



## Anmerkung

## Strukturelle Eigenschaften der Heilerde Algo unter dem Einfluss von Kalzinierung

M. Tămășan, A. Vulpoi, E. Vanea, V. Simon\*

Universität Babeș-Bolyai, Fakultät für Physik &amp; Interdisziplinäres Forschungsinstitut für Bio-Nano-Wissenschaften, 400084 Cluj-Napoca, Rumänien

## Info zum Artikel

Historie des Artikels:

Erhalten am 20. April 2010

Revision erhalten am 23. August 2010

Angenommen am 28. August 2010

Online verfügbar seit 17. September 2010

## Schlüsselwörter:

Heilerde

Thermische Analyse

Spezifische Oberfläche

Partikelgrößenverteilung

EPR

## Abstract

Algo Heilerde von der tibetanischen Hochebene ist in pharmazeutischer Form erhältlich und wird für ein breites Spektrum an medizinischen Anwendungen empfohlen. Der Stoff wurde mithilfe von Röntgendiffraktion (XRD), mit thermischer Analyse, unter dem Rasterelektronenmikroskop (REM), mit Stickstoffadsorption, durch Messung der Partikelgrößenverteilung sowie mit Elektronenspinresonanz (EPR) untersucht. Die kristalline Hauptphase war Kaolinit mit einer fortlaufenden Schichtstruktur, wie in der REM-Analyse bestätigt wurde. Die spezifische Oberfläche des Tons betrug etwa  $28 \text{ m}^2/\text{g}$ , die Partikelgröße war  $< 100 \text{ nm}$  und der mittlere Porenradius variierte zwischen  $0,6 \text{ nm}$  und  $9,27 \text{ nm}$ . Die berichteten strukturellen und Oberflächenwirkungen ergaben sich nach der Kalzinierung bei  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ .

©2010 Elsevier B.V. Alle Rechte vorbehalten.

## 1. Einleitung

Ton wurde bereits in frühen Zeiten zu verschiedenen therapeutischen Zwecken verwendet (Cara et al., 2000; Veniale et al., 2004; Aguzzi et al., 2007; Viseras et al., 2007; Carretero und Pozo, 2009, 2010). Auf allen Kontinenten konnte beobachtet werden, dass Völker Erde zu sich nahmen (Vermeer und Frate, 1979; Simon, 1998; Dominy et al., 2004; Kikouama et al., 2009). Derzeit werden Tonerden in pharmazeutischen Präparaten als aktive Inhaltsstoffe, als Hilfsstoffe und als Zusatzstoffe bei Nahrungsmitteln für Mensch und Tier verwendet (Wang et al., 2005; Serefoglou et al., 2008). Tonminerale werden in Sonnenschutzmitteln, Zahncremes, Cremes, Pudern und Emulsionen, Badesalzen und Deodorants sowie in der Peloidtherapie, in der Behandlung rheumatischer Erkrankungen, bei Arthritis und bei traumatischen Knochen- und Muskelverletzungen verwendet (Veniale et al., 2004; Carretero und Pozo, 2009, 2010). Bentonit, Illit, Montmorillonit, Zeolit, Clinoptilolit und Kaolin sind die wichtigsten Heilerden, die derzeit in der Human- und Veterinärmedizin Anwendung finden.

Es werden neue Verabreichungsmethoden für Medikamente untersucht, um unter Verzicht auf schädliche Hilfsstoffe auch Medikamente gegen Krebs zu entwickeln und so die Nebenwirkungen zu minimieren und maximale therapeutische Synergieeffekte zu erzielen. Nanopartikel sind in der Lage, Medikamente vorzugsweise in die zerstörten Gewebe zu schleusen und so schneller eine therapeutische Wirkung zu erzielen. Eine entsprechende Klasse von Verbindungen, die als Matrix oder als Transportmittel für ein Medikament verwendet werden kann, sind Heilerden. Mit ihrer stark detoxifizierenden Wirkung kann Heilerde ernährungsbedingte Giftstoffe binden (Brouillard und Rateau, 1989; Zhou et al., 2005) und die negativen Auswirkungen der aktiven Inhaltsstoffe herabsetzen. In der gezielten Verabreichung von Medikamenten haben sich neue, in Tonmineralen eingeschlossene Systeme für chemotherapeutische Wirkstoffe entwickelt (Camazano et al., 1980; Lin et al., 2002; Sun et al., 2008; Feng et al., 2009; Joshi et al., 2009).

Eigenschaften wie die ausgedehnte spezifische Oberfläche, die Porosität und der Schichtaufbau bilden die Grundlage für zukünftige Anwendungen in der Peloidtherapie oder für den möglichen Einsatz als Transportwerkzeuge für Medikamente.

Die therapeutische Wirkung von Tonerden basiert auf ihren physischen und physio-chemischen Eigenschaften sowie auf ihrer chemischen Zusammensetzung. Die wichtigsten, für den Einsatz in der Medizin besonders nützlichen Eigenschaften sind der Aufbau, die spezifische Oberfläche und die Partikelgrößenverteilung, die maßgeblich für die Adsorption/Adsorption und die Transferkapazität für positive Ionen ist.

$\text{Fe}^{3+}$ -Ionen treten als Verunreinigungen in allen natürlichen Kaoliniten auf (Mestdagh et al., 1980). Kaolinite können außerdem Defekte aufweisen, die auf ihre große Empfindlichkeit gegenüber natürlichen Strahlenquellen zurückzuführen sind (Angel et al., 1974; Muller et al., 1992). Durch Strahlung hervorgerufene Defekte sind in natürlichen Mineralien häufig anzutreffen. Aufgrund ihrer paramagnetischen Eigenschaften können diese sehr gut mithilfe von Elektronenspinresonanz untersucht werden (Allard et al., 1994).

Gegenstand der Untersuchung ist Heilerde zur pharmazeutischen Anwendung, wie sie für eine breite Palette von Anwendungen empfohlen wird. Weiters wurden Proben untersucht, wie sie bei  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  kalzinieren sind.

## 2. Experimentelle Untersuchung

Die analysierte Heilerde stammt von der tibetanischen Hochebene und ist in Apotheken als Algo-Tonerde erhältlich. Die Untersuchung des Aufbaus von Algo erfolgte vor und nach einer 30-minütigen Kalzinierung mit  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  mithilfe von Röntgendiffraktion (XRD) mit einem Shimadzu XRD-6000-Diffraktometer unter Verwendung von  $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 1,5418$ ) mit Ni-Filter. Die XRD-Modelle wurden im Scan-Intervall  $2\theta$  mit  $10\text{--}80^\circ$  und mit einer Scan-Geschwindigkeit von  $2^\circ/\text{min}$  registriert, wobei als Kalibriermaterial Quarzpuder verwendet wurde. Die Röntgenquelle hatte eine Spannung von  $40\text{kV}$  bei einer Stromstärke von  $30 \text{ mA}$ .

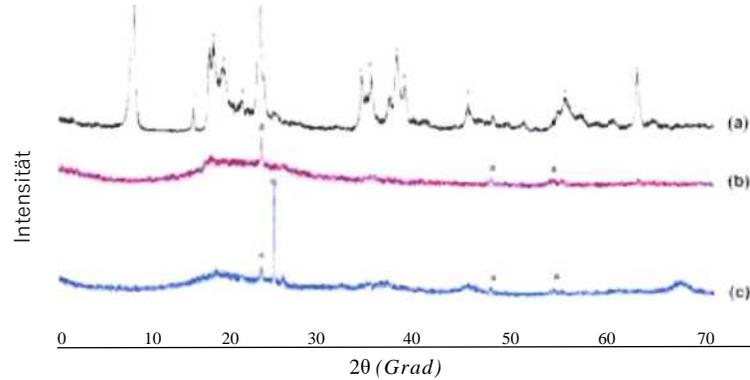


Abb. 1. XRD-Diffraktionsmuster von Ton vor (a) und nach der Kalzinierung bei 700 °C (b) und 1000 °C (c).

Die thermische Analyse wurde von einem Shimadzu-Derivatographen vom Typ DTG-60H bei einer Temperatur von 28 bis 1400 °C und einer Erwärmungsgeschwindigkeit von 10 °C/min. durchgeführt. Als Referenzmaterial wurden offene Aluminium-Schmelzriegel und  $\alpha$ -Aluminiumpulver verwendet und die Messungen wurden in einem dynamischen Stickstoffmedium und in Luft bei einem Durchsatz von 70 ml/min durchgeführt.

Die morphologische Erforschung und die Feststellung der Grundzusammensetzung der Tonerde wurde mit Elektronenmikroskopie-Scans und energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) mit einem Jeol JSM 5510LV-Mikroskop durchgeführt.

Mit dem Gerät Sorptomatic 1990 wurde die strukturelle Charakterisierung auf der Grundlage der Theorie von Brunauer, Emmet und Teller (BET) zur mehrschichtigen Stickstoff-Adsorption durchgeführt (Brunauer et al., 1938). Vor der Stickstoff-Adsorption wurden alle Proben für 2 h bei 119 °C in Vakuum entgast.

Die Ermittlung der Partikelgrößenverteilung erfolgte mit einem Shimadzu-Analysegerät zur Nanopartikelgrößenverteilung vom Typ SALD-7101 unter Verwendung der *Laserdiffraktionsmethode*, mit einem UV-Halbleiterlaser (mit 375 nm Wellenlänge). Die Ausrüstung SALD-7101 arbeitet unter Zuhilfenahme der Mie-Theorie (Jones, 2003).

Die Elektronenspinresonanz-Messungen wurden bei Zimmertemperatur mit einem ADANI-Spektrometer durchgeführt, das bei 9,4 GHz (Röntgenband) betrieben wurde. Die Modulation des Magnetfelds wurde bei 100 KHz durchgeführt und die Wiedergabe der Spektren erfolgte als erste Ableitung der Absorptionskurve.

Das EPR-Signal von Diphenylpicrylhydrazyl (DPPH) bei  $g = 2,0036$  wurde als Standardwert  $g$  herangezogen.

### 3. Ergebnisse und Evaluierung

Das XRD-Modell der Tonerde (Abb. 1a) zeigt in der Hauptphase das Vorhandensein von Kaolinit [JCPDS Karte Nr. 29-1488] sowie von Illit und Gibbsit (Drits et al., 1995; Tilley und Eggleton, 1996; Hong et al., 2007). Die Abmessungen in den kristallinen Domänen betragen nach der Scherrer-Formel  $< 35$  nm.

Bei den DTA/TG-Kurven (Abb. 2) zeigt der erste kleine Masseabfall von  $\sim 0,4\%$  den Verlust des adsorbierten Wassers bei 30–109 °C an. Das Profil der DTA-Kurve zeigt zu Beginn mit ca. 233 °C ein sehr niedriges endothermes Maximum, was nicht dem Masseverlust entspricht. Ein erweitertes Maximum von 354–660 °C entspricht der Dehydroxylierung des Kaolinitis, das von einem Masseverlust von  $\sim 14\%$  begleitet wird (Bellotto et al., 1995). Da bei ca. 100 °C kein nennenswerter Masseverlust festgestellt wurde, hatte die Tonerde Algo einen sehr niedrigen Gehalt an freiem Wasser. Die endotherme Dehydroxylierung und Bildung von Metakaolinit begann bei 550–600 °C, während bis 900 °C ein fortwährender Verlust der Hydroxylgruppen beobachtet wurde, der auf eine Oxolierung des Meta-Kaolinitis zurückzuführen ist. Eine weitere Erwärmung bis auf 925–950 °C ging mit einer Transformation des Meta-Kaolinitis in andere Aluminiumsilikate einher.

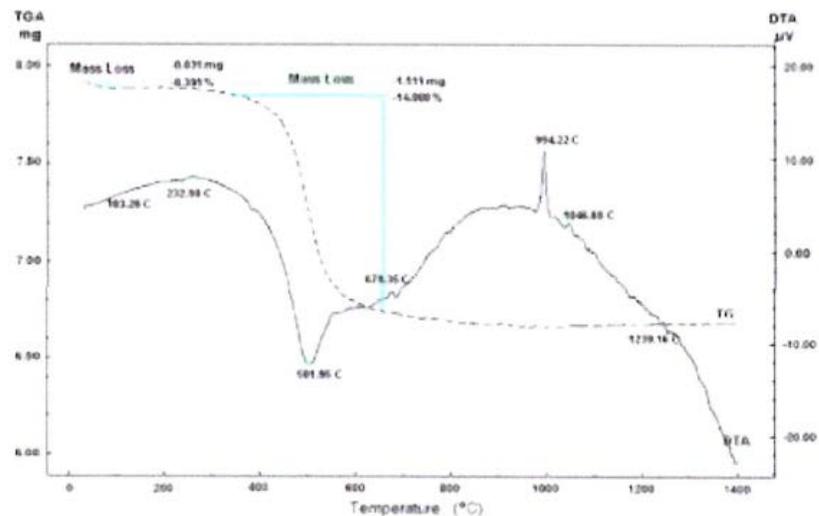


Fig. 2. DTA/TG-Kurven von Tonerde.

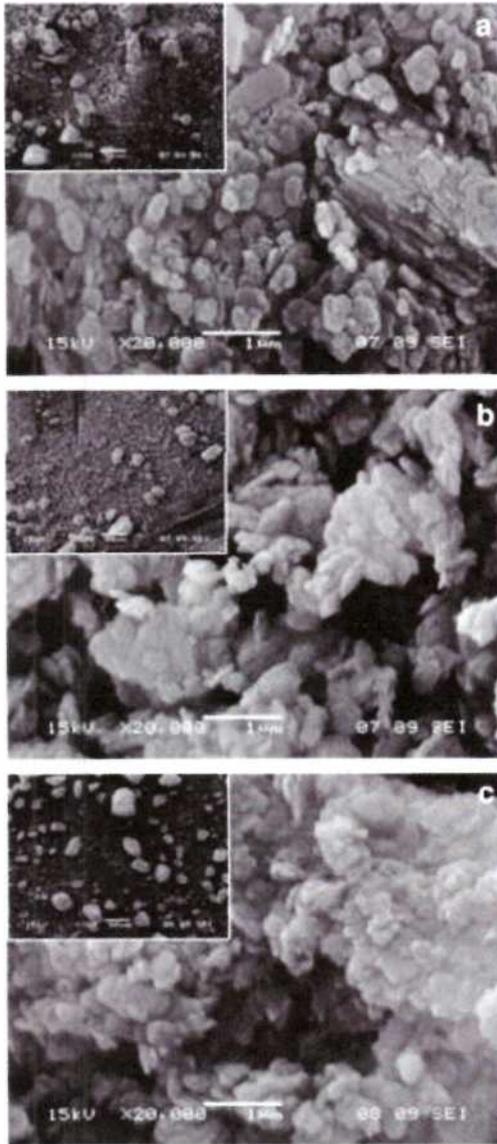


Abb. 3 REM-Abbildungen von Tonerde (a-unbehandelt; b-kalzinert bei 700 °C; c-kalzinert bei 1000 °C). Der Vergrößerungsmaßstab im Insert beträgt 50 µm.

Die kristallinen Phasen in der Tonerde (Abb. 1a) sind nach der Kalzinierung verschwunden. Interessant ist, dass das Diffraktogramm der Probe, die für 30 Minuten auf 700 °C erhitzt wurde (Abb. 1b) nur wenige Anatas-Reflexe aufweist (JCPDS 21-1272). Nach einer 30-minütigen Kalzinierung bei 1000 °C (Abb. 1c), konnten Quarz (JCPDS 46-1045) und kleine Anatas-Reflexe festgestellt werden, während ausgedehnte zentrierte Reflexe im Bereich  $2\theta = 37,5^\circ$ ,  $46^\circ$  und  $67^\circ$  auf eine neue, nicht identifizierte nanokristalline Phase mit Kristalliten in der Größenordnung von einigen Nanometern hindeuten.

Kaolinit-Partikel (Abb. 3a) haben gut kristallisierte, hexagonale und pseudohexagonale Partikel, die typisch für Kaolinit sind (Zbik und Smart, 1998; Tominaka et al., 2010). Die Mehrheit der Kristallränder waren

Tabelle 1

Grundzusammensetzung der Tonerde laut REM/EDX-Spektroskopie.

Chemisches Element	O	N	C	Ti	Si	Al
Entsprechende Konzentration (bei %)	53,61	2,97	15,89	2,00	13,15	12,38

abgeschrägt, aber es wurden auch einige kleinere Klumpen mit unregelmäßigen Rändern und einer schlecht ausgeprägten Form beobachtet. Kalzinierte Proben (Abb. 3b und c) wiesen ursprünglich keine Schichtstruktur auf. Nach der Kalzinierung bei 700 °C konnte eine Materialmasse mit größeren Poren festgestellt werden, während nach der Kalzinierung mit 1000 °C die Aggregate kompakter und weniger porös waren. Diese Ergebnisse waren im Einklang mit den Porendurchmessern, wie sie in der BET-Analyse festgestellt wurden.

Die Grundzusammensetzung des Tons (Tabelle 1), wie sie sich aus der REM/EDX-Spektroskopie (Abb. 4) ergibt, hat gezeigt, dass auch Kaolinit-Elemente wie zum Beispiel Al, Si und O, Stickstoff, Kohlenstoff und Titan vorhanden sind. Das Vorhandensein von Anatas wurde durch die XRD-Analyse kalziniertes Proben bestätigt.

Spezifische Oberfläche, Porenvolumen (bei  $p/p^0 = 0,95$ ), kumulatives Volumen der Mesoporen (bei  $p/p^0 = 0,9$ ) und Mikroporen (bei  $p/p^0 = 0,35$ ) sind in Tabelle 2 dargestellt. Die Form der Adsorptions-Isothermen des Stickstoffs bei 77 K (Abb. 5) hat sich aufgrund der Kalzinierung bei 700 °C nicht verändert, während die bei 1000 °C kalzinierte Probe etwas veränderte Isothermen aufweist, was auf eine kleinere spezifische Oberfläche und ein kleineres Porenvolumen schließen lässt.

Der durchschnittliche Porendurchmesser schwankte laut IUPAC-Klassifizierung (Everett, 1972; Sing et al., 1985) zwischen 0,6 und 9,27 nm und deutete auf das Vorhandensein von Mikro- und Mesoporen hin.

Die Partikelgrößenverteilung für Tonproben (Abb. 6) hat gezeigt, dass 83% der Gesamtpartikel Größenordnungen zwischen 0,034 und 0,271 µm, mit Maximalwerten von 0,1 µm (100 nm), aufweisen. Die verschiedenen Partikelgrößen führen dazu, dass unterschiedliche Wasserniveaus zurückgehalten werden (Carretero et al., 2007), was Auswirkungen auf die Effizienz der Peloidtherapie hat.

Im EPR-Spektrum zeigte das Röntgenband im gesamten Bereich das Vorhandensein eines Signals in der Region  $g \approx 4$ , die  $Fe^{3+}$ -Ionen zugeordnet ist (Abb. 7a). Es wurde beschrieben, dass die  $Fe^{3+}$  EPR-Spektren des Kaolinites entsprechend der symmetrischen Form des kristallinen Feldes von zwei verschiedenen Medien stammen, die als  $Fe_{(I)}$  und  $Fe_{(II)}$  bezeichnet wurden (Delineau et al., 1994; Gaite et al., 1997). Beide entsprechen  $Fe^{3+}$ -Ionen, die in den Oktaederschichten des Kaolinit ersetzt wurden und die sich durch die Art unterscheiden, wie die Ebene verzerrt ist.  $Fe_{(I)}$ -Ebenen entsprechen rhombisch verzerrten Ebenen und senden ein fast isotropes Signal aus, das bei  $g = 4,3$  zentriert ist. Die  $Fe_{(II)}$ -Ebenen des analysierten Tons erzeugten ein Signal bei 1350 G begleitend zur 3Z-Komponente von  $Fe^{3+}$ , wobei  $Al^{3+}$  wird in der Oktaeder-Position des Kaolinit-Netztes ersetzt wird (Gaite et al., 1993; Delineau et al., 1994).

Die paramagnetischen Defekte werden im Wesentlichen durch natürliche Strahlung verursacht (Muller et al., 1992). Man geht davon aus, dass diese Defekte das spitze Signal rund um  $g \approx 2$  verursachen (Abb. 7a). Diese können von drei Arten von Defekten verursacht werden, die als A (paarig mit dem freien Platz beim Sauerstoff), centre A' ( $Si-O^-$ ) und B ( $Al-O^- - Al$ ) bezeichnet werden (Allard et al., 1994; Delineau et al., 1994; Markevich et al., 1998; Tokuda und Seki, 2000). Die gemessenen g-Werte,  $g_I = 2,057$  und  $g_{II} = 2,012$  zeigten das Vorhandensein der Hauptzentren A.

Das Signal der kalzinierten Proben bei  $g \approx 4,3$  (Abb. 7b, c) hat sich verstärkt, was auf ein überwiegendes Vorhandensein von Eisenionen auf den  $F_{(II)}$ -Ebenen nach der Wiederherstellung der lokalen Ordnung hinweist (Gaite et al., 1993). Die modifizierte EPR-Linie rund um  $g = 2,0$  (Abb. 8b, c) zeigte, dass die durch die Strahlung verursachten Defekte nach der Kalzinierung vollständig verschwunden sind.

#### 4. Schlussfolgerungen

Die XRD-Analyse der Heilerde Algo ergibt als hauptsächliche kristalline Phase Kaolinit mit einer Kristallgröße  $< 35$  nm. Die REM-Bilder haben hexagonale und pseudohexagonale Platten gezeigt. Die Kalzinierung bei 700 °C bzw. bei 1000 °C hat die Kristallinität der Probe zerstört und es ist zur Metakaolinitbildung gekommen. Die durch die Strahlung hervorgerufenen Defekte in den Tonmineralen verringerten sich durch die Kalzinierung.

Die spezifische Oberfläche des Tons wurde als Folge der Kalzinierung bei 1000 °C um  $18 \text{ m}^2/\text{g}$  vermindert. Der durchschnittliche Porendurchmesser variiert zwischen 0,6 nm und 9,27 nm und ist nach der Kalzinierung kleiner. Spezifische Oberfläche und Poren- und Partikelgrößen  $< 100$  nm legen nahe, dass der analysierte Ton ebenfalls als Transportmittel und als entsprechender Träger zur Freisetzung von Medikamenten geeignet ist.

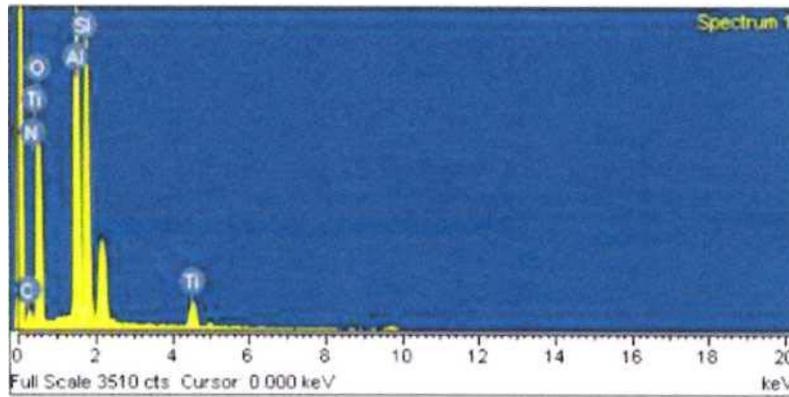


Abb. 4 EDX-Spektrum von Tonerde

Tabelle 2

Spezifische Oberfläche, Porenvolumen und kumulatives Volumen der Meso- und Mikroporen.

Charakteristische Merkmale der Probe	Unbehandelter Ton	Bei 700 °C kalziniert	Bei 1000 °C kalziniert
Spezifische Oberfläche (m <sup>2</sup> /g)	28	29,7	18
Porenvolumen (Gurvich) (cm <sup>3</sup> /g)	0,075	0,08	0,06
Kumulatives Volumen der Mesoporen (cm <sup>3</sup> /g)	0,05	0,053	0,033
Kumulatives Volumen der Mikroporen (cm <sup>3</sup> /g)	0,015	0,0158	0,009

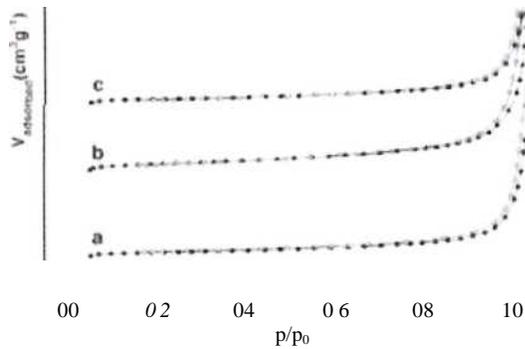


Abb. 5. Isothermen für Stickstoffadsorption der Tonerde (a-unbehandelt; b-kalziniert bei 700 °C; c-kalziniert bei 1000 °C).

#### Danksagungen

Die Autoren danken dem CNCSIS Rumänien für die Unterstützung im Rahmen des Projekts PN III/DEI-PCCE 312/2008.

#### Literaturhinweise

- Aguzzi, C., Cerezo, P., Viseras, C., Caramella, C., 2007. Use of clays as drug delivery Systems: possibilities and limitations. *Appl. Clay Sci.* 36, 22–36.
- Allard, T., Muller, J.P., Dran, J.C., Menager, M.T., 1994. Radiation-induced paramagnetic defects in natural kaolinites: alpha dosimetry with ion beam irradiation. *Phys. Chem. Miner.* 21, 85–96.
- Angel, B.R., Jones, J.P.E., Hali, P.L., 1974. Electron spin resonance studies of doped synthetic kaolinite. I. *Clay Miner.* 10, 247–255.
- Bellotto, M., Gualtieri, A., Artioli, G., Clark, S.M., 1995. Kinetic study of the kaolinite-mullite reaction sequence. Part I: kaolinite dehydroxylation/. *Phys. Chem. Miner.* 22, 207–214.

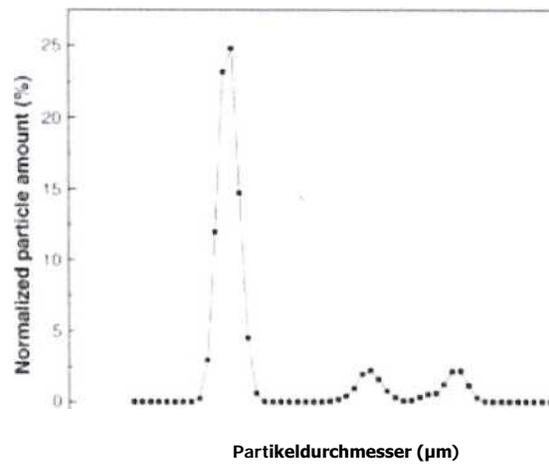


Abb. 6. Partikelgrößenverteilung durch Laserdiffraction.

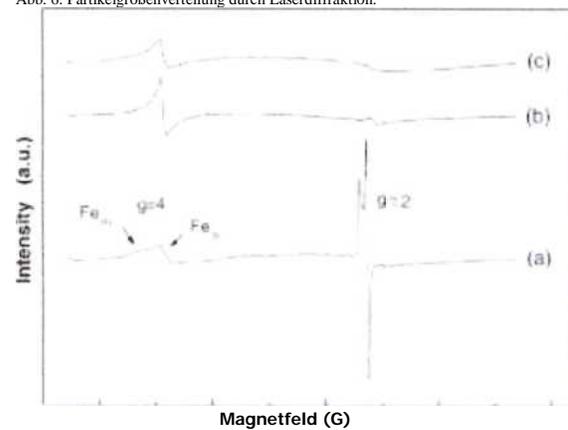


Abb. 7. Vollständige Bandbreite der EPR-Spektren der Probe vor (a) und nach der Kalzinierung bei 700 °C (b) und 1000 °C (c).

Brouillard, M.Y., Rateau, J.G., 1989. Adsorption of bacterial enterotoxins by smectite and kaolin clays. In vitro study in cell culture and in the newborn mouse. *Gastroenterol. Clin. Biol.* 13, 18–24.

Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309–319.

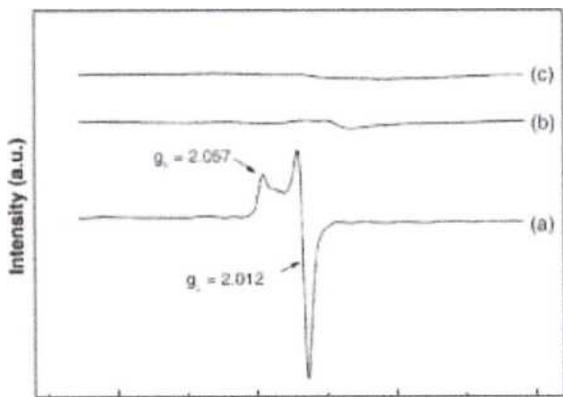


Abb. 8. EPR-Spektren der Defekte vor (a) und nach der Kalzinierung bei 700 °C (b) und 1000 °C (c).

Magnetfeld (G)

- Camazano, M.S., Sanchez, M.J., Vicente, M.T., Dominguez-Gil, A., 1980. Adsorption of chlorpheniramine maleate by montmorillonite. *Int. J. Pharm.* 6, 243–251.
- Cara, S., Carcangiu, G., Padalino, G., Palomba, M., Tamanini, M., 2000. The bentonites in pelotherapy: thermal properties of clay pastes from Sardinia (Italy). *Appl. Clay Sci.* 16, 125–132.
- Carretero, M.I., Pozo, M., 2009. Clay and non-clay minerals in the pharmaceutical industry. Part I. Excipients and medical applications. *Appl. Clay Sci.* 46, 73–80.
- Carretero, M.I., Pozo, M., 2010. Clay and non-clay minerals in the pharmaceutical industry. Part II. Active ingredients. *Appl. Clay Sci.* 47, 171–181.
- Carretero, M.I., Pozo, M., Sanchez, C., Garcia, F.J., Medina, J.A., Bernabe, J.M., 2007. Comparison of saponite and montmorillonite behaviour during static and stirring maturation with seawater for pelotherapy. *Appl. Clay Sci.* 36, 161–173.
- Delineau, T., Allard, T., Muller, J.-P., Barres, O., Yvon, J., Cases, J.-M., 1994. FTIR reflectance vs. EPR studies of structural iron in kaolinites. *Clay Miner.* 42, 308–320.
- Dominy, N.J., Davoust, E., Minekus, M., 2004. Adaptive function of soil consumption: an in vitro study modeling the human stomach and small intestine. *J. Exp. Biol.* 207, 319–324.
- Drits, V.A., Besson, G., Muller, F., 1995. An improved model for structural transformations of heat-treated aluminous dioctahedral 2:1 layer silicates. *Clay Miner.* 6, 718–731.
- Everett, D.H., 1972. Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units. Appendix II: definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry. *Pure Appl. Chem.* 31, 578–638.
- Feng, S.-S., Mei, L., Panneerselvan, A., Gan, C.W., Zhou, W., 2009. Poly(lactide)-vitamin E derivative/montmorillonite nanoparticle formulations for the oral delivery of Docetaxel. *Biomaterials* 30, 3297–3306.
- Gaite, J.M., Ermakoff, P., Muller, J.P., 1993. Characterization and origin of two Fe<sup>3+</sup> EPR spectra in kaolinite. *Phys. Chem. Miner.* 20, 242–247.
- Gaite, J.M., Ermakoff, P., Allard, T.H., Muller, J.P., 1997. Paramagnetic Fe<sup>3+</sup>: a sensitive probe for disorder in kaolinite. *Clay Miner.* 45, 496–505.

1. Verwendung von Tonen als Systeme zur Verabreichung von Medikamenten: Möglichkeiten und Grenzen
2. Paramagnetische Defekte, wie sie durch Strahlung bei natürlichem Kaolinit hervorgerufen werden: Alpha-Dosimetrie mit Bestrahlung durch Ionenstrahlen.
3. Studien betreffend die Elektronenspinresonanz von synthetischem dotiertem Kaolinit.
4. Kinetische Studien über die Reaktionssequenz von Kaolin-Mullit. Teil I: Dehydroxierung des Kaolinitis
5. Adsorption von bakteriellen Enterotoxinen durch smetische Tone und Kaoline. In vitro-Studie an Zellkulturen bei neugeborenen Meerschweinchen.
4. Adsorption von Gasen in multi-molekularen Schichten.

- Hong, H., Li, Z., Xue, H., Zhu, Y., Zhang, K., Xiang, S., 2007. Oligocene clay mineralogy of the Linxia Basin: evidence of paleoclimatic evolution subsequent to the initial-stage uplift of the Tibetan Plateau. *Clay Miner.* 55, 491–503.
- Jones, R.M., 2003. Particle size analysis by laser diffraction: ISO 13320, standard operating procedures and Mie theory. American Laboratory.
- Joshi, G.V., Kevadiya, B.D., Patel, H.A., Bajaj, H.C., Jasra, R.V., 2009. Montmorillonite as a drug delivery system: intercalation and in vitro release of timolol maleate. *Int. J. Pharm.* 374, 53–57.
- Kikouama, J.R.O., Konan, K.L., Katty, A., Bonnet, J.P., Balde, L., Yagoubi, N., 2009. Physicochemical characterization of edible clays and release of trace elements. *Appl. Clay Sci.* 43, 135–141.
- Lin, F.H., Lee, Y.H., Jian, C.H., Wong, J.-M., Shieh, M.-J., Wang, C.-Y., 2002. A study of purified montmorillonite intercalated with 5-fluorouracil as drug carrier. *Biomaterials* 23, 1981–1987.
- Markevich, V.P., Mchedlize, T., Suezawa, M., Murin, L.I., 1998. EPR study of hydrogen-related radiation-induced shallow donors in silicon. *Phys. Status Solidi B* 210, 545–549.
- Mestdagh, M.M., Vielvoe, L., Herbillon, A.J., 1980. Iron in kaolinites: II. The relationship between kaolinite crystallinity and iron content. *Clay Miner.* 15, 1–13.
- Muller, J.P., Clozel, B., Ildefonso, P., Calas, G., 1992. Radiation-induced defects in kaolinite. Indirect assessment of radionuclide migration in the geosphere. *Appl. Geochem.* 1, 205–216.
- Serefoglou, E., Litina, K., Gournis, D., Kalogeris, E., Tziaila, A.A., Pavlidis, I.V., Stamatias, H., Maccagnan, E., Lubomska, M., Rudolf, P., 2008. Smectite clays as solid supports for immobilization of  $\beta$ -glucosidase: synthesis, characterization, and biochemical properties. *Chem. Mater.* 20, 4106–4115.
- Simon, S.L., 1998. Soil ingestion by humans: a review of history, data, and etiology with application to risk assessment of radioactively contaminated soil. *Health Phys.* 74, 647–672.
- Sing, K.S.W., Everett, D.H., Häul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.A., Rouquerol, J., Siemieniowska, T., 1985. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl. Chem.* 57, 603–619.
- Sun, B., Ranganathan, B., Feng, S.-S., 2008. Multifunctional poly(D, L-lactide-co-glycolide)/montmorillonite (PLGA/MMT) nanoparticles decorated by Trastuzumab for targeted chemotherapy of breast cancer. *Biomaterials* 29, 475–486.
- Tilley, D.B., Eggleton, R.A., 1996. The natural occurrence of ETA-alumina ( $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) in bauxite. *Clay Miner.* 44, 658–664.
- Tokuda, Y., Seki, T., 2000. Interaction of hydrogen with the vacancy-oxygen pair produced in n-type silicon by electron irradiation. *Semicond. Sci. Tech.* 15, 126–129.
- Tominaka, S., Nakamura, Y., Osaka, T., 2010. Nanostructured catalyst with hierarchical porosity and large surface area for on-chip fuel cells. *J. Power Sources* 195, 1054–1058.
- Veniale, F., Barberis, E., Carcangiu, G., Morandi, N., Setti, M., Tamanini, M., Tessiere, D., 2004. Formulation of muds for pelotherapy: effects of "maturation" by different mineral waters. *Appl. Clay Sci.* 25, 135–148.
- Vermeer, D.E., Frate, D.A., 1979. Geophagia in rural Mississippi: environmental and cultural contexts and nutritional implications. *Am. J. Clin. Nutr.* 32, 2129–2135.
- Viseras, C., Aguzzi, C., Cerezo, P., Lopez-Galindo, A., 2007. Uses of clay minerals in semisolid health care and therapeutic products. *Appl. Clay Sci.* 36, 37–50.
- Wang, J.-S., Luo, H., Billam, M., Wang, Z., Guan, H., Tang, L., Goldston, T., Afriyie-Gyawu, E., Lovett, C., Griswold, J., Brattin, B., Taylor, R.J., Huebner, H.J., Phillips, T.D., 2005. Short-term safety evaluation of processed calcium montmorillonite clay (NovaSil) in humans. *Food Addit. Contam. A* 22, 270–279.
- Zbik, M., Smart, R.St.C., 1998. Nanomorphology of kaolinites: comparative SEM and AFM studies. *Clay Miner.* 46, 153–160.
- Zhou, X., Huang, Q., Chen, S., Yu, Z., 2005. Adsorption of the insecticidal protein of *Bacillus thuringiensis* on montmorillonite, kaolinite, silica, goethite and Red soil. *Appl. Clay Sci.* 30, 87–93.

7. Adsorption von Maleinsäureanhydrid von Chlorphenamin durch Montmorillonit
8. Bentonite in der Peloidtherapie: thermische Eigenschaften von Tonpasten aus Sardinien
9. Tonige und nichttonige Minerale in der pharmazeutischen Industrie. Teil I. Exzipienten und medizinische Anwendungen.
10. Tonige und nichttonige Minerale in der pharmazeutischen Industrie. Teil II. Aktive Inhaltsstoffe
11. Vergleich im Verhalten von Saponit und Montmorillonit während der statischen Reifung und Vermischung mit Meerwasser zur Peloidtherapie.
12. FTIR-Reflexion vs. EPR-Studien über strukturelles Eisen in Kaolinit.
13. Funktion der Anpassung an den Konsum von Erde: eine *in vitro*-Studie zur Modellierung des menschlichen Magens und Dünndarms.
14. Verbessertes Modell zur strukturellen Transformation dioktaedrischer erwärmter 2:1 Aluminiumsilikatschichten.
15. Handbuch der Symbole und Terminologie für physikalisch-chemische Mengen und Einheiten. Anhang II: Definitionen, Terminologie und Symbole in der Kolloidal- und Oberflächenchemie
16. Poly(laktisches) Derivat - Vitamin E / Montmorillonit Nanopartikelformeln zur oralen Verabreichung von Docetaxel. Biomaterialien
17. Charakterisierung und Ursprung der EPR-Spektren der beiden Fe<sup>3+</sup> in Kaolinit.
18. Paramagnetisches Fe<sup>3+</sup>: Sensibilitätsanalyse für Störungen in Kaolinit.
19. Oligozän-Mineralogie von Ton aus dem Linxia-Becken: Beweis für die paläoklimatische Evolution im Anschluss an die Anfangsphase der Anhebung der tibetischen Hochebene.
20. Analyse der Partikelgrößen durch Laserdiffraktion: Standard-Funktionsverfahren nach ISO 13320 und Mie-Theorie. Amerikanisches Labor.
21. Montmorillonit, Verabreichungssystem des Medikaments: *in vitro*-Einschub und -Freisetzung von Timololmaleat
22. Physikalisch-chemische Charakterisierung von essbaren Tonen und Freisetzung von Mikroelementen.
23. Studie zu gereinigtem Montmorillonit mit eingebettetem 5-Fluorouracil als Transportmittel für das Medikament.
24. Die EPR-Untersuchung von Strahlung in Verbindung mit Wasserstoff führte zur Abgabe eines Elektrons bei Silikon.
25. Eisen in Kaoliniten: II. Zusammenhang zwischen der Kristallinität von Kaolinit und dem Eisengehalt
26. Durch Strahlung hervorgerufene Störungen im Kaolinit. Indirekte Evaluierung der Radioisotopenmigration in der Geosphäre.
27. Smetische Tone als solide Stützen zur Immobilisierung von  $\beta$ -Glucosidasen: Synthese, Charakterisierung und biochemische Eigenschaften.
28. Das Zusichnehmen von Erde in der Bevölkerung: geschichtliche Analyse, Daten und Ätiologie mit Anwendung auf die Evaluierung der Risiken bei radioaktiv kontaminierter Erde.
29. Wiedergabe der Physisorptionsdaten für gasförmige/feste Systeme unter besonderer Berücksichtigung der Festlegung der Oberfläche und der Porosität.

30. Multifunktionaler Montmorillonit (PLGA / MMT) Poly(D, L-lactid-co-glycolid) Nanopartikel, von Trastuzumab zur gezielten Chemotherapie von Brustkrebs dekoriert.
31. Natürliches Auftreten von ETA-Aluminium ( $\eta$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) in Bauxit
32. Wasserstoff-Interaktion mit Paaren mit freien Sauerstoffplätzen, wie sie in Silikon vom Typ n durch Bestrahlung mit Elektronen erzeugt wird.
33. Nanostrukturierter Katalysator mit hierarchischer Porosität und ausgedehnten Oberflächenbereichen für Brennstoffzellen im Chip.
34. Schlamm-Formel für Peloidtherapie: Effekte der „Reifung“ durch verschiedene Mineralwässer.
35. Geophagie im ländlichen Mississippi: Umwelt- und kulturelle Faktoren sowie Bedeutung für die Ernährung
36. Anwendungen von semisoliden Tonmineralen in Pflege- und Gesundheitsprodukten sowie bei therapeutischen Produkten
37. Kurzfristige Evaluierung der Sicherheit von Kalzium-Montmorillonit-Ton in der Aufbereitung für den Menschen (NovaSil).
38. Nanomorphologie von Kaoliniten: Vergleichende SEM- und AFM-Studien. Tonminerale
39. Adsorption des Insektizid-Proteins *Bacillus thuringiensis* in Montmorillonit, Kaolinit, Quarz, Goethit und Roterde.

Abbildung 1

K — Kaolinit  
 I - Illit  
 $\gamma$  — Gibbsite  
 a - TiO<sub>2</sub> (Anatas); q - SiO<sub>2</sub> (Quarz)  
 Intensität (a.u.)  
 $2\theta$  (Niveaus)

Abb. 2

Temperatur (°C)

Abb. 4

Spektrum 1  
 Vollständige Skala 3510 cts Cursor: 0,000 keV

Abb. 5

$V_{\text{adsorbiert}}$  (cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>)

Abb. 6

**Partikeldurchmesser ( $\mu\text{m}$ )**  
**Normalisiertes Partikelvolumen (%)**

Abb. 7

**Intensität (a.u.)**  
**Magnetfeld (G)**