

## [RCOOH]- $\epsilon$ -Caprolactam-Montmorillonite 층간화합물의 합성과 고진공상태하에서의 등온 분해에 관한 연구

조 성 준

배재대학교 무기재료공학과  
(1996년 5월 4일 접수)

### A Study on the Synthesis of [RCOOH]- $\epsilon$ -Caprolactame-Montmorillonite Intercalations-complex and its Isothermal Decomposition in High Vacuum

Sung-Jun Cho

Dept. of Inorg. Matrls. Eng., Pai Chai Univ.  
(Received May 4, 1996)

#### 요 약

Na-Montmorillonite, (10-Carboxy-n-decyl)dimethylethylammonium(=RCOOH) ion 및  $\epsilon$ -caprolactame을 반응시켜 [RCOOH]- $\epsilon$ -Caprolactame-Montmorillonite 층간화합물을 형성하고, 이 화합물이 고진공상태하에서 어떠한 열적 거동을 취하는가에 대하여 연구하였다. [RCOOH]- $\epsilon$ -Caprolactame-Montmorillonite의 초기 층간거리로는 36.2 Å이 얻어졌으나, 이 층간화합물을 37°C, 고진공하에서 열처리한 후의 층간거리로는 12시간이 지난 후 35.8 Å으로 감소하였으며, 24시간, 40시간 및 90시간이 경과한 후에는 각각 34.2 Å, 17.5 Å 및 16.6 Å으로 감소하였다. 이러한 층간거리의 변화로부터 층간화합물에 함유된 자유  $\epsilon$ -caprolactame과 층사이에 삽입되어 남아 있는  $\epsilon$ -caprolactame의 양을 계산한 결과 montmorillonite의 단위세포당 각각 4.6~4.9 및 0.5 molecule 값이 얻어졌다.

#### ABSTRACT

In this research, [RCOOH]- $\epsilon$ -Caprolactame-Montmorillonite was synthesized by reaction between Na-Montmorillonite, (10-Carboxy-n-decyl)dimethylethylammonium(=RCOOH) ion and  $\epsilon$ -caprolactame and its isothermal decomposition in high vacuum was studied. The basal spacing of [RCOOH]- $\epsilon$ -Caprolactame-Montmorillonite obtained was 36.2 Å. After heat treatment of this intercalations complex at 37°C in high vacuum for 12 h, 24 h, 40 h and 90 h, the basal spacing was reduced to 35.8 Å, 34.2 Å, 17.5 Å and 16.6 Å, respectively. The calculated amount of free  $\epsilon$ -caprolactame included in the intercalations complex and that of  $\epsilon$ -caprolactame which is intercalated into the interlayer space of montmorillonite and still remained after heat treatment are 4.6~4.9 and 0.5 molecules per unit cell of montmorillonite, respectively.

**Key words:** (10-Carboxy-n-decyl)dimethylethylammonium ion,  $\epsilon$ -caprolactame, Kinetics, Na-Montmorillonite, Basal spacing

#### 1. 서 론

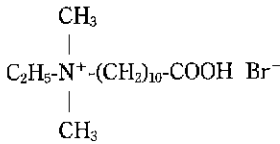
Smectite group<sup>1,2)</sup>에 속하는 montmorillonite는 mica type의 layer silicate<sup>3,4)</sup>로, 층간화합물의 형성에 다양하게 이용되며, 가장 잘 연구조사된 점토이다. 이러한 montmorillonite는 그 결정내에서의 팽윤으로 인해 자체 부피를 증가시킬 수 있다<sup>5,6)</sup>. 이와 같이 팽윤성이 좋은 montmorillonite는 공업적으로 아주 다양하게 이용되고 있다. 특히 montmorillonite의 층내에 존재하는 교환가능한

금속 양이온을 양이온교환반응에 의해 긴 사슬을 지닌 유기 양이온으로 치환시켜 줌으로써 물성이 다른 층간 화합물, 즉 "organophilic montmorillonite" 층간화합물이 형성된다. 이러한 organophilic montmorillonite는 또한 "bentonite"이라고도 불린다<sup>3)</sup>.

이와 같은 organophilic montmorillonite는 유기화합물질로 오염된 공장폐수처리<sup>7,8)</sup>, 페인트, lacquer, greese, cosmetics 등의 첨가제로 사용되는가 하면<sup>9)</sup>, organophilic montmorillonite의 층간간격이 충분히 클 경

우 그 층사이에 다른 화합물을 추가적으로 삽입(intercalation)해서 화학반응을 시켜 줌으로써 물성이 또 다른 복합체를 형성하는데 사용될 수도 있다.

따라서, 본 연구에서는 화학반응을 시키기 위한 전 단계로 montmorillonite의 층내에서 반응이 가능할 수 있도록 층사이를 확장시켜 주기 위해 Na-Montmorillonite의 층간 양이온인  $\text{Na}^+$ -이온을 긴 사슬을 취하는 다음과 같은 유기 양이온으로 치환시켜 organophilic montmorillonite를 형성하였다;



(이하 [RCOOH] Br로 줄여서 사용)  
(10-Carboxy-n-decyl)dimethylethylammonium bromide)

다음으로 이 organophilic montmorillonite (= [RCOOH]-Montmorillonite)층간화합물의 층사이에  $\epsilon$ -caprolactame을 추가적으로 삽입시켜 [RCOOH]- $\epsilon$ -Caprolactame-Montmorillonite를 형성하고, 이 화합물이 고진공상태하에서 어떠한 열적 거동을 취하는 가에 대하여 연구하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. [RCOOH]-Montmorillonite 층간화합물의 합성

3g의 Na-Montmorillonite와 41 ml의 증류수를 이용하여 현탁액을 만들어 주었다. 이 현탁액에 1.73 g( $\approx$ 5.1 mmol)의 [RCOOH]Br와 10 ml의 증류수로 이루어지는 용액을 교반상태하에서 첨가해 주었다. 이렇게 해서 얻은 전체 혼합용액은 65°C하에서 48시간 이상 놓아 두되, 이따금 흔들어서 주었다. 그리고 나서 원심분리기를 이용하여 시료로부터 팽윤액을 분리시켜 준 후, 합성된 [RCOOH]-Montmorillonite 층간화합물을 우선 오븐(oven)에서 100°C의 온도하에 1차 건조를 시켜 주고, 이어서 65°C, 고진공( $10^{-3}$  torr) 상태하에서 계속 건조시켜 주었다.

### 2.2. [RCOOH]- $\epsilon$ -Caprolactam-Montmorillonite 층간화합물의 합성

2.1.절에 의거 합성된 [RCOOH]-Montmorillonite 10 g과  $\epsilon$ -caprolactame 20 g(과잉양)을 유발에 담아 균일하

게 섞어 주었다. 혼합시료를  $\epsilon$ -caprolactame의 용점보다 약간 높은 75°C의 온도하에 24 h동안 놓아 둔 후, 유발에 담아 잘 섞어 준 다음, 다시 동일한 온도 및 시간동안 계속 놓아 두었다.

### 2.3. 37°C, 고진공( $10^{-2}$ torr) 상태하에서의 등온 분해(isothermal decomposition at 37°C in high vacuum)

[RCOOH]- $\epsilon$ -Caprolactame-Montmorillonite 층간화합물에 대한 정보를 얻기 위해 일정량의 시료를 37°C, 고진공상태하에서 장시간동안 다루었다. 이를 위해 우선 2.2.절에 의거 합성된 [RCOOH]- $\epsilon$ -Caprolactame-Montmorillonite를 rotary pump를 이용하여 30°C의 온도하에서 9 h동안 건조시켰다. 그리고 나서 시료를 37°C, 고진공상태하에서 일정시간동안 분해시켰다. 정해진 시간후에 시료를 진공장치로부터 분리하여 무게를 달았다. 동일한 조건하에서 다루어진 두번째 시료로부터 정량을 취하여 X-선 분석을 하였다. 이어서 시료를 다시 진공 장치에 매달고 진공을 가해준 후 앞에서와 동일한 방법으로 일정시간동안 계속해서 놓아 두었다.

## 3. 결과 및 고찰

2.1.절에 의거 합성된 [RCOOH]-Montmorillonite의 층간화합물에 대한 층간거리값으로 14.6 Å(65°C, 고진공하에서 건조시킨 후에 얻은 값임)이 얻어졌다(Fig.1 참고).

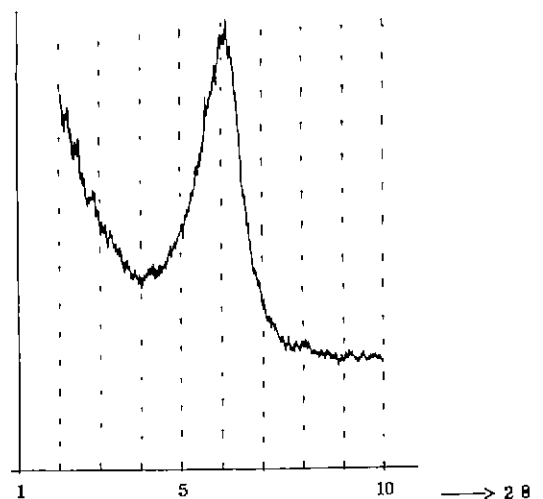


Fig. 1. XRD-patterns of [RCOOH]-Montmorillonite, dried in high vacuum at 65°C for 30 h.

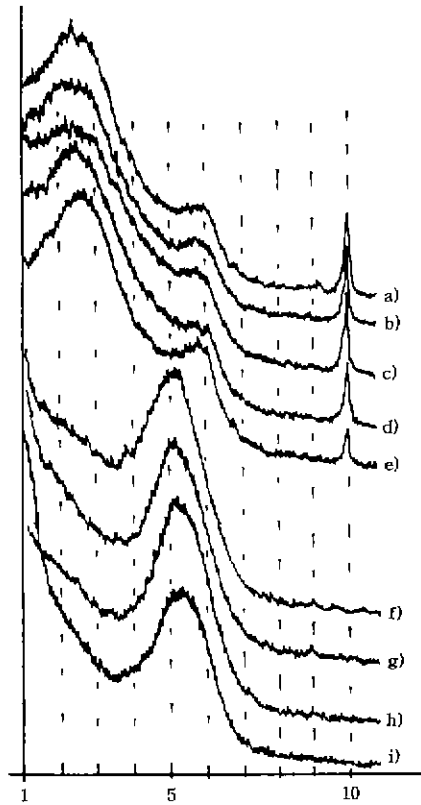
**Table 1.** Measuring Results of Behaviour of [RCOOH]-Caprolactome-Montmorillonite at 37°C in High Vacuum.

Time (h)	Weight (g)	Basal Spacings (Å)	Time (h)	Weight (g)	Basal Spacings (Å)
0	1.782	36.2	40	0.753	17.5
1	1.720		44	0.735	
2	1.662		48	0.727	
3	1.606		52	0.720	
4	1.548	36.2	56	0.717	
6	1.451		60	0.715	17.1
8	1.364		64	0.713	
10	1.283		68	0.712	
12	1.227	35.8	72	0.711	
16	1.132		76	0.711	16.7
20	1.041		80	0.711	
24	0.962	34.2	84	0.710	
28	0.899		88	0.709	
32	0.838		92	0.708	16.6
36	0.779				

2.2.절에 의거 합성된 층간화합물과 2.3.절에 의거 다루어진 시료의 시간에 따른 무게변화상태를 Fig. 2 및 Fig. 3에 각각 나타내었으며, 개개 무게변화값과 X-선에 의해 특정된 층간거리값은 Table 1에 실려 있다. 이들 자료로부터 강한 무게손실이 일어남에도 불구하고 층간 거리는 일단 36.2 Å에서 변하지 않고 일정시간동안 유지되고 있음을 알 수 있다. 12시간이 지난 후에야 비로서 층간거리가 35.8 Å으로 약간 낮아졌으며, 24시간후에는 34.2 Å의 층간거리가 열어졌다. 24시간과 40시간사이의 시간간격내에서는 층간거리가 급격하게 변했다. 즉, 층간거리가 강하게 감소하여 37°C, 고진공상태하에서 40 시간 다룬 후의 층간거리는 단지 17.5 Å에 불과했다. 시료를 고진공상태하에서 계속 다룬 결과 층간거리가 천천히 감소하여 90시간후에는 16.6 Å에 이르렀다.

전체적으로 볼 때 층간거리를 Fig. 3에서와 같이 3가지 영역으로 구분할 수 있다; 36.2 Å의 층간거리값을 갖는 영역 I, 17.5~16.6 Å의 층간거리값을 갖는 영역 III 및 이들사이의 층간거리값을 갖는 영역 II. 영역 II에서는 급격한 층간거리의 변화가 일어났음.

층간거리변화는 무게손실의 측면에서 역시 관찰되었다. 무게손실 또한 3가지 단계로 구분될 수 있다. 첫번째 단계에서는 시료의 무게가 아주 강하게 손실되었고, 두



**Fig. 2.** XRD-patterns of [RCOOH]-Montmorillonite with  $\epsilon$ -Caprolactame in Dependence on the time in high vacuum bei 37°C.

- a) after intercalation
- b) sample a) after drying with rotary pump for 9h at 30°C
- c) sample b) after 4 h
- d) sample b) after 12 h
- e) sample b) after 32 h
- f) sample b) after 40 h
- g) sample b) after 60 h
- h) sample b) after 76 h
- i) sample b) after 92 h

번째 단계에서는 중간정도의 무게손실이 나타났으며, 마지막 단계에서는 시료의 무게가 우선 약간 변환 후에는 거의 변하지 않고 어느 정도 일정한 상태를 유지하고 있다.

무게변화에 대한 이와 같은 3가지 단계에 대해서는 층간거리에 덧붙여 Fig. 2에 나타난 X-선 회절을 관찰할 경우 더 잘 이해할 수 있다. Fig. 2를 관찰해 보면 시료 a에서 e까지의 X-선 회절의 경우 montmorillonite에 대한 peak들 외에 약  $2\theta = 9.5^\circ$  (ca. 9.3 Å)인 지점에

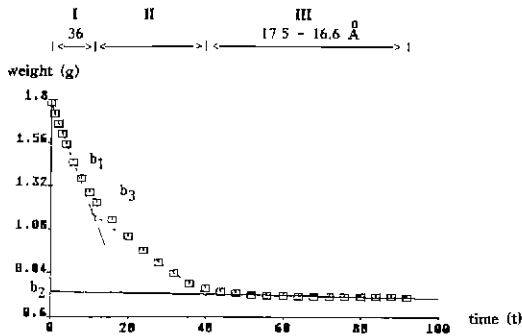


Fig. 3. Thermal behaviour of [RCOOH]-Caprolactame-Montmorillonite at 37°C in high vacuum.

sharp한 peak이 추가적으로 나타남을 알 수 있다. 이 sharp한 peak은 층사이에 삽입되지 않은 자유 caprolactame으로부터 연유된 것이다. 자유 caprolactame에 대한 sharp한 peak의 강도가 약해지는 것으로 보아 자유 caprolactame이 37°C, 고진공상태하에서 점점 증발해 없어지고 있으며, 시료 e의 경우 이 자유 caprolactame이 약간 존재할 뿐이고, 시료 f의 경우에는 완전히 제거되었음을 알 수 있다.

이러한 결과로부터 분해과정에 대하여 다음과 같은 사실이 유도될 수 있다.

처음에 많은 양의 caprolactame과 더불어 팽윤된 시료가 존재하나, 이 시료에는 층사이에 삽입되지 않은 자유 caprolactame이 또한 추가적으로 포함되어 있다. 이 시료를 37°C, 고진공(10<sup>-2</sup> torr) 상태하에서 다룰 경우, 대부분 자유 caprolactame이 먼저 증발하게 된다. 그리고 나서, 즉 자유 caprolactame이 모두 증발하고 난 뒤에 층간화합물이 공격받기 시작하여, 층사이로부터 삽입된 caprolactame이 역시 증발하게 된다. 이 경우 무게손실은 자유 caprolactame이 증발하는 경우에 비해서 천천히 일어나는데, 그 이유는 삽입된 caprolactame이 증발되기 전에 우선 층사이로부터 결정체면으로 확산되어 나와야 하기 때문이다. 삽입된 caprolactame이 증발하여 층사이로부터 빠져 나감으로써 층간거리는 36.2 Å에서 17.5 Å으로 줄게 된다. 37°C, 고진공상태하에서 상당히 장시간동안 다룬 후에는 제 3단계에서 보듯이 일정한 층간거리값이 유지되고 있다. 이 경우에도 caprolactame-층간화합물이 여전히 존재하기는 하나, 층사이에 아주 적은 양의 caprolactame이 존재하고 있다.

Fig. 3에 나타난 세 영역내의 측정값으로부터 세 영역에 대하여 각각 근사적으로 직선을 얻을 수 있다. 이들 직선을 외삽할 경우, 각각에 해당되는 분해과정이 언제

끝날지 알 수 있게 된다. 따라서 이들의 측정곡선을 좀더 정확한 분석에 이용할 수 있을 것이다. 즉, 층간거리가 36.2 Å에서 16.6 Å으로 줄어든 사실로부터 층간화합물에 함유된 caprolactame의 양을 계산해 낼 수 있을 것이다. 따라서 한 편으로는 부피변화를 고려하여, 다른 한 편으로는 무게손실을 고려하여 caprolactame의 양을 각각 독립적으로 계산하면 다음과 같다.

### 3.1. 부피변화를 고려한 계산

Fig. 3의 b<sub>1</sub>과 b<sub>2</sub> 사이의 층간거리차 Δd는 Δd=(36.2~16.6) Å=19.6 Å이다. 이 값을 이용하여 단위세포(unit cell; u-cell)당 부피변화값 ΔV를 계산하면 ΔV=a×b×Δd=5.18×8.97×19.6=910.7(Å<sup>3</sup>/u-cell)이다. 따라서, caprolactame의 몰부피(mole volume) V<sub>mol</sub>, caprolactame의 분자부피(molecule volume) V<sub>molecule</sub> 및 단위세포당 caprolactame의 분자수 n을 구하면 다음과 같다.

$$V_{mol} \cong \frac{\text{분자량(caprolactame)}}{\text{밀도(caprolactame)}} \\ \cong \frac{113.16 \text{ g}}{1.02 \text{ g/cm}^3} \cong 110.94(\text{cm}^3)$$

$$V_{molecule} \cong \frac{\text{몰부피} \times 10^{24}(\text{Å}^3)}{N_L (= 6.02 \times 10^{23})} \cong \frac{110.94 \times 10^{24}(\text{Å}^3)}{6.02 \times 10^{23}} \\ \cong 184.3(\text{Å}^3/\text{molecule})$$

$$n \cong \frac{\Delta V}{V_{molecule}} \cong \frac{910.7(\text{Å}^3/\text{u-cell})}{184.3(\text{Å}^3/\text{molecule})} \\ \cong 4.9 \text{ molecule/u-cell}$$

이상의 계산은 층간화합물내의 caprolactame이 분자부피의 계산에 이용된 밀도값을 갖는 결정형태의 ε-caprolactame과 동일하게 최밀충전(close packed)된다는 전제하에 수행된 것이다.

### 3.2. 무게손실을 고려한 계산

무게손실을 고려한 경우 무게손실차 ΔG를 Fig. 3의 b<sub>1</sub>과 b<sub>2</sub>의 차를 택하게 되면, 즉 ΔG=b<sub>1</sub>-b<sub>2</sub>를 택하게 되면 정확하지 못하다. 그 이유는 b<sub>1</sub>의 경우 층사이에 삽입되지 않고 외부에 붙어 있는 자유 ε-caprolactame이 모두 제거되지 않고 아직 상당수가 남아 있기 때문이다. 따라서 ε-caprolactame이 풍부한 층간화합물에 대한 무게의 경계점으로 두 외삽직선이 만나는 지점인 b<sub>3</sub>를 택하는 것이 훨씬 유용하다고 할 수 있다. 이 값을 손상되지 않은 ε-caprolactame-층간화합물에 대한 가정치(hypothetical value)로 취할 경우 다음과 같은 계산을 할 수

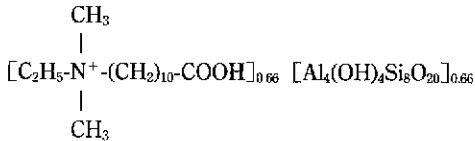
있다.

$$\Delta G \cong b_3 - b_2 \cong 1.171 - 0.737 \cong 0.434(\text{g})$$

(무게손실비: 0.434/1.171)

이로부터 단위세포당 ε-caprolactame의 무게손실을 계산하면 다음과 같다.

본 실험에서 취한 독일 schwaiba산 montmorillonite의 층간전하가 0.66<sup>9)</sup>이므로



로부터 단위세포(u-cell)당

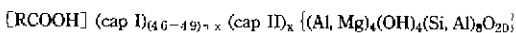
$$\begin{array}{r} 8 \text{ SiO}_2 \quad = 480.67 \\ 2\text{H}_2\text{O} \quad = 36.03 \\ 2\text{Al}_2\text{O}_3 \quad = 203.92 \\ \hline 258.33 \times 0.66 = 170.50 \\ \hline 891.12(\text{g}) \end{array}$$

와 같은 [RCOOH]-Montmorillonite의 질량이 얻어진다. 따라서 앞에서 구한 무게손실비 0.434/1.171을 이용하여 단위세포당 ε-caprolactame의 무게손실량을 계산하면, [RCOOH]-ε-caprolactame-Montmorillonite의 단위세포당 질량이 (891.12+x)g (여기서 x는 층간화합물에 포함된 ε-caprolactame의 양, 즉 손실된 ε-caprolactame의 양임)이므로

$$\frac{x}{891.12+x} = \frac{0.434}{1.171}$$

$$x = \frac{386.746}{0.737} = 524.76(\text{g})$$

가 된다. 즉 단위세포당 ε-caprolactame의 무게손실량은 524.76 g 또는 4.6 분자(molecule)이다. 이 값은 부피를 고려하여 독립적으로 계산한 값 4.9 molecule/u-cell과 비교적 잘 일치한다. 따라서, 이들 결과로부터 ε-caprolactame이 풍부한 층간화합물에 대하여



의 조성식이 유도될 수 있다. 이로써 ε-caprolactame-층간화합물에 대한 총괄적인 화학식을 나타내 줄 수 있게 된다.

위 식에서 (Cap I)는 37°C, 고진공상태하에서 증발한

caprolactame을 나타내며, (Cap II)는 증발하지 않고 층 사이에 남아 있는 caprolactame을 나타낸다. 따라서 다음과 같은 두 가지의 caprolactame 양을 구별해야 한다;

a) 층간 거리가 36.2 Å으로부터 16.6 Å으로 감소될 경우에 증발되는 caprolactame 양

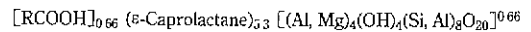
b) 층간거리가 16.6 Å인 상태하에서 층 사이에 여전히 남아 있는 ε-caprolactame의 양

(Cap II)-층간화합물에 대한 층간거리는 16.6 Å을 취해 부피를 고려한 계산에 의해 b)의 경우에 대한 단위세포당 caprolactame 양을 다음과 같이 얻어 낼 수 있다.

전조된 순수 [RCOOH]-Montmorillonite의 층간거리가 14.6 Å이므로 층간거리차 Δd는 Δd = 16.6 - 14.6 = 2 (Å)이다. 따라서 이 값을 이용하여 앞의 A)의 경우와 동일한 방법으로 계산하면 이 단위세포당 0.5 molecule의 (Cap II) 양이 얻어진다. 그러므로 이 값을 위 화학식의 x값으로 대치시킬 수 있다.

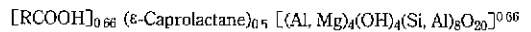
요약하면 다음과 같은 두 가지 형태의 caprolactame-층간화합물을 구별할 수 있다.

① 과잉의 ε-caprolactame의 존재하에서만 안정한 ε-caprolactame으로 포화된 층간화합물. 이에 대한 화학식은



와 같다.

② 37°C, 고진공상태하에서 무게변화가 더 이상 일어나지 않고 일정한 상태를 유지할 때까지의 열적 분해후에 안정한 상태에 놓이고, 훨씬 적은 양의 ε-caprolactame을 함유하는 [RCOOH]-ε-Caprolactane-Montmorillonite 층간화합물. 이에 대한 화학식은 근사적으로



와 같다.

#### 4. 결 론

합성된 [RCOOH]-ε-Caprolactame-Montmorillonite의 층간거리는 36.2 Å이었고, 이 층간화합물을 37°C, 고진공 (10<sup>-2</sup> torr)하에서 장시간 열분해시킨 결과, 처음 일정시간동안에는 층간거리가 변하지 않고 동일하게 유지되었고, 12시간이 지난 후에야 비로서 층간거리가 35.8 Å으로 약간 낮아졌으며, 24시간후에는 34.2 Å의 층간거리가 얻어졌다. 24시간과 40시간사이의 시간간격내에서는 층간거리가 급격히 감소하여 40시간동안의 열분해후에는 단지 17.6 Å에 불과했으며, 90시간후에는 16.6 Å에 이르렀

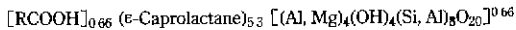
다.

층간거리가 36.2 Å에서 16.6 Å으로 변화된 사실로부터 층간화합물에 함유된 자유 ε-caprolactame의 양을 부피 변화와 무게손실을 고려하여 각각 독립적으로 계산한 결과 단위세포당 각각 4.9와 4.6 ε-caprolactame molecule 값이 얻어졌다.

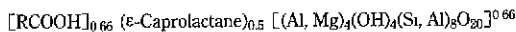
또한 16.6 Å과 14.6 Å 사이의 층간거변화로부터 부피 변화를 고려하여 층사이에 삽입되어 남아 있는 ε-caprolactame 양을 계산한 결과 단위세포당 0.5 ε-caprolactame molecule 값이 얻어졌다.

이와 같은 사실로부터 다음과 같은 두 가지 형태의 caprolactame 층간화합물이 구별될 수 있었다:

① 과잉의 ε-caprolactame의 존재하에서만 안정한 ε-caprolactame으로 포화된 층간화합물. 이에 대한 화학식은



② 37°C, 고진공상태하에서 무게변화가 더 이상 일어나지 않고 일정한 상태를 유지할 때까지의 열적 분해후에 안정한 상태에 놓이고, 훨씬 적은 양의 ε-caprolactame을 함유하는 [RCOOH]-ε-Caprolactame-Montmorillonite 층간화합물. 이에 대한 화학식은 근사적으로



와 같다.

### 감사의 글

본 논문은 96년도 배재대학교 교내 학술연구비지원에 의하여 수행된 연구의 일부로 이에 감사를 드립니다

### REFERENCES

- Holleman Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 91-100, verb. und stark erw. Aufl. von Nils Wiberg, Berlin; New York; de Gruyter, 1985.
- M.I. Rozengart, G.M. Vyunova and G.V. Isagulyants, "Layered Silicates as Catalysts," *Russian Chemical Reviews*, **57**(2), 115 (1988).
- Armin Weiss, "Organische Derivate der Glimmerartigen Schichtsilicate," *Angew. Chem.*, **75**, 113 (1963).
- G. Lagaly und Armin Weiss, "Anordnung und Orientierung kationischer Tenside auf Silicatoberflächen (IV. Anordnung von n-Alkylammoniumionen bei niedrig geladenen Schichtsilicaten)," *Angew. Chem.*, **68**, Jahrg. 1956, Nr 2.
- U. Hofmann, "Aus der Chemie der Hochquellfähigen Tone," *Angew. Chem.*, **68**(2), 53-80 (1956).
- U. Hofmann, "Aus der Chemie des Tones," *Angew. Chem.*, **80**(18), 736-747 (1968).
- K. Kuhn, "Beeinflussung der Sorptionseigenschaften von organophilisierten Bentoniten," Diplomarbeit, Uni. München 1985.
- K. Kuhn and A. Weiss, "Untersuchungen zur Aufnahme von Lösungsmitteln durch Organophilisierte Bentonite," *Schriftenreihe Angew. Geol. Karlsruhe*, **4**, 141-159 (1988).
- G. Dischinger, Dissertation, Uni. Munchen, 44 (1983).