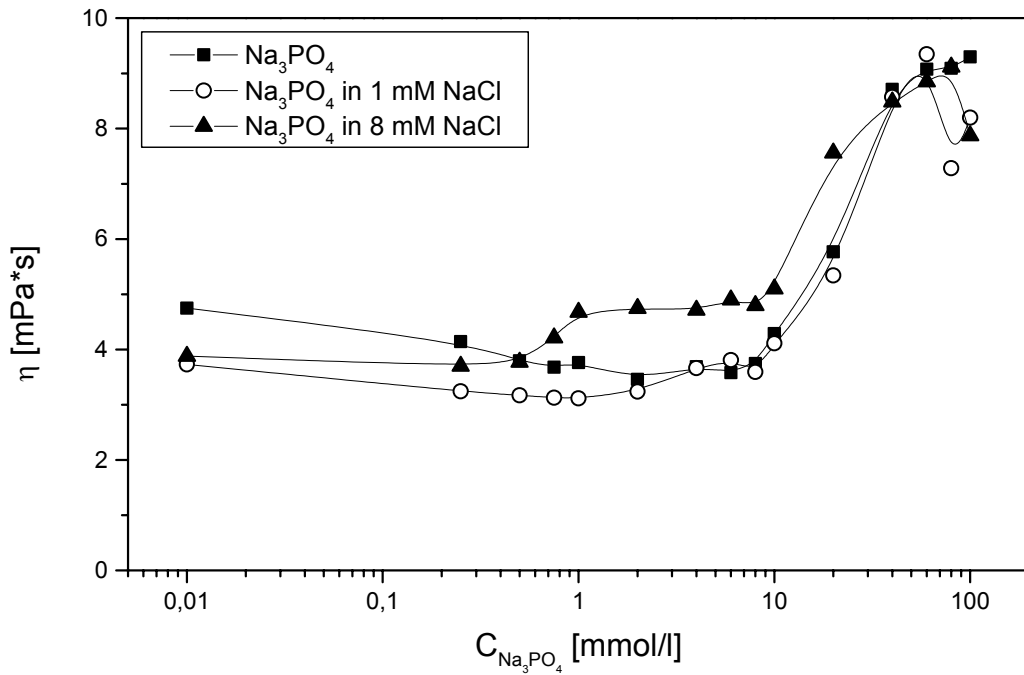


Abb. 41 Viskosität: 2 % Natriummontmorillonitdispersion (M48) mit Natriumphosphat und Natriumchlorid.

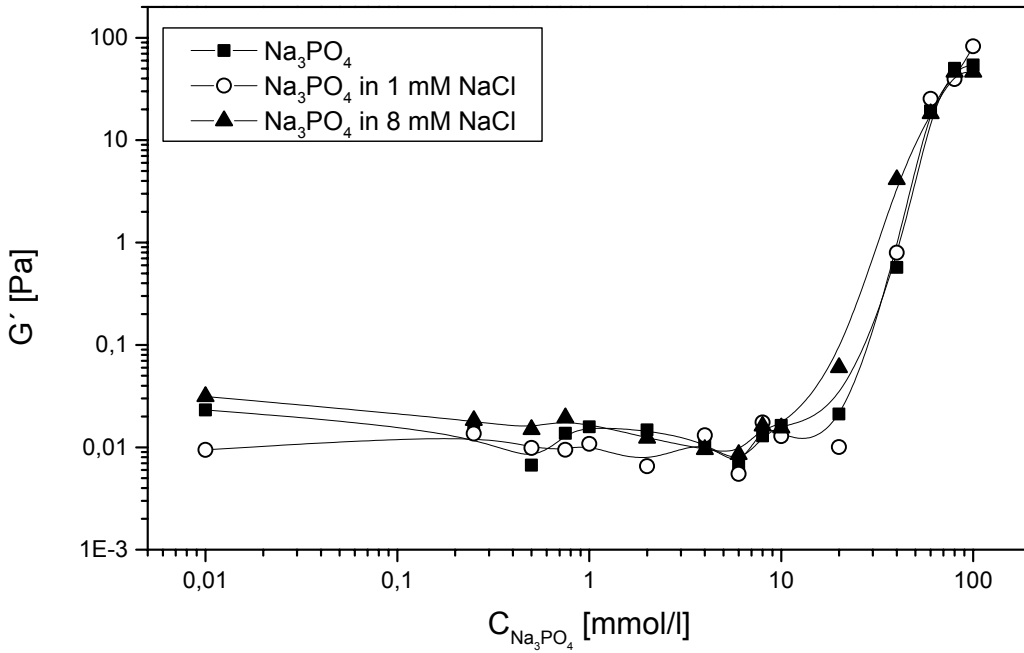


Abb. 42 Speichermodul: 2 % Natriummontmorillonitdispersion (M48) mit Natriumphosphat und Natriumchlorid.

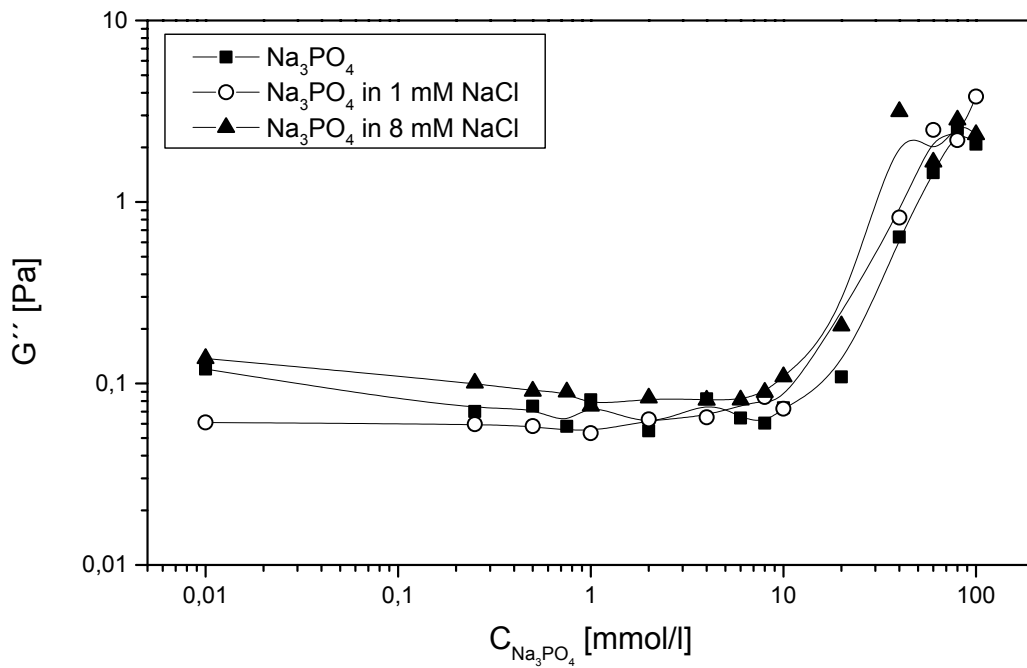


Abb. 43 Verlustmodul: 2 % Natriummontmorillonitdispersion (M48) mit Natriumphosphat und Natriumchlorid.

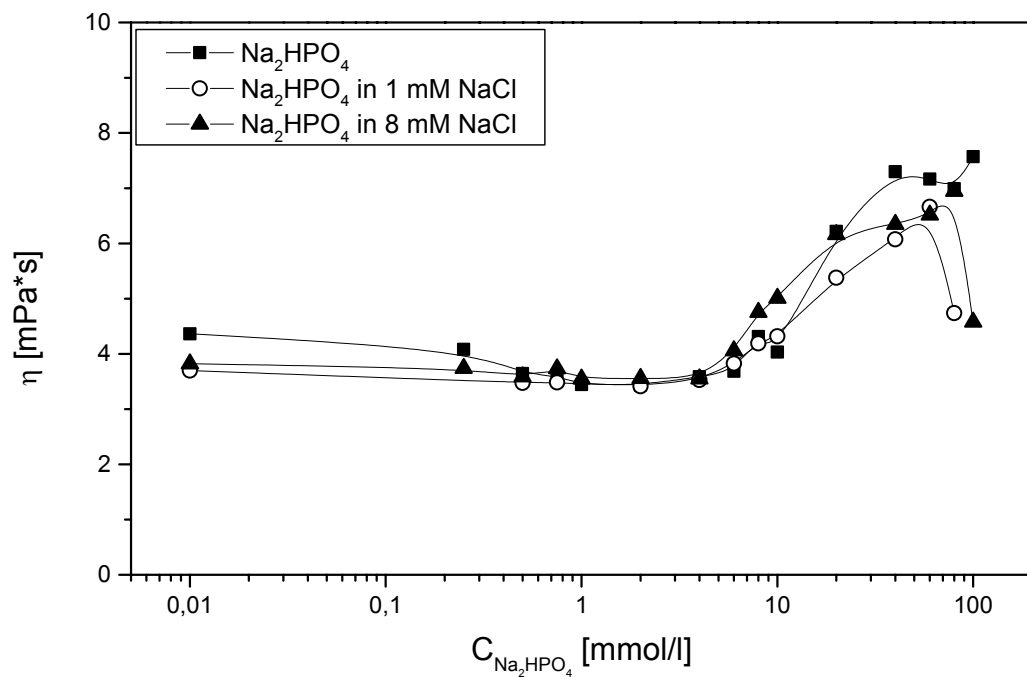


Abb. 44 Viskosität: 2 % Natriummontmorillonitdispersion (M48) mit Dinatriumhydrogenphosphat und Natriumchlorid.

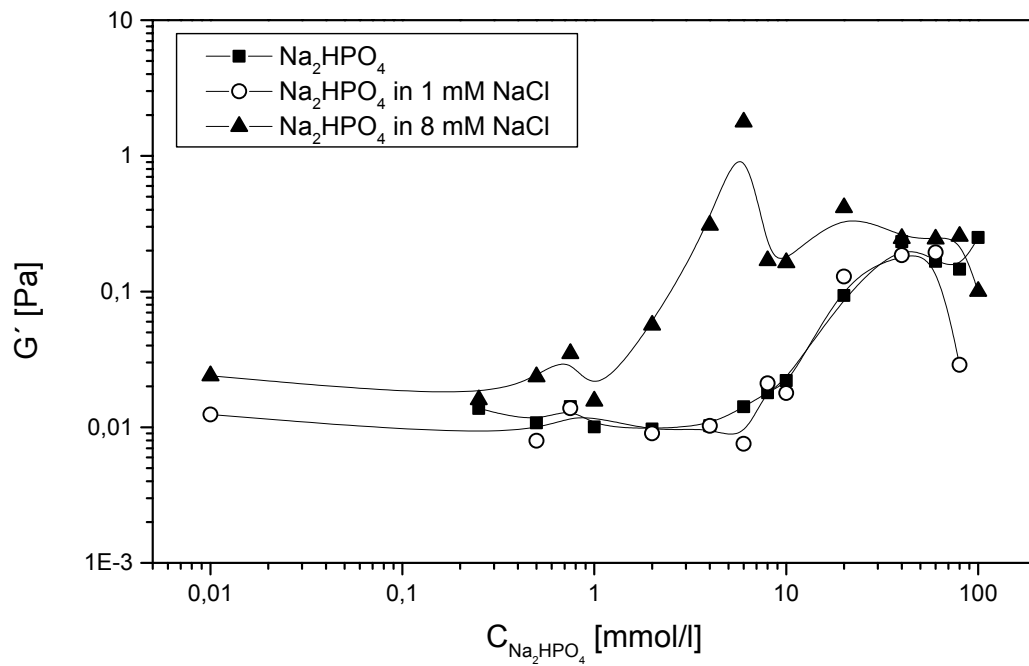


Abb. 45 Speichermodul: 2 % Natriummontmorillonitdispersion (M48) mit Dinatriumhydrogenphosphat und Natriumchlorid.

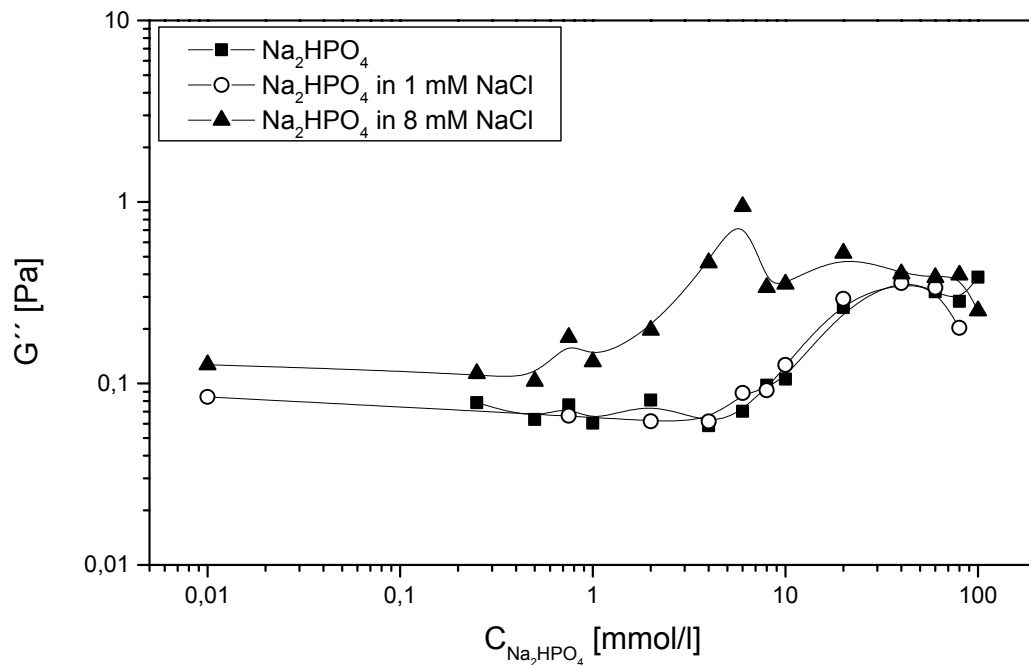


Abb. 46 Verlustmodul: 2 % Natriummontmorillonitdispersion (M48) mit Dinatriumhydrogenphosphat und Natriumchlorid.

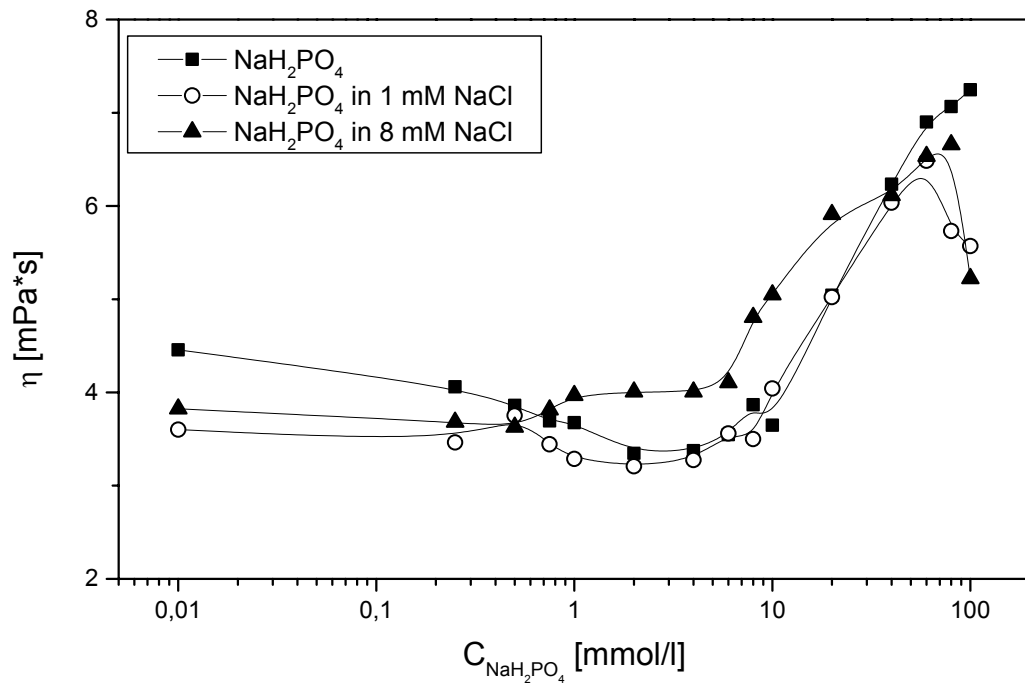


Abb. 47 Viskosität: 2 % Natriummontmorillonitdispersion (M48) mit Natriumdihydrogenphosphat und Natriumchlorid.

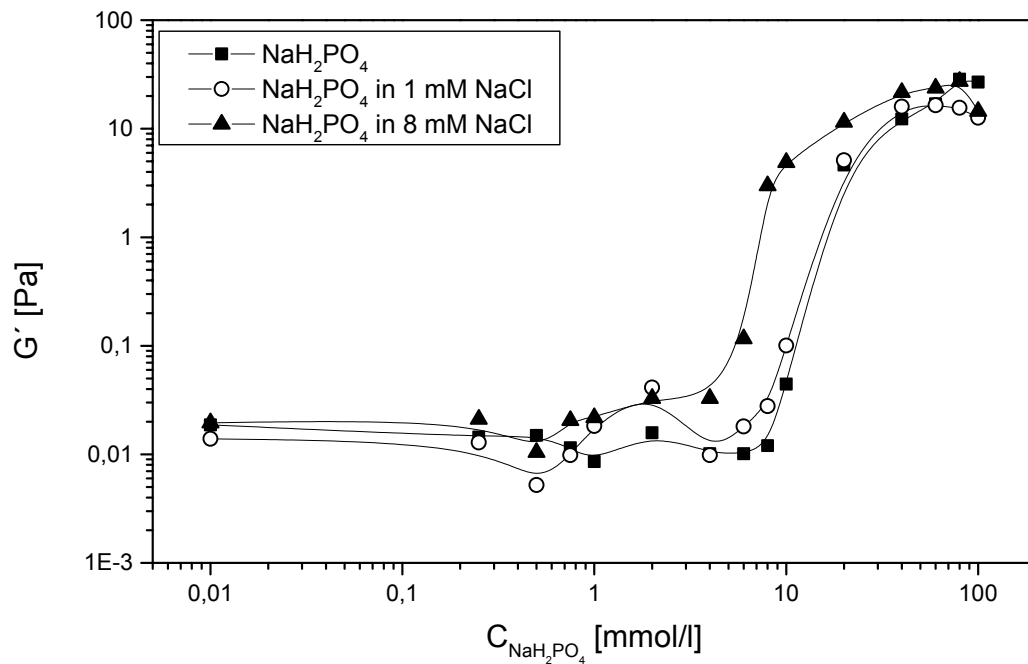


Abb. 48 Speichermodul: 2 % Natriummontmorillonitdispersion (M48) mit Natriumdihydrogenphosphat und Natriumchlorid.

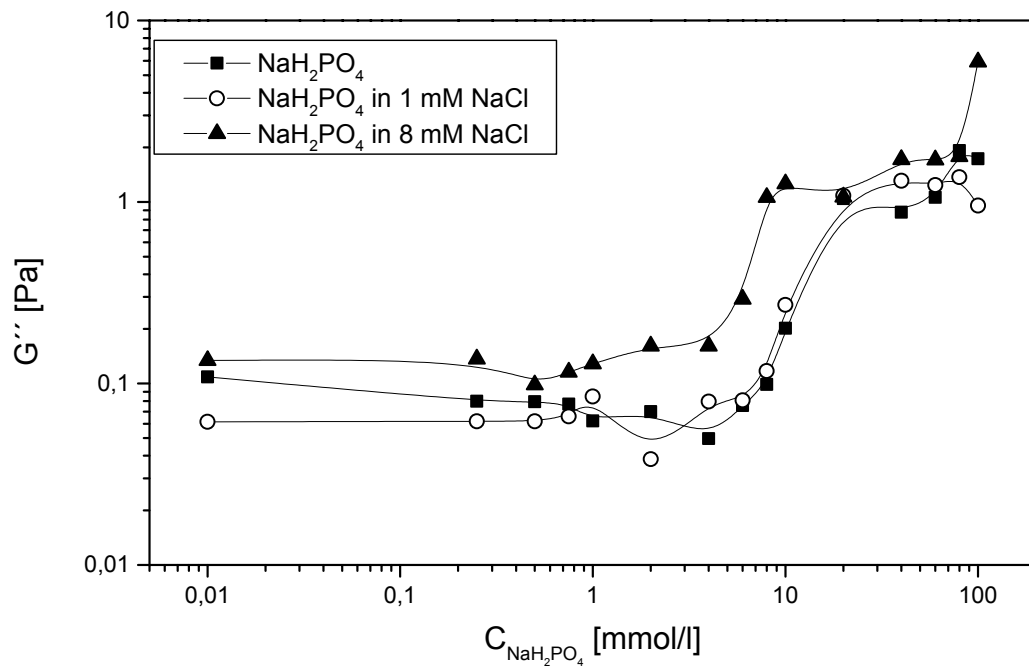


Abb. 49 Verlustmodul: 2 % Natriummontmorillonitdispersion (M48) mit Natriumdihydrogenphosphat und Natriumchlorid.