

Neuartige Herbizidformulierungen auf der Basis von porösem SiO_2 und Tonmineralen

- Kolloidchemie im Pflanzenschutz -

Dissertation

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

vorgelegt von

NILS RICKERTSEN

Kiel 2004

Referent: Prof. Dr. Dr. h. c. G. Lagaly

Korreferent: Prof. Dr. C. Hadenfeldt

Mündliche Prüfungen: 26.04., 28.04. und 04.05.2004

Zum Druck genehmigt: 26.04.2004

Prof. Dr. W. Depmeier
(Dekan)

für Liselotte & Johannes

THEORIE und PRAXIS

Eines Tages werde ich vielleicht
alle Weisheiten der Welt
aufgeschrieben haben –

werde aufstehen
und wieder
in eine Dummheit rennen.

Danksagung

Ganz besonders möchte ich meinem „Chef“ und Doktorvater Prof. Dr. Dr. h. c. Gerhard Lagaly danken, für die Möglichkeit unter seiner Leitung zu promovieren. Die sehr interessante Aufgabenstellung, die stete Unterstützung, die Freiräume im Bezug auf die Forschungsarbeit, die wissenschaftlichen Diskussionen und die vielen netten Kaffeestunden haben mich stets sehr erfreut.

Allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe danke ich für die wirklich sehr nette Arbeitsatmosphäre. Namentlich erwähnen möchte ich dabei vor allem meine Laborkollegen Lars Ammann, Enno Bojemüller, Matthias Dugaro und Sönke Ziesmer. Danke, für die vielen nützlichen Tipps bezüglich Hard- und Softwareproblemen (Lars und Matthias), HPLC-Messungen (Lars), Gasadsorptionsmessungen (Enno) und Freizeitaktivitäten (Sönke) und die vielen interessanten Gesprächen im Labor (über die Dinge des alltäglichen Lebens außerhalb der Kolloidchemie). Besonders danke ich auch Jovica Zorjanovic und Sören Willigeroth für viele Aktivitäten sowohl im Institut als auch privat (Viva, FC Chemokeule etc.). Klaus Beneke möchte ich für die vielen interessanten Geschichten danken, die ich wohl nie vergessen werde.

Von den Institutsangehörigen danke ich besonders Dr. G. Peters für die NMR-Messungen, aber natürlich auch allen anderen Mitarbeitern, die die Infrastruktur des Instituts ausmachen (von der Werkstatt bis zum Sekretariat), insbesondere Britta Bahn für das tägliche Ausleihen der Kieler Nachrichten.

Prof. Dr. Shlomo Nir und Prof. Dr. Baruch Rubin von der Hebrew University of Jerusalem, Israel, danke ich ganz herzlich für die zur Verfügung gestellten Herbizide und kommerziellen Formulierungen, sowie einigen nützlichen Tips bezüglich dieser.

Bei Dr. Jörn Kasbohm und Martin Zander vom Institut für Geologische Wissenschaften der Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald möchte ich mich für die elektronenmikroskopischen Aufnahmen bedanken.

Den Chemiestudenten Timo Liebig, Katrin Döge, Jörn Kleinert, Nicole Pienack und Dörte Oltmanns, die unter meiner Betreuung Praktika absolviert haben, danke ich für die Unterstützung bei einigen der Experimente und den gelieferten guten (oder weniger guten) Ergebnisse. Insbesondere danke ich Andreas Hofmann für seine Hiwi-Tätigkeit im Rahmen des GIF-Projektes.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern, Margret und Reinhard Rickertsen, für die stete Unterstützung während meines Studium und Anika, meiner Frau, für das entgegengebrachte Verständnis (für all die Stunden, die ich abends lieber am Computer verbracht habe, anstatt mit ihr).

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Grundlagen	4
2.1. Formulierungen von Pflanzenschutzmitteln	4
2.2. Poröse Stoffe	7
2.3. Adsorption aus wässriger Lösung	15
2.4. Grundlagen der Gasadsorption	20
2.4.1. Bestimmung der Oberfläche	22
2.4.2. Mikroporen	24
2.4.3. Mesoporen	26
3. Methoden	29
3.1. N ₂ -Gasadsorptionsmessungen	29
3.2. Röntgenographische Untersuchungen	29
3.3. ²⁹ Si-MAS-NMR-Spektroskopie	30
3.4. Infrarot-Spektroskopie	31
3.5. Elektronenmikroskopische Untersuchungen	31
3.6. Thermogravimetrie und Differenz-Thermoanalyse	31
3.7. CHN-Analyse	32
3.8. Elektrophoretische Mobilität und Zetapotential	32
3.9. Wasserdampfadsorption	32
3.10. Adsorptions- und HPLC-Messungen	33
3.11. Bioassays	35
3.11.1. Leachingtests	35
3.11.2. Phytotoxizitätstests	37
4. Material	39
4.1. Wasserglas und Silicium-organische Verbindungen	39
4.2. Tenside	41
4.3. Tonminerale und organophile Tone	42
4.3.1. Bentonite	42
4.3.2. Organophile Bentonite	43
4.4. Schichtdoppelhydroxide	46

4.5.	Herbizide	48
4.5.1.	Metolachlor	48
4.5.2.	Sulfentrazon	50
4.6.	Sonstige Reagenzien	52
5.	Synthesen poröser SiO₂-Materialien	54
5.1.	Synthese mit Wasserglas	54
5.2.	Templatentfernung	55
5.2.1.	Kalzinieren	55
5.2.2.	Extrahieren	56
5.3.	Variation der Synthese mit Wasserglas	57
5.3.1.	Tenside	57
5.3.2.	Tensidkonzentration	58
5.3.3.	pH-Wert	59
5.4.	Synthesen mit Tetraethylorthosilicat	61
5.5.	Modifizierung der Oberfläche mit Trimethylchlorsilan	62
5.6.	Synthese von organo-funktionalisiertem porösem SiO ₂	63
5.6.1.	mit Phenyltriethoxysilan	63
5.6.2.	mit Methyltriethoxysilan	64
6.	Charakterisierung der porösen Materialien	65
6.1.	Porosität	65
6.2.	Struktur	71
6.3.	Der Kalzinierungsprozess	73
6.4.	Templatentfernung durch Extraktion	79
6.5.	Steuerung des Porendurchmessers durch die Tenside	82
6.6.	Variation der Syntheseparameter	87
6.6.1.	Tensidkonzentration	87
6.6.2.	pH-Wert	92
6.6.3.	Hyamin als Templat	97
6.7.	Tetraethylorthosilicat als SiO ₂ -Quelle	101
6.8.	Modifizierung der SiO ₂ -Oberfläche	105
6.9.	Organisch-anorganische Hybridmaterialien	110
6.10.	Elektronenmikroskopische Aufnahmen	117
6.11.	Wasserdampfadsorption	121
6.12.	Elektrophoretische Mobilität	123

7. Adsorption von Herbiziden	125
7.1. Adsorption von Metolachlor	125
7.1.1. Adsorption an porösem SiO ₂	125
7.1.2. Adsorption an modifizierten SiO ₂ -Oberflächen	130
7.1.3. Adsorption an organisch-anorganischen Hybridmaterialien	133
7.2. Adsorption von Sulfentrazon	135
7.2.1. Adsorption an porösem SiO ₂	135
7.2.2. Adsorption an organisch-anorganischen Hybridmaterialien	137
7.2.3. Adsorption am Schichtdoppelhydroxid	138
7.2.4. Adsorption an organophilen Bentoniten	138
7.3. Charakterisierung der Adsorbentien nach dem Adsorptionsvorgang	141
8. Formulierungen	148
8.1. Formulierungen mit Metolachlor	148
8.2. Chemische Wechselwirkung zwischen Metolachlor und Adsorbens in der Formulierung	155
8.3. Formulierungen mit Sulfentrazon	160
8.4. Chemische Wechselwirkung zwischen Sulfentrazon und Adsorbens in der Formulierung	170
9. Diskussion	176
9.1. Herstellung und Charakterisierung der porösen SiO ₂ -Materialien	176
9.2. Adsorption von Herbiziden aus wässriger Lösung und Herstellung der Formulierungen	181
10. Zusammenfassung	185
11. Literatur	188

Verwendete Abkürzungen

Abb.	Abbildung
Ads.	Adsorption
a _i	active ingredient (aktiver Wirkstoff)
aufg.	aufgearbeitet (z. B. Tonmineral)
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barret-Joyner-Halenda
C8, C10, C12 usw.	Kohlenwasserstoffrest mit 8, 10, 12 usw. C-Atomen
CAU	Christian-Albrechts-Universität (Kiel)
CHN-Analyse	Kohlenstoff-Wasserstoff-Stickstoff-Analyse
Cl-TMS	Trimethylchlorsilan
CMC	Critical Micelle Concentration
DDTMAC	Dodecyltrimethylammoniumchlorid
DODDMAC	Diocetyltrimethylammoniumchlorid
Des.	Desorption
DTA	Differenzthermoanalyse
FM	Formulierung mit Metolachlor
FS	Formulierung mit Sulfentazon
FSM	Folded Sheet Material
HDTMAC	Hexadecyltrimethylammoniumchlorid
HK	Horvath-Kawazoe
HPLC	High Performance Liquid Chromatographie
(FT-) IR	(Fourier-Transformierende) Infrarotspektroskopie
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
konz.	konzentriert (z. B. Säure)
LCT	Liquid Crystal Templating
LDH	Layered Double Hydroxide
(MAS-) NMR	(Magic Angle Spinning) Nuclear Magnetic Resonance
MCM	Mobil's Composition of Material
MTES	Methyltriethoxysilan
n. b.	nicht bestimmbar

ODTMAC	Octadecyltrimethylammoniumchlorid
OTMAB	Octyltrimethylammoniumbromid
PEO	Polyethylenoxid
PD	Pulverdiffraktogramm
PPO	Polypropylenoxid
PTES	Phenyltriethoxysilan
SEM	Sekundärelektronenmikroskopie
Tab.	Tabelle
TDTMAB	Tetradecyltrimethylammoniumbromid
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TEOS	Tetraethylorthosilicat oder Tetraethoxysilan
TG	Thermogravimetrie
UV	Ultraviolett-Spektroskopie
WG	Wasserglas
XRD	X-Ray Diffraction

Kapitel 1

Einleitung

Mit dem Begriff „Pflanzenschutzmittel“ und besonders „Pestizid“ verbinden viele Menschen negative Assoziationen wie Umweltverschmutzung, belastete Nahrung und landwirtschaftliche Überproduktion. Jedoch liefern Pflanzenschutzmittel einen wichtigen Beitrag zur Sicherung der Ertragsmenge und der Qualität unserer Lebensmittel. Sie gewährleisten dauerhaft hohe Erträge von hochwertigen landwirtschaftlichen Produkten, wodurch sie eine gesunde Ernährung der Bevölkerung sicherstellen.

Von den Maßnahmen zum Schutz der Kulturpflanzen nimmt die Unkrautbekämpfung, also die Zurückdrängung unerwünschter Pflanzen, die zu der jeweiligen angebauten Pflanze in Konkurrenz um Licht, Wasser und Nährstoffe stehen, eine dominierende Stellung ein. Somit stellen Herbizide die größte Gruppe an Pflanzenschutzmitteln, sowohl im Bezug auf produzierten Menge als auch auf die behandelte Fläche, dar. Da Kulturpflanzen und Unkräuter in wesentlichen biologischen Merkmalen übereinstimmen, müssen Herbizide sehr differenziert wirken, um die unerwünschten Unkräuter zu schädigen, aber nicht die Nutzpflanzen.

Moderne Pflanzenschutzmittel wirken sehr selektiv und sind das Ergebnis innovativer Wissenschaft. Die Forschung setzt auf die Entwicklung von kurzlebigen Produkten, die sich nicht in der Nahrungskette anreichern. Trotzdem verbleiben oft gewisse Mengen des Herbizids im Boden oder verbreiten sich durch die Luft. Ist das Rückhaltevermögen für das Pflanzenschutzmittel zu gering (z. B. auf sandigen Böden), wird dieses durch das Regenwasser ausgewaschen und gelangt ins Grundwasser. Dies ist ökologisch bedenklich und auch aus wirtschaftlicher Sicht unerwünscht, da somit ein Teil des Wirkstoff ungenutzt verschwindet, und größere Mengen des Herbizids eingesetzt werden müssen.

Zur optimalen Anwendung eines Wirkstoffes gehört die geeignete Formulierung. Eine Formulierung bezeichnet die Zubereitung einer biologisch wirksamen Substanz mit (Formulie

rungs-) Hilfsstoffen mit dem Ziel, eine auf die jeweilige Anwendung optimal abgestimmte Ausbringung, Verteilung und Entfaltung des Wirkstoffes zu ermöglichen.

Die kommerziellen Herbizidformulierungen verfolgen oft das Ziel, die begrenzte Löslichkeit des organischen Wirkstoffs im Wasser zu erhöhen, um eine schnelle und einfache Anwendung als Spritzbrühe zu ermöglichen. Daß die verbesserte Wasserlöslichkeit des Herbizids auch zu einer verstärkten Auswaschung gerade auf sandigen Böden und zu einer Belastung des Grundwassers führen kann, wird dabei meist nicht berücksichtigt.

Durch geeignete Zusatzstoffe kann das Pflanzenschutzmittel aber auch kontrolliert freigesetzt werden, so daß die ausgewaschene Menge verringert wird. Die eingesetzte Herbizidmenge wird dadurch reduziert, und das Pflanzenschutzmittel wirkt so effektiver. In sogenannten Slow-Release- oder Controlled-Release-Formulierungen (langsam bzw. kontrolliert freilassen) wird durch eine kolloidchemische Steuerung nur ein gewisser Teil des Wirkstoffs pro Zeit freigegeben, ohne die Wirksamkeit des Pflanzenschutzmittels zu beeinträchtigen.

Entsprechende Zusatzstoffe für diese Art von Formulierungen zu finden, war die Aufgabenstellung in dieser Arbeit. Dabei stand die Idee im Vordergrund, eine Formulierung des Wirkstoffs herzustellen, die voll umweltverträglich ist und ein Auswaschen des Herbizids ins Grundwasser verhindert, und die zudem trotzdem landwirtschaftlich anwendbar ist.

Tonminerale zeigen einige der gewünschten Eigenschaften, die sie als Zusatzstoffe für solche Slow-Release-Formulierungen interessant machen. Sie besitzen (im delaminierten Zustand) sehr große spezifische Oberflächen, können leicht mittels organischer Kationen modifiziert werden (sogenannte organophile Tone) und sind als Adsorbentien für organische Stoffe bereits seit langem bekannt (Lagaly, 1994). Zudem sind sie ein billiger und vielfältig genutzter Rohstoff, der bereits erfolgreich bei einigen Herbiziden als Hilfsmittel für Slow-Release-Formulierungen getestet wurde (El-Nahhal et al., 1998; Margulies et al., 1985; Nennemann et al., 2000).

Aber auch andere anorganische Feststoffe sind für diese Anwendung interessant. 1992 veröffentlichte eine Forschergruppe der Mobil Research & Development Corp. (Kresge et al.) eine Arbeit über eine neuartige Gruppe von porösen anorganischen Materialien. Diese porö

sen Alumosilicate, die sie M41S nannten, zeichnen sich durch extrem große Oberflächen und wohldefinierte Poren im mesoporösen Bereich aus, die zuvor nicht bekannt waren. Die wohl bekannteste Substanz dieser Familie ist das MCM-41, ein Molekularsieb mit einer hexagonalen Anordnung von uniformen zylindrischen Poren, die mit Porendurchmessern von 1.5 – 10 nm herstellbar sind.

Das Maßschneidern der Porengröße und der Porenstruktur dieser Substanzen zeigte außerdem einen neuen allgemeinen Ansatz in der Materialsynthese auf: Die Nutzung von supramolekularen Aggregaten wie Mizellstrukturen als strukturdirigierende Agentien. Diese schon von den Zeolithen bekannte „Templatsynthese“ wurde mittlerweile auf alle möglichen flüssigkristallinen Phasen und supramolekularen Anordnungen ausgeweitet und auch auf verschiedene anorganische Gerüste erweitert.

Das Hauptinteresse der Forschung an den mesoporösen Materialien liegt dabei nach wie vor auf den katalytischen Anwendungen. Das Potential für Anwendungen in Bezug auf ihre Adsorptionseigenschaften ist bisher noch wenig beachtet worden. Wegen ihrer großen Oberfläche, den einstellbaren Porenradien und der einfachen Modifizierung der Oberfläche bieten sich die mesoporösen Materialien an für eine Synthese „maßgeschneiderter Adsorbentien“. Solche Adsorbentien werden speziell auf die Moleküleigenschaften des zu adsorbierenden Stoffes zugeschnitten, um eine möglichst große Menge eines Stoffes mit einer entsprechend starken oder weniger starken Wechselwirkung an den Feststoff zu binden. Mit diesen maßgeschneiderten Adsorbentien lassen sich dann Controlled-Release-Formulierungen herstellen, die den Wirkstoff nach und nach in einem definierten Zeitraum abgeben.

Die Zielsetzung dieser Arbeit war, verschiedene poröse SiO₂-Materialien herzustellen und auf ihre Eigenschaften im Hinblick auf die Verwendung als Slow-Release-Formulierungen zu untersuchen. Dazu sollten für zwei unterschiedliche Herbizide, das schon seit längerem bekannte ölige Metolachlor und das relativ neu auf dem Markt befindliche anionische Sulfentrazone, geeignete Zusatzstoffe für „Slow-release-Formulierungen“ gefunden und auf ihre Wirksamkeit getestet werden.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1. Formulierungen von Pflanzenschutzmitteln

Zur optimalen Anwendung eines organischen Wirkstoffes gehört die geeignete Formulierung. Eine Formulierung bezeichnet die Zubereitung einer biologisch wirksamen Substanz mit Begleit- oder Hilfsstoffen. Die Formulierungen haben das Ziel, eine auf die jeweilige Anwendung optimal abgestimmte Ausbringung, Verteilung und Entfaltung des Wirkstoffes zu ermöglichen.

Ähnlich wie bei Arzneimitteln, die nicht als reine Wirkstoffe, sondern in einer geeigneten Dargebotsform wie z. B. als Tabletten, Salben, Säfte oder Dragees angeboten werden, sind auch Pflanzenschutzmitteln in verschiedenen Zubereitungen im Handel. Die Anwendung erfolgt in der Regel als Spritzmittel. Das Pflanzenschutzmittel kann aber meist nicht in Form des reinen Wirkstoff appliziert werden, da dabei viele Probleme auftreten. So ist die Löslichkeit des organischen Wirkstoffes in Wasser als häufigstes Ausbringungsmedium meistens sehr gering und eine gleichmäßige Verteilung des unverdünnten reinen Wirkstoffes unmöglich, da die eingesetzte Menge in der Größenordnung von einem Kilogramm bzw. einem Liter auf einer Fläche von einem Hektar liegt. Deshalb enthalten die in den Handel kommenden Pflanzenschutzpräparate neben dem eigentlichen Wirkstoff weitere Begleitstoffe.

Kaufliche Formulierungen von Pflanzenschutzmitteln können beispielsweise folgende Hilfsstoffe enthalten: Tenside als Emulgatoren, Dispergier- oder Netzmittel; pulver- oder granulatformige Trägerstoffe aus Gesteinsmehlen, Tonmineralien oder synthetischen Kieselsäuren; Lösungsmittel; Stabilisatoren; pH-Regulatoren; Entschäumer; Haftmittel; Viskositätsregulatoren; Staubbinder und Hydrophobierungsmittel wie z. B. Öle oder Wachse. Für die verschiedenen Typen von Formulierungen haben sich international gültige Abkürzungen eingebürgert, von denen einige im folgenden genannt seien: a) für wasser-verdünnbare Konzentrate: EC = emulgierbares Konzentrat, SC = Suspensionskonzentrat, SL = wasserlösliches Konzen

trat, SP = wasserlösliches Pulver, WG = wasserdispergierbares Granulat, WP = wasser-
dünnbares Pulver; b) für unverdünnt anzuwendende Produkte: DP = Staub, GR = Granulat;
c) für spezielle Anwendungen: AE = Aerosoldose oder -flasche, PA = Paste, CS = Kapsel-
suspensionen.

Die meisten Pflanzenschutzpräparate enthalten als Additive grenzflächenaktive Stoffe (Tensi-
de) zur Dispersions- oder Emulsionsbildung des organischen Wirkstoffs in Wasser und/oder
zur besseren Benetzbarkeit auf der Pflanzenoberfläche. Weitere Zusatzstoffe können die Ef-
fektivität und Handhabung des Pflanzenschutzmittels entscheidend beeinflussen. Dabei sind die
Anforderungen, die an eine optimale Formulierung gestellt werden, vielfältig: Ermöglichen
einer genauen gleichmäßigen Verteilung des Wirkstoffs, Verbesserung der Bioverfügbarkeit
und Selektivität des Wirkstoffs, erleichterte Handhabung bei geringerer Anwendergefähr-
dung, erhöhte Umweltverträglichkeit sowie geringe Kosten, Langzeitstabilität und hohe
Marktakzeptanz des Produktes. Welche Art der Formulierung gewählt wird, hängt deshalb
von einer Reihe von Faktoren ab. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften des
Wirkstoffs, insbesondere Löslichkeit und Flüchtigkeit, sowie Wirkstoffaufnahme, Wirkme-
chanismus und Wirkort beeinflussen die Art der Formulierung ebenso wie anwenderorien-
tierte und marktwirtschaftliche Gesichtspunkte.

Der Verbleib des Wirkstoff im Boden nach der Anwendung hängt stark von dessen Beschaf-
fenheit ab. Der Anteil an Mikroorganismen, Huminstoffen und Tonmineralen beeinflusst Auf-
nahme, Abbau oder Adsorption des Wirkstoffs ebenso wie Wassergehalt, Salzgehalt und
Temperatur im Boden (Domsch, 1992; Weber und Weed, 1974; Weber et al., 1993). Auf san-
digen Böden mit geringen Tonmineral- und Huminstoffgehalten kann der Wirkstoff ins
Grundwasser ausgewaschen werden. Diese Belastung der Umwelt kann durch eine geeignete
Formulierung verhindert werden. Die sogenannten „Slow-Release-Formulierungen“ bewirken
eine kontrollierte Freisetzung des Wirkstoffs über einen längeren Zeitraum, so daß der Wirk-
stoff in den oberen Erdschichten zurückgehalten wird. Um dies zu erreichen, kann man sich
verschiedener Strategien bedienen.

Die Mikroverkapselung ist ein Trend, der auch erfolgreich in der Pharmazie angewendet wird.
Durch Einkapseln des Wirkstoffs in einer porösen oder sich langsam auflösenden Matrix wird
die aktive Substanz langsam freigegeben. Als Matrix können dabei Polymere, Gele oder Ve

sikel dienen. Als Polymere können dabei natürliche Rohstoffe wie Gelatine, Cellulose und Stärke sowie synthetische Polymere wie Polyethylen, Polyacrylsäure und Polyurethane eingesetzt werden. Ob es sich dabei immer um eine Einkapselung handelt oder ob auch Adsorptionswechselwirkungen für die verlangsamte Wirkstofffreigabe verantwortlich sind, läßt sich meist nur schwer unterscheiden. Desweiteren kann der Wirkstoff auch in klassischen O/W-Emulsionen, in feststoffstabilisierten (Pickering-)Emulsionen oder in Doppelemulsionen (W/O/W) „verpackt“ werden.

Tonminerale sind aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften ein häufig verwendetes Trägermaterial für eine „Slow-Release-Formulierung“. Sie sind einsetzbar als Rohton, mit Soda aktiviert, mit Säure aktiviert (Bleicherden), als Pillared Clays oder modifiziert mit organischen Kationen oder Polymeren. Der Wirkstoff kann auf relativ großen spezifischen Oberfläche adsorbiert werden. Diese Oberfläche kann entsprechend modifiziert werden, z. B durch organische Kationen, Polymere, Salze oder durch einen Kalzinierungsprozeß. Dementsprechend können die chemischen Wechselwirkungen zwischen Pestizid und Tonmineral sehr vielfältig sein (Lagaly, 2001). Der Wirkstoff läßt sich auch mittels Koagulation einer Tonmineraldispersion oder Intercalation im Zwischenschichttraum binden, oder auch in Tonmineral-Polymer-Nanokomposite einbetten. Viele Veröffentlichungen und Patente existieren zu diesem Thema. Einen sehr guten Überblick gibt Nennemann (2001).

2.2. Poröse Stoffe

Poröse Materialien können nach ihrem Porendurchmesser eingeteilt werden. Entsprechend den Vorgaben der IUPAC (1972) unterscheidet man zwischen:

- Mikroporen: Durchmesser kleiner als 2 nm
- Mesoporen: Durchmesser zwischen 2 und 50 nm
- Makroporen: Durchmesser größer als 50 nm.

Zusätzlich kann man nach Everett und Powl (1976) die Mikroporen noch in Ultramikroporen (mit einem Durchmesser kleiner 0.7 nm) und Supermikroporen (mit einem Durchmesser zwischen 0.7 und 2 nm) unterteilen.

Eine der ersten künstlich hergestellten Materialien¹ war poröser Kohlenstoff, besser bekannt als Aktivkohle. Dieser ist amorph und besitzt ein äußerst breites und heterogenes Porenspektrum. Aktivkohle kann aus den verschiedensten kohlenstoffhaltigen Rohstoffen hergestellt werden, und ist aufgrund eines Aktivierungsprozesses hauptsächlich mikroporös. Aktivkohle ist ein wichtiges Adsorptionsmittel, das in vielen Filtersystemen (z. B. Trinkwasseraufbereitung oder Luftreinigung) zum Einsatz kommt.

Materialien mit geordneter Mikroporenstruktur sind die auch in der Natur vorkommenden Zeolithe. Bei diesen Alumosilicaten der allgemeinen chemischen Zusammensetzung $\text{MeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Me = Metall, $n = 1 - 12$) gehört das Porensystem zur Kristallstruktur. Daher besitzen sie uniforme Mikroporen regelmäßiger Geometrie mit einer sehr scharfen Porenradienverteilung und haben eine sehr große spezifische Oberfläche. Zusätzlich zeigen sie Ionenaustauschereigenschaften und haben eine gute mechanische, chemische und thermische Stabilität. Zeolithe sind vielseitig einsetzbar für Anwendungen im Bereich Katalyse oder Adsorption und zur Zeit wahrscheinlich das wichtigste poröse Material für technische Anwendungen. Leider ist ihre Porengröße auf den mikroporösen Bereich beschränkt, so daß nur kleine Moleküle Zugang zu der sehr großen inneren Oberfläche haben.

¹ Die erste verzeichnete Nutzung der Porosität von Festkörpern ist die Verwendung von Holzkohle als Adsorptionsmittel im alten Ägypten.

Mesoporöse Materialien mit geordneter Porenstruktur waren lange Zeit nicht bekannt. Die mesoporösen Silicagele (Kieselgele, poröses SiO_2), die unter anderem als Trocknungsmittel eingesetzt werden, besitzen eine relativ ungeordnete Porenstruktur mit breiter Porenradienverteilung. Hergestellt werden sie z. B. aus einer Natriumsilicatlösung (Wasserglas), die beim Ansäuern zur Polykieselsäure kondensiert. Hierbei entstehen nichtporöse kugelförmige SiO_2 -Partikel, die weiter zu einem Kieselgel kondensieren (Iler, 1979; Lagaly et al., 1997). Nach dem Trocknen enthält man ein Xerogel, das aufgrund zahlreicher Verfahrensvarianten in gewissen Grenzen auch mit unterschiedlicher Porengröße und Porengrößenverteilung herstellbar ist.

Eine ebenfalls relativ breite Porengrößenverteilung besitzen poröse Gläser. Homogene Schmelzen von Alkaliboratgläsern zeigen in einem gewissen Temperaturbereich eine Entmischung in eine borsäurereiche, säurelösliche Phase und eine siliciumdioxidreiche, alkali-lösliche Phase. So lassen sich durch eine Ätzbehandlung hochporöse Gläser mit Mesoporen und Makroporen herstellen, wobei die Porenstruktur des Glases sowohl vom Entmischungsprozess als auch vom Ätzvorgang abhängig ist (Unger, 1975).

Ein geordnetes Material mikroporöser Struktur sind die sogenannten Pillared Clay Minerals. Diese können durch den Einbau von „Säulen“ in Schichtverbindungen hergestellt werden, beispielsweise durch den Austausch der Kationen eines Tonminerals mit sogenannten Keggin-Ionen $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$, welche später in einem Kalzinierungsschritt zu Al_2O_3 -Säulen oxidiert werden. Diese eingebauten Säulen fixieren die Tonmineralschichten auch im trockenen Zustand auf einen definierten Abstand, so daß ein mikroporöses Material mit großer spezifischer Oberfläche entsteht. Pillared Clay Minerals zeigen vielversprechende Eigenschaften, doch zum großtechnischen Einsatz sind sie bisher nicht gekommen.

Ein erst in jüngster Zeit entdecktes poröses Material sind die sogenannten Nanotubes, z. B. aus Kohlenstoff. Man kann die Kohlenstoff-Nanotubes formal als aufgerollten Graphit auffassen. Sie entstehen beispielsweise beim Abscheiden von Graphit aus der Lichtbogenlampe als Nebenprodukt von amorphem Kohlenstoff und Fullerenen. Sie besitzen einige hochinteressante Eigenschaften, doch leider entstehen bei den bisherigen Synthesen nur sehr uneinheitliche Produkte.

Anfang der neunziger Jahre haben Mitarbeiter der Mobil Oil Corp. eine neuartige Synthese von geordneten mesoporösen Materialien veröffentlicht und damit eine Welle von neuen Syntheseversuchen zur Herstellung von mesoporösen Stoffen ausgelöst (Kresge et al., 1992). Das bekannteste, von ihnen hergestellte Material ist MCM-41. Dieses Aluminium-Siliciumoxid besitzt uniforme hexagonal geordnete parallele Zylinderporen. Da kationische Tenside oberhalb der kritischen Micellbildungskonzentration eingesetzt wurden, postulierten die Autoren einen Liquid-Crystal-Templating-(LCT)-Mechanismus (siehe Reaktionspfad ① in Abb. 2.1). Doch bald wurde durch vielfältige Untersuchungen belegt (z. B. Firouzi et al., 1995), daß bei der Herstellung von MCM-41 ein kooperativer Mechanismus zugrunde liegt, bei dem sich das kationische Tensid und die anionische Silicatverbindung aufgrund elektrostatischer Wechselwirkung zusammenlagern und sich während der Synthese zu einer hexagonalen Mesophase anordnen (Reaktionspfad ② in Abb. 2.1).

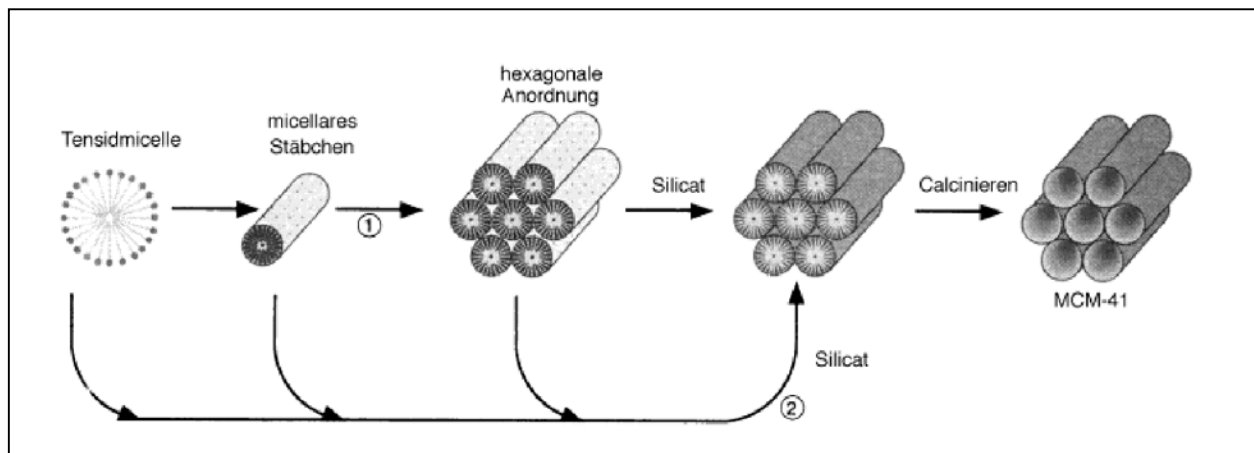


Abb. 2.1: Zwei vorgeschlagene Mechanismen zur Bildung von MCM-41:

- ①: Die Alumosilicat-Vorstufen besetzen die Zwischenräume einer bereits existierenden hexagonalen Anordnung von Micellen (LCT-Mechanismus)
- ②: Die anorganischen Spezies induzieren die Bildung einer geordneten hexagonalen Anordnung der Tensidmoleküle (kooperativer Mechanismus)

In der ursprünglichen Synthese von MCM-41 (Beck et al., 1992) wurden geeignete Mengen einer Siliciumdioxidquelle (pyrogene Kieselsäure) und einer Aluminiumquelle (Natriumaluminat) mit einem Alkyltrimethylammoniumhalogenid, einer Base (Natriumhydroxid) und Wasser gemischt. Die Reaktionsmischung wurde mehrere Tagen unter hydrothermalen Bedingungen (bei etwa 150 °C in Autoklaven) gehalten, wobei sich ein fester Niederschlag bil

dete. Nach dem Waschen wurde dieses Produkt bei etwa 500 °C mehrere Stunden in einem Gasstrom erhitzt, um das Tensid auszubrennen. Es entstand ein mesoporöses Material mit sehr regelmäßiger Porenstruktur, aber amorphen Porenwänden.

Bei einem Verhältnis von Silicat zu Tensid 2 : 1, entstand MCM-41. Durch Variation der Alkylkettenlänge des eingesetzten Tensids konnte der Porendurchmesser zwischen 1.5 nm bis etwa 4 nm eingestellt werden und durch Zugabe von Mesitylen konnte die Porengröße von 4 nm auf bis zu 10 nm variiert werden. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde ein Liquid-Crystal-Templating-Mechanismus vorgeschlagen. Später berichteten Vartuli et al. (1994), daß sie durch Veränderung des Verhältnisses von Silicat zu Tensid neben einer hexagonalen Anordnung von Poren bei MCM-41 auch eine bikontinuierliche kubische (MCM-48) und eine lamellare (MCM-50) Struktur erhielten, die durch Röntgenpulverdiffraktogramme identifiziert wurden. Allerdings war bei der kubischen Struktur der Porendurchmesser nicht variierbar und die lamellare Struktur wurde bei Templatentfernung zerstört.

Spätere Untersuchungen deckten eine Reihe von Widersprüchen für den vorgeschlagenen LCT-Mechanismus auf. So können sich hochgeordnete Tensid-Silicat-Mesophasen schon bei Tensidkonzentrationen weit unterhalb der CMC bilden (bei 0.1 bis 0.5 % Massenanteil Tensid) (Cai et al., 1999). Auch wurden Tensid-Silicat-Mesophasen hergestellt, zu der keine isomorphen lyotropen flüssigkristallinen Phasen bekannt sind, z. B. SBA-8 mit einem zweidimensionalen Netzwerk der Raumgruppe *Cmm* (Zhao et al., 1999). Außerdem können die Materialien auch nach der Synthese einer Phasenumwandlung unterliegen.

Daher wurde für die Herstellung von MCM-41 ein kooperativer Mechanismus vorgeschlagen, bei dem die ionische Wechselwirkung zwischen den Oligosilicatanionen und den kationischen Tensidmolekülen eine entscheidene Rolle spielt (Monnier et al., 1993). Die SiO₂-Partikel sind bei stark alkalischem pH-Wert negativ geladen und bilden mit den positiv geladenen Tensidmolekülen Assoziate, die sich zwischenzeitlich schichtartig zusammen lagern. Bei fortschreitender Kondensation der Silicateinheiten erfolgt eine Umlagerung zu einer hexagonalen Phasen. Man spricht dabei auch von sogenannten silicatropen flüssigkristallinen Phasen, da hier dieselben Gesetze wie bei der Bildung von lyotropen Mesophasen gelten. Jedoch liegen die CMC's in anderen Konzentrationsbereichen, vielleicht vergleichbar mit dem Einfluß von

Elektrolyten auf micellare Phasenumwandlungen. Außerdem spielen kinetische Aspekte durch die Kondensation der Silicatbausteine zum Silicagel eine Rolle.

Die Bildung der ersten Mesophase während der Synthese verläuft zum Teil überraschend schnell (im Bereich von Minuten) (Linden et al., 1999), doch können die Materialien aufgrund von Kondensationsprozessen auch danach noch Phasenumwandlungen oder weiteren Strukturveränderungen unterliegen. In der ursprünglichen Synthese von MCM-41 wurde pyrogene Kieselsäure als SiO_2 -Quelle eingesetzt, so daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt das Lösen des Silicats in der alkalischen Tensidlösung war. Dadurch resultierten lange Syntheszeiten und hohe Reaktionstemperaturen. Nach der ersten Synthese erschienen in den folgenden Jahren zahlreiche Veröffentlichungen, die sich hauptsächlich mit der Optimierung der Regelmäßigkeit der Porenstruktur und der Variabilität der Porenweite von MCM-41 beschäftigten (Beck und Vartuli, 1996; Edler und White, 1997; Sayari et al., 1998). So konnten durch die Kontrolle des pH-Wertes während der Synthese und hydrothermale Nachbehandlungen deutliche Strukturverbesserungen erzielt werden.

MCM-41-artige Materialien können auf vielfältige Art und Weise und unter Verwendung eines breiten Spektrums von Templaten und Silicatquellen hergestellt werden. Dabei haben die Eigenschaften des Tensids einen dominierenden Einfluß auf die entstehende Mesophase und spätere Porenstruktur des SiO_2 -Gerüsts. Aber auch die Zusammensetzung des Synthesegels (Verhältnis von Tensid/ SiO_2 /Wasser) und die Syntheseparameter beeinflussen die entstehende Struktur stark (Vartuli et al., 1994). So zeigt sich eine Abhängigkeit vom pH-Wert, der Zutropfdauer, der SiO_2 -Quelle, der Rührgeschwindigkeit und des Temperaturprofils während der Synthese. Außerdem kann auch eine hydrothermale Nachbehandlung die strukturelle Ordnung und/oder die Stabilität des Materials verbessern, die Porengröße verändern oder Phasenumwandlungen hervorrufen. Durch den hydrophoben Teil des Tensids läßt sich der Porendurchmesser variieren und zusätzlich können Cosolventien (z. B. Mesitylen oder Ethanol) eine starke oder schwache Aufweitung der Poren zur Folge haben.

Inagaki et al. berichteten 1993, daß sie mesoporöse Substanzen auf einem anderen Weg hergestellt hatten. Sie behandelten Kanemit, ein Natriumschichtsilicat, das sich aus Natriumsilicatlösung (Wasserglas) herstellen läßt (Beneke und Lagaly, 1977), mit Alkyltrimethylammoniumionen. Bei der Reaktion mit Kanemit werden die Alkyltrimethylammoniumionen durch

Kationenaustausch im Schichtzwischenraum gebunden. Inagaki et al. vermuteten, daß sich die Silicatschichten nach den Kationenaustausch um die Tenside herum falten und zu einer hexagonalen Mesostruktur kondensieren (Abb. 2.2). Aufgrund des postulierten „Schichtfaltungs“-Mechanismus des Tensidsilicatkomplexes nannten sie die ihre Produkte FSM-Materialien (FSM = folded sheet mesoporous).

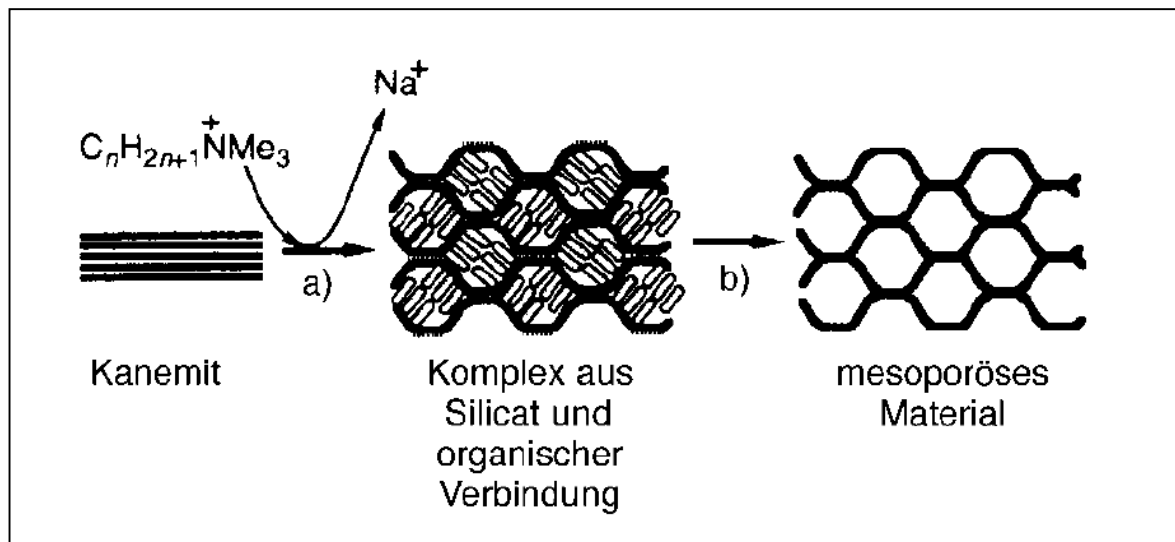


Abb. 2.2: Von Inagaki und Mitarbeitern vorgeschlagener Mechanismus zur Bildung von FSM-Materialien. a) Kationenaustausch b) Kalzinieren

Thiesen et al. (2000) zeigten, daß sich auch aus anderen Silicatquellen z. B. Natriumsilicatlösung (Wasserglas) oder Silinait ($NaLiSi_2O_5 \cdot 2H_2O$) mesoporöse Substanzen auf dem von Inagaki et al. beschriebenen Reaktionsweg synthetisieren lassen. Sie bezweifelten daher den „Schichtfaltungs“-Mechanismus bei den FSM-Materialien.

Leider zeigten sowohl MCM- wie auch FSM-Materialien, trotz relativ guter thermischer Stabilität (bis etwa 900 °C bei MCM-41) eine unzureichende Stabilität unter hydrothermalen Bedingungen. So ist selbst bei Lagerung an feuchter Luft eine Abnahme der spezifischen Oberfläche, des Porenvolumens und der strukturellen Ordnung beobachtet worden (Chen et al., 1997).

Eine deutliche Verbesserung der hydrothermalen Stabilität zeigt SBA-15 (Zhao et al., 1998). Dieses mesoporöse Material wird durch eine Synthese bei stark saurem pH-Wert (< 2) hergestellt, wobei deutlich dickere Porenwände des SiO_2 -Gerüsts resultierten. Während MCM-

Materialien etwa 1 nm dicke Porenwände besitzen, enthalten SBA-Materialien Porenwände von 3 – 6 nm Dicke. Für die Synthese wurden verschiedene Triblockcopolymere von Typ PEO-PPO-PEO (Pluronic, BASF) eingesetzt, wodurch sich der Porendurchmesser zwischen 4 – 10 nm variieren ließ. Außerdem wurde hier eine neue Syntheseroute zur Herstellung von mesoporösen Materialien nach dem Templat-Verfahren beschrieben, da die Silicatspezies bei $\text{pH} < 2$ kationisch vorliegen. Trotzdem wird auch hier ein kooperativer Mechanismus für die Bildung von SBA-15 vorgeschlagen, bei dem die Coulombwechselwirkung zwischen der kationischen Silicatverbindung und des im sauren ebenfalls kationischen Ethylenoxid-Propylenoxid-Polymers durch Gegenionen (Chlorid) vermittelt wird.

Aber auch der für MCM-41 postulierte, aber bei der Herstellung dieses Materials nicht zutreffende LCT-Mechanismus, ist durchführbar. So lassen sich z. B. die flüssigkristallinen Phasen einer Polyethylenoxidensidlösung mit Silicat (Tetraethylorthosilicat) in einem Sol-Gel-Prozeß abbilden (Attard et al., 1995). Nach Templatentfernung erhält man einen Abdruck der flüssigkristallinen Phase, deshalb bezeichnen einige Autoren diese Synthese auch gern als “Nanocasting”.

Ähnlich den “liquid-crystal-templating” ist das sogenannte “colloidal-crystal-templating”, bei dem durch Abformung von geordneten kolloidalen Strukturen meso- bis makroporöse Festkörper entstehen. Dabei können unterschiedlich große Polymerkugeln (Latices) als Template während einer Sol-Gel-Synthese zur Bildung von SiO_2 zugegeben werden und somit als Template für Poren dienen (Antonietti et al., 1998). Das Polymer kann durch Kalzinierung entfernt werden, und über die Teilchengröße ist die Porengröße einstellbar. Anders als bei der Zeolithsynthese, wo der Ausdruck “Templat” (zu Deutsch: Schablone) meistens besser durch Begriffe wie strukturdirigierende Agentien oder organische Additive ersetzt werden sollte, haben die Template hier wirklich die Funktion von Platzhaltern

Die Oberfläche der porösen Silica-Materialien ist relativ einfach modifizierbar durch bekannte Reaktionen wie sie z. B. auch bei der Beschichtung von HPLC-Säulenmaterialien benutzt werden. Die Silanolgruppen, die in hoher Anzahl auf der SiO_2 -Oberfläche vorhanden sind, lassen sich mit Chlorsilanen und Silazanen umsetzen, wobei Silazane unter milderen Bedingungen reagieren (Anwander et al., 2000).

Da die MCM-, FSM- und SBA-Materialien Mesoporen definierter Größe enthalten, wurden zahlreiche Anwendungen, insbesondere katalytische, diskutiert. Reaktionen kleiner Moleküle, die in den Poren von Zeolithen katalysiert werden, können mit solchen Systemen auf größere Moleküle übertragen werden. Deshalb wurde auch versucht, verschiedene Heteroatome (insbesondere Übergangsmetalle) in die SiO₂-Gerüststruktur einzubauen (Beck et al., 1992; Tanev et al., 1994; Ryoo et al., 1998). Leider ist eine solche Dotierung in den meisten Fällen nur zu einem geringen Prozentsatz (1 - 2 %) möglich oder die Materialien werden durch die Templatenfernung instabil. Um die selektive Wirkung des Porensystems für katalytische Reaktionen zu nutzen, wurden auch Übergangsmetallkomplexe in den mesoporösen Materialien immobilisiert (Diaz und Balkus, 1996; Sutra und Brunel, 1996; Liu et al., 1997). Dies konnte durch Anbindung des Komplexes an die chemisch modifizierte SiO₂-Oberfläche erreicht werden, sowie auch durch nachträgliches Einkapseln (Porenverengung) nach Adsorption oder durch Einlagern während der Synthese (bei entsprechender Löslichkeit in der Synthesemischung).

Mittlerweile ist eine Vielzahl mesoporöser Silicate und anderer mesoporöser Verbindungen (z. B. Titandioxid oder Zirkoniumoxophosphat) bekannt, die für zahlreiche unterschiedliche Anwendungen interessant sind (z. B. Ying et al., 1999).

2.3. Adsorption aus wässriger Lösung

Als Adsorption einer Komponente i aus einem flüssigen Mehrkomponentensystem an einer Festkörperoberfläche bezeichnet man die Anreicherung dieser Komponente an der Grenzfläche zwischen fester und flüssiger Phase. Dabei unterscheidet sich die Konzentration der Komponente i in der Grenzschicht von der in der flüssigen Bulkphase.

Der mit einer bestimmten Wärmeerscheinung ablaufende Adsorptionsvorgang führt zu einem dynamischen Gleichgewicht. Die molare Adsorptionsenthalpie ist meistens negativ und hängt von der Art der Bindungen ab. Nach ihr unterscheidet man zwischen Physisorption (van der Waals-Kräfte) und Chemisorption (chemische Bindung).

Für die Nomenklatur der beim Adsorptionsvorgang beteiligten Stoffe gibt es eine vereinbarte Terminologie (siehe Abb. 2.3).

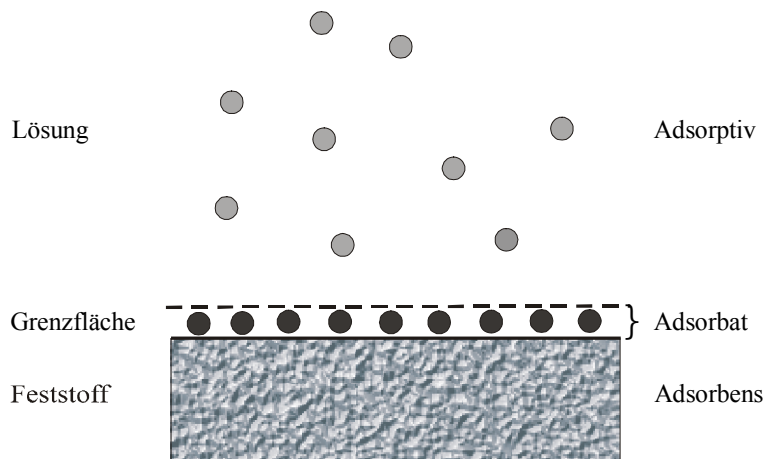


Abb. 2.3: Nomenklatur für die Adsorption (Sing, 1982).

Im Gegensatz zur Gasadsorption, bei der die adsorbierte Menge eine eindeutige Funktion vom Gleichgewichtsdruck ist, ist die scheinbar adsorbierte Menge bei der Adsorption aus Lösung keine eindeutige Funktion der Gleichgewichtskonzentration. Der Bedeckungsgrad ist immer eins und die Gleichgewichtskonzentration ist das Ergebnis der Adsorption beider Komponenten. Somit spielt die Konkurrenz der Lösungsmittelmoleküle um die Adsorptionsplätze

hierbei eine sehr große Rolle. Es können auch Effekte eintreten, wie Mehrschichtadsorption oder Aggregatbildung auf der Oberfläche oder Reaktionen des Adsorptivs mit Oberflächengruppen des Adsorbens. Ist das Adsorbens eine Schichtverbindung, kann das Adsorptiv auch zwischen die Schichten wandern. Bei porösen Adsorbentien ist eine bevorzugte Adsorption in Poren, die der Molekülgröße des Adsorptivs entsprechen, möglich.

Die Charakterisierung von Sorptionsgleichgewichten geschieht in der Regel mittels Isothermen. Die Gestalt einer Adsorptionsisothermen ergibt sich aus dem jeweiligen Adsorptionsmechanismus und kann Hinweise auf diesen geben. Abhängig von der Art der Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Molekülen, dem Adsorbens und dem Lösungsmittel ergeben sich verschiedenartige Isothermenverläufe. Giles et al. (1960) haben die Adsorptionsisothermen je nach Form in Klassen eingeteilt und versucht, den jeweiligen Kurvenformen Mechanismen der Adsorption zuzuordnen (siehe Abb. 2.4).

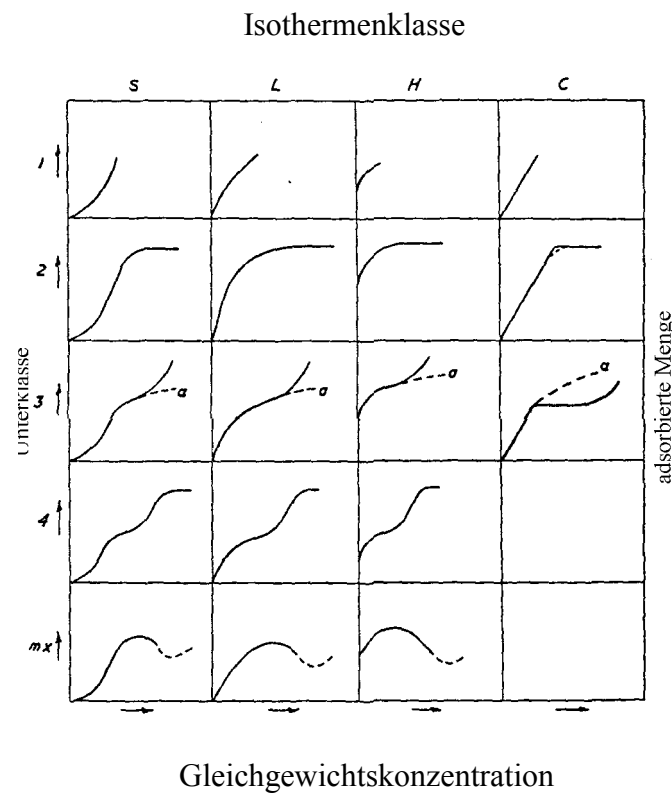


Abb. 2.4: Klassifizierung der Adsorptionsisothermen aus Lösungen nach Giles al. (1960).

Die Einteilung erfolgt nach der Anfangssteigung in vier Hauptklassen mit jeweils bis zu fünf Unterklassen. Isothermen vom L-Typ (Langmuir) entsprechen dem Mechanismus einer Einschicht-Physisorption. Die Affinität der Adsorptiv-Teilchen zur Adsorbensoberfläche ist deutlich höher als die der Lösungsmittelmoleküle. Bei niedrigen Konzentrationen sind viele freie Adsorptionsplätze vorhanden, die schnell besetzt werden. Bei hohen Konzentrationen haben die Adsorptivmoleküle nur noch wenige Adsorptionsplätze zur Verfügung und werden weniger leicht adsorbiert. Die Isotherme verläuft bei vollständiger Monoschichtbelegung als Gerade parallel zu x-Achse. Bei Isothermen vom H-Typ (high affinity) kann man auf eine sehr starke Affinität der adsorbierten Moleküle zur Adsorbensoberfläche schließen, da hier (bis zu einer gewissen Sättigung) alle vorhandenen Adsorptivteilchen adsorbiert werden. S-Typ-Isothermen (sigmoidal) treten auf, wenn es eine starke Konkurrenz der adsorbierten Moleküle mit adsorbierten Lösungsmittelmolekülen gibt. Somit wird erst bei einer zunehmenden Bedeckung der Oberfläche mit Adsorbat eine weitere Adsorption leichter möglich. Solche Isothermen treten auch auf, wenn sich die adsorbierten Teilchen an der Oberfläche zu Aggregaten zusammenlagern. Isothermen vom C-Typ (constant slope) treten auf, wenn die adsorbierten Moleküle weitere Adsorptionsplätze schaffen und somit die Gesamtzahl der Adsorptionsplätze konstant bleibt.

Die Unterklasse 1 bezieht sich nur auf den charakteristischen Anfangsbereich der Isothermen, während die Unterklasse 2 Isothermen charakterisiert, die auf einen ersten Plateauwert zulaufen. Die Unterklassen 3 und 4 entsprechen einem zweistufigen Adsorptionsprozess, bei dem es nach dem Erreichen des ersten Plateaus zu einem weiteren Anstieg der Adsorption kommt (Gruppe 3) und zu einem zweiten Plateau (Gruppe 4). Gruppe 5 schließlich beschreibt Isothermen mit einem Maximum, die sehr selten und nur bei sehr hohen Konzentrationen des gelösten Stoffes auftreten können.

Zur Beschreibung von Adsorptionsvorgängen gibt es mehrere mathematische Gleichungen mit einem Parameter (Henryisotherme) oder mehreren Parametern. Die bekanntesten sind die Isothermen nach Langmuir und Freundlich:

$$n_{ads} = a \cdot b \frac{C_0(i)}{(1 + a \cdot C_0(i))} \quad \text{Langmuir-Isotherme} \quad (1)$$

$$n_{ads} = k \cdot C_0(i)^n \quad \text{Freundlich-Isotherme} \quad (2)$$

Der Parameter a entspricht der Affinität des Adsorbens zum Adsorptiv und der Parameter b der Kapazität. Zur Bestimmung der Parameter werden die Gleichungen in eine lineare Form gebracht und durch Regressionsanalyse ausgewertet.

Während die Adsorption aus verdünnten Lösungen durch für einen Stoff spezifische Isothermen beschrieben wird, stellt man die Adsorption aus binären Flüssigkeiten durch Komposit- bzw. Adsorptionsüberschußisothermen dar (Dékány, 1992; Schay und Nagy, 1972). Für die Form einer Kompositisotherme spielen die Wechselwirkungen der einzelnen Komponenten untereinander und mit dem Adsorbens eine große Rolle. Wird eine Komponente stark bevorzugt adsorbiert, erhält man eine U-förmige Kompositisotherme. Wenn auch die andere Komponente adsorbiert wird, ist die Kompositisotherme S-förmig. Die Adsorption aus binären Flüssigkeitsgemischen wird durch die Änderung der Gleichgewichtszusammensetzung einer binären Flüssigkeitsmischung verfolgt.

Die apparativ einfachste Methode zur Messung von Adsorptionsisothermen aus Lösungen ist die Batch-Methode. Dazu bringt man in mehreren identischen Gefäßen bekannte Massen des Adsorbens mit definierten Volumina einer das Adsorptiv enthaltenen Lösung mit bekannter Ausgangskonzentrationen bis zur Gleichgewichtseinstellung in Kontakt. Die experimentellen Parameter und Fehlerquellen (Temperatur, Ionenstärke, pH-Wert, Adsorption an den Gefäßwänden, Zersetzung durch Licht oder Hydrolyse usw.) müssen dabei streng kontrolliert werden.

Nach der Einstellung des Gleichgewichts wird das Adsorbens quantitativ abgetrennt und die Konzentration in der Gleichgewichtslösung wird mit einer geeigneten Analytik bestimmt. Aus der bekannten Ausgangskonzentration des Adsorptivs und der Gleichgewichtskonzentration wird die adsorbierte Menge nach folgender Beziehung berechnet.

$$n_{ads} = (C_0(i) - C_{eq}(i)) \cdot \frac{V_{LSM}}{m_{Adsorbens}} \quad (3)$$

Dabei ist n_{ads} die adsorbierte Menge des Adsorptivs (i) am Adsorbens, C_0 die Ausgangskonzentration und C_{eq} die Gleichgewichtskonzentration des Adsorptivs (i), V_{LSM} das Probenvolumen und $m_{\text{Adsorbens}}$ die Einwaage des Adsorbens. Trägt man die adsorbierte Menge (in mol/g oder mg/g) über der Gleichgewichtskonzentration (entsprechend auch in mol/l oder mg/l) auf, so erhält man die Adsorptionsisotherme.

Für die Bestimmung von Adsorptionsisothermen aus Lösung stehen im Allgemeinen verschiedene Methoden zur Verfügung. Für den Bereich sehr kleiner Konzentrationen ist die Photometrie sehr gut geeignet. Für größere Konzentrationen können auch Titration oder Differentialrefraktometrie geeignet sein.

2.4. Grundlagen der Gasadsorption

Gasadsorptionsmessungen sind ein wichtiges Hilfsmittel zur Charakterisierung der Porosität fester Stoffe. Gasadsorptions- und Desorptionsisothermen ermöglichen Aussagen über die spezifische Oberfläche einer Substanz sowie Porenvolumina und Porenradienverteilungen im Bereich von 0.3 bis 50 nm. In der Regel wird Stickstoff als Meßgas bei 77 K verwendet. Prinzipiell können aber auch andere Gase (z. B. Ar, O₂, CO₂ oder Butan) eingesetzt werden. Die Messung einer vollständigen Gasadsorptionsisothermen kann sehr zeitaufwendig sein, doch liefert die zerstörungsfreie Methode eine Vielzahl von Informationen.

Wird ein Gasmolekül auf einer Oberfläche adsorbiert, ist es keineswegs an seinen Adsorptionsplatz gebunden, sondern je nach Oberflächenbeschaffenheit beweglich. Außerdem stellt sich zwischen Adsorption und Desorption ein dynamisches Gleichgewicht ein, wobei die adsorbierte Gasmenge bei konstanter Temperatur eine Funktion des Druckes ist. Die Physisorption der Gasmoleküle auf der Oberfläche endet nicht bei einer Monoschichtbelegung, sondern es findet Mehrschichtenadsorption statt.

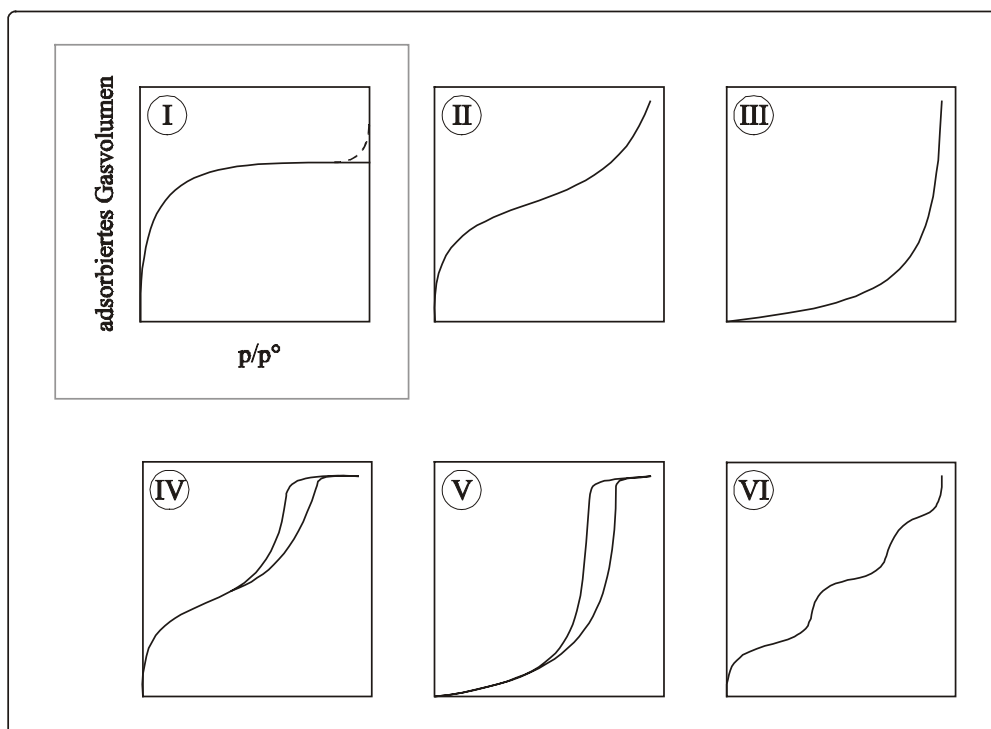


Abb. 2.5: Standardisothermen: I bis VI nach Gregg und Sing (1982).

Sehr kleine Poren bieten einen bevorzugten Adsorptionsplatz, während in größeren Poren sowie bei $p/p_0 \rightarrow 1$ die Kondensation der Gasmoleküle einsetzt (wenn die Messung am Siedepunkt des Messgases durchgeführt wird).

Die Gasadsorptionsisothermen können sehr unterschiedliche Formen aufweisen. Brunauer, Demming, Demming und Teller (1940) schlugen eine Klassifizierung in fünf Gruppen von Isothermen vor (siehe Abb. 2.5). Diese Einteilung wird, ergänzt durch eine Mehrstufenisotherme, recht häufig benutzt (Gregg und Sing, 1982). Aufgrund neuerer Forschungsergebnisse haben Rouquerol, Rouquerol und Sing (1999) eine zusätzliche Unterteilung einiger Isothermentypen vorgeschlagen (Abb. 2.6).

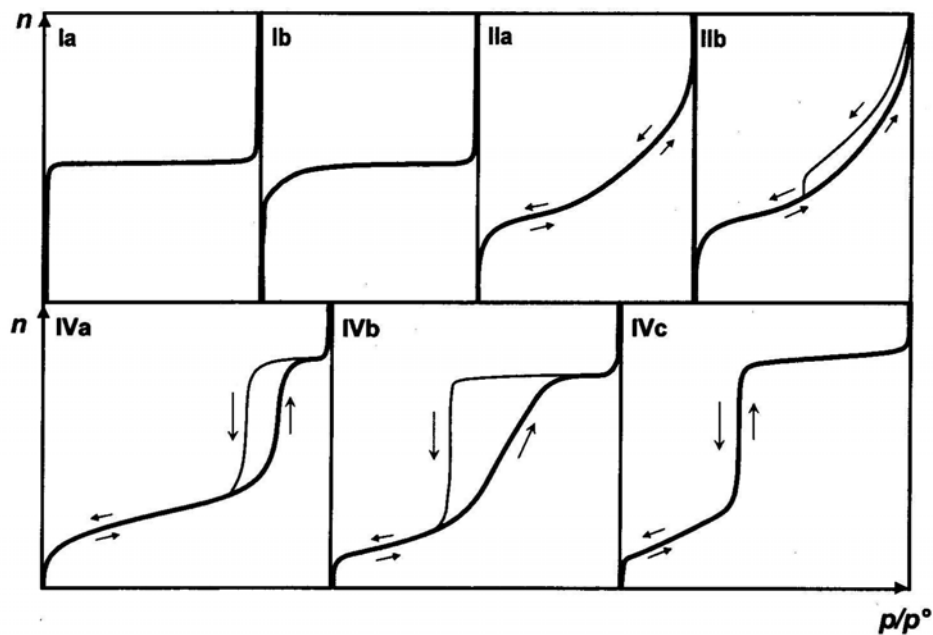


Abb. 2.6: Unterteilung der Standardisothermen: I, II und IV nach Rouquerol et al. (1999)

Typ-I-Isothermen sind typisch für mikroporöse Substanzen (mit Poren kleiner als 2 nm). Sie treten z. B. bei Gasadsorptionsmessungen an Zeolithen auf. Hierbei wird das Messgas zuerst in den Mikroporen adsorbiert und danach ist nur eine relativ gering ausgeprägte Mehrschichtadsorption auf der äußeren Oberfläche zu beobachten.

Eine typische Gasadsorptionisotherme einer unporösen Substanz ist die Typ-II-Isotherme. Sie beschreibt den fließenden Übergang von Monoschichtbelegung zur Mehrschichtenadsorption auf der Probenoberfläche bis zur Kondensation des Gases im gesamten Probenraum. Unporöse Proben zeigen hierbei völlige Reversibilität der Isothermen bei der Desorption.

Bei mesoporösen Substanzen (Poren zwischen 2 – 50 nm) tritt eine Hysterese zwischen Adsorptions- und Desorptionszweig auf (Typ-IV- und Typ-V-Isotherme). Allerdings kann diese Hystere im Bereich sehr kleiner Mesoporen (zwischen 2 – 4 nm) auch wieder verschwinden, und es bleibt nur noch eine Stufe in der Isothermen zurück (Typ-IVc).

Typ-III- und Typ-V-Isothermen treten selten auf und beschreiben schwache Adsorbat-Adsorbens-Wechselwirkungen. Die adsorbierten Moleküle dienen dabei als Andockungsplätze für weitere Moleküle. Daher steigt die Isotherme immer weiter an. Die Typ-VI-Isotherme beschreibt die stufenweise Ausbildung einzelner Adsorbatschichten.

Nach den Überlegungen von Villieras und Mitarbeitern können die Adsorptionsplätze auf einer heterogenen Oberfläche (z. B. von Smectiten) sehr verschieden sein. Sogenannte hochenergetische Adsorptionpunkte bieten aufgrund stärkerer Adsorbat-Adsorbens-Wechselwirkungen bevorzugte Adsorptionsplätze, die mit traditionellen Auswertungsmethoden als Mikroporen fehlinterpretiert werden könnten (Michot und Villieras, 2002).

2.4.1. Bestimmung der Oberfläche

Da die Adsorption von Gasmolekülen auf einer homogenen Oberfläche nicht mit der Belegung der Oberfläche mit einer Moleküllage endet, haben Brunauer, Emmett und Teller ein Modell der Adsorption entwickelt, bei dem die Mehrschichtenadsorption zugelassen wird (Brunauer et al., 1938). Sie nehmen an, daß die Adsorptionswärme nur bei der ersten Moleküllage frei wird. Bei der Adsorption weiterer Schichten soll nur noch die Kondensationswärme des Adsorptivs frei werden. Die Moleküle können nur Plätze einnehmen, die bei der vorhergehenden Schicht besetzt sind. Die Zahl der Schichten geht beim Sättigungsdampfdruck p° gegen unendlich, das Adsorptiv kondensiert auf der Oberfläche.

Das BET-Modell ist gut geeignet, um Oberflächen porenfreier Substanzen zu bestimmen. Es läßt sich mathematisch in der nach den Autoren benannten BET-Gleichung fassen (4):

$$\frac{n}{n_m} = \frac{C_{BET} \cdot (p/p^\circ)}{(1 - p/p^\circ) \cdot (1 + (C_{BET} - 1) \cdot p/p^\circ)} \quad (4)$$

$$\frac{p/p^\circ}{n \cdot (1 - p/p^\circ)} = \frac{1}{n_m \cdot C_{BET}} + \frac{C_{BET} - 1}{n_m \cdot C_{BET}} \cdot \frac{p}{p^\circ} \quad (5)$$

n = adsorbierte Gasmenge [mol/g]

n_m = Monoschichtbelegung [mol/g]

p = Gleichgewichtsdruck [Pa]

p° = Sättigungsdampfdruck [Pa]

$C_{BET} \approx e^{(q_1 - q_L)/RT}$

q_1 = Adsorptionswärme für ein Gasmolekül in der ersten Schicht [$J \cdot mol^{-1}$]

q_L = Adsorptionswärme für ein Gasmolekül in einer weiteren Schicht [$J \cdot mol^{-1}$]

(entspricht in etwa der Kondensationswärme)

In linearisierter Form (5) wird die BET-Gleichung zur Bestimmung der Oberfläche benutzt. Beim BET-Plot wird $p/p^\circ / n \cdot (1 - p/p^\circ)$ gegen p/p° für die Werte aus dem Druckbereich $p/p^\circ = 0.005$ bis $p/p^\circ = 0.25$ aufgetragen. Aus der Steigung und dem Achsenabschnitt lassen sich der C_{BET} -Wert und die Monoschichtbelegung bestimmen. Die Anzahl der Teilchen, die auf der Oberfläche Platz finden, also die Monoschichtbelegung, multipliziert mit dem Platzbedarf eines Moleküls ergibt die spezifische Oberfläche des Adsorbens:

$$S = n_m a_m N_A \quad (6)$$

S = spezifische Oberfläche [m^2/g]

n_m = Monoschichtbelegung [mol/g]

a_m = Platzbedarf des Adsorbens (für $N_2 = 0.162 \text{ nm}^2$)

N_A = Avogadro'sche Konstante

Wird die adsorbierte Gasmenge statt in mol/g in ml/g Adsorbens bei S.T.P. (Standardtemperatur und -druck: 273.15 K, 760 Torr) angegeben, so errechnet sich die spezifische Oberfläche gemäß:

$$S = \frac{V_m}{22414} a_m N_A \quad (7)$$

V_m = adsorbiertes Volumen bei Monoschichtbelegung [ml/g]

Die Auswertung der Gasadsorptionsisothermen nach dem BET-Modell ergibt keinen physikalisch sinnvollen Wert für die spezifische Oberfläche, wenn die Substanz mikroporös ist. Die mit der BET-Gleichung errechnete Oberfläche und der C_{BET} -Wert ist bei diesen Substanzen deutlich zu groß. Damit man trotzdem Aussagen über die spezifische Oberfläche machen kann, wurden verschiedene Methoden entwickelt, wie z. B. die t-Plot-Methode (siehe unten).

2.4.2. Mikroporen

Vom Mikroporen spricht man, wenn die Poren kleiner als 2 nm sind. Dabei unterteilt man noch zwischen Ultramikroporen (> 0.7 nm) und Supermikroporen (0.7 – 2 nm).

Mikroporen haben so geringe Durchmesser, daß die Oberflächenpotentiale beider gegenüberliegenden Porenwände mit dem Adsorptiv wechselwirken. Das resultierende Potential ist daher größer als das der einfachen Oberfläche. Die Poren werden schon bei niedrigen Drücken vollständig gefüllt. Gegenüber der Isotherme einer nichtporösen Substanz mit gleicher Oberfläche ist die Isotherme der mikroporösen Substanz um das Mikroporenvolumen zu höheren Volumina parallel verschoben. Aus dem Vergleich der beiden Isothermen würde man das Mikroporenvolumen erhalten.

Als Methode zur Bestimmung des Mikroporenvolumens wurde auch vorgeschlagen, die Mikroporen mit n-Nonan zu verstopfen (Gregg und Langford, 1969), was aber nicht generell funktionieren wird. Meistens vergleicht man die gemessenen Isothermen mit Standardisothermen porenfreier Substanzen und erstellt ein sogenanntes t- oder α_s -Diagramm. Bei den t-Diagrammen (Lippens und de Boer, 1965) wird für jedes Druckverhältnis p/p° die adsorbierte

Gasmenge n der gemessenen Isotherme gegen die statistische Schichtdicke t (nm) aufgetragen. Die statistische Schichtdicke wird aus einer Standardisotherme für jeden Relativdruck berechnet:

$$t = \frac{n}{n_m} \cdot \sigma \quad (8)$$

σ = Dicke der Adsorbatschicht (0.354 nm bei N₂)

Die Standardisothermen können an chemisch ähnlichen Substanzen oder Substanzen mit vergleichbarem C_{BET} -Wert gemessen werden, wobei der C_{BET} -Wert die Ähnlichkeit in der Wechselwirkung zwischen Adsorbens und Adsorbat ausdrücken soll. Lecloux und Pirard (1979) erstellten fünf nach C_{BET} -Werten geordnete Standardisothermen für die Bereiche 20 – 30, 30 – 40, 40 – 100, 100 – 300 und 300 – ∞. Ist das Adsorptionsverhalten der Standardisotherme mit dem der experimentell ermittelten vergleichbar, ist ein linearer Zusammenhang zwischen den beiden adsorbierten Mengen beider Isothermen vorhanden, und es kann eine Gerade durch die t -Kurve gelegt werden. Für die Steigung s_t der t -Gerade folgt aus (8):

$$s_t = \frac{n}{t} = \frac{n_m}{\sigma} \quad (9)$$

Die spezifische Oberfläche wird dann mit Gleichung (6) berechnet:

$$S = a_m N_A s_t \sigma \quad (10)$$

Bei unporösen Substanzen ist die t -Kurve eine Gerade, die durch den Ursprung verläuft. Durch Ultramikroporen wird die Gerade zu höheren adsorbierten Volumina verschoben. Aus der Steigung wird die spezifische Oberfläche, aus dem Schnittpunkt mit der Ordinate das Mikroporenvolumen berechnet (Ewald, 1995; Gregg und Sing, 1982). Substanzen mit Supermikroporen zeigen gekrümmte t -Kurven. Dies macht eine Auswertung schwierig (Kruse et al., 1989).

Eine andere Methode geht von experimentell ermittelten Standardisothermen aus, wobei das adsorbierte Gasvolumen der gemessenen Isotherme wird für alle Druckverhältnisse p/p° gegen die normalisierte Gasmenge α_s bei $p/p^\circ = 0.4$ aufgetragen wird:

$$\alpha_s = \frac{n(\text{Standard})}{n_{p/p^\circ = 0.4}(\text{Standard})} \quad (11)$$

Die α_s -Methode ist unabhängig von der BET-Theorie. Jedoch beeinflusst die Wahl der Standardisothermen bei der α_s -Methode und bei der t-Methode das Ergebnis und muß daher immer kritisch betrachtet werden.

Das Volumen des adsorbierten Gases wird über die Molvolumina des flüssigen und gasförmigen Stickstoffs in das tatsächliche Volumen der Mikroporen umgerechnet (Ewald, 1995). Die weniger dichte Packung der Stickstoffmoleküle in der Mikropore wird durch den Faktor 1.091 berücksichtigt (McClellan und Harnsberger, 1967).

$$V [\mu\text{l/g}] = \frac{34.67}{22414} \cdot 1.091 \cdot 10^3 \cdot V_{ml} [\text{ml/g}] = 1.688 \cdot V_{ml} [\text{ml/g}] \quad (12)$$

2.4.3. Mesoporen

Mesoporen besitzen Porendurchmesser zwischen 2 nm und 50 nm. Befüllung und Entleerung von Mesoporen laufen infolge der Kapillarkondensation nach unterschiedlichen Mechanismen ab. Bei der Adsorption werden die Porenwände zunächst wie die äußere Oberfläche mit Adsorptiv belegt. Dabei werden die Schichten dicker und wachsen schließlich zusammen. Es entsteht ein Flüssigkeitsmeniskus, und die Pore wird vollständig gefüllt. Wird das Adsorptiv desorbiert, muß infolge der gekrümmten Oberfläche des Meniskus eine zusätzliche Oberflächenspannung überwunden werden. Deshalb setzt die Desorption des Adsorbats in den Poren bei niedrigeren Druckverhältnissen ein, abhängig vom Porenradius. Die unterschiedlichen Mechanismen führen häufig zu einer Hysterese zwischen Adsorptions- und Desorptionszweig im Bereich $0.4 < p/p^\circ < 1$.

Zur Analyse der Mesoporenradien betrachtet man immer den Desorptionszweig einer Isotherme. Allerdings muß berücksichtigt werden, daß wie auf der äußeren Oberfläche auch auf den Porenwänden entsprechend dem jeweiligen Druckverhältnis eine t-Schicht nach der Entleerung erhalten bleibt. Der Korenradius (Porenradius – Dicke der t-Schicht) und die Mesoporenradienverteilungen können mit der Kelvingleichung berechnet werden. Barrett, Joyner und Halenda entwickelten ein Modell für Zylinderporen (Barrett et al., 1951).

Die Gültigkeit der Kelvingleichung ist allerdings begrenzt. Liegt der Porendurchmesser in der Größenordnung weniger Moleküldurchmesser, ist die Annahme der Ausbildung eines Meniskus (und damit die Aussagekraft der Mesoporenradienberechnung) nicht mehr zutreffend (Gregg und Sing, 1982; Rouquerol et al., 1999). Für mesoporöse Substanzen (wie sie in dieser Arbeit hergestellt wurden) mit Porendurchmessern von weniger als 4 nm muß diese Auswertungsmethode daher kritisch betrachtet werden.

Aber eine Abschätzung des mittleren Porenradius über die Kelvingleichung ist trotzdem möglich. Der Porenradius r_p setzt sich aus der statistischen Schichtdicke t_p der bei den entsprechenden Druckverhältnis p/p^0 adsorbierten Molekülschicht und dem inneren Radius r_c (Korenradius) der teilweise gefüllten Pore zusammen:

$$r_p = r_c + t \quad (13)$$

Für den Korenradius r_c (in nm) der Pore gilt:

$$r_c = -\frac{0,415}{\log_{10}(p/p^0)} \quad (14)$$

Die Werte für t_p , der statistischen Schichtdicke der bei den entsprechenden Druckverhältnis p/p^0 adsorbierten Molekülschicht, kann man für einige Stickstoffisothermen aus der Literatur entnehmen (Naono et al., 1997; Gregg und Sing, 1982).

Der mittlere Porenradius (\bar{r}_p) lässt sich für Substanzen mit zylinderförmigen Poren auch aus der Geometrie ermitteln, wenn das Mesoporenvolumen (V_p) und die innere Oberfläche der Mesoporen (S_p) bekannt sind (Rouquerol et al., 1999):

$$\bar{r}_p = 2V_p / S_p \quad (15)$$

Allerdings gilt sie nur für Substanzen, die völlig aus uniformen zylinderförmigen Poren bestehen. Unter dieser Annahme kann das Mesoporenvolumen mit dem Gesamtporenvolumen und die innere Oberfläche der Mesoporen mit der BET-Oberfläche gleichgesetzt werden. Eine weitere Möglichkeit ist, das Mesoporenvolumen und die innere Oberfläche der Mesoporen aus dem t-Diagramm zu ermitteln.

Substanzen, die mikro- und mesoporös sind, besitzen charakteristische t-Diagramme (Gregg und Sing, 1982). Sie zeigen bei großen und kleinen t-Werten jeweils einen linearen Bereich und dazwischen eine mehr oder weniger deutliche Stufe. Legt man durch die linearen Bereiche eine Gerade, lassen sich aus der Geraden bei kleinen t-Werten das Mikroporenvolumen (aus dem Achsenabschnitt) und die gesamte spezifische Oberfläche (aus der Steigung) berechnen. Aus der Geraden bei großen t-Werten lassen sich das Gesamtporenvolumen (aus dem Achsenabschnitt) und die äußere spezifische Oberfläche (aus der Steigung) bestimmen. Wenn man die Mehrschichtadsorption auf der äußeren Oberfläche vernachlässigt, erhält man durch Subtraktion das Mesoporenvolumen und die innere Oberfläche der Mesoporen (Naono et al., 1997).

Kapitel 3

Methoden

3.1. N₂-Gasadsorptionsmessungen

Die N₂-Gasadsorptionsisothermen wurden volumetrisch bei der Temperatur des siedenden Stickstoffs bestimmt (Kruse und Lagaly, 1988). Es wurde eine von W. Ewald (1993) gebaute Apparatur benutzt. Die Proben wurden zwei Tage bei Raumtemperatur im Ölpumpenvakuum bei etwa 10⁻² Torr getrocknet. Die Gefäßkonstante wurde mit Helium ermittelt. Der Probenraum wurde vor Beginn der Messung auf einen Druck $p < 10^{-2}$ Torr evakuiert. Die Messpunkte wurden in Schritten von 0.04 aufgenommen. Der Endpunkt des Adsorptionszweigs wurde bei $p/p^\circ = 0.965$ gewählt, der des Desorptionszweigs bei 0.005. Die Gleichgewichtszeit zwischen zwei Druckmessungen betrug 3 min. Erst wenn der Druckwert über drei Druckmessungen konstant blieb, wurde der Meßpunkt aufgenommen. Die gesamte Messung dauerte je nach Probe zwischen 12 bis 24 Stunden. Nach Beendigung der Messung wurde die Probe 30 min lang bei 77 K evakuiert. Anschließend wurde sie auf Raumtemperatur erwärmt und das Restgasvolumen im Probenraum durch Druckmessung bestimmt. Die Isothermen wurden mit einem von W. Ewald geschriebenen Programm ausgewertet (Ewald, 1995; Ewald, 1993).

3.2. Röntgenographische Untersuchungen

Die Röntgenpulverdiffraktogramme (X-ray Diffraction; XRD) wurden mit dem Pulverdiffraktometer D 5000 (Firma Siemens) mit Cu-K α_1 -Strahlung (1.5405 Å) erstellt. Die röntgenographische Charakterisierung erfolgte im Winkelbereich von 1° bis 10° 2 Theta in Schritten von 0.04° und mit einer Verweildauer von 15 Sekunden pro Schritt. Die Probe wurde mit einigen Tropfen Ethanol auf dem Probenträger fixiert. Die Messung erfolgte ohne Rotation des Probenträgers und bei Raumtemperatur.

3.3. ^{29}Si -MAS-NMR-Spektroskopie

Die Kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen erfolgten mit einem Puls-Fourier-Transform-Spektrometer AM 400 der Firma Bruker (9.4 Tesla) bei 293 K. Die eingesendete Strahlung hatte eine Frequenz von 79.496 MHz und die Aquisitionszeit betrug 0.017 s. Zwischen zwei Pulsen wurde 600 s gewartet, und es wurden 100 scans akkumuliert. Die Rotationsfrequenz des Rotors lag bei 5 kHz. Die Protonen wurden mit großer Sendeleistung entkoppelt. Die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf Tetramethylsilan. Die Datenverarbeitung erfolgte mit einer Bruker X32 Work Station.

Die Spektren wurden mit dem Programm WIN-NMR 1D ausgewertet. Die Linienbreite und die relativen Integralfächen wurden mit dem Unterprogramm Deconvolution (Peakentfaltung) angenähert. Zur Peakentfaltung wurden als Linienform 100% Gaußkurven vorgegeben.

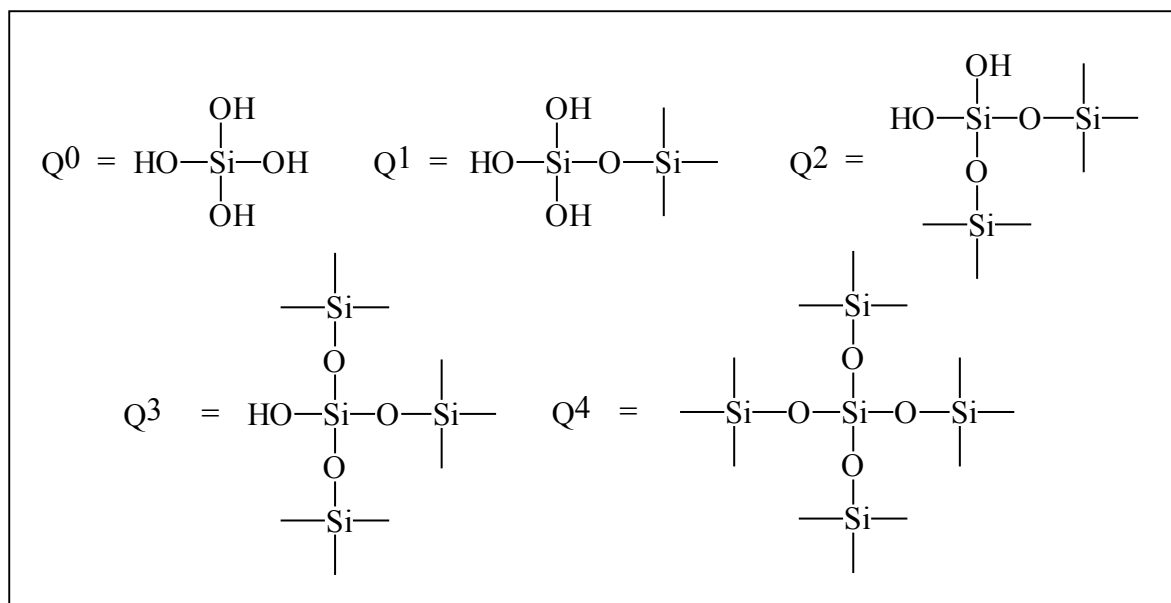


Abb. 3.1: Die Einteilung der Siliciumkerne

Anhand von ^{29}Si -MAS-NMR-Messungen kann man die Anzahl an unterschiedlichen Siliciumkernen bestimmen. Wie in Abb. 3.1 gezeigt, unterscheidet man die Siliciumkerne nach der Anzahl an Siloxanbrücken ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$) bzw. Silanolgruppen ($\text{Si}-\text{OH}$) und benennt sie mit Q^0 bis Q^4 (allgemein: $Q^n = \text{Si}(\text{OSi})_n(\text{OH})_{3-n}$, $n = 0 - 4$).

3.4. Infrarot-Spektroskopie

Die IR-Messungen wurden mit einem FT-IR-Spektrometer Genesis (Firma ATI Mattson) im mittleren Infrarot-Bereich von 400 bis 4000 cm^{-1} durchgeführt. Die Auflösung betrug 2 cm^{-1} . Zur Messung der FT-IR-Spektren wurden etwa 1 mg der pulverisierten Probe mit 300 mg trockenem KBr innig verrieben. Das Gemisch wurde unter einem Druck von 10 t cm^{-2} zu einer Tablette gepreßt.

3.5. Elektronenmikroskopische Untersuchungen

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden am Institut für geologische Wissenschaften der Ernst-Moritz-Arndt-Universität zu Greifswald gemacht. Es wurde ein hochauflösendes Transmissionselektronenmikroskop (TEM) mit Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA-EDX) benutzt (JEM 1210, Firma JEOL, Tokyo; mit EDX-Mikroanalyse von LINK OXFORD, Rastereinheit (SEI & TEI) sowie MultiScan Camera mit Bild-Imaging und Bild-Processing). Die Einstellungen waren: Anregungsspannung: 120 kV; Linienauflösung: 0.20 nm; Punktauflösung: 0.34 nm; CeB_6 -Kathode; ASID-Rastereinheit mit SEI- u. TEI-Detektoren; LINK OXFORD-EDX System mit S-ATW Si(Li)-Detektor (Auflös.: 136 eV); Planfilm 9 x 6.5 cm; GATAN-MultiScanCamera mit Software DigitalMicrograph 2.5. Die Proben wurden in Wasser dispergiert, auf einen Probenträger (Kupfernetz mit Graphitfilm) gegeben und getrocknet.

3.6. Thermogravimetrie (TG) und Differenz-Thermoanalyse (DTA)

Die thermischen Messungen wurden mit einem STA 429 TG-DTA-Meßgerät (Firma Netzsch) durchgeführt. Zur Messung wurden etwa 50 mg der gemörserten Probe in einem Al_2O_3 -Tiegel eingewogen und bei einem Luftstrom von 100 ml / min mit einer Heizrate von 1 $^\circ\text{C}$ / min von Raumtemperatur auf 1000 $^\circ\text{C}$ aufgeheizt. Als Vergleichsubstanz wurde Korund benutzt.

3.7. Kohlenstoff-Wasserstoff-Stickstoff-Analyse (CHN)

Die CHN-Analyse bestimmt den prozentualen Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff mittels vollständiger Verbrennung der Probe und quantitativer gravimetrischer Analyse der Verbrennungsgase. Die CHN-Analyse wurde mit einem CHN-Euro EA Elemental Analyzer (EuroVector, Instruments & Software) durchgeführt.

3.8. Elektrophoretische Mobilität und Zetapotential

Die Messungen des Zetapotentials bzw. der elektrophoretische Mobilität erfolgten am Zeta Potential Analyser ZETA PLUS der Firma Brookhaven Instruments Corp., Holtsville (NY), USA, bei konstanter Ionenstärke und 20 °C. Dieses Gerät bestimmt die elektrophoretische Mobilität durch Lichtstreuung im elektrischen Wechselfeld (Laserdopplerelektrophorese). Mittels der Näherung nach Smoluchowski wird daraus ein Zetapotential berechnet. Vermessen wurde jeweils eine stark verdünnte Dispersion einer Spatelspitze des Feststoffs in einigen Millilitern entionisiertem Wasser, hergestellt durch einminütige Scherung mit einem Ultra-Turrax-Rührer T 25 (Janke & Kunkel, IKA Labor-technik) sowie eine kurze Behandlung im Ultraschallbad. Da die einzelnen Messwerte aufgrund von Konzentrationsänderungen durch Sedimentation der großen Partikel teilweise stark variierten, wurde jede Probe bei drei verschiedenen Feststoffgehalten zehnmal gemessen und aus den übereinstimmenden Werten wurde ein Mittelwert gebildet.

3.9. Wasserdampfadsorption

Die Adsorption von Wasser aus der Gasphase wurde gravimetrisch bestimmt. Es wurden 12 abgeschlossene Gefäße mit definierter Luftfeuchtigkeit verwendet. Neben reinem Wasser (100 % Luftfeuchtigkeit) und reinem Phosphorpentoxid (0 % Luftfeuchtigkeit) enthielten die Gläser eine gesättigte Lösung eines Salzes in Wasser und überschüssiges Salz. In Tab. 3.1 sind die verwendeten Salze bzw. Salzlösungen und die entsprechende Luftfeuchtigkeit bei geschlossener Atmosphäre und 25 °C aufgelistet (Handbook of Chemistry and Physics, 1968). Es wurden jeweils etwa 100 mg der getrockneten Probe in trockene Tablettenröhrchen eingewogen

und in den Gläser der jeweiligen Luftfeuchtigkeit ausgesetzt. Nach 24 h wurde die Massenzunahme durch Wägen bestimmt.

Tab. 3.1: Luftfeuchtigkeit in einer abgeschlossenen Atmosphäre über einer gesättigten Salzlösung bei 25 °C

	Luftfeuchtigkeit
Phosphorpentoxid (ohne Wasser)	0 %
Zinkchlorid	10 %
Kaliumacetat	20 %
Calciumchlorid-Hexahydrat	32.3 %
Zinknitrat-Hexahydrat	42 %
Calciumnitrat-Tetrahydrat	51 %
Kaliumnitrat und Ammoniumchlorid	72.6 %
Natriumthiosulfat-Pentahydrat	78 %
Kaliumbromid	84 %
Bariumchlorid-Dihydrat	88 %
Natriumsulfat-Decahydrat	93 %
Wasser (Monodest.)	100 %

3.10. Adsorptions- und HPLC-Messungen

Um die Adsorption der Herbizide aus wässriger Lösung an den verschiedenen Adsorbentien zu charakterisieren, wurden Adsorptionsisothermen aufgenommen. Die adsorbierte Menge Herbizid wurde durch Messung der Gleichgewichtskonzentration im Überstand mit Hilfe der HPLC bestimmt. Die Adsorptionsisothermen wurden bei 20 °C und einem Feststoffgehalt von 2.5 g/l nach der Batch-Methode mit jeweils zehn verschiedenen Messpunkten (Herbizidkonzentrationen) aufgenommen. Dazu wurden jeweils 100 mg des Adsorbens in 40 ml einer wässrigen Herbizidlösung steigender Konzentration dispergiert (durch kräftiges Schütteln und 1 min im Ultraschallbad). Zur Gleichgewichtseinstellung wurde die Dispersion in geschlossenen Glasgefäßen für einen Zeitraum von 1 d bis 7 d bei einer Raumtemperatur von 20 °C in einen Überkopfschüttler gegeben.

Danach wurden die Glasgefäße 15 min bei 3000 g zentrifugiert. Um alle Schwebeteilchen für die HPLC-Messung zu entfernen, wurden 2 ml des Überstandes in spezielle Zentrifugengefäße abpipettiert und 30 min bei 25000 g zentrifugiert (Beckmann, Allegra 64R). Nach der Zentrifugation wurden zwischen 250 µl und 1 ml des Überstandes in 1-ml-HPLC-Gefäße abpipettiert, und je nach geschätzter Herbizidkonzentration in den entsprechenden Konzentrationsbereich verdünnt. Da beim Verdünnen ein relativ großer Fehler auftreten kann, wurden die verdünnten Proben dreimal angesetzt (die unverdünnten nur einmal). Die Konzentration jeder Probe wurde einmal mit Hilfe einer HPLC-Messung bestimmt. Mehrfachmessungen an und derselben Probe erwiesen sich als überflüssig, da hierbei immer exakt das gleiche Ergebnis auftrat.

Die HPLC-Messung erfolgte mit einer Anlage der Firma Waters (2 Pumpen Waters 510, Autosampler Waters 717 plus und UV-Detektor Waters 486) und einer Reversed-Phase-Säule (NovaPak C₁₈) von 15 cm Länge und einer Partikelgröße von 4 µm. Die Flussrate betrug 1 ml/min, das Injektionsvolumen 10 µl und die Messzeit pro Chromatogramm 5 min. Für die quantitative Bestimmung von Metolachlor wurde als Eluent ein Methanol/Wasser-Gemisch von 75/25-Vol.-% verwendet und die UV-Detektion erfolgte bei 220 nm. Für die Bestimmung von Sulfentrazon wurde als Eluent ein Gemisch aus 55 Vol.-% Methanol und 45 Vol.-% einer 1 % (w/w)-Essigsäure verwendet. Die UV-Detektion von Sulfentrazon erfolgte bei 260 nm. Unter diesen Bedingungen betrug die jeweilige Retentionszeit der beiden Herbizide zwischen 3 und 4 min (je nach Raumtemperatur usw.). Die der Herbizidmenge proportionalen Peakflächen wurden mit Hilfe eines Computerprogramms (Maxima 820 Chromatography Workstation 3.3) ausgewertet.

Vor und nach der Messung der Proben wurde immer eine frisch angesetzte Eichreihe von neun Standardproben vermessen. Die Eichreihe, die dem besseren R-Wert nach der linearen Regression der Messpunkte zeigte, wurde für die Berechnung der Probenkonzentrationen benutzt. Aus der Probenkonzentration wurde die Gleichgewichtskonzentration im Überstand berechnet und daraus die adsorbierte Menge. Zusätzlich wurde bei jeder Eichreihe eine Blindprobe (reines Wasser) vermessen, um eine Probenverschleppung auszuschließen. Um eine Detektion von Substanzen, die aus der Umgebung kommen (z. B. aus Gefäßen oder dem Adsorbens) ebenfalls auszuschließen, wurden bei jeder Adsorptionsisotherme zusätzlich drei Kontrollproben angefertigt und genauso wie die anderen Proben behandelt und gemessen.

Eine Kontrollprobe bestand aus reinem Wasser, eine weitere aus reinem Wasser und 100 mg Adsorbens und die letzte aus der unverdünnten Stammlösung des Herbizids.

Zur Herstellung der Metolachlor-Stammlösungen wurden jeweils etwa 450 mg des reinen Herbizids in einem Liter doppelt entionisiertem Wasser (pH = 5) durch kurze Ultraschallbehandlung und Rühren über Nacht bei 40 °C gelöst. Da die Löslichkeit von Sulfentrazon stark pH-abhängig ist, wurden alle Sulfentrazon-Proben sowie die Stammlösung bei einem pH von 9 – 10 angesetzt. Dazu wurden immer jeweils ein Liter des doppelt entionisiertem Wassers mit 2 ml einer 1N-NaOH-Lösung (Titrisol[®], Firma Merck) versetzt. Zur Herstellung der Sulfentrazon-Stammlösungen wurden etwa 700 mg des reinen Herbizids in einem Liter des alkalischen Wassers durch kurze Ultraschallbehandlung und Rühren über Nacht bei 40 °C gelöst.

3.11. Bioassays

Die Wirksamkeit der erstellten Formulierungen wurde mittels sogenannter Bioassays (biologischer Tests) beurteilt. In Leachingtests (Säulentests) wurde das Auswaschverhalten des formulierten Herbizids im Boden untersucht. Mittels Phytotoxizitätstests wurde die biologische Verfügbarkeit des Wirkstoffs in der Formulierung getestet.

3.11.1. Leachingtests

Um den Grad des Auswaschens (engl.: „leaching“) des Herbizids durch den Boden zu ermitteln, wurden Leachingtests durchgeführt. Hierzu wurden zylindrische Säulen von 30 cm Länge und 6.8 cm Durchmesser benutzt. Diese waren an einem Ende offen und besaßen am anderen Ende eine siebartige Einlage, die durchlässig für Flüssigkeiten war. An jeder Säule befand sich an der Seite ein Schlitz von 25 cm Länge und 2 cm Breite.

Dieser Schlitz wurde mit Kunststoffklebeband zugeklebt, und die Säule wurde gleichmäßig mit getrocknetem und gesiebttem Sand befüllt. Die Säulen wurden mit dem offenen Ende nach oben aufrecht hingestellt, und die Querschnittsfläche wurde mit einer Dispersion der feinverteilten Formulierung in Wasser gleichmäßig besprüht. Entsprechend der angewandten

Feldrate wurden 2.0 kg ai / ha Metolachlor bzw. 1.0 kg ai / ha Sulfentrazon verwendet (1 ha = 10000 m²). Dies entspricht bei einer Säulenquerschnittsfläche von $3.632 \cdot 10^{-7}$ ha 0.726 mg aktiver Wirkstoff Metolachlor pro Säule bzw. 0.363 mg Sulfentrazon pro Säule. Daraus berechnet sich die eingesetzte Masse an Formulierung pro Säule mit:

$$m_{\text{Formulierung}} = \text{Feldrate (kg ai/ha)} \cdot A \text{ (ha)} / w_{\text{Herbizid}} \quad (16)$$

$m_{\text{Formulierung}}$ = Masse an Formulierung pro Säule

Feldrate = eingesetzte Herbizidmenge pro Fläche

w_{Herbizid} = Massenanteil des Herbizids der Formulierung

A = Fläche

Die Säulen wurden dann in Abständen von etwa 30 min neunmal mit je 20 ml Leitungswasser bewässert (insgesamt 180 ml), was einer Niederschlagsmenge von 500 m³ Wasser / ha entspricht. Zur Gleichgewichtseinstellung wurden die Säulen 24 h aufrecht stehengelassen. Danach wurden die offenen Enden der Säule mit Deckeln verschlossen und in die horizontale Lage gebracht. Das Klebeband wurde ausgeschnitten und in die Mitte der Säulen wurden auf einer Länge von 25 cm (was 25 cm Bodentiefe entspricht) Samen der Testpflanze Borstenhirse (*Setaria macrochaeta*) gesät. Die Säulen wurden 14 h täglich mit Pflanzenlicht (5 Lampen à 75 Watt) bestrahlt und bei einer Raumtemperatur von etwa 25 °C gehalten.

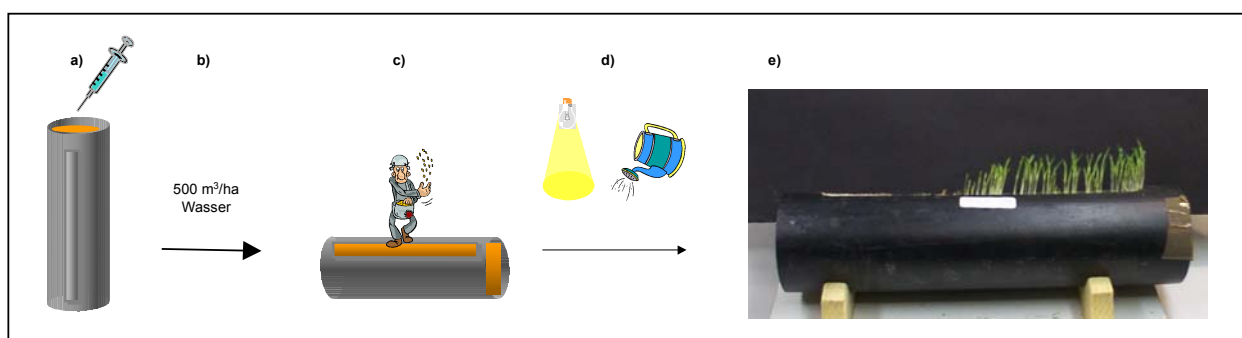


Abb. 3.2: Durchführung der Leachingtests

- a) Herbizidformulierung wird auf die mit trockenem Sand gefüllte Säule aufgebracht
- b) Die aufrecht stehende Säule wird mit 500 m³ Wasser / ha bewässert
- c) In der horizontalen Lage wird Saatgut über die gesamte Säulenlänge gesät
- d) Die liegenden Säulen werden belichtet und die Keimlinge eventuell gegossen
- e) Nach 6 Tagen wird die Höhe der Pflanzen gemessen

Sechs Tage nach dem Säen wurde die Länge der Pflanzen in Abhängigkeit der Säulentiefe ausgemessen. Um die Formulierungen bei mehreren Tests vergleichen zu können, wurde die Pflanzenlänge der Säule mit der Formulierung immer mit einer aktuellen Blindprobe (Säule ohne Herbizid, aber mit Wasser behandelt) ins Verhältnis gesetzt. Außerdem wurde zum Vergleich bei jeder Reihe eine kommerzielle Formulierung des Wirkstoff untersucht. Da die Ergebnisse bei biologischen Tests oftmals stark schwanken, wurden von jeder Formulierung (sowie vom Blindwert) drei Säulen angefertigt und aus den Ergebnissen der Mittelwert gebildet.

Die Aktivität des Wirkstoffs wurde als Wachstumshemmung bezogen auf den Blindwert über der Säulenlänge aufgetragen:

$$\text{Wachstumshemmung [\%]} = 100 \cdot (H_{\text{Blind}} - H_{\text{Formulierung}}) / H_{\text{Blind}} \quad (17)$$

Hierbei ist H_{Blind} die gemessene Höhe der Testpflanze der Blindprobe (ohne Herbizid) und $H_{\text{Formulierung}}$ die Pflanzenhöhe der jeweiligen mit Herbizidformulierung behandelten Säule.

3.11.2. Phytotoxizitätstests

Um festzustellen, ob der Wirkstoff nach der Formulierung noch die gleiche biologische Aktivität und Verfügbarkeit zeigt, wurden sogenannten Phytotoxizitätstests durchgeführt. Dazu wurde die Wirkung des formulierten Herbizids auf das Wurzelwachstum bei ansteigenden Konzentrationen des Wirkstoffs im Boden untersucht. Die effektive Dosis bei 50% Wachstumshemmung (ED_{50} -Wert) ist dabei ein gutes Kriterium, um die verschiedenen Formulierungen zu vergleichen.

Es wurden 135 g des gesiebten und getrockneten Sandes mit jeweils 15 ml einer wässrigen Dispersion der Herbizidformulierung vermischt und anschließend in eine Petrischale (94 mm Durchmesser und 16 mm Höhe) gedrückt. Für jede Formulierung wurden sieben verschiedene Konzentrationen an aktivem Wirkstoff pro kg Sand gewählt (für Metolachlor zwischen 0.1 und 15 mg ai / kg Sand und für Sulfentrazon zwischen 0.01 und 10 mg ai / kg Sand). Von jeder Konzentration jeder Formulierung wurden drei Petrischalen angesetzt.

Zusätzlich wurde als Vergleich immer eine Blindprobe ohne Herbizid (135 g Sand und 15 ml Wasser) ebenfalls in dreifacher Ausführung angefertigt. Pro Petrischale wurden sieben Samen der Testpflanze (Weizen oder Mais) in einer Reihe am Rand gesät. Die verschlossenen Petrischalen wurden fünf Tage aufrecht stehend in völliger Dunkelheit bei einer Raumtemperatur von etwa 25 °C aufbewahrt. Dann wurde von allen Samen die Wurzellänge ausgemessen und für die gleichen Konzentrationen einer Formulierung ein Mittelwert gebildet. Dieser wurde mit der mittleren Wurzellänge der Blindprobe (ohne Herbizid) ins Verhältnis gesetzt und gegen die Konzentration an Wirkstoff im Boden aufgetragen.

Kapitel 4

Materialien

4.1. Wasserglas und silicium-organische Verbindungen

Wasserglas ist keine definierte chemische Verbindung, sondern die Bezeichnung für eine wässrige Lösung einer erstarrten, glasigen Alkalisilicatschmelze. Großtechnisch wird Wasserglas durch Schmelzen von Quarz und Soda bei 1200 °C hergestellt. Deshalb reagieren Wassergläser stark alkalisch und die Zusammensetzung unterliegt gewissen Schwankungen. Das verwendete Natronwasserglas der Firma Merck hatte nach Herstellerangaben einen SiO₂-Gehalt von 25.5 – 28.5 % und einen Na₂O-Gehalt von 7.5 – 8.5 %.

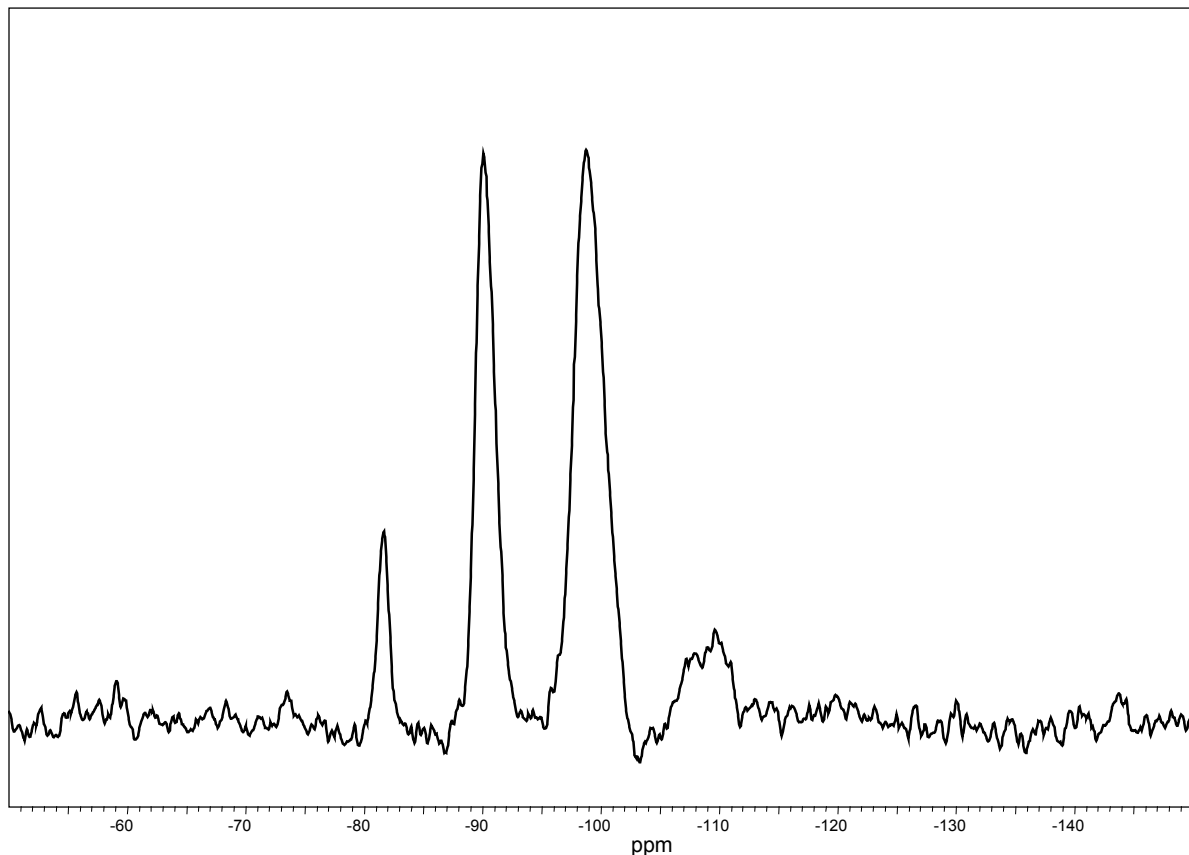


Abb. 4.1: ²⁹Si-MAS-NMR vom verwendeten Natronwasserglas

Abb. 4.1 zeigt das ^{29}Si -NMR-Spektrum vom verwendeten Natronwasserglas. Die Signale entstehen durch die verschiedenen Siliciumkerne (siehe auch Abb. 3.1). Man unterscheidet sie nach ihrem Kondensationsgrad mit $Q^n = \text{Si}(\text{OSi})_n(\text{OH})_{4-n}$ ($n = 0 - 4$). Q^0 ist das Signal der Orthokieselsäure bzw. des Orthosilicats ($\text{Si}(\text{OH})_4$), Q^1 steht für eine „Endgruppe“ ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(-\text{OH})_3$), Q^2 für eine „Mittelgruppe“ ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{OH})_2-\text{O}-\text{Si}-$), Q^3 für einen 3-fach ($\text{HO}-\text{Si}(-\text{O}-\text{Si}-)_3$) und Q^4 für einen 4-fach verzweigten Siliciumkern ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(-\text{O}-\text{Si}-)_3$) (Marsmann, 1974). Tab. 4.1 gibt die chemischen Verschiebungen und die relativen Flächen der Signale an.

Tab. 4.1: Ergebnisse der ^{29}Si -NMR-Messung des verwendeten Natronwasserglases

(ppm)	Q^0	Q^1	Q^2	Q^3	Q^4
chem. Verschiebung	- 73.3	- 81.7	- 90.1	- 98.8	- 109.6
relative Signalfäche	1.0	9.6	63.5	96.6	18.0

Für die Synthesen der porösen Substanzen und spätere Oberflächenmodifizierungen wurden außerdem verschiedene silicium-organischen Verbindungen benutzt. Ihre Daten sind in Tab. 4.2 zusammengestellt.

Tab. 4.2: Die eingesetzten Siliciumverbindungen

Chemikalie	Abkürzung	Firma	Reinheit	M_r	Dichte (kg/l)
Natronwasserglas	WG	Merck	reinst	—	1.37
Tetraethylorthosilicat	TEOS	Fluka	> 99 %	208.33	0.933
Phenyltriethoxysilan	PTES	Fluka	> 98 %	240.38	0.99
Methyltriethoxysilan	MTES	Fluka	> 98 %	178.31	0.895
Chlortrimethylsilan	Cl-TMS	Merck	> 99 %	108.64	0.86

4.2. Tenside

Alle Tenside waren quartäre Ammoniumverbindungen, mit Bromid oder Chlorid als Gegenion (Tab. 4.3). Die Strukturformel von Hyamine 1622[®] (Diisobutylphenoxyethoxyethyl-dimethylbenzylammoniumchlorid) ist in Abb. 4.2 dargestellt.

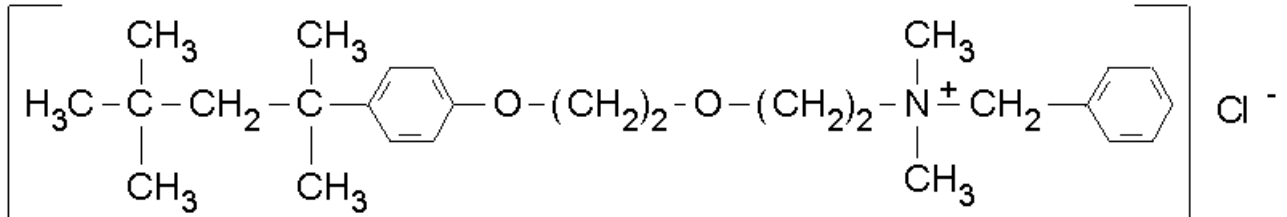


Abb. 4.2 Strukturformel von Hyamine 1622[®]

Quartamin ist ein technisches Produkt, das mir freundlicherweise von der Süd-Chemie AG, München, zur Verfügung gestellt wurde. Es ist das technische Dimethyldioctadecylammoniumchlorid, ein Homologengemisch mit folgender Kettenlängenverteilung: 1.5 % C₁₄, 0.8 % C₁₅, 27.5 % C₁₆, 2 % C₁₇, 67 % C₁₈, 1.2 % C₂₀ (Favre und Lagaly, 1991).

Tab. 4.3: Die verwendeten Tenside

Tensid	Abkürzung	Firma	Reinheit	M _r
Octyltrimethylammoniumbromid	OTMAB	Fluka	> 98 %	252.24
Decyltrimethylammoniumbromid	DTMAB	Fluka	> 98 %	280.29
Dodecyltrimethylammoniumchlorid	DDTMAC	Fluka	> 99 %	263.89
Tetradecyltrimethylammoniumbromid	TDTMAB	Riedel de Haën	> 98 %	336.4
Hexadecyltrimethylammoniumchlorid	HDTMAC	Fluka	> 97 %	320.01
Octadecyltrimethylammoniumchlorid	ODTMAC	Fluka	> 98 %	348.05
Hyamine 1622 [®]	Hyamin	Fluka	> 98 %	448.1
Dimethyldioctadecylammoniumchlorid	DMDODAC	Fluka	> 97 %	586.5
Quartamin (D-86 P-85)	QA	Süd-Chemie	ca. 85%.	~ 586

4.3. Tonminerale und organophile Tone

4.3.1. Bentonite

Das verwendete Tonmineral wurde von der Süd-Chemie AG bezogen und in seiner Rohform eingesetzt. Es handelte es sich um einen natriumreichen Bentonit M40a (Greenbound) aus Wyoming, USA.

Desweiteren wurde ein Teil des Bentonits nach der Methode von Tributh und Lagaly aufgearbeitet (Tributh und Lagaly, 1986), indem die Carbonate mit einem Natriumacetat/Essigsäure-Puffer, Eisenoxide mit Natriumdithionit und Natriumcitrat und organische Bestandteile mit Wasserstoffperoxid oxidiert und entfernt wurden. Um die mineralischen Nebenbestandteile abzutrennen, wurde der Bentonit durch Sedimentation fraktioniert, wobei die montmorillonit-reiche Fraktion (< 2 nm) erhalten wurde. Um das Volumen einzuengen, wurde die Dispersion dann mit 1 M NaCl-Lösung koaguliert und durch mehrere Redispergier- und Zentrifugierzyklen salzfrei gewaschen. Anschließend wurde der erhaltene natriumreiche Montmorillonit dialysiert, gefriergetrocknet und gemahlen.

Laut Angaben der Süd-Chemie AG hatte der M40a-Rohbentonit einen Montmorillonitgehalt von etwa 75% (Methylenblau-Methode). Die charakteristischen Daten des Bentonits (Rohton) und des Montmorillonits (aufgearbeiteter Bentonit) sind in Tab. 4.4 zusammengestellt. Sie wurden von Mitglieder der Arbeitsgruppe bestimmt.

Tab. 4.4: Die charakteristischen Daten der verwendeten Bentonite

Probe M40a	Schichtladung ¹ eq / (Si,Al) ₄ O ₁₀	Kationenaustausch- kapazität ² meq/g	Kohlenstoffgehalt ³ % w/w	Wassergehalt ³ % w/w
Rohbentonit	0.29	—	0.26	8.4
aufgearbeitet	0.29	0.89	0.08	5.1

¹ Permien und Lagaly (1994)

² lufttrocken, Ammann (2003)

³ Nennemann (2001)

4.3.2. Organophile Bentonite

Es wurden drei Proben von organophilen Bentoniten hergestellt, wobei der Bentonit seiner Kationenaustauschkapazität entsprechend mit einer quartären Ammoniumverbindung belegt wurde (Probenbezeichnung: A = aufgearbeitet, R = Rohton, QA = Quartamin):

- a) **M40aA-QA** (5 g aufgearbeiteter M40a mit 4 g Quartamin)
- b) **M40aA-DMDODAC** (5 g aufgearbeiteter M40a mit 3 g DMDODAC)
- c) **M40aR-QA** (5 g M40a-Rohton mit 4 g Quartamin)

Bei allen drei Proben wurden 5.0 g des natriumreichen Bentonit bzw. Montmorillonits M40a (roh bzw. aufg.) in 500 ml entionisiertem Wasser durch einminütige Scherung mit einem Ultra-Turrax-Rührer T 25 (Janke & Kunkel, IKA Labortechnik), fünfminütige Ultraschallbad-Behandlung und Rühren über Nacht dispergiert. Gleichzeitig wurden in 500 ml entionisiertem Wasser 4 g Quartamin bzw. 3 g DMDODAC durch Rühren über Nacht bei 40 – 50 °C gelöst. Die Bentonitdispersion wurde in die warme Ammoniumsalzlösung gegossen, wobei sich sofort voluminöse Flocken bildeten. Die Reaktionsmischung wurde dann 3 d bei 65 °C gerührt. Der Feststoff wurde durch Zentrifugieren isoliert und in 500 ml entionisiertem Wasser durch einminütige Scherung mit einem Ultra-Turrax-Rührer redispergiert. Nach der Zentrifugation wurde der Feststoff noch zweimal dieser Waschprozedur unterworfen und danach mehrere Tage im Exsikkator über Silicagel getrocknet.

Tixogel[®] VP und **Tixogel[®] VZ** wurden von der Süd-Chemie zur Verfügung gestellt. Es sind organophile Bentonite, die als rheologische Additive dienen. Beide bestehen nach Herstellerangaben aus naßgereinigtem Natriumbentonit der mit quartären Ammoniumionen belegt ist (ca. 95 meq/g). Im Falle von Tixogel[®] VP ist der Natriumbentonit mit technischem Distearyl-dimethylammoniumchlorid (Quartamin) belegt und im Falle von Tixogel[®] VZ mit technischem Stearylbenzoldimethylammoniumchlorid. Wie die Verteilung der Kettenlängen der Kohlenwasserstoffketten vom technischen Stearylbenzoldimethylammoniumchlorid ist, ist im Gegensatz zum technischen Distearyl-dimethylammoniumchlorid (Quartamin) nicht bekannt.

Alle Bentonite und organophilen Derivate wurden mittels CHN-Analyse (Tab. 4.5), Röntgenpulverdiffraktogramm und ihrer elektrophoretischen Mobilität⁴ in wässriger Dispersion (bei pH 5 und 10) charakterisiert.

Tab. 4.5: CHN-Analyse der eingesetzten organophilen Bentonite und Tenside

Probe	C-Gehalt (w/w)	H-Gehalt (w/w)	N-Gehalt (w/w)
M40aA-QA	35.4 %	6.7 %	1.2 %
M40aA-DMDODAC	29.7 %	5.7 %	1.0 %
M40aR-QA	34.4 %	6.4 %	1.1 %
Tixogel [®] VP	28.9 %	5.6 %	0.9 %
Tixogel [®] VZ	26.7 %	4.7 %	1.1 %
QA	75.9 %	14.2 %	2.5 %
DMDODAC	83.0 %	14.4 %	2.5 %

Für die Probe M40aA-DMDODAC wurde aus dem gemessenen Kohlenstoffgehalt (29.7 %) die adsorbierte Menge an organischen Kationen zu 1.014 mol / g (Silicat) berechnet. Das Verhältnis von ausgetauschten Kationen zur Kationenaustauschkapazität (Tab. 4.4) beträgt somit 1.14. Das bedeutet, daß auf dem Montmorillonit ein Überschuß von Dimethyldioctadecylammoniumionen adsorbiert ist. Für die organophilen Bentonite, die mit Quartamin ausgetauscht wurden, ist diese Rechnung nicht durchführbar, da das technische Produkt keine definierte Zusammensetzung besitzt.

Aus den Schichtabständen (Tab. 4.6) der mit organischen Kationen belegten Tonmineralpartikel lassen sich Rückschlüsse auf die Art ihrer Packung ziehen. Der Rohbentonit und der aufgearbeitete Bentonit zeigen nahezu identische Schichtabstände von 1.2 nm bzw. 1.1 nm. Durch die Belegung mit den organischen Kationen des technischen Produkts Quartamin erfolgt eine Schichtaufweitung um 2.1 nm. Die Adsorption von dem Tensid Dimethyldioctadecylammoniumchlorid hat eine Schichtaufweitung von nur 1.2 nm zur Folge. Die Dimethyldioctadecylammoniumkationen sind also viel dichter gepackt als die quartären Amonium-

⁴ Die Berechnung des Zetapotentials aus der elektrophoretischen Mobilität nach der Näherung von Helmholtz-Smoluchowski ist nur für kugelförmige, aber nicht für schichtförmige Partikel (wie z. B. Tonminerale) zulässig.

ionen mit einer Kettenlängenverteilung von 14 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie sie im technischen Produkt Quartamin vorliegen.

Tab. 4.6: Die Schichtabstände der verwendeten Bentonite und organophilen Derivate (lufttrocken gemessen)

Probe	$d_{(001)} / \text{nm}$
M40aA	1.1
M40aR	1.2
M40aA-QA	3.2
M40aA-DMDODAC	2.3
M40aR-QA	3.3
Tixogel [®] VP	3.3
Tixogel [®] VZ	1.9

Tixogel[®] VP zeigt den gleichen Schichtabstand wie M40aR-QA. Dies ist zu erwarten, da Tixogel[®] VP ebenfalls aus einem Rohbentonit und Quartamin hergestellt wurde. Tixogel[®] VZ hat aufgrund der Belegung der Tonmineralpartikel mit Benzyltrimethyloctadecylammoniumionen einen deutlich kleineren Schichtabstand. Rückschlüsse auf die Packungsdichte lassen sich aber aufgrund der Unkenntnis der chemischen Zusammensetzung des technischen Produktes und mangelnder Vergleiche mit Reinsubstanzen in diesem Fall nicht ziehen.

Tab. 4.7: Die elektrophoretische Mobilität der verwendeten Bentonite und organophilen Derivate in wässriger Lösung bei pH = 5 und pH = 10

Probe	Mobilität / $10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$	Mobilität / $10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$
	pH = 5	pH = 10
M40aA	- 2.66	- 3.08
M40aR	- 1.82	- 2.10
M40aA-QA	+ 2.98	+ 3.29
M40aA-DMDODAC	+ 3.72	+ 1.76
M40aR-QA	+ 2.56	+ 3.03
Tixogel [®] VP	+ 1.10	+ 1.29
Tixogel [®] VZ	+ 2.69	+ 3.17

Die elektrophoretische Mobilität (Tab. 4.7) der Bentonite M40aA und M40aR in wässriger Lösung bei $\text{pH} = 5$ ist negativ, und nimmt noch weiter ab durch Erhöhung des pH-Wertes auf $\text{pH} = 10$, aufgrund stärkerer Deprotonierung der Oberflächen-OH-Gruppen. Der Rohbentonit hat vielleicht aufgrund der schlechteren Delamination durch einen höheren Gehalt an zwei- und dreiwertigen Kationen die etwas kleinere anionische Mobilität.

Durch die Belegung mit organischen Kationen wird die elektrophoretische Mobilität positiv. Deutlich mehr Kationen sind auf den Tonmineralpartikeln adsorbiert als diese anionische Ladungen besitzen, wodurch eine positive Überschlußladungen resultiert. Durch die Erhöhung des pH-Wertes nimmt dieser Wert bei den meisten organophilen Bentoniten zu. Durch den höheren Elektrolytgehalt an Hydroxidionen wird wahrscheinlich die diffuse Gegenionenwolke komprimiert, wodurch das Zetapotential, und damit die Beweglichkeit ansteigt. Allerdings zeigt M40aA-DMDODAC genau die gegenläufige Tendenz, die wiederum mit verstärkter Deprotonierungsreaktion von OH-Gruppen erklärbar wäre.

4.4. Schichtdoppelhydroxide

Die Herstellung des Mg-Al- NO_3 -Doppelhydroxids (Hydrotalkit-Typ) erfolgte nach einer arbeitsgruppen-internen Vorschrift (Beneke, 2002). Danach wurden in einer 1-l-PE-Flasche 37.5 g (0.1 M) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ in 144 ml (8.0 M) entionisiertem Wasser gelöst und 300 ml (0.3 M) 1M-NaOH-Lösung zugegeben, woraufhin sich ein weißer Niederschlag bildete. Dann wurden unter kräftigem Rühren 8.06 g (0.2 M) pulverförmiges MgO zugegeben.

Die Reaktionsmischung wurde 4 Monate bei Raumtemperatur stehen gelassen, wobei sie etwa alle 2 – 3 Tage einmal kräftig geschüttelt wurde. Der pH-Wert der Dispersion betrug 11 – 12. Danach wurde das Reaktionsprodukt abfiltriert, mit etwa 500 ml Wasser gewaschen und dann gefriergetrocknet. Bezugsquellen und Reinheit der verwendeten Chemikalien sind in Tab. 4.8 zusammengestellt.

Tab. 4.8: Die verwendeten Chemikalien zur Herstellung des Schichtdoppelhydroxids

Reagenz	Abkürzung	Firma	Reinheit	M _r
Magnesiumoxid (feines Pulver)	MgO	Merck	> 97%	40.31
Aluminiumnitrat-Nonahydrat	Al(NO ₃) ₃ · 9 H ₂ O	Merck	> 98%	375.13
verd. Natronlauge (1 N) Titrisol [®]	NaOH	Merck	—	—

Das Produkt wurde durch sein Röntgenpulverdiffraktogramm (Abb. 4.3) als Schichtdoppelhydroxid identifiziert, da es eine starke Ähnlichkeit zu einem XRD eines auf eine andere Art und Weise hergestellten Mg-Al-NO₃-Doppelhydroxids zeigt (Meyn, 1991). Beim Vergleich mit den vorhandenen Röntgenpulverdiffraktogramm-Daten von bekannten Verbindungen, die eventuell auch bei dieser Synthese entstanden sein könnten (wie z. B. MgO, Al₂O₃, MgAlO₄, Al(OH)₃, Mg(OH)₂ usw.), wurde keine Übereinstimmung festgestellt. Der aus den Röntgenpulverdiffraktogramm bestimmte Schichtabstand betrug $d_{001} = 0.9$ nm.

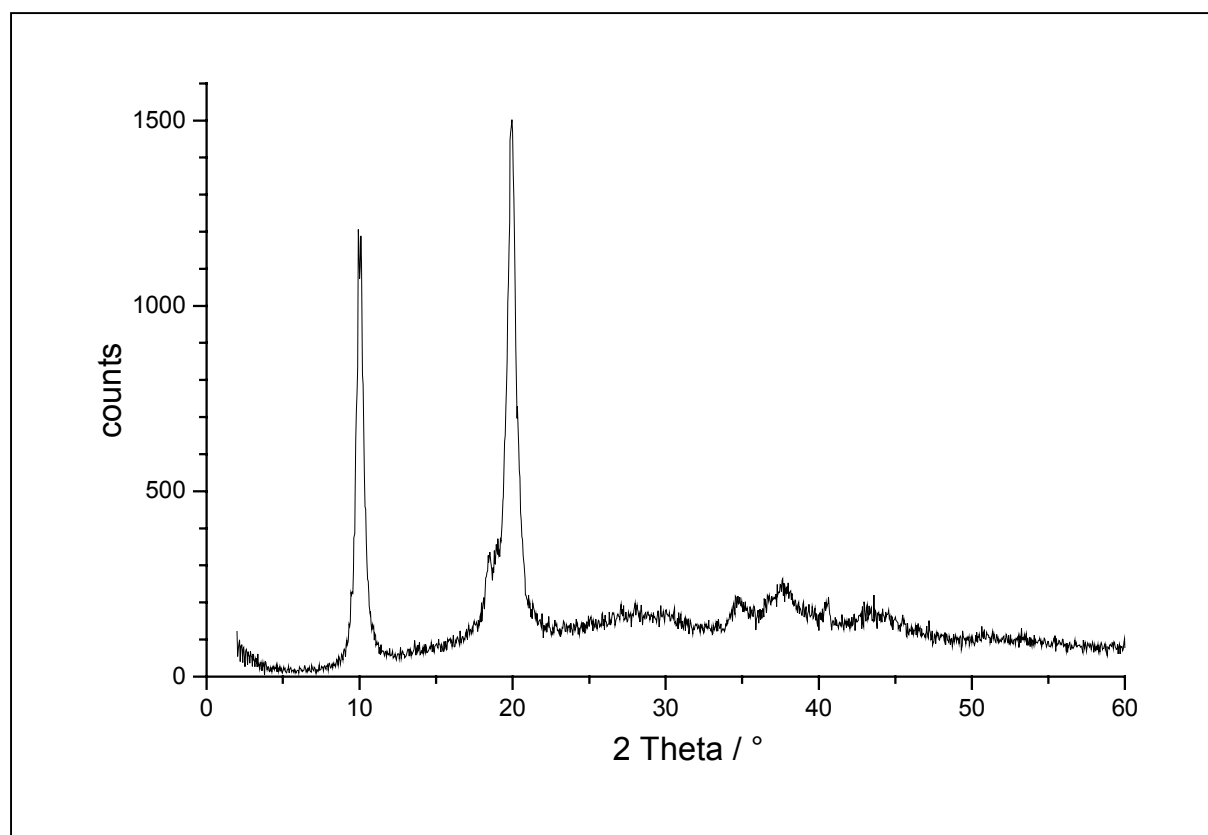


Abb. 4.3.: Röntgenpulverdiffraktogramm des Mg-Al-NO₃-Doppelhydroxids

Desweiteren ergab die CHN-Analyse des Produktes 8.6 % Stickstoff, 5.3 % Wasserstoff und 0.2 % Kohlenstoff. Die Summenformel $[\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_6] \text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ würde die theoretischen Werte von 5.4 % Stickstoff und 3.1 % Wasserstoff ergeben. Die Messung der elektrophoretischen Mobilität des Mg-Al- NO_3 -Doppelhydroxids ergab bei $\text{pH} = 5$ einen Wert von $+ 2.56 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$ und bei $\text{pH} = 10$ einen Wert von $+ 1.92 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$. Lagaly et al. (2001) bestimmten die elektrophoretischen Mobilität eines auf ähnliche Weise hergestellten Mg-Al- NO_3 -Doppelhydroxids auf $+ 3.7 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$ bei $\text{pH} = 5$ und $+ 1.9 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$ bei $\text{pH} = 9.7$.

4.5. Herbizide

4.5.1. Metolachlor

Die chemische Bezeichnung für Metolachlor ist *N*-(2-Ethyl-6-methylphenyl)-*N*-(2-methoxy-1-methylethyl)-chloracetamid (Abb. 4.4). Metolachlor gehört zur Gruppe der Chloracetamide, die alle eine starke Wirkung gegen annuelle Gräser zeigen. Die Aufnahme erfolgt vornehmlich über die Wurzel, und die phytotoxische Wirkung kommt durch die Beeinflussung des Lipidstoffwechsels zustande. Metolachlor wird als Voraufbau-Herbizid in Kulturen wie Mais, Sojabohnen, Zuckerrüben, Baumwolle, Sonnenblumen und Erdnüssen eingesetzt. Die Molmasse beträgt 283.9, die Löslichkeit in Wasser bei 20 °C etwa 480 mg/l. Die Halbwertszeit des öligen Herbizids in wässriger Lösung bei 20 °C und $\text{pH} = 7$ beträgt etwa 200 Tage. Im Boden variiert sie bei 15 – 25 °C und 12 – 15% Feuchtigkeit zwischen 21 und 50 Tagen (Walker und Brown, 1985).

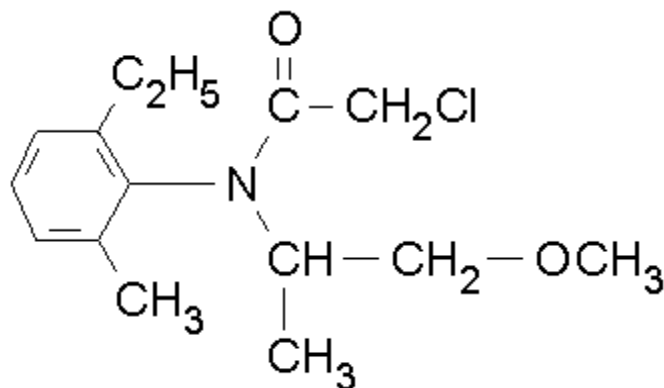


Abb. 4.4: Metolachlor

Eine Modellrechnung mit einem Computerprogramm (Cambridge Soft Chem3D-software / force field MM2-model) ergab, daß die stabilste Konformation des Metolachlor-Moleküls keineswegs planar ist, sondern die Ebene des Phenylrings um etwa 90° zu der N-C-O-Ebene (Amidbindung) verdreht ist. Dies ist durchaus logisch, da die planare Konformation sterisch stark gehindert ist. Die Berechnung des längsten Atomabstandes der stabilsten Konformation zuzüglich van-der-Waals-Radien ergab als größten Moleküldurchmesser 11.4 \AA und als größte Querschnittsfläche 102 \AA^2 (Nennemann, 2001).

Das für die Adsorptionsexperimente verwendete Metolachlor (Pestanal[®] Analytical Standard, gelbe Flüssigkeit) wurde von der Firma Riedel-de-Haën, Seelze, bezogen und hatte laut Herstellerangaben eine Reinheit von mindestens 97%. Für die Herstellung der Formulierungen wurde ein technisches Produkt (orange Flüssigkeit) mit einem Metolachlorgehalt von 96% benützt, das mir freundlicherweise von Prof. Dr. Baruch Rubin, Rehovot, Isreal, zur Verfügung gestellt wurde. Beide Substanzen zeigten ein übereinstimmendes FT-IR-Spektrum, das auch mit dem in der Literatur angegebenen IR-Spektrum identisch war (siehe Abb. 8.6).

Eins der käuflichen Produkte einer kommerziellen Formulierung von Metolachlor ist das Emulsionskonzentrat Dual[®] (braune Flüssigkeit) der Novartis Crop Protection AG, Basel, Schweiz, das mir ebenfalls freundlicherweise von Prof. Dr. Baruch Rubin, Rehovot, Isreal, zur Verfügung gestellt wurde. Es hat einen Wirkstoffanteil von 96 %. Da das Dual[®] in kaltem Wasser praktisch sofort in Lösung ging, während die gleiche Menge Pestanal[®] erst nach 24 bei etwa $40 \text{ }^\circ\text{C}$ vollständig gelöst war, liegt die Vermutung nahe, das der kommerziellen Formulierung Tenside zugemischt wurden.

Metolachlor wurde 1974 als selektives Bodenherbizid gegen Ungräser in Mais, Soja usw. von der Firma Ciby-Geigy⁵, Basel, Schweiz eingeführt. Durch sein Asymmetriezentrum gibt es zwei Enantiomere, von denen das S-Isomere eine starke herbizide Wirkung, das R-Isomere aber nur eine schwache herbizide Wirkung besitzt. Neuere Produkte wie Dual[®] Gold bestehen deshalb zu 87.3 % aus S-Metolachlor. Die in dieser Arbeit verwendeten Metolachlorproben und Metolachlorprodukte bestanden aber noch zu je 50 % aus beiden Enantiomeren.

⁵ 1996 fusionierten die Firmen Ciby-Geigy und Sandoz zu Novartis

4.5.2. Sulfentrazon

Die chemische Bezeichnung von Sulfentrazon lautet 2',4'-Dichlor-5'-(4-difluormethyl-4,5-dihydro-3-methyl-5-oxo-1*H*-1,2,4-triazol-1-yl)-methansulfonanilid nach IUPAC (Abb. 4.5). Sulfentrazon ist ein selektives Vorkraut-Herbizid gegen einjährige breitblättrige Unkräuter und einige Gräser und wird hauptsächlich bei Sojabohnen eingesetzt, aber auch bei Tabak und Zuckerrüben. Die Aufnahme des Herbizids erfolgt über die Wurzel und das Blatt. Sulfentrazon wirkt durch die Hemmung der Protoporphyrinogen-Oxidase bei der Chlorophyll-Biosynthese. Seine Halbwertszeit im Boden beträgt etwa 110 bis 280 Tage (FMC Corp., 1989). Die Molmasse beträgt 387,2, die Löslichkeit in Wasser steigt mit dem pH-Wert: 0,11 g/l bei pH = 6, 0,78 g/l bei pH = 7 und 1,6 g/l bei pH = 7,5 (WSSA Herbicide Handbook Committee, 1998). Sulfentrazon ist eine schwache Säure ($pK_a = 6,56$) und dadurch in wässriger Lösung bei pH > 7 anionisch.

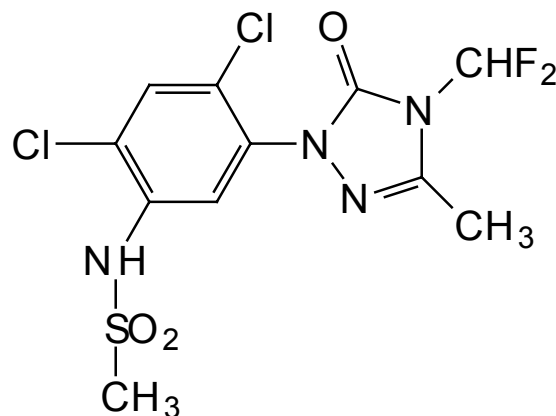


Abb. 4.5: Sulfentrazon

Die mit Modellrechnungen des Computerprogramms „Cambridge Soft Chem3D“ (force field MM2-model) errechnete stabilste Konformation des Sulfentrazonmoleküls (Abb. 4.6) ist nicht planar. Die Ebene des Phenylrings und die des Triazolrings sind um etwa 40 ° gekippt. Aufgrund sterischer Hinderung ist die freie Drehbarkeit der beiden Ringe zueinander eingeschränkt und die planare Konformation genauso wie bei Metolachlor energetisch äußerst ungünstig. Die Berechnung des längsten Atomabstandes der stabilsten Konformation zuzüglich van-der-Waals-Radien ergab einen maximalen Moleküldurchmesser von 13,8 Å und eine Querschnittsfläche von 156 Å².

Es muß noch angemerkt werden, daß Sulfentrazon in wässriger Lösung bei $\text{pH} > 7$ als Anion vorliegt, leider aber die Berechnung der stabilsten Konformation des Anions mit dem vorhandenen Programm nicht möglich war. Trotzdem werden Größe und Platzbedarf des Anions aller Wahrscheinlichkeit nach in etwa identisch sein mit dem neutralen Molekül. Eine planare Konformation des Anions ist aufgrund der Sterik ebenfalls energetisch äußerst ungünstig.

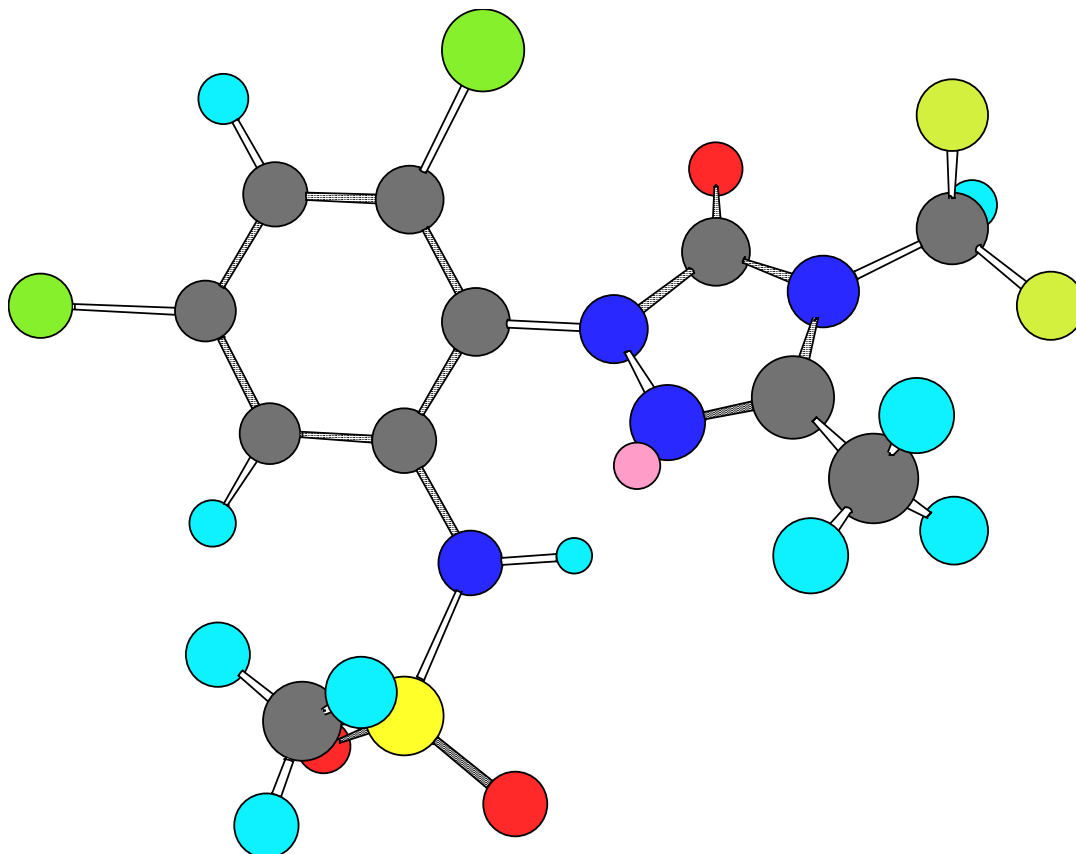


Abb. 4. 5: Stabilste Konformation von Sulfentrazon

Das verwendete Sulfentrazon wurde mir freundlicherweise von Prof. Dr. Shlomo Nir, Rehovot, Isreal, zur Verfügung gestellt. Hierbei handelte es sich um eine technische Probe der Firma FMC Corp., Philadelphia, USA, die nach Herstellerangaben eine Reinheit von 91.3 % besaß. Die weiße Substanz hatte einen Schmelzbereich von 105 – 108 °C (Sollwert nach WSSA Herbicide Handbook Committee (1998): 121 –123 °C). Ein $^1\text{H-NMR}$ in CDCl_3 offenbarte drei nicht identifizierbare Signale (multiplets) mit einer chemischen Verschiebung im Bereich der aromatischen ^1H -Kerne. Deshalb wurde die Substanz aus einem Ethanol-Wasser-Gemisch umkristallisiert. Die entstandenen weißen Nadeln besaßen einen Schmelzpunkt von

120 °C. Für die Adsorptionsexperimente wurde das umkristallisierte Sulfentrazon verwendet, für die Herstellung der Formulierungen das technische Produkt.

Eines der käuflichen Produkte und kommerziellen Formulierungen von Sulfentrazon ist Boral[®] (FMC Corp., Philadelphia, USA), ein Granulat mit 75 % Wirkstoff, welches mir ebenfalls freundlicherweise von Prof. Dr. Shlomo Nir, Rehovot, Isreal, zur Verfügung gestellt wurde.

Sulfentrazon wurde 1991 von der amerikanischen Firma FMC Corp. entwickelt. 1997 wurde es als Sojabohnenherbizid in den U.S.A. eingetragen und auf dem nordamerikanischen Markt als Authority[®] Broadleaf eingeführt.

4.6. Sonstige Reagenzien

Als Vergleichsadsorbens wurde Aerosil[®] R972 (hydrophobes Aerosil) Firma Degussa eingesetzt. Dies ist ein durch Flammenhydrolyse hergestelltes reines SiO₂, dessen Oberfläche nachträglich mit Dimethyldichlorsilan modifiziert wurde, wobei etwa 75 % der Silanolgruppen umgesetzt wurden. Die BET-Oberfläche dieser Substanz beträgt etwa 110 m²/g und die mittlere Größe der Primärpartikel 16 nm (Degussa, 1989).

Der für die biologischen Tests verwendete Sand kommt aus dem Kieswerk Berchim in Mucheln (Kreis Plön, Deutschland). Er wurde gesiebt (< 4 mm) und bei 70 °C etwa 1 Woche getrocknet. Die Eigenschaften des Sandes wurden von Nennemann (2001) bestimmt. Der pH-Wert einer Aufschlämmung war 7, die Kationenaustauschkapazität⁶ 0.038 meq/g, der Kohlenstoffgehalt⁷ 0.32 % (w/w) und der Wassergehalt⁸ 0.15 % (w/w). Eine Fraktionierung⁹ ergab 11.6 % > 2 mm (Granulat), 87.4 % zwischen 2 und 0.063 mm (Sand) und 1.0 % < 0.063 mm (Tonfraktion).

⁶ nach der Methode von Meier und Kahr (1999)

⁷ Gewichtsverlust nach 16 Stunden bei 500 °C

⁸ Gewichtsverlust nach 20 Stunden bei 105 °C

⁹ durch Sieben und Wägen bestimmt von H. Wetzel, Inst. f. Bodenkunde, Univ. Kiel

Das verwendete Saatgut war a) Winterweizen (*Triticum aestivum*) vom Typ „CUBUS“ von der Lochow-Petkus-GmbH (Bergen, Deutschland) und b) einjährig Borstenhirse (*Setaria macrochaeta*) von der Saatzucht-Quedlinburg-GmbH (Quedlinburg, Deutschland).

Das für die HPLC-Messungen verwendete Wasser (HPLC-Bidest) wurde über eine Reinstwasseranlage Seralpur PRO 90 der Firma Seral, Ransbach, gewonnen. Seine Leitfähigkeit betrug weniger als 0.055 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Zur Herstellung des für die HPLC-Messungen verwendeten Methanols wurde das „normale“ Methanol (Tab. 4.9) über eine 1-m-lange Destillationskolonne destilliert. Die 1 %-Essigsäure wurde aus der konz. Essigsäure (Tab. 4.9) durch Verdünnen mit HPLC-Bidest hergestellt. Vor ihrer Verwendung wurde alle Lösungsmittel durch ein 0.1- μm -Papierfilter filtriert.

Sonstige verwendete Reagenzien sind in Tabelle 4.9 aufgeführt. 2N Salzsäure wurde durch Verdünnen der konz. Salzsäure mit entionisiertem Wasser hergestellt.

Tab. 4.9: Sonstige verwendete Reagenzien

Reagenz	Firma	Reinheit
konz. Essigsäure	Merck	> 99 %
Ethanol	Merck	> 99%
Methanol	Merck	reinst (DAB)
verd. Natronlauge (0.1 N)	Merck	reinst (Titrisol [®])
konz. Salzsäure	Merck	reinst (37%)
Toluol	Merck	> 99%

Kapitel 5

Synthesen poröser SiO₂-Materialien

5.1. Synthese mit Wasserglas

CAU1 (WG-C18-R)¹

Die Synthese wurde ähnlich wie die von Inagaki und Mitarbeitern (1993) beschriebene Synthese für FSM-Materialien durchgeführt. Zunächst wurde eine 0.1 M Tensidlösung hergestellt. Dazu wurden 21.0 g ODTMAC ($M_r = 348.05$) mit 600 ml entionisiertem Wasser versetzt und das Gemisch auf 70-80 °C erwärmt, bis das Tensid vollständig gelöst war. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden unter Rühren 120 ml Natronwasserglas langsam zu der erkalteten Tensidlösung gegeben, wobei sich sofort ein weißer Niederschlag bildete. Der pH-Wert der Dispersion lag zwischen pH 12 und 12.5 (Neutralit-Indikatorstäbchen, Fa. Merck), so daß auf die Zugabe von Natriumhydroxid im Gegensatz zu der bei Inagaki beschriebenen FSM-Synthese verzichtet wurde. Der Ansatz wurde auf 70 °C erhitzt und genau 3 h konstant bei dieser Temperatur gerührt.

Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wurde die Dispersion mit 150 ml 2N Salzsäure auf pH = 8 - 9 gebracht, wobei sich ein Gel bildete. Das Natronwasserglas enthielt 27.5 % Massenanteil SiO₂ bei einer Dichte von 1.37, so daß sich für das Synthesegel ein Molverhältnis Wasser / Tensid / SiO₂ von 1 / 0.015 / 0.02 ergibt. Danach wurde die Reaktionsmischung erneut auf 70 °C erhitzt und genau 3 h bei dieser Temperatur gerührt, wobei das Gel in eine

¹ Die synthetisierten Proben wurden mit dem Kürzel „CAU“ versehen und nach der Reihenfolge ihrer Entstehung durchnummeriert. CAU steht für Christian-Albrechts-Universität (Kiel). Diese Namensgebung erfolgte in Anlehnung an die teilweise übliche Benennung mikro- und mesoporöser Materialien nach dem Herstellungsort (z. B.: KIT = Korean Institute of Technology; MSU = Michigan State University; RUB = Ruhr-Uni-Bochum; SBA = Santa Barbara; UTD = University of Texas, Dallas; VPI = Virginia Polytechnic Institute). Die eigentliche Probenbezeichnung besteht aus den Abkürzungen für die SiO₂-Quelle (WG oder TEOS), der Alkylkettenlänge des Tensid (C8-C18) und der Art der Templatentfernung (R = Rohprodukt, 450 = bei 450 °C kalziniert, Ex1 = einmal extrahiert). Falls die Standardsynthesebedingungen (pH = 8 und $C_{\text{Tensid}} = 0.1\text{M}$) verändert wurden oder die Proben durch nachfolgende Reaktionen modifiziert wurden, ist dies ebenfalls durch ein Kürzel ersichtlich.

flüssige Dispersion übergang. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Ansatz mit Filterpapier (Schwarzband) durch eine Porzellanfritte abgesaugt. Der Rückstand wurde zweimal in 700 ml entionisiertem Wasser dispergiert, danach filtriert und anschließend bei 70-80 °C über Nacht im Wärmeschrank und danach mehrere Tage im Exsikkator über Silicagel getrocknet. Die getrockneten Proben wurden in einer Kugelmühle gemahlen.

5.2. Templatentfernung

Zur Templatentfernung gibt es zwei Möglichkeiten. Entweder kann das Tensid mit einem Gemisch aus Ethanol und Salzsäure aus der SiO₂-Matrix extrahiert werden oder die organische Substanz wird durch Kalzinieren aus dem anorganischen Gerüst herausgebrannt.

5.2.1. Kalzinieren

CAU2

Etwa 0.5 g der getrockneten und gemörserten Probe CAU1 wurden in einem Porzellantiegel unter Luftatmosphäre mit einer Aufheizrate von 1 °C / min von 120 °C auf die jeweilige Kalzinierungstemperatur zwischen 250 und 750 °C (Tab. 5.1) erhitzt und dann 2 d bei dieser Temperatur gehalten. Lediglich zur Herstellung der Probe CAU4 wurden etwa 2 g des Rohprodukts CAU1 bei 450 °C kalziniert.

Tab. 5.1: Kalzinierte Proben CAU2 – CAU8

	Probe	Herstellung
CAU2	WG-C18-250	WG-C18-R bei 250 °C kalziniert
CAU3	WG-C18-350	WG-C18-R bei 350 °C kalziniert
CAU4	WG-C18-450	WG-C18-R bei 400 °C kalziniert
CAU5	WG-C18-550	WG-C18-R bei 450 °C kalziniert
CAU6	WG-C18-650	WG-C18-R bei 550 °C kalziniert
CAU7	WG-C18-750	WG-C18-R bei 650 °C kalziniert
CAU8	WG-C18-400	WG-C18-R bei 750 °C kalziniert

CAU9

Etwa 0.5 g der getrockneten und gemörserten Probe CAU1 wurden in einem Porzellantiegel unter Luftatmosphäre zwischen 1 min und 15 min bei 350 °C kalziniert (Tab. 5.2).

Tab. 5.2: Kalzinierte Proben CAU9 – CAU12

	Probe	Herstellung
CAU9	WG-C18-350-1min	WG-C18-R, 1 min bei 350 °C kalziniert
CAU10	WG-C18-350-2min	WG-C18-R, 2 min bei 350 °C kalziniert
CAU11	WG-C18-350-5min	WG-C18-R, 5 min bei 350 °C kalziniert
CAU12	WG-C18-350-15min	WG-C18-R, 15 min bei 350 °C kalziniert

5.2.2. Extrahieren

CAU13 (WG-C18-Ex1)

Etwa 2 g der getrockneten und gemörserten Probe CAU1 wurden in einer Mischung aus 43 ml konz. Salzsäure und 500 ml Ethanol dispergiert und 24 h bei 80 °C gerührt. Das extrahierte Material wurde abfiltriert, in 300 ml entionisiertem Wasser redispersiert und erneut filtriert. Der Filtrerrückstand wurde im Wärmeschrank bei 70-80 °C und anschließend im Exsikkator über Silicagel getrocknet.

CAU14 (WG-C18-Ex2)

Nach der Charakterisierung wurde etwa 1 g der getrockneten und gemörserte Probe CAU13 in einer Mischung aus 250 ml Ethanol und 20 ml konz. Salzsäure dispergiert und 24 h bei 80 °C gerührt. Das extrahierte Material wurde abfiltriert, in 200 ml entionisiertem Wasser redispersiert und erneut filtriert. Der Filtrerrückstand wurde im Wärmeschrank bei 70-80 °C und anschließend im Exsikkator über Silicagel getrocknet.

CAU15 (WG-C18-Ex3)

Nach der Charakterisierung wurde etwa 0.5 g der getrockneten und gemörserte Probe CAU14 in einer Mischung aus 125 ml Ethanol und 10 ml konz. Salzsäure dispergiert und 24 h bei 80 °C gerührt. Das extrahierte Material wurde abfiltriert, in 100 ml entionisiertem Wasser redispersiert und erneut filtriert. Der Filtrerrückstand wurde im Wärmeschrank bei 70-80 °C und anschließend im Exsikkator über Silicagel getrocknet.

5.3. Modifizierung der Synthese mit Wasserglas

Die Synthese mit Wasserglas wurde außerdem mit verschiedenen n-Alkyltrimethylammoniumkationen mit einer unterschiedlichen Anzahl an Kohlenstoffatomen im hydrophoben Teil des Tensids durchgeführt. Desweiteren wurde die Syntheseparameter pH-Wert und Tensidkonzentration variiert.

5.3.1. Tenside

CAU16

Die Synthese mit Wasserglas wurde mit sechs verschiedenen kationischen Tensiden durchgeführt, analog zur Herstellung von CAU1, aber in einem kleineren Ansatz. Dazu wurden 100 ml einer 0.1M Tensidlösung hergestellt (entsprechende Tensidmenge siehe Tab. 5.3) und bei Raumtemperatur und unter Rühren mit 20 ml Natronwasserglas versetzt. Der Ansatz wurde auf 70 °C erhitzt und genau 3 h konstant bei dieser Temperatur gerührt. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wurde die Dispersion mit 25 ml 2N Salzsäure auf pH = 8 - 9 angesäuert, wobei sich ein Gel bildete. Danach wurde erneut auf 70 °C erhitzt und genau 3 h bei dieser Temperatur gerührt, wobei das Gel in eine flüssige Dispersion überging.

Tab. 5.3: Proben CAU16 – CAU25, mit verschiedenen Tensiden hergestellt

	Probe	Herstellung
CAU16	WG-C16-R	hergestellt mit 3.2 g HDTMAC
CAU17	WG-C16-450	WG-C16-R bei 450 °C kalziniert
CAU18	WG-C14-R	hergestellt mit 3.4 g TDTMAB
CAU19	WG-C14-450	WG-C14-R bei 450 °C kalziniert
CAU20	WG-C12-R	hergestellt mit 2.6 g DDTMAC
CAU21	WG-C12-450	WG-C12-R bei 450 °C kalziniert
CAU22	WG-C10-R	hergestellt mit 2.8 g DTMAB
CAU23	WG-C10-450	WG-C10-R bei 450 °C kalziniert
CAU24	WG-C8-R	hergestellt mit 2.5 g OTMAB
CAU25	WG-C8-450	WG-C8-R bei 450 °C kalziniert

Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Rückstand abfiltriert, zweimal in 100 ml entionisiertem Wasser redispergiert und anschließend bei 70-80 °C über Nacht im Wärmeschrank und danach mehrere Tage im Exsikkator über Silicagel getrocknet. Die getrockneten Proben wurden in einer Kugelmühle gemahlen. Zur Templatentfernung wurden jeweils etwa 2 g der getrockneten und gemörserten Rohprodukte in einem Porzellantiegel unter Luftatmosphäre mit einer Aufheizrate von 1 °C / min von 120 °C auf 450 °C erhitzt und dann 2 d bei dieser Temperatur gehalten.

5.3.2. Tensidkonzentration

Desweiteren wurde die Synthese mit Wasserglas bei zwei weiteren Tensidkonzentrationen und auch ohne Tensidzugabe durchgeführt (Tab. 5.4).

CAU26 (WG-ohne-R) + CAU27 (WG-ohne-450)

Die Standardsynthese wurde ohne Tensid durchgeführt. Dazu wurden 100 ml entionisiertem Wasser bei Raumtemperatur und unter Rühren mit 20 ml Natronwasserglas versetzt. Diese Reaktionsmischung wurde für 3 h auf 70 °C erhitzt und die Synthese genauso wie für CAU16 weitergeführt (CAU26). Etwa 1 g der getrockneten und gemörserten Probe CAU26 wurde analog zu den vorherigen Proben 2 d bei 450 °C kalziniert (CAU27).

CAU28 (WG-C18-0.01M-R) + CAU29 (WG-C18-0.01M -R)

0.35 g ODTMAC wurden in 100 ml entionisiertem Wasser gelöst (Konzentration der Tensidlösung = 0.01 mol/l) und mit 20 ml Natronwasserglas versetzt. Die weitere Synthese erfolgte genauso wie für die Synthese von CAU16 beschrieben (CAU28). Zur Templatentfernung wurden jeweils etwa 2 g der getrockneten und gemörserten Rohprodukte analog zu den vorherigen Proben 2 d bei 450 °C kalziniert (CAU29).

CAU30 (WG-C18-0.5M-R) + CAU31 (WG-C18-0.5M -R)

17.4 g ODTMAC wurden in 100 ml entionisiertem Wasser gelöst (Konzentration der Tensidlösung = 0.5 mol/l) und mit 20 ml Natronwasserglas versetzt. Die weitere Synthese erfolgte genauso wie für die Synthese von CAU16 beschrieben (CAU30). Zur Templatentfernung wurden jeweils etwa 2 g der getrockneten und gemörserten Rohprodukte analog zu den vorherigen Proben 2 d bei 450 °C kalziniert (CAU31).

Tab. 5.4: Proben CAU26 – CAU31 (mit verschiedenen Tensidkonzentrationen hergestellt)

	Probe	Herstellung
CAU26	WG-ohne-R	hergestellt ohne Tensid
CAU27	WG-ohne-450	WG-ohne-R bei 450 °C kalziniert
CAU28	WG-C18-0.01M-R	hergestellt mit 0.01M ODTMAC-Lösung
CAU29	WG-C18-0.01M-450	WG-C18-0.01M-R bei 450 °C kalziniert
CAU30	WG-C18-0.5M-R	hergestellt mit 0.5M ODTMAC-Lösung
CAU31	WG-C18-0.5M-450	WG-C18-0.5M-R bei 450 °C kalziniert

5.3.3. pH-Wert

Die Reaktionsprodukte der Synthese mit Wasserglas wurde außerdem bei verschiedenen pH-Werten isoliert und es wurde auch Hyamin als Tensid eingesetzt. Tab. 5.5. gibt eine Übersicht über die synthetisierten Proben.

CAU32 (WG-C18-pH12-R) + CAU33 (WG-C18-pH12-450)

3.5 g ODTMAC wurden in 100 ml entionisiertem Wasser gelöst (Konzentration der Tensidlösung = 0.1 mol/l) und bei Raumtemperatur und unter Rühren mit 20 ml Natronwasserglas versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 3 h bei 70 °C und einem pH-Wert von 12 – 12.5 gerührt. Danach wurde die Dispersion nicht wie bei der Standardsynthese angesäuert, sondern das Reaktionsprodukt wurde abfiltriert, zweimal in 100 ml entionisiertem Wasser redispersiert und anschließend bei 70-80 °C über Nacht im Wärmeschrank und danach mehrere Tage im Exsikkator über Silicagel getrocknet (CAU32). 2 g der getrockneten und gemörserten Probe CAU32 wurden analog zu den vorherigen Proben 2 d bei 450 °C kalziniert (CAU33).

CAU34 (WG-C18-pH1-R) + CAU35 (WG-C18-pH1-450)

3.5 g ODTMAC wurden in 100 ml entionisiertem Wasser gelöst und bei Raumtemperatur und unter Rühren mit 20 ml Natronwasserglas versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 3 h bei 70 °C und einem pH-Wert von etwa 12 gerührt. Danach wurde die Dispersion mit etwa 50 ml 2N-Salzsäure auf einen pH-Wert von 1 (statt auf 8 – 9) angesäuert. Hierbei wurde der Zustand der Gelbildung “übersprungen”. Danach wurde die Dispersion analog zur Standardsynthese erneut 3 h bei 70 °C gerührt und das Reaktionsprodukt abfiltriert, gewaschen und getrocknet

(CAU34). 2 g der getrockneten und gemörserten Probe CAU34 wurden 2 d bei 450 °C kalziniert (CAU35).

CAU36 (WG-Hya-pH12-R) + CAU37 (WG-Hya-pH12-450)

4.5 g Hyamin wurden in 100 ml entionisiertem Wasser gelöst und bei Raumtemperatur und unter Rühren mit 20 ml Natronwasserglas versetzt. Die weitere Synthese von CAU36 erfolgte analog zur Synthese von CAU32. 2 g der getrockneten und gemörserten Probe CAU36 wurden 2 d bei 450 °C kalziniert (CAU37).

CAU38 (WG-Hya-pH8-R) + CAU39 (WG-Hya-pH8-450)

4.5 g Hyamin wurden in 100 ml entionisiertem Wasser gelöst und bei Raumtemperatur und unter Rühren mit 20 ml Natronwasserglas versetzt. Die weitere Synthese von CAU38 erfolgte analog zur Synthese von CAU16. 2 g der getrockneten und gemörserten Probe CAU38 wurden 2 d bei 450 °C kalziniert (CAU39).

CAU40 (WG-Hya-pH1-R) + CAU41 (WG-Hya-pH1-450)

4.5 g Hyamin wurden in 100 ml entionisiertem Wasser gelöst und bei Raumtemperatur und unter Rühren mit 20 ml Natronwasserglas versetzt. Die weitere Synthese von CAU40 erfolgte analog zur Synthese von CAU34. 2 g der getrockneten und gemörserten Probe CAU40 wurden 2 d bei 450 °C kalziniert (CAU41).

Tab. 5.5.: Proben CAU 32 – CAU41 (bei verschiedenen pH-Werten hergestellt)

	Probe	Herstellung
CAU32	WG-C18-pH12-R	3.5 g ODTMAC und bei pH=12 isoliert
CAU33	WG-C18-pH12-450	WG-C18-pH12-R bei 450 °C kalziniert
CAU34	WG-C18-pH1-R	3.5 g ODTMAC und 50 ml 2N-HCl
CAU35	WG-C18-pH1-450	WG-C18-pH1-R bei 450 °C kalziniert
CAU36	WG-Hya-pH12-R	4.5 g Hyamin und bei pH=12 isoliert
CAU37	WG-Hya-pH12-450	WG-Hya-pH12-R bei 450 °C kalziniert
CAU38	WG-Hya-pH8-R	4.5 g Hyamin und bei pH=8 isoliert
CAU39	WG-Hya-pH8-450	WG-Hya-pH8-R bei 450 °C kalziniert
CAU40	WG-Hya-pH1-R	4.5 g Hyamin und 50 ml 2N-HCl
CAU41	WG-Hya-pH1-450	WG-Hya-pH1-R bei 450 °C kalziniert

5.4. Synthesen mit Tetraethylorthosilicat

CAU42 (TEOS-C16-R)

Die Synthese mit TEOS wurde ähnlich wie eine von Burkett und Mitarbeitern (1996) beschriebene Synthese durchgeführt. Es wurde eine verdünnte Natronlauge aus 9.6 g Natriumhydroxid und 1080 ml entionisiertem Wasser hergestellt ($C_{\text{NaOH}} = 0.222 \text{ mol/l}$). In dieser Lösung wurden 17.6 g HDTMAC durch Erwärmen vollständig aufgelöst. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden zu der alkalischen Tensidlösung unter Rühren 104 ml Tetraethylorthosilicat zügig zugegeben. Nach einigen Minuten war eine leichte Trübung der Lösung zu beobachten. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur 48 h gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, zweimal in 800 ml entionisiertem Wasser redispersiert und anschließend im Trockenschrank bei 80°C über Nacht und danach mehrere Tage im Exsikkator über Silicagel getrocknet. Für das Synthesegel ergibt sich ein Molverhältnis Wasser / Tensid / SiO₂ / NaOH von 1 / 0.001 / 0.008 / 0.004.

CAU43 (TEOS-C16-450)

5 g der getrockneten und gemörserten Probe CAU42 wurden in einem Porzellantiegel unter Luftatmosphäre mit einer Aufheizrate von 1 °C / min von 120 °C auf eine Kalzinierungstemperatur von 450 °C erhitzt und dann 2 d bei dieser Temperatur gehalten.

CAU44 (TEOS-C16-Ex1)

1 g der getrockneten und gemörserte Probe CAU42 in einer Mischung aus 250 ml Ethanol und 20 ml konz. Salzsäure dispergiert und 24 h bei 80 °C gerührt. Das extrahierte Material wurde abfiltriert in 300 ml entionisiertem Wasser redispersiert und erneut filtriert. Der Filterrückstand wurde im Wärmeschrank bei 70-80 °C und anschließend im Exsikkator über Silicagel getrocknet.

CAU45 (TEOS-C12-R) + CAU46 (TEOS-C12-450)

Es wurde eine verdünnte Natronlauge aus 4.8 g Natriumhydroxid und 540 ml entionisiertem Wasser hergestellt ($C_{\text{NaOH}} = 0.222 \text{ mol/l}$). In dieser Lösung wurden 7.3 g DDTMAC durch Erwärmen vollständig aufgelöst. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden zu der alkalischen Tensidlösung unter Rühren 52 ml Tetraethylorthosilicat zügig zugegeben. Nach

einigen Minuten war eine leichte Trübung der Lösung zu beobachten. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur für 48 h gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, zweimal in 500 ml entionisiertem Wasser redispergiert und anschließend im Trockenschrank bei 80°C über Nacht und danach mehrere Tage im Exsikkator über Silicagel getrocknet (CAU45). Etwa 1 g CAU45 wurden nach dem gleichen Verfahren wie die vorherigen Proben 2 d bei 450 °C kalziniert (CAU46).

CAU47 (TEOS-C18-R) + CAU48 (TEOS-C18-450)

Die Synthese von CAU47 wurde genauso wie die Synthese von CAU45 durchgeführt, mit dem einzigen Unterschied, daß 9.6 g ODTMAC zur Herstellung der alkalischen Tensidlösung benutzt wurden. Zur Templatentfernung wurden etwa 1 g CAU47 nach dem gleichen Verfahren wie die vorherigen Proben 2 d bei 450 °C kalziniert.

5.5. Modifizierung der Oberfläche mit Trimethylchlorsilan

Um die Oberfläche der porösen SiO₂-Proben zu modifizieren, bietet sich die Möglichkeit der Reaktion mit diversen Chlorsilanen in wasserfreiem Lösungsmittel an.

CAU49 (TEOS-C16-450-TMS)

3 g der getrockneten und gemörserte Probe CAU43 (TEOS-C16-450) wurden in 100 ml trockenem Toluol (getrocknet über 4Å Molekularsieb) dispergiert und bei Raumtemperatur und unter Inertgasstrom (N₂) tropfenweise mit 20 ml (158 mmol) Trimethylchlorsilan versetzt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung unter Inertgasstrom (N₂) über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und danach 24 h unter Rückfluß (auf etwa 120 °C Ölbadtemp.) erhitzt. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck abdestilliert und der zurückgebliebene weiße Feststoff wurde erst mit Ethanol und dann mit Wasser gewaschen und anschließend im Trockenschrank bei 80°C über Nacht und danach mehrere Tage im Exsikkator über Silicagel getrocknet.

5.6. Synthese von organo-funktionalisierten porösen SiO₂

Durch Zugabe von gewissen Organosiloxanmolekülen während der Synthese von porösem SiO₂ können organisch-anorganische Hybridmaterialien mit poröser Struktur erhalten werden.

5.6.1. Phenyltriethoxysilanzusatz

CAU50 (PTES-C16-R)

Die Synthese von CAU50 wurde ähnlich wie die Synthese von CAU42 (TEOS-C16-R) durchgeführt, mit dem Unterschied, daß die Menge an Tetraethoxysilan (TEOS) um 20 % reduziert war und stattdessen 20 Mol.-% Phenyltriethoxysilan (PTES) zugegeben wurden. Dazu wurde eine verdünnte Natronlauge aus 9.6 g Natriumhydroxid und 1080 ml entionisiertem Wasser hergestellt ($C_{\text{NaOH}} = 0.222 \text{ mol/l}$). In dieser Lösung wurden 17.6 g HDTMAC durch Erwärmen vollständig aufgelöst. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde zu der alkalischen Tensidlösung unter Rühren eine Mischung aus 22 ml PTES und 82 ml TEOS durch einen Tropftrichter zügig zugegeben. Nach einigen Minuten die Lösung trübe. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur für 48 h gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, zweimal in 500 ml entionisiertem Wasser redispersiert und anschließend im Trockenschrank bei 80 °C über Nacht und danach mehrere Tage im Exsikkator über Silicagel getrocknet.

CAU51 (PTES-C16-Ex1)

Zur Templatentfernung wurden etwa 5 g der getrockneten und gemörserte Probe CAU50 (PTES-C16-R) in einer Mischung aus 1500 ml Ethanol und 130 ml konz. Salzsäure dispergiert und 24 h bei 80 °C gerührt. Das extrahierte Material wurde abfiltriert in 300 ml entionisiertem Wasser redispersiert und erneut filtriert. Der Filtrückstand wurde im Wärmeschrank bei 70-80 °C und anschließend im Exsikkator über Silicagel getrocknet.

CAU52 (PTES-C16-Ex2)

Nach der Charakterisierung wurde etwa 1 g der getrockneten und gemörserte Probe CAU51 (PTES-C16-Ex1) in einer Mischung aus 250 ml Ethanol und 20 ml konz. Salzsäure dispergiert und 24 h bei 80 °C gerührt. Das extrahierte Material wurde abfiltriert in 200 ml entioni

siertem Wasser redispergiert und erneut filtriert. Der Filtrerrückstand wurde im Wärmeschrank bei 70-80 °C und anschließend im Exsikkator über Silicagel getrocknet.

CAU53 (PTES-C16-Ex3)

Nach der Charakterisierung wurde etwa 0.5 g der getrockneten und gemörserte Probe CAU52 (PTES-C16-Ex2) in einer Mischung aus 125 ml Ethanol und 10 ml konz. Salzsäure dispergiert und 24 h bei 80 °C gerührt. Das extrahierte Material wurde abfiltriert in 100 ml entionisiertem Wasser redispergiert und erneut filtriert. Der Filtrerrückstand wurde im Wärmeschrank bei 70-80 °C und anschließend im Exsikkator über Silicagel getrocknet.

5.6.1. Methyltriethoxysilanzusatz

CAU54 (MTES-C16-R)

Die Synthese von CAU54 wurde analog zur Synthese von CAU50 (PTES-C16-R) durchgeführt, nur mit 20 Mol.-% Methyltriethoxysilan (MTES) anstelle von Phenyltriethoxy-silan (PTES). Dazu wurde aus 540 ml entionisiertem Wasser und 4.8 g Natriumhydroxid eine verdünnte Natronlauge ($C_{\text{NaOH}} = 0.222 \text{ mol/l}$) hergestellt. In dieser wurden 8.8 g HDTMAC durch Erwärmen vollständig aufgelöst. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde zu der alkalischen Tensidlösung unter Rühren eine Mischung aus 9 ml MTES und 41 ml TEOS zügig durch einen Tropftrichter zugegeben und die Reaktionsmischung wurde für 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, zweimal in 500 ml entionisiertem Wasser redispergiert und anschließend im Trockenschrank bei 80 °C über Nacht und danach mehrere Tage im Exsikkator über Silicagel getrocknet.

CAU55 (MTES-C16-Ex1)

Nach der Charakterisierung wurden etwa 2 g der getrockneten und gemörserte Probe CAU54 (MTES-C16-R) in einer Mischung aus 500 ml Ethanol und 43 ml konz. Salzsäure dispergiert und 24 h bei 80 °C gerührt. Das extrahierte Material wurde abfiltriert, in 200 ml entionisiertem Wasser redispergiert und erneut filtriert. Der Filtrerrückstand wurde im Wärmeschrank bei 70-80 °C und anschließend im Exsikkator über Silicagel getrocknet.

Kapitel 6

Charakterisierung der porösen Materialien

6.1. Porosität

Die hergestellten porösen Substanzen wurden in erster Linie mit **N₂-Gasadsorptionsmessungen** charakterisiert, um die spezifische Oberfläche, das Porenvolumen und die Porenradienverteilung zu bestimmen. Abb. 6.1 zeigt die gemessene N₂-Gasadsorptionsisotherme der Probe WG-C18-R. Da dieses Rohprodukt weder kalziniert noch extrahiert wurde, enthält sie noch das gesamte organische Material und besitzt daher praktisch keine Porosität und eine spezifische (BET-) Oberfläche von nur 83 m²/g.

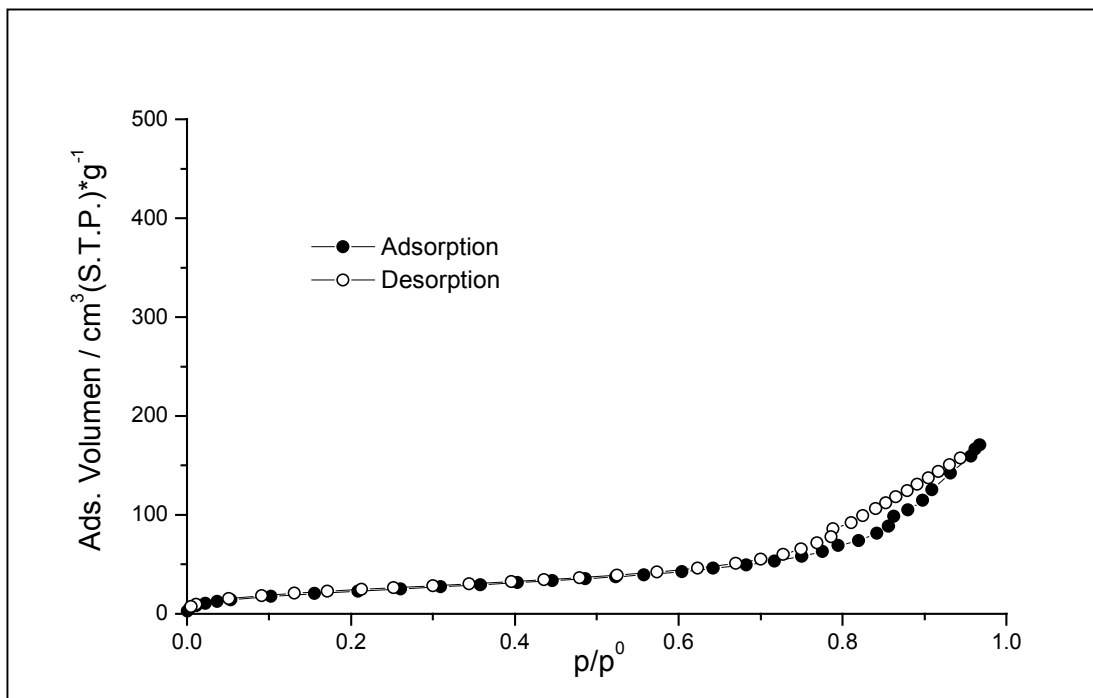


Abb. 6.1: N₂-Gasadsorptionsisotherme der Probe WG-C18-R

Durch das Kalzinieren bei 250 °C wurde der größte Teil des organischen Materials herausgebrannt (die Probe war noch leicht braun) (Abb. 6.2). Die spezifische Oberfläche der Probe

betrug $620 \text{ m}^2/\text{g}$ nach der BET-Auswertung bzw. $410 \text{ m}^2/\text{g}$ nach der t-Plot-Methode. Der starke Anstieg der Gasadsorptionsisotherme bei $p/p^0 = 0$ zeigt, genauso wie der t-Plot auch, daß die Substanz stark mikroporös ist. Dadurch werden die Ergebnisse der BET-Auswertung zu größeren Werten verfälscht und die Auswertung nach der t-Plot-Methode gibt wahrscheinlich die reale Oberfläche der Probe an.

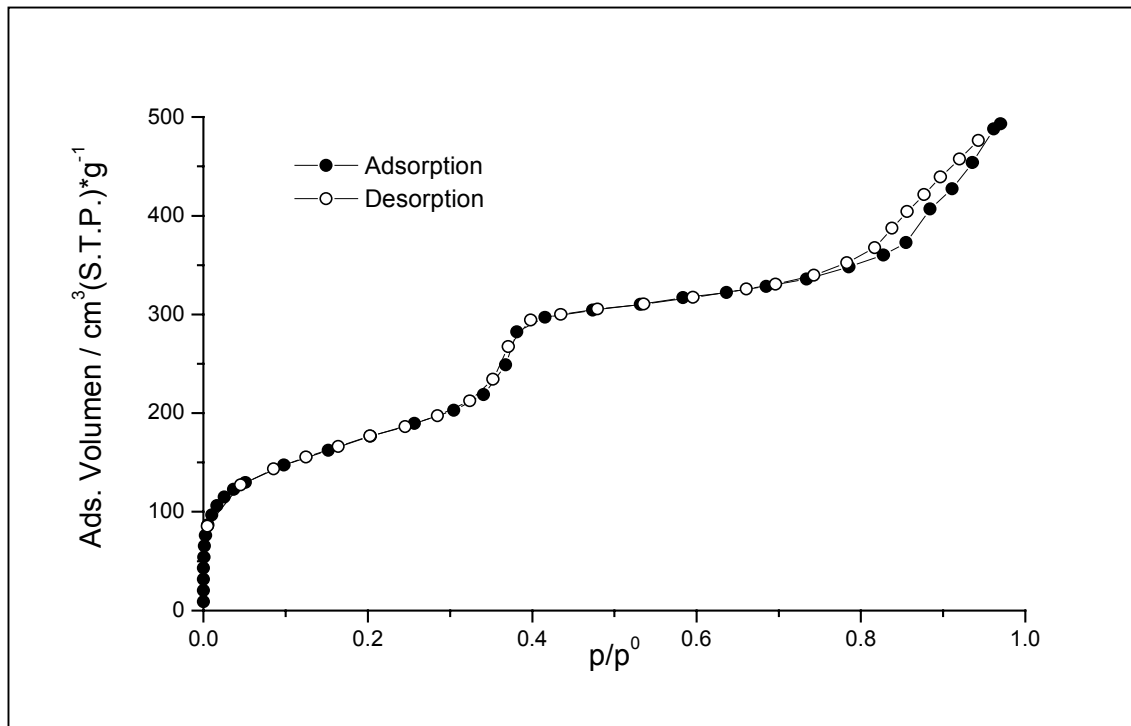


Abb. 6.2: N_2 -Gasadsorptionsisotherme der Probe WG-C18-250

Im Bereich $p/p^0 = 0.3 - 0.4$ zeigt die Gasadsorptionsisotherme eine ausgeprägte Stufe, die charakteristisch ist für Materialien mit uniformen Zylinderporen mit Bereich zwischen $2 - 4 \text{ nm}$ (Branton et al., 1993). Die Höhe der Stufe korreliert mit dem Mesoporenvolumen und die Lage auf der p/p^0 -Achse mit dem Mesoporenradius. Obwohl hier ein Kapillarkondensationsmechanismus des adsorbierten Gases vorliegt, ist keine Hysterese zwischen dem Adsorptions- und dem Desorptionszweig zu beobachten. Dies ist ein Charakteristikum des Stickstoffs als Adsorptiv, dessen Gasadsorptionsisothermen unterhalb $p/p^0 = 0.42$ keine Hysterese mehr zeigen (Branton et al., 1994). Die leichte Hysterese im Bereich $p/p^0 > 0.8$ ist wahrscheinlich auf undefinierte Poren durch die Schüttung der Probenpartikel zurückzuführen.

Zur Ermittlung des Porenradius bzw. der Porenradienverteilung der mesoporösen Materialien lassen sich mehrere Methoden anwenden:

a) Die klassische Methode ist die nach **Barrett, Joyner und Halenda** (BJH) (Barrett et al., 1951). Sie stößt aber im Bereich der kleinen Mesoporen (von 2 – 4 nm) an ihre Grenzen, weil die Voraussetzung eines Meniskus und die Gültigkeit der Kelvin-Gleichung bei einer Pore, in die weniger als 20 Moleküldurchmesser des adsorbierten Gases passen, nicht mehr gegeben ist. Dadurch wird der Porenradius um etwa 0.3 nm zu klein berechnet (Kruk et al., 1997). Trotzdem ist es allgemeiner Standard den Porenradius bzw. die Porenradienverteilung nach der BJH-Methode zu ermitteln (Abb. 6.3). Auch wenn die Werte vielleicht keine absolute Richtigkeit besitzen, ist doch eine Abschätzung und ein Vergleich der verschiedenen Proben zueinander möglich.

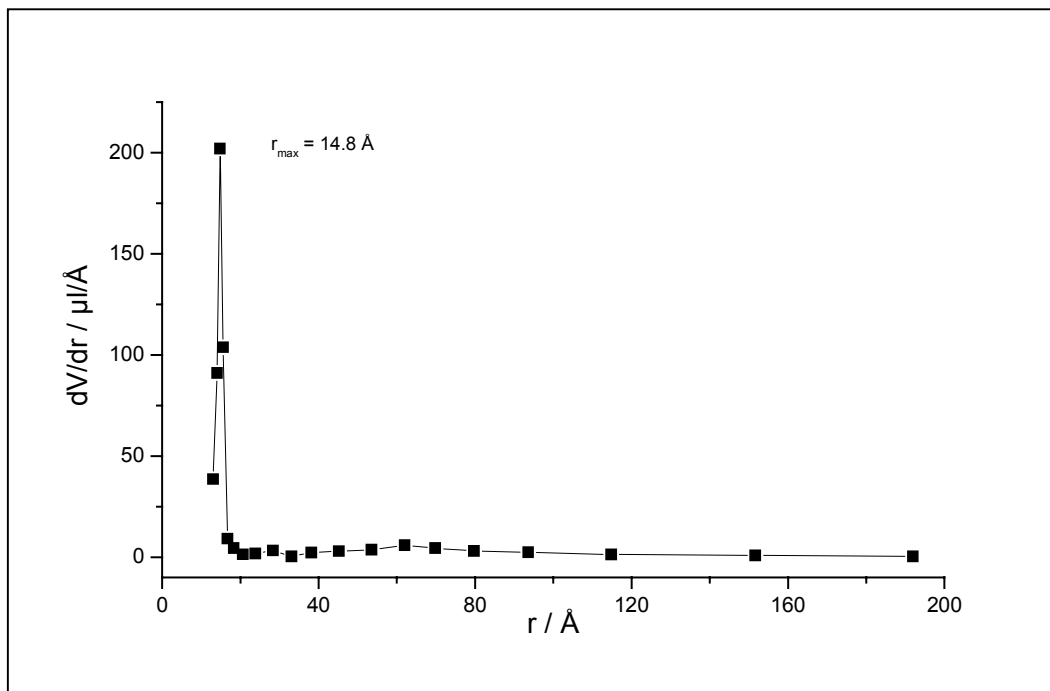


Abb. 6.3: Porenradienverteilung der Probe WG-C18-250 nach der BJH-Methode

b) Unter dem gleichen Vorbehalt der Gültigkeit kann man auch direkt über die **Kelvin-Gleichung** eine Abschätzung des mittleren Porenradius vornehmen. Dazu wurde das Verhältnis von p/p^0 am Anfangs- und Endpunkt der in der N_2 -Gasadsorptionsisotherme auftretenden Stufe bestimmt. Aus diesen Werten wurde mit Gleichung (13) und (14) $r_{(\text{Kelvin})}$ berechnet

(Kap. 2.4.), wobei die Werte für t_p (die Dicke der Adsorbatschicht) von Naono et al. (1997) übernommen wurden.

c) Eine weitere Standardauswertungsmethode für die Porenradienverteilung aus Gasadsorptionsdaten ist die nach **Horvath** und **Kawazoe** (HK) (Horvath und Kawazoe, 1983). Sie ist für die Berechnung der Porenradienverteilungen von mikroporösen Substanzen entwickelt worden und ist für Substanzen mit kleinen Mesoporen nur begrenzt anwendbar.

d) Eine weitere Möglichkeit besteht, wenn die poröse Substanz nicht mikroporös ist und nur aus uniformen zylinderförmigen Poren besteht. Aus der **Zylindergeometrie** ergibt sich dann Gleichung (15) (Kap. 2.4). Für das Volumen V wird das Gesamtporenvolumen eingesetzt, das mit dem adsorbierten Volumen aus der Gasadsorptionsisotherme bei $p/p^0 = 0.8$ gleichgesetzt wird. Für die Fläche A wird die BET-Oberfläche genommen. Dieses Verfahren ist allerdings nur für Substanzen zulässig, die nicht oder kaum mikroporös sind, weil sonst die mit der BET-Methode errechnete Oberfläche zu groß ist und das Mesoporenvolumen nicht mit dem Gesamtporenvolumen identisch ist.

e) Aufgrund der Zylinderporengeometrie ergibt sich auch aus der Analyse des **t-Plots** eine ähnliche Methode zur Ermittlung des mittleren Porenradius. Der Unterschied zur Methode d) ist lediglich, daß das Gesamtporenvolumen und die innere Zylinderporenoberfläche aus dem t-Plot ermittelt werden und somit diese Methode auch für mesoporöse Substanzen, die gleichzeitig mikroporös sind, geeignet sein sollte.

Für die Auswertung wurde der t-Plot mit der Standardisotherme nach Lecloux und Pirard für einen C_{BET} -Wert von 20 – 30 erstellt (Abb. 6.4). Durch die linearen Bereiche bei $t < 0.3$ und $t > 0.6$ wurde per Hand eine Gerade gelegt und aus der Steigung und dem Achsenabschnitt wurden die spezifische Oberfläche und das Porenvolumen mit und ohne Mesoporen ermittelt. Somit kann bei einer angenommenen Porengeometrie von uniformen Zylinderporen nach Gleichung (15) ein Porenradius berechnet werden.

Obwohl die aus den N_2 -Gasadsorptionsmessungen ermittelten C_{BET} -Werte deutlich größer waren (meistens im Bereich 100 – 150), wurde dennoch die Standardisotherme nach Lecloux und Pirard für einen C_{BET} -Wert von 20 – 30 ausgewählt, da sich mit den Standardisothermen

für C_{BET} -Werte größer als 40 keine vernünftigen Werte für die Mesoporenradien berechnen ließen. Dieses Vorgehen läßt sich auch chemisch begründen. So postulierte Thiesen (1997), daß sich die Mikroporen zwischen den röhrenförmigen, mit Silicat umkleideten Micellen bilden, wenn diese zu einer hexagonalen Gerüststruktur kondensieren. Dann müßte, infolge des Templatmechanismus, die Oberfläche dieser gebildeten Mikroporen nahezu silanolgruppenfrei sein, so daß sie hydrophoben Charakter besäßen. Fukushima et al. (1995) fanden mit Adsorptionsmessungen von Wasser bzw. Benzol, daß die Oberfläche von FSM-Materialien im Gegensatz zu MCM-41 hydrophob ist. Da die BET-Methode für mikroporöse Substanzen nicht gültig ist und der aus ihr ermittelte C_{BET} -Wert bei Mikroporosität der Probe zu größeren Werten verfälscht ist, ist die Annahme eines kleineren C_{BET} -Wertes bei hydrophober Wechselwirkung durchaus berechtigt.

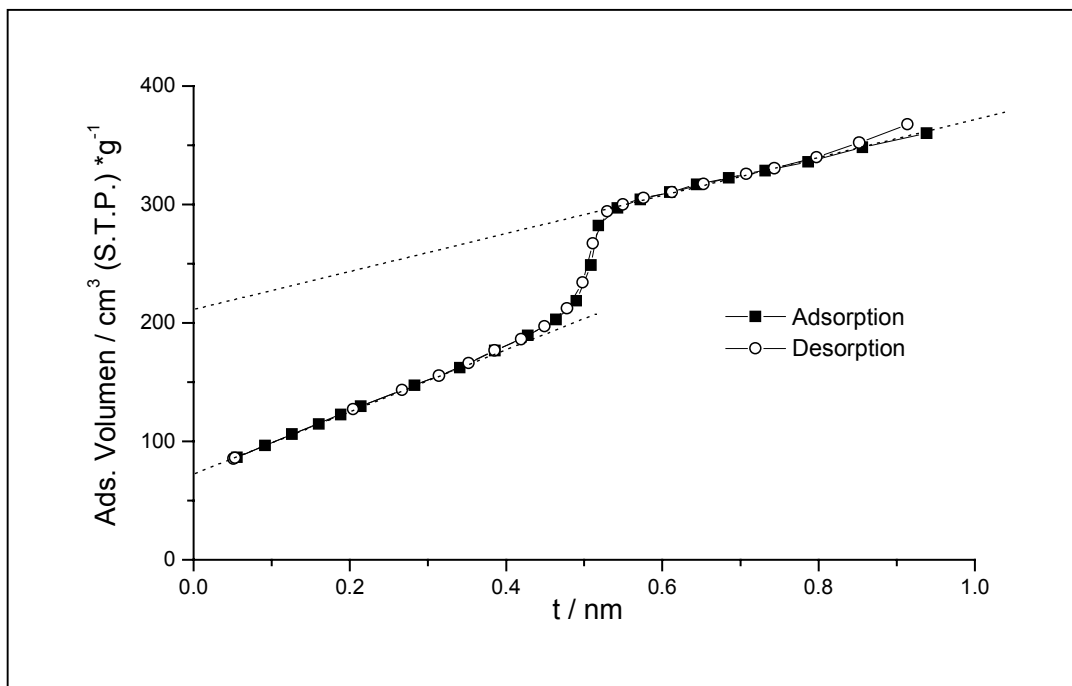


Abb. 6.4: t-Plot der Probe WG-C18-250

f) Die letzte Möglichkeit ist, aus den **Röntgenpulverdiffraktogrammen** (XRD) die mittleren Abstände der Porenmittelpunkte zu ermitteln und davon die Wanddicke des SiO_2 -Gerüsts (meist etwa 1 nm) abzuziehen. Diese Verfahren eignet sich zum Vergleich, aber wissenschaftlich korrekt geht man anders herum vor und berechnet die Wandstärke aus den Pulver

diffraktogrammen durch Abziehen des aus den Gasadsorptionsmessungen ermittelten Porenradius.

Zum Vergleich wurde der mittlere Porendurchmesser der Probe WG-C18-250 mit allen sechs Methoden berechnet:

- | | |
|-----------------------|--------------------------------------|
| a) BJH-Methode: | $\varnothing = 3.0 \text{ nm}$ |
| b) Kelvin-Gleichung: | $\varnothing = 3.0 - 3.2 \text{ nm}$ |
| c) HK-Methode: | $\varnothing = 2.3 \text{ nm}$ |
| d) Zylindergeometrie: | $\varnothing = 3.6 \text{ nm}$ |
| e) t-Plot-Methode: | $\varnothing = 3.3 \text{ nm}$ |
| f) XRD: | $\varnothing = 3.6 \text{ nm}$ |

Läßt man die HK-Methode außer Acht und bedenkt, daß die BJH-Methode und die Kelvin-Abschätzung den Porendurchmesser etwas zu klein berechnen, liegen die Ergebnisse bei dieser Substanz doch relativ dicht beieinander. Der geschätzte Fehler bei jeder Auswertungsmethode liegt meiner Meinung nach in der Größenordnung von etwa $\pm 0.5 \text{ nm}$.

6.2. Struktur

Die **Röntgenpulverdiffraktogramme** geben Aufschluß über die Struktur der Proben. Da die Porenwände aus amorphem SiO_2 bestehen, erzeugen sie keine Reflexe. Aber eine regelmäßige Anordnung von Poren (Grenzfläche SiO_2 – Tensid bzw. SiO_2 – Luft) erzeugt ein Muster von Reflexen im Pulverdiffraktogramm. Abb. 6.5 zeigt die verschiedenen Netzebenen bei einer hexagonalen Anordnung von Poren.

Aus der Lage jedes Reflexes läßt sich der entsprechende Netzebenenabstand berechnen und daraus aufgrund der hexagonalen Geometrie der Abstand zweier Porenmittelpunkte (D_{Pore}) Meistens wird für die Berechnung der (100)-Reflex benutzt. Für die Gitterkonstante der hexagonalen Zelle ($a_{(\text{Hex.})}$), die mit D_{Pore} identisch ist, gilt dann aufgrund der hexagonalen Geometrie:

$$a_{(\text{Hex.})} = \frac{2 \cdot d_{(100)}}{\sqrt{3}} \quad (18)$$

Aus dem Abstand zweier Porenmittelpunkte kann bei Kenntnis des Porendurchmessers aus Gasadsorptionsmessungen die Wandstärke ermittelt werden oder umgekehrt.

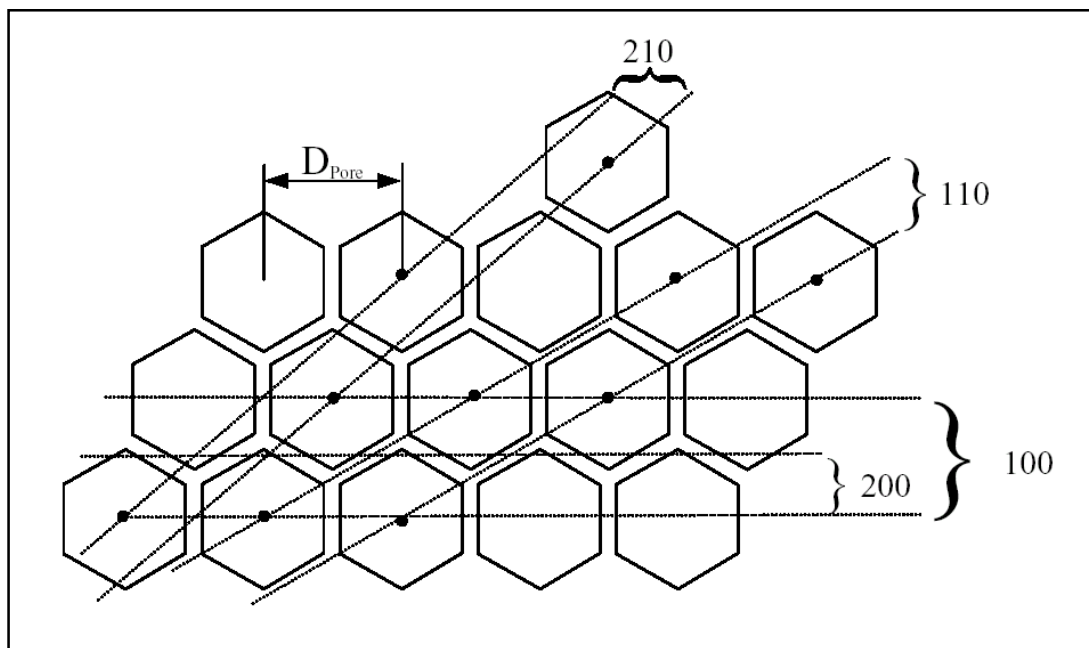


Abb. 6.5: Die Netzebenen bei hexagonaler Anordnung

Die wichtigste Information aus den $^{29}\text{Si-MAS-NMR-Messungen}$ ist das Verhältnis von $Q^2 / Q^3 / Q^4$, das eine Aussage über den Kondensationsgrad der Probe liefert und die relative Anzahl von Silanolgruppen ($Q^3 = (-\text{O})_3\text{Si-OH}$) auf der Oberfläche. Während der Synthese des porösen SiO_2 kondensieren die Silicateilchen des Wasserglases gemäß der chemischen Gleichung in Abb. 6.6, analog einer Reaktion von Kieselsäure zu Kieselgel.

Das in Abb. 4.1. dargestellte $^{29}\text{Si-MAS-NMR-Spektrum}$ von dem eingesetzten Wasserglas zeigt, daß schon in der Ausgangssubstanz keine reine Orthokieselsäure (das entspräche 100% Q^0), sondern etwas größere Moleküle vorliegen. Da aber das verwendete Natronwasserglas keinen Faraday-Tyndall-Effekt zeigte, sind diese Silicatpartikel vermutlich immer noch deutlich kleiner als 10 nm. Die chemische Verschiebung der Signale betrug bei allen Proben zwischen -89 bis -94 ppm für Q^2 , -99 bis -104 ppm für Q^3 und -109 bis -114 ppm für Q^4 (relativ zu Tetramethylsilan).

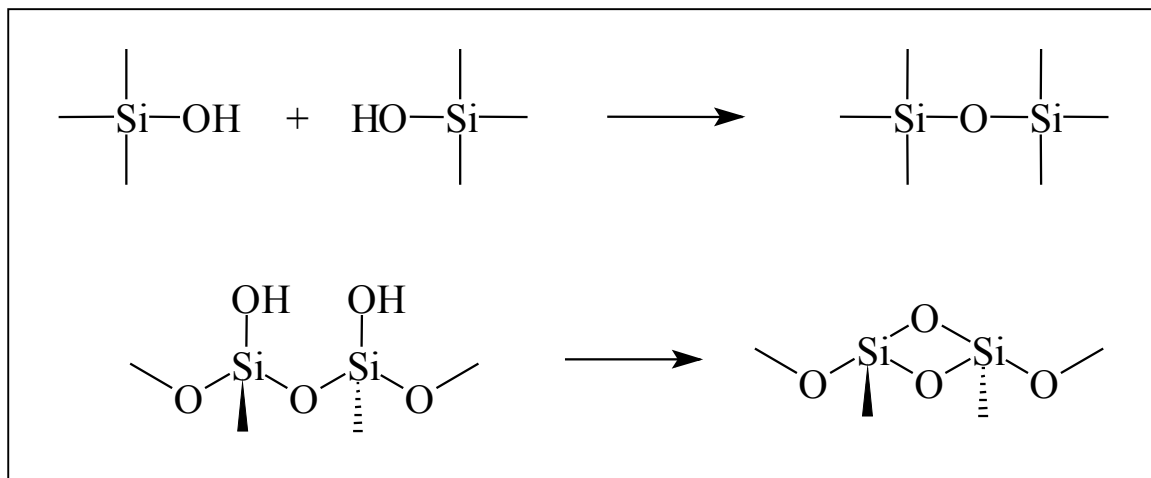


Abb. 6.6: Inter- bzw. intramolekulare Kondensation von Silanolgruppen

Mit Hilfe von **TEM-Aufnahmen** können Morphologie und Aggregatstrukturen der Partikel betrachtet werden und bei guter Auflösung ist eine direkte Bestimmung des Porendurchmessers möglich. Aussagen über den Kalzinierungsprozess erhält man ebenfalls durch **Thermogravimetrie (TG)** und **Differenzthermoanalyse (DTA)**.

6.3. Der Kalzinierungsprozess

WG-C18-R wurde bei verschiedenen Temperaturen zwischen 250 °C und 750 °C zwei Tage kalziniert. Abb. 6.7 zeigt die Adsorptionszweige der N₂-Gasadsorptionsisothermen. Die Probe, die bei 400 °C kalziniert wurde (WG-C18-400), adsorbiert die größte Menge Stickstoff, d. h. diese Probe hat das größte Gesamtporenvolumen ($V_{\text{gesamt}} = 675 \mu\text{l/g}$). Sie besitzt unter den gemessenen Proben die größte spezifische Oberfläche nach der BET- ($S_{\text{BET}} = 691 \text{ m}^2/\text{g}$) und der t-Plot-Methode ($S_{\text{t-Plot}} = 471 \text{ m}^2/\text{g}$) und außerdem das größte Mikroporenvolumen ($V_{\text{mikro}} = 118 \mu\text{l/g}$).

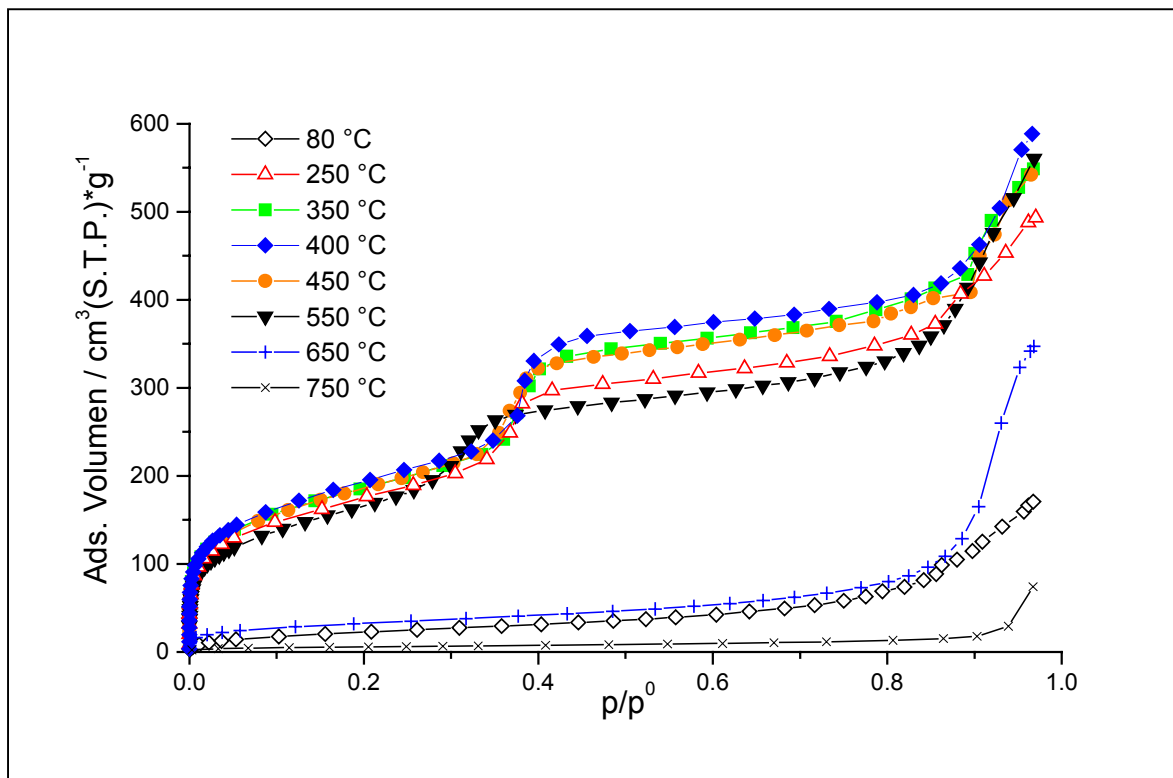


Abb. 6.7: N₂-Gasadsorptionsisothermen (Adsorptionszweige)
nach Kalzinierung der Probe WG-C18-R

Die Stufe im Bereich $p/p^0 = 0.3 - 0.4$ liegt bei den Proben, die bei 250 °C, 350 °C, 400 °C und 450 °C kalziniert wurden, nahezu an der gleichen Stelle. Das bedeutet, daß diese Proben den gleichen mittleren Porendurchmesser besitzen (BJH: $\varnothing = 2.9 \text{ nm}$). Unterschiedlich ist aber die Höhe des Plateaus nach dieser Stufe, die mit dem zugänglichen Porenvolumen korreliert.

Dieses wird mit zunehmender Temperatur bei 400 °C maximal und nimmt danach wieder ab. Bei der 550 °C-Probe sinkt nicht nur die Höhe des Plateaus deutlich ab, sondern die Stufe in der Isotherme wandert zu kleineren p/p^0 -Werten. Dies zeigt, daß das SiO_2 -Gerüst bei dieser Temperatur beginnt kompakter zu werden, wodurch ein kleineres Porenvolumen und auch ein kleinerer Porenradius entsteht. Bei einer Kalzinierungstemperatur von 650 °C sind fast alle Poren verschwunden und bei 750 °C hat die Substanz nur noch eine minimale Oberfläche. Aufgrund dieser Ergebnisse wurden die meisten Proben bei 350 °C bis 450 °C kalziniert.

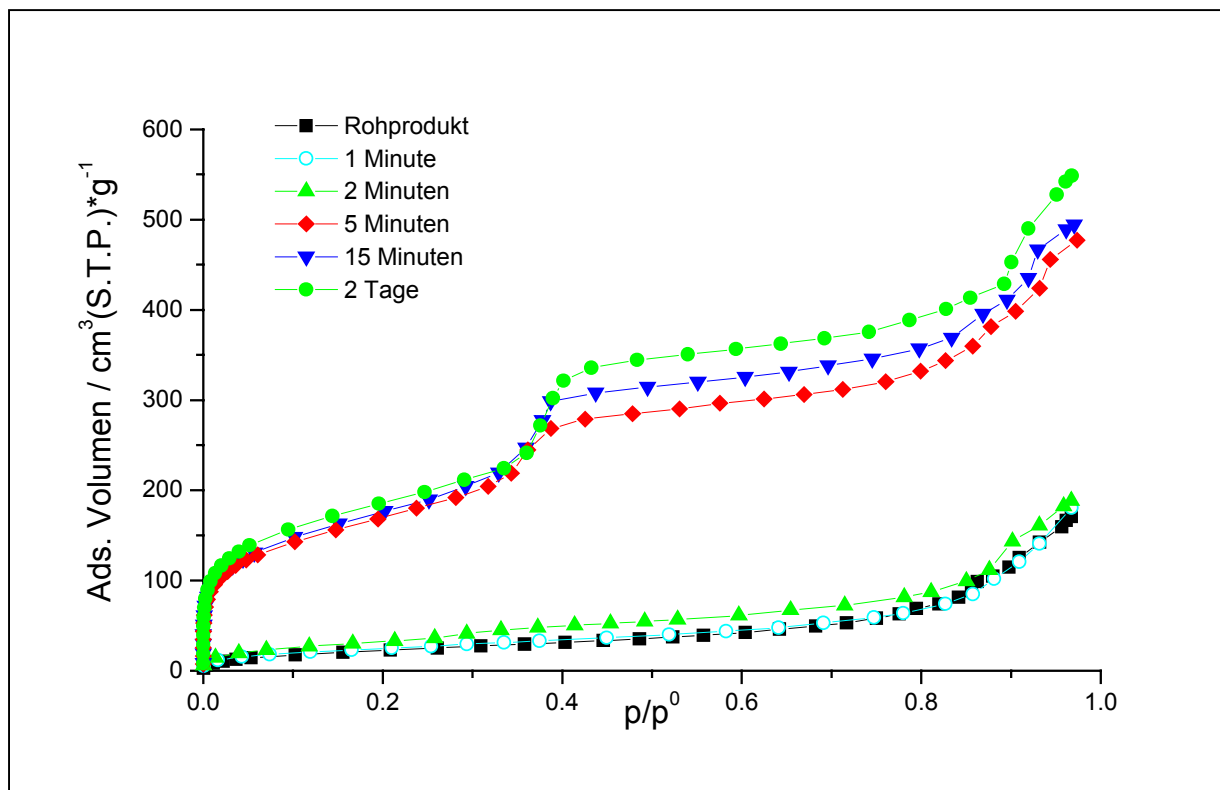


Abb. 6.8: N_2 -Gasadsorptionsisothermen (Adsorptionszweige) von WG-C18-R nach unterschiedlich langer Kalzinationszeit bei 350 °C

Die Zeitabhängigkeit des Kalzinierungsvorganges wurde mit WG-C18-R bei 350 °C untersucht (Abb. 6.8). Die N_2 -Gasadsorptionsisotherme der Probe, die zwei Minuten kalziniert wurde, zeigt kaum Veränderungen zu der Gasadsorptionsisotherme des Rohproduktes. Aber schon nach einer Kalzinierungsdauer von fünf Minuten bei 350 °C besitzt die Gasadsorptionisotherme dieser Substanz eine ausgeprägte Stufe. Das bedeutet, daß schon ein Großteil des

Porenvolumens zugänglich ist. Also wurde hier schon ein großer Anteil des Tensids ausgebrannt.

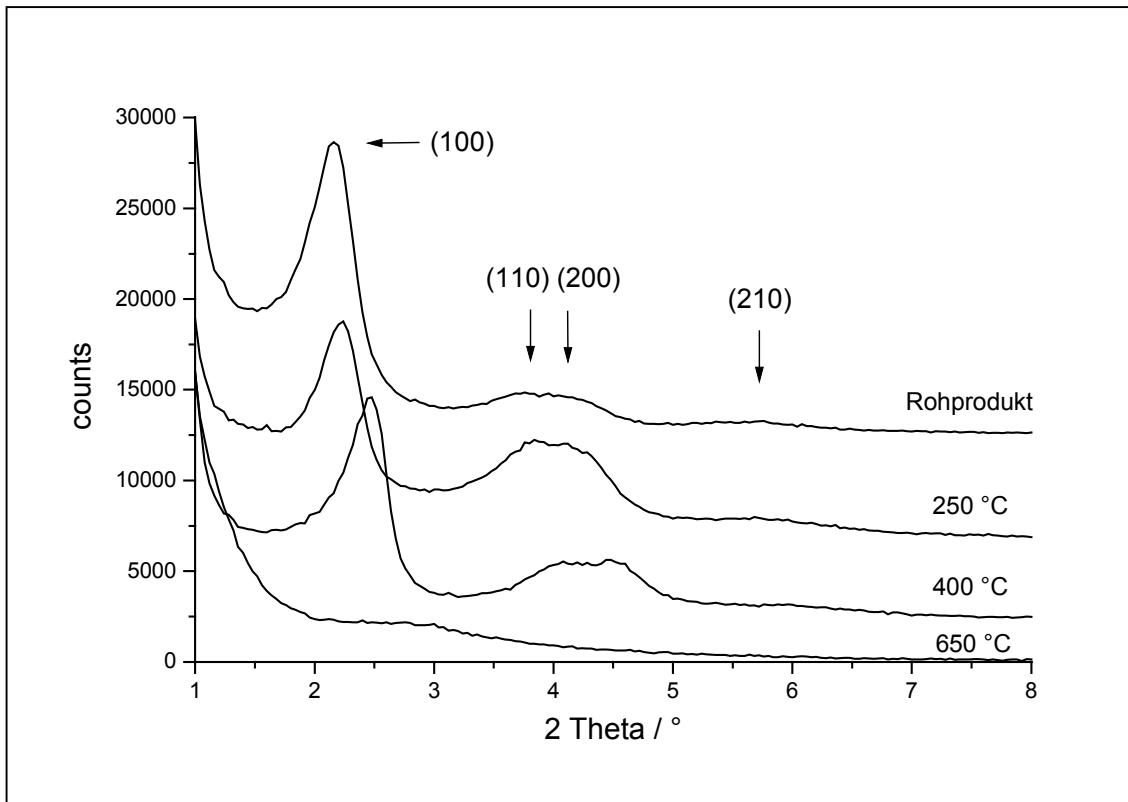


Abb. 6.9: XRD der bei verschiedenen Temperaturen kalzinierten WG-C18-R

Abb. 6.9 zeigt die Röntgenpulverdiffraktogramme des Rohprodukt WG-C18-R, sowie die bei 250 °C, 400 °C und 650 °C kalzinierten Proben. Da es sich um amorphe Substanzen handelt, die lediglich eine mehr oder weniger geordnete Porenstruktur aufweisen, sind die Reflexe nicht besonders scharf. Die vier zu erwartenden Reflexe (Abb. 6.5) sind dennoch beim Rohprodukt, wie auch bei den bei 250 °C und 400 °C kalzinierten Proben, erkennbar, obwohl sie schlecht aufgelöst und sehr schwach sind. Die Schärfe und besonders die Anzahl der Reflexe geben eine Information über die Qualität der Probe in Bezug auf die Ordnung der Porenstruktur. Diese ist bei den Proben mit Kalzinierungstemperaturen bis 450 °C in etwa identisch.

Aus der Lage des (100)-Reflexes läßt sich der Netzebenenabstand ($d_{(100)}$) und daraus der mittlere Abstand der Porenmittelpunkte berechnen. Dies ist mit den anderen Reflexe prinzipiell genauso möglich, wenn sie entsprechend aufgelöst sind. Mit höher Kalzinierungstemperatur der Proben verschiebt sich die Lage des d_{100} -Reflexes zu größeren 2-Theta-Werten, die Abstände der Netzebenen werden kleiner. Der Schwerpunkt des (100)-Reflexes wurde benutzt, um den $d_{(100)}$ -Wert zu bestimmen und daraus mit Gleichung (12) den mittleren Porenabstand D_{Pore} zu berechnen. Subtrahiert man von diesem Wert die ungefähre Wanddicke von 1 nm, erhält man eine Abschätzung des Porendurchmessers (XRD- ϕ).

Tab. 6.1.: Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchung der Proben
WG-C18-R, WG-C18-250 und WG-C18-400

Probe	$d_{(100)}$ / nm	D_{Pore} / nm	XRD- ϕ / nm
WG-C18-R	4.08	4.7	—
WG-C18-250	3.94	4.6	3.6
WG-C18-400	3.56	4.1	3.1

Die bei 650 °C kalzinierte Probe zeigt nur noch einen schwachen und sehr breiten Reflex im Röntgenpulverdiffraktogramm. Das SiO₂-Gerüst sintert mit zunehmender Temperatur immer stärker zusammen, bis bei 650 °C nur noch amorphe Substanz ohne geordnete Porenstruktur zurückbleibt. Dies deckt sich auch mit den Ergebnissen der N₂-Gasadsorptionsmessungen.

Im Abb. 6.10 sind die ²⁹Si-MAS-NMR-Spektren der Proben, die aus WG-C18-R durch Kalzinierung bei verschiedenen Temperaturen hergestellt wurden, dargestellt. Das Verhältnis von Q³ / Q⁴ wird mit zunehmender Kalzinierungstemperatur immer kleiner wird (Tab. 6.2).

Beim Rohprodukt ist das Verhältnis von Q³ / Q⁴ noch ungefähr 1 : 1 und verringert beim Erhitzen bis 550°C auf ungefähr 1 : 3, als Folge der intramolekularen Kondensation benachbarter Silanolgruppen (Abb. 6.6) an der Oberfläche und in den Poren des SiO₂-Gerüsts. Man kann diesen Vorgang auch mittels ¹H-MAS-NMR- oder IR-Spektroskopie nachweisen (z. B. Wouters et al., 2001; Zhao et al., 1997).

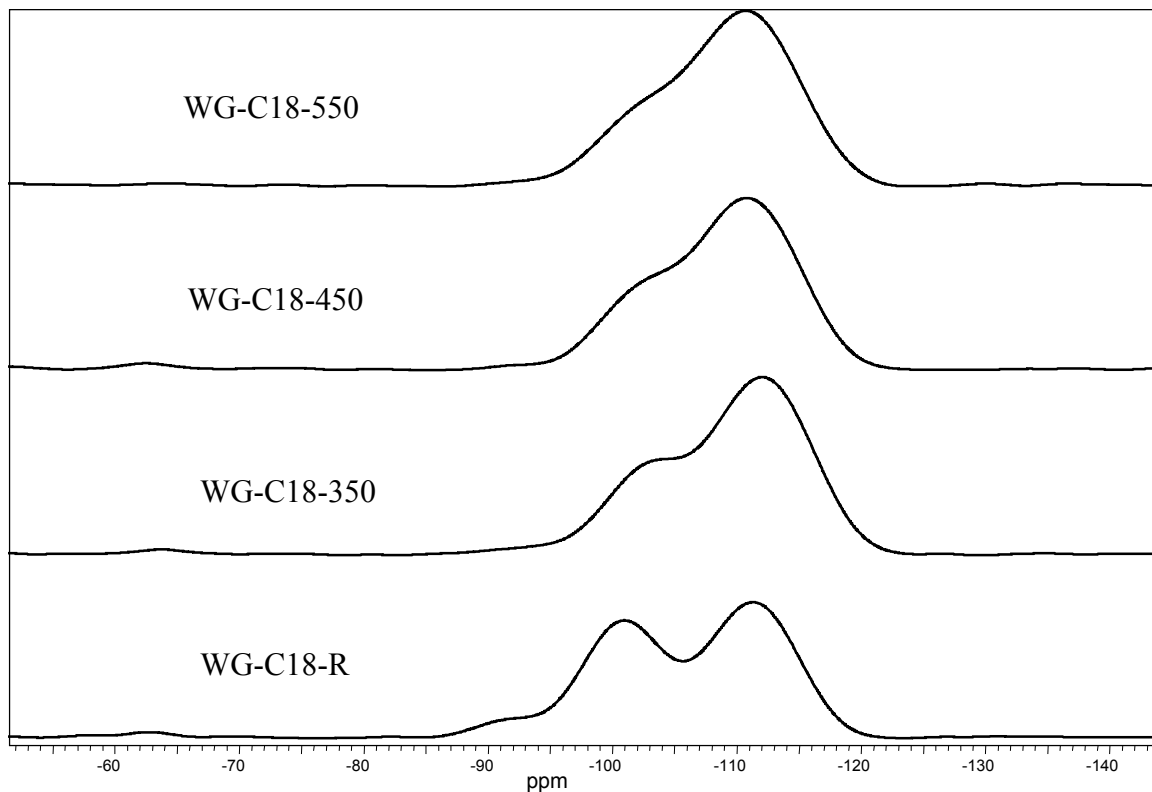


Abb. 6.10: ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren von WG-C18-R, WG-C18-350, WG-C18-450 und WG-C18-550

Da die Silanolgruppen hydrophil sind und man den Siloxanbrücken (-Si-O-Si-) Hydrophobizität zuschreibt, hat das Verhältnis von Q^3 / Q^4 einen Einfluß auf die Oberflächeneigenschaften der Probe, wie z. B. Benetzbarkeit mit verschiedenen Lösungsmitteln und Adsorptionsverhalten. Außerdem ist die Anzahl an Silanolgruppen (Q^3) wichtig für nachträgliche Oberflächenmodifizierungsreaktionen, da diese an genau diesen Silanolgruppen stattfinden.

Tab. 6.2: ^{29}Si -MAS-NMR-Messungen an WG-C18-R, WG-C18-350, WG-C18-450 und WG-C18-550

Probe	Q^2	Q^3	Q^4	Q^3 / Q^4
WG-C18-R	6%	45%	49%	0.92
WG-C18-350	2%	29%	69%	0.42
WG-C18-450	1%	26%	73%	0.36
WG-C18-550	1%	25%	74%	0.34

Aussagen über den Kalzinierungsprozess erhält man auch mit Hilfe der Thermogravimetrie (TG) und der Differenzthermoanalyse (DTA). Abb. 6.11 zeigt die DTA- und TG-Kurve der Probe WG-C16-R, die im Abschnitt 6.4. näher charakterisiert wird. Die beiden exothermen Peaks bei 243 °C und 294 °C sind auf die Oxidation des organischen Materials, in diesem Fall der Hexadecyltrimethylammoniumionen, zurückzuführen. Weitere DTA-detektierbare Veränderungen der Probe sind nicht zu beobachten.

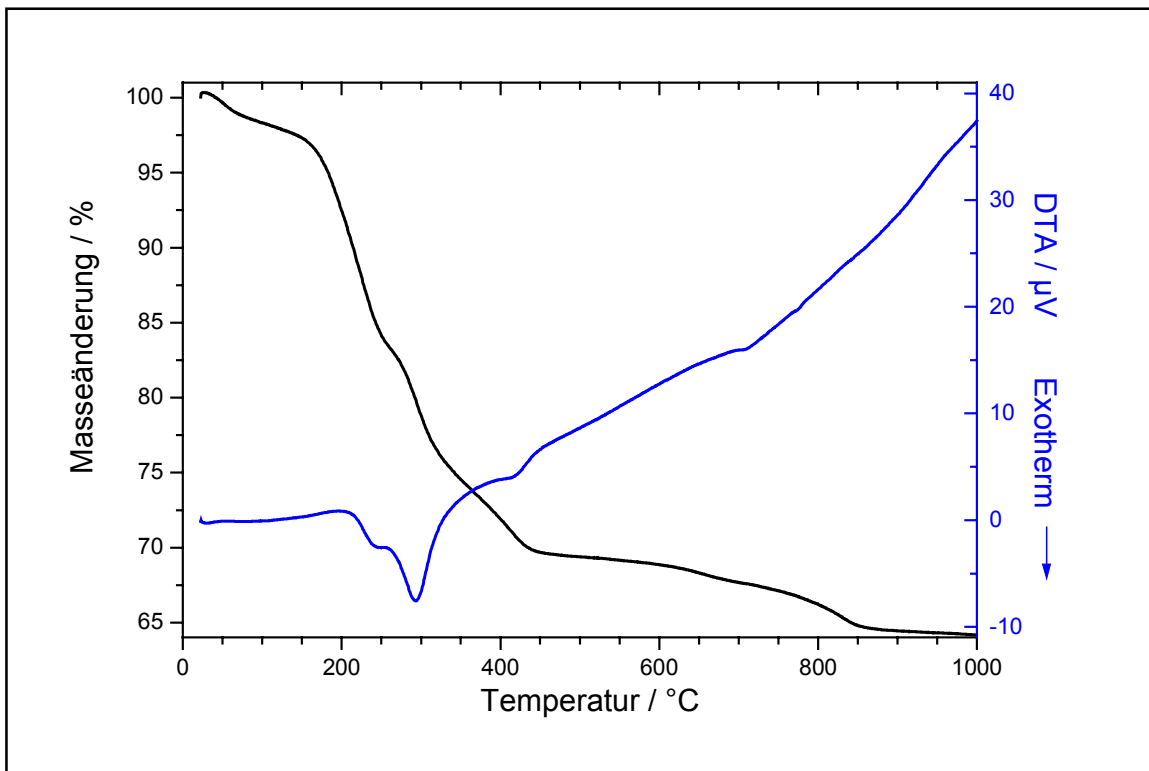


Abb. 6.11: DTA- und TG-Kurve der Probe WG-C16-R

Der aus der TG-Kurve ersichtliche Massenverlust beträgt bis 100 °C zwei Prozent, zwischen 100°C und 500 °C 28.9% und zwischen 500 °C und 1000 °C 5.1%. Der Massenverlust bis 100 °C ist auf adsorbiertes Wasser zurückzuführen. Der Massenverlust bis 500 °C wird hauptsächlich durch das Tensid verursacht, das vollständig aus dem SiO₂-Gerüst ausgebrannt wird. Die Ursache des Gewichtsverlustes zwischen 500 °C und 1000 °C sind die Kondensation von benachbarten Silanolgruppen (analog Abb. 6.6) und die Abspaltung von H₂O.

6.4. Templatentfernung durch Extraktion

Um das Tensid aus dem SiO₂-Tensid-Rohprodukt zu entfernen und die Poren der anorganische Gerüststruktur zugänglich zu machen, stehen prinzipiell zwei Methoden zur Verfügung: a) das Ausbrennen (Kalzinieren) der organischen Materie oder b) das Herauslösen (Extraktion) des Tensids. Die Extraktion kann mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln durchgeführt werden, häufig wird aber ein Ethanol/Salzsäure-Gemisch benutzt (1M HCl in EtOH).

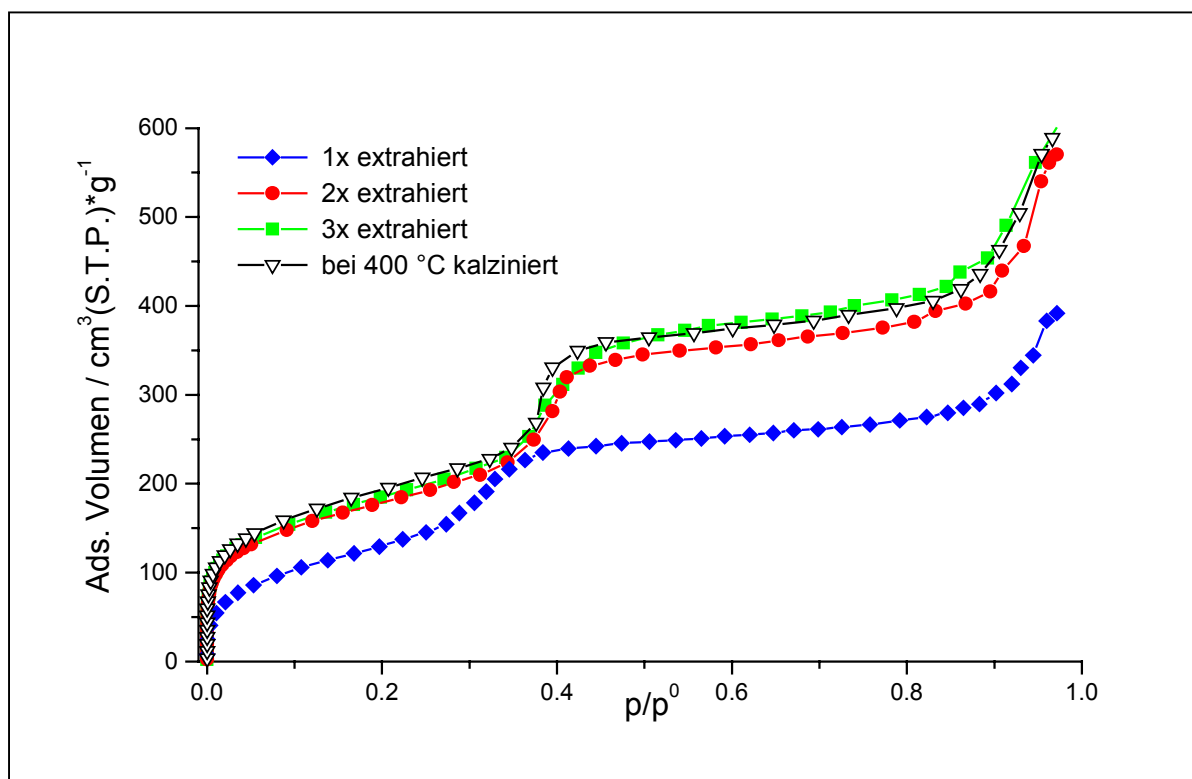


Abb. 6.12: Vergleich der N₂-Gasadsorptionsisothermen nach Extraktion und Kalzinierung der Probe WG-C18-R

Die Probe WG-C18-R wurde, wie in Abschnitt 5.2.2. beschrieben, bis zu dreimal mit Ethanol, das 1 Mol/l Salzsäure enthielt, extrahiert. In Abb. 6.12 sind die Adsorptionszweige der N₂-Gasadsorptionsisothermen der extrahierten Proben und zum Vergleich der bei 400 °C kalzinierten Probe dargestellt. Nach dem ersten Extraktionsschritt ist noch nicht die gesamte Porenstruktur zugänglich ist, die bei der bei 400 °C kalzinierten Probe vorhanden. Nach zwei Extraktionsschritten sind die spezifische Oberfläche, das Gesamtporenvolumen und der mitt

lere Porenradius nur geringfügig kleiner als bei der kalzinierten Probe ($S_{\text{BET}} = 636 \text{ m}^2/\text{g}$, $V_{\text{Gesamt}} = 641 \text{ }\mu\text{l/g}$, $r_{\text{BJH}} = 1.5 \text{ nm}$). Nach dem dritten Extraktionsschritt ist die Gasadsorptionisotherme fast identisch geblieben, lediglich das Gesamtporenvolumen ist noch ein klein wenig größer geworden ($V_{\text{Gesamt}} = 692 \text{ }\mu\text{l/g}$).

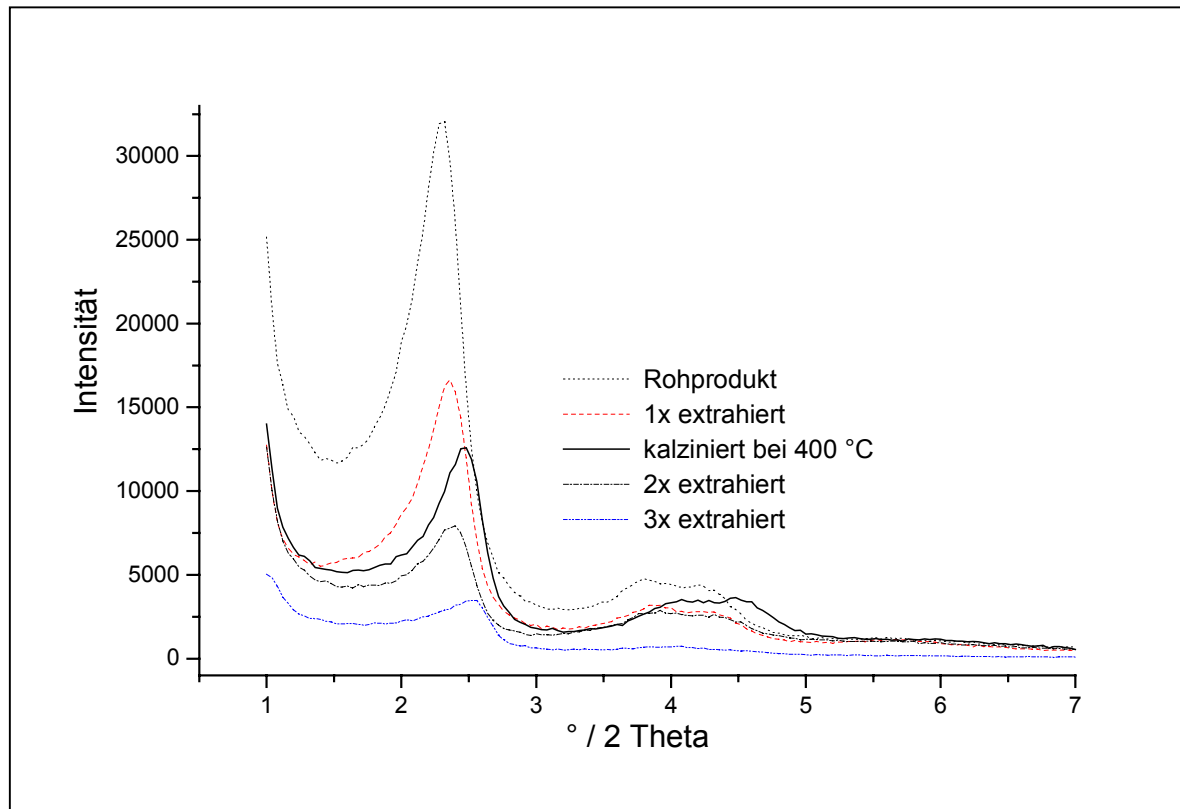


Abb. 6.13: XRD nach Extraktion und Kalzinierung der Probe WG-C18-R

In den Röntgenpulverdiffraktogrammen der extrahierten Proben (Abb. 6.13) fällt auf, daß der (100)-Reflex mit jedem Extraktionsschritt zu größeren 2-Theta-Werten wandert. Die anderen Reflexe verhalten sich genauso, nur sind sie schlechter zu erkennen. Der mittlere Abstand der Poren wird also mit jedem Extraktionsschritt kleiner. Das bedeutet, daß das SiO_2 -Gerüst während der Extraktion genauso wie bei dem Kalzinierungsvorgang zusammen sintert (Tab. 6.3).

Da der aus der N_2 -Gasadsorptionsmessung bestimmte Porenradius vom zweiten zum dritten Extraktionsschritt in etwa gleich geblieben ist, muß die Wandstärke des Silicatgerüsts abgenommen haben. Auf jeden Fall ist nach der dritten Extraktion eine deutliche Abnahme der Ordnung der Porenstruktur erkennbar, denn im Röntgenpulverdiffraktogramm dieser Probe ist

nur noch ein schwacher Reflex erkennbar. Dies zeigt, daß das hergestellte poröse SiO₂ nicht inert gegen länge hydrothermale Behandlungen ist. Auch bei MCM-Materialien wurde beobachtet, daß die geordnete Porenstruktur in Kontakt mit Wasser nach einigen Tagen bis Wochen langsam zerstört wird (Zhao et al., 1998; Carrott et al., 1999).

Tab. 6.3: Röntgenographischen Untersuchung der Proben
WG-C18-Ex1, WG-C18-Ex2, WG-C18-Ex3 und WG-C18-400

Probe	d ₍₁₀₀₎ / nm	D _{Pore} / nm	XRD- ϕ / nm
WG-C18-Ex1	3.81	4.4	3.4
WG-C18-Ex2	3.68	4.3	3.3
WG-C18-Ex3	3.45	4.0	3.0
WG-C18-400	3.56	4.1	3.1

Die Proben, die einmal und dreimal extrahiert wurden, wurden NMR-spektroskopisch untersucht. Die Spektren waren identisch mit denjenigen der kalzinierten Proben. In Tab. 6.4 sind die aus den ²⁹Si-MAS-NMR-Messungen bestimmten Verhältnisse der Signalflächen zueinander aufgeführt.

Tab. 6.4: ²⁹Si-MAS-NMR-Messungen der Proben
WG-C18-R, WG-C18-Ex1, WG-C18-Ex3 und WG-C18-450

Probe	Q ²	Q ³	Q ⁴	Q ³ / Q ⁴
WG-C18-R	6%	45%	49%	0.92
WG-C18-Ex1	3%	31%	66%	0.47
WG-C18-Ex3	5%	25%	70%	0.36
WG-C18-450	1%	26%	73%	0.36

Nach dreimaliger Extraktion sind immer noch etwas mehr Silanolgruppen (Q² + Q³) auf der Oberfläche vorhanden als nach der Kalzinierung bei 450 °C.

6.5. Steuerung des Porendurchmessers durch die Tenside

Um den Porenradius der porösen SiO_2 -Materialien gezielt einzustellen, wurden verschiedene Alkylammoniumtenside für die Synthese mit Wasserglas eingesetzt. Diese besaßen unterschiedlich lange hydrophobe Reste, so daß durch den Templateffekt poröse Substanzen mit unterschiedlich großen Poren entstehen mußten. Alle Tenside wurden in gleicher Konzentration eingesetzt.

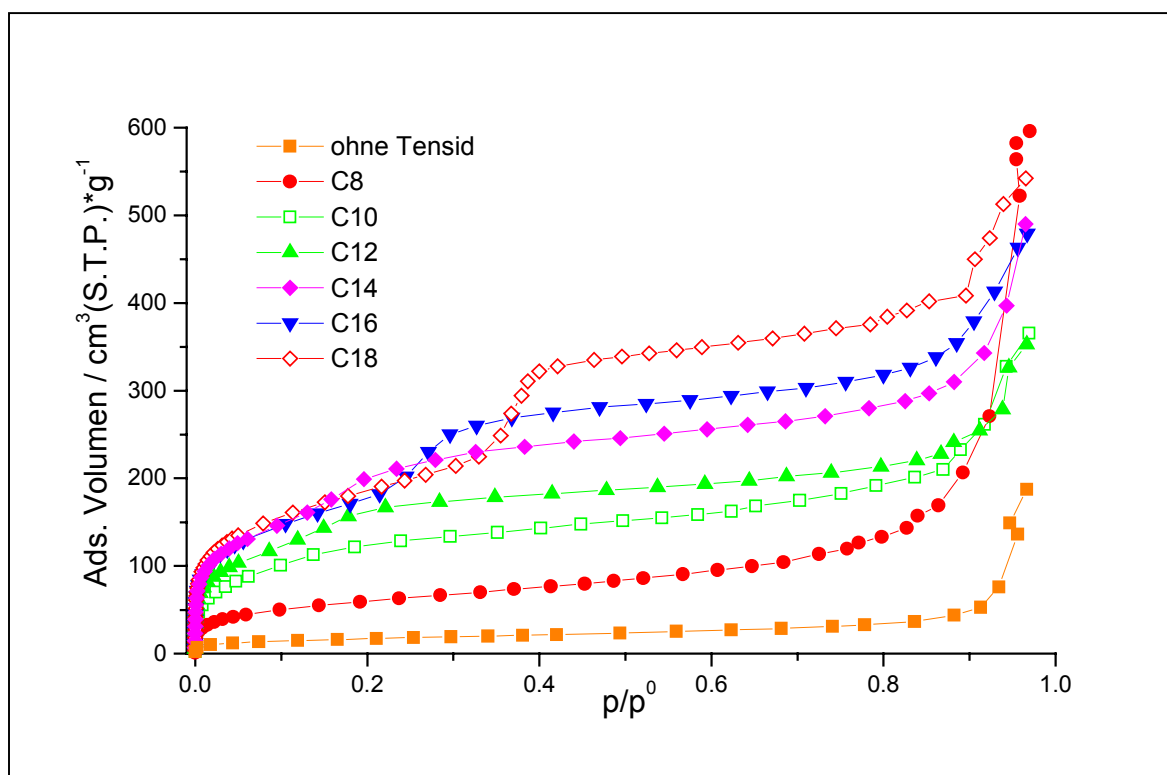


Abb. 6.14: N_2 -Gasadsorptionsisothermen der bei 450°C kalzinierten Proben hergestellt aus Wasserglas und verschiedenen Alkyltrimethylammoniumtensiden

In Abb. 6.14 sind die Adsorptionszweige der Gasadsorptionsisothermen der bei 450°C kalzinierten Substanzen aus Wasserglas und Alkylammoniumtensiden unterschiedlicher Kettenlänge dargestellt. Die linearen Bereiche der Isothermen zwischen $p/p^0 = 0,4 - 0,8$ liegen genau in Reihenfolge mit zunehmender Kettenlänge des Tensids übereinander. Die adsorbierte Gasmenge und somit auch das Gesamtporenvolumen nehmen mit zunehmender Länge des hydrophoben Tensidteils zu.

Die auffällige Stufe in der Gasadsorptionsisothermen der Probe WG-C18-450 bei $p/p^0 = 0.4$ wandert mit abnehmender Kettenlänge zu kleiner p/p^0 -Werten, bis sie bei den Proben von WG-C12-450 und WG-C10-450 nur noch als Schulter in der Isothermen zu sehen ist. Die Ergebnisse der verschiedenen Auswertungen der N_2 -Gasadsorptionsmessungen sind in Tab. 6.5 und Tab. 6.6 zusammengestellt.

Tab. 6.5: N_2 -Gasadsorptionsmessungen der bei 450 °C kalzinierten Proben hergestellt aus Wasserglas und verschiedenen Alkyltrimethylammoniumtensiden

	S_{BET}	C_{BET}	S_{t-Plot}	V_{mikro}	V_{gesamt}	$V^{1)}$
Probe	m^2/g	—	m^2/g	$\mu l/g$	$\mu l/g$	$\mu l/g$
WG-C18-450	664	134	467	109	387	648
WG-C16-450	653	101	426	103	329	537
WG-C14-450	657	68	412	105	271	486
WG-C12-450	604	75	334	87	199	371
WG-C10-450	437	85	309	61	115	312
WG-C8-450	215	110	157	33	n. b.	224
WG-ohne-450	61	119	42	10	n. b.	59

¹⁾ adsorbiertes Volumen bei $p/p^0 = 0.8$

Die spezifischen Oberflächen und Mikroporenvolumina der Proben WG-C18-450, WG-C16-450 und WG-C14-450 sind ungefähr gleich groß. Aufgrund der Mikroporosität wird die BET-Oberfläche zu groß berechnet, wodurch S_{BET} deutlich größer wird als S_{t-Plot} . WG-C12-450 besitzt schon eine deutlich kleinere spezifische Oberfläche und auch ein kleineres Mikroporenvolumen. Bei den mit noch kürzerkettigen Tensiden hergestellten Proben nehmen beide Größen weiter ab. Aufgrund der Korrelation zwischen spezifischer Oberfläche und Mikroporenvolumen könnte man vermuten, daß die Mikroporen in den Wänden des mesoporösen SiO_2 -Gerüsts sitzen.

Das Gesamtporenvolumen aus dem t-Plot bzw. bei $p/p^0 = 0.8$ nimmt mit abnehmender Tensidkettenlänge linear ab. Dies ist eine logische Folge des Templatmechanismus: umso größer das Tensidmolekül, umso größer ist das entstehende Porenvolumen. Da die Proben WG-C8-450 und WG-ohne-450 keine Stufe in der N_2 -Gasadsorptionsisothermen zeigen, hat der t-Plot dieser Proben auch keine Stufe und ein Gesamtporenvolumen ist nicht bestimmbar

(n. b.). Ebenso kann bei diesen Proben die Porenradienverteilung nicht bestimmt werden. Die Proben besitzen nur undefinierte Mikroporen.

Tab. 6.6: Der mittlere Porendurchmesser der mit verschiedenen Tensiden hergestellten und kalzinierten Proben nach verschiedenen Auswertungsmethoden

	BJH	Kelvin ¹⁾	HK	Zylinder	t-Plot	XRD ²⁾
Probe	ø / nm	ø / nm	ø / nm	ø / nm	ø / nm	ø / nm
WG-C18-450	2.9	3.0 - 3.4	n. b.	3.9	3.0	3.3
WG-C16-450	2.2	2.2 - 2.8	2.0	3.3	2.4	3.1
WG-C14-450	1.8	1.8 - 2.4	1.9	3.0	2.0	2.3
WG-C12-450	1.6	1.8 - 2.2	< 1.8	2.5	1.6	2.3
WG-C10-450	1.2	n. b.	1.4	2.9	1.2	2.2

¹⁾ aus dem Anfangs- und Endpunkt der Stufe in der N₂-Gasadsorptionsisothermen berechnet

²⁾ unter Annahme einer Wandstärke von 1 nm

Der mittlere Porenradius läßt sich durch die Alkylkettenlänge des Tensids einstellen. Vom C10-Templat zum C18-Templat wächst der mittlere Porendurchmesser um durchschnittlich 0.4 nm pro zusätzliche C₂H₄-Einheit von 1.2 nm auf 3.0 nm (nach der BJH-Methode). Die nach BJH- bzw. t-Plot-Methode ermittelten Durchmesser stimmen gut überein (Tab. 6.6).

Bei den Rohprodukten mit C14-, C16- und C18-Tensid sind mindestens drei Reflexe im XRD deutlich erkennbar (Abb. 6.15). Bei den Proben mit C10- und C12-Tensid ist nur noch der (100)-Reflex zu sehen. WG-C8-R besteht nur aus amorphem Silicat ohne geordnete Porenstruktur.

Generell nimmt die Ordnung der Porenstruktur der SiO₂-Matrix mit kürzerer Alkylkette des als Templat verwendeten Tensids immer mehr ab. Mit Octyltrimethylammonium entstehen nur noch einige ungeordnete Mikroporen. Der (100)-Reflex wandert mit längerer Alkylkettenlänge zu kleineren 2-Theta-Werten, also zu größeren Netzebenenabständen bzw. größeren mittleren Abständen der Porenmitten (Tab. 6.7).

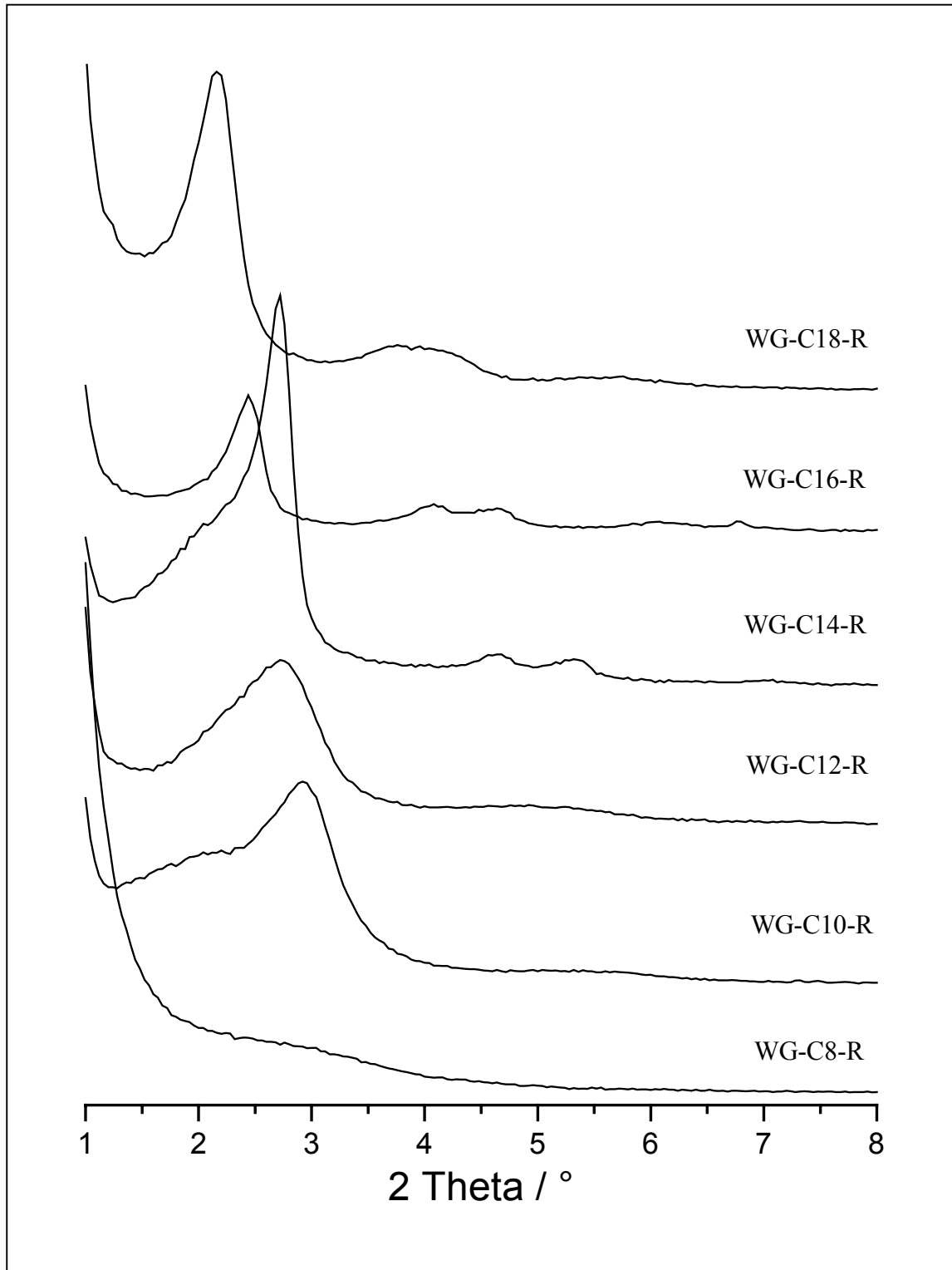


Abb. 6.15: XRD der mit verschiedenen Alkyltrimethylammoniumtensiden hergestellten Rohprodukte

Tab. 6.7: Röntgenographischen Untersuchung der Rohprodukte

Probe	$d_{(100)} / \text{nm}$	$D_{\text{Pore}} / \text{nm}$
WG-C18-R	4.08	4.7
WG-C16-R	3.62	4.2
WG-C14-R	3.25	3.8
WG-C12-R	3.24	3.7
WG-C10-R	3.02	3.5

Die durch die Kalzinierung bei 450 °C entstandenen Proben zeigen im XRD fast das gleiche Reflexmuster wie die Rohprodukte nur liegen die Reflexe bei anderen 2-Theta-Werten. Ähnlich wie bei WG-C18-450 (Kap. 6.3) ist die Ordnung der Porenstruktur durch das Kalzinieren etwas schlechter geworden, und die Werte für D_{Pore} sind deutlich kleiner als bei den Rohprodukten.

Tab. 6.8: Röntgenographischen Untersuchung der kalzinierten Proben

Probe	$d_{(100)} / \text{nm}$	$D_{\text{Pore}} / \text{nm}$	XRD- θ / nm
WG-C18-450	3.72	4.3	3.3
WG-C16-450	3.55	4.1	3.1
WG-C14-450	2.86	3.3	2.3
WG-C12-450	2.85	3.3	2.3
WG-C10-450	2.77	3.2	2.2

6.6. Einfluß der Syntheseparameter

6.6.1. Tensidkonzentration

Die Substanzen WG-C18-0.5M-R und WG-C18-0.01M-R wurden mit anderen Tensidkonzentrationen als bei der Standardsynthese mit Wasserglas (Probe WG-C18-R) hergestellt. Statt einer 0.1M-ODTMAC-Lösung wurden eine 0.5M- und eine 0.01M-ODTMAC-Lösung eingesetzt. Zum Vergleich wurde eine Probe (WG-ohne-R) ohne jegliches Tensid hergestellt, d. h. die Standardsynthese wurde mit der entsprechenden Menge an Wasser durchgeführt. Die N_2 -Gasadsorptionsisothermen der bei 450 °C kalzinierten Proben zeigt Abb. 6.16 und die daraus berechneten Ergebnisse sind in Tab. 6.3 und 6.4 zusammengefaßt.

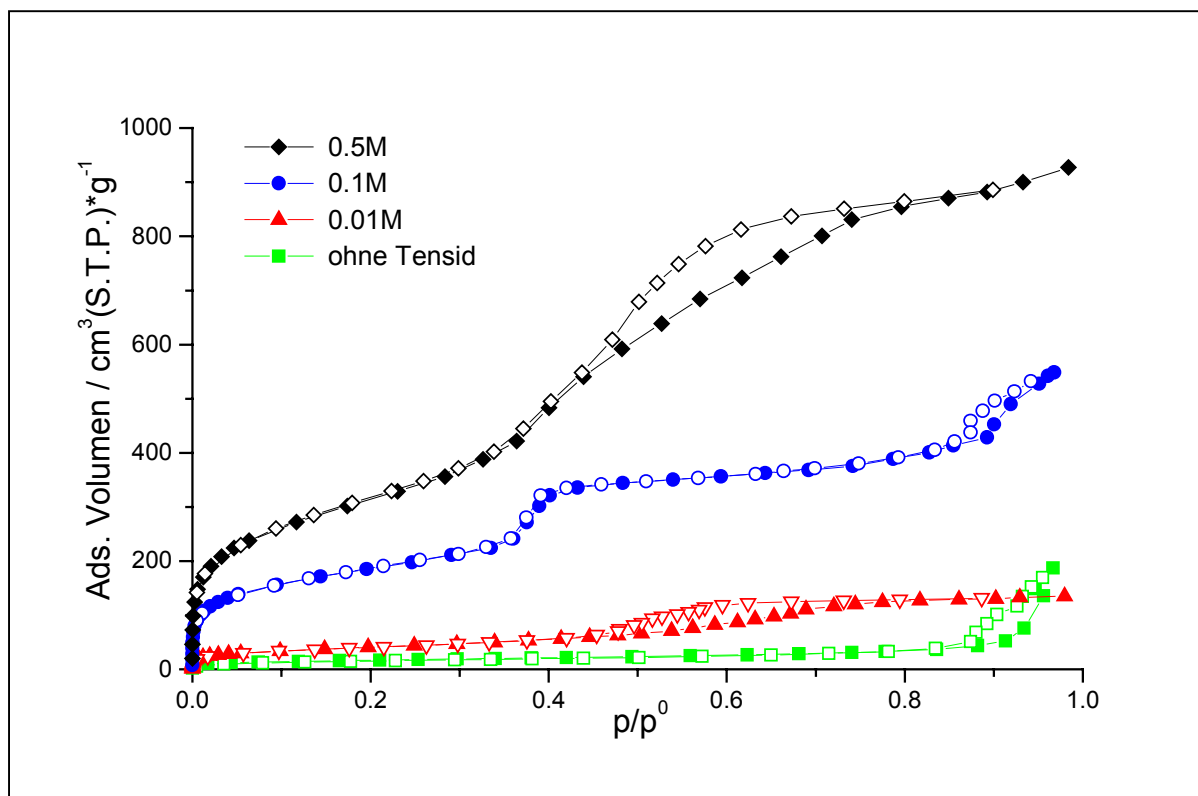


Abb. 6.16: N_2 -Gasadsorptionsisothermen der Proben
WG-C18-0.5M-450, WG-C18-450, WG-C18-0.01M-450 und WG-ohne-450

Die Substanzen WG-C18-0.01M-450 und WG-ohne-450 adsorbieren im Vergleich zur Probe WG-C18-R sehr wenig Stickstoff und besitzen deutlich kleinere spezifische Oberflächen. Sie haben nicht die charakteristische Stufe in der Gasadsorptionsisothermen und zeigen kaum Porosität bzw. nur ein sehr kleines Porenvolumen. WG-C18-0.5M-450 adsorbiert im Vergleich zu WG-C18-450 deutlich mehr Stickstoff und hat mit über 1.4 ml/g ein enorm großes Porenvolumen (d. h. in einem Gramm dieser Substanz können 1.4 ml Flüssigkeit untergebracht werden!).

Außerdem besitzt diese Probe mit 1125 m²/g bzw. 778 m²/g eine sehr große spezifische Oberfläche. Leider zeigt sie keine scharfe Stufe in der Gasadsorptionsisothermen, sondern im Bereich $p/p^0 = 0.4 - 0.8$ eine breite Hystere zwischen Adsorptions- und Desorptionszweig. Dies läßt auf eine breite Porenradienverteilung und einen deutlich größeren Porendurchmesser als bei der Probe WG-C18-450 schließen.

Tab. 6.9: Ergebnisse der N₂-Gasadsorptionsmessungen der Proben WG-C18-0.5M-450, WG-C18-450, WG-C18-0.01M-450 und WG-ohne-450

	S _{BET}	S _{t-Plot}	BJH	V _{mikro}	V _{gesamt}	V ¹⁾
Probe	m ² /g	m ² /g	ø / nm	µl/g	µl/g	µl/g
WG-C18-0.5M-450	1125	778	3.2 – 3.8	179	n. b.	1443
WG-C18-450	664	467	2.9	109	387	648
WG-C18-0.01M-450	147	97	3.8	25	n. b.	213
WG-Nix-450	61	42	17.3	10	n. b.	59

¹⁾ adsorbiertes Volumen bei $p/p^0 = 0.8$

Die BJH-Methode gibt für die Probe WG-C18-0.5M-450 eine breite Verteilung des Porendurchmesser mit Maxima zwischen 3.2 und 3.8 nm an. Also besitzen die Poren der Probe WG-C18-0.5M-450 einen um etwa 0.6 nm größeren mittleren Durchmesser als die der Probe WG-C18-450.

Für die Probe WG-C18-0.01M-450 gibt die BJH-Auswertung einen Porendurchmesser von 3.8 nm an. Allerdings lassen die kleine Oberfläche und das kleine Porenvolumen darauf schließen, daß diese Substanz nicht sehr porös ist. Die anderen Methoden ergeben keine ver

nünftigen Ergebnisse. WG-ohne-450 besitzt sehr kleine Porenvolumina und wahrscheinlich überhaupt keine geordnete Porenstruktur.

Die röntgenographische Untersuchung der Proben WG-ohne-R und WG-ohne-450 bestätigt, daß die Substanzen, die ohne Tensid hergestellt wurden, keine geordnete Porenstruktur besitzen. Die Proben WG-C18-0.01M-R und WG-C18-0.01M-450 zeigen nur einen ganz schwachen, sehr breiten Reflex ($d_{(100)} = 35.2 - 46.1$). Dies läßt ebenfalls nicht auf eine sehr geordnete Porenstruktur schließen. Abb. 6.17 zeigt das Röntgenpulverdiffraktogramm des Rohprodukts WG-C18-0.5M-R. Interessanterweise erkennt man hier fünf Reflexe. Dieses Reflexmuster kann nicht durch eine hexagonale Porenstruktur entstehen.

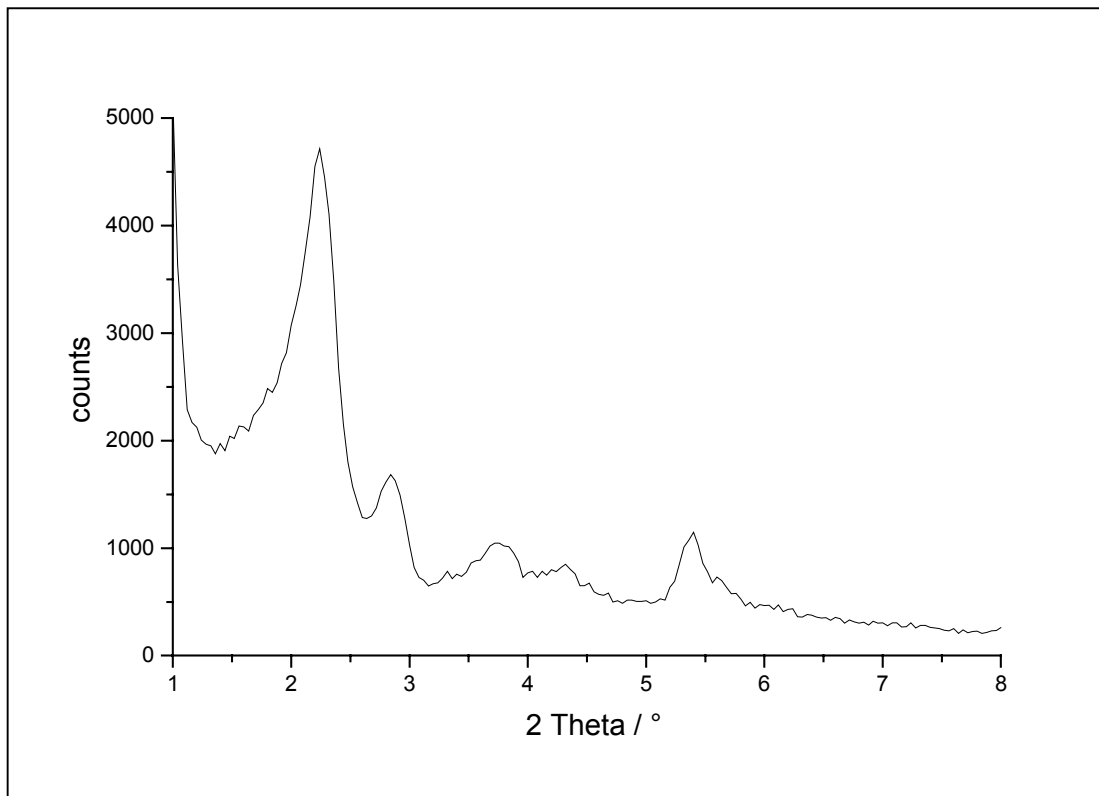


Abb. 6.17: XRD der Probe WG-C18-0.5M-R

Das Röntgenpulverdiffraktogramm der bei 450 °C kalzinierten Substanz WG-C18-0.5M-450 (Abb. 6.18) zeigt allerdings das für eine hexagonale Anordnung von Poren erwartete Spektrum. Die interessante Frage dabei ist, warum die hexagonale Struktur bei dieser Probe erst beim Kalzinierungsprozess entsteht, und nicht wie bei der Standardsynthese mit einer 0.1M-Tensidlösung schon während der Synthese.

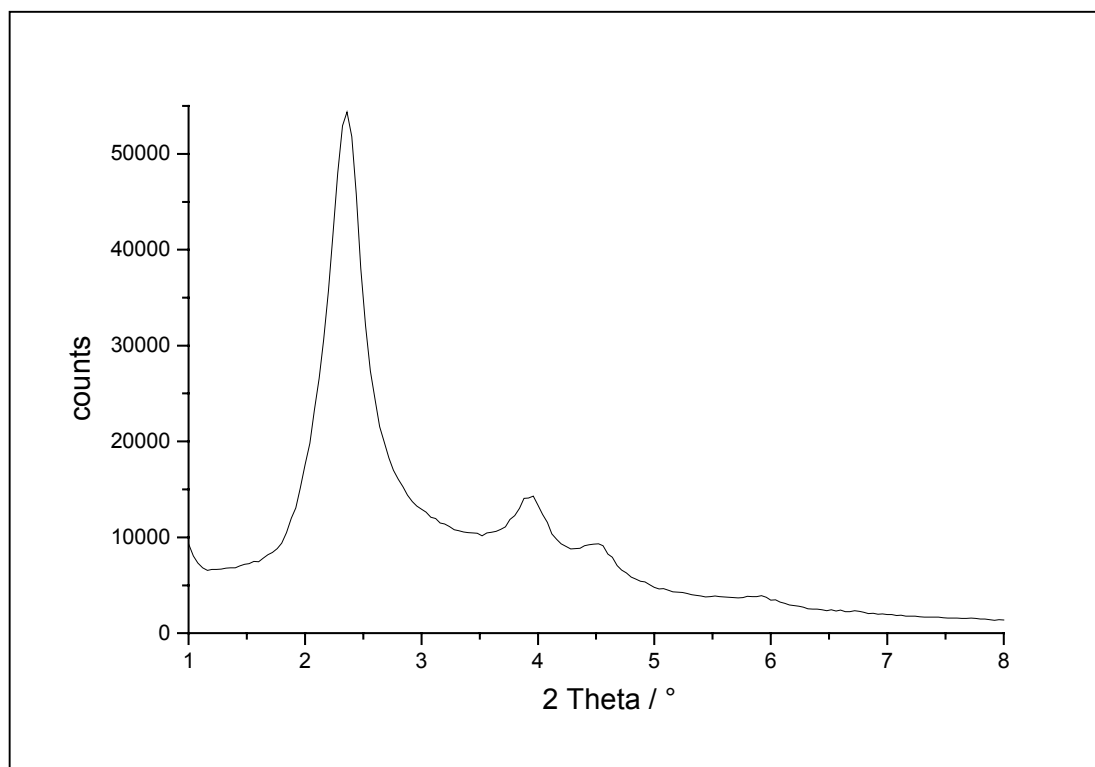


Abb. 6.18: XRD der Probe WG-C18-0.5M-450

In Tab. 6.10 sind die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchung der mit 0.1M- und 0.5M-Tensidlösung hergestellten Proben gegenübergestellt. Interessanterweise ist der Schichtabstand der Poren bei dem Rohprodukt WG-C18-0.5M-R kleiner als bei WG-C18-R, obwohl die 5-fache Tensidmenge verwendet wurde. Dies spricht auch dafür, daß das Rohprodukt WG-C18-0.5M-R eine andere Struktur besitzt.

Tab. 6.10: Röntgenographischen Untersuchung der Proben
WG-C18-R, WG-C18-450, WG-C18-0.5M-R und WG-C18-0.5M-450

Probe	$d_{(100)}$ / nm	D_{Pore} / nm	XRD- δ / nm
WG-C18-R	4.08	4.7	—
WG-C18-450	3.72	4.3	3.3
WG-C18-0.5M-R	3.94	4.6	—
WG-C18-0.5M-450	3.74	4.3	3.3

Aber nach der Kalzination bei 450 °C sind die Abstände der Netzebenen der beiden Proben identisch. WG-C18-0.5M-450 könnte somit deutlich dünnere Porenwände als die Probe WG-C18-450 besitzen, da der aus den N₂-Gasadsorptionsmessungen ermittelte Porendurchmesser deutlich größer ist.

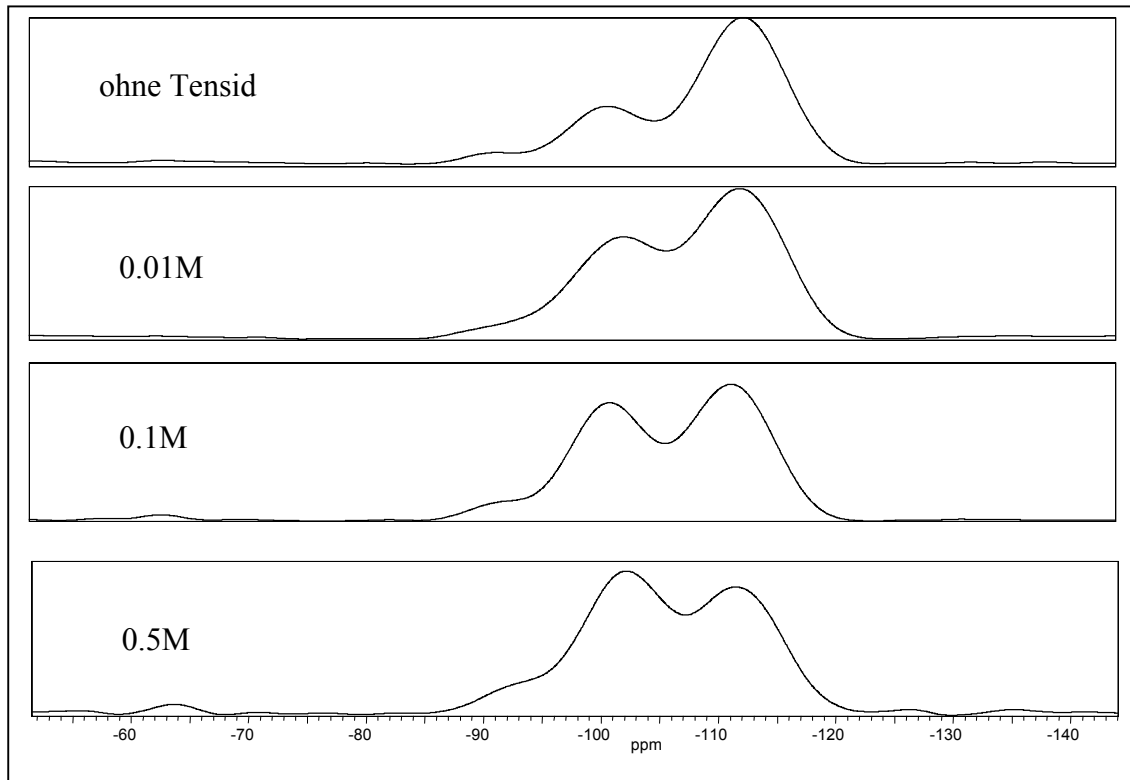


Abb. 6.19: ²⁹Si-MAS-NMR-Spektren der Proben WG-C18-0.5M-R, WG-C18-R, WG-C18-0.01M-R und WG-ohne-R

Die ²⁹Si-MAS-NMR-Spektren der Rohprodukte WG-C18-0.5M-R, WG-C18-0.01M-R, WG-C18-R und WG-ohne-R sind in Abb. 6.19 dargestellt und das prozentuale Verhältnis der Flächen der Signale ist in Tab. 6.11 aufgeführt. Mit steigendem Tensidgehalt wird das Verhältnis der Signale Q³ / Q⁴ größer. Diese Tatsache bestätigt den Mechanismus, daß das kationische Tensid zuerst mit einem anionischen SiO₂-Teilchen (bei pH = 12 liegen die Silanolgruppen deprotoniert vor, wodurch eine negative Ladung resultiert) reagiert. Diese neuen amphiphilen Teilchen (Abb. 6.20) bilden dann eine lyotrophe Mesophase, die durch die intermolekulare Kondensation der Silanolgruppen sozusagen „eingefroren“ wird.

Tab. 6.11: ^{29}Si -MAS-NMR-Messungen der Proben
WG-ohne-R, WG-C18-0.01M-R, WG-C18-R und WG-C18-0.5M-R

Probe	Q ²	Q ³	Q ⁴	Q ³ / Q ⁴
WG-ohne-R	3%	25%	72%	0.35
WG-C18-0.01M-R	4%	39%	57%	0.68
WG-C18-R	6%	45%	49%	0.92
WG-C18-0.5M-R	8%	48%	44%	1.09

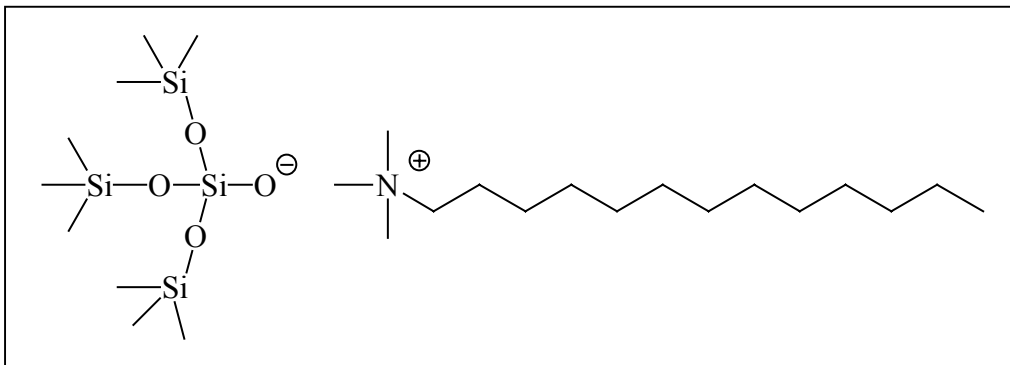


Abb. 6.20: Elektrostatische Wechselwirkung zwischen Tensid und Silikatpartikel

6.6.2. pH-Wert

Bei den Synthesen der Proben WG-C18-pH12-R und WG-C18-pH1-R wurden die Reaktionsprodukte bei unterschiedlichen pH-Werten isoliert. Im Falle von WG-C18-pH12-R wurde auf das Ansäuern der Reaktionsmischung verzichtet und das Zwischenprodukt untersucht. Im Falle von WG-C18-pH1-R wurde die Reaktionsmischung auf pH = 1 angesäuert. Die N₂-Gasadsorptionsisothermen der bei 450 °C kalzinierten Proben sind in Abb. 6.21 dargestellt. Aus dem Verlauf der Isothermen läßt sich schon schließen, daß die auf pH = 1 angesäuerte Probe nicht die gewünschte geordnete Porenstruktur besitzt. Die BJH-Methode gibt einen mittleren Porendurchmesser von 8.5 nm mit einer relativ scharfen Verteilung an, aber die Hysterese im Bereich $p/p^0 = 0.6 - 0.9$ deutet eher auf Poren zwischen einzelnen Partikeln, die aufgrund der Probenschüttung entstehen.

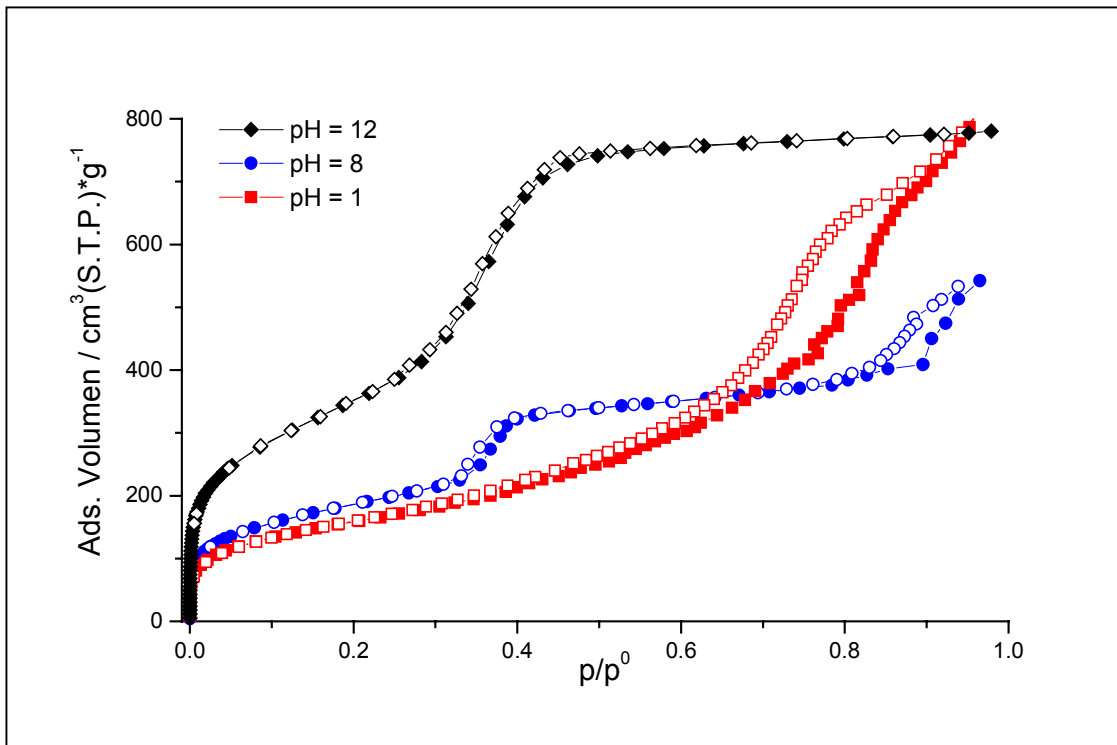


Abb. 6. 21: Die N₂-Gasadsorptionsisothermen der Proben WG-C18-pH12-R, WG-C18-R und WG-C18-pH1-R

Dies bestätigen auch die hier nicht gezeigten röntgenographischen Untersuchungen. Das Röntgenpulverdiffraktogramm des Rohprodukts WG-C18-pH1-R zeigt nur einen breiten Reflex ($d_{(100)} = 6.9 - 6.3$ nm), das bei 450 °C kalzinierte Produkt WG-C18-pH1-450 zeigt keine Reflexe mehr.

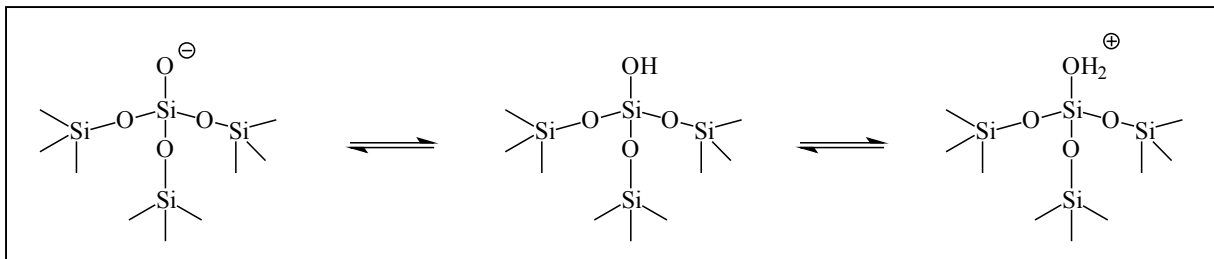


Abb. 6.22: pH-abhängigen Protonierungsgleichgewicht der Silanolgruppen

Da der isoelektrische Punkt von SiO₂ etwa bei $pH = 2 - 3$ liegt, werden die Silicatpartikel durch das Ansäuern kationisch (Abb. 6.22). Die hexagonale lyotrope Mesophase, die die amphiphilen Tensid-SiO₂-Aggregate im ersten Schritt der Synthese gebildet haben, wird durch

Ansäuern zerstört, da die elektrostatische Wechselwirkung zwischen Tensid und Silicatpartikel verloren geht. Die unter sauren Bedingungen hergestellten SBA-Materialien (Zhao et al., 1998) bilden sich bei diesen Synthesebedingungen nicht.

Die Auswertung des Porendurchmessers der Probe WG-C18-pH12-450 ergibt nach der BJH-Methode 2.8 nm. Dieser Wert ist fast genauso groß wie der BJH-Porendurchmesser der Probe WG-C18-450 (2.9 nm). Das heißt, daß durch das Ansäuern des Zwischenproduktes WG-C18-pH12-R keine Veränderung der lyotropen Mesophase stattfindet, sondern lediglich eine Vernetzung der Struktur durch intermolekulare Kondensation der Silanolgruppen erfolgt.

Tab. 6.12: Röntgenographischen Untersuchung
der bei verschiedenen pH-Werten synthetisierten Proben

Probe	$d_{(100)}$ / nm	D_{Pore} / nm	XRD- σ / nm
WG-C18-pH12-R	4.21	4.9	—
WG-C18-pH12-450	3.22	3.7	2.7
WG-C18-R	4.08	4.7	—
WG-C18-450	3.72	4.3	3.3
WG-C18-pH1-R	6.3 – 6.9	7.3 - 8.0	—
WG-C18-pH1-450	n. b.	—	—

Dieses Ergebnis zeigen auch die röntgenographischen Untersuchungen. Das Röntgenpulverdiffraktogramm von WG-C18-pH12-R ist fast identisch mit dem von WG-C18-R, der $d(100)$ -Wert von WG-C18-pH12-R ist lediglich etwas größer (Tab. 6.12). Nach dem Kalzinieren ist die spezifische Oberfläche der Probe WG-C18-pH12-450 etwa doppelt so groß wie die der Substanzen WG-C18-450 und WG-C18-pH1-450, die während der Synthese angesäuert wurden (Tab. 6.13). Dies ist zum einen auf die größere Anzahl von entstandenen Mikroporen zurückzuführen.

Daß die Probe WG-C18-pH12-450 mehr Mikroporen besitzt, zeigt der starke Anstieg bei $p/p^0 = 0$ in der N_2 -Gasadsorptionsisothermen. Aber auch das Gesamtporenvolumen (und somit das Mesoporenvolumen) ist mehr als doppelt so groß. Dies ist durch die etwa doppelt so

hohe Stufe in der Gasadsorptionsisothermen bei $p/p^0 = 0.3 - 0.4$ erkennbar. Die interessante Frage ist, warum durch das Ansäuern von $\text{pH} = 12$ auf $\text{pH} = 8$ das Mesoporenvolumen um etwa die Hälfte kleiner wird. Da die Röntgendiffraktogramme und der mittlere Porendurchmesser fast identisch sind, wird durch das Ansäuern wahrscheinlich ein Teil der geordneten SiO_2 -Tensid-Phase in amorphes SiO_2 ohne eingelagertes Tensid bzw. ohne geordnete Porenstruktur umgewandelt.

Tab. 6.13: N_2 -Gasadsorptionsmessungen der Proben
WG-C18-pH12-450, WG-C18-450 und WG-C18-pH1-450

	S_{BET}	$S_{\text{t-Plot}}$	BJH	V_{mikro}	V_{gesamt}	$V^{1)}$
Probe	m^2/g	m^2/g	\varnothing / nm	$\mu\text{l}/\text{g}$	$\mu\text{l}/\text{g}$	$\mu\text{l}/\text{g}$
WG-C18-pH12-450	1251	839	2.8	199	1088	1296
WG-C18-450	664	467	2.9	109	387	648
WG-C18-pH1-450	598	413	8.5	95	n. b.	859

¹⁾ adsorbiertes Volumen bei $p/p^0 = 0.8$

Abb. 6.23 zeigt die ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren von den Rohprodukten WG-C18-pH12-R, WG-C18-R und WG-C18-pH1-R und in Tab. 6.14 sind die Signalflächen im Verhältnis zueinander angegeben. Mit abnehmendem pH-Wert nimmt das Verhältnis von Q^3 / Q^4 von 1.76 bei $\text{pH} = 12$ auf 0.44 bei $\text{pH} = 1$ ab. Dies bestätigt ebenfalls den Mechanismus, daß sich das kationische Tensid und ein bei alkalischem pH anionisches SiO_2 -Teilchen (deprotonierte Q^3 -Gruppe) aufgrund der elektrostatischen Wechselwirkung zusammenlagern (Abb. 6.20) Diese amphiphilen Aggregate ordnen sich, abhängig von den äußeren Bedingungen wie Temperatur, Konzentration usw., zu einer bestimmten lyotropen Mesophase an.

Durch das Ansäuern auf $\text{pH} = 1$ werden die Silica-Partikel kationisch (Abb. 6.22) und die SiO_2 -Tensid-Aggregate werden zerstört. Die vorher stabile hexagonale Mesophase wandelt sich in eine relativ strukturlose Phase um (was durch das Röntgenpulverdiffraktogramm bestätigt wird). Dadurch können die deprotonierten Silanolgruppen (Q^3), die vorher an ein Tensid gebunden waren, zu Q^4 -Gruppen kondensieren. Obwohl die SiO_2 -Partikel bei $\text{pH} = 8$ noch anionisch und die Röntgenpulverdiffraktogramme von WG-C18-R und WG-C18-pH12-R fast identisch sind, scheint doch ein Teil der geordneten Struktur durch das leichte Ansäuern zerstört zu werden.

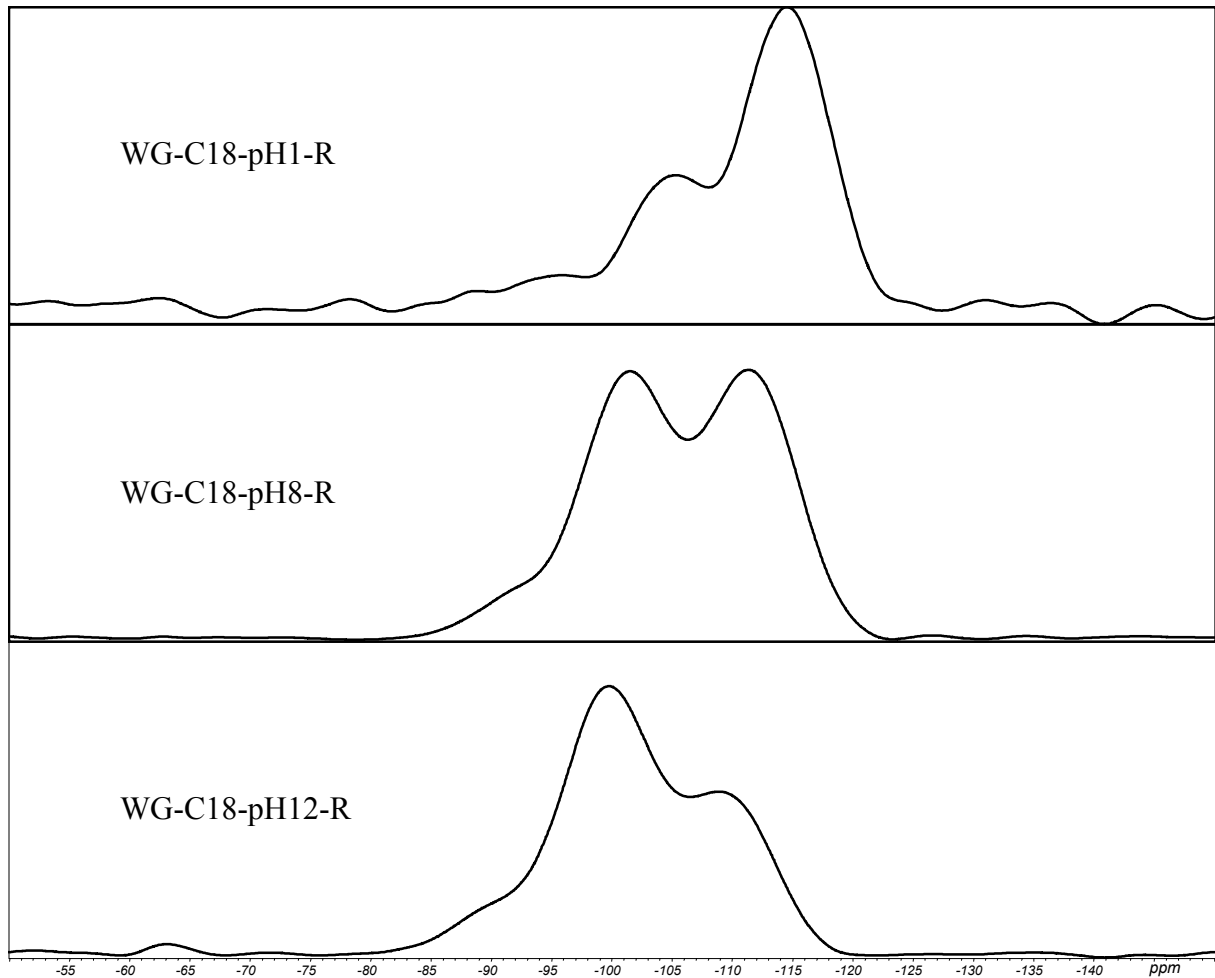


Abb. 6.23: ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren der Proben
WG-C18-pH12-R, WG-C18-R und WG-C18-pH1-R

Die chemische Verschiebung der Signale verändert sich etwas, durch das Ansäuern. Die Lage der Signale wandert mit niedrigeren pH-Wert zu negativeren ppm-Werten (Q^2 bei -95 ppm, Q^3 bei -105 ppm und Q^4 bei -115 ppm). Die Protonierung der Silanolgruppen hat also eine stärkere Abschirmung zur Folge, d. h. eine höhere Elektronendichte am Siliciumkern.

Tab. 6.14: ^{29}Si -MAS-NMR-Messungen
der Proben WG-C18-pH12-R, WG-C18-R und WG-C18-pH1-R

Probe	Q^2	Q^3	Q^4	Q^3 / Q^4
WG-C18-pH12-R	9%	58%	33%	1.76
WG-C18-R	6%	45%	49%	0.92
WG-C18-pH1-R	5%	29%	66%	0.44

6.6.3. Hyamin als Templat

Die Proben WG-Hya-pH12-R, WG-Hya-pH8-R und WG-Hya-pH1-R wurden mit einer 0.1M Lösung des Tensids Hyamine 1622[®] hergestellt und der pH-Wert der Synthesemischungen wurde analog zu den in Kapitel 6.5.2. beschriebenen Proben variiert.

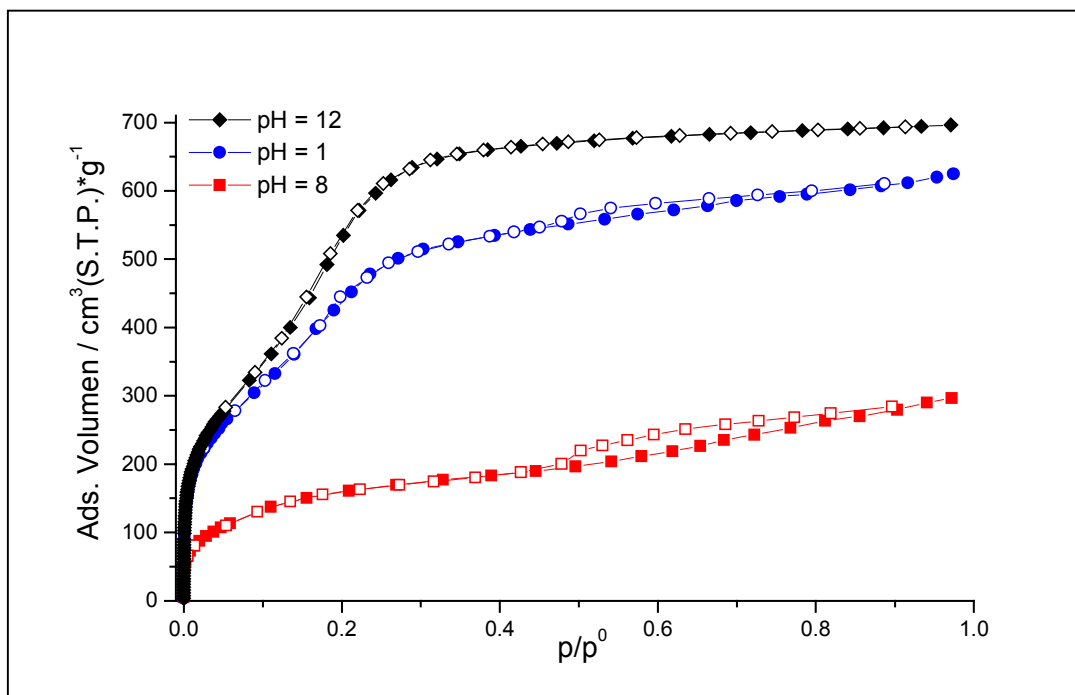


Abb. 6.24: N₂-Gasadsorptionsisothermen der Proben WG-Hya-pH12-450, WG-Hya-pH8-450 und WG-Hya-pH1-450

Abb. 6.24 zeigt die N₂-Gasadsorptionsisothermen der bei 450 °C kalzinierten Proben. Die bei pH = 12 und pH = 1 hergestellten Proben adsorbieren sehr viel Stickstoff und besitzen somit ein entsprechend großes Porenvolumen. Die hohe Anzahl an Messpunkten bei $p/p^0 = 0$ deuten auf eine starke Mikroporosität dieser Proben hin.

Die Probe WG-Hya-pH12-450 besitzt ein Gesamtporenvolumen von über 1 ml/g, eine BET-Oberfläche von fast 2000 m²/g und eine spezifische Oberfläche nach der t-Plot-Methode von fast 1000 m²/g (Tab. 6.15)! Die während der Synthese auf pH = 1 angesäuerte Probe hat ebenfalls eine sehr große spezifische Oberfläche und ein sehr großes Porenvolumen. Die BJH-Methode ergibt für beide Substanzen einen mittleren Porendurchmesser von 1.8 nm an.

Tab. 6.15.: Ergebnisse der N₂-Gasadsorptionsmessungen der Proben WG-Hya-pH12-450, WG-Hya-pH8-450 und WG-Hya-pH1-450

Probe	S _{BET} m ² /g	S _{t-Plot} m ² /g	BJH ø / nm	V _{mikro} μl/g	V _{gesamt} μl/g	V ¹⁾ μl/g
WG-Hya-pH12-450	1935	971	1.8	205	996	1163
WG-Hya-pH8-450	579	377	4.0	84	n. b.	259
WG-Hya-pH1-450	1589	922	1.8	197	608	994

¹⁾ adsorbiertes Volumen bei p/p⁰ = 0.8

Die bei pH = 8 hergestellte Substanz WG-Hya-pH8-450 besitzt deutlich kleinere spezifische Oberfläche und auch wesentlich kleine Porenvolumina. Die N₂-Gasadsorptionsisothermen zeigen eine leichte Hysterese zwischen Adsorptions- und Desorptionszweig, die sich bei p/p⁰ = 0.5 wieder schließt, was nach der BJH-Methode einem Porendurchmesser von 4.0 nm entspricht. Aber die charakteristische Stufe, die bei den mit Alkylammoniumtensiden hergestellten Substanzen in der Gasadsorptionsisothermen auftaucht, ist hier nicht zu beobachten.

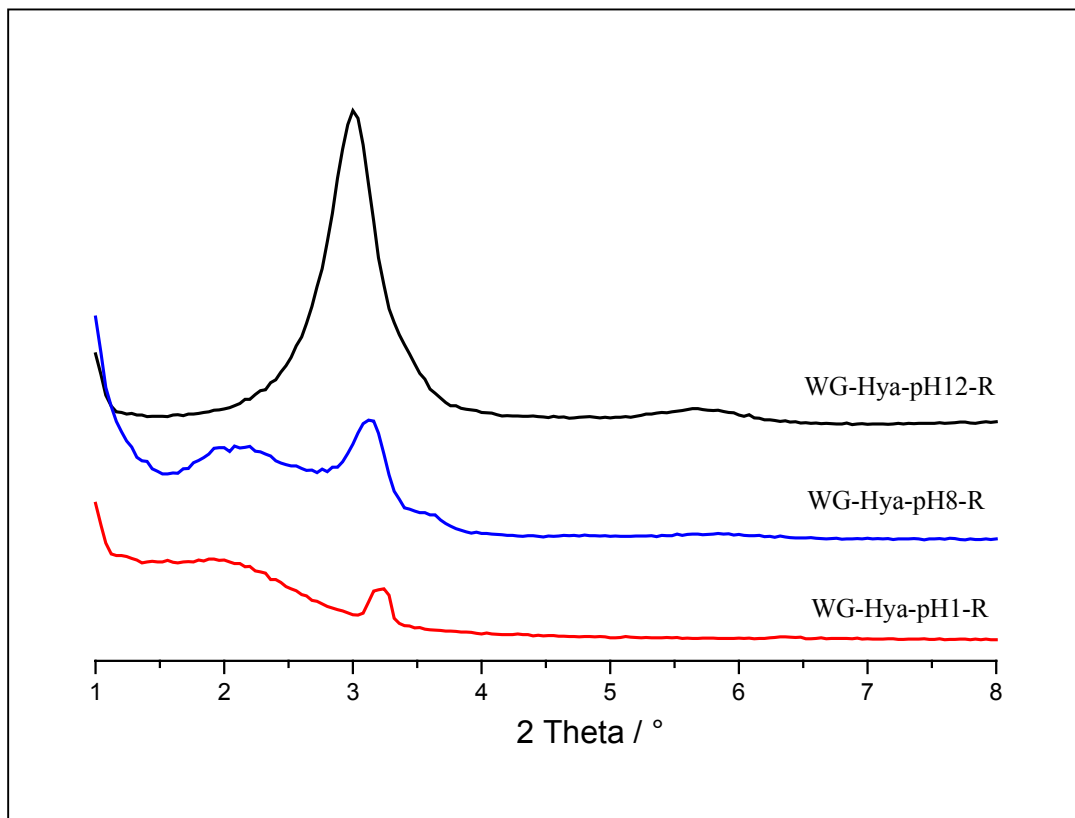


Abb. 6.25: XRD der mit Hyamin hergestellten Rohprodukte

Tab. 6.16.: Röntgenographischen Untersuchung der mit Hyamin hergestellten Proben

Probe	$d_{(100)}$ / nm	D_{Pore} / nm	XRD- θ / nm
WG-Hya-pH12-R	2.9	3.4	—
WG-Hya-pH12-450	2.5	2.9	1.9
WG-Hya-pH8-R	2.8 - 4.2	3.3 - 4.9	—
WG-Hya-pH8-450	4.3	4.9	3.9
WG-Hya-pH1-R	2.7 - 4.6	3.1 - 5.3	—
WG-Hya-pH1-450	2.6 - 4.2	3.0 - 4.8	2.0 - 3.8

Der nach der BJH-Methode errechnete mittlere Porendurchmesser stimmt bei diesen Proben ganz gut mit dem aus den Röntgenpulverdiffraktogrammen ermittelten überein (Tab. 6.16). Allerdings zeigen die Diffraktogramme der Proben WG-Hya-pH8-R und WG-Hya-pH1-R ein ungewöhnliches Reflexmuster, das nicht zu einer hexagonalen Symetrie paßt (Abb. 6.25). Man erkennt einen sehr breiten und einen schmalen Reflex. Das Röntgenpulverdiffraktogramm der Probe WG-Hya-pH12-R zeigt zwei Reflexe ähnlich wie das der Substanz WG-C18-R.

Abb. 6.26 zeigt die ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren der Proben WG-Hya-pH1-R, WG-Hya-pH8-R und WG-Hya-pH12-R und Tab.6.17 die Ergebnisse der Messungen. Die Veränderungen aufgrund des pH-Wertes sind bei diesen Proben mit Hyamin als Templat analog zu den Veränderungen der Proben mit einem C18-Tensid als Templat. Das Verhältnis von Q^3 / Q^4 wird mit saurerem pH-Wert kleiner.

Tab. 6.17: ^{29}Si -MAS-NMR-Messungen der Proben
WG-Hya-pH12-R, WG-Hya-pH8-R und WG-HYA-pH1-R

Probe	Q^2	Q^3	Q^4	Q^3 / Q^4
WG-Hya-pH12-R	7 %	60 %	33 %	1.82
WG-Hya-pH8-R	5 %	47 %	48 %	0.98
WG-Hya-pH1-R	5 %	44 %	51 %	0.86

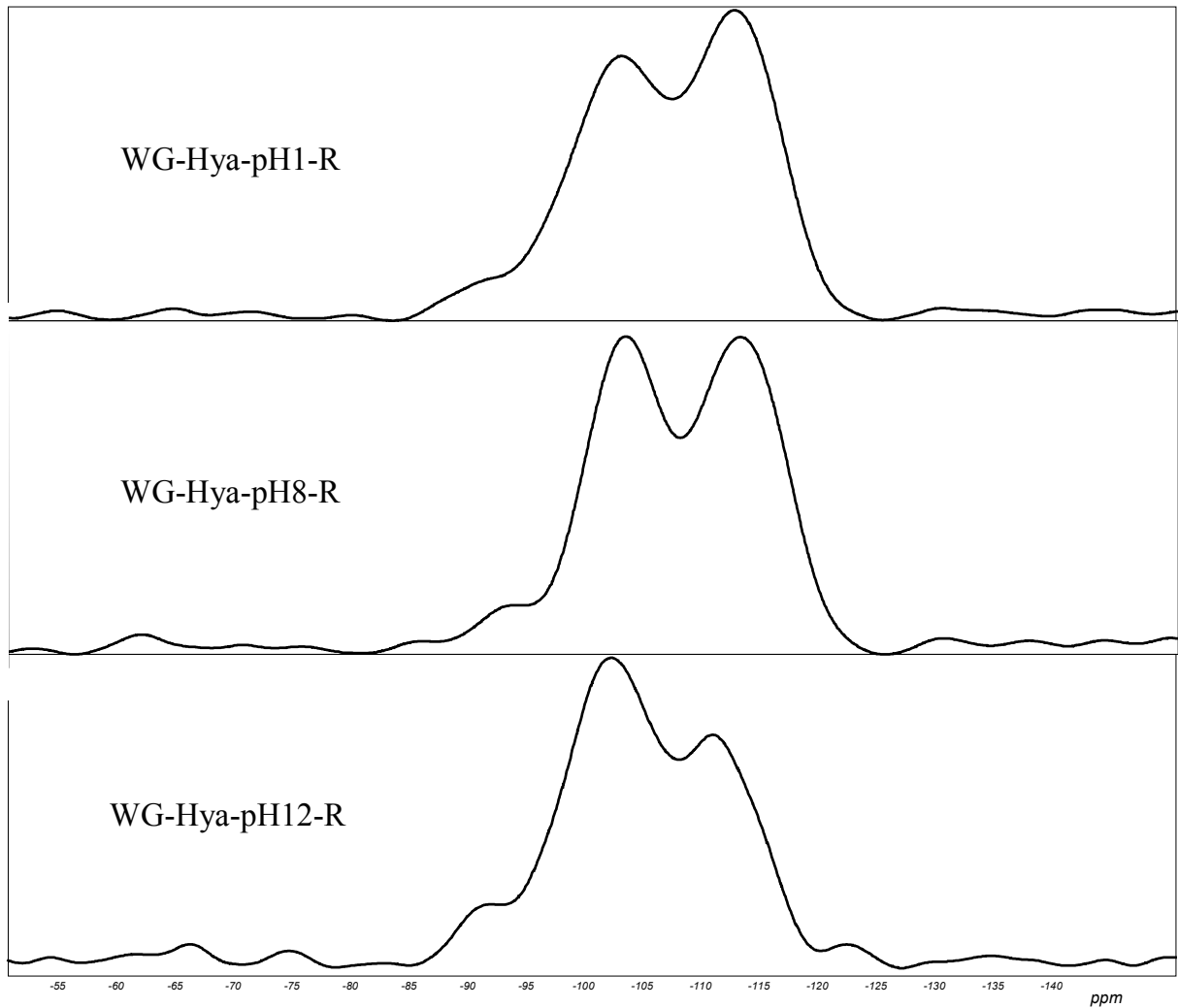


Abb. 6.26: ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren der mit Hyamin hergestellten Rohprodukte

6.7. Tetraethylorthosilicat als SiO₂-Quelle

Anstelle von Wasserglas lassen sich auch diverse andere Stoffe als SiO₂-Quelle für mesoporöse Silicate benützen. Tetraethylorthosilicat (TEOS) ist die am häufigsten benutzte Silicatquelle. Abb. 6.27 zeigt die N₂-Gasadsorptionsisothermen der mit TEOS hergestellten und bei 450 °C klazinierten Substanzen TEOS-C12-450, TEOS-C16-450 und TEOS-C18-450.

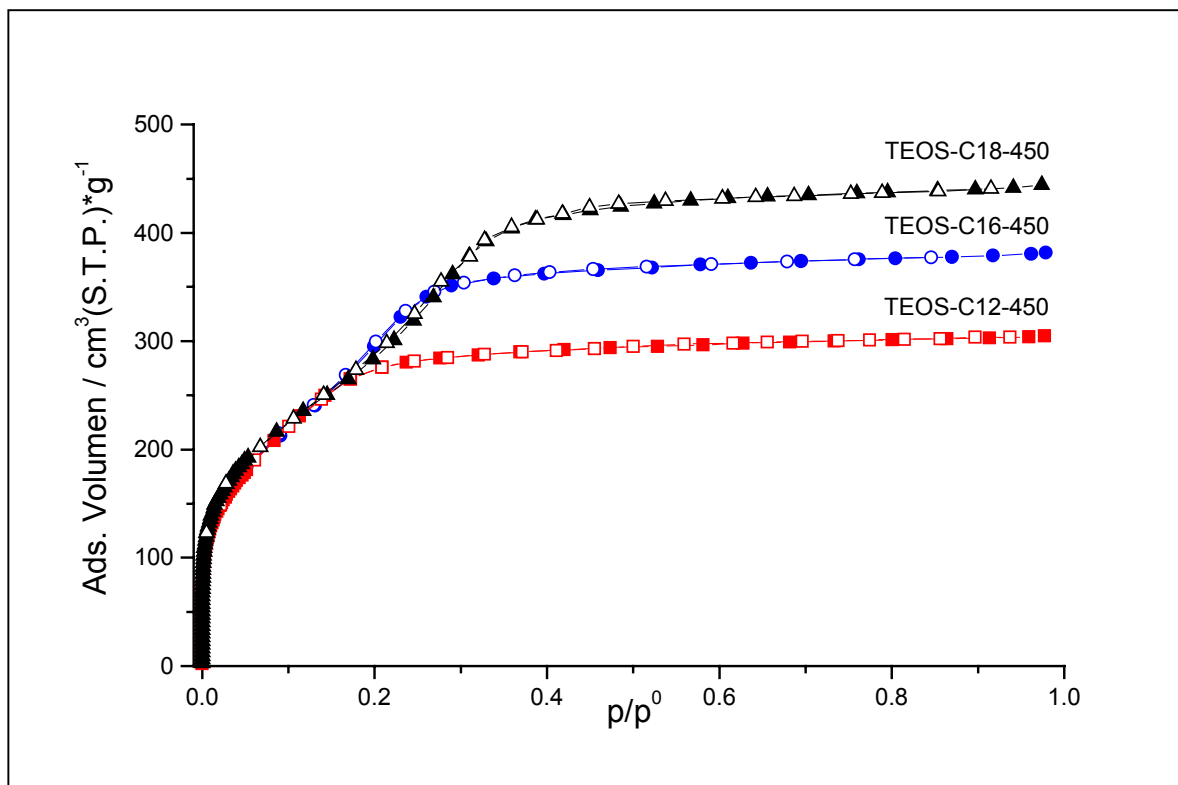


Abb. 6.27: N₂-Gasadsorptionsisothermen von der kalzinierten TEOS-Proben

Es fällt auf, daß sich der Verlauf der N₂-Gasadsorptionsisothermen der TEOS-Proben doch stark von dem Verlauf der Isothermen der entsprechenden Substanzen, die mit Wasserglas als SiO₂-Quelle hergestellt wurden, unterscheidet. Die Isothermen der Wasserglas-Proben zeigen eine ausgeprägte Stufe, die mit kürzerer Alkylkettenlänge des Tensids zu kleineren p/p⁰-Werten wandert (Abb. 6.14). Die in Abb. 6.27 dargestellten Isothermen verlaufen dagegen im Bereich p/p⁰ < 0.2 fast übereinander und münden dann in drei nahezu parallele lineare Bereiche, die entsprechend der längeren Alkylkette des Tensids zu größeren adsorbierten Gasvolumina verschoben sind.

Tab. 6.18: N₂-Gasadsorptionsmessung der kalzinierten TEOS-Proben

	S _{BET}	S _{t-Plot}	BJH	V _{mikro}	V _{gesamt}	V ¹⁾
Probe	m ² /g	m ² /g	ø / nm	μl/g	μl/g	μl/g
TEOS-C12-450	973	533	1.7	150	440	508
TEOS-C16-450	1070	595	2.0	148	542	635
TEOS-C18-450	1035	613	2.3 – 2.6	156	630	738

¹⁾ adsorbiertes Volumen bei p/p⁰ = 0.8

Die spezifische Oberfläche nach der t-Plot-Methode der drei kalzinierten Proben ist mit 500 – 600 m²/g deutlich größer als diejenige der mit Wasserglas und dem entsprechenden Tensid hergestellten Substanzen (etwa 300-400 m²/g). Der mittlere Porendurchmesser nach der BJH-Methode ist kleiner als bei den entsprechenden WG-Proben (Tab. 6.5) und zeigt eine deutlich geringere Veränderung durch die Alkylkettenlänge des Tensid. Auch die Porenvolumina sind deutlich kleiner.

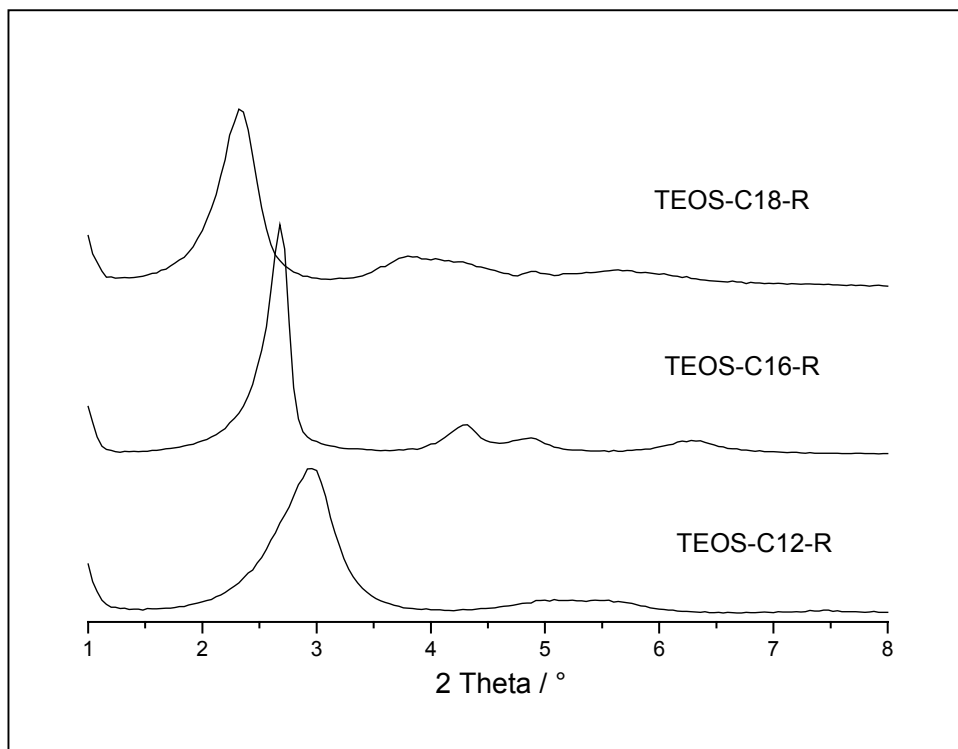


Abb. 6.28: Röntgenpulverdiffraktogramme von TEOS-C12-R, TEOS-C16-R und TEOS-C18-R

Im Diffraktogramm der Probe TEOS-C16-R sind vier Reflexe zu erkennen (Abb. 6.28). Im Diffraktogramm der Probe TEOS-C18-R treten ebenfalls vier etwas schwächere und breitere Reflexe auf. Das Diffraktogramm der Probe TEOS-C12-R zeigt nur noch zwei Reflexe. Dennoch deuten alle Diffraktogramme auf eine hexagonale Struktur der Proben hin.

In Tab. 6.19 sind die Abstände der (100)-Netzebenen, die mittleren Porenabstände und die daraus resultierenden Porendurchmesser gegenübergestellt, wobei die Wandstärke des SiO₂-Gerüsts mit etwa ein Nanometer angenommen wurde. Mit längerer Alkylkettenlänge des Tensids wird auch der Abstand der Porenzentren größer. Die errechneten Porendurchmesser der XRD-Methode zeigen grobe Übereinstimmung zu den aus den Gasadsorptionsmessungen bestimmten Porendurchmessern.

Tab. 6.19: Röntgenographischen Untersuchung der TEOS-Proben

Probe	$d_{(100)} / \text{nm}$	$D_{\text{Pore}} / \text{nm}$	XRD- ϕ / nm
TEOS-C12-R	2.98	3.44	—
TEOS-C12-450	2.66	3.07	2.1
TEOS-C16-R	3.29	3.80	—
TEOS-C16-450	2.94	3.40	2.4
TEOS-C18-R	3.80	4.39	—
TEOS-C18-450	3.16	3.65	2.6

Die DTA- und TG-Kurve der Probe TEOS-C16-R (Abb. 6.29) verlaufen sehr ähnlich zu denen der Probe WG-C16-R (Abb. 6.11). In der DTA-Kurve sieht man zwei exotherme Peaks bei 255 °C und 297 °C, die wiederum auf die Oxidation des organischen Materials zurückzuführen sind. Weitere DTA-detektierbare Veränderungen sind nicht zu beobachten.

Der aus der TG-Kurve ersichtliche Massenverlust beträgt bis 100 °C 3 %, zwischen 100 °C und 400 °C 50.5 % und zwischen 400 °C und 1000 °C 6.0 %. Der Massenverlust bis 100 °C ist auf adsorbiertes Wasser zurückzuführen und der bis 400 °C hauptsächlich auf das Tensid, das vollständig aus dem SiO₂-Gerüst rausgebrannt wird. Die Ursache des Massenverlustes zwischen 400 °C und 1000 °C ist wahrscheinlich die Kondensation benachbarter Sila

nolgruppen (Abb. 6.6). Der Unterschied zwischen den DTA/TG-Messungen der Proben TEOS-C16-R und WG-C16-R besteht lediglich im höheren Massenverlust infolge der größeren Menge eingesetztes Tensid.

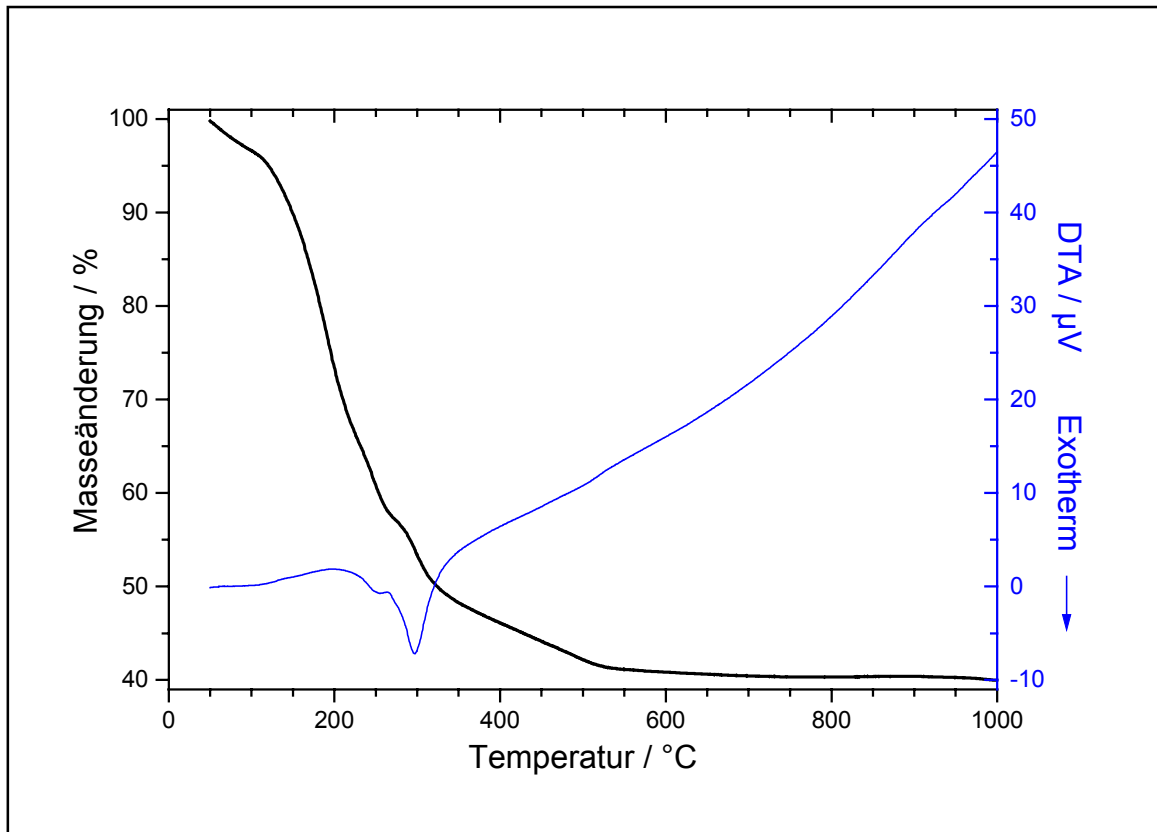


Abb. 6.29: DTA- und TG-Kurve der Probe TEOS-C16-R

6.8. Modifizierung der SiO₂-Oberfläche

Abb. 6.30 zeigt die N₂-Gasadsorptionsisothermen der Substanzen TEOS-C16-450, TEOS-C16-450-TMS und TEOS-C16-Ex1. Die Probe TEOS-C16-450 wurde kalziniert, während die Probe TEOS-C16-Ex1 extrahiert wurde. Die Probe TEOS-C16-450 wurde nach dem Kalzinieren mit Trimethylchlorsilan umgesetzt.

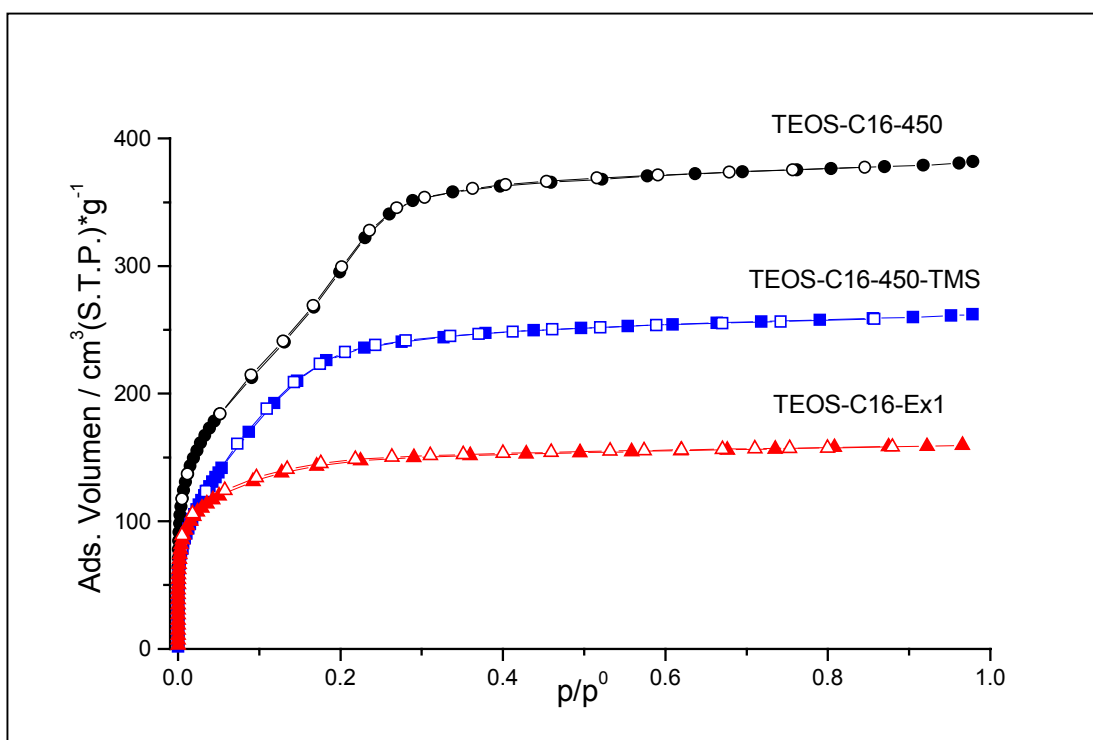


Abb. 6.30: N₂-Gasadsorptionsisothermen von TEOS-C16-450, TEOS-C16-Ex1 und TEOS-C16-450-TMS

Wie am Verlauf der N₂-Gasadsorptionsisothermen als auch an den in Tab. 6.20 zusammengestellten Ergebnissen erkennbar ist, wird durch die Extraktion des Rohprodukts die spezifische Oberfläche und das Porenvolumen sehr viel kleiner als durch die Kalzinierung. Daß eine nicht vollständige Entfernung des Tensids die Ursache wäre, ist aufgrund der röntgenographischen Untersuchung unwahrscheinlich. Diese zeigt, daß die Porenstruktur des SiO₂-Gerüsts durch die Extraktion zerstört wurde (Abb. 6.32).

Tab. 6.20: N₂-Gasadsorptionsmessung der Proben
TEOS-C16-450, TEOS-C16-Ex1 und TEOS-C16-450-TMS

Probe	S _{BET} m ² /g	BJH ø / nm	S _{t-Plot} m ² /g	V _{mikro} μl/g	V _{gesamt} μl/g	V ¹⁾ μl/g
TEOS-C16-450	1070	2.0	595	148	542	635
TEOS-C16-Ex1	514	1.0	326	115	226	265
TEOS-C16-450-TMS	838	1.4 – 1.6	438	98	371	436

¹⁾ adsorbiertes Volumen bei p/p⁰ = 0.8

Die nachträgliche Modifizierung der SiO₂-Oberfläche der Probe TEOS-C16-450-TMS durch Trimethylchlorsilan hat ebenfalls ein Abnehmen der spezifischen Oberfläche und der Porenvolumina zur Folge. Aber der Effekt ist nicht so stark wie durch die Extraktion. Der nach der BJH-Methode ermittelte mittlere Porendurchmesser dieser nachbehandelten Probe ist um etwa 0.5 nm kleiner als der der Ausgangssubstanz. Dies ist durchaus in Übereinstimmung mit der Reaktion des Chlortrimethylsilans an der SiO₂-Oberfläche, bei der eine Silanolgruppe durch eine Trimethylsilangruppe ersetzt wird (Abb. 6.31). Dadurch wird der Porendurchmesser verkleinert.

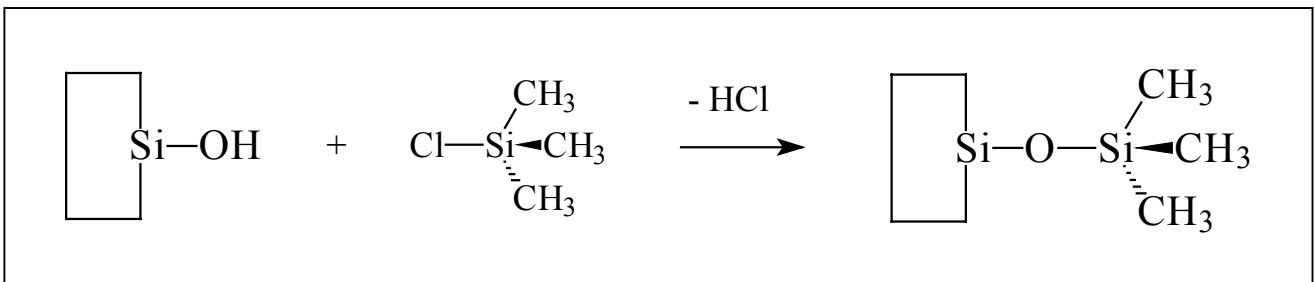


Abb. 6.31: Reaktion der SiO₂-Oberfläche mit Chlortrimethylsilan

Die Röntgenpulverdiffraktogramme in Abb. 6.32 zeigen, wie durch die verschiedenen Behandlungen des Rohproduktes die Ordnung der porösen Struktur abnimmt. Bei dem Rohprodukt TEOS-C16-R sind noch vier Reflexe zu erkennen, während nach der Kalzinierung nur noch zwei Reflexe zu sehen sind. Nach der Oberflächenmodifikation bleibt nur noch ein Reflex übrig, und die extrahierte Probe zeigt überhaupt keine regelmäßige Porenstruktur mehr.

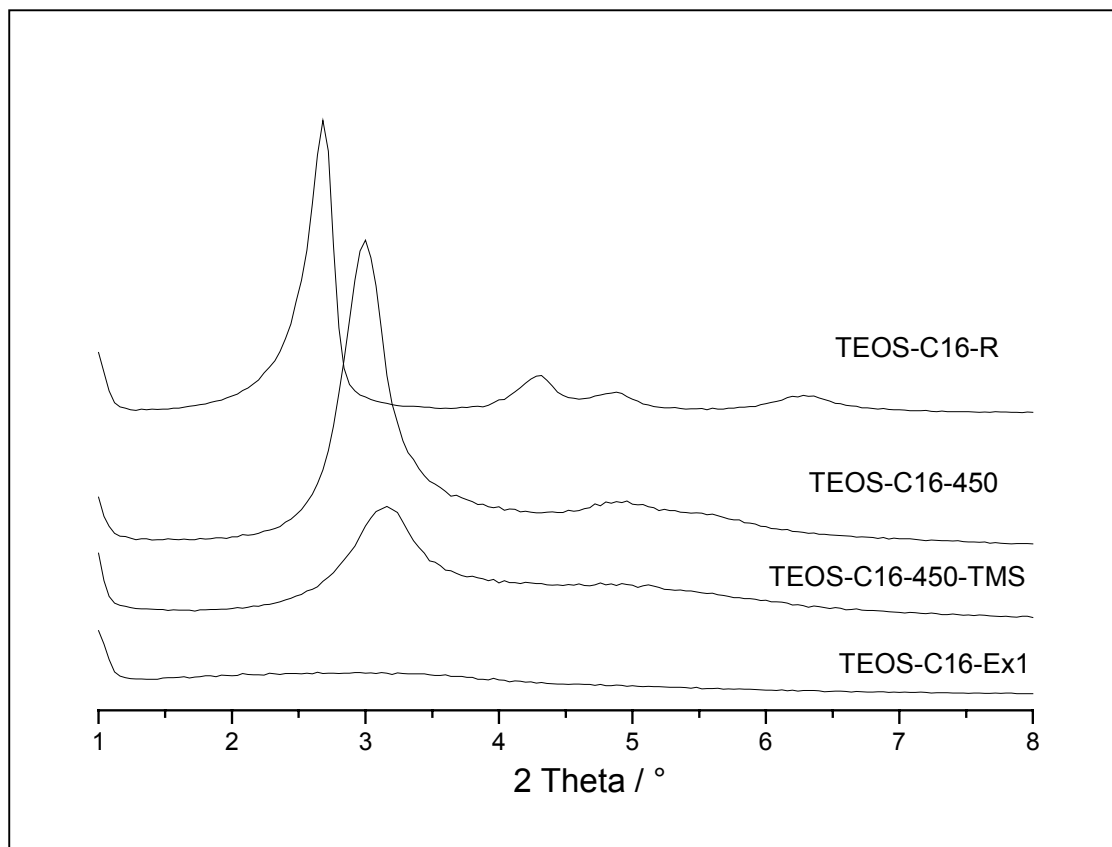


Abb. 6.32: XRD der Proben TEOS-C16-R, TEOS-C16-450, TEOS-C16-Ex1 und TEOS-C16-450-TMS

Die Lage des (100)-Reflexes des Rohprodukts verschiebt sich durch die Kalzinierung wie auch durch die anschließende Modifizierungsreaktion zu größeren 2-Theta-Werten. Das bedeutet, daß der mittlere Porenabstand abnimmt weil das ganze SiO_2 -Gerüst durch diese Prozesse zusammensintert. Durch die Extraktion wurde die geordnete Porenstruktur total zerstört.

Tab. 6.21: Röntgenographischen Untersuchungen der TEOS-Proben

Probe	$d_{(100)} / \text{nm}$	$D_{\text{pore}} / \text{nm}$	XRD- δ / nm
TEOS-C16-R	3.29	3.80	—
TEOS-C16-450	2.94	3.40	2.4
TEOS-C16-Ex1	n. b.	—	—
TEOS-C16-450-TMS	2.79	3.22	2.22

Abb. 6.33 zeigt die ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren vor und nach der Reaktion. Daß die Umsetzung mit Trimethylchlorsilan erfolgreich war, ist deutlich zu erkennen. Das Signal mit der chemischen Verschiebung von 10 ppm kommt aufgrund der Trimethylsilangruppen zustande. Gleichzeitig wird die Schulter bei -105 ppm deutlich kleiner.

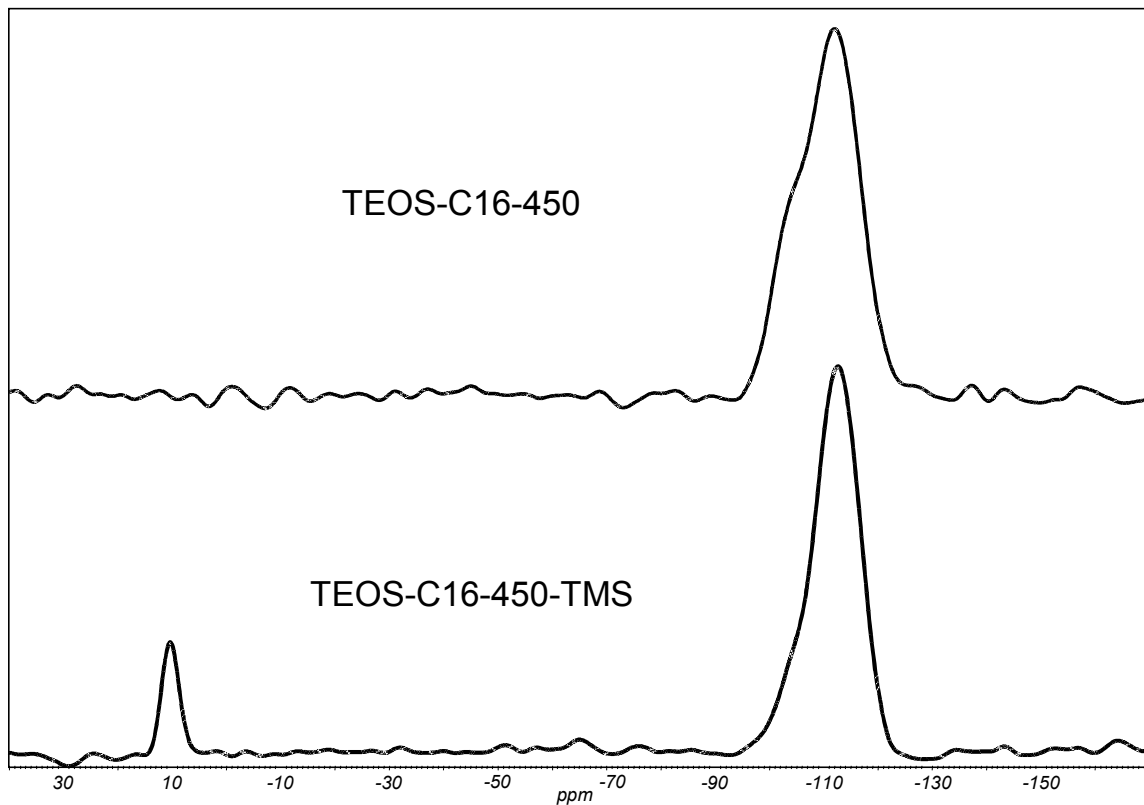


Abb. 6.33: ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren von TEOS-C16-450 und TEOS-C16-450-TMS

In Tab. 6.22 sind die Flächen der einzelnen Signale der TEOS-Proben im prozentualen Vergleich zusammen gefaßt. Ähnlich wie bei den aus Wasserglas hergestellten Proben steigt der Anteil an Q^4 durch das Kalzinieren stärker an als durch das Extrahieren.

Tab. 6.22: ^{29}Si -MAS-NMR-Messungen der TEOS-Proben

Probe	Q^2	Q^3	Q^4	Q^3 / Q^4	TMS
TEOS-C16-R	14%	38%	48%	0.79	—
TEOS-C16-Ex1	3%	33%	64%	0.52	—
TEOS-C16-450	1%	19%	80%	0.24	—
TEOS-C16-450-TMS	< 1%	8%	82%	0.10	9%

Das Q³-Signal wird durch die Reaktion mit Trimethylchlorsilan um etwa den Teil kleiner, der bei der Probe TEOS-C16-450-TMS als zusätzliches Signal wieder auftaucht. Anhand der ²⁹Si-MAS-NMR-Messungen zeigt sich, daß durch die nachträgliche Modifizierungsreaktion etwa die Hälfte der Silanolgruppen des porösen Silicats hydrophobiert wurden.

Anhand der IR-Spektren (Abb. 6.34) ist indirekt ebenfalls die Umsetzung der Silanolgruppen an der SiO₂-Oberfläche mit Trimethylchlorsilan nachweisbar. Die O-H-Valenzschwingung, die breite Bande bei etwa 3450 cm⁻¹, ist bei TEOS-C16-450-TMS deutlich schwächer, weil diese Probe weniger freie Silanolgruppen besitzt. Die Bande bei 1630 cm⁻¹ ist der H₂O-Deformationsschwingung zuzuordnen und ebenfalls deutlich schwächer. Dies läßt auf weniger adsorbiertes Wasser durch die hydrophoberen Trimethylsilangruppen an der Porenoberfläche schließen. Die C-H-Valenzschwingung der Trimethylsilangruppen bei 2900 - 3000 cm⁻¹ ist nur ganz schwach erkennbar.

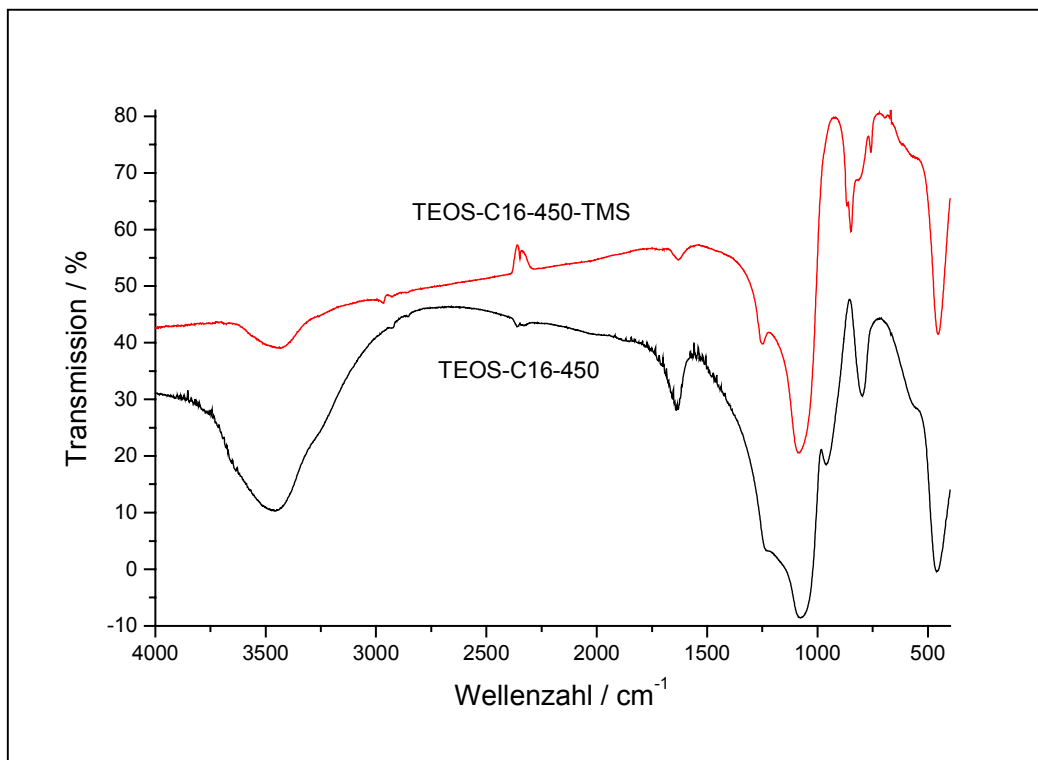


Abb. 6.34: IR-Spektrum der Proben TEOS-C16-450 und TEOS-C16-450-TMS

6.9. Organisch-anorganische Hybridmaterialien

Eine weitere Möglichkeit, SiO_2 -Materialien mit veränderten Oberflächeneigenschaften herzustellen, bietet die Synthese von organisch-anorganischen Hybridmaterialien. Aus Tetraethylorthosilicat und Phenyl- bzw. Methyltriethoxysilan entsteht in Gegenwart eines kationischen Tensids ein Material mit Phenyl- bzw. Methylgruppen an der inneren und äußeren Oberfläche. Zur Herstellung dieser porösen organo-funktionalisierten SiO_2 -Materialien muß allerdings das Tensid durch Extraktion entfernt werden.

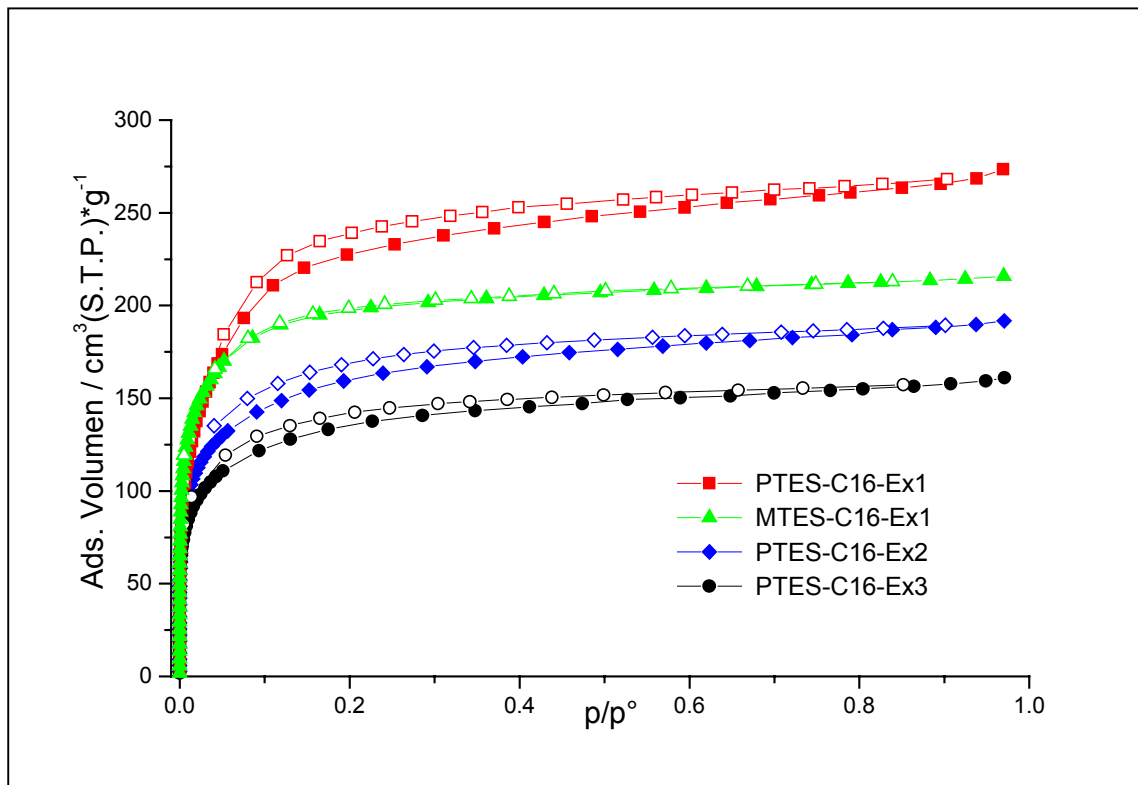


Abb. 6.35: N_2 -Gasadsorptionsisothermen
der porösen organo-funktionalisierten SiO_2 -Materialien

Der Verlauf der Gasadsorptionsisothermen (Abb. 6.35) deutet darauf hin, daß alle Proben mikroporös sind. Bei den phenylgruppenhaltigen Substanzen tritt eine Hysterese zwischen Adsorptions- und Desorptionszweig auf, bei der methylgruppenhaltigen Probe aber nicht. Man erkennt aus dem Verlauf der Isothermen wie auch aus den Werten in Tab. 6.23, daß durch den zweiten und dritten Extraktionsschritt das adsorbierte Gasvolumen und die spezifi

sche Oberfläche deutlich kleiner werden. Die methylgruppenhaltige Probe besitzt eine kleinere spezifische Oberfläche, einen kleineren Porendurchmesser und kleine Porenvolumina. Der Porendurchmesser der Proben TEOS-C16-Ex1, PTES-C16-Ex1 und MTES-C16-Ex1 nach der BJH-Methode ist mit 1.0 – 1.2 nm in etwa identisch.

Tab. 6.23: N₂-Gasadsorptionsmessungen
der porösen organo-funktionalisierten SiO₂-Materialien

Probe	S _{BET} m ² /g	S _{t-Plot} m ² /g	BJH ø / nm	V _{mikro} μl/g	V _{gesamt} μl/g	V ¹⁾ μl/g
PTES-C16-Ex1	836	711	1.2	116	356	441
PTES-C16-Ex2	561	390	1.1	117	255	312
PTES-C16-Ex3	478	331	< 1	100	214	262
MTES-C16-Ex1	697	501	1.0	154	307	358

¹⁾ adsorbiertes Volumen bei p/p⁰ = 0.8

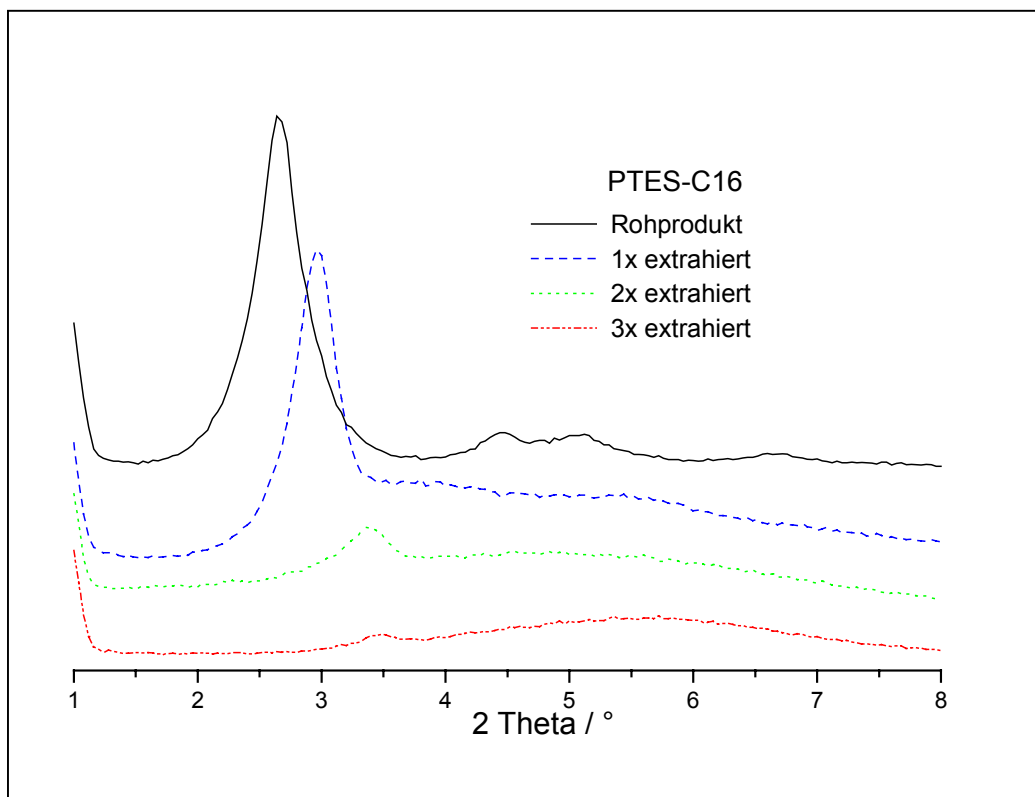


Abb. 6.36: Röntgenpulverdiffraktogramme der PTES-Proben

Wie schon aus den N_2 -Gasadsorptionsmessungen ersichtlich wurde, zeigen auch die Röntgenpulverdiffraktogramme, daß die geordnete Porenstruktur mit der Anzahl der Extraktionsschritte zunehmend abnimmt (Abb. 6.36). Während beim Rohprodukt noch vier Reflexe schwach zu erkennen sind, zeigt die einmal extrahierte Substanz nur noch einen Reflex und die dreimal extrahierte Probe nur noch einen ganz schwachen Reflex. Die geordnete Porenstruktur des SiO_2 -Gerüsts wird also durch die jeden Extraktionsschritt zunehmend schlechter. Ebenso nimmt der mittlere Abstand der Porenmittelpunkte durch mehrfache Extraktion ab (Tab. 6.24), das SiO_2 -Gerüst wird kompakter.

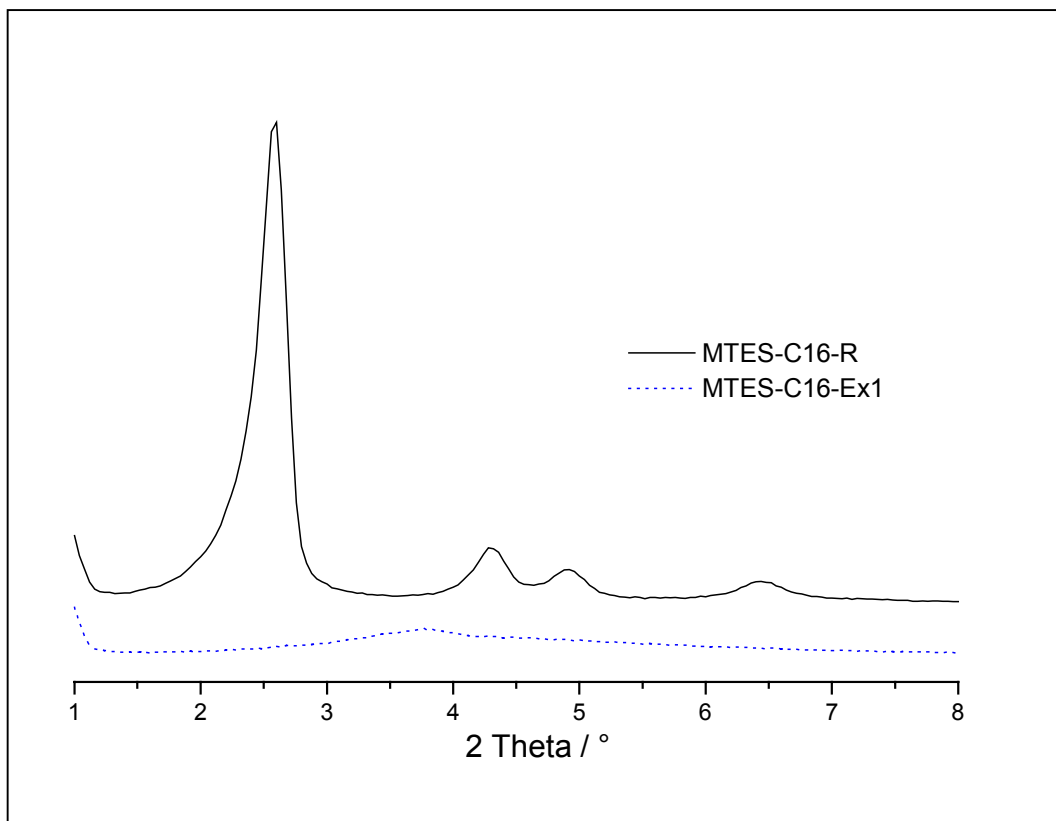


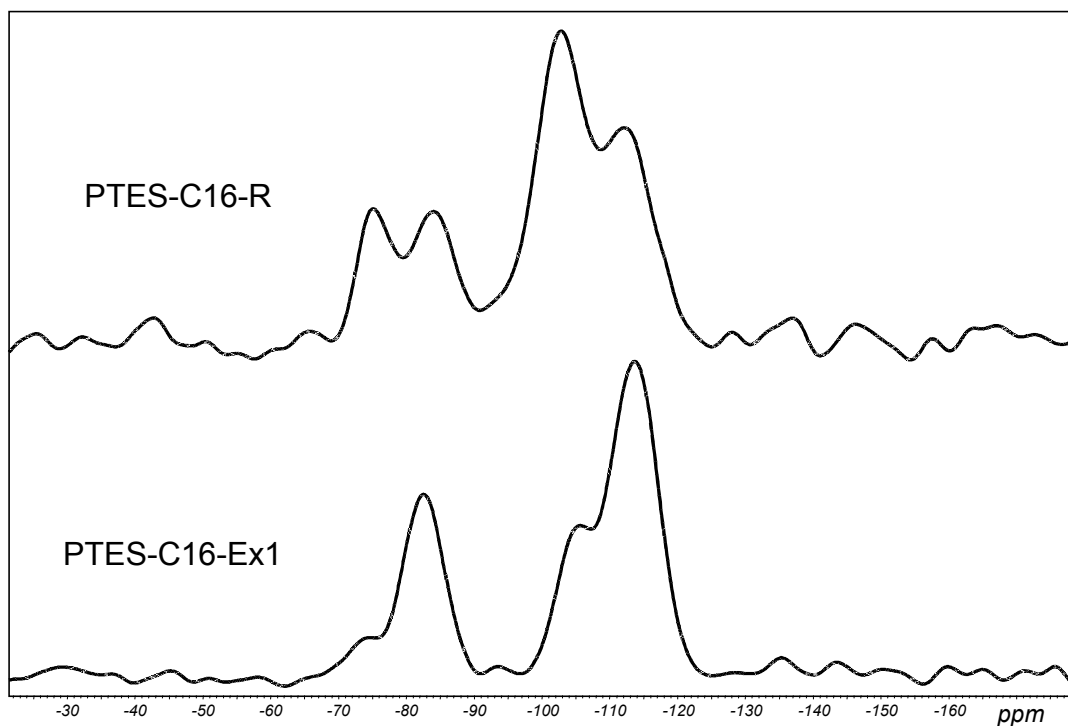
Abb. 6.37: XRD der Proben MTES-Proben

Die MTES-Probe wurde nur einmal extrahiert. Trotzdem zeigte sich durch die röntgenographischen Untersuchungen dieselbe Tendenz in Bezug auf die Ordnung der Porenstruktur (Abb. 6.37). Das Rohprodukt zeigt das erwartete Reflexmuster einer hexagonalen Struktur, doch schon nach einem Extraktionsschritt ist nur noch ein schwacher Reflex zu erkennen. Die TEOS-, PTES- und MTES-Proben sind also gegenüber der Extraktion nicht geringer stabil.

Tab. 6.24: Röntgenographischen Untersuchungen der PTES-und MTES-Proben

Probe	$d_{(100)}$ / nm	D_{Pore} / nm	XRD- δ / nm
PTES-C16-R	3.34	3.86	—
PTES-C16-Ex1	2.98	3.44	2.4
PTES-C16-Ex2	2.63	3.04	2.0
PTES-C16-Ex3	2.53	2.92	1.9
MTES-C16-R	3.40	3.93	—
MTES-C16-Ex1	2.69	3.11	2.1

Abb. 6.38 zeigt die ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren des Rohproduktes und der extrahierten PTES-Probe. Die NMR-Messungen zeigen schon qualitativ, daß die Phenylsiloxane in die SiO_2 -Struktur eingebaut wurden. Im NMR-Spektrum von PTES-C16-R erkennt neben dem Q^3 - und Q^4 -Signal noch zwei weitere Signale mit einer chemischen Verschiebung von -75 ppm und -84 ppm durch die Siliciumkerne, die direkt an den Phenylring gebunden sind.


 Abb. 6.38: ^{29}Si -MAS-NMR-Spektrum der Proben PTES-C16-R und PTES-C16-Ex1

Das Signal bei -84 ppm ist durch dreifach kondensierte phenylgebundene Siliciumkerne im SiO_2 -Gerüst entstanden ($\text{T}^3 = \text{R-Si}(-\text{O-Si})_3$) und das Signal bei -75 ppm ist auf zweifach kondensierte phenylgebundene Siliciumkernen zurückzuführen ($\text{T}^2 = \text{R-Si}(-\text{OH})(-\text{O-Si})_2$)¹. Durch die Extraktionsreaktion wird ungefähr die Hälfte der T^2 -Signale in T^3 -Signale umgewandelt. Genauso nimmt auch das Q^3 -Signal durch die Extraktion ab, während das Q^4 -Signal zunimmt.

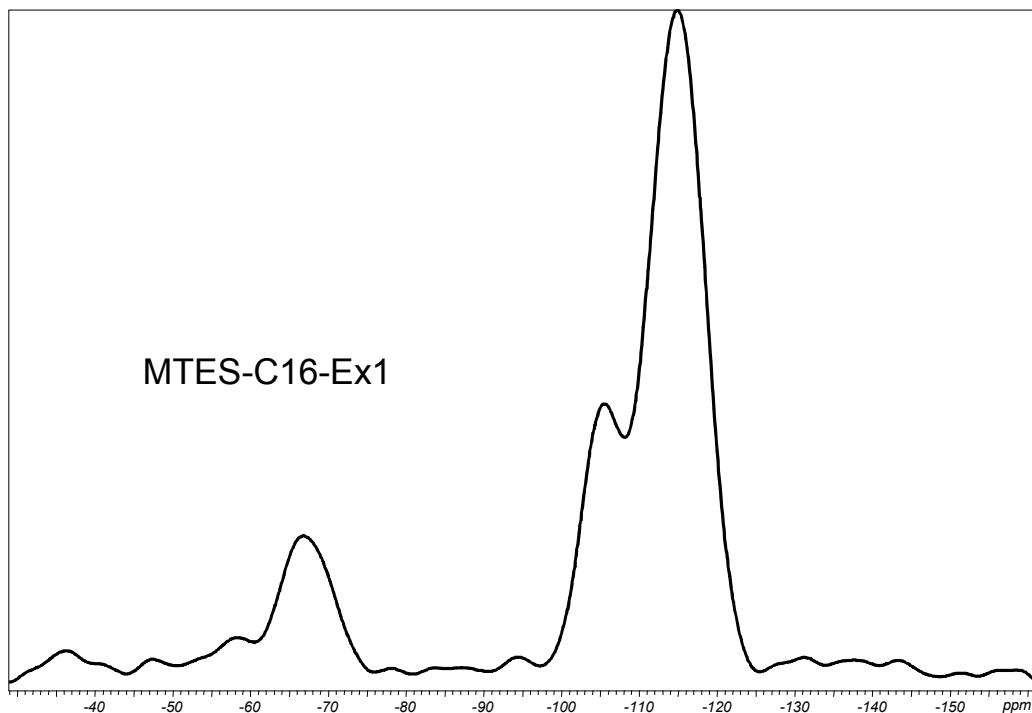


Abb. 6.39: ^{29}Si -MAS-NMR-Spektrum der Probe MTES-C16-Ex1

In Abb. 6.39 ist das ^{29}Si -MAS-NMR-Spektrum von MTES-C16-Ex1 zu sehen. Es zeigt große Ähnlichkeit mit dem ^{29}Si -MAS-NMR-Spektrum der Probe PTES-C16-Ex1. Die chemische Verschiebung des T^3 -Signals liegt bei -67 ppm, weil der Siliciumkern durch den anderen organischen Rest (Methyl statt Phenyl) eine andere chemische Umgebung hat.

Da bei jeder der drei Proben 20 Mol-% an Methyl- bzw. Phenyltriethoxysilan in der Synthese eingesetzt wurden, müßten die Flächen des T^2 - und des T^3 -Signals zusammen 20 % der gesamten Signalfläche ergeben (Tab. 6.25). Das ist bei keiner der drei Proben der Fall. Daher muß die Auswertung der Signalflächen mittels Deconvolution kritisch hinterfragt werden.

¹ allgemein: $\text{T}^m = \text{R-Si}(\text{OSi})_m(\text{OH})_{3-m}$, $m = 0 - 3$, R = org. Rest

Tab. 6.25: ^{29}Si -MAS-NMR-Messungen der Proben
 PTES-C16-R, PTES-C16-Ex1 und MTES-C16-Ex1

Probe	T ²	T ³	Q ²	Q ³	Q ⁴	Q ³ /Q ⁴
PTES-C16-R	- 75.1	- 84.0	- 94.2	- 102.5	- 112.3	
	12.6%	16.2%	4.5%	34.6%	32.2%	1.07
PTES-C16-Ex1	- 73.8	- 82.7	- 93.7	- 104.8	- 113.7	
	5.9%	24.6%	1.8%	17.9%	49.8%	0.36
MTES-C16-Ex1	—	- 66.8	- 94.4	- 105.5	- 114.9	
	—	13.3%	0.7%	20.1%	65.9%	0.31

Allerdings ist es auch möglich, daß nicht der ganze Anteil des Phenyl- bzw. Methylsilans in die SiO_2 -Struktur eingebaut wurde. Dennoch zeigen die NMR-Messungen zumindest qualitativ, daß organisch-funktionalisierte SiO_2 -Materialien bei der Synthese entstanden sind.

Im IR-Spektrum von PTES-C16-Ex1 (Abb. 6.40) finden sich einige zusätzliche Banden im Vergleich zum Spektrum von TEOS-C16-450 (Abb. 6.34). Bei 1140 cm^{-1} tritt eine Schulter in der Bande der Si-O-Si-Streckschwingung auf, die der Si-C-Streckschwingung zugeordnet werden kann. Die scharfe Bande bei 1430 cm^{-1} ist der C=C-Valenzschwingung von aromatischen Verbindungen zuzuordnen und die beiden schwachen Banden bei $3050 - 3060\text{ cm}^{-1}$ sind auf die C-H-Valenzschwingung bei Aromaten zurückzuführen. Bei Vergrößerung erkennt man sogar die aromatischen Oberschwingungen zwischen $1700 - 2000\text{ cm}^{-1}$ (vier sehr schwache Banden).

Es besteht also kein Zweifel, daß auch nach der Extraktion noch Phenylgruppen in der Probe enthalten sind, die kovalent an das SiO_2 -Gerüst gebunden sind. Außerdem sind trotz Extraktion bei 2860 cm^{-1} und 2930 cm^{-1} noch die Banden der C-H-Valenzschwingungen der Tensidmoleküle erkennbar. Die breite Bande bei $3300 - 3500\text{ cm}^{-1}$ wird durch O-H-Valenzschwingungen verursacht. Diese können durch Silanolgruppen wie auch durch adsorbiertes Wasser zustande kommen.

Wie auch schon die ^{29}Si -NMR-Messungen gezeigt haben, besitzt die Substanz PTES-C16-Ex1 zusätzlich zu den Phenylgruppen noch eine fast genauso große Anzahl an Silanolgruppen, die sich wahrscheinlich wie die Phenylgruppen an der äußeren und inneren Oberfläche befinden.

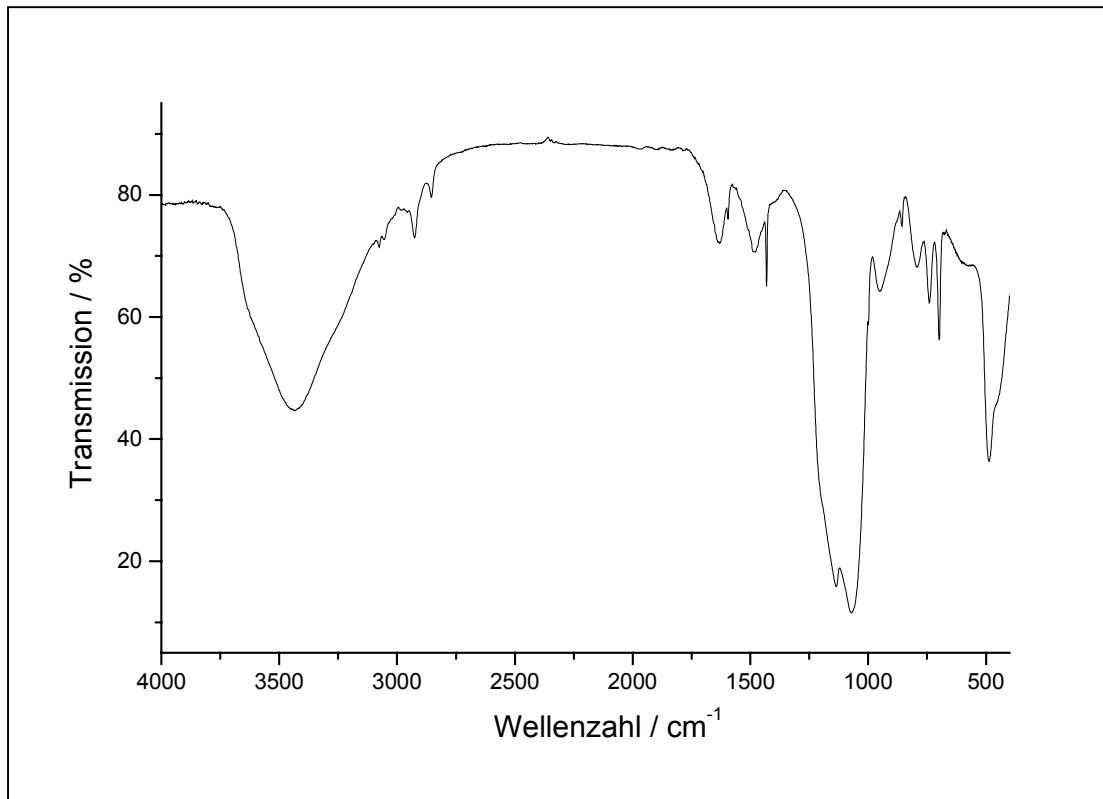


Abb. 6.40: IR-Spektrum der Probe PTES-C16-Ex1

Im Gegensatz zum IR-Spektrum von PTES-C16-Ex1 tritt bei MTES-C16-Ex1 die Si-C-Streckschwingung bei 1280 cm^{-1} auf (Abb. 6.41). Die C-H-Valenzschwingung der Methylgruppen wird von den gleichen Schwingungen der CH_2 - und CH_3 -Gruppen des noch im Silicatgerüst gebundenen Tensids überlagert. Daher ist die Si-C-Streckschwingung der einzige qualitative Nachweis über die kovalente Bindung der Methylgruppen an die SiO_2 -Porenstruktur.

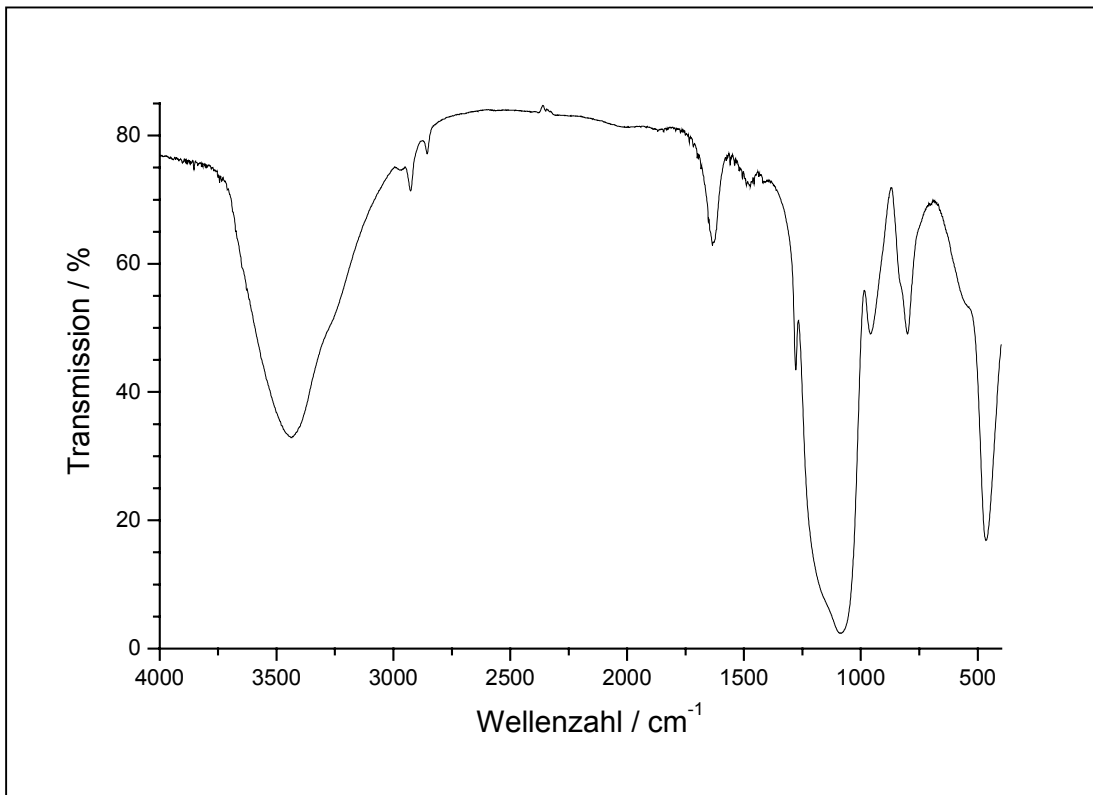


Abb. 6.41: IR-Spektrum der Probe MTES-C16-Ex1

6.10. Elektronenmikroskopische Aufnahmen

Von der Probe WG-C18-450 wurden elektronenmikroskopischen Aufnahmen gemacht. Die Abbildungen 6.42 A und B zeigen eine Aggregatstruktur von ungefähr 5 μm Durchmesser, die aus kugelförmigen Primärpartikeln besteht. Die Primärteilchen haben eine Größe zwischen 100 und 500 nm (Abb. 6.42 C – F). Außerdem erkennt man, daß ein Großteil der Substanz nicht aus kugelförmigen, sondern eher wolkenartigen Aggregaten besteht. Die Abbildungen 6.42 G und H zeigen eines der größeren wolkenartigen Aggregate.

Leider ist es auch mittels Transmissionselektronenmikroskopie schwer, in den Größenbereich der Mesoporen vorzudringen. Lediglich Abb. 6.43 zeigt undeutlich eine relativ regellose Anordnung von Poren mit einem ungefähren Durchmesser von 4 nm.

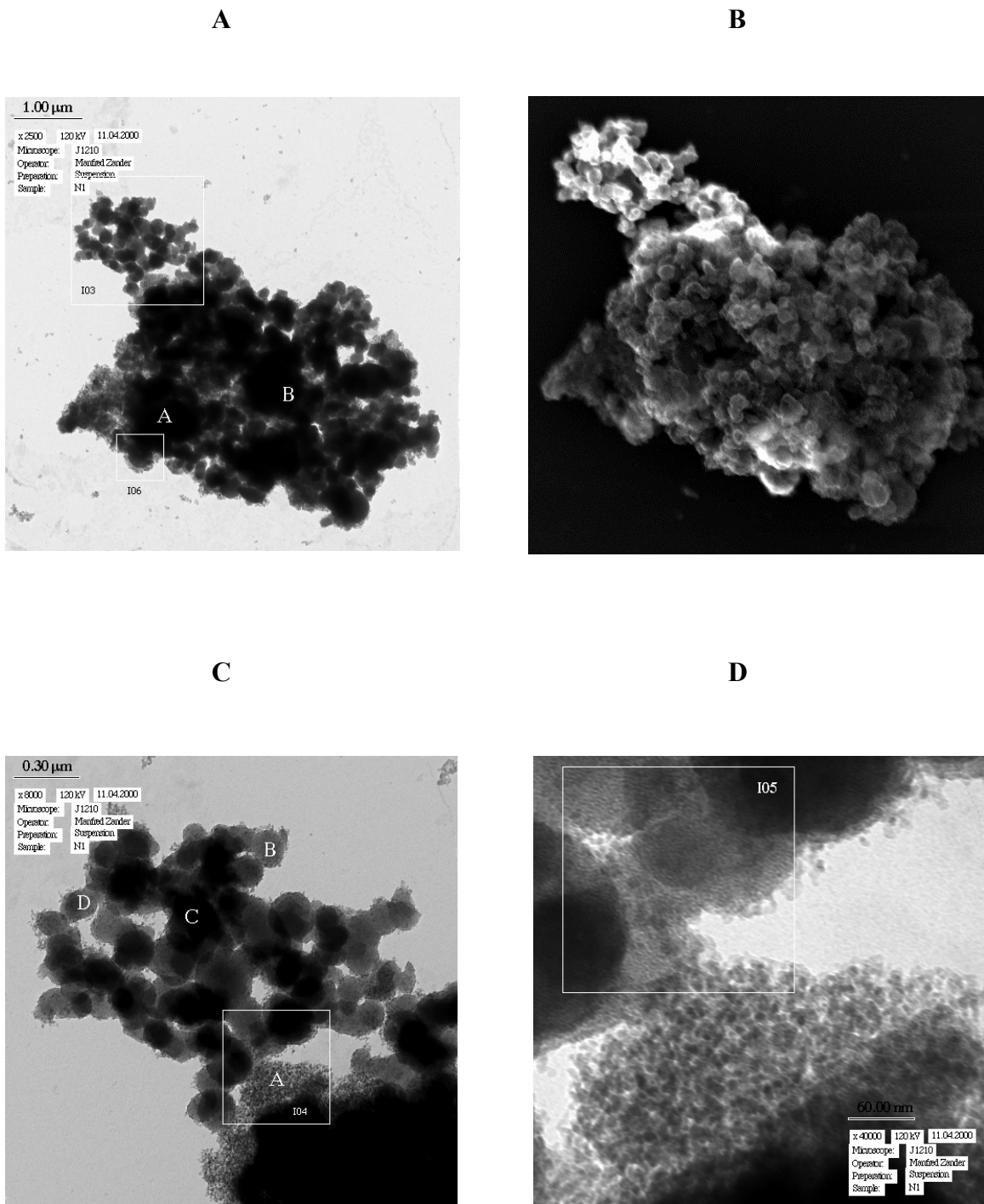


Abb. 6.42: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe WG-C18-450

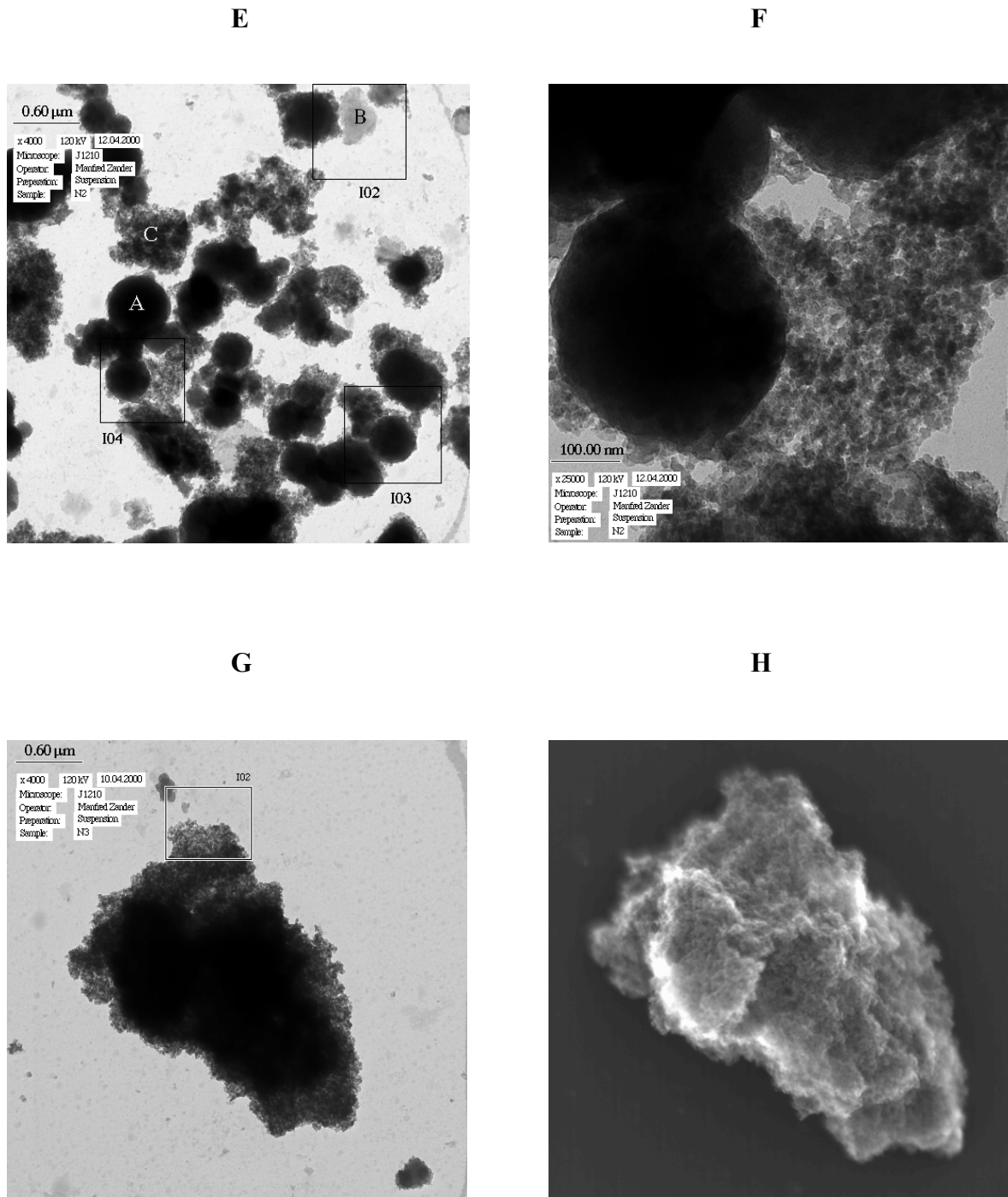


Abb. 6.42: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe WG-C18-450

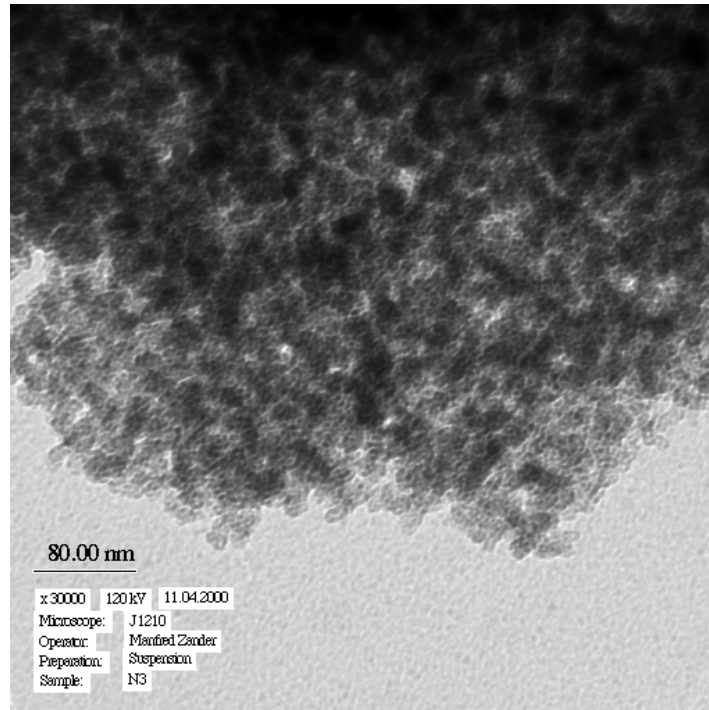


Abb. 6.43: Elektronenmikroskopische Aufnahme der Probe WG-C18-450

(Erläuterungen zu den mikroskopischen Aufnahmen: In die Aufnahmen, die in Transmission gemacht wurden, ist die entsprechende Vergrößerung und ein Maßstab eingezeichnet. Die SEM-Aufnahmen (Abb. 6.42 B,H) besitzen den gleichen Maßstab wie die entsprechenden TEM-Aufnahme. Die Großbuchstaben in den Bilder bedeuten, daß an dieser Stelle eine energiedispersive Röntgenfluoreszenzmikroanalyse (EDX) durchgeführt wurde. Eingezeichnete Großbuchstaben zeigen die Bereiche an, wo eine Aufnahme des Elektronenbeugungsmusters gemacht wurde.)

6.11. Wasserdampfadsorption

Daß die organischen Gruppen (Methyl-, Phenyl- und Trimethylsilangruppen) ausschließlich an der Oberfläche von zugänglichen Poren des Hybridmaterials sitzen und nicht im SiO₂-Gerüst eingeschlossen sind, konnte durch die verwendeten Charakterisierungsmethoden nicht bewiesen werden. Da Kontaktwinkelmessungen an den porösen Materialien sehr schwer durchführbar sind, wurde versucht, mittels Wasserdampfadsorption die Hydrophilie bzw. Hydrophobie der Porenoberfläche der Proben zu charakterisieren.

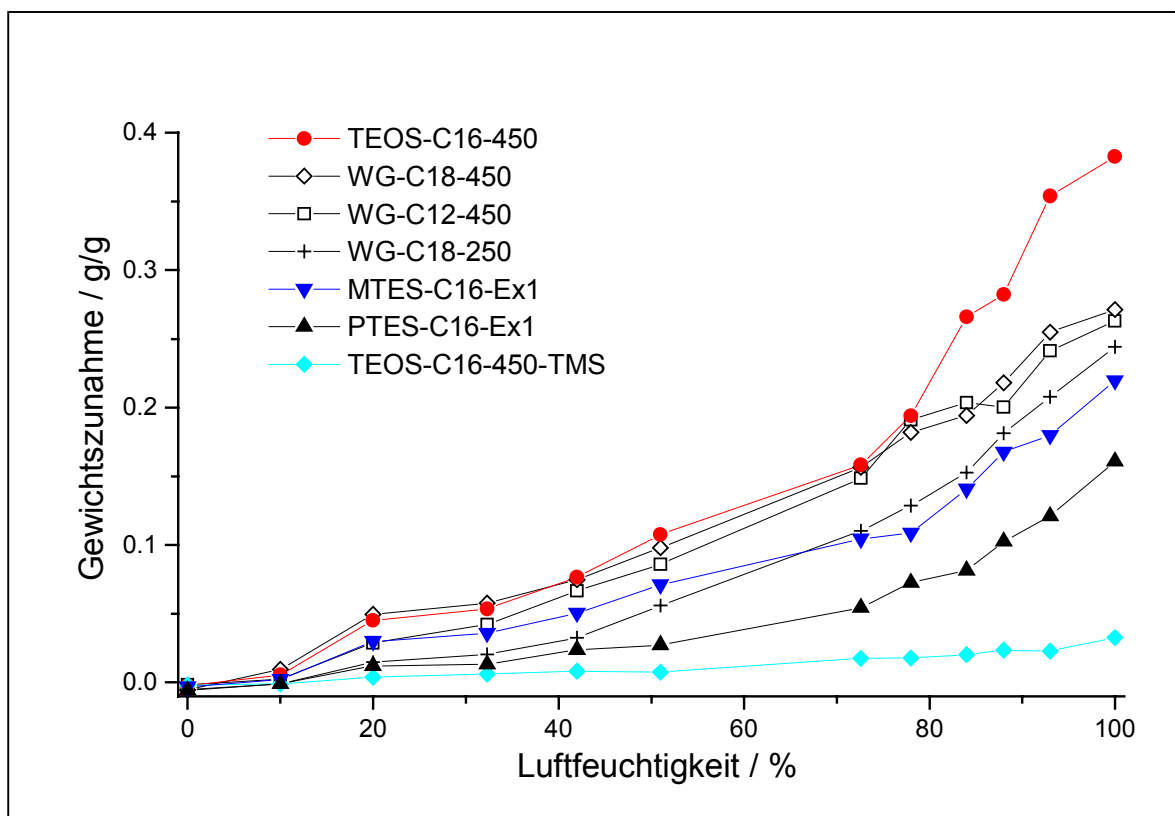


Abb. 6.44: Wasserdampfadsorptionsisothermen einiger poröser Proben nach 24 h bei Raumtemperatur

Abb. 6.44. zeigt die Wasserdampfadsorptionsisothermen einiger poröser Proben nach 24 h. Die Probe TEOS-C16-450 nimmt bei 100% Luftfeuchtigkeit fast 40% ihrer Masse zusätzlich an Wasser auf, während die mit Trimethylchlorsilan modifizierte Probe TEOS-C16-450-TMS unter gleichen Bedingungen nur 5% ihrer Masse an Wasser bindet. Durch die Modifizierungs

reaktion wird die Affinität zu Wasser beträchtlich gesenkt, trotz der sehr großen Oberfläche und einer immer noch sehr großen Anzahl an Silanolgruppen. Wie die ^{29}Si -MAS-NMR-Messungen zeigen, haben ungefähr die Hälfte der Silanolgruppen mit Trimethylchlorsilan reagiert.

WG-C12-450 und WG-C18-450 zeigen ungefähr die gleiche Massenzunahme, die interessanterweise kleiner als bei der TEOS-Probe ist. Da die ^{29}Si -MAS-NMR-Messungen zeigen, daß die Wasserglas-Proben deutlich mehr Silanolgruppen besitzen als die TEOS-Proben, muß die größere Anzahl an Mikroporen der Probe TEOS-C16-450 die Ursache für die höhere Wasseraufnahme sein. Wenn die Mikroporen einen Durchmesser in der Größenordnung der Adsorbensmoleküle (in diesem Fall H_2O) besitzen, könnten diese aufgrund des höheren Wechselwirkungspotentials bevorzugt in den Mikroporen adsorbiert werden. Die etwas geringere massenzunahme der Probe WG-C18-250 im Vergleich zu WG-C18-450 könnte aufgrund von an der Porenoberfläche gebildetem Ruß entstanden sein. Dieser ist aufgrund unvollständiger Verbrennung des Tensids bei der bei $250\text{ }^\circ\text{C}$ kalzinierten Probe an der leicht braunen Färbung der Probe erkennbar.

Die Gewichtszunahme bei der Wasseradsorption der PTES- und der MTES-Probe reiht sich in diese Reihe ein. Durch die Methylgruppen, noch stärker durch Phenylgruppen, wird die Hydrophilie der Oberfläche gesenkt. Wie die ^{29}Si -MAS-NMR-Messungen zeigen, besitzt PTES-C16-Ex1 eine deutlich höhere Anzahl von Phenylgruppen als an Silanolgruppen. Das Verhältnis von Phenylgruppen zu Silanolgruppen beträgt 1.67. Trotzdem scheint die Oberfläche von TEOS-C16-450-TMS deutlich hydrophober zu sein, obwohl bei dieser Probe die Anzahl von Silanolgruppen genauso groß ist wie die Anzahl an Trimethylsilangruppen.

6.12. Elektrophoretische Mobilität

Alle kalzinierten SiO₂-Proben haben negative Zetapotentiale zwischen – 25 mV bis – 39 mV (Tab. 6.26). Da der isoelektrische Punkt von SiO₂ bei pH 2 – 3 liegt, ist eine negative Oberflächenladung bei pH = 5 nicht ungewöhnlich. Die Probe WG-C18-250, die durch unvollständige Kalzinierung noch einen Rest organischer Verbrennungsrückstände auf der Oberfläche besitzt, hat (numerisch) die kleinste elektrophoretische Mobilität. Ein Zusammenhang zwischen Synthesebedingungen und Mobilität ist aber nicht erkennbar. Es sei betont, daß die Berechnung eines Zetapotentials rein formal ist, da die Bedingungen der Umrechnung nach Helmholtz-Smoluchowski nicht erfüllt sind. Hinzu kommt noch der Einfluß der Porosität, der die Mobilität ebenfalls verändert. Doch gibt es dazu bislang kaum theoretische Arbeiten (Lagaly et al., 1997).

Tab. 6.26: Elektrophoretische Mobilität und Zetapotentiale
(berechnet mit Helmholtz-Smoluchowski) einiger poröser SiO₂-Proben bei pH = 5

Probe	Mobilität $10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$	Zetapotential mV
WG-C16-450	- 1.87	- 26.8
WG-C18-450	- 3.08	- 39.4
WG-C18-250	- 1.75	- 24.7
WG-C18-0.5M-450	- 2.28	- 32.1
TEOS-C16-450	- 2.12	- 29.8
TEOS-C16-450-TMS	- 3.49	- 49.1
TEOS-C16-Ex1	- 1.08	- 15.2
PTES-C16-Ex1	+ 1.72	+ 24.2
MTES-C16-Ex1	+ 2.10	+ 29.6

Die mit Trimethylchlorsilan nachträglich modifizierte Probe TEOS-C16-450-TMS hat eine deutlich negativere Beweglichkeit als die Ausgangsprobe TEOS-C16-450, obwohl sie durch die Modifizierung nur noch die Hälfte der dissoziierbaren Silanolgruppen besitzt (siehe NMR-Messungen). Vielleicht verschiebt sich aufgrund der schlechten Benetzbarkeit der Oberfläche bei diesen Proben die Scherebene.

Die extrahierte Probe TEOS-C16-Ex1 hat eine sehr viel geringere Mobilität. Da die Extraktion in einem Gemisch aus Ethanol und Salzsäure erfolgt ist, könnten noch einige zusätzliche Protonen aus dem Extraktionsvorgang auf der SiO₂-Oberfläche gebunden sein. Diese würden die Oberflächenladung und damit das Zetapotential senken.

Warum die Hybridmaterialien PTES-C16-Ex1 und MTES-C16-Ex1 aber ein kationisches Zetapotential besitzen, obwohl sie eine nicht geringe Anzahl an Silanolgruppen besitzen (siehe NMR-Messungen), erscheint nicht plausibel. Eine mögliche Erklärung wäre eine unvollständige Extraktion des kationischen Tensids, welches eine Umladung der Oberfläche hervorrufen würde. Diese Tensidreste sind in den IR-Spektren der Proben durchaus erkennbar. Außerdem könnten sich durch den Extraktionsvorgang zusätzliche Protonen auf der Probenoberfläche befinden.

Tab. 6.27: Elektrophoretische Mobilität und Zetapotentiale
(berechnet mit Helmholtz-Smoluchowski) einiger poröser SiO₂-Proben bei pH = 10

Probe	Mobilität $10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$	Zetapotential mV
WG-C16-450	- 3.57	- 50.3
WG-C18-250	- 2.55	- 35.9
WG-C18-0.5M-450	- 3.04	- 42.8
TEOS-C16-450	- 3.73	- 52.5
TESOS-C16-450-TMS	- 7.45	- 104.9
TEOS-C16-Ex1	- 4.40	- 61.9
PTES-C16-Ex1	- 4.08	- 57.5
MTES-C16-Ex1	- 3.63	- 51.1

In schwach alkalischer wässriger Lösung von pH = 10 haben alle SiO₂-Materialien eine negative Mobilität (Tab. 6.27), wie aufgrund des isoelektrischen Punktes von SiO₂ auch zu erwarten ist. Gegenüber den Werten bei pH = 5 wird die Mobilität deutlich größer. Bei den Hybridmaterialien wechselt sogar das Vorzeichen.

Kapitel 7

Adsorption von Herbiziden

Da die Aufnahme der in dieser Arbeit untersuchten Herbizide über die Wurzel der Pflanze und somit durch das Medium Wasser (Feuchtigkeit im Boden) erfolgt, und eine wirksame Slow-Release-Formulierung in erster Linie das Auswaschen des Wirkstoffs durch das Regenwasser verringern soll, ist die Wechselwirkung zwischen dem Herbizid und dem Adsorbens im Lösungsmittel Wasser entscheidend. Deshalb wurden Herbizidadsorptionsisothermen aus Wasser aufgenommen.

7.1. Adsorption von Metolachlor

Die Untersuchungen über das Adsorptionsverhalten von Metolachlor wurden ausschließlich an den porösen SiO_2 -Proben durchgeführt. Dabei wurden zunächst die „reinen“ SiO_2 -Materialien als Adsorbentien getestet und im weiteren auch die nachträglich modifizierten Proben und die organisch-anorganischen Hybridmaterialien. Die Bestimmung der Metolachlor-Adsorptionsisothermen erfolgte aus wässriger Lösung (entionisiertes Wasser mit $\text{pH} = 5$) nach einer Gleichgewichtseinstellungszeit von 24 Stunden.

7.1.1. Adsorption an porösem SiO_2

Um eine Abhängigkeit der Metolachlor-Adsorption vom Porendurchmesser des Adsorbens zu untersuchen, wurden zunächst die porösen SiO_2 -Proben als Adsorbentien eingesetzt, die aus Wasserglas und unterschiedlich langkettigen Tensiden hergestellt worden waren (und deshalb verschiedene mittlere Porendurchmesser besaßen).

Abb. 7.1 zeigt die Adsorptionsisothermen von Metolachlor an diesen SiO_2 -Proben. Die adsorbierte Menge ist bei den Proben mit kleineren Poren deutlich größer als bei Proben mit größeren Poren.

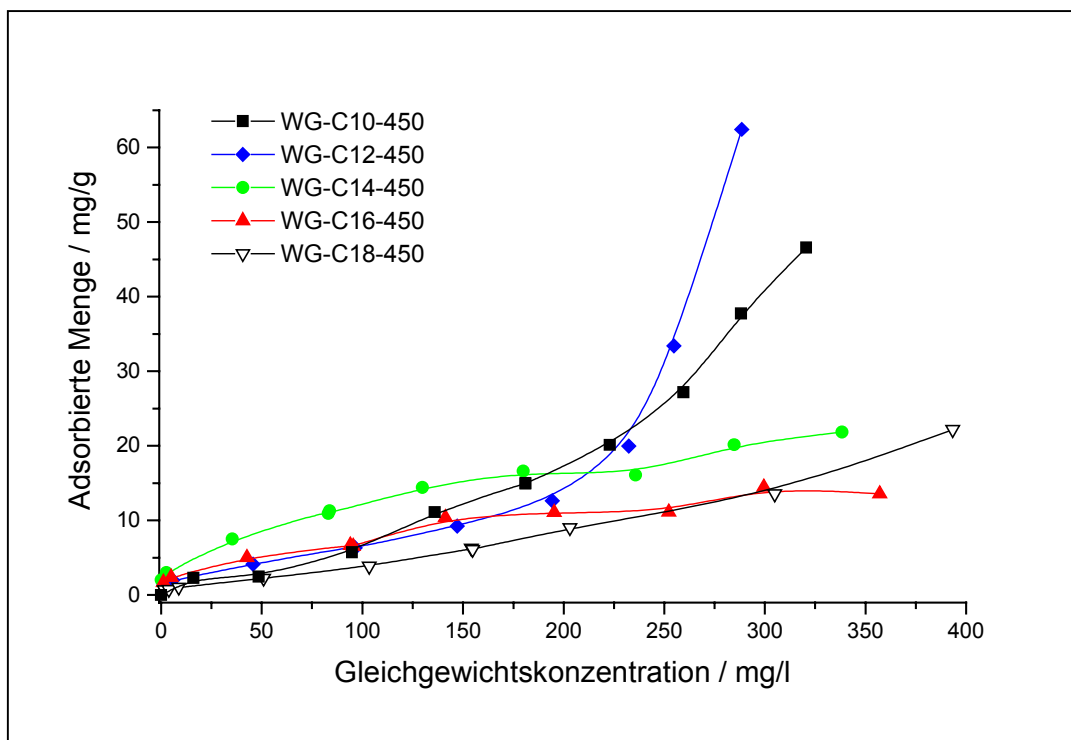


Abb. 7.1: Adsorptionsisothermen von Metolachlor am porösen SiO₂

Die Adsorptionsisothermen der Proben WG-C14-450, WG-C16-450 und WG-C18-450 verlaufen grob gesehen linear mit ungefähr identischen Steigungen. Die adsorbierte Menge an Metolachlor ist bei allen der drei Proben nicht besonders groß. Sie bewegt sich im Bereich von etwa 9 – 14 % der vorliegenden Herbizidmenge (Tab. 7.1).

Die Adsorptionsisothermen der Proben WG-C10-450 und WG-C12-450 steigen mit zunehmender Gleichgewichtskonzentration immer stärker an (sigmodialen Kurvenverlauf). Dieser Kurvenverlauf deutet auf eine starke Konkurrenz bei der Adsorption auf der SiO₂-Oberfläche zwischen dem Herbizid und dem Lösungsmittel hin.

Obwohl ihre spezifischen Oberflächen deutlich kleiner sind (Kap. 6.5), adsorbieren WG-C10-450 und WG-C12-450 einen deutlich größeren Anteil des in Lösung befindlichen Herbizids (27 % und 35 %). Dieser Effekt muss also auf den kleineren Porendurchmesser zurückgeführt werden. Der mittlere Porendurchmesser von 1.2 nm bei WG-C10-450 bzw. 1.6 nm WG-C12-450 (nach BJH) scheint also besser für die Adsorption von Metolachlor geeignet zu sein.

Die berechnete stabilste Konformation des Metolachlormoleküls mit einem größten Moleküldurchmesser von 1.14 nm muß nicht automatisch auch im hydratisierten Zustand und adsorbierten Zustand die stabilste Konformation sein. Trotzdem ist nach chemischem Verständnis anzunehmen, daß auch bei anderen Konformationen im hydratisierten oder adsorbierten Zustand der größte Moleküldurchmesser im Bereich 1.1 nm – 1.2 nm liegen wird. Dies bedeutet, daß die optimale Porengröße des Adsorbens bei etwas größeren Poren als der größte Moleküldurchmesser des Adsorptivs liegt. Dies erscheint logisch und kann durch ein höheres Adsorptionspotential in diesen Poren aufgrund der verstärkten Wechselwirkung mit den das adsorbierte Molekül umgebenden Porenwänden erklärt werden.

WG-C12-450 adsorbiert eine etwas größere Menge von Metolachlor. Der Grund ist vielleicht, daß diese Probe eine größere Anzahl von zur Molekülgröße passenden Poren besitzt oder die größere spezifische Oberfläche. Dies ist aufgrund der gewissen Uneinheitlichkeit der SiO₂-Proben in Bezug auf Porendurchmesser und Porenstruktur zu erwarten.

Tab. 7.1: Auswertung der Metolachlor-Adsorptionsisothermen (Abb. 7.1)

	max. ads. Menge	GG-Konz.	ads. Anteil	Massenanteil
Probe	mg/g	ppm	%	%
WG-C10-450	46.6	320.5	26.7	4.7
WG-C12-450	62.4	288.5	35.1	6.2
WG-C14-450	21.9	338.3	13.9	2.2
WG-C16-450	13.6	357.1	8.7	1.4
WG-C18-450	22.2	393.3	12.4	2.2

In Tab. 7.1 sind nochmals die maximal adsorbierten Metolachlormengen der einzelnen Proben bei der entsprechenden Gleichgewichtskonzentration der Adsorptionsisothermen aus Abb 7.1 gegenüber gestellt. Zum besseren Vergleich wurden außerdem der daraus resultierende adsorbierte Herbizidanteil von der vorgelegten Gesamtherbizidmenge und der Massenanteil des Herbizids im adsorbierten Zustand am Adsorbens mit aufgeführt.

Für eine gute Slow-Release-Formulierung soll der adsorbierte Anteil möglichst hoch sein, was eine starke Affinität des Herbizids zum Feststoff bedeutet. Außerdem bedeutet ein große

rer Massenanteil eine größere Beladung des Adsorbens mit Herbizid, was für eine kommerzielle Anwendung durchaus wichtig ist, da in großen Mengen auch ein billiger Rohstoff ein Kostenfaktor ist.

Selbst die Probe aus Tab. 7.1, die am meisten adsorbiert hat (WG-C12-450), scheint unter diesen Gesichtspunkten als Formulierungshilfsmittel ungeeignet, da ein adsorbierter Anteil von 35.1 % bei einem Massenanteil von 6.2 % zu gering ist. Eine Formulierung mit diesem Adsorbens wurde selbst mit sehr viel Formulierungsmittel (Adsorbens) nur einen kleinen Anteil des Wirkstoffs binden. Auch zeigt der Verlauf der Adsorptionsisothermen (S-Typ), daß die Wechselwirkung zwischen der relativ hydrophilen SiO_2 -Oberfläche und dem hydrophoben Herbizid nicht besonders stark ist.

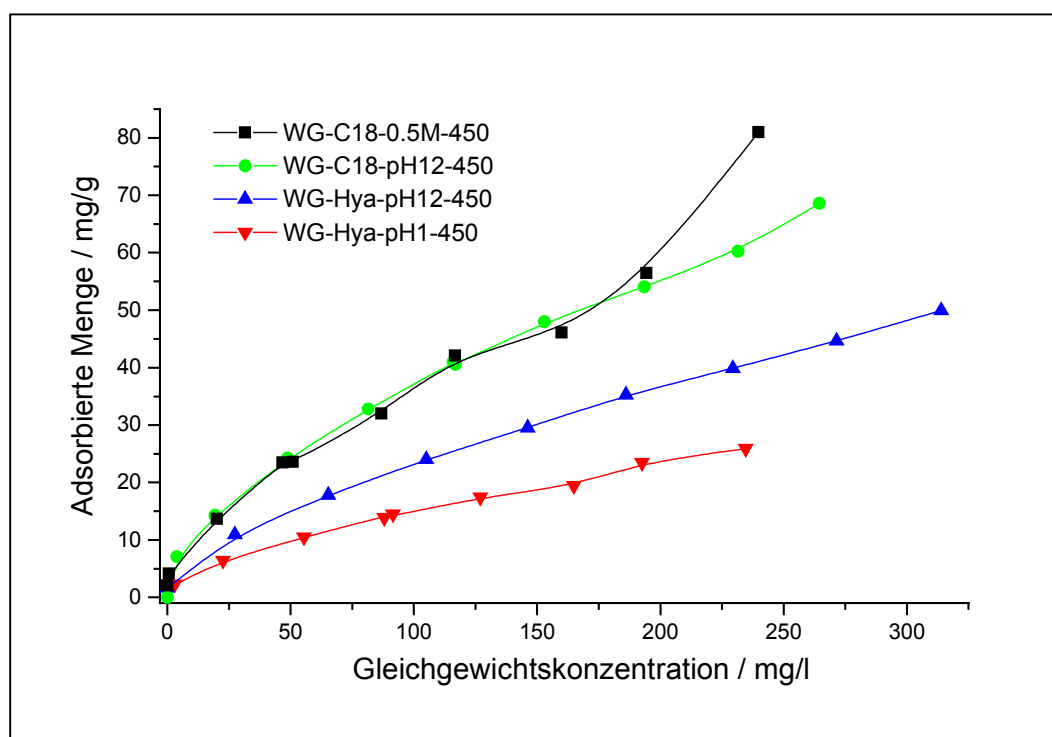


Abb. 7.2: Adsorptionsisothermen von Metolachlor an porösen SiO_2 -Proben

Um eine Abhängigkeit der adsorbierten Herbizidmenge von der spezifischen Oberfläche der SiO_2 -Proben zu untersuchen, wurden die vier Proben mit der größten spezifischen Oberfläche als Adsorbentien getestet. Abb. 7.2 zeigt die Adsorptionsisothermen von Metolachlor aus wässriger Lösung an diesen Substanzen.

Nach abflachender Steigung im Anfangsbereich zeigen die Isothermen einen ungefähr linearen Verlauf. Die Adsorptionsisotherme der Probe WG-C18-0.5M-450 steigt bei größeren Gleichgewichtskonzentrationen nochmals an, doch unter Berücksichtigung des Fehlers der Meßpunkte kann man auch diese Isothermen am ehesten dem C-Typ (konstante Steigung) zuordnen. Die adsorbierten Herbizidmengen der Proben zeigen deutliche Unterschiede (Tab. 7.2), korrelieren aber nur teilweise mit den Ergebnissen der N₂-Gasadsorptionsmessungen (Kap. 6.6).

Tab. 7.2: Auswertung der Metolachlor-Adsorptionsisothermen (Abb. 7.2)

	max. ads. Menge	GG-Konz.	ads. Anteil	Massenanteil
Probe	mg/g	ppm	%	%
WG-C18-0.5M-450	81.0	239.9	45.8	8.1
WG-C18-pH12-450	68.6	264.5	39.3	6.9
WG-Hya-pH12-450	49.9	313.9	28.4	5.0
WG-Hya-pH1-450	25.9	234.6	21.6	2.6

Die Probe WG-Hya-pH1-450 besitzt eine sehr große spezifische Oberfläche von 922 m²/g nach der t-Plot-Methode. Dieser Wert ist doppelt so groß wie die spezifische Oberfläche der Probe WG-C18-450. Dem entsprechend ist auch die adsorbierte Herbizidmenge der Probe WG-Hya-pH1-450 in etwa doppelt so groß wie die der Probe WG-C18-450. Die Probe WG-Hya-pH12-450 aber adsorbiert deutlich mehr Metolachlor, obwohl ihre spezifische Oberfläche nur geringfügig größer ist als die der Probe WG-Hya-pH1-450 ($S_{t-Plot} = 971 \text{ m}^2/\text{g}$). Dieser Unterschied muß also durch die unterschiedliche Struktur erklärt werden.

Die Probe WG-Hya-pH1-450 zeigt eine deutlich schlechtere Ordnung der Porenstruktur im Röntgenpulverdiffraktogramm als die Probe WG-Hya-pH12-450. Auch die Gasadsorptionsmessungen zeigen, daß beide Proben stark mikroporös sind, was meistens kein Indiz für eine geordnete Mesoporenstruktur ist. Die Mikroporenvolumina sind gleich, aber das Gesamtporenvolumen der Probe WG-Hya-pH1-450 ist kleiner.

Warum aber die Proben WG-C18-0.5M-450 und WG-C18-pH12-450 trotz kleinerer spezifischer Oberfläche mehr adsorbieren als die Hyamin-Proben, erscheint nicht logisch. Die Po

renradien nach der BJH-Methode sind bei allen Proben deutlich größer als das Metolachlormolekül und nur ein hoher Anteil an Mikroporen bzw. undefinierter und unporöser Struktur kann diesen Unterschied in den adsorbierten Mengen erklären. Dies ist wahrscheinlich bei den SiO₂-Proben, die aus Hyamin hergestellt wurden, der Fall. Die einzige grobe Korrelation findet sich zwischen der adsorbierten Herbizidmenge und dem aus Gasadsorptionsmessungen bestimmten Gesamtporenvolumen.

Da die Probe WG-C18-0.5M-450 von den reinen SiO₂-Proben die größte Herbizidmenge adsorbierte, wurde sie als Formulierungsmittel getestet.

7.1.2. Adsorption an modifizierten SiO₂-Oberflächen

Um die relativ hydrophile Oberfläche der hergestellten porösen Materialien zu hydrophobieren, wurde die Probe TEOS-C16-450 mit Trimethylchlorsilan umgesetzt. Nach der erfolgreichen Reaktion waren etwa 50% der Silanolgruppen auf der SiO₂-Oberfläche silyliert (Kap. 6.8). Daß dabei auch eine deutlich hydrophobere Oberfläche entstand, wurde aus den Wasserdampfadsorptionsmessungen ersichtlich (Kap. 6.10).

Abb. 7.3 zeigt die Adsorptionsisothermen von Metolachlor aus wässriger Lösung an den Proben TEOS-C16-450 und TEOS-C16-450-TMS sowie am hydrophoben Aerosil® (R972). Der Verlauf der Adsorptionsisothermen an der hergestellten porösen SiO₂-Probe vor und nach der Modifizierung der Oberfläche könnte kaum unterschiedlicher sein. Die adsorbierte Herbizidmenge der Probe TEOS-C16-450 ist zwar etwa doppelt so groß, wie die der Probe WG-C16-450 (Abb. 7.1), aber ihr Adsorptionsverhalten weicht ansonsten nicht wesentlich von dem der anderen reinen SiO₂-Proben ab. Die Isotherme verläuft ungefähr linear und zeigt bei höheren Gleichgewichtskonzentrationen eine leicht zunehmende Steigung. Insgesamt ist der adsorbierte Anteil mit 18.3 % zu gering für eine wirksame Slow-Release-Formulierung.

Durch die Modifikation der Oberfläche ändert sich das Adsorptionsverhalten dramatisch. Die Adsorptionsisotherme der Probe TEOS-C16-450-TMS verläuft fast vollständig auf der y-Achse, das heißt, daß bis zum Erreichen der Löslichkeitsgrenze von Metolachlor über 99 % des Herbizids aus wässriger Lösung adsorbiert wurden.

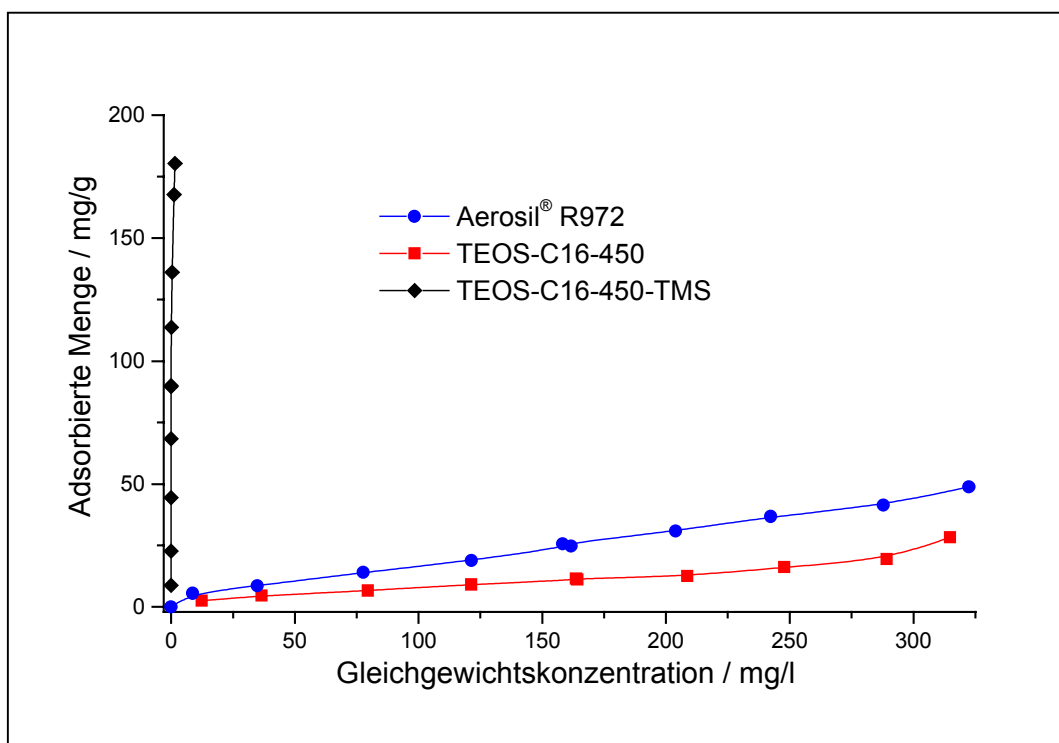


Abb. 7.3: Adsorptionsisothermen von Metolachlor an verschiedenen SiO₂-Proben

Der Verlauf der Isothermen entspricht dem H-Typ und deutet auf eine starke Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Adsorbens hin. Bei einer adsorbierten Menge von 180 mg Metolachlor pro Gramm Adsorbens ist die Isotherme aufgrund der begrenzten Löslichkeit des Herbizids zu Ende, aber es ist noch kein Plateau, also keine Sättigung erreicht. Wo die Grenze der Adsorptionskapazität von Metolachlor an diesem Adsorbens ist, ist somit nicht bestimmbar. Doch sie liegt über 18 % Massenanteil an Herbizid.

Tab. 7.3: Auswertung der Metolachlor-Adsorptionsisothermen (Abb. 7.3)

	max. ads. Menge	GG-Konz.	ads. Anteil	Massenanteil
Probe	mg/g	ppm	%	%
TEOS-C16-450	28.3	314.9	18.3	2.8
TEOS-C16-450-TMS	180.4	1.6	99.7	18.0
Aerosil® R972	48.9	322.5	27.5	4.9

Zum Vergleich wurde die Metolachloradsorption an Aerosil® R972 als Adsorbens getestet. Dieses flammenhydrolytisch hergestellte SiO₂-Material ist ebenfalls durch eine nachträgliche

Modifikation der Oberfläche hydrophobiert worden, wobei zwei Silanolgruppen mit einem Molekül Dimethyldichlorsilan zu einer $-O-Si(CH_3)_2-O$ -Gruppe auf der Partikeloberfläche reagiert haben. Die Teilchenoberfläche hat also eine gewisse chemische Ähnlichkeit mit der modifizierten Oberfläche der Probe TEOS-C16-450-TMS. Die vom Hersteller veröffentlichten Wasseradsorptionsisothermen von Aerosil[®] R972 deuten ebenfalls auf eine Hydrophobie der Oberfläche hin (Degussa, 1989).

Die Aerosilpartikel sind kugelförmig, sehr klein (16 nm) und nicht porös. Die spezifische Oberfläche ist mit $110 \text{ m}^2/\text{g}$ etwa 6 mal kleiner als bei der Probe TEOS-C16-450. Trotzdem adsorbiert Aerosil[®] R972 aufgrund der hydrophoberen Oberfläche mehr Metolachlor.

Allerdings zeigt der Verlauf der Isothermen keine besonders starke Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Adsorbens. Wäre allein die chemische Struktur der Oberfläche für die Stärke der Bindung zwischen Metolachlor und dem Adsorbens entscheidend, müßte die Adsorptionsisotherme an Aerosil[®] R972 (genau wie an TEOS-C16-450-TMS) dem H-Typ entsprechend steil ansteigen und dann aufgrund der geringen spezifischen Oberfläche bald in eine Sättigung laufen. Erst bei einer poröser Struktur mit passendem Porenradius und hydrophober Oberfläche resultiert eine derart starke Wechselwirkung. TEOS-C16-450-TMS hat nach der BJH-Methode einen mittleren Porendurchmesser von $1.4 - 1.6 \text{ nm}$. Die Poren sind somit $0.2 - 0.5 \text{ nm}$ größer als der längste Durchmesser des Metolachlormoleküls in der wahrscheinlich stabilsten Konformation. Ob die Stärke der Wechselwirkung für eine Herbizidformulierung aufgrund von Inaktivierung des Wirkstoff nicht sogar zu stark ist, wurde mit einer Formulierung getestet.

Desweiteren kann eine simple Berechnung Informationen über den Bedeckungsgrad des Herbizids auf der Oberfläche geben. Die maximale adsorbierte Menge Metolachlor an TEOS-C16-450-TMS betrug 180 mg/g . 180 mg Metolachlor entsprechen 0.634 mmol , was wiederum $3.82 \cdot 10^{20}$ Teilchen entspricht. Bei einem berechneten Platzbedarf des Metolachlormoleküls (in der stabilsten Konformation) von 1.0 nm^2 entsprechen $3.82 \cdot 10^{20}$ Metolachlorteilchen einer Oberfläche von 382 m^2 . Die aus N_2 -Gasadsorptionmessungen bestimmte spezifische Oberfläche der Probe TEOS-C16-450-TMS beträgt nach der t-Plot-Methode $438 \text{ m}^2/\text{g}$. Somit wäre der Bedeckungsgrad von Metolachlor 0.87 . Natürlich muß man bedenken, daß sowohl Herbizid- als auch Gasadsorptionsmessungen mit einem gewissen Fehler

behaftet sind und daß bei der Adsorption in Poren, die die Größe des Adsorbats haben, der Platzbedarf des adsorbierten Moleküls sicherlich etwas größer ist. Trotzdem liefert das Gedankenexperiment die Erkenntnis, daß noch keine Mehrschichtadsorption oder Aggregatbildung von Metolachlormoleküle auf der modifizierten SiO₂-Oberfläche stattgefunden hat.

7.1.3. Adsorption an organisch-anorganischen Hybridmaterialien

Im Hinblick auf mögliche Formulierungsmittel wurde auch die Adsorption von Metolachlor an den hergestellten porösen Hybridmaterialien untersucht. Abb. 7.4 zeigt die Adsorptionsisothermen des Herbizids aus wässriger Lösung an den Proben PTES-C16-Ex1 und MTES-C16-Ex1. Zum besseren Vergleich wurde die schon in Abb. 7.3 gezeigte Isotherme der Probe TEOS-C16-450 eingefügt.

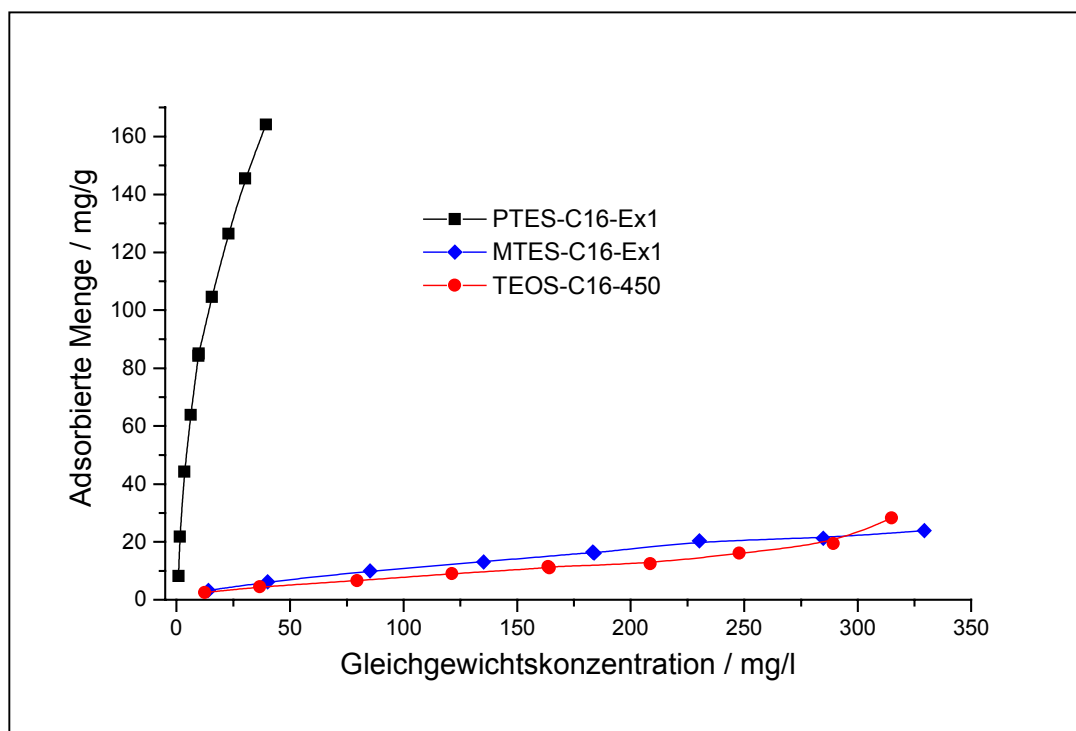


Abb. 7.4: Adsorptionsisothermen von Metolachlor an den organisch-anorganischen Hybridmaterialien

Die Probe MTES-C16-Ex1 adsorbiert im Anfangsbereich etwas mehr Metolachlor als TEOS-C16-450, bei großen Gleichgewichtskonzentrationen dann sogar weniger. Die Adsorptionsisotherme verläuft ungefähr linear und die adsorbierte Menge liegt in der Größenordnung der anderen reinen SiO₂-Proben, d. h. die Adsorption ist zu gering für eine wirksame Slow-Release-Formulierung.

Das durch ²⁹Si-MAS-NMR-Messungen bestimmte Verhältnis von Anzahl der Methylgruppen zu Anzahl der Silanolgruppen auf der Oberfläche der Probe MTES-C16-Ex1 beträgt 0.66 (Kap. 6.9). Die Wasserdampfadsorptionsmessungen zeigten, daß die Oberfläche etwas hydrophober ist, als die der reinen SiO₂-Proben. Dennoch ist die adsorbierte Metolachlormenge an diesem Adsorbens nicht größer. Der nach der BJH-Methode aus N₂-Gasadsorptionsmessungen bestimmte mittlere Porendurchmesser der Probe MTES-C16-Ex1 beträgt 1.0 nm. Dies könnte bedeuten, daß die meisten Poren zu klein für das Metolachlormolekül sind und nur die relativ kleine äußere Oberfläche für die Adsorption des Herbizids zur Verfügung steht.

Die Probe PTES-C16-Ex1 zeigt dagegen ein vollkommen anderes Adsorptionsverhalten. Der Verlauf der Isothermen ähnelt einer Langmuir-Isotherme mit sehr starkem Anstieg. Sie adsorbiert 164 mg/g, was einem Massenanteil von 16.4 % und einem adsorbierten Anteil von über 90 % des vorgelegten Herbizids entspricht (Tab. 7.4). Leider wird die Isotherme durch die begrenzte Löslichkeit von Metolachlor beendet, ohne daß ein Plateau, also eine Sättigung, erreicht wird.

Tab. 7.4: Auswertung der Metolachlor-Adsorptionsisothermen (Abb. 7.4)

	max. ads. Menge	GG-Konz.	ads. Anteil	Massenanteil
Probe	mg/g	ppm	%	%
TEOS-C16-450	28.3	314.9	18.3	2.8
MTES-C16-Ex1	23.9	329.3	15.4	2.4
PTES-C16-Ex1	164.4	39.4	91.3	16.4

Auch für diese Probe kann eine Berechnung des Bedeckungsgrades der Oberfläche mit dem Herbizids durchgeführt werden. Die maximale adsorbierte Menge Metolachlor an der Probe

PTES-C16-Ex1 beträgt 165 mg/g. 165 mg Metolachlor entsprechen 0.581 mmol, was wiederum $3.50 \cdot 10^{20}$ Teilchen entspricht. Bei einem berechneten Platzbedarf des Moleküls Metolachlor (in der stabilsten Konformation) von 1.0 nm^2 entsprechen $3.82 \cdot 10^{20}$ Teilchen Metolachlor einer Oberfläche von 350 m^2 . Die aus N_2 -Gasadsorptionmessungen bestimmte spezifische Oberfläche Probe PTES-C16-Ex1 beträgt $711 \text{ m}^2/\text{g}$ nach der t-Plot-Methode. Somit wäre der Bedeckungsgrad von Metolachlor 0.49.

Die maximale Beladung oder Adsorptionskapazität der Probe PTES-C16-Ex1 mit Metolachlor wird wahrscheinlich in der Größenordnung von 300 – 350 mg/g liegen. Der nach BJH bestimmte mittlere Porendurchmesser beträgt 1.2 nm. Diese Porengröße müsste für die Adsorption des Metolachlormoleküls optimal sein.

7.2. Adsorption von Sulfentrazon

Die Untersuchungen über das Adsorptionsverhalten von Sulfentrazon wurden ebenfalls an einigen der porösen Materialien durchgeführt. Desweiteren wurden die käuflichen und selbst hergestellten organophilen Bentonite sowie ein Schichtdoppelhydroxid als Adsorbens getestet. Die Bestimmung der Sulfentrazon-Adsorptionsisothermen erfolgte aus wässriger Lösung mit einem pH von 9 – 10 (entionisiertes Wasser durch Zugabe von 2 ml 1M NaOH pro Liter alkalisiert) und nach einer Gleichgewichtseinstellungszeit von 3 Tagen.

7.2.1. Adsorption an porösem SiO_2

Der Verlauf der Adsorptionsisothermen an drei porösen SiO_2 -Materialien ist mehr oder weniger linear (Abb. 7.5). Die adsorbierte Masse von Sulfentrazon an den Proben WG-C12-450 und WG-C16-450 ist mit etwa 8 % der Gesamtherbizidmenge noch geringer als die adsorbierte Masse von Metolachlor an diesen Proben (Tab. 7.5. und 7.1.).

Ein Effekt durch die unterschiedlichen Porendurchmesser der Adsorbentien (wie bei der Adsorption von Metolachlor) ist nicht zu beobachten, obwohl der Porendurchmesser der Probe WG-C12-450 mit 1.6 nm (nach BJH) optimal für eine Adsorption von Sulfentrazon mit einem

maximalen Moleküldurchmesser von 1.38 nm wäre. Wahrscheinlich ist die negative Oberflächenladung der SiO₂-Proben (Kap. 6.12) für die schwache Adsorption des anionischen Sulfentrazon verantwortlich.

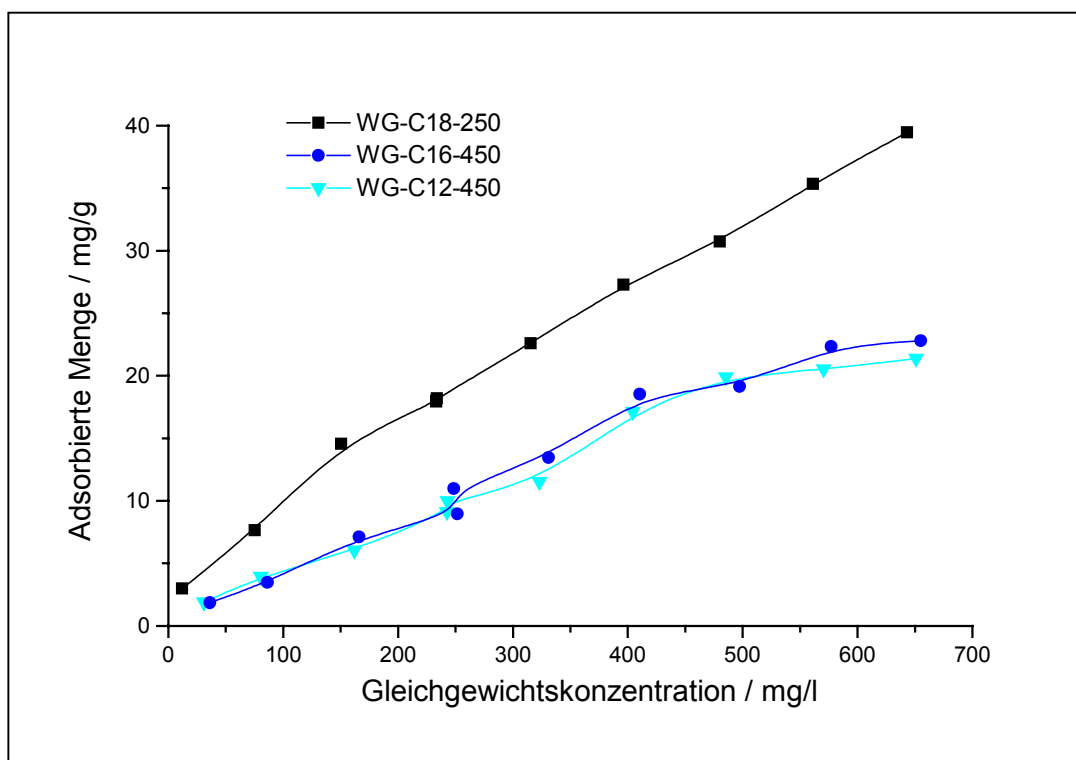


Abb. 7.5: Adsorptionsisothermen von Sulfentrazon an porösen SiO₂-Proben

Lediglich die Probe WG-C18-250 adsorbiert eine etwas größere Menge an Sulfentrazon. Die Ursache dafür ist wahrscheinlich die leicht erhöhte Hydrophobie der Oberfläche dieser Probe (Kap.6.10), die aus der unvollständigen Verbrennung des Tensids bei 250 °C resultiert. Trotzdem sind die Wechselwirkungen von Sulfentrazon mit diesen Adsorbentien viel zu schwach für eine wirksame Slow-Release-Formulierung.

Tab. 7.5: Auswertung der Sulfentrazon-Adsorptionsisothermen (Abb. 7.5)

	max. ads. Menge	GG-Konz.	ads. Anteil	Massenanteil
Probe	mg/g	ppm	%	%
WG-C12-450	21.4	650.9	7.6	2.1
WG-C16-450	22.8	655.1	8.0	2.3
WG-C18-250	39.5	643.0	13.3	3.9

7.2.2. Adsorption an organisch-anorganischen Hybridmaterialien

Abb. 7.6 zeigt die Adsorptionsisotherme von Sulfentrazone an der Probe PTES-C16-Ex1. Der Verlauf der Isothermen deutet auf eine sehr schwache Wechselwirkung hin bzw. auf eine starke Konkurrenz zur Adsorption von Lösungsmittelmolekülen. Die adsorbierte Herbizidmenge ist, im Gegensatz zur Adsorption von Metolachlor an dieser Probe, mit einem adsorbierten Anteil von 9.3 % bei einem Massenanteil von 2.6 % genauso gering wie an den reinen SiO₂-Proben (Tab. 7.5).

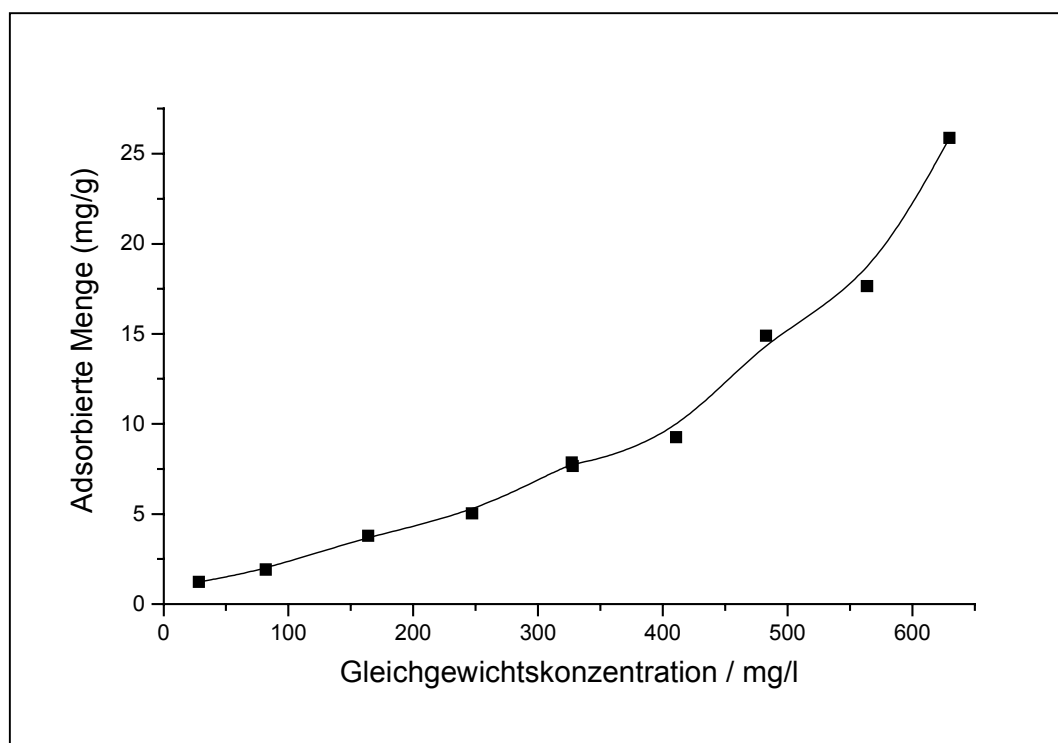


Abb. 7.6: Adsorptionsisotherme von Sulfentrazon an PTES-C16-Ex1

Die Oberfläche der Probe PTES-C16-Ex1 ist zwar relativ hydrophob, aber auch negativ geladen. Die negative Oberflächenladung scheint den stärkeren Einfluß auf das Adsorptionsverhalten des bei alkalischem pH-Wert negativ geladenen Sulfentrazonmoleküls zu haben. Außerdem beträgt der nach der BJH-Methode bestimmte mittlere Porendurchmesser der Probe PTES-C16-Ex1 1.2 nm. Diese Poren könnten für das Sulfentrazonmolekül mit einem berechneten längsten Moleküldurchmesser von 1.38 nm zu klein sein.

7.2.3. Adsorption am Schichtdoppelhydroxid

Abb. 7.7 zeigt die Adsorptionsisotherme von Sulfentrazon am Mg-Al-NO₃-Doppelhydroxid. Obwohl der Verlauf der Isothermen eher auf eine schwache Wechselwirkung zwischen dem Herbizid und dem Doppelhydroxid hindeutet, bzw. auf eine starke konkurrierende Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel Wasser, beträgt der adsorbierte Anteil 89.7 % bei einem maximalen Massenanteil von 12.1 %.

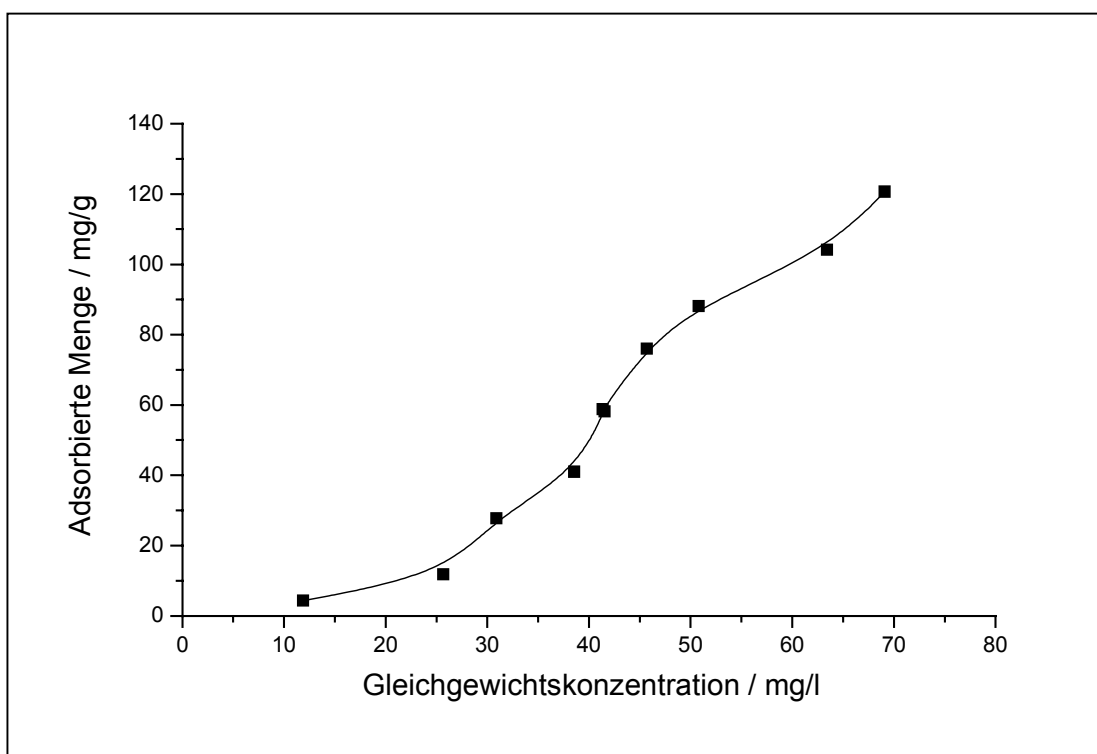


Abb. 7.7: Adsorptionsisotherme von Sulfentrazon am Mg-Al-NO₃-Doppelhydroxid

Die Ursache liegt in der kationischen Oberflächenladung des Schichtdoppelhydroxids (Kap. 4.4), so daß das anionische Sulfentrazon aufgrund elektrostatischer Wechselwirkung gebunden wird.

7.2.4. Adsorption an organophilen Bentoniten

Abb. 7.8 zeigt die Adsorptionsisothermen von Sulfentrazon an den käuflichen Produkten Tixogel[®] VP und Tixogel[®] VZ aus wässriger Lösung bei pH = 9 – 10. Der Verlauf der Isothermen entspricht dem H-Typ, offenbart also eine starke Affinität des Herbizids an diesen organisch-modifizierten Bentoniten. Beide Proben adsorbieren die vorgelegte Herbizidmenge vollständig, bis die Isotherme in eine Sättigung mündet.

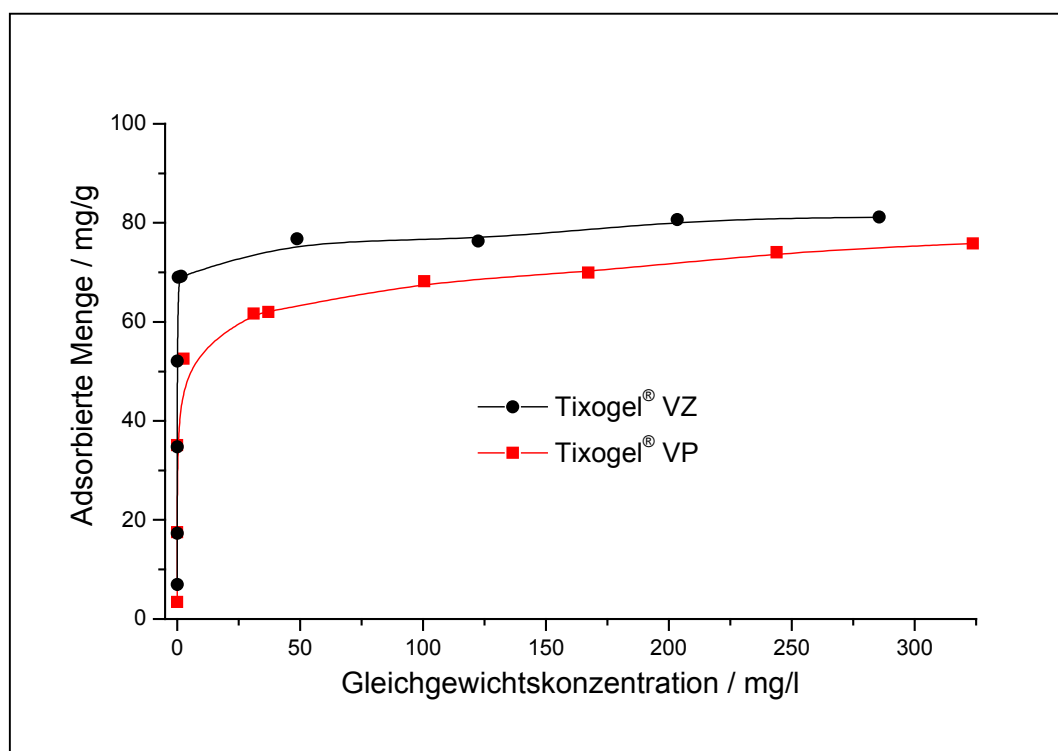


Abb. 7.8: Adsorptionsisothermen von Sulfentrazon an Tixogel[®] VP und Tixogel[®] VZ

Abb. 7.9 zeigt die Adsorptionsisothermen von Sulfentrazon an den durch Kationenaustausch selbst hergestellten organophilen Bentoniten aus wässriger Lösung bei pH = 9 – 10. Der Verlauf der Isothermen entspricht ebenfalls dem H-Typ und deutet wieder auf eine starke Wechselwirkung des Herbizids mit diesen Adsorbentien hin. Alle Proben adsorbieren die vorgelegte Herbizidmenge vollständig, bis die Isotherme in eine Sättigung mündet. Allerdings zeigen sich deutliche Unterschiede in den Plateauwerten.

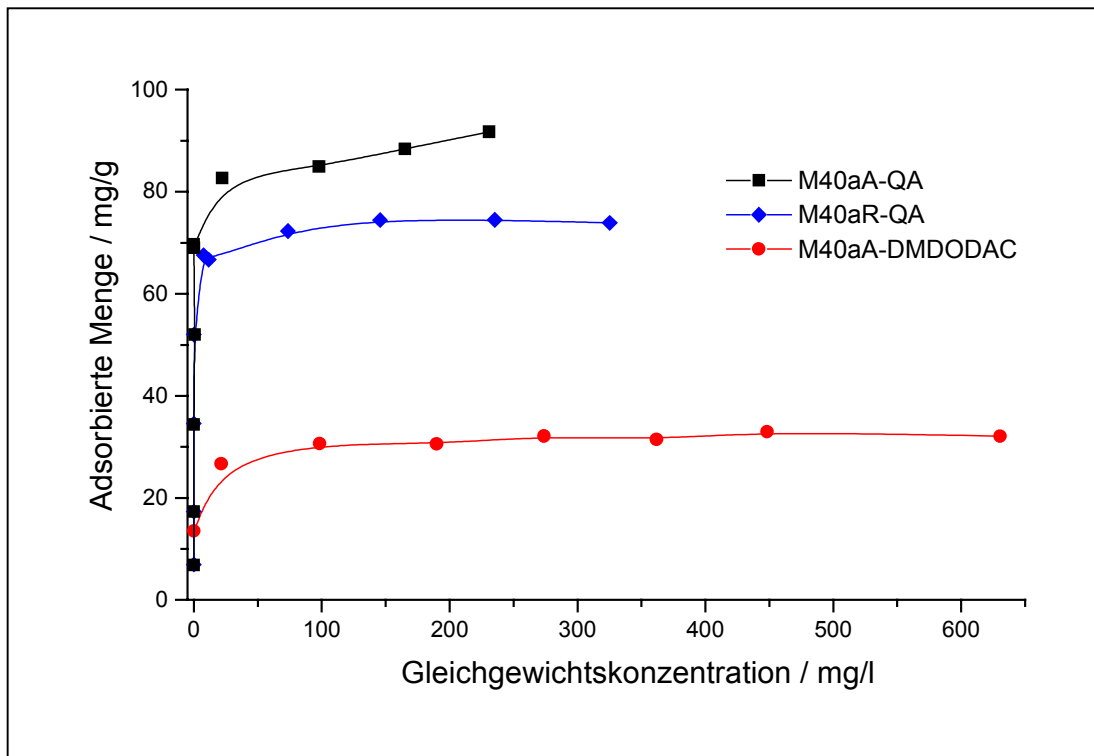


Abb. 7.9: Adsorptionsisothermen von Sulfentrazone an organophilen Bentoniten

Tab. 7.6 gibt nur den Massenanteil bei der maximal adsorbierten Menge an, da alle Proben bis zum Erreichen der Sättigung 100 % der vorgelegten Herbizidmenge adsorbieren.

Tab. 7.6: Adsorbierte Herbizidmenge und Massenanteil Sulfentrazone bei den organophilen Bentoniten

Probe	max. ads. Menge mg/g	Massenanteil %
Tixogel [®] VP	75.8	7.6
Tixogel [®] VZ	81.1	8.1
M40aA-QA	91.8	9.2
M40aR-QA	74.5	7.4
M40aA-DMDODAC	32.9	3.3

7.3. Charakterisierung der Adsorbentien nach dem Adsorptionsvorgang

Um die Adsorptionskinetik zu untersuchen wurden 500 mg der Probe WG-C18-450 in 200 ml einer Metolachlorlösung der Konzentration 136 ppm dispergiert, unter ständigem Rühren wurden nach verschiedenen Zeitintervallen 1 ml der Lösung abpipetiert und der Metolachlorgehalt mittels HPLC-Messung bestimmt. Abb. 7.10 zeigt den Verlauf der Metolachlorkonzentration in Abhängigkeit von der Zeit.

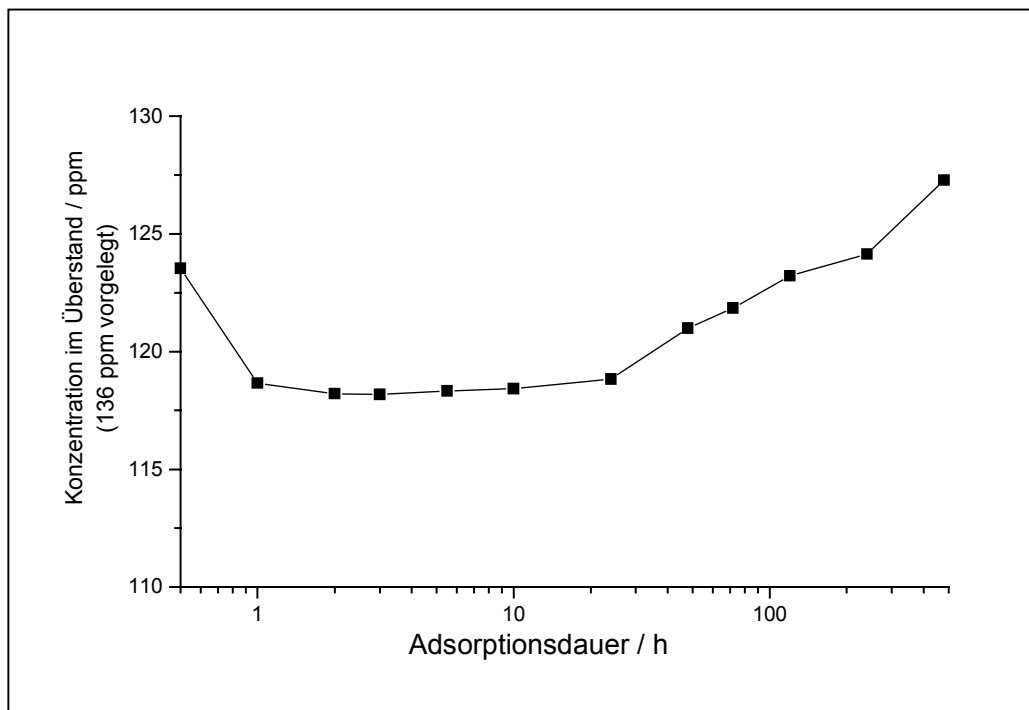


Abb. 7.10: Adsorptionskinetik von Metolachlor an der Probe WG-C18-450

Nach etwa zwei bis drei Stunden erreichte die Herbizidmenge im Überstand ein Minimum, das heißt die adsorbierte Menge war schon nach ungefähr zwei Stunden maximal. Die Adsorption war danach über einen Zeitraum von 24 Stunden im Gleichgewicht. Doch nach zwei Tagen nahm die adsorbierte Menge wieder ab. Danach wurde sie kontinuierlich geringer.

Obwohl die Metolachlor-Adsorption schon nach etwa zwei Stunden beendet war, war es aus versuchstechnischen Gründen einfacher, die Gleichgewichtskonzentration nach 24 Stunden zu bestimmen.

Daß die adsorbierte Herbizidmenge über einen längeren Zeitraum wieder abnahm, war überraschend. Deshalb wurden einige Adsorptionsmessungen nach einem Zeitraum von 7 Tagen wiederholt. Abb. 7.11 zeigt die Adsorptionsisothermen von Metolachlor an der Probe WG-C18-pH12-450 nach einer Adsorptionsdauer von 24 Stunden und 7 Tagen.

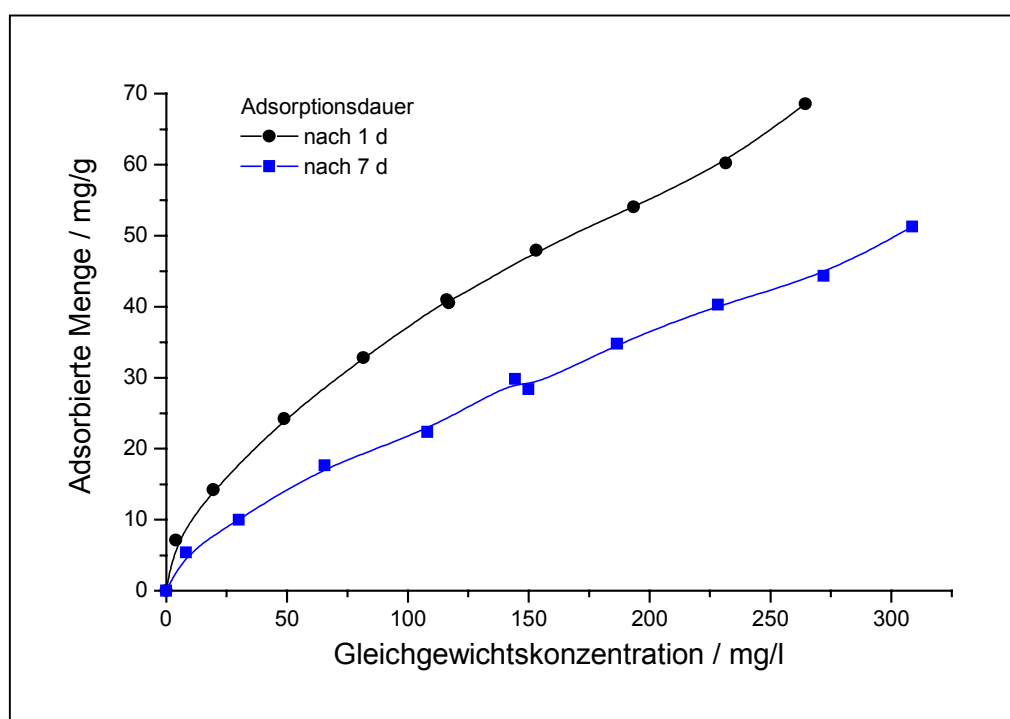


Abb. 7.11: Adsorptionsisothermen von Metolachlor an WG-C18-pH12-450

Die adsorbierte Menge nimmt nach 1 Woche deutlich ab. Der maximal adsorbierte Herbizidanteil sinkt von 39 % auf 29 % wobei der adsorbierte Massenanteil von 7 % auf 5 % sinkt.

Abb. 7.12 zeigt die Adsorptionsisothermen von Metolachlor an TEOS-C16-450 ebenfalls nach einer Gleichgewichtszeit von 24 Stunden und einige der Messpunkte nach 7 Tagen. Die adsorbierte Menge dieser Proben nimmt ebenfalls deutlich ab. Der maximal adsorbierte Herbizidanteil sinkt von 18 % auf 7.5 % wobei der Massenanteil von 3 % auf 1 % sinkt.

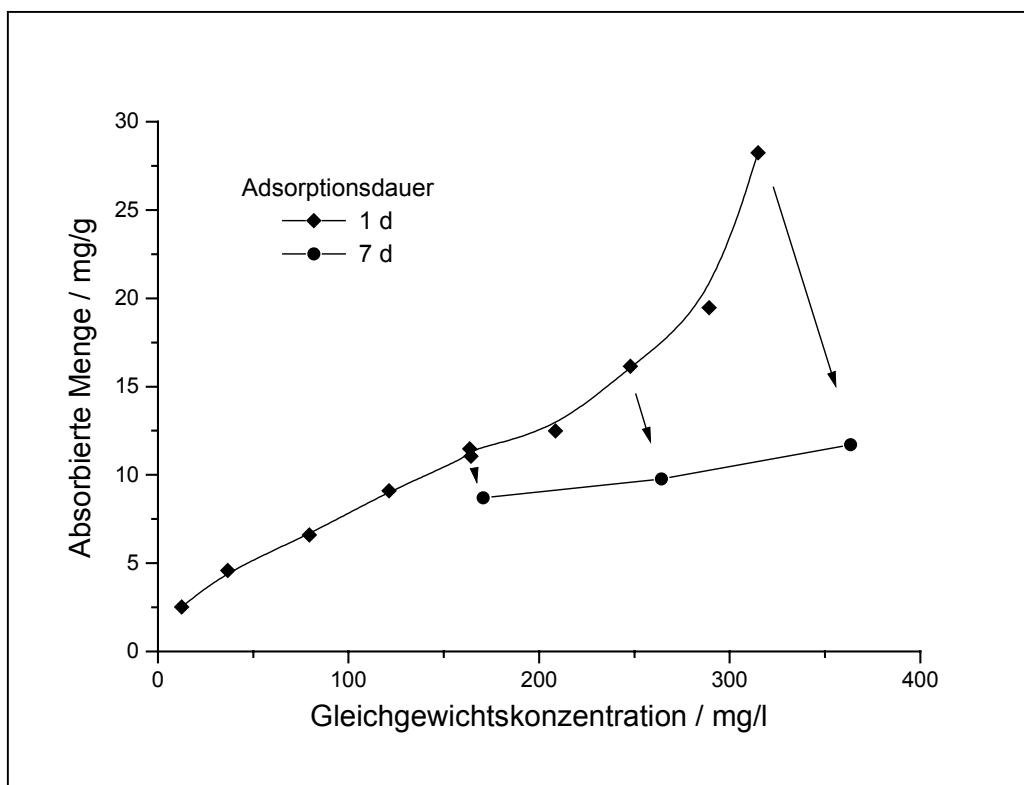


Abb. 7.12: Adsorptionsisotherme von Metolachlor an TEOS-C16-450

In Abb. 7.13 sind die Adsorptionsisothermen von Sulfentrazon an der Probe WG-C16-450 nach einer Gleichgewichtseinstellungszeit von 18 Stunden, 90 Stunden und 162 Stunden dargestellt. Die adsorbierte Menge nach einer Adsorptionsdauer von 90 Stunden ist deutlich größer als die adsorbierte Menge nach einer Adsorptionsdauer von 18 Stunden. Allerdings nimmt die adsorbierte Herbizidmenge nach einer Adsorptionsdauer von 162 Stunden wieder stark ab (Tab. 7.7). Daher wurden die Sulfentrazon-Adsorptionsisothermen nach einer Gleichgewichtseinstellungszeit von 3 Tagen aufgenommen.

Die Adsorption von Sulfentrazon an den porösen SiO₂-Proben ist also deutlich langsamer als die von Metolachlor. Aber auch hier war die starke Abnahme der adsorbierten Menge nach einer Equilibrierungszeit von einer Woche zu beobachten.

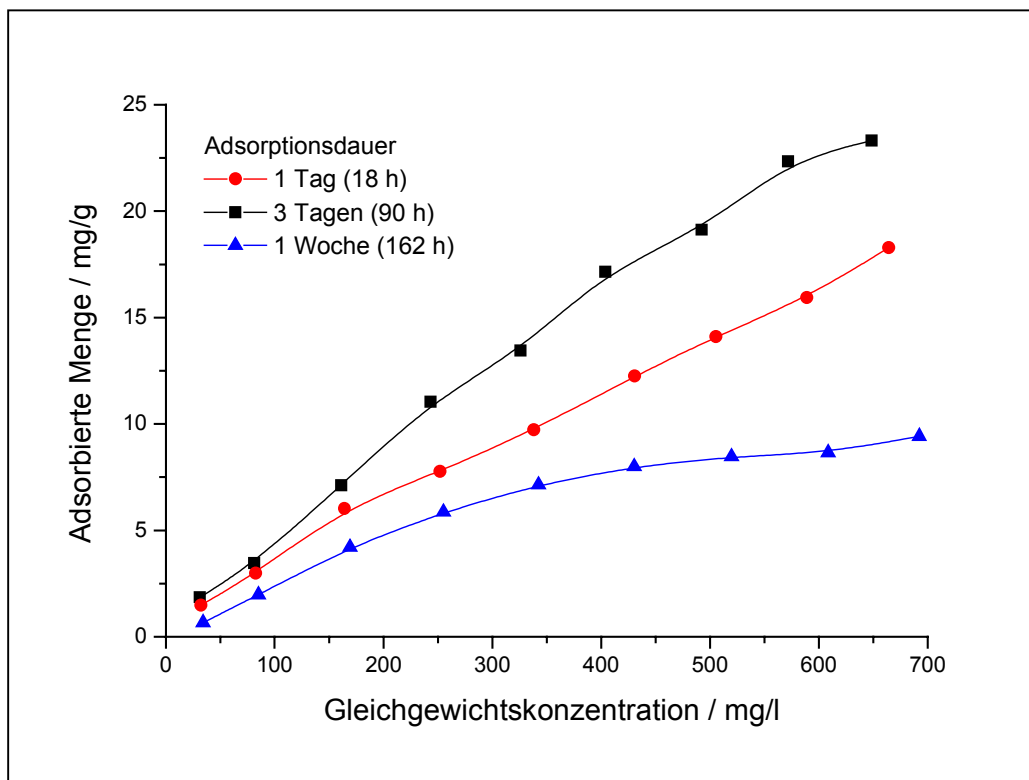


Abb. 7.13: Adsorptionsisothermen von Sulfentrazone an WG-C16-450

Tab. 7.7: Auswertung der Sulfentrazone-Adsorptionsisothermen (Abb. 7.13)

	max. ads. Menge	GG-Konz.	ads. Anteil	Massenanteil
Probe	mg/g	ppm	%	%
WG-C16-450 (18 h)	18.3	664.3	6.4	1.8
WG-C16-450 (90 h)	22.8	655.1	8.0	2.3
WG-C16-450 (162 h)	8.7	694.6	3.0	0.9

Um die Ursache dafür zu finden, wurden einige Adsorbentien nach Aufnahme der Herbizid-Adsorptionsisothermen isoliert und (ohne sie nochmal zu waschen) im Exsikkator über Silicagel getrocknet und erneut charakterisiert. Abb. 7.14 zeigt die N₂-Gasadsorptionsisothermen der Probe PTES-C16-Ex1 vor und nach der Aufnahme der Metolachlor-Adsorptionsisotherme.

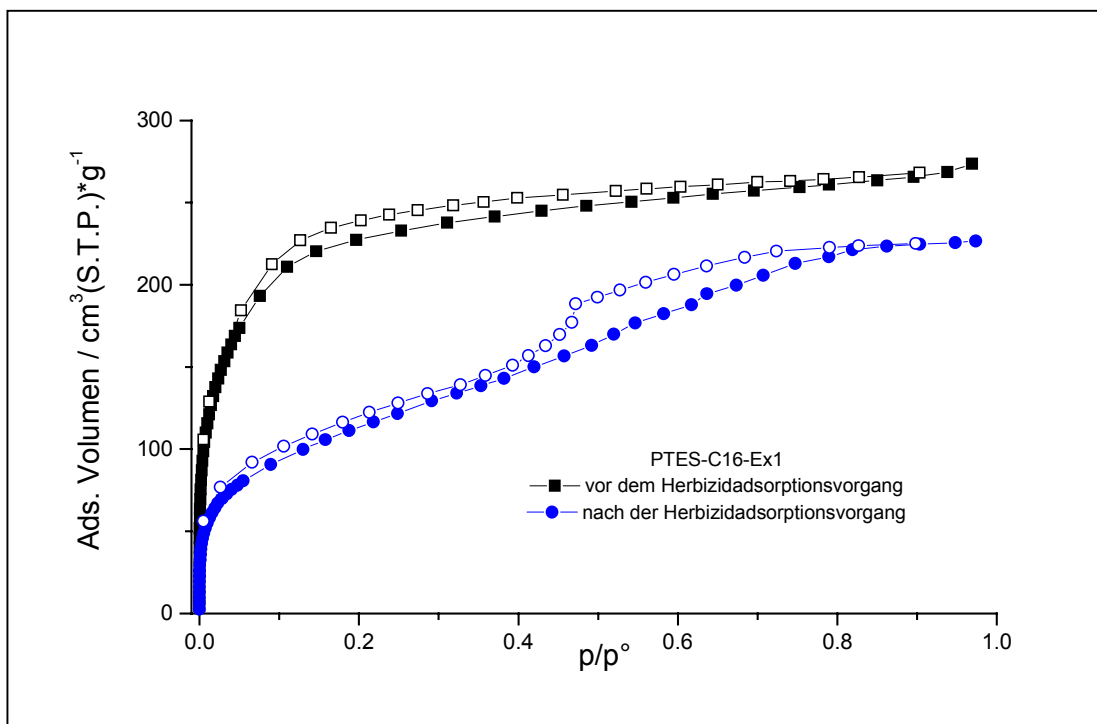


Abb. 7.14: N₂-Gasadsorptionsisothermen der Probe PTES-C16-Ex1 vor und nach der Metolachlor-Adsorption

Wie aus dem Verlauf der Gasadsorptionsisothermen und aus ihrer Auswertung (Tab. 7.8) zu sehen ist, wurde die poröse Struktur während der Aufnahme der Adsorptionsisothermen, also durch simples Schütteln einer Dispersion der porösen Probe in neutralem Wasser bei 25 °C, teilweise zerstört. Die spezifische Oberfläche sinkt auf ungefähr die Hälfte des ursprünglichen Wertes und auch das Mikroporenvolumen nimmt etwa um die Hälfte ab.

Tab. 7.8: N₂-Gasadsorptionsmessungen der Probe PTES-C16-Ex1 vor und nach der Metolachlor-Adsorption

	S _{BET}	S _{T-Plot}	BJH	V _{mikro}
Probe	m ² /g	m ² /g	ø / nm	μl/g
PTES-C16-Ex1 vor der Adsorption	836	711	1.2	116
PTES-C16-Ex1 nach der Adsorption	408	312	3.8	56

In Abb. 7.15 sind die Röntgenpulverdiffraktogramme der Probe PTES-C16-Ex1 vor und nach der Aufnahme der Metolachlor-Adsorptionsisothermen sowie das XRD des Rohproduktes PTES-C16-R dargestellt.

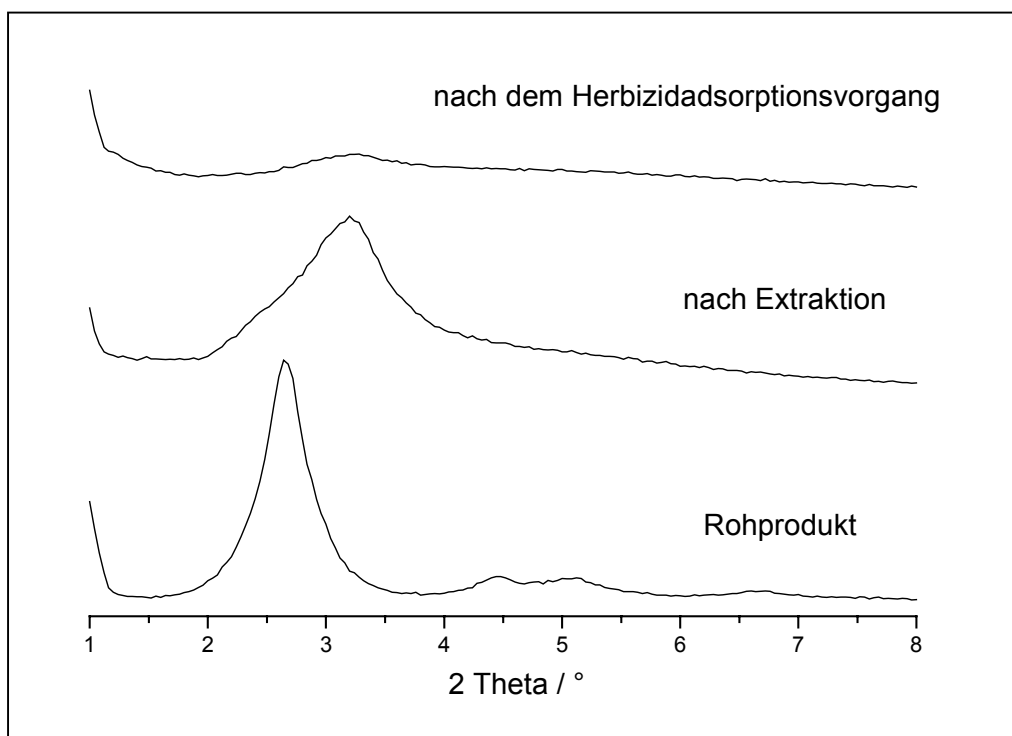


Abb. 7.15: XRD der Proben PTES-C16-R und PTES-C16-Ex1 vor und nach der Metolachlor-Adsorption

Auch in den Röntgenpulverdiffraktogrammen erkennt man eine Abnahme der porösen Struktur der SiO_2 -Probe. Der nach der Extraktion noch deutlich erkennbare Reflex ist nach dem Adsorptionsvorgang fast verschwunden, die poröse Struktur wird durch Hydrolyse zerstört.

Auch die N_2 -Gasadsorptionsisothermen (Abb. 7.16.) zeigen eine deutliche Zerstörung der porösen Struktur. Die spezifische Oberfläche der Probe TEOS-C16-450 sinkt um über die Hälfte, die der Probe TEOS-C16-450-TMS weniger stark (Tab. 7.9). Die nachträgliche Modifizierung der Oberfläche scheint also die Stabilität der porösen Struktur gegen die Hydrolyse durch Wasser zu erhöhen.

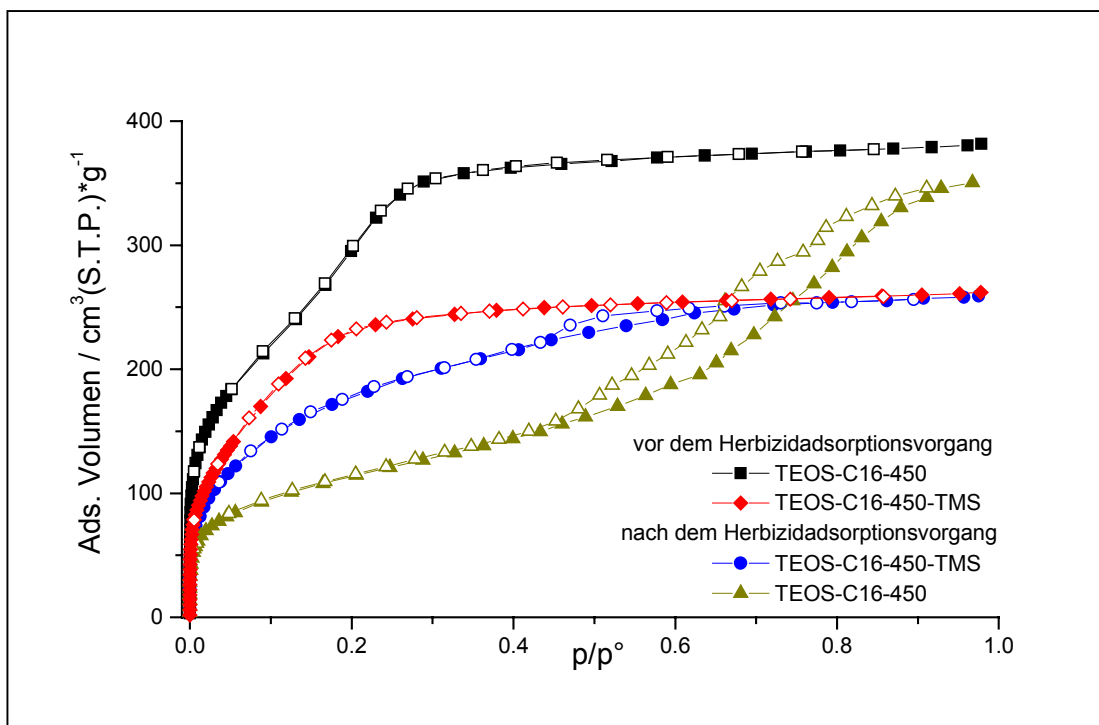


Abb. 7.16: N₂-Gasadsorptionsisothermen der Proben TEOS-C16-450 und TEOS-C16-450-TMS vor und nach der Metolachlor-Adsorption

In jedem Fall scheinen die Faktoren Synthese, Tensidentfernung und Nachbehandlung einen Einfluß auf die Stabilität der porösen Struktur gegenüber der Hydrolyse durch Wasser zu haben. Doch war bei allen porösen SiO₂-Proben eine Abnahme der Ordnung der Porenstruktur durch die Aufnahme der Herbizidadsorptionsisothermen zu beobachten.

Tab. 7.9: N₂-Gasadsorptionsmessung der Proben TEOS-C16-450 und TEOS-C16-450-TMS vor und nach dem Herbizidadsorptionsvorgang

	S _{BET}	BJH	S _{t-Plot}	V _{mikro}
Probe	m ² /g	ø / nm	m ² /g	µl/g
TEOS-C16-450 (vor Herbizidadsorption)	1070	2.0	595	148
TEOS-C16-450-TMS (vor Herbizidadsorption)	838	1.4 – 1.6	438	98
TEOS-C16-450 (nach Herbizidadsorption)	405	6.2	272	69
TEOS-C16-450-TMS (nach Herbizidadsorption)	648	3.6	561	63

Kapitel 8

Herbizidformulierungen

Zur Herstellung von Herbizidformulierungen wurden insbesondere die Adsorbentien eingesetzt, die eine deutlich erhöhte Wechselwirkung mit dem Herbizid zeigten und eine ausreichende Menge des Herbizids binden konnten.

8.1. Formulierungen mit Metolachlor

Es wurden drei Formulierungen mit Metolachlor hergestellt und zwar mit den porösen SiO₂-Proben WG-C18-0.5M-450, TEOS-C16-450-TMS und PTES-C16-Ex1. Diese drei Adsorbentien wurden eingesetzt, weil sie den größten Anteil an Metolachlor adsorbieren konnten. Die hergestellten Formulierungen wurden mit der Abkürzung FM und einer laufenden Nummer benannt.

Zur Herstellung der Formulierungen wurde jeweils 1 g des Adsorbens in 100 ml Methanol mit Hilfe eines Ultra-Turrax-Rührers T 25 (Janke & Kunkel, IKA Labortechnik) und anschließender kurzer Ultraschallbehandlung dispergiert. Das technische Metolachlor (96 %) wurde in 100 ml Methanol gelöst. Die Lösung wurde langsam und unter Rühren zur Dispersion zugegossen. Die genauen Angaben über die jeweils eingesetzten Massen sind in Tab. 8.1 zusammengestellt. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur wurde die Mischung im Vakuum eingedampft, wobei darauf geachtet wurde, daß die Temperatur des Wasserbades nicht über 40 °C stieg. Der Feststoff wurde anschließend im Exsikkator über Silicagel getrocknet.

Tab. 8.1: Die Metolachlor-Formulierungen

Formulierung	Adsorbens	Masse	Metolachlormenge	a _i
FM1	PTES-C16-Ex1	1.02 g	156.6 mg	13%
FM2	TEOS-C16-450-TMS	1.06 g	150.3 mg	12.5%
FM3	WG-C18-0.5M-450	1.01 g	82.0 mg	7.3%

Die hergestellten Formulierungen wurden mit Hilfe von biologischen Tests untersucht. Mit den sogenannten Leachingtests wurde das Auswaschverhalten der Formulierung getestet und mit den Phytotoxizitätstest ihre Wirksamkeit. Abb. 8.1 zeigt das Ergebnis des Leachingtests der Formulierung FM1 und der kommerziellen Formulierung Dual im Vergleich. Aufgetragen ist die Wachstumshemmung der Borstenhirse (*Setaria macrochaeta*) durch das Herbizid über die Säulenlänge. Dabei entspricht die Säulenlänge der Bodentiefe, in die der Wirkstoff ausgewaschen wurde. Die Pflanzen dienen sozusagen als biologischer Indikator, um zu zeigen, welche Wirkstoffkonzentration sich in welcher Bodentiefe befindet. Die Höhe der Testpflanzen wurde mit dem Pflanzenwachstum in einer Säule verglichen, die nicht mit Herbizid behandelt wurde. Also bedeutet 100 % Hemmung kein Pflanzenwachstum und 0 % Hemmung heißt, daß die Pflanzenhöhe der der Vergleichsprobe ohne Herbizid entspricht.

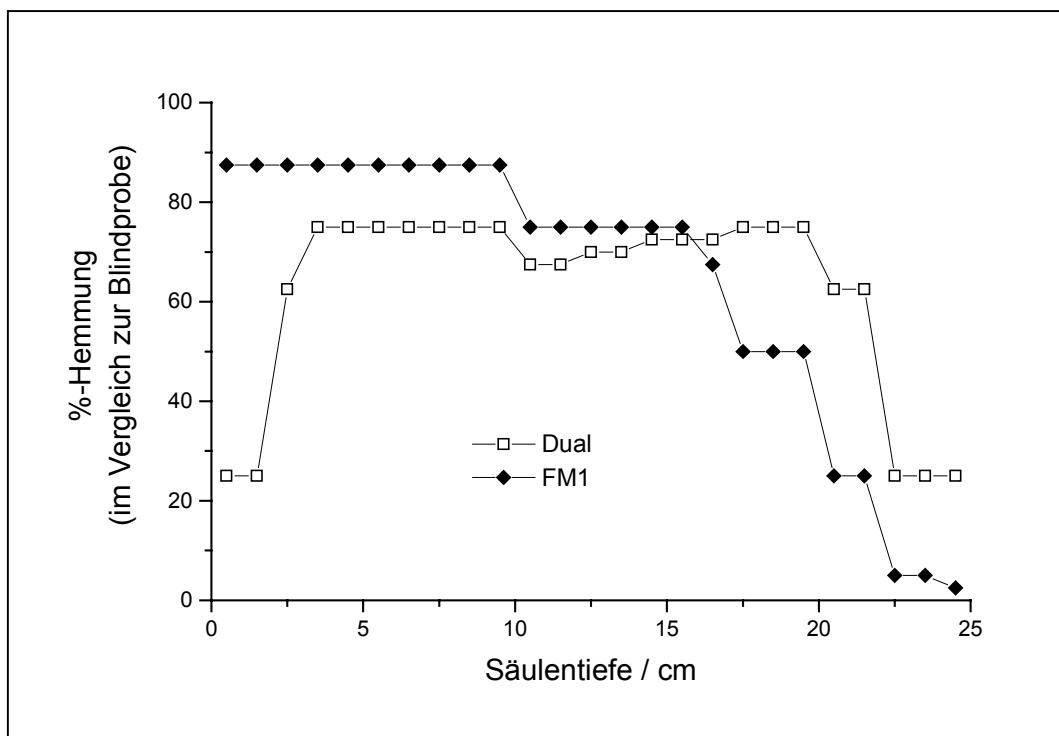


Abb. 8.1: Ergebnis des Leachingtests der Formulierung FM1

Die Hemmung des Pflanzenwachstums durch die Formulierung FM1 beträgt bis zu einer Säulentiefe von 9 cm 88 %. Das heißt, daß die Höhe der Testpflanze an dieser Stelle nur 12 % der Höhe der Pflanzen entspricht, die nicht mit Herbizid behandelt wurden. Mit zunehmender Säulentiefe nimmt die Hemmung immer mehr ab, bis sie bei 25 cm fast bis auf 0 % gesunken ist. Dem zufolge wurde der Wirkstoff nicht bis in die unteren Sandschichten ausgewaschen.

Im Vergleich dazu ist der Wirkstoff der kommerziellen Formulierung Dual aus den oberen Zentimetern der Säule relativ stark ausgewaschen worden; die Wachstumshemmung beträgt hier nur noch 25 %. Über einen weiten Bereich in der Mitte der Säule, zwischen 3 – 20 cm Säulentiefe, beträgt die Wachstumshemmung ungefähr 75 %. Hier befindet sich die Hauptmenge des Wirkstoffs aus dem käuflichen Produkt. Bei einer Säulentiefe von 25 cm geht die Hemmung des Pflanzenwachstums dann wieder auf einen Wert von 25 % zurück, also wurde der Wirkstoff noch nicht komplett bis in die unteren Sandschichten ausgewaschen.

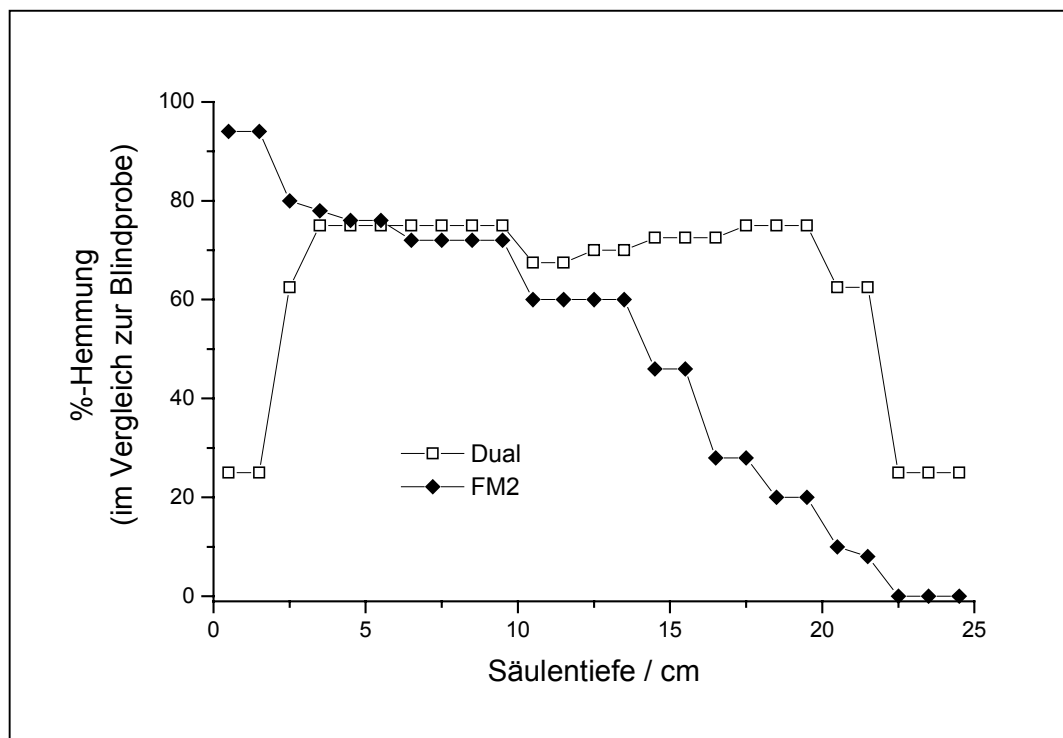


Abb. 8.2: Ergebnis des Leachingtests der Formulierung FM2

Im Gegensatz zu Dual hält FM1 den Wirkstoff in den oberen Erdschichten der Säule fest, trotz der relativ großen Wassermenge, die durch die Säule strömt. Ein geringer Anteil des Wirkstoff aus der Formulierung FM1 wird zwar ausgewaschen, doch ebenfalls deutlich weniger als im Vergleich zum Dual.

Ein ähnliches Verhalten zeigt die Formulierung FM2 (Abb. 8.2). In den obersten zwei Zentimetern der Säule ist die Wachstumshemmung 94 % der Pflanzenhöhe der Vergleichspflanzen. Dann nimmt sie mit zunehmender Säulentiefe auf einen Wert von 0 % ab, und zwar noch deutlich schneller als bei der Formulierung FM1. FM2 hält den Wirkstoff trotz großer simu

lierter Niederschlagsmenge noch etwas stärker in den oberen Erdschichten fest als FM1. Die Kurve der Wachstumshemmung von Dual ist identisch mit der Kurve aus Abb. 8.1, da diese biologischen Tests in einer Versuchsreihe durchgeführt wurden.

Abb. 8.3 zeigt das Ergebnis des Leachingtests der Formulierung FM3. Wie schon auf den ersten Blick zu erkennen ist, zeigt der Wirkstoff aus FM3 das gleiche Auswaschverhalten wie durch die kommerzielle Formulierung.

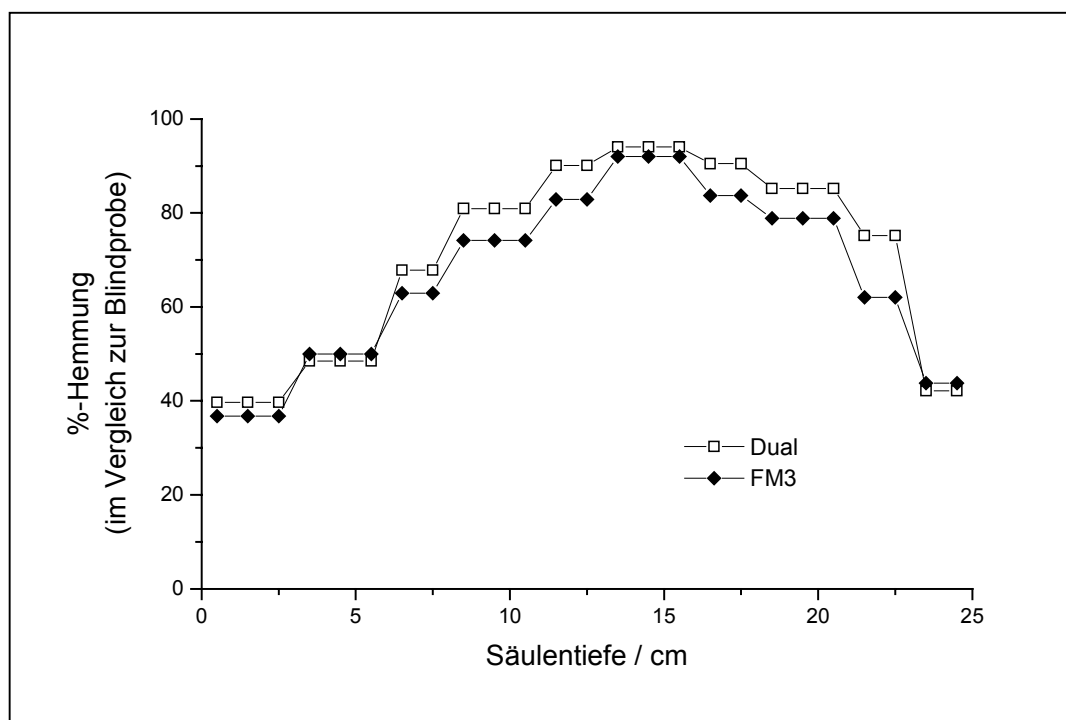


Abb. 8.3: Ergebnis des Leachingtests der Formulierung FM3

Der größte Anteil des Herbizid aus beiden Formulierungen befindet sich in der Mitte der Säule zwischen 13 – 16 cm. Im oberen Bereich beträgt die Wachstumshemmung nur etwa 40 %, genauso wie am Ende der Säule. Diese Formulierung zeigt also kein Rückhaltevermögen des Wirkstoffs Metolachlor in den oberen Erdschichten. Der Wirkstoff dieser Formulierung wäscht genauso stark aus wie der Wirkstoff des käuflichen Produkts Dual, der als Emulsionskonzentrat praktisch sofort vollständig in Lösung geht.

Die Leachingtests bestätigen, was aufgrund der ermittelten Adsorptionsisothermen der Herbizide aus Wasser schon vermutet wurde. Die „reinen“ SiO₂-Materialien mit hydrophiler Oberfläche zeigen nur eine sehr schwache Wechselwirkung mit dem Herbizid und praktisch kein

Rückhaltevermögen für den Wirkstoff in den oberen Bodenschichten. Aber die porösen SiO_2 -Proben, deren hydrophile Oberfläche aufgrund einer veränderten Synthese oder durch eine nachträgliche Reaktion hydrophobiert wurde, zeigen eine starke Wechselwirkung mit dem Herbizid. Die mit diesen modifizierten SiO_2 -Proben hergestellten Formulierungen lassen unter den gegebenen Bedingungen praktisch kein Metolachlor in eine Bodentiefe von 25 cm vordringen, trotz eines sandigen Bodens und einer Bewässerungsrate von $500 \text{ m}^3 / \text{ha}$. Gleichzeitig hemmen sie das Pflanzenwachstum im Bereich oberer Erdschichten stark. Diese Formulierungen zeigen also eine verbesserte Langzeitwirkung bei reduzierter Herbizidmenge und verhindern die Kontamination des Grundwassers.

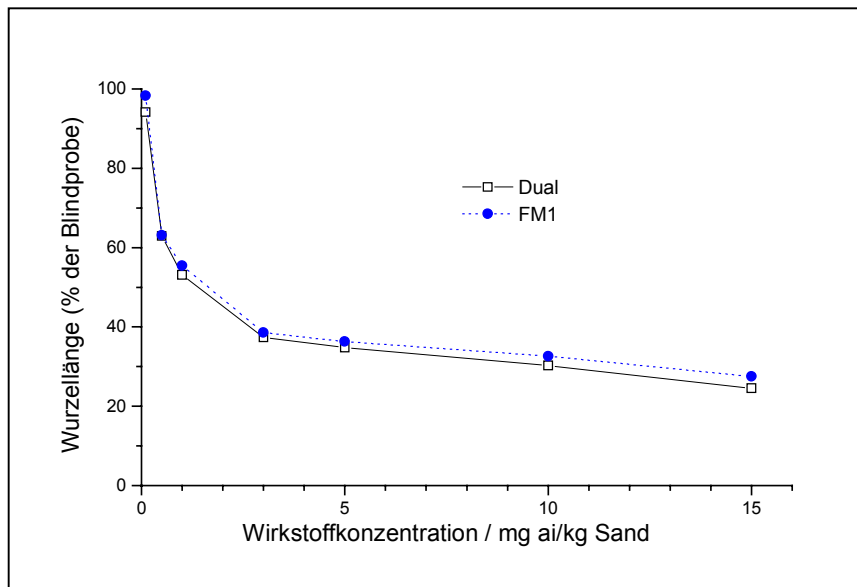


Abb. 8.4: Phytotoxizitätstest der Formulierung FM1

Ob der Wirkstoff in der Formulierung immer noch für die Pflanze zugänglich, also bioaktiv ist, sollen die Phytotoxizitätstests zeigen. Abb. 8.4 zeigt das Ergebnis des Phytotoxizitätstests der Formulierung FM1. Aufgetragen ist die Wurzellänge der Testpflanze Weizen bei steigender Konzentration des Wirkstoff im Boden. Die Wurzellänge wird dabei mit der Wurzellänge von Testpflanzen verglichen, die nicht mit Herbizid behandelt wurden. Für die Phytotoxizitätstests wurde Weizen benutzt, weil die Wurzellänge von Weizen deutlich einfacher auszumessen ist als bei der Borstenhirse.

Die Wurzellänge nimmt mit steigender Konzentration des Wirkstoffs Metolachlor im Boden ab. Die Abnahme zeigt oft einen charakteristischen Kurvenverlauf, der von der Testpflanze

abhängt. Zwischen den beiden Formulierungen FM1 und Dual ist kaum ein Unterschied zu erkennen, die durchschnittliche Wurzellänge der mit FM1 behandelten Proben ist lediglich ein wenig länger. Die Bioverfügbarkeit des Wirkstoffs ist also in beiden Formulierungen etwa gleich groß. Dual ist ein Emulsionskonzentrat also eine flüssige Formulierung und der Wirkstoff in dieser Formulierung hat somit eine sehr große Bioverfügbarkeit. Da die Phytotoxizitätstests der mit FM1 behandelten Proben in etwa identische Ergebnisse lieferten, kann die Bioaktivität des Wirkstoffs in der Formulierung FM1 als ungefähr genauso groß eingeschätzt werden.

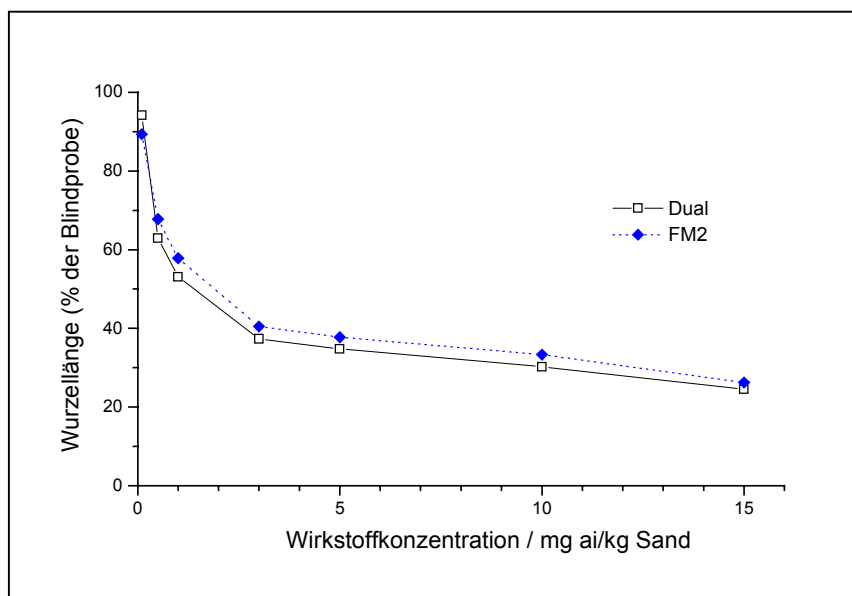


Abb. 8.5: Phytotoxizitätstest der Formulierung FM2

Abb. 8.5 zeigt das Ergebnis des Phytotoxizitätstests der Formulierung FM2. Bei diesem Test ist ein merkbarer Unterschied zwischen FM2 und Dual zu erkennen. Die Wurzeln der Testpflanzen der mit FM2 behandelten Proben sind bei gleicher Konzentration an Wirkstoff im Boden etwas länger als bei den mit Dual behandelten Proben. Trotzdem muß auch hier die Bioverfügbarkeit als relativ groß eingeschätzt werden.

In Abb. 8.6 ist der Phytotoxizitätstest der Formulierung FM3 dargestellt. Diese Formulierung zeigt die größte Bioaktivität von den drei hergestellten Metolachlor-Formulierungen. Zwischen den Wurzellängen in den mit den beiden Formulierungen FM3 und Dual behandelten Proben bei den verschiedenen Konzentration ist im Durchschnitt kein Unterschied zu sehen.

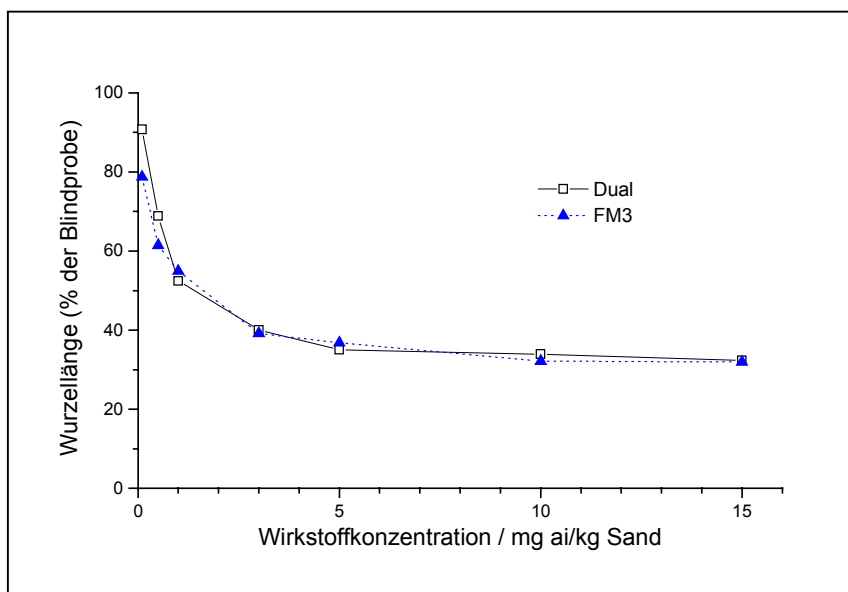


Abb. 8.6: Phytotoxizitätstest der Formulierung FM3

Zum besseren Vergleich der Formulierungen sind in Tab. 8.2 die aus den durchgeführten Phytotoxizitätstest ermittelten ED_{50} -Werte aufgelistet. Der ED_{50} -Wert ist die effektive Dosis bei 50 % Wachstumshemmung. Wie schon aus den Verlauf der Kurven ersichtlich wurde, besitzt die Formulierung FM3 den kleinsten und die Formulierung FM2 den größten ED_{50} -Wert. Die ED_{50} -Werte der kommerziellen Formulierung Dual sind in den drei durchgeführten Phytotoxizitätstests ungefähr gleich groß. Außerdem sind sie kleiner als die der eigenen Metolachlor-Formulierungen. Der Wirkstoff hat also in der kommerziellen Formulierung die größte biologische Aktivität. Trotzdem ist die Bioverfügbarkeit des Herbizids in den hergestellten Formulierungen groß genug für eine ungefähr genauso effektive Anwendung. Es müssen also keine überhöhten Dosen angewendet werden, um den Effekt des verminderten Auswaschens zu erkaufen.

Tab. 8.2: Die ED_{50} -Werte der Phytotoxizitätstests von FM1, FM2 und FM3

	FM1	Dual	FM2	Dual	FM3	Dual
mg a _i /kg Sand	1.66	1.40	1.97	1.38	1.51	1.44

8.2. Chemischen Wechselwirkung zwischen Metolachlor und dem Adsorbens in der Formulierung

Um die Art der chemischen Bindung zwischen dem Adsorbens und dem Herbizid zu identifizieren, wurden die Formulierungen mit Hilfe der IR-Spektroskopie untersucht. Abb. 8.6 zeigt das IR-Spektrum vom ungebundenen Wirkstoff Metolachlor.

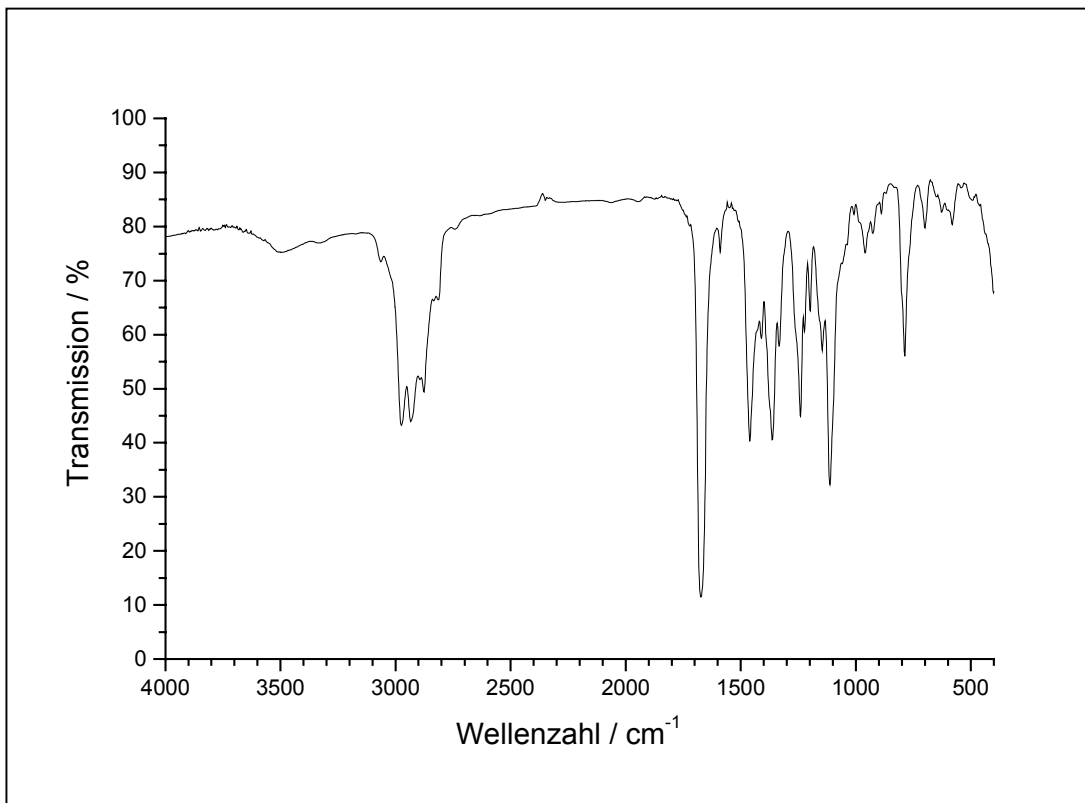


Abb. 8.6: IR-Spektrum von Metolachlor

Beim Vergleich des Spektrums der Formulierung FM1 (Abb. 8.7) mit dem IR-Spektrum der Probe PTES-C16-Ex1 (Abb. 6.41), dem Formulierungshilfsmittel für FM1, fallen drei zusätzliche Banden auf, die den Molekülschwingungen von Metolachlor zuzuordnen sind: die C-H-Streckschwingung bei 2985 cm⁻¹ und die C-H-Deformationsschwingung bei 1465 cm⁻¹. Diese Schwingungsbanden sind im Vergleich zum IR-Spektrum des reinen Metolachlors (Abb. 8.6) nicht verschoben. Zusätzlich ist die Bande bei 1380 cm⁻¹ der C-N-Valenzschwingung von Metolachlor zuzuordnen. Sie liegt im IR-Spektrum des freien Metolachlors bei 1362 cm⁻¹. Diese leichte Verschiebung der Bande zu höheren Wellenzahlen lässt auf eine

Beteiligung des Stickstoffs an der Wechselwirkung zwischen Herbizid und Adsorbens schließen.

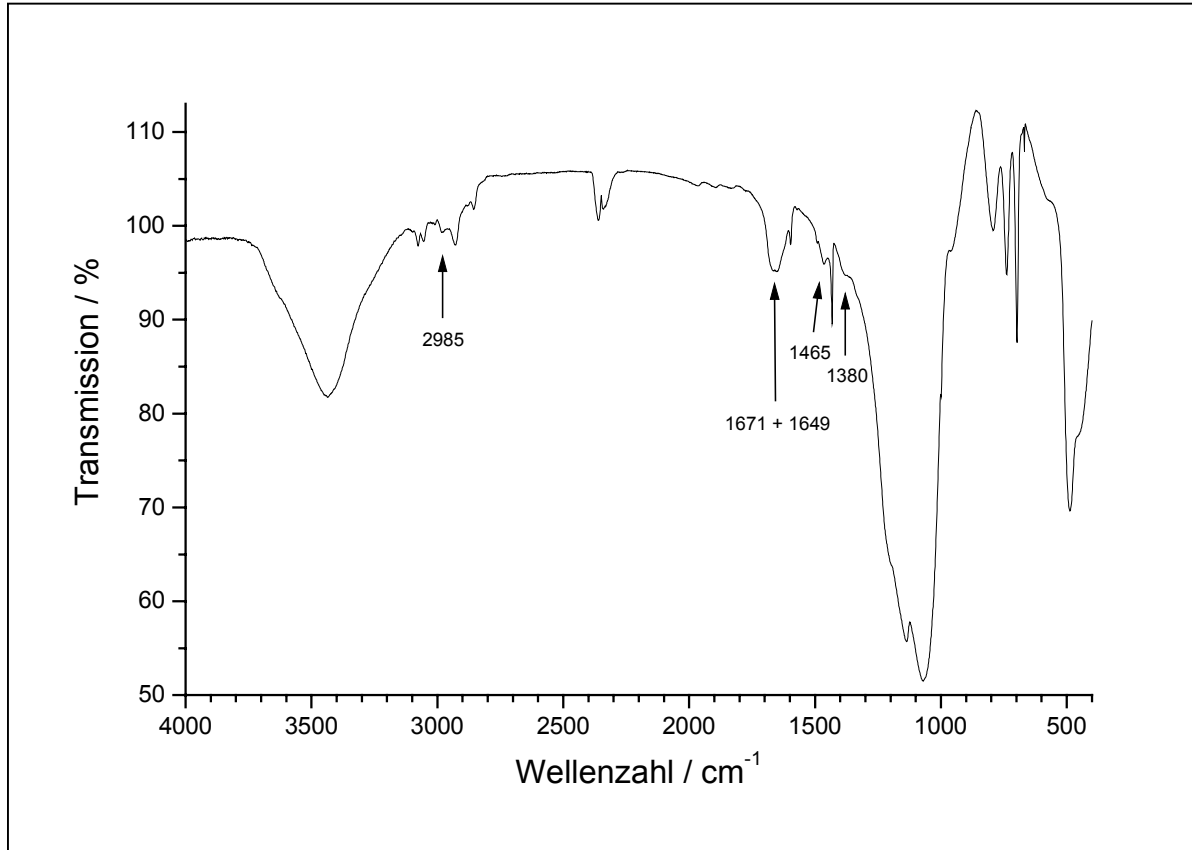


Abb. 8.7: IR-Spektrum von der Formulierung FM1

(die durch Metolachlor entstandenen oder verschobenen Banden sind mit Pfeilen gekennzeichnet)

Desweiteren zeigt das IR-Spektrum der Formulierung FM1 eine breite Bande bei ungefähr 1660 cm^{-1} , die man bei genauerer Betrachtung als zwei schlecht aufgelöste Banden bei 1649 cm^{-1} und 1671 cm^{-1} identifiziert. Die Bande bei 1649 cm^{-1} entsteht wahrscheinlich durch die aromatische C=C-Streckschwingung des Adsorbens PTES-C16-Ex1. Im IR-Spektrum der reinen Probe liegt diese bei 1628 cm^{-1} . Diese Verschiebung der aromatischen Ringschwingung zu höheren Wellenzahlen deutet auf eine Wechselwirkung zwischen den aromatischen π -Systemen des Herbizids und des Formulierungshilfsmittels hin (π - π -Wechselwirkung). Diese Wechselwirkung könnte sich auch auf die C-N-Streckschwingung des Metolachlors auswirken (siehe Molekülstruktur in Kap. 4.5) und die Ursache für die Verschiebung der entsprechenden Bande sein.

Die Bande bei 1671 cm^{-1} im IR-Spektrum von der Formulierung FM1 ist wahrscheinlich auf die C=O-Valenzschwingung (Amidbande) des Metolachlors zurückzuführen. Da diese Bande im Vergleich zum nicht gebundenen Herbizid nicht verschoben ist, kann eine Dipolwechselwirkung der Carbonylbande mit der SiO_2 -Oberfläche ausgeschlossen werden.

Im IR-Spektrum der Formulierung FM2 (Abb. 8.8) fallen beim Vergleich mit dem der Probe TEOS-C16-450-TMS (Abb. 6.35), dem Formulierungshilfsmittel für FM2, ebenfalls zusätzliche Banden auf, die dem Metolachlormolekül zuzuordnen sind. Dies ist zum einen die C-H-Deformationsschwingung bei 1463 cm^{-1} . Diese Schwingungsbanden befindet sich auch im IR-Spektrum des reinen Metolachlors (Abb. 8.6) bei 1463 cm^{-1} . Desweiteren ist eine schwache Bande bei 2853 cm^{-1} zu erkennen. Diese Bande könnte eine verschobene Bande der Methyletherfunktion (-O-CH₃-Valenzschwingung) des Metolachlors sein. Im IR-Spektrum des freien Metolachlors taucht diese Banden bei 2814 cm^{-1} auf.

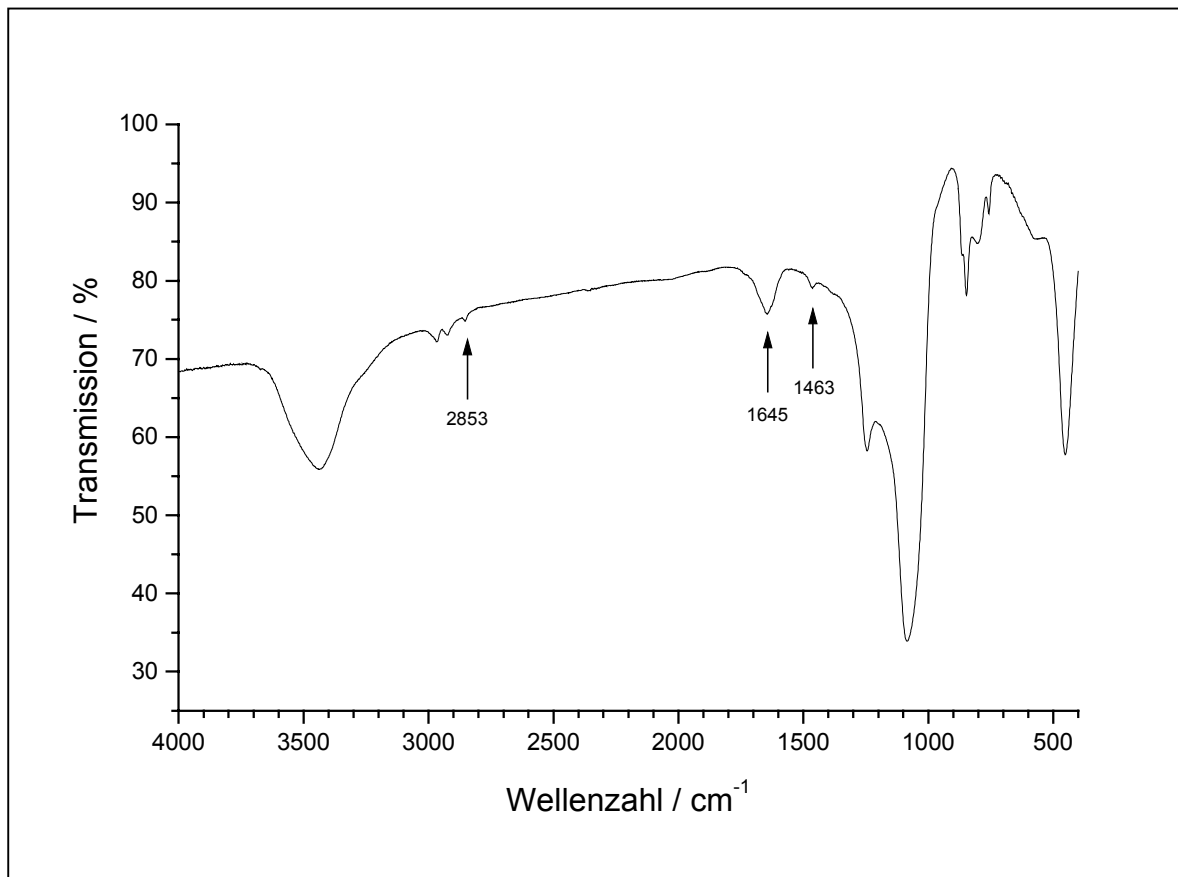


Abb. 8.8: IR-Spektrum von der Formulierung FM2

(die durch Metolachlor entstandenen oder verschobenen Banden sind mit Pfeilen gekennzeichnet)

Eine Beteiligung des Sauerstoffatoms des Ethers an der Wechselwirkung zwischen dem Herbizid und der teilweise modifizierten Oberfläche des porösen SiO₂-Materials ist also wahrscheinlich.

Etwas komplizierter ist die Zuordnung der Bande bei 1645 cm⁻¹, die im IR-Spektrum des reinen Adsorbens TEOS-C16-450-TMS (Abb. 6.35) bei 1630 cm⁻¹ liegt. Da in dieser Substanz keine aromatischen Ringschwingungen vorkommen, kann diese Bande eigentlich nur von der H-O-H-Deformationsschwingung herrühren. Die Substanz TEOS-C16-450-TMS enthält also physisorbiertes oder in die SiO₂-Struktur eingebautes Wasser. Durch die Adsorption von Metolachlor wird diese H₂O-Schwingungsbande um 15 cm⁻¹ zu höheren Wellenzahlen verschoben. Da Metolachlor nur an der Oberfläche adsorbiert werden kann, müssen es die physisorbierten Wassermoleküle sein, die diese Bande verursachen, und außerdem müssen sie an der Wechselwirkung zwischen dem Herbizid und dem Adsorbens beteiligt sein. Daß an der Oberfläche der hydrophoben SiO₂-Struktur überhaupt Wassermoleküle adsorbiert werden, erscheint aufgrund der aufgenommenen Wasserdampfadsorptionsisothermen ungewöhnlich (Kap. 6.11). Andererseits zeigt das ²⁹Si-MAS-NMR-Spektrum von TEOS-C16-450-TMS (Abb. 6.34), daß die Substanz nach der Modifizierungsreaktion noch eine genauso große Anzahl an Silanolgruppen wie an Trimethylsilylgruppen auf der Oberfläche besitzt. Es ist also wahrscheinlich, daß eine gewisse Anzahl von Wassermoleküle an der Probenoberfläche adsorbiert ist, die gleichzeitig Wechselwirkungen (z. B. H-Brücken) zu adsorbierten Herbizidmolekülen besitzen.

Abb. 8.9 zeigt das IR-Spektrum der Formulierung FM3. Der einzige Unterschied zum IR-Spektrum des reinen Adsorbens WG-C18-0.5M-450 (Abb. 8.10) besteht in einer zusätzlichen Bande bei 1467 cm⁻¹. Diese ist, wie auch schon bei den vorherigen Formulierungen beschrieben, der C-H-Deformationsschwingung des Metolachlors zuzuordnen.

Die in fast allen gezeigten IR-Spektren teilweise positiv und teilweise negativ auftretenden Banden bei 2300 – 2400 cm⁻¹ sind durch CO₂ in der Messapparatur entstanden und deshalb nicht probenspezifisch.

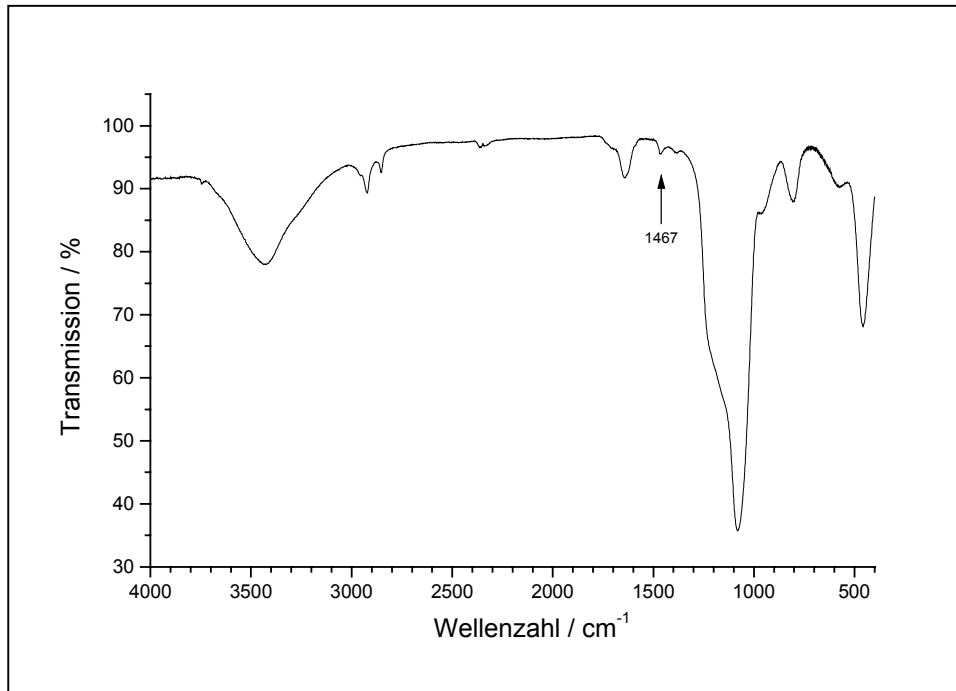


Abb. 8.9: IR-Spektrum von der Formulierung FM3

(die durch Metolachlor entstandenen oder verschobenen Banden sind mit Pfeilen gekennzeichnet)

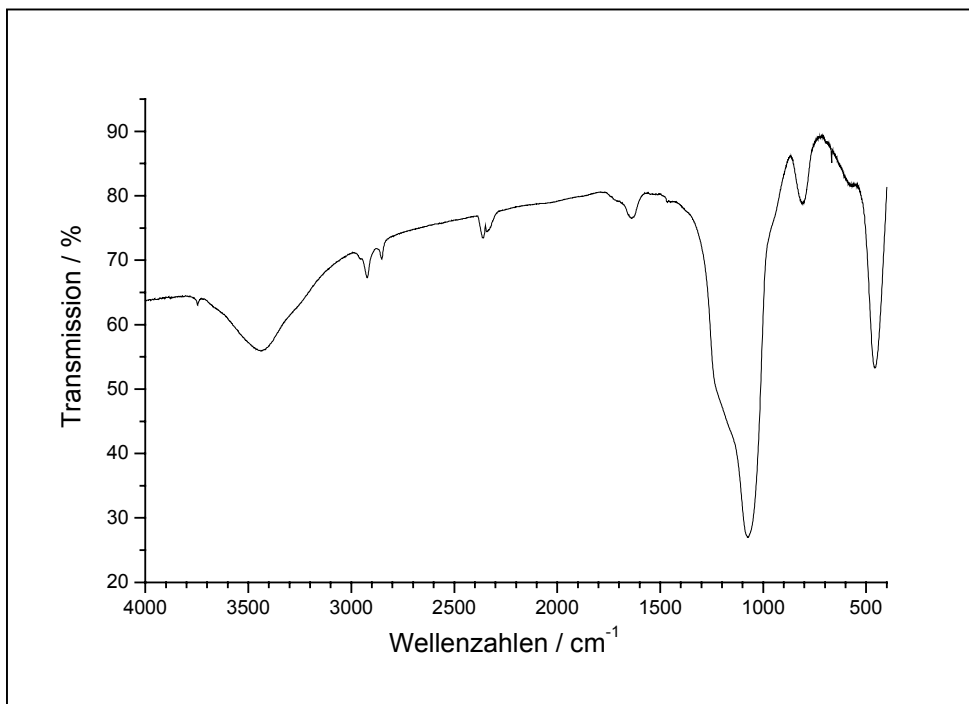


Abb. 8.10: IR-Spektrum von WG-C18-0.5M-450

8.3. Formulierungen mit Sulfentrazon

Mit Sulfentrazon wurden insgesamt sechs Formulierungen hergestellt: mit organophilen Bentoniten, dem Mg-Al-NO₃-Doppelhydroxid (LDH), und Bentonit-Doppelhydroxid-Heterokoagulaten. Sie wurden mit der Abkürzung FS und einer laufenden Nummer benannt. Da sich sämtliche der porösen SiO₂-Proben in den Adsorptionsexperimenten als ungeeignet erwiesen, wurde sie nicht zur Herstellung von Formulierungen benutzt.

Zur Herstellung der Formulierungen **FS1**, **FS2** und **FS3** wurde jeweils 1 g des Adsorbens in 100 ml Methanol (bzw. 2 g Adsorbens in 200 ml Methanol) dispergiert (Ultra-Turrax-Rührer T 25 (Janke & Kunkel, IKA Labortechnik) und kurze Ultraschallbehandlung). Die jeweilige Menge an technischem Sulfentrazon (91.3 %) wurde in 100 ml Methanol gelöst und dann langsam und unter Rühren zu der Dispersion zugetropft. Die genauen Angaben über die jeweiligen Massen sind in Tab. 8.3 zusammengestellt. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur wurde die Mischung im Vakuum eingedampft, wobei darauf geachtet wurde, daß die Temperatur des Wasserbades nicht über 40 °C stieg. Der Feststoff wurde anschließend im Exsikkator über Silicagel getrocknet.

Zur Herstellung der Formulierung **FS4** wurde 1 g der Formulierung FS3 in 50 ml entionisiertem Wasser dispergiert und zu einer Dispersion von 2 g Bentonit M40a (aufgearbeitet) in 50 ml entionisiertem Wasser gegeben. Nach kräftigem Schütteln der Mischung (per Hand) wurde das entstandene Bentonit-Doppelhydroxid-Heterokoagulat abfiltriert (das dauerte ungefähr 24 h) und im Exsikkator über Silicagel getrocknet.

Zur Herstellung der Formulierung **FS5** wurden 1.41 g des Mg-Al-NO₃-Doppelhydroxids in 225 ml einer alkalischen Sulfentrazonlösung (pH = 9-10) der Konzentration 650 mg/l dispergiert. Zu dieser Mischung wurde eine Dispersion von 0.6 g Bentonit M40a (aufgearbeitet) im 50 ml entionisiertem Wasser gegeben und nach kurzer Ultraschallbehandlung über Nacht in einem Überkopfschüttler durchmischt. Anschließend wurde das entstandene Heterokoagulat abfiltriert und im Exsikkator über Silicagel getrocknet. Mittels einer HPLC-Messung wurde die restliche Konzentration an Sulfentrazone im Filtrat ermittelt (107 mg/l) und daraus die im Heterokoagulat gebundene Herbizidmenge berechnet.

Die Formulierungen **FS4** und **FS5** sind Heterokoagulate aus einem Doppelhydroxid (welches positive Flächenladungen besitzt) und einem Bentonit (welcher negative Flächenladungen besitzt). Die verwendeten Massenverhältnisse von Doppelhydroxid zu Bentonit waren bei FS4 30% LDH zu 70% Bentonit und bei FS5 70% LDH zu 30% Bentonit. Diese Massenverhältnisse wurden aufgrund von Voruntersuchungen verschiedener Heterokoagulate des aufgearbeiteten Bentonits M40a und dem Mg-Al-NO₃-Doppelhydroxid ausgewählt. Hier nicht dargestellte rheologische Messungen und lichtmikroskopische Beobachtungen zeigten, daß bei einem Massenverhältnis von 30% LDH zu 70% Bentonit (wie bei FS4) das entstandene Heterokoagulat einen ausgeprägten gelartigen Zustand besaß, während es bei einem Massenverhältnis von 70% LDH zu 30% Bentonit (wie bei FS5) aus sehr großen Flocken bestand.

Zur Herstellung der Formulierung **FS6** wurde 1 g des hergestellten organophilen Bentonits M40aA-QA im 100 ml Ethanol dispergiert. Eine Lösung von 70 mg Sulfentrazon in 100 ml Ethanol wurde langsam unter Rühren zugetropft. Nach guter Durchmischung wurde der Ansatz offen stehen gelassen, bis das Ethanol vollständig verdampft war. Der Rückstand wurde anschließend im Exsikkator über Silicagel getrocknet. Auf diese Weise wurde ein pulverförmiger Feststoff erhalten, während durch das Eindampfen am Rotationsverdampfer ein wachsartiger Feststoff entstand, der schlecht in Wasser zu dispergieren war.

Tab. 8.3.: Die hergestellten Sulfentrazon-Formulierungen

Formulierung	Adsorbens	Masse	Sulfentrazonmenge	a _i
FS1	Tixogel [®] VP	1.0 g	103 mg	8.3%
FS2	Tixogel [®] VP	2.0 g	102 mg	4.4%
FS3	LDH	2.0 g	132.6 mg	5.7%
FS4	LDH-M40aA	3.1 g	55 mg	1.7%
FS5	LDH-M40aA	2.0 g	108 mg	5.6%
FS6	M40aA-QA	1.0 g	86.8 mg	7.3%

Das Auswaschverhalten der Sulfentrazon-Formulierungen wurde ebenfalls in Leachingtests untersucht. Abb. 8.11 zeigt das Ergebnis dieses biologischen Tests der Formulierung FS1 und der kommerziellen Formulierung Boral im Vergleich.

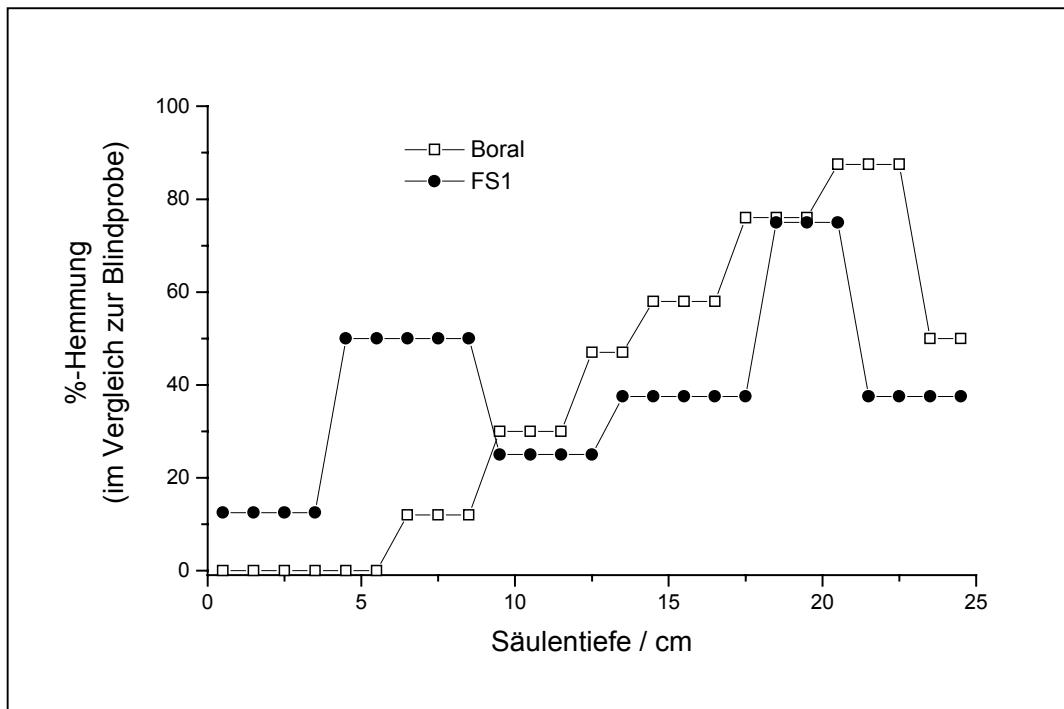


Abb. 8.11: Ergebnis des Leachingtests der Formulierung FS1

Die kommerzielle Formulierung Boral wird sehr stark ausgewaschen. Der größte Anteil des Wirkstoffs aus dem käuflichen Produkt ist in eine Säulentiefe von 20 – 23 cm transportiert worden. In den ersten 6 cm der Säule befindet sich praktisch kein Wirkstoff mehr. Aber auch der Wirkstoff aus der hergestellten Formulierung FS1 wird ausgewaschen. Die Wachstumshemmung in den obersten Zentimetern beträgt lediglich 13 %. Das ist zu wenig für eine wirksame Anwendung. Der größte Wirkstoffanteil aus dieser Formulierung befindet sich in einer Säulentiefe von 19 – 21 cm.

Eine mögliche Ursache für das relativ schlechte Rückhaltevermögen des Herbizids der Formulierung FS1 in den oberen Erdschichten könnte ein großer Anteil an freiem, nicht adsorbiertem Wirkstoff in der Formulierung sein. FS1 hat einen Massenanteil von 8.3 % Sulfentrazone. Als Formulierungsmittel wurde Tixogel[®] VP verwendet. Die Adsorptionsisotherme von Sulfentrazone an Tixogel[®] VP (Abb. 7.8) zeigt, daß die adsorbierte Menge bei einem Massenanteil von ungefähr 6 % beginnt, in eine Sättigung zu münden. Das heißt, daß mindestens ein Viertel des in der Formulierung FS1 enthaltenen Sulfentraxons nicht an das Formulierungsmittel gebunden sind. Das Adsorbens wurde bei der Herstellung sozusagen „überladen“.

Da sich trotzdem nur ein sehr kleiner Wirkstoffanteil in den oberen Schichten der Säule befindet, kann auch eine andere Ursache in Betracht gezogen werden. Die Adsorptionsisothermen wurden aus wässriger Lösung aufgenommen, die Formulierungen wurden aber mit Aceton hergestellt. Vielleicht ist die Stärke der Wechselwirkung zwischen dem Herbizid und dem Adsorbens durch die Verwendung von Aceton bei der Herstellung der Formulierung doch um einiges schwächer als vermutet. Da Aceton hydrophober ist als Wasser und die Oberfläche der organophilen Bentonite auch relativ hydrophob ist, hat dies vielleicht eine verstärkte Konkurrenzadsorption von Lösungsmittelmolekülen zur Folge und dadurch eine schwächere Bindung des Wirkstoffs.

Abb. 8.12 zeigt das Ergebnis eines Leachingtests der Formulierung FS2. Diese Formulierung wirkt sehr viel effektiver in den oberen Erdschichten. Die Wachstumshemmung beträgt in einer Säulentiefe von 1 – 6 cm 84 %. Leider wird auch hier ein nicht unwesentlicher Anteil des Wirkstoffs ausgewaschen. Die maximale Wachstumshemmung befindet sich in einer Säulentiefe von 16 – 25 cm. Hier beträgt die Wachstumshemmung 87 %.

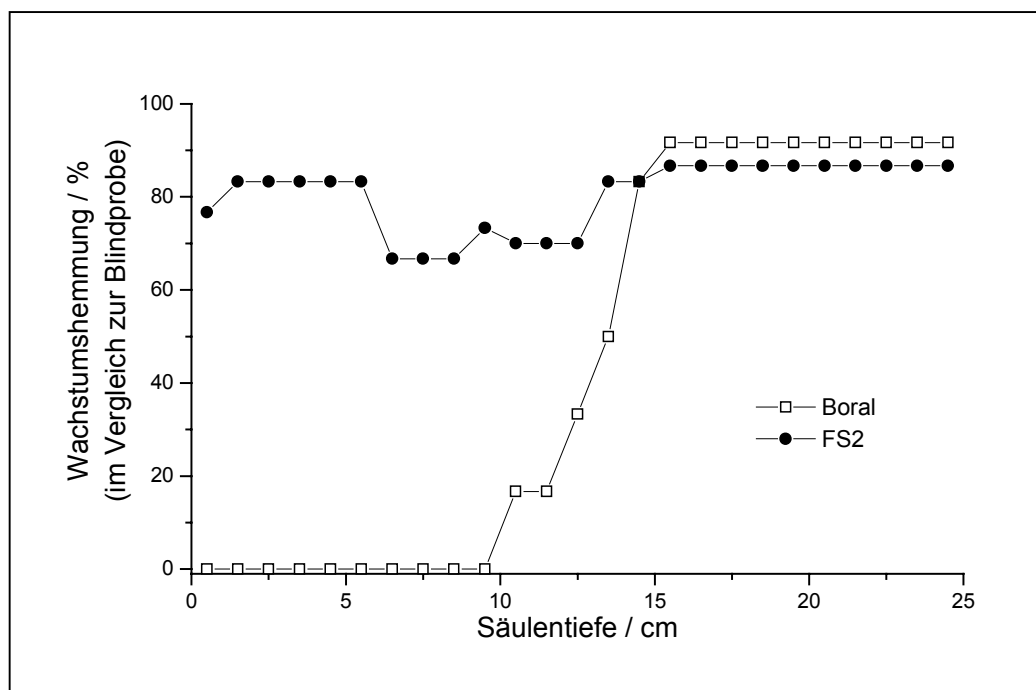


Abb. 8.12: Ergebnis des Leachingtests der Formulierung FS2

In Gegensatz dazu wird der Wirkstoff aus der kommerziellen Formulierung Boral fast komplett ausgewaschen. In den oberen 10 cm der Säule befindet sich praktisch kein Wirkstoff

mehr, während in den unteren 10 cm der Säule eine Wachstumshemmung von 100 % zu beobachten ist. Dazwischen befindet sich ein mehr oder weniger scharfe Kante in der Kurve.

Die Formulierung FS2 wurde mit einem deutlich kleineren Anteil an Sulfentrazon hergestellt, unterhalb der maximalen Beladungskapazität des Adsorbens. Somit wird auch deutlich mehr Wirkstoff in den oberen Erdschichten zurückgehalten. Dennoch wird ein großer Anteil an Wirkstoff ausgewaschen. Somit ist die Herstellung der Formulierung mit Hilfe von Aceton wahrscheinlich für eine schwächere Wechselwirkung zwischen dem Herbizid und dem Adsorbens verantwortlich.

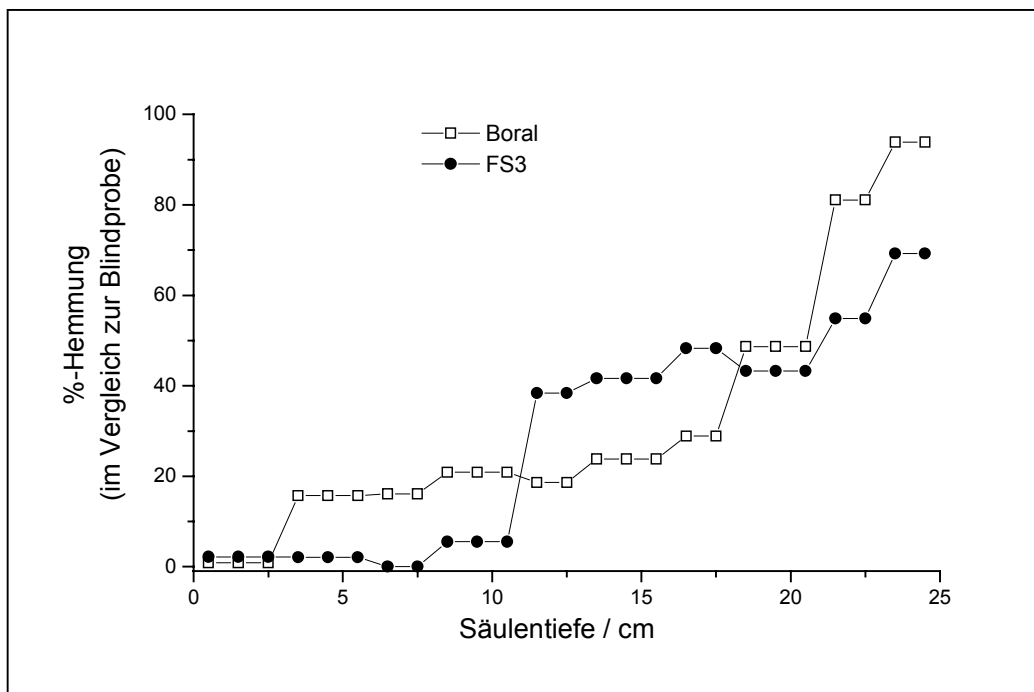


Abb. 8.13: Ergebnis des Leachingtests der Formulierung FS3

In Formulierung FS3 wurde das Mg-Al-NO₃-Doppelhydroxid als Formulierungshilfsmittel verwendet. Abb. 8.13 zeigt das Ergebnis des Leachingtests der Formulierung FS3. Diese Formulierung besitzt überhaupt kein Rückhaltevermögen für den Wirkstoff Sulfentrazon. Die Wachstumshemmung in den oberen 10 cm der Säulen beträgt weniger als 10 % und der größte Wirkstoffanteil (etwa 70 % Wachstumshemmung) befindet sich am unteren Ende der Säule.

Die Adsorptionsisotherme von Sulfentrazon an diesem Doppelhydroxid (Abb. 7.7) deutet schon auf eine schwache Wechselwirkung hin, so daß das Ergebnis des Leachingtests dieser Formulierung nicht unbedingt unerwartet ist. Die kommerzielle Formulierung Boral wurde auch in diesem Leachingtest wieder stark ausgewaschen, allerdings diesmal mit einer weniger scharfen Grenze zwischen hohem und niedrigem Wirkstoffanteil.

Abb. 8.14 zeigt das Ergebnis des Leachingtests der Formulierungen FS4 und FS5. Diese Formulierungen wurden aus Doppelhydroxid-Tonmineral-Heterokoagulaten hergestellt. Hierbei wurde versucht, die relativ große Adsorptionskapazität des Mg-Al-NO₃-Doppelhydroxids auszunutzen, und durch die Einkapselung des Wirkstoffs zwischen den Doppelhydroxid- und Tonmineralschichten des Heterokoagulats eine verlangsamte Freigabe des Wirkstoffs und ein verbessertes Rückhaltevermögen in den oberen Erdschichten zu erreichen. Dazu wurde ein gelartiges Heterokoagulat (FS4) getestet und eins, das große flockenartige Partikel besaß (FS5).

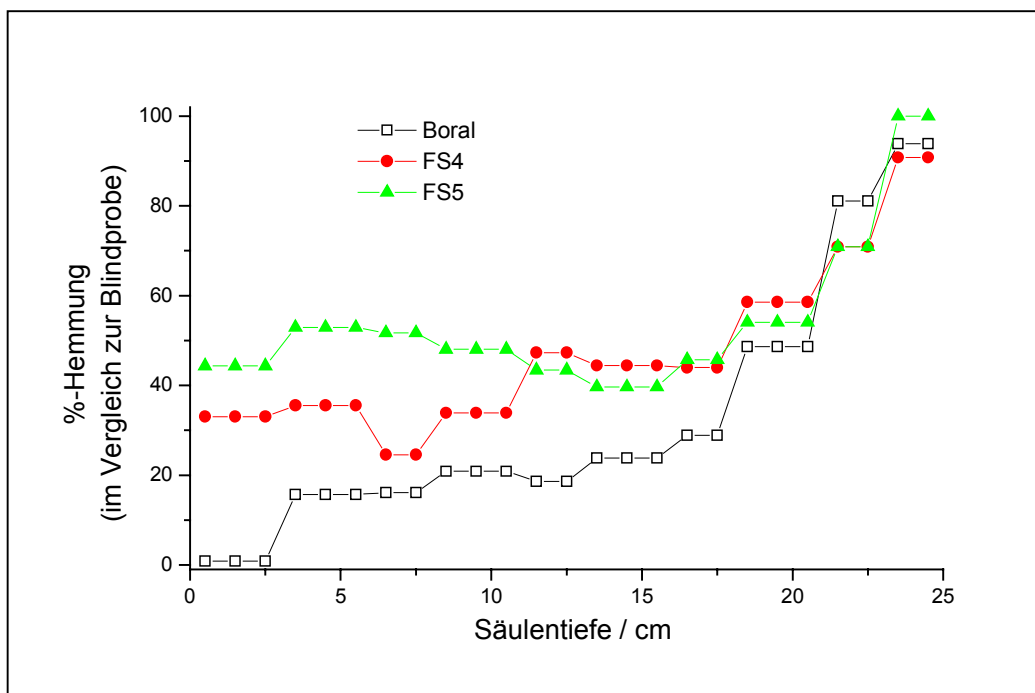


Abb. 8.14: Ergebnisse der Leachingtests der Formulierungen FS4 und FS5

Leider ist mit beiden Varianten der Erfolg mäßig. Die Wachstumshemmung in den oberen Schichten der Säulen ist zwar deutlich größer als bei dem käuflichen Produkt Boral, doch be

trägt sie nur 45 % bzw. 33 %. Außerdem wird mit beiden Formulierungen, genauso wie beim Boral, der größte Anteil des Wirkstoff bis in 25 cm Säulentiefe ausgewaschen.

Abb. 8.15 zeigt das Ergebnis des Leachingtests der Formulierung FS6. Auch diese Formulierung zeigt ein sehr unbefriedigendes Ergebnis. Bis in etwa 17 cm Säulentiefe beträgt die Wachstumshemmung weniger als 20 %. Dann steigt sie bis in 25 cm Säulentiefe auf 70 % an. Das bedeutet, daß ein gewisser Anteil des Wirkstoff ausgewaschen wurde. Außerdem ist die Wachstumshemmung über den ganzen Bereich insgesamt sehr schwach.

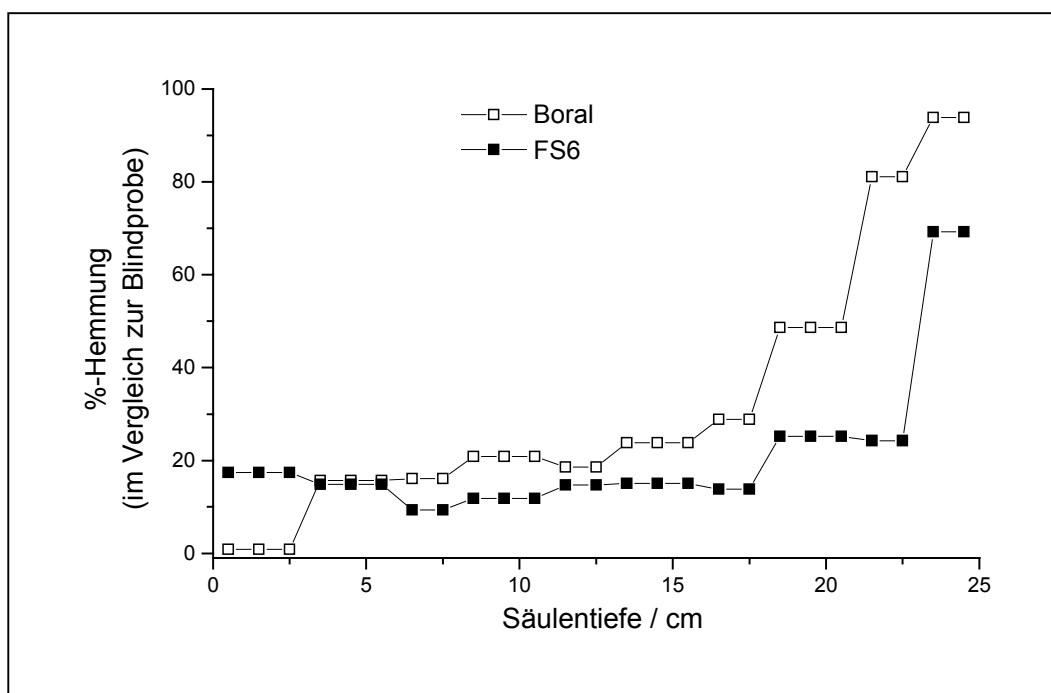


Abb. 8.15: Ergebnis des Leachingtests der Formulierung FS6

Die in der Formulierung FS6 enthaltene Sulfentrazonmasse beträgt 7.3 %. Als Formulierungshilfsmittel wurde der organophile Bentonit M40aA-QA verwendet. Die Adsorptionisotherme von Sulfentrazon an dieser Probe mündete bei einem Massenanteil von etwa 8.5 % in eine Sättigung. Das Formulierungsmittel wurde also nicht „überladen“. Eine mögliche Ursache für das schlechte Ergebnis des Leachingtests könnte sein, daß ein Teil des Herbizids an diesem Adsorbens so stark gebunden ist, daß es kaum noch bioaktiv ist. Um das beurteilen zu können, müssen die Phytotoxizitätstests herangezogen werden.

Die Abbildungen 8.16, 8.17 und 8.18 zeigen die Ergebnisse der Phytotoxizitätstests der Formulierungen FS1, FS2 und FS3, jeweils mit der kommerziellen Formulierung Boral als Vergleich. Wie man schon auf den ersten Blick erkennt, liegen die Kurven der hergestellten Formulierungen bei jedem Experiment beinahe auf der Kurve von Boral. Teilweise sind sie leicht zu größeren Wurzellängen verschoben.

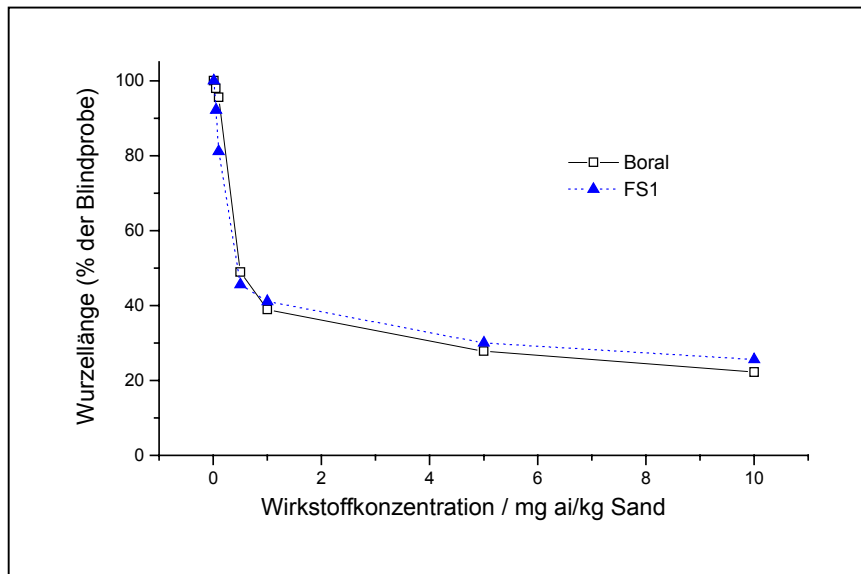


Abb. 8.16: Phytotoxizitätstest der Formulierung FS1

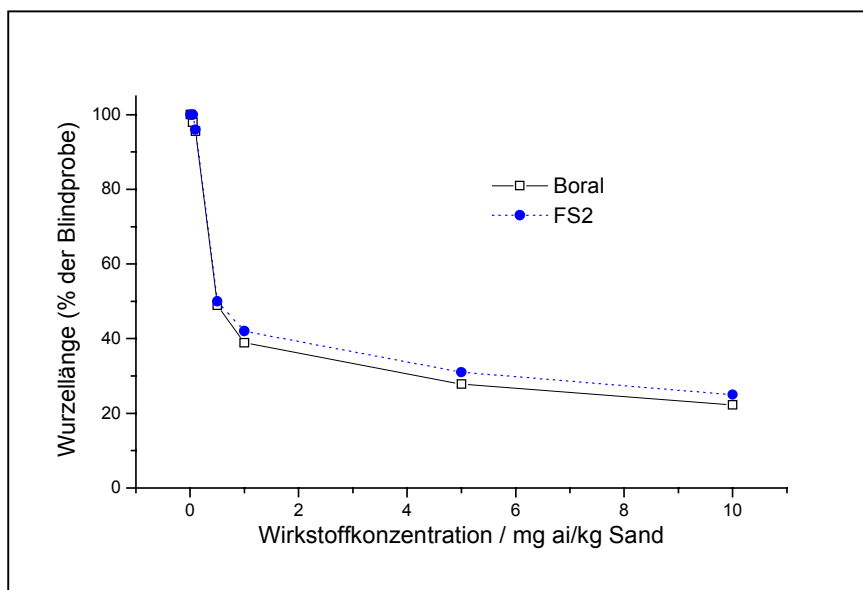


Abb. 8.17: Phytotoxizitätstest der Formulierung FS2

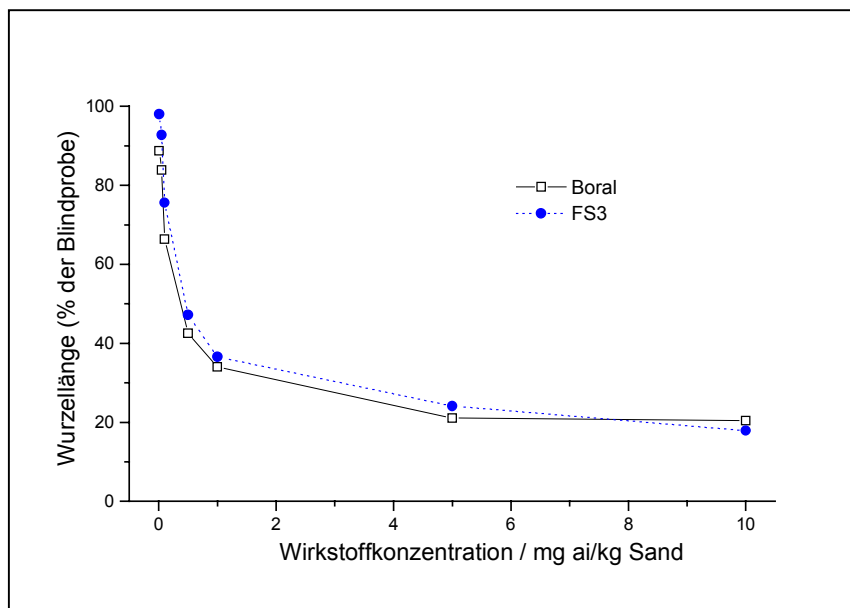


Abb. 8.18: Phytotoxizitätstest der Formulierung FS3

Die Formulierungen FS1, FS2, FS3 und Boral hemmen das Wurzelwachstum in nahezu gleichem Ausmaß. Lediglich bei größeren Wirkstoffkonzentrationen im Boden scheint der Einsatz von Boral etwas effektiver zu sein. Auch die ED₅₀-Werte zeigen keine sehr großen Unterschiede (Tab. 8.4).

Tab. 8.4: Die ED₅₀-Werte der Phytotoxizitätstests von FS1, FS2 und FS3

	FS1	Boral	FS2	Boral	FS3	Boral
mg a _i /kg Sand	0.43	0.49	0.50	0.47	0.47	0.36

Mit den Formulierungen FS4, FS5, FS6 und Boral verlaufen die Kurven deutlich unterschiedlich (Abb. 8.19 und 8.20). Das Wachstum der Wurzellänge wird durch die Formulierungen FS4, FS5 und FS6 deutlich schwächer gehemmt als durch Boral. Die biologische Verfügbarkeit des Wirkstoffs in diesen Formulierungen ist also eingeschränkt. Der Wirkstoff der Formulierung FS5 ist noch relativ gut wirksam, aber der Wirkstoff der Formulierung FS4 ist schon deutlich uneffektiver als beim Boral. Die Formulierung FS6 scheint das Herbizid teilweise unwirksam gemacht zu haben. Entweder ist der Wirkstoff in dieser Formulierung zu stark gebunden oder aus irgendwelchen Gründen beim Herstellungsprozess zerstört worden. Die ED₅₀-Werte (Tab. 8.5) spiegeln das aus den Abbildungen ablesbare Ergebnis wieder.

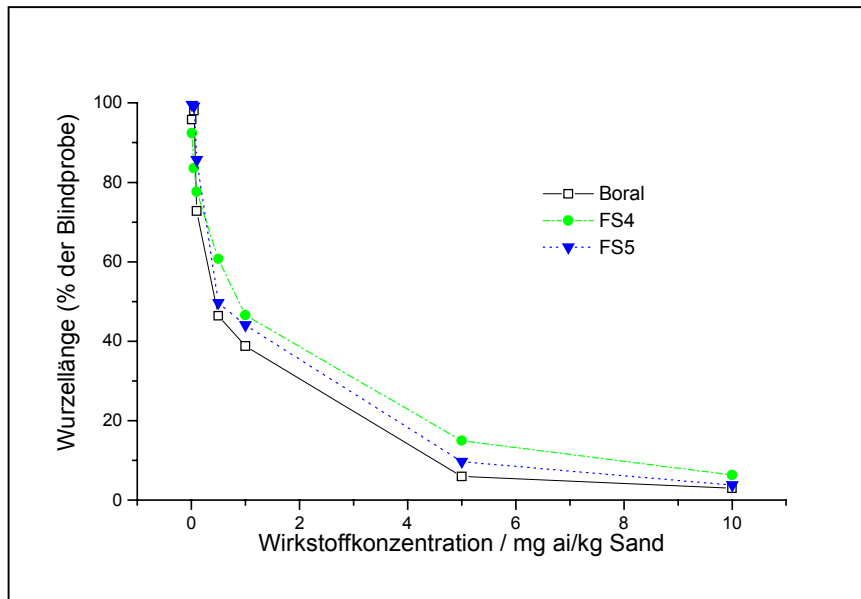


Abb. 8.19: Phytotoxizitätstest der Formulierungen FS4 und FS5

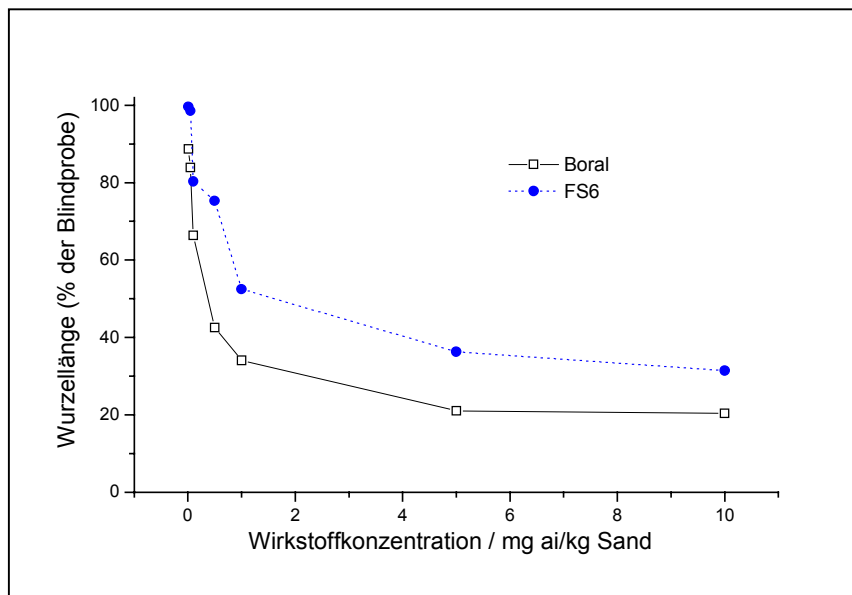


Abb. 8.20: Phytotoxizitätstest der Formulierung FS6

Tab. 8.5: Die ED₅₀-Werte der Phytotoxizitätstests von FS4, FS5 und FS6

	FS4	FS5	Boral	FS6	Boral
mg a _i /kg Sand	0.88	0.48	0.41	1.51	0.40

8.4. Chemische Wechselwirkung zwischen Sulfentrazon und dem Adsorbens in der Formulierung

Die Formulierungen von Sulfentrazon wurden mittels IR-Spektroskopie untersucht. Die gegenüber dem IR-Spektrum des reinen Adsorbens zusätzlichen Banden wurden dem adsorbierten Herbizid zugeordnet.

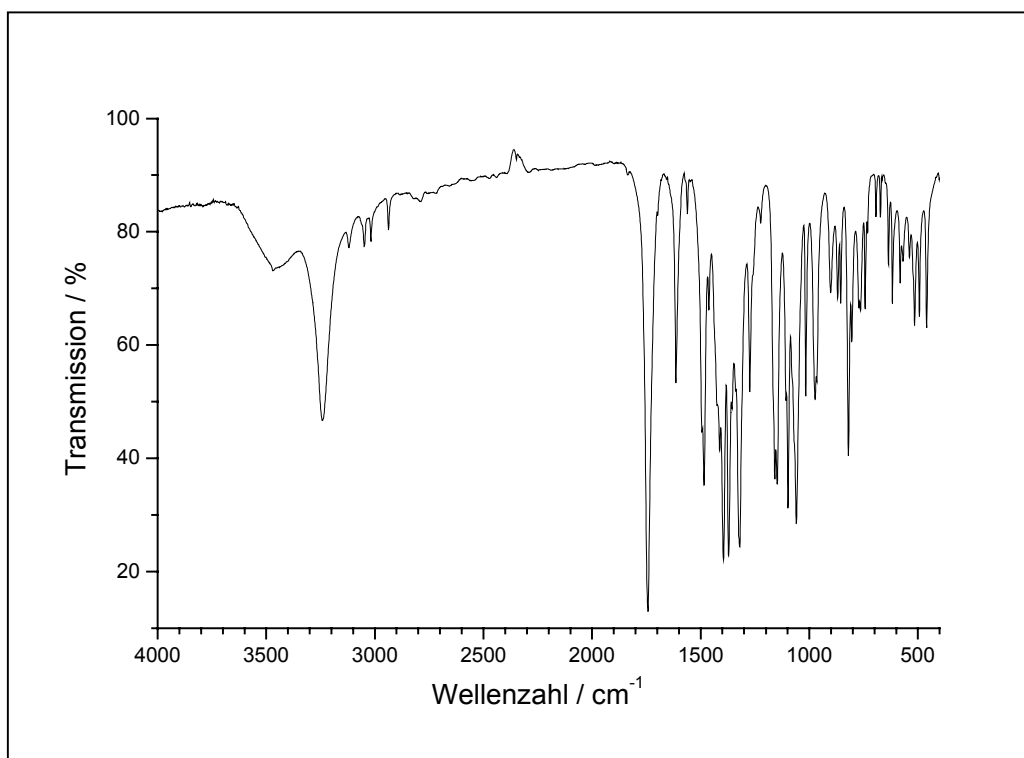


Abb. 8.21.: IR-Spektrum von Sulfentrazon (rein)

Da Sulfentrazon aufgrund des aciden Protons an der Sulfonsäureamidgruppe (Abb. 4.5) eine schwache Säure ist ($pK_a = 6.56$), kann es als neutrales Molekül oder als Anion gebunden werden. Abb. 8.21 zeigt das IR-Spektrum des umkristallisierten reinen Sulfentrazons und Abb. 8.22 das IR-Spektrum eines Sulfentrazon-Natriumsalzes. Zu dessen Herstellung wurden 42 mg des reinen Sulfentrazons in 30 ml Ethanol gelöst und unter Rühren mit 2.2 ml einer 0.1N-Natriumhydroxidlösung versetzt (äquimolare Menge an Sulfentrazon und Natronlauge zur vollständigen Deprotonierung). Diese Lösung wurde im Exsikkator über Silicagel bis zur vollständigen Trockenheit eingedampft.

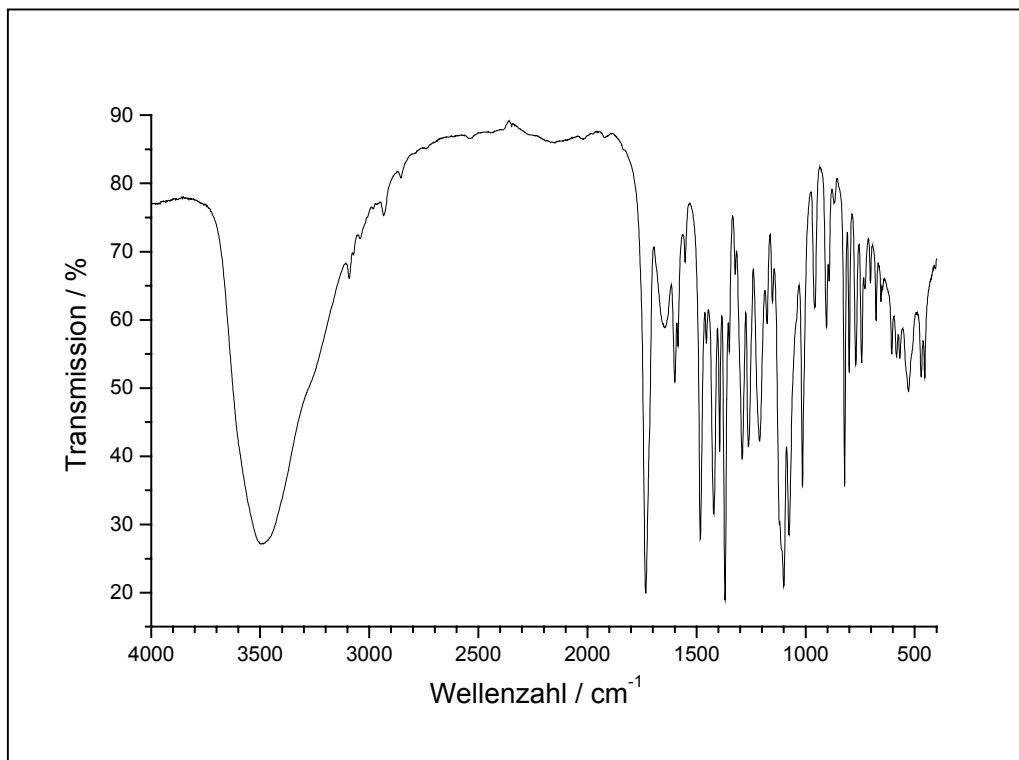


Abb. 8.22: IR-Spektrum von Sulfentrazon als Natriumsalz

Die IR-Spektren des reinen Sulfentrazons und des Natriumsalzes unterscheiden sich in mehreren Banden. Besonders auffällig ist die sehr breite O-H-Valenzschwingungsbande um 3490 cm^{-1} im Spektrum des Natriumsalzes. Sie deutet auf überschüssige Hydroxidionen oder adsorbiertes Wasser hin. Aber auch viele weitere Banden der beiden IR-Spektren liegen bei verschiedenen Wellenzahlen. Zur Unterscheidung ist die Carbonylschwingungsbande (C=O-Valenzschwingung) geeignet. Sie liegt im IR-Spektrum der neutralen Verbindung bei 1743 cm^{-1} und im Natriumsalz bei 1733 cm^{-1} , wahrscheinlich aufgrund einer Wasserstoffbrücken-Wechselwirkung im neutralen Molekül zwischen dem aciden Proton der Sulfonsäureamidgruppe und dem Carbonylsauerstoff des Triazolonrings (Abb. 4.5).

Die IR-Spektren der Formulierungen FS1 und FS2 sind bis auf minimale Intensitätsunterschiede der Banden identisch. Abb. 8.23 zeigt das IR-Spektrum von FS2. Bei Vergleich mit dem IR-Spektrum von Tixogel[®] VP (hier nicht gezeigt) fallen im Bereich 1300 cm^{-1} bis 1750 cm^{-1} mehrere zusätzlichen Banden auf, die dem adsorbierten Sulfentrazon zugeordnet werden müssen. Insbesondere die Carbonylschwingungsbande des reinen Sulfentrazons bei

1742 cm^{-1} ist deutlich zu erkennen und eine Bande bei 1370 cm^{-1} , die wahrscheinlich der SO_2 -Valenzschwingung zuzuordnen ist.

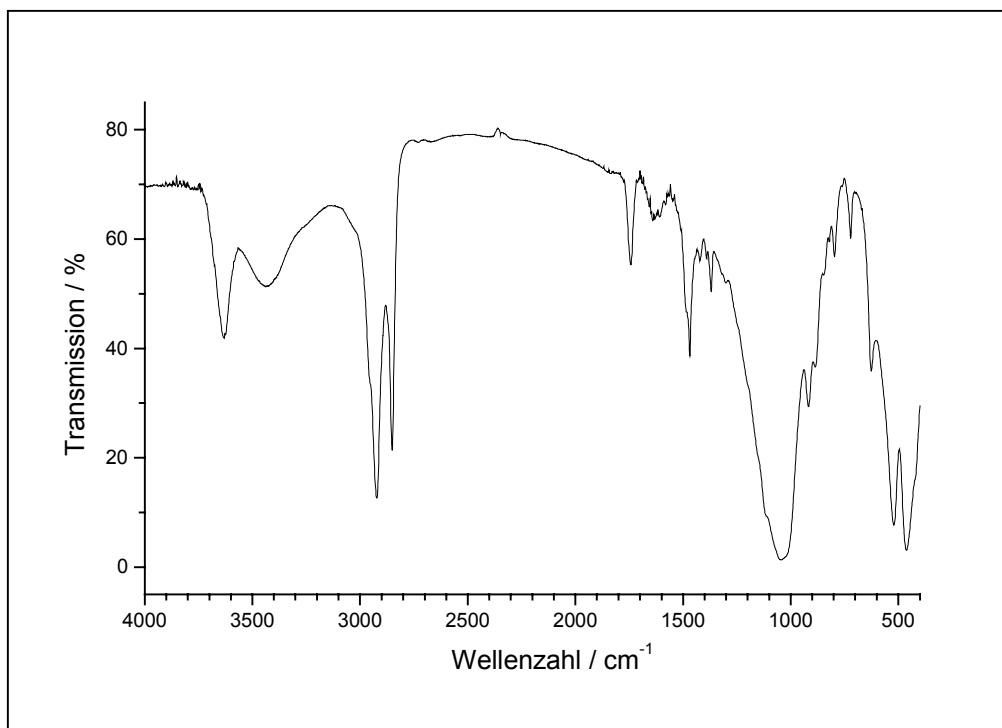


Abb. 8.23: IR-Spektrum der Formulierung FS2

Die weiteren zusätzlichen Banden sind nur sehr schwach auf dem Untergrund-Schwingungsspektrum des Absorbens zu sehen. Sie stimmen teils eher mit den Schwingungsbanden des Sulfentrazon-Anions und teils eher mit den Schwingungsbanden des neutralen Sulfentrazon-Moleküls überein. Daher ist es schwer zu sagen, von welcher Schwingung die Bande stammt und ob sie durch die Adsorption verschoben wurde. Deshalb sind hier keine genaueren Informationen darüber erhältlich, welche Molekülteile für die Wechselwirkung zwischen Herbizid und Adsorbens verantwortlich sind. Auch ob das Sulfentrazon als neutrales Molekül oder als Anion gebunden wird, ist schwer zu sagen. Aus den IR-Spektren ist zu schließen, daß beide Spezies vorliegen. Ob allerdings das Neutralteilchen frei in der Formulierung vorliegt oder aufgrund hydrophober Wechselwirkungen gebunden ist, bleibt zu erforschen. Interessant ist auch die Frage, wieso das neutrale Teilchen bei Adsorption aus Ethanol ein Proton abgibt und wo diese Protonen nach dem Verflüchtigen des Lösungsmittels verbleiben. Vielleicht beeinflusst die elektrostatische Wechselwirkung das Deprotonierungsgleichgewicht und erhöht die Acidität von Sulfentrazon, weil es als Anion stärker gebunden wird. Einen ähnlichen Effekt

beschreiben Böhmer und Koopal (1992) für das Adsorptionsverhalten von Natrium-p-nonylbenzolsulfonat an Rutil.

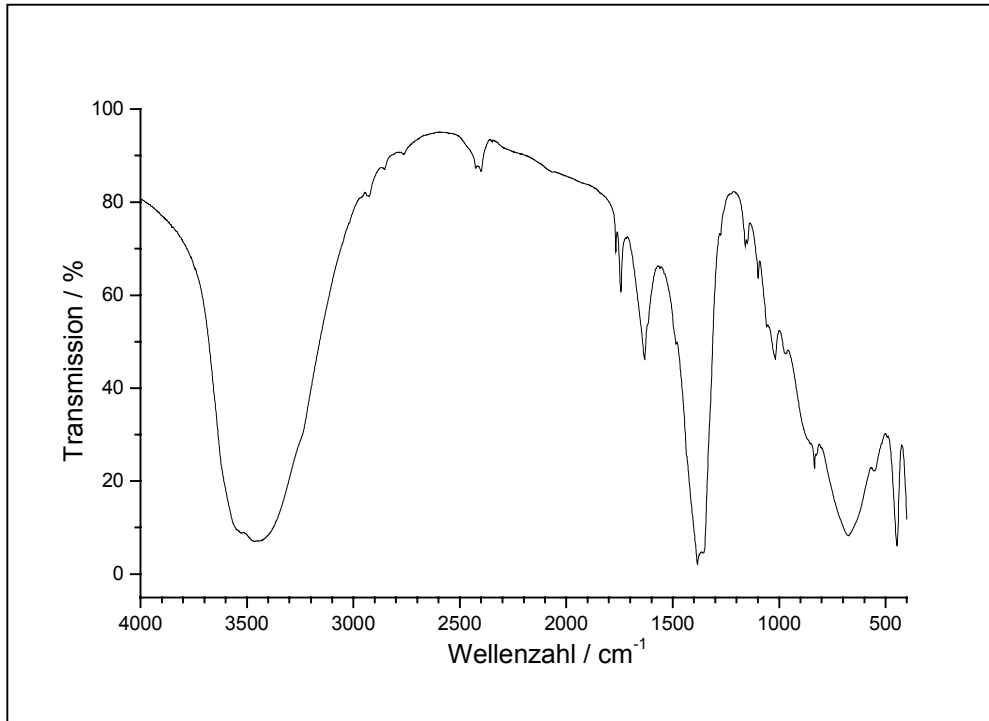


Abb. 8.24.: IR-Spektrum der Formulierung FS3

Abb. 8.24 zeigt das IR-Spektrum der Formulierung FS3. Bei Vergleich mit dem IR-Spektrum des reinen Adsorbens (hier nicht gezeigt) fallen im Bereich 950 cm^{-1} bis 1750 cm^{-1} etwa acht bis zehn teilweise nur als schwache Schultern zu erkennende zusätzliche Banden auf. Alle diese zusätzlichen Banden stimmen mit jeweils einer Schwingungsbande des IR-Spektrums des neutralen Sulfentrazons überein. Dies bedeutet, daß Sulfentrazon in dieser Formulierung trotz der positiven Oberflächenladung des Mg-Al-NO₃-Doppelhydroxids als Neutralteilchen und nicht als Anion vorliegt und erklärt die äußerst schwache Wechselwirkung und das Ergebnis des Leachingstests.

In den IR-Spektren der Formulierungen FS4 und FS5 (hergestellt aus Doppelhydroxid-Tonmineral-Heterokoagulaten) sind nur die Schwingungsbanden des verwendeten Tonminerals M40aA und des Mg-Al-NO₃-Doppelhydroxids erkennbar. Deshalb sind sie hier nicht abgebildet. Im IR-Spektrum der Formulierung FS6 (Abb. 8.25) fallen gegenüber dem IR-Spektrum des reinen Adsorbens M40aA-QA (hier nicht gezeigt) nur zwei zusätzliche Banden des reinen Sulfentrazons auf; die Schwingungsbande bei 1742 cm^{-1} (C=O-

Valenzschwingung) und die bei 1370 cm^{-1} (SO_2 -Valenzschwingung) sind deutlich zu erkennen. Ansonsten stimmen die Spektren weitgehend überein.

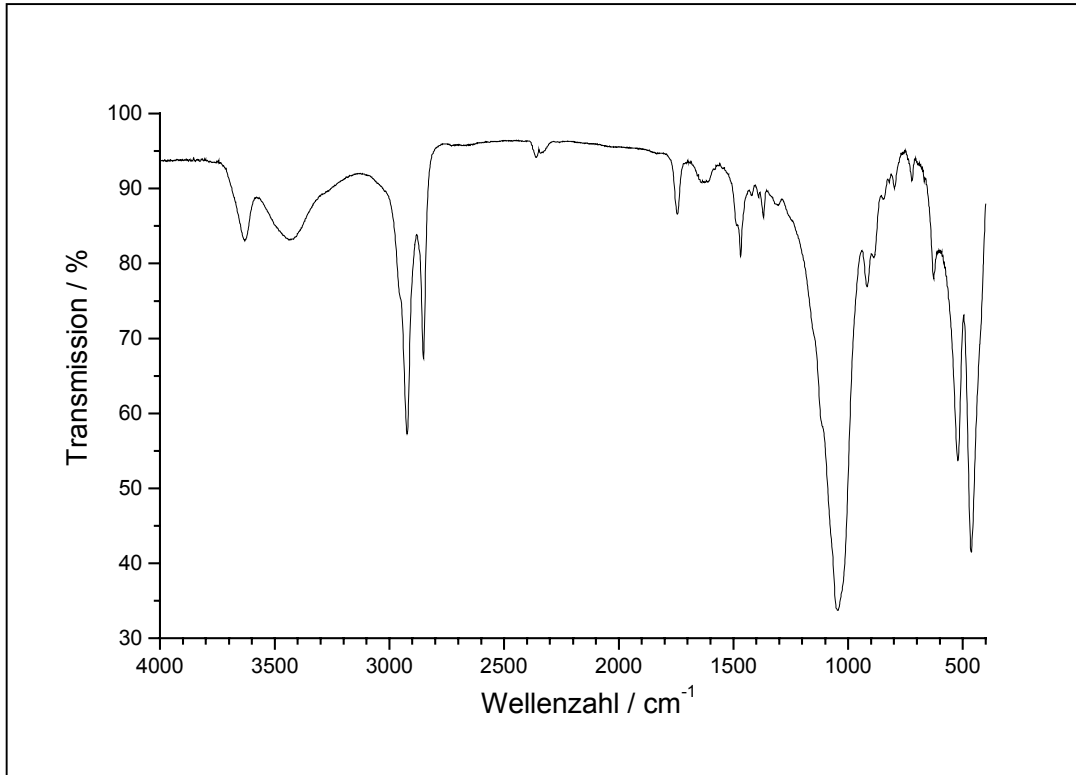


Abb. 8.25: IR-Spektrum der Formulierung FS6

Alle für die Sulfentrazon-Formulierungen verwendeten Adsorbentien besitzen positive Oberflächenladungen; das Mg-Al- NO_3 -Doppelhydroxid aufgrund seiner Kristallstruktur und die organophilen Bentonite aufgrund von überschüssig adsorbierten organischen Kationen (Tab. 8.6). Um eine starke Wechselwirkung zwischen Sulfentrazon und dem Adsorbens zu erzielen, scheint eine positiv geladene Oberfläche nötig zu sein, die das Herbizid in Form seines Anions bindet. Jedoch hat eine eher hydrophile positive Oberfläche, wie sie beim Mg-Al- NO_3 -Doppelhydroxid vorhanden ist, hat keine besonders starke Wechselwirkung zur Folge. Erst wenn die Oberfläche zusätzlich hydrophoben Charakter aufweist, wird die Adsorption ausgeprägt.

Die hergestellten Formulierungen wurden außerdem mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Tab. 8.7 zeigt die ermittelten Schichtabstände der Sulfentrazonformulierungen und die der reinen Adsorbentien im Vergleich.

Tab. 8.6.: Die elektrophoretische Mobilität der für die Formulierungen verwendeten Adsorbentien in wässriger Lösung bei pH = 5 und pH = 10

Probe	Mobilität	
	pH = 5	pH = 10
LDH	+ 2.56	+ 1.92
M40aA-QA	+ 2.98	+ 3.29
Tixogel [®] VP	+ 1.10	+ 1.29
Tixogel [®] VZ	+ 2.69	+ 3.17

Die Schichtabstände der Formulierungen FS1 und FS2 sind fast identisch und stimmen ebenfalls mit dem Schichtabstand ihres Adsorbens Tixogel[®] VP überein. Ebenso stimmt der Schichtabstand der Formulierungen FS3 mit dem Schichtabstand des zu seiner Herstellung verwendeten Mg-Al-NO₃-Doppelhydroxid (LDH) überein. Die Schichtabstände der Formulierungen FS4 und FS5, hergestellt aus Bentonit-Doppelhydroxid-Heterokoagulaten sind etwa gleich und etwas größer als die Schichtabstände des Bentonits oder des Doppelhydroxids alleine. Der Schichtabstand der Formulierungen FS6 stimmt ebenfalls mit dem Schichtabstand der zu seiner Herstellung verwendeten Probe M40aA-QA überein.

Tab. 8.7: Die ermittelten Schichtabstände aus den Röntgenpulverdiffraktogrammen der hergestellten Formulierungen mit Sulfentrazon und der reinen Substanzen im Vergleich

Probe	d ₍₀₀₁₎ / nm
FS1 (mit Tixogel [®] VP)	3.3
FS2 (mit Tixogel [®] VP)	3.4
FS3 (mit LDH)	0.9
FS4 (mit LDH-M40a)	1.3
FS5 (mit LDH-M40a)	1.4
FS6 (mit M40aA-QA)	3.4
Tixogel [®] VP	3.3
LDH	0.9
M40aA	1.1
M40aA-QA	3.2

Kapitel 9

Diskussion

9.1. Herstellung und Charakterisierung der porösen Materialien

Die Porosität der mittels tensidunterstützter Synthese hergestellten SiO₂-Materialien wurde mit Hilfe von N₂-Gasadsorptionsmessungen charakterisiert. Allerdings müssen die Ergebnisse aus Gasadsorptionsmessungen immer kritisch betrachtet werden. Die benutzte Auswertemethode und ihre Gültigkeit bzw. Anwendbarkeit sollten angegeben werden. Nur wenn die Ergebnisse mit derselben Auswertemethode berechnet wurden, lassen sich die Werte vergleichen. Bei der Angabe von absoluten Werten sollte man vorsichtig sein. So ergibt z. B. die BET-Methode bei mikroporösen Substanzen zu große spezifische Oberflächen, die t-Plot-Methode liefert je nach Wahl der Vergleichsisothermen unterschiedliche Ergebnisse und die BJH-Methode, die auf der Kelvingleichung basiert, dürfte streng genommen bei Mesoporenradien in Bereich von 1 – 2 nm nicht angewandt werden. Dennoch ist die N₂-Gasadsorptionsmessung unbestritten die beste Methode zur Charakterisierung von Porositäten, da aus ihr eine Vielzahl von Informationen abgeleitet werden können.

Die in dieser Arbeit mittels Templatsynthese hergestellten Proben waren in Bezug auf die Porenstruktur zum Teil sehr unterschiedlich, da diese sehr stark von den Syntheseparametern wie z. B. Konzentration und pH-Wert abhängig ist. Führt man sich den Mechanismus der Bildung der silicatropfen Mesophase vor Augen, ist der starke Einfluß der Syntheseparameter allerdings plausibel. Die Thermodynamik bestimmt die Struktur der entstehenden Mesophase aus Tensid, Silicatpartikel, Base und Wasser und gibt damit die Porenstruktur der Substanzen vor. Zusätzlich spielt auch die Kinetik der Polykondensation der SiO₂-Partikel zum anorganischen Gerüst eine entscheidende Rolle. Beide Prozesse sind von den Konzentrationen der beteiligten Stoffe, dem pH-Wert und der Temperatur usw. abhängig. Hier nicht veröffentlichte Untersuchungen zeigten, daß es manchmal schwierig war, ein entstandenes Produkt ein zweites Mal mit identischer Porenstruktur herzustellen. Vergleichbar der Herstellung einer Latexdispersion mittels Emulsionspolymerisation müssen die Synthesetemperatur und –zeit

peinlich genau eingehalten werden, um ein in etwa identisches Produkt zu erhalten. Des Weiteren kann auch der Schritt der Templatentfernung die Porenstruktur noch entscheidend verändern. Wie in dieser Arbeit gezeigt wurde, lassen Kalzinierungstemperaturen von über 500 °C das SiO₂-Gerüst zusammenbrechen, ebenso wie mehrere Extraktionsschritte die geordnete Porenstruktur zerstören können.

Der mittlere Porendurchmesser und das Mesoporenvolumen konnten durch die Wahl des eingesetzten Tensids variiert werden. Dabei zeigte sich (ebenso wie auch schon in zahlreichen anderen Arbeiten) eine lineare Abhängigkeit des Porendurchmessers von der Alkylkettenlänge des Tensids. Die in erster Linie nicht so interessanten Mikroporen wurden bei allen Proben festgestellt und konnten weder durch Veränderungen der Synthese noch durch Veränderung der Templatentfernung vermieden werden. Allerdings war das entstandene Mikroporenvolumen der Proben sehr unterschiedlich. Da es meistens mit der spezifischen Oberfläche korrelierte, liegt die Vermutung nahe, daß die Porenwände der mesoporösen SiO₂-Materialien allgemein Mikroporen aufweisen. Allerdings könnte die Ursache auch sein, daß während der Synthese neben dem mesoporösen SiO₂-Gerüsten ein gewisser Anteil an amorphem mikroporösem SiO₂ entsteht. Ebenso ist es denkbar, daß eingeschlossene Tensidmoleküle oder Aggregate die SiO₂-Struktur bei der Kalzinierung aufbrechen und dadurch undefinierte Mikroporen entstehen.

Durch Veränderungen der Synthese konnten Materialien mit deutlich höheren spezifischen Oberflächen und größeren Porenvolumina als mit der Standardsynthese hergestellt werden. Durch eine Erhöhung der Tensidkonzentration wurde ein Material (WG-C18-0.5M-450) mit einem Gesamtporenvolumen von über 1.4 ml/g hergestellt. Eine Veränderung des pH-Werts während der Synthese ergab Proben (WG-Hya-pH12-450) mit spezifischen Oberflächen von bis zu 2000 m²/g nach der BET-Methode bzw. 1000 m²/g nach der t-Plot-Methode. Allerdings ging die geordnete Mesoporenstruktur dabei zum Teil verloren.

Um eine Ordnung der Porenstruktur im Gerüst aus amorphem SiO₂ zu erkennen, wurden Röntgenpulverdiffraktogramme aufgenommen. Diese zeigten, daß die entstandenen Poren in den SiO₂-Strukturen keineswegs streng in einer hexagonalen Symmetrie angeordnet waren, sondern oft bereits die Rohprodukte (vor der Templatentfernung) eine starke Fehlordnung in Bezug auf die hexagonale Anordnung aufwiesen. Die Ursache dafür könnte sein, daß die roh

renförmigen Poren zwar in einer Dimension etwa in die gleiche Richtung ausgerichtet sind, aber in den anderen beiden Dimensionen teilweise ungeordnet sind. Vielleicht sind die röhrenförmigen Poren auch nur ungefähr ausgerichtet, aber nicht streng parallel, sondern schief zueinander (wie ein Stapel von Rohren, die ungeordnet aufeinander liegen). Es ist auch denkbar, daß die Poren nicht aus geraden, sondern aus gebogenen Röhren bestehen. Aber immerhin zeigten die N_2 -Gasadsorptionsisothermen, daß der Porendurchmesser bei den meisten Proben relativ einheitlich war und keine sehr breite Verteilung hatte.

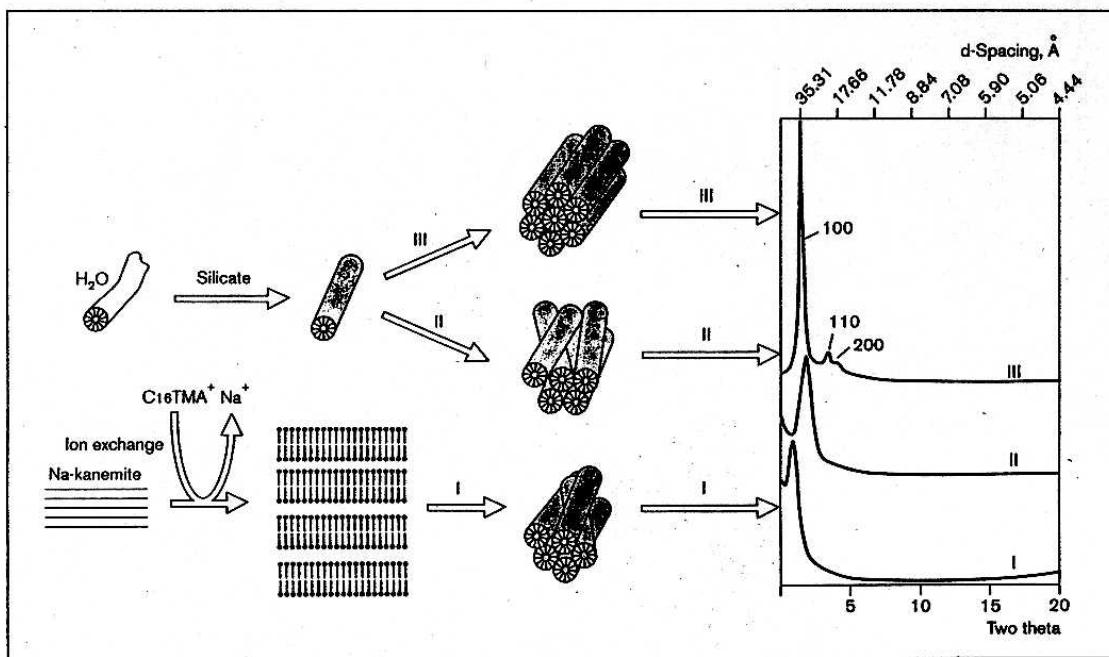


Abb. 9.1: Bildung von mesoporösen Materialien auf verschiedenen Synthesewegen und die dazugehörigen Röntgenpulverdiffraktogramme; aus Beck und Vartuli (1996)

Abb. 9.1 zeigt die Bildung von mesoporösen Materialien auf verschiedenen Synthesewegen und die dazugehörigen Röntgenpulverdiffraktogramme (Beck und Vartuli, 1996): die Bildung von FSM-Materialien aus Kanemite (I) und die Bildung von MCM-41 mit zufälliger (II) und hexagonaler Anordnung von Poren. Auch bei diesen Materialien wurde nicht zwangsläufig eine streng hexagonale Anordnung der Poren beobachtet.

Bei einigen der in dieser Arbeit hergestellten Proben war nach der Kalzinierung überhaupt keine geordnete Porenstruktur mit Hilfe der röntgenographischen Untersuchungen nachweisbar. Aber trotzdem zeigten die N_2 -Gasadsorptionsmessungen, daß diese Proben eine ausge-

prägte einheitliche Porosität besitzen. Das bedeutet, daß die Substanzen uniforme Poren ohne geordnete Porenstruktur besitzen können.

Poröse Silicate mit organischen Gruppen an der inneren und äußeren Oberfläche können sowohl durch eine nachträgliche Modifizierungsreaktion mit Trimethylchlorsilan als auch direkt durch eine Synthese mit TEOS und organischen Silanen hergestellt werden. Dabei ist der Weg über die Modifizierungsreaktion etwas aufwendiger, weil zuerst das reine SiO_2 -Material hergestellt und charakterisiert werden muß und dann erst in einer weiteren Synthese die organischen Gruppen eingeführt werden. Dabei verringert sich der mittlere Porendurchmesser um etwa 0.5 nm.

Ebenso ist eine Synthese von organisch-anorganischen Hybridmaterialien auf direktem Wege möglich. Die so hergestellten Materialien besitzen ungefähr gleich große spezifische Oberflächen und nur geringfügig kleinere Porenvolumina als die reinen SiO_2 -Proben. Mittels röntgenographischer Untersuchungen wurde festgestellt, daß die Rohprodukte der Hybridmaterialien vor der Templatentfernung sogar eine deutlich höher geordnete Porenstruktur besaßen als die Rohprodukte der reinen SiO_2 -Materialien. Hier nicht veröffentlichte Untersuchungen zeigten aber, daß durch Variation der Alkylkettenlänge des verwendeten Tensids der Porendurchmesser der Hybridmaterialien nicht signifikant verändert werden konnte. Mit dem C12- und dem C18-Tensid wurde bei identischer Synthese ein nahezu unveränderter Porendurchmesser wie bei dem mit C16-Tensid hergestellten Hybridmaterial festgestellt. Anscheinend liegt hier ein etwas anderer Synthesemechanismus vor.

Ebenso scheiterte der Versuch, bei der tensidunterstützten Synthese von TEOS durch Zugabe von Octyltriethoxysilan ein poröses SiO_2 -Gerüst mit Octylgruppen auf der Oberfläche herzustellen. Das entstandene Material zeigte zwar eine starke Hydrophobie bzw. sehr schlechte Benetzbarkeit mit Wasser, doch waren nach dem Extraktionsvorgang weder Poren vorhanden noch lag eine in irgendeiner Weise geordnete Struktur vor.

Daß die organischen Gruppen (Methyl- und Phenylgruppen) ausschließlich an der Oberfläche von zugänglichen Poren des Hybridmaterials sitzen und nicht im SiO_2 -Gerüst eingeschlossen sind, konnte durch die verwendeten Charakterisierungsmethoden nicht bewiesen werden. Doch wurde mittels Wasserdampfadsorption gezeigt, daß die eingebauten organischen Grup

pen einen starken Einfluß auf die Hydrophilie bzw. Hydrophobie der Porenoberfläche der Proben haben. In Abb. 9.2 ist ein Modell der möglichen Porenoberfläche der Probe PTES-C16-Ex1 dargestellt.

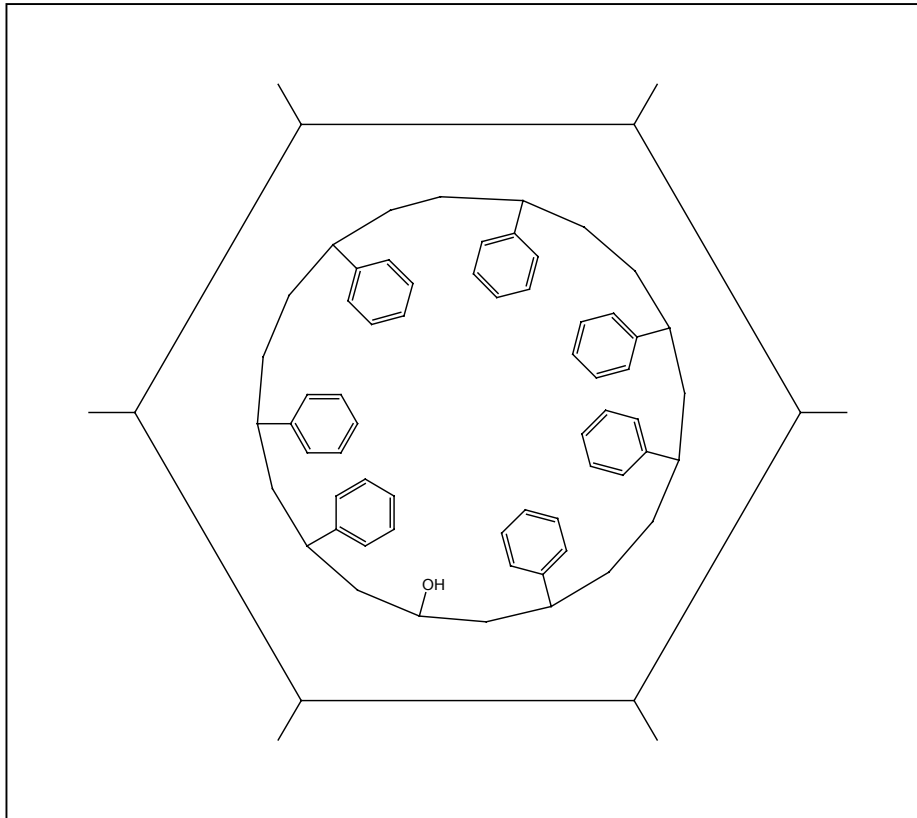


Abb. 9.2: Modell der möglichen Porenoberfläche der Probe PTES-C16-Ex1

Leider zeigte sich, daß die Porenstruktur der porösen SiO_2 -Materialien bei hydrothermaler Behandlung langsam zerstört wird. Besonders die TEOS-, PTES- und MTES-Proben wiesen eine mangelnde Stabilität des Porengerüsts bei Extraktion oder vergleichbaren Reaktionen auf. Die aus Wasserglas hergestellten Proben schienen dagegen etwas stabiler gegenüber der Hydrolyse als die TEOS-Proben zu sein. Die Synthese bei höherer Temperatur scheint stabilere SiO_2 -Gerüste zu bilden als die Synthese bei Raumtemperatur, obwohl keine dickeren Porenwände festgestellt werden konnten. In jedem Fall war das hergestellte poröse SiO_2 nicht inert gegen länge hydrothermale Behandlungen. Auch bei den MCM-Materialien wurde beobachtet, daß die geordnete Porenstruktur in Kontakt mit Wasser nach einigen Tagen bis Wochen langsam zerstört wird (Zhao et al., 1998; Carrott et al., 1999).

9.2. Adsorption von Herbiziden aus wässriger Lösung und Herstellung der Formulierungen

Um eine wirksame Slow-Release-Formulierung herzustellen, wurden zuerst die Wechselwirkungen zwischen dem Herbizid und dem Formulierungshilfsmittel in wässriger Lösung mittels Adsorptionsisothermen charakterisiert. Diese Vorgehensweise bot sich an, da durch die Formulierung ein Auswaschen des Wirkstoffs in tiefere Erdschichten verhindert werden soll. Demzufolge muß eine starke attraktive Wechselwirkung zwischen dem Herbizid und dem Formulierungshilfsmittel vorhanden sein. Aus dem Verlauf der Adsorptionsisothermen wird die Stärke der Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Adsorbens ersichtlich. Somit liefert diese Methode einen guten Hinweis, ob das verwendete Adsorbens als Formulierungshilfsmittel für den gewünschten Effekt einsetzbar wäre. Außerdem kann die Adsorptionsisotherme weitere Informationen liefern. Zeigt ihr Verlauf ein Plateau, ist die Adsorptionskapazität, die maximale „Beladung“ der Adsorbensoberfläche mit dem Adsorptiv, erreicht.

Es wurde versucht, geeignete Adsorbentien für die Adsorption von zwei unterschiedlichen Herbiziden aus wässriger Lösung herzustellen. Diese sollten dann zur Herstellung der Formulierungen eingesetzt werden. Dazu wurden verschiedene poröse SiO₂-Materialien hergestellt. Die besonderen Eigenschaften, die diese Materialien für die Anwendung als Adsorbentien so interessant machen, sind ihre große spezifische Oberfläche, einstellbare Porendurchmesser und die relativ einfache chemische Modifizierung der Oberfläche. Die Adsorptionseigenschaften sollten dadurch in gewissen Grenzen einzustellen sein.

In der Tat wurde bei der Adsorption von Metolachlor an porösen Materialien mit unterschiedlichen mittleren Porenradien eine selektive Adsorption aufgrund der Porengröße sichtbar. Dieser Effekt trat auf, wenn der Porendurchmesser im Bereich der Molekülgröße des Adsorptivs war. Wie schon erwähnt, sind sowohl die Berechnung des Porendurchmessers, aufgrund der ungewissen Gültigkeit der Auswertungsmethode, als auch die Berechnung der Molekülgröße, aufgrund der Unkenntnis der Molekülkonformation in wässriger Lösung, keine exakten Werte. Außerdem sind die hergestellten porösen Materialien vom Porendurchmesser und der Struktur her nicht völlig einheitlich. Trotzdem läßt sich wohl aufgrund der durchgeführten Untersuchungen behaupten, daß die adsorbierte Menge durch einen Poreneffekt erhöht werden kann, wenn die Poren des porösen Materials in der Größenordnung der adsor

bierten Moleküle liegen (ähnlich wie der Effekt von Mikroporen bei Gasadsorptionsmessungen).

Die relativ hydrophile SiO₂-Oberfläche war kein gutes Adsorbens für den relativ unpolaren, öligen Wirkstoff Metolachlor. Die Adsorptionsisothermen zeigten einen sigmoidalen Verlauf, bedingt durch die Konkurrenzadsorption der Lösungsmittelmoleküle (Wasser). Daher wurde die SiO₂-Oberfläche organisch modifiziert, bzw. es wurden organisch-anorganische Hybridmaterialien synthetisiert. Diese Materialien adsorbierten das in Lösung vorhandene Metolachlor nahezu vollständig. Für diese Materialien wäre auch eine Anwendung als Filtermaterial für andere neutrale organische Stoffe mit der Molekülgröße von Metolachlor denkbar. Die starke attraktive Wechselwirkung wurde später in den Auswaschtests der mit diesen Hybridmaterialien hergestellten Formulierungen bestätigt. Auch zeigte sich beim Vergleich mit einer auf ähnliche Weise organisch modifizierten SiO₂-Probe aus kugelförmigen Teilchen (hydrophobes Aerosil), daß die poröse Struktur mit Porendurchmessern im Bereich des Adsorptivs für die extrem guten Adsorptionseigenschaften dieser Materialien verantwortlich ist.

Bei den porösen Materialien, die nach der Aufnahme der Herbizidabsorptionsisothermen isoliert und untersucht wurden, war immer eine Abnahme der Ordnung der Porenstruktur zu beobachten. D. h. die poröse Struktur wurde nach einer Woche in Kontakt mit Wasser bei Raumtemperatur durch Hydrolyse teilweise zerstört. Für eine Anwendung als Katalysator wäre diese Strukturveränderung ein absolutes Ausscheidkriterium, aber für eine Anwendung als Formulierungshilfsmittel ist sie vielleicht sogar von Vorteil. Ein unter Umständen noch in der SiO₂-Struktur eingeschlossener Wirkstoffrest könnte so freigesetzt werden und das Adsorbens, das ohnehin nicht wieder zurückgewonnen wird, zeigt eine gewisse „Abbaubarkeit“.

Die Sulfentrazon-Adsorptionsexperimente wurden bei leicht alkalischem pH-Wert von etwa 9 – 10 durchgeführt, da die Löslichkeit des Herbizids in Wasser mit dem pH stark ansteigt. Bei dem normalen pH-Wert des deionisierten Wassers von etwa 5 ist die Löslichkeit von Sulfentrazon so klein, daß eine analytische Bestimmung und die Aufnahme von Adsorptionsisothermen schwierig sind. Bei den Leachingtests wurde dagegen Leitungswasser (pH = 7) verwendet, um einen möglichst naturnahen Versuch zu simulieren. Dadurch sind die Adsorptionsexperimente nicht direkt mit den Leachingtests vergleichbar, da aufgrund der Deproto-

nierungsreaktionen der Silanolgruppen auf der SiO₂-Oberfläche und der pH-Abhängigkeit des anionischen Anteils von Sulfentrazon die Wechselwirkungen unterschiedlich sein können.

Die Adsorption von Sulfentrazon war sowohl an den reinen als auch an den organisch modifizierten porösen SiO₂-Materialien gering. Die Ursache dafür war die abstoßende Wechselwirkung zwischen dem anionischen Herbizid und der ebenfalls negativ geladenen SiO₂-Oberfläche. Daher wurden gänzlich andere Materialien als Adsorbentien ausprobiert.

Schichtdoppelhydroxide (LDH's) besitzen in wässriger Lösung ebenfalls relativ große spezifische Oberflächen. Außerdem sind die Flächen der Doppelhydroxidschichten kationisch geladen, so daß sie ein vielversprechendes Adsorbens für anionische Stoffe sein müßten. Leider zeigte sich in der Adsorptionsisothermen wie auch in der Formulierung, daß hier das gleiche Problem auftrat, wie bei den reinen SiO₂-Materialien. Die Oberfläche der Doppelhydroxide ist relativ hydrophil, so daß die Konkurrenzadsorption von Wassermoleküle sehr stark ist. Daher ist die Wechselwirkung für eine wirksame Slow-Release-Formulierung zu schwach. Dieses Problem wurde versucht zu lösen, in dem der Wirkstoff durch Einkapselung bzw. Bindung zwischen den Schichten eines Doppelhydroxid-Tonmineral-Heterokoagulats quasi gefangen werden sollte. Die so hergestellten Formulierungen zeigten eine verbesserte Wirkung, aber leider kein richtig überzeugendes Ergebnis.

Daher wurde für die Formulierung des anionischen Sulfentrazon nach einem Adsorbens gesucht, das positiv geladen ist und gleichzeitig auch eine relativ hydrophobe und entsprechend große Oberfläche besitzt. Organophile Bentonite haben diese Eigenschaften, wenn das Tonmineral mit organischen Kationen in der Größenordnung der Kationenaustauschkapazität belegt ist. Die aufgenommenen Adsorptionsisothermen zeigten ein sehr starke Wechselwirkung zwischen dem Herbizid und dem Adsorbens in wässriger Lösung. Leider war die maximale Beladung der Adsorbentien mit dem Wirkstoff auf 7 – 9 % (Massenanteil) nicht besonders hoch. Hierbei zeigte sich eine Abhängigkeit von den adsorbierten organischen Kationen. Die kommerziell erhältlichen organophilen Bentonite waren besser als Adsorbens geeignet, da zu ihrer Herstellung technischen Produkte von organischen Kationen mit einer relativ breiten Verteilung der Alkylketten verwendet wurden. Dadurch waren vielleicht mehr Hohlräume für die Adsorption des Herbizids vorhanden.

Die mit den organophilen Bentonite hergestellten Sulfentrazoneformulierungen zeigten vielversprechende Ergebnisse im Leachingtests. Auch wenn ein Großteil des Wirkstoffs in den oberen Sandschichten zurückgehalten werden konnte, wurde dennoch ein gewisser Anteil des Herbizid ausgewaschen. Wahrscheinlich kann die Effektivität der meisten hergestellten Formulierungen in Bezug auf ein verringertes Auswaschen noch gesteigert werden, wenn die Formulierungen durch Adsorption des Herbizids aus Wasser hergestellt werden. Die in dieser Arbeit verwendeten Formulierungen wurden durch Adsorption des Herbizid am Adsorbens in Aceton hergestellt. Dadurch ist die attraktive Wechselwirkung zwischen den Komponenten geschwächt worden, weil möglicherweise vermehrt das Lösungsmittel Aceton adsorbiert wurde und die Formulierung dadurch ungebundenen Wirkstoff enthält. Hier bestehen sicherlich Möglichkeiten zur Optimierung.

Die biologischen Tests erwiesen sich als einfach und zuverlässig. Die Säulentests sind einfacher und schneller durchzuführen als die Extraktion und chemische Analyse von mehreren Erdschichten. Einige Autoren behaupten sogar, sie wären empfindlicher (El-Nahhal, 2004). Sicherlich ist bei biologischen Tests die Reproduzierbarkeit von einer Reihe von Faktoren abhängig. Doch für eine Abschätzung der Wirksamkeit einer Formulierung sind sie allemal geeignet. Die Bewässerungsrate und auch die Felddrate (Herbizidmenge pro Fläche) wurden nicht variiert, sondern so gewählt, wie es der Anwendung entspricht.

Insgesamt lässt sich folgern, daß für die spezifische Adsorption von organischen Molekülen aus wässriger Lösung Adsorbentien entsprechend den Eigenschaften des Adsorptivs maßgeschneidert hergestellt werden können. Hierfür stehen eine ganze Reihe unterschiedlicher anorganischer Stoffe zur Verfügung, von Tonmineralen über Doppelhydroxide bis zu porösen SiO_2 -Verbindungen. Durch kolloidchemische Steuerung während der Herstellung oder nachträglicher Modifizierungen lassen sich die Adsorptionseigenschaften variieren. Als mögliche Anwendungen wären Filtrationsmaterialien oder Slow-Release-Formulierungen denkbar.

Kapitel 10

Zusammenfassung

Mittels tensidunterstützter Templatsynthese wurden poröse SiO₂-Materialien hergestellt. Dazu wurde entweder von Wasserglas bei 70 °C oder Tetraethylorthosilicat bei Raumtemperatur ausgegangen. Die Synthesen wurden mit verschiedenen kationischen Tensiden durchgeführt, in erster Linie n-Alkyltrimethylammoniumverbindungen. Die Syntheseparameter wurden variiert, und unterschiedliche Methoden der Templatentfernung wurden getestet. Außerdem wurde eine nachträgliche Oberflächenreaktion an einer porösen SiO₂-Probe mit Trimethylchlorsilan durchgeführt. Durch Zugabe von Methyl- und Phenyltriethoxysilan wurden mit Tetraethylorthosilicat organisch-funktionalisierte SiO₂-Materialien hergestellt.

Die porösen Materialien wurden umfassend charakterisiert: N₂-Gasadsorptionsmessungen, Röntgenpulverdiffraktometrie, ²⁹Si-MAS-NMR, thermische Untersuchungen, elektronenmikroskopische Aufnahmen, IR-Spektroskopie, Wasserdampfadsorptionsmessungen und Messung der elektropheretischen Mobilität. In erster Linie war dabei die Porenstruktur der Proben von Interesse. Der Einfluß der Synthesebedingungen und des Kalzinierungsprozesses auf die Porosität wurden ebenso untersucht wie die Veränderungen der (Poren-)Struktur durch Modifizierungsreaktionen und Extraktion. Es zeigte sich, daß die spezifische Oberfläche, der Porendurchmesser und das Porenvolumen der Materialien in gewissen Grenzen steuerbar sind. Ebenso ließ sich durch die Veränderung der chemischen Beschaffenheit der Oberfläche die Hydrophilie bzw. Hydrophobie der Proben variieren.

Die verschiedenen porösen Materialien wurden als Adsorbentien zur Adsorption von Herbiziden aus wässriger Lösung eingesetzt. Der Adsorptionsvorgang wurde mittels der Aufnahme von Adsorptionsisothermen charakterisiert. Es wurden zwei unterschiedliche Herbizide verwendet, der relativ unpolare Wirkstoff Metolachlor und das in wässriger Lösung anionisch vorliegende Sulfentrazon. Beide Herbizide zeigten ein sehr unterschiedliches Adsorptionsverhalten.

Die adsorbierte Menge an Metolachlor war hauptsächlich von der chemischen Beschaffenheit der Oberfläche des porösen Adsorbens abhängig. Die Oberflächen der reinen SiO₂-Materialien waren hydrophil, so daß keine große Affinität zum organischen Wirkstoff vorlag und die konkurrierende Adsorption der Lösungsmittelmoleküle überwog. Die organisch-modifizierten SiO₂-Oberflächen, die mittels Wasserdampfadsorptionsmessungen als deutlich hydrophober charakterisiert wurden, zeigten dagegen eine starke Wechselwirkung zum Herbizid. Mit dem hergestellten Adsorbens TEOS-C16-450-TMS konnten über 99 % der vorgelegten Metolachlormenge einer mit Metolachlor gesättigten Lösung adsorbiert werden.

Die Metolachloradsorption war vom Porendurchmesser des Adsorbens abhängig. Die größte Herbizidmenge wurde adsorbiert, wenn der mittlere Porendurchmesser in der Größenordnung des maximalen Moleküldurchmessers des Metolachlors lag. Es bestand jedoch keine Korrelationen zwischen der adsorbierten Herbizidmenge und der aus N₂-Gasadsorptionsmessungen berechneten spezifischen Oberfläche.

Im Gegensatz zur Adsorption von Metolachlor konnten sowohl die reinen als auch die organisch-modifizierten SiO₂-Oberflächen keine größeren Mengen des Wirkstoffs Sulfentrazon binden. Der adsorbierte Anteil lag bei maximal 12 % der vorgelegten Herbizidmenge. Dieses auf den ersten Blick ungewöhnliche Adsorptionverhalten wurde auf die in wässriger Lösung abstoßende elektrostatische Wechselwirkung zwischen dem anionischen Sulfentrazon und der ebenfalls negativ geladenen SiO₂-Oberfläche zurückgeführt. Messungen der elektrophetischen Mobilität zeigten, daß auch die organisch-modifizierten SiO₂-Oberflächen in wässriger Lösung ein negatives Zetapotential ausbildeten.

Deshalb wurden verschiedene organophile Bentonite zur Adsorption von Sulfentrazon aus wässriger Lösung eingesetzt. Die organophilen Bentonite zeigten aufgrund ihrer positiven Oberflächenladung und einer zusätzlichen Hydrophobie der Oberfläche eine besonders hohe Affinität zum Wirkstoff Sulfentrazon. Die Adsorptionskapazität ist auf einen Massenanteil von maximal 10 % begrenzt. Interessanterweise wiesen die organophilen Bentonite eine höhere Adsorptionskapazität auf, die mit organischen Kationen unterschiedlicher Alkylkettenlängen-verteiltung belegt waren. In diesem Fall scheinen bei der Belegung des Tonminerals mit dem technischen Produkt mehr zugängliche Hohlräume, d. h. Adsorptionsplätze, auf der Oberfläche zu entstehen, als bei der Belegung mit dem Reinprodukt des organischen Kations,

dessen homogene Alkylkettenlängenverteilung wahrscheinlich zu einer dichteren Packung führt.

Mit den Adsorbentien, die bei Adsorption aus wässriger Lösung eine hohe Affinität zu den Herbiziden zeigten, wurden Slow-Release-Formulierungen hergestellt. Die Wirksamkeit dieser Formulierungen in Bezug auf Bioaktivität und Auswaschverhalten im Boden wurde mit biologischen Tests untersucht. Dabei wurden die kommerziell erhältlichen Formulierungen der beiden Herbizide als Vergleich genommen. Zwei der mit organisch-modifizierten porösen SiO₂-Materialien hergestellten Metolachlorformulierungen zeigten dabei ein stark reduziertes Auswaschverhalten bei fast unveränderter biologischer Verfügbarkeit des Wirkstoffs. So wurde bei einer simulierten Niederschlagsmenge von 500 m³ / ha in 6 Stunden in 25 cm Bodentiefe kein Wirkstoff aus diesen Formulierungen mehr gefunden.

Auch die mit den organophilen Bentoniten hergestellten Sulfentrazonformulierungen zeigten ein wesentlich verbessertes Auswaschverhalten gegenüber der kommerziellen Sulfentrazonformulierung bei nahezu gleicher Bioaktivität. Doch leider war bei diesen Formulierungen immer ein gewisser Wirkstoffanteil vorhanden, der nicht in den oberen Erdschichten zurückgehalten werden konnte.

Es wurde versucht durch kolloidchemische Steuerung maßgeschneiderte Adsorbentien bzw. Formulierungsmittel herzustellen, um die Adsorbentien den speziellen Eigenschaften der Wirkstoffmoleküle anzupassen. Hierzu bietet die Kolloidchemie der anorganischen Materialien von porösen Silicaten bis Tonmineralen vielfältigste Möglichkeiten.

Kapitel 11

Literaturverzeichnis

Ammann L (2003)

Cation exchange and adsorption on clays and clay minerals.

Dissertation, Universität Kiel.

Antonietti M, Berton B, Göltner C, Hentze HP (1998)

Synthesis of mesoporous silica with large pores and bimodal pore size distribution by templating of polymer latices. *Adv. Mater.*, 10, 154-159.

Anwander R, Nagel I, Widenmeyer M, Engelhardt G, Groeger O, Palm C, Röser T (2000)

Surface characterization and functionalization of MCM-41 silicas via silazane silylation.

J. Phys. Chem. B, 104, 3532-3544.

Attard GS, Glyde JC, Göltner CG (1995)

Liquid-crystalline phases as templates for the synthesis of mesoporous silica.

Nature, 378, 366-368.

Barrett EP, Joyner LG, Halenda PP (1951)

The determination of pore volume and area distribution in porous substances. I: Computations of nitrogen isotherms. *J. Amer. Chem. Soc.* 73, 373-380.

Beck JS, Vartuli JC, Roth WJ, Leonowicz MZ, Kresge CT, Schmitt KD, Chu CTW, Olson DH, Sheppard EW, McCullen SB, Higgins JB, Schlenker JC (1992)

A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates.

J. Am. Chem. Soc., 114, 10834.

Beck JS, Vartuli JC (1996)

Recent advances in synthesis, characterization and applications of mesoporous molecular sieves.

Current Opinion in Solid state & Materials Science, 1, 76-87.

Beneke K, (2002)

Persönliche Mitteilung.

Böhmer MR, Koopal LK (1992)

Adsorption of ionic surfactants on variable-charge surfaces. 1. Charge effects and structure of the adsorbed layer.

Langmuir, 8 (11), 2649-2659.

Branton PJ, Hall PG, Sing KSW (1993)

Physisorption of nitrogen and oxygen by MCM-41, a model mesoporous adsorbent.

J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1257-1258.

Branton PJ, Hall PG, Sing KSW, Reichert H, Schüth F, Unger K (1994)

Physisorption of argon, nitrogen and oxygen by MCM-41, a model mesoporous adsorbent.

Trans. Faraday Soc. 90, 2965-2967.

Brunauer S, Demming LS, Demming WE, Teller E (1940)

On a theorie of the van der waals adsorption of gases.

J. Amer. Chem. Soc., 62, 1723-1732.

Brunauer S, Emmett PH, Teller E (1938)

Adsorption of gases in multimolekular layers.

J. Amer. Chem. Soc., 60, 309-319.

Burkett SL, Sims SD, Mann S (1996)

Synthesis of hybrid inorganic-organic mesoporous silica by co-condensation of siloxane and organosiloxane precursors. *Chem. Commun.*, 1367-1368.

Cai Q, Lin WY, Xiao FS, Pang WQ, Chen XH, Zou BS (1999)

The preparation of highly ordered MCM-41 with extremely low surfactant concentration.

Microporous Mater., 32, 1-15.

Carrott MML, Candeias AJE, Carrott PJM, Unger KK (1999)

Evaluation of the stability of pure silica MCM-41 towards water vapor.

Langmuir, 15, 8895-8901.

Chen LY, Jaenike S, Chuah GK (1997)

Thermal and hydrothermal stability of framework-substituted MCM-41 mesoporous materials.

Microporous Mater., 12, 323-330.

Degussa-Hüls AG, Frankfurt/M. (1989)

Hydrophobes Aerosil® – Herstellung, Eigenschaften und Anwendungen.

Schriftreihe Pigmente Nr. 6.

Dékány I (1992)

Liquid adsorption and immersional wetting on hydrophilic/hydrophobic solid surfaces.

Pure Appl. Chem., 64 (10), 1499-1509.

Diaz JF, Balkus KJ (1996)

Enzyme immobilization in MCM-41 molecular sieve.

J. Mol. Catal. B, 2, 115-126.

Domsch KH (1992)

Pestizide im Boden. Mikrobieller Abbau und Nebenwirkungen auf Mikroorganismen.
VCH, Weinheim.

Edler KJ, White JW (1997)

Further improvements in the long-range order of MCM-41 materials.
Chem. Mater., 9 (5), 1226-1233.

El-Nahhal Y, Nir S, Polubesova T, Margulies L, Rubin B (1998)

Leaching, phytotoxicity and weed control of new formulations of alachlor.
Journal of Agricultural and Food Chemistry, 46, 3305-3313.

El-Nahhal Y (2004)

Leaching behavior of metolachlor in soil.
Journal of Environmental Engineering & Science, 3, 1-8.

Ewald W (1993)

Die Porosität der n-Alkylammoniummontmorillonite.
Diplomarbeit, Universität Kiel

Ewald W (1995)

Die Zugänglichkeit von Schichtzwischenräumen bei der Gasadsorption.
Dissertation, Universität Kiel

Everett DH, Powl JC (1976)

Adsorption in slit-like and cylindrical micropores in the Henry's law region.
Trans. Faraday Soc. 72, 619-636.

Favre H, Lagaly G (1991)

Organo-bentonites with quaternary alkylammonium ions.
Clay Minerals 26, 19-32.

Firouzi A, Kumar D, Bull LM, Besier T, Sieger P, Huo Q, Walker SA, Zasadzinski JA, Glinka C, Nicol J, Margolese D, Stucky GD, Chmelka BF (1995)

Cooperative organization of inorganic-surfactant and biomimetic assemblies.
Science, 267, 1138-1143.

FMC Corporation (1989)

Technical bulletin of sulfentrazone (F6285)
Philadelphia, PA: Agricultural Chemical Group.

Fukushima Y, Inagaki S, Kuroda K (1995)

Synthesis and adsorption properties of a new folded sheet mesoporous material (FSM). Symposium on the synthesis of zeolites, layered compounds and other microporous solids. Presented before the Division of the Petroleum Chemistry, Inc. 209th National Meeting, American Chemical Society Anaheim, CA, April 2-7, 1995.

Giles CH, MacEwan TH, Nahkwa SN, Smith D (1960)

Studies in adsorption. Part XI. A.

J. Chem. Soc., 3973-3993.

Gregg SJ, Langford JF (1968)

Evaluation of microporosity, with special reference to a carbon black.

Trans. Faraday Soc. 65, 1394-1400.

Gregg SJ, Sing KSW (1982)

Adsorption, surface area and porosity.

Academic Press, London.

Handbook of Chemistry and Physics (1968)

49th Edition, E-46.

Horvath G, Kawazoe K (1983)

J. Chem. Eng. Japan, 16, 470.

Iler, R.K. (1979)

The chemistry of the silica.

J. Wiley, New York, Toronto.

Inagaki S, Fukushima Y, Kuroda K (1993)

Synthesis of highly ordered mesopores materials from a layered polysilicate.

J. Chem. Soc., Chem. Commun., 680-682.

IUPAC (1972)

Manual of symbols and terminology, Appendix 2, Pt. 1, Colloid and Surface Chemistry.

Pure Appl. Chem., 31, 578.

Kresge CT, Leonowicz ME, Roth WJ, Vartuli JC, Beck JS (1992)

Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid crystal template mechanism.

Nature, 359, 710-712.

Kruk M, Jaroniec M, Sayari A (1997)

Application of large pore MCM-41 molecular sieves to improve pore size analysis using nitrogen adsorption measurements. *Langmuir*, 13, 6267-6273.

Kruse HH, Beneke K, Lagaly G (1989)

Gas adsorption by a crystalline silicic acid.

Colloid & Polymer Science, 267, 844-852.

Kruse HH, Lagaly G (1988)

Automatische Apparatur zur volumetrischen Gasadsorptionsmessung.

GIT Fachzeitschrift für das Laboratorium, 32, 1096-1100.

Lagaly G (1994)

Bentonites: adsorbents of toxic substances.

Progress in Colloid and Polymer Science, 95, 61-72.

Lagaly G (2001)

Pesticide-clay interactions and formulations.

Applied Clay Science, 18, 205-209.

Lagaly G, Mecking O, Penner D (2001)

Colloidal magnesium aluminium hydroxide and heterocoagulation with clay mineral.

Colloid Polym Sci, 279, 1090-1096

Lagaly G, Schulz O, Zimehl R (1997)

Dispersionen und Emulsionen.

Steinkopff Verlag, Darmstadt.

Lecloux A, Pirard JP (1979)

The importance of standard isotherms in the analysis of adsorption isotherms for determining the porous texture of solids. *J. Colloid Interf.*, 70, 265-281.

Linden M, Blanchard J, Schacht S, Schunk SA, Schüth F (1999)

Phase behavior and wall formation in $Zr(SO_4)_2/CTABr$ and $TiOSO_4/CTABr$ mesophases.

Chem. Mater., 11, 3002-3008.

Lippens BC, De Boer JH (1965)

Studies on pore systems in catalysts.

J. Catal., 4, 319-323.

Liu CJ, Li SG, Pang WQ, Che CM (1997)

Ruthenium porphyrin encapsulated in modified mesoporous molecular sieve MCM-41 for alkene oxidation.

J. Chem. Soc., Chem. Commun., 65-66.

Margulies L, Rozen H, Cohen E (1985)

Energy transfer at the surface of clays and protection of pesticides from photodegradation.

Nature, 315, 658-659.

Marsmann HC (1974)

²⁹Si-Kernresonanzuntersuchungen an wäßrigen Silicatlösungen.

Z. Naturforsch., 29 b, 495-499.

McClellan AL, Harnsberger HF (1967)

Cross-sectional areas of molecules adsorped on solid surfaces.

J. Colloid Interf. Sci., 23, 577-599.

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 tetraethylenepentamine. *Clays and Clay Minerals*, 47(3), 386-388.

Meyn M (1991)

Doppelhydroxide und Hydroxidoppelsalze.

Dissertation, Universität Kiel.

Michot LJ, Villieras F (2002)

Assessment of surface energetic heterogeneity of synthetic Na-saponites. The role of layer charge.

Clay Minerals, 37, 39-57.

Monnier A, Schüth F, Huo Q, Kumar D, Margolese D, Maxwell RS, Stucky G, Krishnamurty M, Petroff P, Firouzi A, Janicke M, Chmelka B (1993)

Cooperative formation of inorganic-organic interfaces in the synthesis of silicate mesostructures.

Science, 261, 1299-1303.

Naono H, Hakuman M, Shino T (1997)

Analysis of nitrogen adsorption isotherms for a series of porous silicas with uniform and cylindrical pores.

J. Colloid Interf. Sci., 186, 360-368.

Nennemann A, Mishael Y, Nir S, Rubin B, Polubesova T, Bergaya F, van Damme H, Lagaly G. (2000)

Clay base formulations of metolachlor with reduced leaching.

Applied Clay Science, 18(5-6), 265-275.

Nennemann A (2001)

Clay mineral based controlled-release formulations.

Dissertation, Universität Kiel.

Permien T, Lagaly G (1994)

The rheological and colloidal properties of bentonite dispersions in the presence of organic compounds.

Colloid & Polymer Science, 272, 1306-1312.

Rouquerol F, Rouquerol J, Sing KSW (1999)

Adsorption by powders & porous solids.

Academic Press, London.

Ryoo R, Kim JM, Ko CH (1998)

Improvement of structural integrity of mesoporous molecular sieves for practical applications.

Stud. Surf. Sci. Catal., 117, 151.

Sayari A, Kruk M, Jaroniec M, Moudrakovski IL (1998)

New approaches to pore size engineering of mesoporous silicates.

Adv. Mater., 10, 1376-1379.

Schay G, Nagy LG (1972)

Critical discussions of the use of adsorption measurements from the liquid phase for surface estimation.

J. Colloid Interf. Sci., 38, 302-311.

Sing KSW (1982)

Reporting physisorption data for gas/solid systems.

Pure Appl. Chem., 54, 2201-2218.

Süd-Chemie AG, München (1990)

Persönliche Mitteilung.

Sutra P, Brunel D (1996)

Preparation of MCM-41 type silica-bound manganese(III) schiff-base complexes.

J. Chem. Soc., Chem. Commun., 2485-2486.

Tanev PT, Chibwe M, Pinnavaia TJ (1994)

Titanium-containing mesoporous molecular sieves for catalytic oxidation of aromatic compounds.

Nature, 368, 321.

Thiesen P (1997)

Modifizierung von Alkalisichtsilicaten und kristallinen Kieselsäuren mit organischen Reagenzien.

Dissertation, Kiel

Thiesen P, Beneke K, Lagaly G (2000)

Alkylammonium derivatives of layered alkali silicate and micro- and mesoporous materials: I. Lithium sodium silicate (silinaite). *J. Mater. Chem., 10, 1177-1184.*

Tributh H, Lagaly G (1986)

Aufbereitung und Identifizierung von Boden- und Lagerstättentonen.

GIT-Fachzeitschrift für das Laboratorium, 30, 771-776.

Unger K (1975)

Gezielte Herstellung von Porensystemen mit definierten Eigenschaften.

Berichte der Bunsen-Gesellschaft, 79, 739-746.

Vartuli JC, Kresge CT, Leonowicz ME, McCullen SB, Johnson ID, Sheppard EW (1994)

Synthesis of mesoporous materials: liquid-crystal templating versus intercalation of layered silicates.

Chem. Mater., 6, 2070-2077.

Vartuli JC, Schmitt KD, Kresge CT, Roth WJ, Leonowicz ME, McCullen SB, Hellring SD, Beck JS, Schlenker JL, Olson DH, Sheppard EW (1994)

Effect of surfactant/silica molar ratios on the formation of mesoporous molecular sieves: inorganic mimicry of surfactant liquid-crystal phases and mechanistic implications. *Chem. Mater.*, 6, 2317-2326.

Walker A, Brown PA (1985)

Bull. Environ. Contam. Toxicol., 34, 143-149.

Weber JB, Best JA, Gonese JU (1993)

Bioavailability and bioactivity of sorbed organic chemicals. In: *Sorption and degradation of pesticides and organic chemicals in soil*, SSSA special publication no. 32. Soil Science Society of America and American Society of Agronomy. Madison. 153-196.

Weber JB, Weed SB (1974)

Effects of soil on the biological activity of pesticides. In: *Pesticides in soil and water*.

Hrsg.: Guenzi WD, Soil Science Society of America, Inc., Madison, Wisconsin.

Wouters BH, Chen T, Dewilde M, Grobet PJ (2001)

Reactivity of the surface hydroxyl groups of MCM-41 towards silylation with trimethyl-chlorosilane.

Microporous and Mesoporous Materials, 44-45, 453-457.

WSSA Herbicide Handbook Committee (1998)

Herbicide Handbook of the Weed Science Society of America

Supplement to 7th Edition, 67-69.

Ying JY, Mehnert CP, Wong MS (1999)

Synthese und Anwendungen von mit supramolekularen Templaten hergestellten mesoporösen Materialien.

Angewandte Chemie, 108, 561-564.

Zhao XS, Audsley F, Lu GQ (1998)

Irreversible change of pore structure of MCM-41 upon hydration at room temperature.

J. Phys. Chem. B, 102, 4143-4146.

Zhao XS, Lu GQ, Whittaker AK, Millar GJ, Zhu HY (1997)

Comprehensive study of surface chemistry of MCM-41 using ^{29}Si -CP/MAS-NMR, FTIR, Pyridine-TPD and TGA. *J. Phys. Chem. B*, 101, 6525-6531.

Zhao D, Feng J, Huo Q, Melosh N, Fredrickson GH, Chmelka BF, Stucky GD (1998)

Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science*, 279, 548.

Zhao D, Huo Q, Feng J, Kim J, Han Y, Stucky GD (1999)

Novel mesoporous silicates with two-dimensional mesostructure direction using rigid bolaform surfactants. *Chem. Mater.*, 11, 2668-2672.

Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, daß ich die vorliegende Dissertation selbstständig verfasst habe und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel von mir eingesetzt worden sind.

Des weiteren versichere ich, daß die vorliegende Dissertation weder ganz noch zum Teil bei einer anderen Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegen hat.

Kiel, den 13.03.04

N. Rickertsen

LEBENS LAUF

PERSÖNLICHE DATEN

Nils Rickertsen

geboren am 17.06.1972 in Aurich / Niedersachsen

Staatsangehörigkeit: Deutsch

verheiratet mit Anika Rickertsen (geb. Lehmkuhl)

2 Kinder (Liselotte und Johannes)

SCHULAU SBILDUNG

07/1978 - 06/1982

Grundschule Jübek

07/1982 - 06/1991

Gymnasium Lorsenschule, Schleswig

Abschluss: Allgemeine Hochschulreife (Abitur)

ZIVILD IENST

09/1991 - 11/1992

mobiler sozialer Hilfsdienst bei der AWO Schleswig

HOCHSCHULAU SBILDUNG

04/1993 - 03/1996

Studium im Fach Chemie (Diplom) an der CAU Kiel

04/1996 - 09/1996

Studium im Fach Chemie (Diplom) an der
Albert-Ludwigs-Universität zu Freiburg i. Br.

10/1996 - 07/1999

Studium im Fach Chemie (Diplom) an der CAU Kiel

08/1999 - 08/2000

Diplomarbeit bei *Prof. Dr. Dr. h. c. G. Lagaly*,
am Institut für Anorganische Chemie der CAU Kiel
„Tensidunterstützte Synthese mesoporöser Substanzen“
Abschluss: Diplom-Chemiker

PRAKTISCHE TÄTIGKEIT

09/2000 - 01/2001

wissenschaftl. Angestellter an der Bundesanstalt für
Milchforschung in Kiel, Projekt: **„Kolloidchemische
Untersuchungen an Molkereiabwässern“**

PROMOTION

seit 01/2001

bei *Prof. Dr. Dr. h. c. G. Lagaly*,
am Institut für Anorganische Chemie der CAU Kiel