

Dehydroxylácia monoiónových foriem montmorillonitu

(2 obr. a tab. v texte)

IVAN HORVÁTH*

Дегидроксикация монойонных форм монтмориллонита

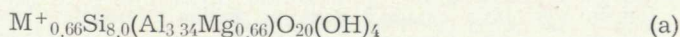
Дегидроксикацию монтмориллонита как разкладную в твёрдой фазе обуславливают, кроме других факторов, также части заменяемых междуслоевых катионов. На основании результатов полученных при этой работе было установлено, что литий и магний, радиусы ионов у которых близки радиусу иона алюминия ускоряют процесс дегидроксикации. Предполагается их миграция в свободные октаэдрические места уже при дегидратации монтмориллонита. Этим вероятно приходит к нарушению равновесия исходной структуры.

Dehydroxylation of monoionic forms of the montmorillonite

Montmorillonite dehydroxylation as breakdown reaction is influenced among other factors, by the kind of interlayered cations. It has been ascertained, that according to results Li and Mg as they have related ionic radius to that of aluminium, may accelerate dehydroxylation process. Migration of these cations is supposed to occur towards free octahedric positions already by the dehydration of the montmorillonite. The process leads to a breakdown of the original structural stability.

V mineralogickej praxi má pri výskume prírodných hydrosilikátov okrem rtg fázovej analýzy veľmi dôležitú úlohu stanovenie obsahu a spôsobu väzby vody v štruktúre minerálu metódami termickej analýzy. Azda najťažšie sa interpretujú výsledky termickej analýzy montmorillonitu. Týka sa to najmä hmotnostnej straty pri VTA alebo endotermických efektov pri DTA pri teplote 200—700 °C, pri ktorej nastáva hlavne dehydroxylácia montmorillonitu. Často sú nevýrazné, zdvojené, ich lokalizácia na teplotnej osi je variabilná, doznievanie dehydratácie (odstránenie zvyškov molekulovej vody z medzivrstvového priestoru) kontinuálne nadväzuje na začiatky dehydroxylácie a pod. Modifikovať proces dehydroxylácie montmorillonitu môžu aj medzivrstvové kationy.

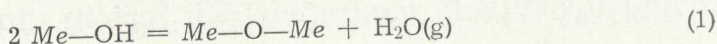
Ideálny kryštalochemický vzorec základnej bunky anhydridu montmorillonitu odvodili C. S. Ross — S. B. Hendricks (1945) na základe štruktúry, ktorú navrhli U. Hofmann — K. Endell — D. Wilm (1933) vo forme



kde M^{+} je jednomocný kation v medzivrstvovom priestore vyrovnávajúci zá-

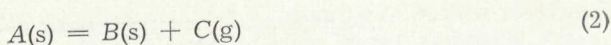
* Ing. Ivan Horváth, CSc., Ústav anorganickej chémie SAV, 809 34 Bratislava.

porný náboj oktaedrickej vrstvy vzniknúvši izomorfnou substitúciou Mg^{2+} za Al^{3+} . Ideálna štruktúra základnej bunky teda obsahuje 4 hydroxylové skupiny situované v oktaedrickej vrstve prejavujúce sa napr. absorpciou infračerveného žiarenia v oblasti vlnočtu $3500\text{--}3750\text{ cm}^{-1}$. Pri tepelnom rozklade sa uvoľňujú podľa schémy



kde Me je centrálny atóm oktaedrickej vrstvy.

Rovnica (1) charakterizuje vlastne rozkladnú reakciu v tuhej fáze typu



Pri ideálnom zložení základnej bunky montmorillonitu, vyjadrenom kryštalochemickým vzorcom (a) s Na^+ ako kompenzujúcim katiónom (M^+), bude jej molekulová váha 729,97 g. Na procese dehydroxylácie sa zúčastňujú iba 2 atómy kyslíka za tvorby 2 molekúl H_2O , čo predstavuje 36 hmotnostných jednotiek, resp. 4,94 % z hmotnosti základnej bunky minerálu. Množstvo takto uvoľnenej vody je teda približne 3-krát menšie ako pri dehydroxylácii dvojvrstvových ílových minerálov skupiny kaolinitu.

Reakcia (2) patrí medzi topochemické reakcie, pri ktorých okrem teploty a koncentrácie reagujúcej zložky hrá významnú úlohu veľkosť, a najmä charakter povrchu tuhej fázy so zreteľom na výskyt porúch v štruktúre minerálu. V prípade montmorillonitu možno predpokladať, že sa vo zvýšenej miere budú uplatňovať tieto faktory: a) druh a stupeň substitúcie centrálnych atómov v oktaedrickej a tetraedrickej vrstve; b) druh a množstvo vymeniteľných, kompenzačných katiónov nachádzajúcich sa v medzivrství štruktúry montmorillonitu.

V prvom prípade (a) je významná najmä energia väzby Me—OH , kde Me je centrálny atóm v oktaédroch, na ktorého mieste okrem Al najčastejšie vystupujú Mg a Fe. Markantné je najmä znižovanie teploty dehydroxylácie v prípade zvýšenej substitúcie Fe za Al (R. E. Grim 1968).

Vymeniteľné katióny môžu ovplyvňovať proces dehydroxylácie viacerými spôsobmi. Okrem kompenzačnej funkcie sa zúčastňujú na budovaní medzivrstvového priestoru v štruktúre montmorillonitu. Vďaka svojej hydratačnej schopnosti sa už pri nízkych hodnotách relatívnej vlhkosti obaľujú molekulami H_2O , vzniká hydrát montmorillonitu so svojimi charakteristickými vlastnosťami, z ktorých najtypickejšia je napučiavanie, resp. expanzia štruktúry montmorillonitu v smere kryštalografickej osi „c“. Vzťahy medzi hydratačným procesom, vymeniteľnými katiónmi a povrchom silikátových vrstiev montmorillonitu opísal najmä K. Norrish (1954), R. C. Mackenzie (1964) a R. Calvet (1972).

Teplo vyvoláva opačný proces: voda z medzivrstvových priestorov uniká, postupne vzniká anhydrid montmorillonitu, ktorý v konečnej fáze dehydroxyluje. Posledné zvyšky molekulovej vody viažúcej sa na vymeniteľné katióny sú veľmi intenzívne disociované, vznikajú Brönstedtove kyslé centrá (M. M. Mortland 1968), ktoré môžu proces dehydroxylácie katalyzovať. Významný môže byť aj vplyv reorganizácie štruktúry sprevádzajúcej dehydratačný proces,

na ktorom sa zúčastňujú vymeniteľné katióny, na čo upozornili W. F. Bradley — R. E. Grim (1951).

Východiskové materiály a experimentálna časť

Na meranie sme použili vzorky slovenských montmorillonitov vyseparované z bentonitov Jelšovský potok (vzorka A) a Hrochov (vzorka B), pri ktorých sme v predchádzajúcej práci (I. Horváth — B. Nikolová 1973) zistili vplyv vymeniteľných katiónov na hodnoty aktivačných energií dehydroxylácie.

Kryštalochemické vzorce študovaných monmorillonitov:

Vzorka A — $M^{+0,96}(\text{Si}_{7,59}\text{Al}_{0,41})(\text{Al}_{3,06}\text{Fe}_{0,34}\text{Mg}_{0,63})\text{O}_{20}(\text{OH})_4$

Vzorka B — $M^{+0,94}(\text{Si}_{7,18}\text{Al}_{0,82})(\text{Al}_{3,14}\text{Fe}_{0,65}\text{Mg}_{0,26})\text{O}_{20}(\text{OH})_4$

Príslušné monoiónové formy boli pripravené nasycovaním Ca foriem 1 N roztokmi chloridov Li, Na, K, Rb, Cs, Mg a Ba. Takto pripravené preparáty sa po premytí alkoholom (do vymiznutia reakcie na Cl^-) a po vysušení na 60°C použili na termogravimetrické merania na termováhach Du Pont 990.

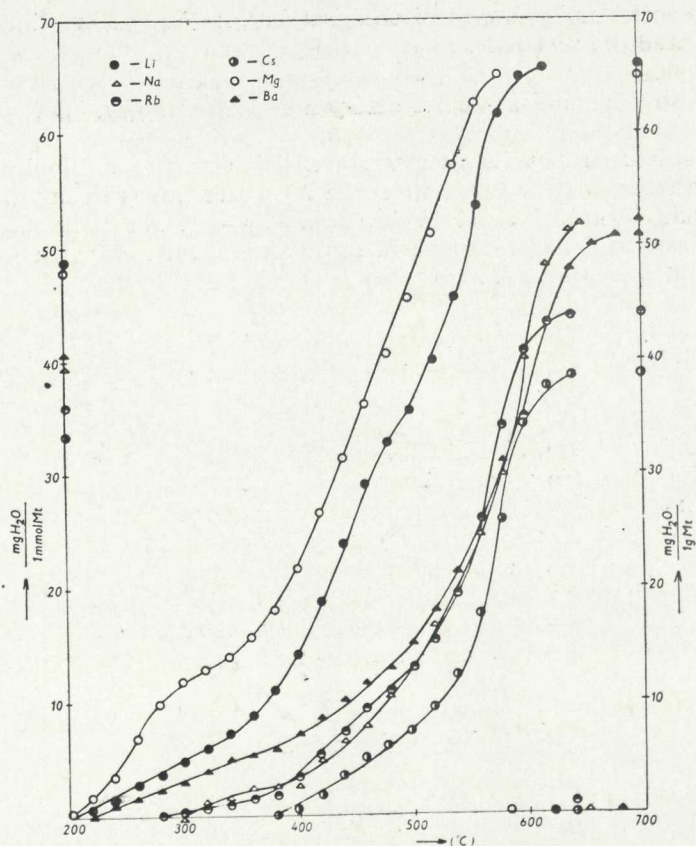
Aby hlavný podiel medzivrstvovej vody neovplyvňoval TG merania, uviedli sme vzorky pred každým meraním do rovnovážneho stavu priamo v termováhach pri 200°C v prúde N_2 . Po ustálení konštantnej hmotnosti vzorky sa sledoval úbytok hmotnosti v závislosti od teploty pri zahreве $2^\circ\text{C}/\text{min}$ v atmosfére N_2 pri konštantnom prietoku. Hmotnosť vzoriek sa pohybovala medzi 19–22 mg.

Výsledky a diskusia

Na obr. 1 a 2 sú závislosti $\Delta g = f(T)$, kde T je teplota v $^\circ\text{C}$ pre monoiónové formy obidvoch študovaných vzoriek. Hmotnostná strata Δg pri jednotlivých teplotách v teplotnom intervale $200\text{--}700^\circ\text{C}$ sa uvádza v mg na 1 g príslušného montmorillonitu, konečné hodnoty Δg v mg po prepočítaní na 1 mmól monoiónovej formy sú vyznačené v ľavej časti grafu.

Diferenciácia zmien hmotnosti monoiónových foriem vzorky A sa prejavuje už medzi $200\text{--}300^\circ\text{C}$. Najvýraznejšie zmeny prekonáva Mg forma, v ktorej je strata hmotnosti pri teplote 300°C okolo 12 mg/g vzorky. Stratu 3–5 mg pri tejto teplote prekonalí formy Li, Ca, Ba, kým hmotnosť Na, Rb, Cs foriem zostáva konštantná. Pri Cs forme nastávajú prvé zmeny hmotnosti až pri teplote okolo 380°C . Oblasť teploty 380°C je kritická najmä pre Li formu, pri ktorej sa prudko zväčšuje strmosť funkcie $\Delta g = f(T)$, takže sa svojím správaním stále viac približuje Mg forme. Rozdiely medzi zostávajúcimi monoiónovými formami sa pri takejto a vyššej teplote skôr vyrovnávajú.

Najdôležitejšie údaje z obr. 1 sú v tab. 1. Strata hmotnosti v teplotnom intervale $200\text{--}700^\circ\text{C}$ v mg/mmól monoiónovej formy montmorillonitu A výrazne klesá v rade Li, Na, K, Rb, Cs pri jednomocných katiónoch, resp. Mg, Ca, Ba pri dvojmocných katiónoch, v súlade s usporiadaním uvedených prvkov v Mendelejevovej periodickej tabuľke. Z absolútnych hodnôt vychodí, že sa iba v prípade katiónov s najväčšími iónovými polomermi (K, Cs, Rb) približujú k teoretickej hodnote 36 mg/mmól montmorillonitu, zodpovedajúcej 2 molekulám H_2O , ktoré vznikajú dehydroxyláciou 1 mmólu montmorillonitu. V ostat-



Obr. 1. Priebeh strát hmotnosti monoiónových foriem montmorillonitu Jelšovský Potok v závislosti od teploty. V ľavej časti diagramu na osi y sú vyznačené celkové hodnoty hmotnostných strát v teplotnom intervale 200—700 $^\circ\text{C}$ po prepočítaní na molekulovú váhu montmorillonitu.

Fig. 1. Weight loss in monoionic forms of the montmorillonite depending on the temperature. Jelšovský Potok locality. Total values of weight loss in temperature range 200—700 $^\circ\text{C}$ are plotted on the left side of the graph.

ných prípadoch sa na celkovej hodnote strát hmotnosti nevyhnutne zúčastňuje voda, ktorú do štruktúry montmorillonitu vniesli medzivrstvové katióny.

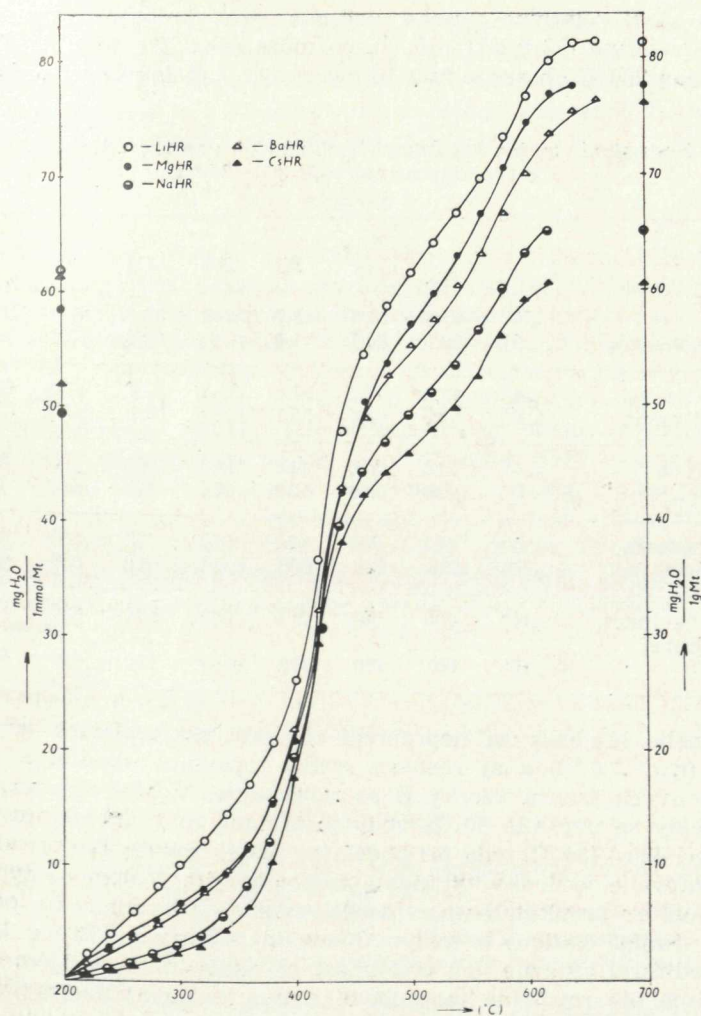
Z teplotných hodnôt v tabuľke vidieť, že sa dehydroxylácia (pri použitých experimentálnych podmienkach) skončila najskôr pri Mg a Li formách (590, resp. 600 $^\circ\text{C}$), kým napr. Ca forma vyžadovala zohrev takmer o 100 $^\circ\text{C}$ vyšší. Údaje o teplote, pri ktorej sa uvoľnilo 50 % z celkovej straty hmotnosti v teplotnom intervale 200—700 $^\circ\text{C}$, sú monotónne, opäť s výnimkou Mg a Li foriem, ktoré na tento parameter potrebovali podstatne nižšiu teplotu.

Do akej miery možno údaje o správaní sa monoiónových foriem montmorillonitu A v procese dehydroxylácie aspoň zhruba zovšeobecniť, ukázali výsledky rovnakých pokusov s monoiónovými formami železitého montmorillonitu

Hrochoť (vzorka B). Anomálny charakter tohto montmorillonitu z termochemickeho hľadiska preukázali už výsledky DTA, pri ktorej montmorillonit Hrochoť vykazuje 2 výrazné dehydroxylačné efekty (I. Horváth 1969).

Priebeh strát hmotnosti monoiónových foriem montmorillonitu Hrochoť pri zahreве v teplotnom intervale 200—700 °C znázorňuje obr. 2. Na krivkách možno rozlíšiť 3 výrazné oblasti:

a) indukčnú časť kriviek v oblasti teploty 200—380 °C znázorňujúcu ukončovanie dehydratácie medzivrstvového priestoru a počiatky dehydroxylácie; v tejto oblasti sa monoiónové formy správajú podobne ako v prípade vzorky A (azda s výnimkou Mg formy);



Obr. 2. Priebeh strát hmotnosti monoiónových foriem montmorillonitu Hrochoť v závislosti od teploty

Fig. 2. Weight loss in monoionic forms of montmorillonite depending on the temperature. Hrochoť locality.

b) strmá akceleračná časť krivky v oblasti teploty 380—460 °C, pri ktorej sa v rozpätí okolo 80 °C uvoľňuje 50—60 % z celkovej straty hmotnosti; v tejto etape tepelného rozkladu, azda s výnimkou Li formy, sa výraznejšie jednotlivé monoiónové formy nediferencujú;

c) oblasť doznievania dehydroxylácie v širokom teplotnom intervale (460—640 °C), v ktorej sa opäť markantne prejavuje diferenciácia skúmaných monoiónových foriem.

Z tabuľkovo spracovaných výsledkov termického rozkladu vzorky montmorillonitu Hrochoť (kolónky B v tab. 1) je zrejmé, že najviac vody v teplotnom intervale 200—700 °C obsahovala podobne ako v prípade vzorky A Li forma. Prekvapuje však relatívne vysoká hodnota strát hmotnosti pri K, Ba, ale najmä pri Cs forme (52 mg. mmól⁻¹), čo môže svedčiť o tom, že Cs forma aj pri teplote nad 200 °C obsahuje min 16 mg. mmól⁻¹ molekulovej vody.

Hodnotenie zmien hmotnosti študovaných vzoriek „A“ a „B“
v teplotnom intervale 200—700 °C

Tab. 1

Monoiónová forma		Li	Na	K	Rb	Cs	Mg	Ca	Ba
Celková hmot. strata v mg/g	„A“	65,8	51,8	48,7	43,9	38,6	65,0	58,3	50,8
	„B“	82,0	65,1	71,0	nest.	60,3	77,8	74,0	76,4
Dtto v mag'mmól mont.	„A“	48,4	39,2	37,3	35,7	33,3	48,0	44,4	40,4
	„B“	61,9	49,6	55,1	nest.	52,0	58,4	55,4	61,5
Teplota prvých hmot. zmien (°C)	„A“	210	300	300	280	380	210	210	210
	„B“	210	210	210	210	210	210	210	210
Teplota ukončenia dehydroxylácie (°C)	„A“	600	650	650	630	630	590	680	660
	„B“	650	620	630	nest.	610	620	660	650
Teplota 50 % hmot. zmeny z celkovej hodnoty (°C)	„A“	480	560	550	550	550	450	550	560
	„B“	430	420	420	nest.	420	420	420	420

Z teplotného hľadiska sa neprejavili rozdiely pri teplotách prvých zmien hmotnosti (nad 200 °C) a aj rozdiely medzi teplotami ukončenia dehydroxylácie jednotlivých foriem vzorky B sú minimálne. V dôsledku strmej akceleračnej periódy sa uvoľnilo 50 % vody prítomnej vo vzorkách vysušených na 200 °C už pri 420—430 °C, teda pri podstatne nižšej teplote ako pri vzorke A.

Dokumentované výsledky výskumu monoiónových foriem obidvoch vzoriek montmorillonitov preukázali vplyv medzivrstvových katiónov na proces dehydroxylácie. Najmä katióny s malým iónovým polomerom Li⁺ a Mg²⁺ sa od ostatných odlišujú výrazne. Ich podobnosť pri skúmanom probléme je prekvapujúca najmä pre rozdielne mocnenstvo, a tým rozdielny ionizačný potenciál, hydratačnú energiu a pod. O obidvoch katiónoch je však známe, že práve vďaka svojim iónovým polomerom môžu vstupovať do oktaedrických pozícií, v prípade dioktaedrického montmorillonitu z 1/3 voľných (polomery Li⁺ — 0,06 nm a Mg²⁺ — 0,065 nm sú veľmi blízke iónovému polomeru Al — 0,05 nm). Tak

vlastne narušajú stabilitu pôvodnej štruktúry, a tak môžu urýchľovať proces dehydroxylácie.

K podobným úvahám najmä v prípade Li^+ dospel R. Green-Kelly (1952, 1953). Hypotézu o možnosti migrácie Li a Mg do oktaedrických pozícií v priebehu dehydratácie montmorillonitu podporujú aj výsledky tejto práce. Vplyv Li a Mg na zrýchlenie procesu dehydroxylácie (najmä z teplotného hľadiska) sa markatnejšie prejavil pri vzorke A. Vzorka B (železitý montmorillonit Hrochoť), obsahujúca vysoký podiel Fe^{3+} a možno aj Fe^{2+} (iónové polomery 0,064, resp. 0,076 nm) v oktaedrických vrstvách, teda vysoký podiel väčších atómov v porovnaní s Al (0,05 nm) nevytvára na migráciu Li a Mg také priaznivé podmienky.

Katióny Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , ktorých monoiónové formy sme bádali, sa do oktaedrických pozícií nemôžu včleniť zo sterických dôvodov. Rozdielnosť ich vplyvu na prvé fázy sledovania zmien hmotnosti, ktorými je poznačený aj dehydroxylačný proces, je v súlade s rozdielnosťou hydratačných energií týchto katiónov (R. C. Mackenzie 1964).

Záver

Výsledky termickej analýzy minerálov skupiny montmorillonitu, najmä výsledky váhovej termickej analýzy, sa interpretujú ťažko. Na rozdiel od väčšiny ostatných prírodných hydrosilikátov nemožno hranicu medzi únikom jednotlivých foriem prítomnej vody definovať presne. Dehydratácia prechádza kontinuálne do dehydroxylácie. Prítomné medzivrstvové katióny, vytvárajúce hydratačné obaly v závislosti od svojich hydratačných energií, ovplyvňujú proces dehydroxylácie. Zvyšky ich hydratačných obalov rezistentné aj pri teplote nad 300 °C znemožňujú presne stanoviť obsah $(\text{OH})^-$ skupín v štruktúre minerálu metódou VTA. Pokiaľ sú v medzivrství Li a Mg, možno predpokladať, že tie už v procese dehydratácie migrujú do voľných oktaedrických polôh v štruktúre, narušajú jej stabilitu a urýchľujú proces dehydroxylácie najmä z hľadiska posunu reakčnej teploty k nižším hodnotám. Tento jav sa menej výrazne prejavuje pri montmorillonite obsahujúcom v oktaédroch zvýšený podiel Fe-atómov.

Doručené 15. 9. 1977

Odporučil V. Radzo, I. Kraus

LITERATÚRA

- Bradley, W. F. — Grim, R. E. 1951: High temperature thermal effects of clay and related materials. Amer. Min., 36, pp. 182—201.
Calvet, R. 1972: Hydration de la montmorillonite et diffusion des cations compensateurs. Ph. D. Thesis. Institut National de la Recherche Agronomique. Paris, 217 p.
Green-Kelly, R. 1952: Irreversible dehydration in montmorillonite I. Clay Min. Bull., 1, pp. 221—227.
Green-Kelly, R. 1953: Irreversible dehydration in montmorillonite II. Clay Min. Bull., 2, pp. 52—56.
Grim, R. E. 1968: Clay Mineralogy. 2. ed. London, Mac Graw-Hill. 315 p.
Hofmann, U. — Endell, K. — Wilm, D. 1933: Struktur und Quellung von Montmorillonit. Z. Kristallog., 86, S. 340—348.

- Horváth, I. 1969: Nové ložisko kvalitného bentonitu na strednom Slovensku. Zbor. z konf. o využití bentonitov v stavebníctve a geol. inžinierstve. Bratislava.
- Horváth, I. — Nikolová, B. 1973: Aktivačné energie dehydroxylácie monoiónových foriem montmorillonitov z TG meraní. Zbor. TERMANAL 73. S-3/7. Vysoké Tatry.
- Norrish, K. 1954: The swelling of montmorillonite. *Disc. Far. Soc.*, 18, pp. 120—134.
- Mackenzie, R. C. 1964: Hydratationseigenschaften von Montmorillonit. *Ber. d. Deutsh. Ker. Ges.*, 41, Nr. 12, S. 696—708.
- Mortland, M. M. 1968: Protonation of compounds at clay mineral surfaces. *Trans. 9th Int. Congres Soil Sci.*, 1, pp. 691—699. Adelaide.
- Ross, C. S. — Hendricks, S. B. 1945: Minerals of the montmorillonite group. *Proc. Pap. U. S. Geol. Surv. No 205 B*, pp. 23—79.

Dehydroxylation of monoionic forms of the montmorillonite

IVAN HORVÁTH

Monoionic forms of separated montmorillonites from Jelšový Potok and Hrochov localities in Slovakia have been studied using gravimetric thermal analysis with controlled atmosphere in temperature intervals of 200—700° C. Results have manifested that release of water bound by mineral structure in the form of hydroxyl groups is influenced by the kind of exchangeable ions occupying interlayer positions of the montmorillonite structure. Decisive factor is ionic radius of the cation in question. Cations having ionic radii related to that of aluminium which appears to be basic central atom in the montmorillonite structure layer, accelerate hydroxyl water breakdown by shifting of reaction temperature to lower values.

This relation has been ascertained namely in the case of Li- and Mg-montmorillonite. These samples were dehydroxylated more quickly than studied Na, K, Rb, Ca and Ba modifications.

Obtained results led to the view that ions of Li and Mg enter free octahedric positions of the mineral already in the dehydration phase, during the breakdown of the interlayer water (montmorillonite as dioctahedric mineral has about 33 p. c. of free octahedric positions). By this process, structure of originating anhydrous montmorillonite will be defected and the dehydroxylation process will be accelerated.

The mentioned feature has been ascertained to occur in pronounced manner in the montmorillonite from the Jelšový Potok locality. Interlayered cation migration into free octahedric positions appear to be influenced by less favourable steric conditions (probably due to a higher amount of larger iron atoms in octahedres) of the montmorillonite from the Hrochov locality.

Preložil I. Varga