

Die Bereitung von synthetischem Montmorillonit

L. KUČHTA und J. MASÁR

*Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät
an der Komenský-Universität, 801 00 Bratislava*

Eingegangen am 10. Februar 1972

Zur Publikation angenommen am 18. September 1972

Professor RNDr. M. Dillinger, zu seinem 70. Geburtstag

In der vorliegenden Arbeit wird die hydrothermische Bereitung von synthetischem Montmorillonit bei erhöhtem Druck behandelt. Als Ausgangsmaterial diente das quaternäre System $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—MgO—CaO}$. Die bereiteten Proben wurden röntgenographisch, mittels Ultrarot-Absorptionsspektroskopie und nach der DTA-Methode identifiziert.

This paper presents the hydrothermal preparation of synthetic montmorillonite under increased pressure. The process started from the quaternary system $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—MgO—CaO}$. The samples prepared were identified by x-ray diffraction, infrared absorption spectroscopy, and DTA method.

Die ersten Informationen über erfolgreiche Synthesen von Tonmineralen stammen aus dem Jahr 1930. Im Jahr 1932 synthetisierte Noll Muskovit [1] und 1935 Kaolinit [2]. Die Bereitung von Montmorillonit gelang ihm in 1936 bei hydrothermischen Bedingungen und erhöhtem Druck [3].

Später befaßten sich mit der Montmorillonitsynthese auch Roy u. a. [4, 5], Stresse u. a. [6] und Henin [7]. Alle, die sich bis nun mit der Synthese von Montmorillonit beschäftigten, nahmen das System $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$ als Ausgangsmaterial, bzw. ersetzten sie gelegentlich MgO durch CaO, oder durch Salze alkalischer Metalle. Einige der Autoren [6, 7] versuchten die Synthese auch bei atmosphärischem Druck. Sie kamen zu dem Schluß, daß diese nur in Gegenwart von Magnesium möglich ist und auch dann zeigen diese Produkte in den Röntgenogrammen lediglich Anzeichen von Montmorillonitreflexen.

Im Hinblick auf den Ertrag und die Synthesedauer erscheint derzeit die hydrothermische Synthese bei erhöhtem Druck als die vorteilhafteste.

Experimenteller Teil

Der synthetische Montmorillonit wurde nach der in Arbeit [8] beschriebenen Methode bereitet. Als Ausgangsmaterial diente Aluminium-, Magnesium- und Kalziumnitrat p. a. und als Siliziumdioxid wurde Aerosil, ein Erzeugnis der Fa. Degussa, BRD, verwendet. Eine Mischung dieser Substanzen im vorgeschriebenen Verhältnis wurde zwei Stunden lang bei 800°C geglüht, wodurch die Nitrate in Oxide verwandelt wurden. Nach Zerreiben, Homogenisieren und Zugabe von Wasser — damit eine homogene Breimischung entsteht — wurde diese in Platintiegeln in einen Autoklav gegeben. Der Boden des Auto-

Tabelle 1

Die Molarverhältnisse von SiO_2 , Al_2O_3 , MgO und CaO in den Proben

Probe	SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO
A 1	3,9	0,9	0,25	0,25
A 2	3,9	0,9	0,30	0,20
A 3	3,9	0,9	0,35	0,15
A 4	3,9	0,875	0,35	0,20
A 5	3,9	0,875	0,40	0,15
A 6	3,9	0,85	0,30	0,20

klavs wurde mit einer Wasserschicht bedeckt und die so bereiteten Proben wurden 7 Tage lang bei einer Temperatur von 300°C und 87 atm Druck gehalten. Der benützte Autoklav war ein Erzeugnis des ungarischen Unternehmens Lampart.

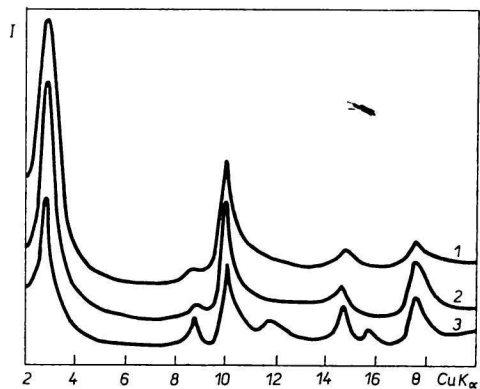


Abb. 1. Diffraktogramme des Ca-Montmorillonits aus der Lokalität Lastovce (1), der Proben A 5 (2) und A 1 (3).

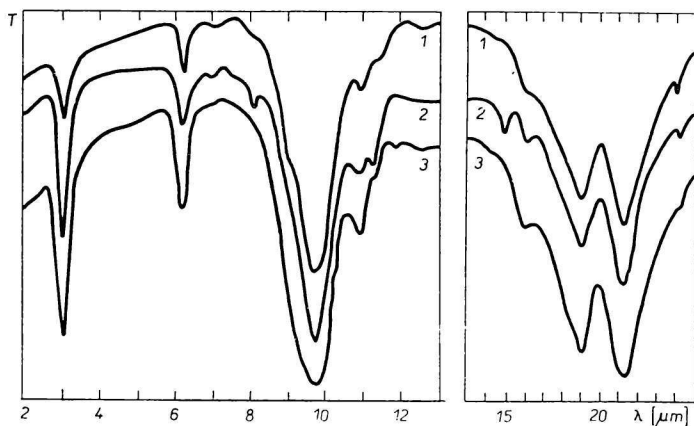


Abb. 2. Ultrarot-Absorptionsspektren des Ca-Montmorillonits aus der Lokalität Lastovce (1), der Proben A 1 (2) und A 5 (3).

Tabelle 1 bringt die Molarverhältnisse, in denen die Mischungen bereitete wurden. Bei den ersten drei Proben änderten wir das Verhältnis von $\text{MgO} : \text{CaO}$, bei den nächsten zweien außerdem auch das von $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ und bei der letzten Probe ist wieder das Verhältnis von $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ gegenüber den vorherigen verändert.

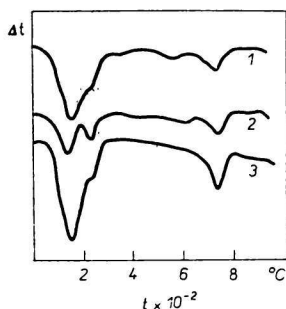


Abb. 3. DTA-Kurven des Ca-Montmorillonits aus der Lokalität Lastovce (1), der Proben A 1 (2) und A 5 (3).

Die gewonnenen Proben von synthetischem Montmorillonit wurden mit einem Müller-Mikro Röntgengoniometer untersucht. Abb. 1 zeigt die Diffraktogramme der Ca-Form von Montmorillonit aus der Lokalität Lastovce (1), der Proben A 5 (2) und A 1 (3). Die Diffraktogramme der Proben A 2, A 3, A 4 und A 6 sind dieselben wie das von A 5.

Die Ultrarot-Absorptionsspektren der Ca-Form von Montmorillonit aus Lastovce (1) sowie der Proben A 1 (2) und A 5 (3) sind in Abb. 2 dargestellt. Sie wurden mit dem Spektrophotometer Perkin—Elmer 221 gemessen. Die Proben wurden nach der Methode der KBr-Tabletten bereitet. Die Ultrarot-Absorptionsspektren der übrigen Proben von synthetischem Montmorillonit waren die gleichen wie bei Probe A 5.

Die DTA-Kurven des Ca-Montmorillonits (Lokalität Lastovce) (1), der Proben A 1 (2) und A 5 (3) werden in Abb. 3 gezeigt. Diese Untersuchungen wurden mit dem Derivatograph MOM 102, ungarischer Erzeugung, durchgeführt. Die Kurven der übrigen Proben des synthetischen Montmorillonits sind im wesentlichen gleich der von Probe A 5.

Diskussion

Zum Unterschied von den Arbeiten, die *Vojtečková* [8] u. a. durchführten, die von Dreikomponenten-Systemen ausgingen, wenn wir Wasser nicht als vierte Komponente ansehen wollen, wurde bei der vorliegenden Arbeit eine weitere Komponente in die Mischung beigemischt und die Molarverhältnisse versuchten wir so zu gestalten, daß eine Annäherung zur theoretischen Formel des Montmorillonits erzielt wird.

Die bereiteten Proben wurden mit der Ca-Form des Naturmontmorillonits aus Lastovce verglichen, der nach der in Arbeit [9] beschriebenen Methode isoliert und durch Behandlung mit einer 1 M- CaCl_2 -Lösung auf die Ca-Form gebracht wurde. Die Ca-Form wurde aus dem Grunde gewählt, da wir annehmen, daß der von uns bereitete Montmorillonit als Austausch-kation Kalzium enthält. Für den Vergleich mit der Ca-Form des Naturmontmorillonits wurden mit Absicht die Proben A 1 und A 5 gewählt; Probe A 5, weil diese der Ca-Form des Naturmontmorillonits am nächsten kommt und Probe A 1, weil sie wiederum sich von den anderen Proben am meisten unterscheidet.

Das Diffraktogramm und das Ultrarot-Absorptionsspektrum der Probe A 5 sind praktisch mit denen der Ca-Form des Naturmontmorillonits identisch. Die übrigen

Proben mit Ausnahme von A 1 zeigten die gleichen Ultrarot-Absorptionsspektren und Diffraktogramme wie A 5. Diese Spektren sind mit den — laut Literaturangabe [10] für den Montmorillonit typischen Ultrarot-Absorptionsspektren identisch.

Bei den gegebenen Molarverhältnis der Oxide in der Probe A 1 entsteht nicht nur Montmorillonit, wie dies das Ultrarot-Absorptionsspektrum durch schwach ausgeprägte, für Montmorillonit atypische Banden bei 8,0; 11,25 und 15,0 μm , sowie das Diffraktogramm durch eine Linie bei $15^{\circ}47'$ anzeigt.

Der Montmorillonitcharakter der bereiteten Proben wurde auch mittels Differentialthermoanalyse (Abb. 3) bestätigt. Die DTA ist sehr empfindlich auf die Kalziummenge im Montmorillonit, was sich in einer ausgeprägten Zweiteilung des ersten endothermischen Minimums auf der Kurve (2) für Probe A 1, die den größten Kalziumgehalt aufweist, zeigt. Dieses endothermische Minimum entspricht dem Entweichen des an der Oberfläche sorbierten Wassers, sowie des Wassers aus dem Zwischenschichtraum. Die Zweiteilung deutet an, daß ein Teil des Wassers fester gebunden wird. Offenbar handelt es sich um die Hydratationshülle der Austauschkatonen. Dieser Abschnitt der Kurve der synthetischen Montmorillonite ist praktisch mit dem Kurvenabschnitt des Naturmontmorillonits identisch (1). Bei höheren Temperaturen zeigen sich allerdings größere Unterschiede; so weisen die synthetischen Montmorillonite kein endothermisches Minimum bei 540°C auf. Dieses Minimum zeigt sich bei Naturmontmorilloniten ziemlich unregelmäßig und fehlt bei manchen ganz. Der dritte Kurvenabschnitt stimmt praktisch wieder mit dem des Ca-Naturmontmorillonits überein.

Mit Ausnahme der Probe A 1, zeigten die bereiteten Proben die Änderungen der Verhältnisse $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{MgO} : \text{CaO}$, wie sie in Tabelle 1 angeführt sind, bei Anwendung der genannten Methoden nicht an. Wir nehmen an, daß wir mit den beschriebenen Synthesen, mit verschiedenen isomorphem Austausch von Aluminium für Silizium und von Magnesium für Aluminium, Montmorillonite bereiteten, in denen außer bei der Probe A 1 und vielleicht einer kleinen Menge nichtreagierter Ausgangsoxide, keine anderen Beimengungen vorhanden sind.

Literatur

1. Noll, W., *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-nat. Kl.* 122 (1932).
2. Noll, W., *N. Jahrb. Mineral.* **A70**, 65 (1935).
3. Noll, W., *Mineral. Petr. Mitt.* **48**, 210 (1936).
4. Roy, D. M. und Roy, R., *Amer. Mineral.* **40**, 147 (1955).
5. Roy, R. und Osborn, E. F., *Amer. Inst. Mineral. Mett. Eng.* **76**, 80 (1952).
6. Stresse, H. und Hofmann, U., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **247**, 80 (1941).
7. Henin, S. M., *C. R. Acad. Sci.* (Paris) **244**, 225 (1957).
8. Vojtečková, A., *Rigorosum-Arbeit*. Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät an der Komenský-Universität, Bratislava 1971.
9. Masár, J. und Holly, Š., *Acta Facult. Rer. Natur. Univ. Comenianae (Chimia)* **12**, 179 (1968).
10. Pljusnina, I. I., *Infrakrasnyje spektry silikatov I.* (Ultrarotspektren der Silikate I.) S. 110. Izd. Mosk. Univ., Moskau 1967.

Übersetzt von T. Guttmannová