

# ZMĚNY MORFOLOGIE MONTMORILLONITU V PRŮBĚHU KYSELINOVÉ DESTRUKCE

IVAN NOVÁK

Ústav anorganickéj chémie SAV, Bratislava

Došlo dne 15. 12. 1971

*Byl sledován měrný povrch, pórovitost a morfologie částic u produktů kyselinové destrukce montmorillonitů. V průběhu vyluhování se postupně mění tvar, velikost a struktura částic. V prvních etapách destrukce se zvětšují mezčásticové prostory do 30 Å, ale dalším působením kyseliny se naopak zvyšují objemy prostorů nad 30 Å na úkor menších. Měrný povrch částic po počátečním rychlém vzestupu přechází přes maximum a pak klesá; snižování měrného povrchu pokračuje i po vyloužení všech oktaedrických atomů ze struktury montmorillonitu. Stupeň izomorfní substituce výchozích montmorillonitů se projevuje jen v rychlosti vyluhování oktaedrických atomů a nemá vliv na charakter změn.*

## ÚVOD

Průmyslová výroba bělicích hlinek je založena na kyselinovém vyluhování bentonitů, jehož hlavní složkou je minerál montmorillonit.

Ačkoliv z praktické stránky je proces kyselinového vyluhování zvládnut do té míry, že mnohdy poskytuje téměř maximum dosažitelných vlastností, z teoretického hlediska je o vlastní kyselinové destrukci známo velmi málo. Není objasněn ani mechanismus ani chemismus vyluhování, ba dokonce ani není známo, co je skutečnou příčinou odbarvovacích schopností bělicích hlinek. Poznání těchto faktů by přispělo nemalou měrou i intenzifikaci a optimalizaci výroby při současném lepším využití surovin.

Objasnění charakteru vznikajících produktů, změn morfologie částic montmorillonitu v průběhu kyselinové destrukce může přinést nové pohledy na mechanismus kyselinového vyluhování, a tím i na možnosti řízení procesu kyselinové destrukce v průmyslovém měřítku, a to nikoliv už na základě empirie, ale důkladné znalosti reakční mechaniky. S tím souvisí i otázky ekonomie vedení procesu a volby nejvhodnějších materiálů k dosažení žádaných vlastností konečných produktů.

Řada autorů [1]—[6] dokázala, že při působení kyseliny dochází k vyluhování některých atomů ze struktury montmorillonitu. Rychlost vyluhování oktaedrických atomů je přitom daleko vyšší než tetraedrických [2], [3].

Vyluhováním oktaedrických vrstev se uvolňují křemíkové tetraedrické vrstvy a nutně se tedy s dobou působení kyseliny mění charakter produktu. K sledování změn pórovitosti a měrného povrchu částic — s ohledem na mimořádně malé rozměry částic — lze s výhodou použít adsorpčních metod, jejichž výsledky umožňují kromě toho usuzovat i na tvar částic.

## Princip adsorpčních metod

Obraz o charakteru sledovaného porézního materiálu lze získat porovnáním jeho adsorpční izotermy s adsorpční izotermou nepórovitého standardu [7]—[13].

Adsorpční izoterma standardu se s výhodou vyjadřuje v hodnotách statistické tloušťky adsorbovaných molekul adsorbátu  $t$ , při daném relativním tlaku  $p/p_s$ . Nanášením hodnot adsorpce sledovaného vzorku  $V$  proti hodnotám  $t$  dostáváme přímku do těch hodnot relativních tlaků, kdy plynulý průběh polymolekulové adsorpce je nepřerušen. Je-li povrch sledovaného materiálu volně přístupný molekulám adsorbátu až do vysokých relativních tlaků (nepórovitý materiál anebo materiál s velkým póry), adsorpční izoterma tohoto materiálu má stejný tvar jako křivka  $z$  (nepórovitý standard) a závislost hodnot adsorpce na  $t$  je jediná přímka, jejíž extrapolace pro  $t = 0$  prochází počátkem souřadného systému.

Obvykle se však při vyšších relativních tlacích vyskytují odchylky od přímkové závislosti [11]:

a) Při určitém relativním tlaku  $p/p_s$  se v pórech materiálu začne tvořit meniskus adsorbátu a dochází ke kapilární kondenzaci. Tyto materiály mají vyšší adsorpci, než odpovídá tvorbě polymolekulárního filmu při daném  $p/p_s$  a přímka v souřadnicích  $V - t$  se zakřivuje směrem nahoru.

b) U některých typů pórů se neobjevuje kapilární kondenzace ani při vyšších relativních tlacích. Stává se to jednak v případě makropórovitých látek a jednak tehdy, jsou-li póry ohraničeny paralelními stěnami. Pokud probíhá neomezená polymolekulární adsorpce, je závislost  $V - t$  přímková. Zvyšujícím se relativním tlakem se volný prostor v pórech zmenšuje růstem tloušťky adsorpčního filmu na stěnách těchto pórů. U pórů ohraničených rovnoběžnými stěnami nenastane kapilární kondenzace, ale při určitém relativním tlaku, odpovídajícím tloušťce adsorpčního filmu  $t$ , rovnající se poloviční vzdálenosti rovnoběžných stěn, se tyto prostory zcela zaplní adsorpčními vrstvami na obou paralelních stěnách. Na povrchu těchto stěn už adsorpce nemůže dále probíhat a na závislosti  $V - t$  se to projeví zlomem a příslušným snížením hodnoty směrnice přímky, která nyní odpovídá zbylému povrchu, na kterém dosud může adsorpce probíhat. U makropórovitých látek se póry zaplní až v oblasti relativních tlaků blízkých jednotce.

Ze směrnice přímkové části  $V - t$  křivek možno vypočítat měrný povrch sledovaných materiálů pomocí vztahu [7]:

$$S = \frac{M}{22414 \cdot h} \cdot \frac{V}{t}, \quad (1)$$

kde  $M$  — molekulová váha adsorbátu,

$h$  — měrná hmotnost adsorbátu při teplotě sorpce [ $g \cdot cm^{-3}$ ],

$V$  — adsorpční objem [ $cm^3 \cdot g^{-1}$ ],

$t$  — statistická tloušťka adsorpční vrstvy [cm],

$S$  — měrný povrch [ $cm^2 \cdot g^{-1}$ ].

Hodnota měrného povrchu  $S$  z rovnice (1) je prakticky totožná s měrným povrchem počítaným metodou BET [14]; malé odchylky jsou dány vhodností výběru nepórovitého standardu [15], [16].

## EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### Příprava a charakteristika vzorků

Ke studiu byly vybrány montmorillonity s pokud možno odlišnou krystalochemickou charakteristikou, aby bylo možno sledovat tyto materiály v co nejširších souvislostech.

Ze surových bentonitů byly opakovanou sedimentací připraveny vodní suspenze čistého montmorillonitu, obsahující částice pod 2  $\mu\text{m}$ , které byly přebytkem 1N roztoku  $\text{CaCl}_2$  převedeny na Ca-formu. Přebytek  $\text{CaCl}_2$  byl odstraněn mnohonásobnou dekantací; zpočátku destilovanou vodou, v posledních fázích — aby se zabránilo nežádoucí peptizaci — etylalkoholem. Čisté Ca-formy montmorillonitů se po filtraci vysušily při 105 °C a podrtily na velikost pod 0,09 mm. Takto upravené vzorky, jejichž čistota a monominerálnost byla kontrolována roentgenograficky a ič-spektroskopii, byly podrobeny kyselinové destrukci. Krystalochemické charakteristiky sledovaných vzorků jsou uvedeny v tab. I; rozložení atomů ve struktuře bylo stanoveno vyluhovací metodou Osthausovou [2], [3], teoretický měrný povrch určen z rozměrů elementární buňky na podkladě krystalochemických dat [17].

Tabulka I

Krystalochemické charakteristiky výchozích montmorillonitů

Vzorek	Tetr.		Oktaedr.			Výměnný Ca	Celkový měrný povrch [ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ]
	Si	Al	Al	Fe	Mg		
Askangel (SSSR)	7,92	0,08	2,78	0,36	0,80	0,52	762
Badín (ČSSR)	7,20	0,65 0,15+	1,82	2,02	0,14	0,53	728
Ginovci (Jugoslávie)	7,74	0,26	2,96	0,27	0,75	0,54	758
Nová Ves (ČSSR)	7,48	0,26 0,26+	0,00	3,96	0,00	0,47	690

+ — údaje pro  $\text{Fe}^{3+}_{\text{oktaedr.}}$

### Kyselinová destrukce

1 g navážky montmorillonitu se podrobil působení 100 ml 6 N HCl při konstantní teplotě. Teplota a doby digerace se stanovily s ohledem na rychlost vyluhování jednotlivých montmorillonitů tak, aby byly získány produkty s různým obsahem zbytkových atomů ve struktuře. Pracovalo se s velkým nadbytkem kyseliny proto, aby její koncentrace zůstávala v průběhu celého digeračního procesu konstantní.

Matečných roztoků se použilo ke stanovení množství vyloužených kationtů.

Podmínky přípravy produktů kyselinové destrukce pro vzorky jednotlivých montmorillonitů jsou shrnuty v tab. II. Vzorky jsou označovány začátečními písmeny příslušné lokality a dobou destrukce v hodinách.

Na těchto vzorcích byly stanoveny adsorpční a desorpční izotermy argonu a tyto údaje byly základem pro další přepočty.

### Použité přístroje a metody přepočtu

Adsorpční a desorpční izotermy byly měřeny na sorpční aparatuře, navržené Emmettem a Brunauerem [18] a modifikované Danešem [19]. Adsorpční plyn argon, teplota lázně 77,3 K (kapalný dusík). Distribuce

mikropórů byly počítány z adsorpčních izoterm metodou Mikhail, Brunauer, Bodor [20]. Přejídné póry a makropóry byly vyhodnocovány z desorpčních větvi sorpčních izoterm metodou Pierce [21]. Měrný povrch počítán z adsorpčních izoterm metodou BET [14].

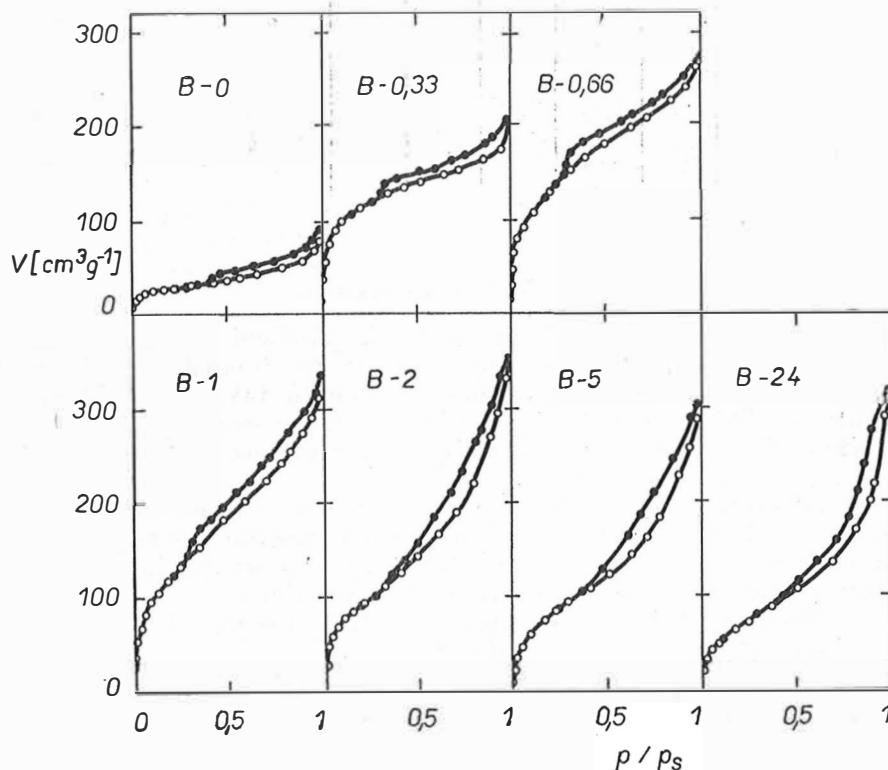
## VÝSLEDKY A DISKUSE

Na obr. 1 a 2 je uvedena sada izoterm argonu na kyselinou rozložených vzorcích montmorillonitů z Badína a Ginovci.

Na obr. 3 jsou vyneseny závislosti  $V - t$  pro produkty rozkladu montmorillonitu Ginovci. Charakter křivek  $V - t$  produktů ostatních sledovaných montmorillonitů je obdobný.

Z křivek  $V - t$  byly počítány distribuční křivky velikostí mikropórů. Obr. 4 znázorňuje rozdělení velikostí mikropórů rozrušovaných vzorků montmorillonitu Badín. Křivky  $V - t$  a distribuce mikropórů výchozích montmorillonitů jsou uvedeny na obr. 5.

Oblasti přechodných pórů a makropórů byly vyhodnocované z desorpčních větvi izoterm. Na obr. 6 jsou znázorněny tyto distribuční křivky velikostí makropórů u produktů rozkladu montmorillonitu Askangel. Distribuční



Obr. 1. Adsorpční a desorpční izoterm argonu na vyuhovovaných vzorcích montmorillonitu Badín.

křivky produktů destrukce ostatních sledovaných montmorillonitů mají podobný charakter.

Z podrobného rozboru křivek  $V - t$ , jakož i ze sledování rozdělení velikostí pórů vyplývají tyto závěry:

### A. Výchozí montmorillonity

Všechny vzorky — v soulase s jejich strukturou — mají destičkový nebo lístečkový charakter (obr. 5). Extrapolace počáteční přímkové části křivky  $V - t$  prochází počátkem souřadného systému, což znamená, že tyto montmorillonity nemají prostory o průměru menším jak 5,5 Å. (Hodnota  $t_m = 2,73$  Å je mezní hodnotou pro sledování pórovitosti a značí tloušťku monomolekulového filmu argonu, pokrývajícího povrch pórů. Za předpokladu pórů tvořených rovnoběžnými stěnami je  $t$  rovno polovici jejich vzájemné

Tabulka II

Podmínky kyselinové digesce montmorillonitů

a) Askangel, teplota digerace 96 °C, konc. kyseliny 6 N HCl

Vzorek	Doba digerace, hod.	% zbytek. oktaedr. atomů	Vzorek	Doba digerace, hod.	% zbytek. oktaedr. atomů
A-0	0	100,0	A-5	5	14,0
A-0,75	0,75	75,0	A-8	8	4,3
A-1,5	1,5	55,6	A-12	12	0,89
A-3	3	31,1	A-30	30	0,0

b) Badín, teplota digerace 90 °C, koncentrace kyseliny 6 N HCl

B-0	0	100	B-2	2	21,7
B-0,33	0,33	65,0	B-5	5	5,5
B-0,66	0,66	51,0	B-24	24	0,0
B-1	1	35,0			

c) Ginovec, teplota digerace 96 °C, koncentrace kyseliny 6 N HCl

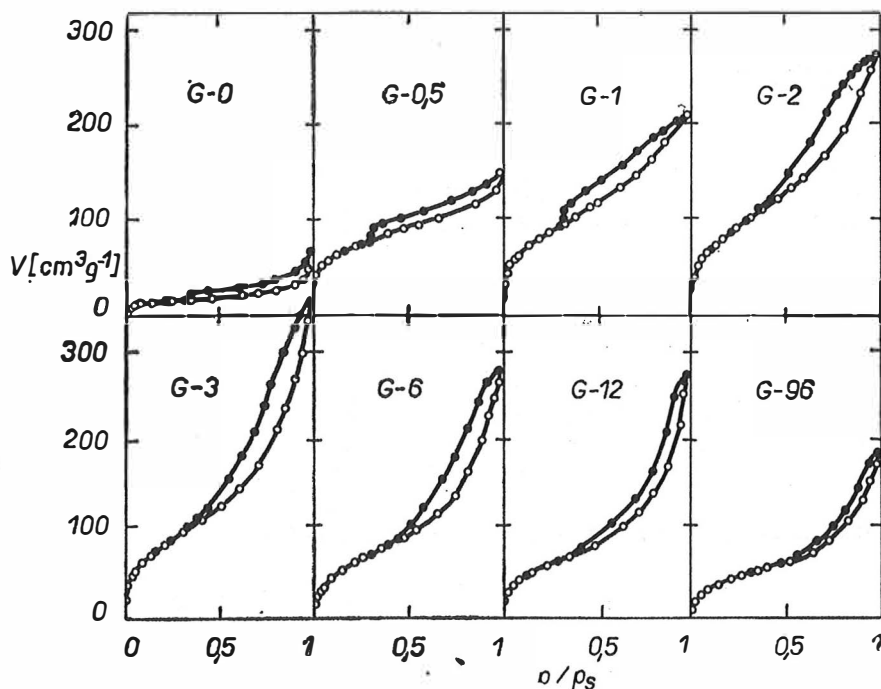
G-0	0	100	G-3	3	5,8
G-0,5	0,5	83,7	G-6	6	0,0
G-1	1	66,4	G-12	12	0,0
G-2	2	35,4	G-96	96	0,0

d) Nová Ves, teplota digerace 70 °C, koncentrace kyseliny 6 N HCl

NV-0	0	100	NV-1	1	13,0
NV-0,25	0,25	41,6	NV-4	4	0,0
NV-0,5	0,5	22,4	NV-8	8	0,0
NV-0,75	0,75	16,8			

vzdálenosti, a tedy minimální vzdálenost stěn, která může ještě být stanovena, je  $2t_m$ ; tj. přibližně 5,5 Å).

Křivky  $V-t$  se lomí při  $t$  větším než 3 Å, což souvisí se zmenšením plochy, na které může probíhat adsorpce v důsledku zaplnění prostorů vytvářeným polymolekulovým filmem. S ohledem na to, že jde o velmi jemné práškové materiály, v podstatě koloidních rozměrů, jejichž struktura nedává možnost existence pórů, patří tyto prostory zřejmě k tzv. sekundárním, tvořeným mezerami mezi jednotlivými lístky, krystalky a zrnky montmorillonitu. Objem těchto prostorů je ostatně velmi malý, což se odráží na distribučních křivkách (obr. 5b), jejichž extrémy jsou mělké a nevýrazné.



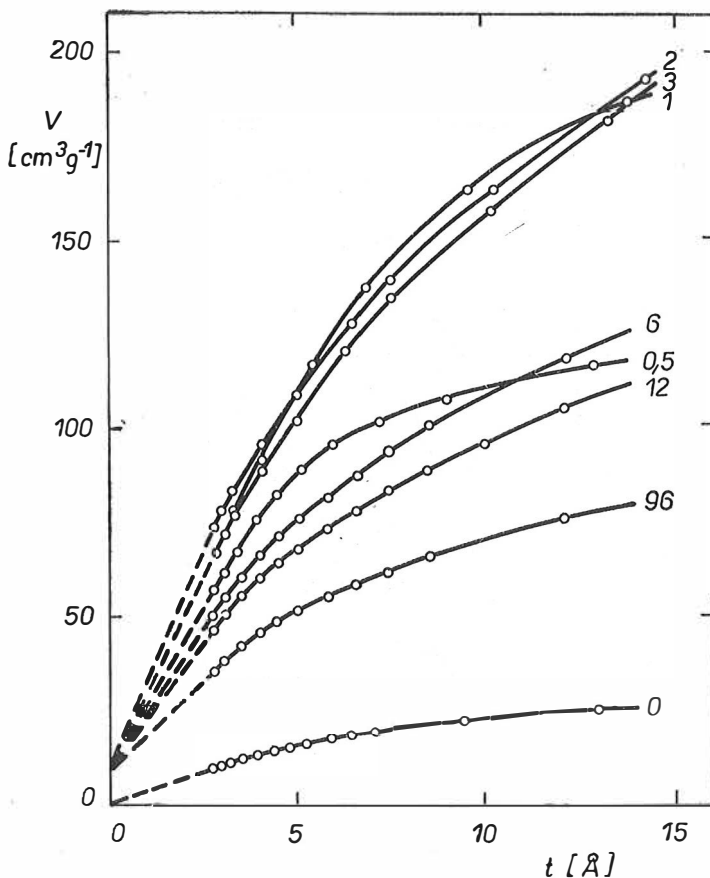
Obr. 2. Adsorpční a desorpční izotermy argonu na vyluhovaných vzorcích montmorillonitu Gínovci.

Je to pochopitelné; s ohledem na snahu těchto materiálů po orientaci dosedáním plošek jednotlivých krystalických lístků těsně na sebe je zabráněno vzniku větších prostorů, a tím i větším objemům. (Jemné rozdíly mezi vzorky různých lokalit jsou zřejmě způsobeny navzájem poněkud odlišnou morfologií částic montmorillonitu, popř. i možnými malými obsahy akcesorií.)

### B. Kyselinou rozrušené montmorillonity

Charakter tenkých lístečkových krystalků je zachován jen v prvních etapách destrukčního procesu. Jak vidět z obr. 6, zvětšuje se v průběhu

destrukce objem makropórů, tj. prostorů mezi zrnky o rozměrech nad 40 Å. Oblast úplné destrukce se projevuje plynulým stíráním diferencí příspěvků jednotlivých skupin pórů. Dalším působením kyseliny nastává už jen pozvolná přeměna zbytkových produktů (podporovaná vyluhováním izomorfně zastoupených tetraedrických atomů hliníku, popř. železa); bez výraznějších změn v objemech a velikostech pórů. Podobně i distribuční křivky prostorů

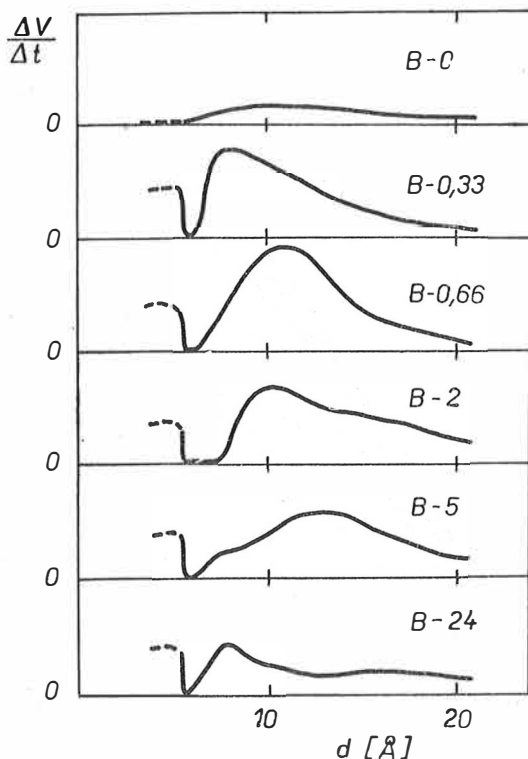


Obr. 3. Křivky  $V-t$  pro kyselinou vyluhované vzorky montmorillonitu Ginovci. Čísla značí dobu vyluhování v hod.

o průměru 5—20 Å (obr. 4) — i když jsou dosti individuální podle jednotlivých montmorillonitů a poplatně metodice vyhodnocování — dávají zřetelný obraz o tom, že s postupující destrukcí se maxima stávají mělčí, popř. i celkem zanikají; hlavně v dlouhých etapách digerace.

Z obr. 3 je názorně vidět, že extrapolace přímkové počáteční části  $V-t$  křivek neprochází u produktů destrukce počátkem souřadného systému, což indikuje přítomnost prostorů menších než 5,5 Å, které zůstávají zachované v průběhu celé digerace. Tyto malé prostory tedy přetrvávají v produktech

nejen v průběhu destrukce oktaedrických vrstev, ale nemizí ani dalším dlouhodobým působením kyseliny na rozložený produkt. Určení skutečné velikosti těchto mikroprostorů přímým odečtem z křivek  $V-t$  není možné. Thorp a Woolf [22] však zjistili, že objem mikropórů — za předpokladu jejich zaplnění monomolekulárním filmem — se rovná objemu, odečtenému z extrapolace křivky  $V-t$  pro  $t$  rovné nule. To znamená, že z objemu



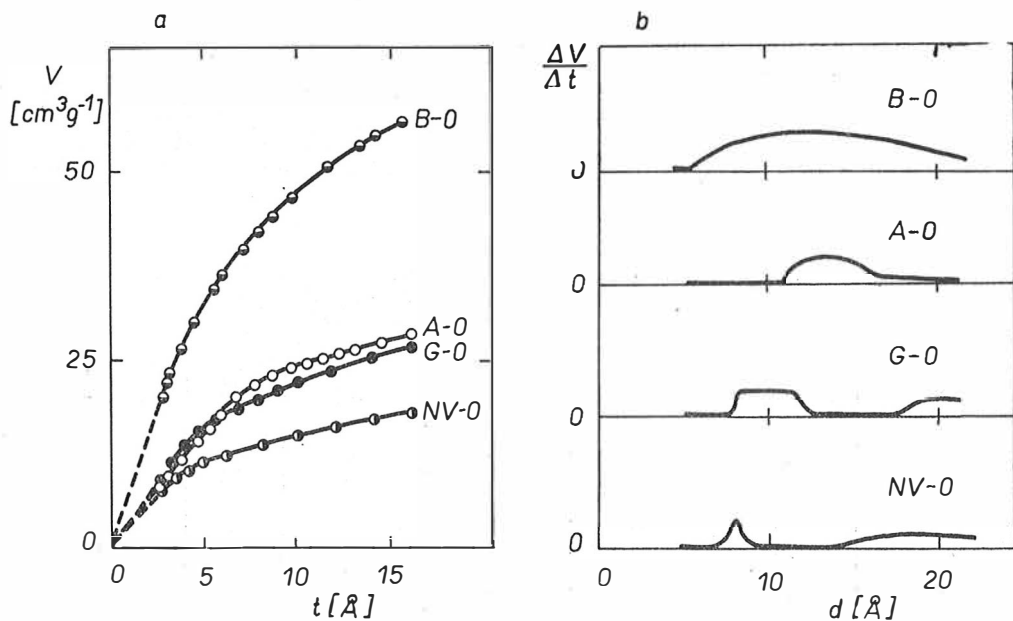
Obr. 4. Distribuční křivky rozměrů mikroprostorů produktů destrukce montmorillonitu Badín.

a měrného povrchu pórů by bylo možno vypočítat jejich střední velikost (za předpokladu, že póry jsou tvořeny rovnoběžnými stěnami) ze vztahu:

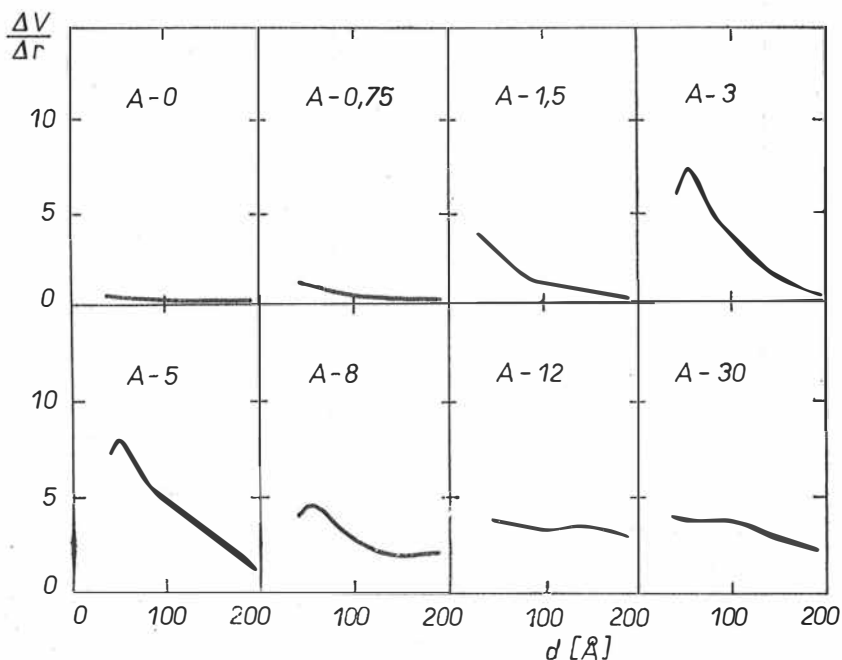
$$d = \frac{2V_p}{S_{mp}}, \quad (2)$$

kde  $d$  — vzdálenost stěn pórů [cm],  
 $S_{mp}$  — plocha stěn pórů [cm<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup>],  
 $V_p$  — objem pórů [cm<sup>3</sup> · g<sup>-1</sup>].

Měrný povrch  $S_{mp}$ , připadající na plochu těchto stěn, lze vypočítat z rozdílu mezi  $S_{BET}$  a  $S_t$  ( $S_{BET}$  je měrný povrch počítaný metodou BET;  $S_t$  — povrch, počítaný z počáteční přímkové části křivky  $V-t$  pomocí vztahu (1)).



Obr. 5. a) Křivky  $V-t$  pro výchozí montmorillonity, b) distribuční křivky rozměrů mikroprostorů výchozích montmorillonitů.



Obr. 6. Distribuční křivky rozměrů makroprostorů produktů kyselinové destrukce montmorillonitu Askangel.

V tab. III jsou přehledně uvedeny všechny sledované hodnoty. Jak vyplývá z této tabulky, vzdálenost stěn mikroprostorů zůstává v průběhu celé destrukce konstantní; dokonce se nemění ani s druhem montmorillonitu. (Rozptyl hodnot  $d$  je zřejmě způsoben nepřesností při grafické interpolaci a odpočtu jednotlivých údajů). Hodnoty  $d$  se pohybují v malém rozmezí 4,8–6 Å. To je překvapující zjištění, jelikož by se dalo předpokládat, že se rozměr těchto mikroprostorů bude s dobou destrukce měnit.

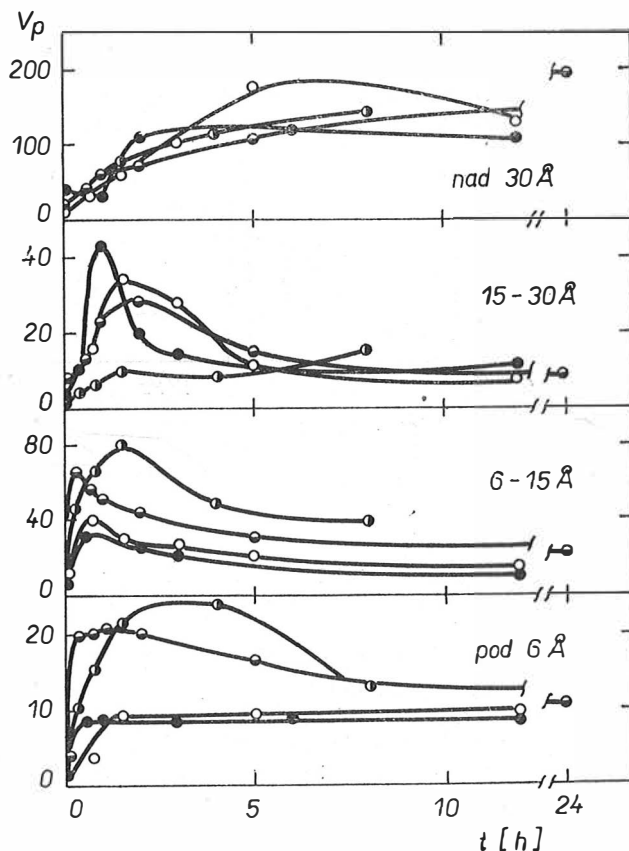
Tabulka III

Hodnoty měrných povrchů, velikostí a objemů mikropórů produktů kyselinové digesce montmorillonitů

	$S_{\text{BET}}$ [m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> ]	$S_t$ [m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> ]	$S_{\text{mp}}$ [m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> ]	$V_p$ [cm <sup>3</sup> · g <sup>-1</sup> ]	$d$ [Å]	$\frac{S_{\text{mp}}}{S_{\text{BET}}} \cdot 100$
A-0	41	41	0	0	0	0
A-0,75	286	278	8	3	9,1	2,1
A-1,5	343	304	39	8	5,0	11,3
A-3	299	265	34	8	5,7	11,4
A-5	246	213	33	8	6,0	13,4
A-8	202	169	33	8	6,0	16,2
A-12	196	160	36	8	5,6	18,3
A-30	176	136	40	8	4,9	22,8
B-0	87	74	13	3	5,7	14,8
B-0,33	437	328	109	20	4,7	25,0
B-0,66	481	376	105	20	4,7	21,8
B-1	467	349	118	21	4,8	25,2
B-2	466	349	117	23	4,8	25,0
B-5	376	296	80	15	4,7	21,2
B-24	256	216	60	12	5,9	23,4
G-0	43	43	0	0	0	0
G-0,5	249	217	32	8	6,1	14,7
G-1	291	248	43	8	4,7	14,8
G-2	329	286	43	8	4,8	13,1
G-6	224	191	33	7	5,3	14,7
G-12	204	170	34	7	5,2	16,7
G-96	154	118	36	8	5,5	23,4
NV-0	40	40	0	0	0	0
NV-0,25	280	238	42	10	5,9	15,0
NV-0,75	407	316	91	22	5,9	22,3
NV-1,5	518	409	109	24	5,4	21,1
NV-4	436	330	106	24	5,4	24,2
NV-8	352	286	66	13	6,0	18,8

I poměr  $S_{\text{mp}}/S_{\text{BET}}$  se — jak vidět — s dobou ataku prakticky nemění nebo jen mírně stoupá, z čehož lze usuzovat, že se změnou celkového měrného povrchu se mění ve stejném poměru i povrch mikroprostorů. Tomu odpovídají i objemy těchto mikroprostorů, které v rámci jedné lokality zůstávají během vyluhování téměř konstantní. (Vzorky Nová Ves a Bařín se odlišují od ostatních značně zvýšeným obsahem oktaedrického železa, a tím i podstatně rychlejším průběhem destrukce struktury. Výsledkem toho je zvýšený objem mikroprostorů v prvních etapách vyluhovacího procesu.)

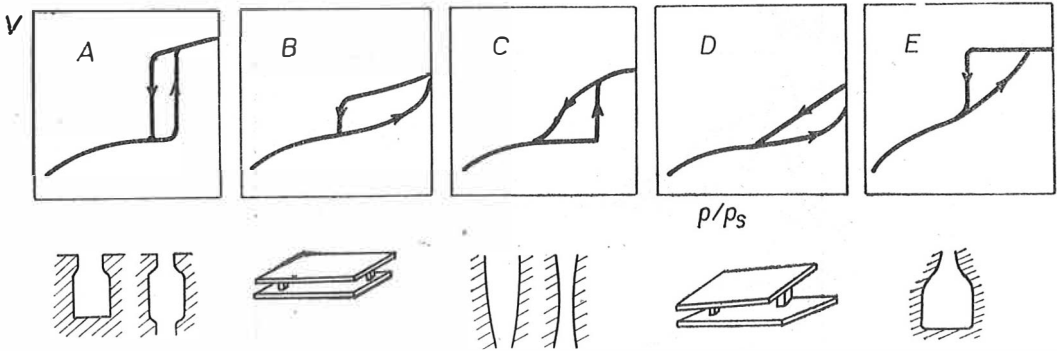
Příspěvky objemů jednotlivých skupin velikostí prostorů v závislosti na době digerace jsou na obr. 7. Jak je vidět, dochází v prvních etapách digerace k rychlému zvýšení objemů všech velikostí prostorů, dalo by se říci „načechrání“ vzorků, které se dalším působením kyseliny postupně uspořádávají ve smyslu zvětšování objemů větších prostorů na úkor menších.



Obr. 7. Příspěvky objemů jednotlivých skupin prostorů v závislosti na době digerace.  
 ○ Askangel, ○ Nová Ves, ○ Badin, ● Ginovci.

Porovnáním s dobami digerace a jim odpovídajícím obsahům reziduálních oktaedrických atomů vyplývá, že změny v objemech prostorů se neomezují pouze na vyluhování oktaedrických vrstev, ale pokračují i po jejich úplném odstranění. Podobně, jak zřejmo z tab. III, i měrné povrchy produktů destrukce v průběhu vyluhování zprvu prudce stoupají a po dosažení maxima opět klesají, s počátkem opět prudce, ale později se pokles zmírňuje a ustaluje. Srovnáním s obsahem reziduálních oktaedrických vrstev je vidět, že pokles měrných povrchů pokračuje i při 100 %ním vyloužením oktaedrických atomů. To vše ukazuje na složitější reakční mechanismus kyselinového vyluhování [23].

Tomu nasvědčuje i samotný tvar sorpčních izoterm. Jak možno pozorovat z obr. 1 a 2, v průběhu kyselinové destrukce se mění tvar desorpční větve izotermy, která v té části, jež přiléhá k adsorpční větvi, se u neaktivovaných a jen krátkému vyluhování podrobených vzorků přimyká pod úhlem zhruba  $90^\circ$ . Dalším vyluhováním se tento úhel zmenšuje, až u vzorků podrobených digeraci dostatečně dlouhou dobu se desorpční větev asymptoticky přibližuje k adsorpční v dosti značném rozsahu relativních tlaků. De Boer [24] uvádí pět typů sorpčních izoterm, z jejichž tvaru je možno soudit na tvar prostorů — viz obr. 8. Porovnáním sorpčních izoterm produktů kyselinové destrukce (1 a 2) s obr. 8 vyplývá jednoznačná tendence, směřující od typu B k typu D; tj. od prostorů, tvořených rovnoběžnými stěnami — pro výchozí montmorillonity — k prostorům, vytvářeným stěnami, které jsou



Obr. 8. Typy hysterezních smyček sorpčních izoterm a jim odpovídající tvary porů (podle De Boera [24]).

udržovány malými podpěrami pod určitým úhlem. Vyluhováním se tedy mění morfologie částic a nutně se v průběhu kyselinového procesu vytváří částice jiného tvaru a velikosti (25). Lze předpokládat, že vyluhováním oktaedrických vrstev dochází k ulamování a přeskupování uvolňovaných tetraedrických částí struktury, vedoucí v konečném důsledku k tvorbě nových produktů, jejichž tvar se už podstatně odlišuje od tvaru původních částic montmorillonitu.

Tuto tézi podporují i výsledky Crepaze a spol. [25], kteří pomocí infračervené spektroskopie dokázali, že kyselinovým vyluhováním dochází k polymeraci tetraedrů. Změny velikosti a tvaru prostorů mezi jednotlivými zrnky a krystalky produktu rozkladu je tedy třeba chápat jako důsledek složitější přestavby montmorillonitu působením kyselin.

#### ZÁVĚR

Na základě přepočtů sorpčních izoterm argonu na produktech kyselinové destrukce montmorillonitů bylo zjištěno, že v průběhu digerčního procesu dochází zpočátku k rychlému vzrůstu měrného povrchu částic, který po přechodu přes určité maximum klesá; po dostatečně dlouhých etapách digerace se pokles měrného povrchu částic zpomaluje a ustaluje. Částice si zachovávají lístečkový či destičkový tvar jen v počátku destrukce, delším vyluhováním se tento charakter postupně ztrácí a dochází k přeměně a tvorbě částic, jejichž tvar a velikost se už značně od původních odlišuje.

V průběhu destrukce vznikají prostory o vzdálenosti stěn 4,8—6 Å, jejichž rozměry zůstávají konstantní v průběhu celého procesu, i po odstranění oktaedrických vrstev. Podíl měrného povrchu těchto mikroprostorů k celkovému povrchu produktu zůstává konstantní anebo jen mírně vzrůstá.

Prostory středních rozměrů (6—30 Å) zpočátku stoupají, ale s postupující dobou digerace mají po přejití přes maximum klesající tendenci; kdežto objemy prostorů nejvyšších rozměrů, nad 30 Å, se v průběhu digerace plynule zvyšují. Podíl těchto největších prostorů se zvyšuje na úkor menších. Všechny tyto prostory lze posuzovat jako mezery mezi jednotlivými částicemi produktu; změny jejich velikosti a tvaru odrážejí změny v morfologii samotných částic.

Charakter produktů kyselinové destrukce je podobný u všech sledovaných montmorillonitů, vliv krystalochemie — izomorfní substituce — se projevuje jen v rychlosti vyluhování oktaedrů a s tím spojenými faktory přeměny produktů.

#### Literatura

- [1] Brindley G. W., Youell F.: *Acta Cryst.* 4, 495 (1951).
- [2] Osthaus B. B.: *Clays and Clay Min.* NRC-NAS, publ. 327, 404 (1954).
- [3] Osthaus B. B.: *Clays and Clay Min.* NRC-NAS, publ. 456, 301 (1956).
- [4] Granquist W. T., Gardner-Summer G.: *Clays and Clay Min. Proc. 6th Conf.*, 292 (1959).
- [5] Turner R.: Ph. D. Thesis Univ. Calif., 1964.
- [6] Čížek B., Novák I., Pivovarníček F.: *Silikáty* 9, 130 (1965).
- [7] Lippens B. C., Linsen B., De Boer J. H.: *J. Catal.* 3, 32 (1964).
- [8] De Boer J. H., Lippens B.: *J. Catal.* 3, 38 (1964).
- [9] Lippens B., De Boer J. H.: *J. Catal.* 3, 44 (1964).
- [10] De Boer J. H., Heuvel A., Linsen B.: *J. Catal.* 3, 268 (1964).
- [11] Lippens B., De Boer H.: *J. Catal.* 4, 319 (1965).
- [12] De Boer H., Linsen B., Osinga T.: *J. Catal.* 4, 643 (1965).
- [13] De Boer H., Linsen B., Plas T.: *J. Catal.* 4, 649 (1965).
- [14] Bruaneur S., Emmett P., Teller E.: *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309 (1938).
- [15] Brunauer S., Mikhail R., Bodor E.: *J. Colloid Int. Sci.* 21, 451 (1967).
- [16] Mikhail R., Brunauer S., Bodor E.: *J. Colloid Int. Sci.* 26, 45 (1968).
- [17] Radoslovich E. W.: *Am. Min.* 47, 617 (1962).
- [18] Emmett P., Brunauer S.: *J. Am. Chem. Soc.* 59, 1553 (1937).
- [19] Daneš V.: *Chem. Listy* 49, 970 (1955).
- [20] Mikhail R., Brunauer S., Bodor E.: *J. Coll. Int. Sci.* 26, 54 (1968).
- [21] Pierce C.: *J. Phys. Coll. Chem.* 57, 149 (1953).
- [22] Thorp J. M., Woolf J. B.: *Trans. Farad. Soc.* 63, 2068 (1967).
- [23] Novák I., Gregor M.: *Proc. Int. Clay Conf. Tokyo*, 851 (1969).
- [24] De Boer J. H.: *The Structure and Properties of Porous Materials*. Butterworth, London 1958.
- [25] Crepaz E., Raccanelli A., Navazio G.: *Sprechsaal* 99, 763 (1963).

#### ИЗМЕНЕНИЯ МОРФОЛОГИИ МОНТМОРИЛЛОНИТА В ТЕЧЕНИЕ КИСЛОТНОЙ ДЕСТРУКЦИИ

Иван Новак

*Институт неорганической химии САН, Братислава*

Четыре монтмориллонита с разной кристаллохимической характеристикой подвергли дигерации в соляной кислоте. У продуктов упомянутой деструкции установили

изотермы сорбции аргона и на основании приведенных данных исследовали изменения пористости, удельной поверхности и морфологии частиц, а именно, в зависимости как от содержания резидуальных атомов октаэдрической структуры, так от времени дигестии.

В течение кислотной деструкции постепенно изменяется форма и размер частиц и в зависимости от них объем пространства, ограниченный ими. В первоначальной фазе повышается количество пространств размером в 6—30 Å, однако под длительным действием кислоты повышается количество объемов пространств размером выше 30 Å за счет меньших пространств. При выщелачивании образуются поры размером в 4,8 до 6 Å, объем которых в течение всей деструкции остается почти постоянным (рис. 7).

С начала удельная поверхность продуктов повышается, но после достижения максимума понижается. Понижение продолжается даже и при выщелачивании всех октаэдрических атомов из структуры монтмориллонита.

Кристаллохимический состав монтмориллонитов не оказывает влияние на характер изменений продуктов. Он оказывает влияние только на скорость выщелачивания октаэдрических атомов и в факторах изменения, связанных с ней.

*Рис. 1. Изотермы адсорбции и десорбции аргона в выщелачиваемых пробах монтмориллонита Бадин.*

*Рис. 2. Изотермы адсорбции и десорбции аргона в выщелачиваемых пробах Гиновец.*

*Рис. 3. Кривые объем — толщина адсорбата для кислотой выщелачиваемых проб монтмориллонита Гиновец. Числа выражают время выщелачивания в часах.*

*Рис. 4. Кривые распределения размеров микропространств продуктов деструкции монтмориллонита Бадин.*

*Рис. 5. а) Кривые объем — толщина адсорбата для исходных монтмориллонитов.*

*б) Кривые распределения размеров микропространств исходных монтмориллонитов.*

*Рис. 6. Кривые распределения размеров макропространств продуктов кислотной деструкции монтмориллонита Аскангель.*

*Рис. 7. Повышение объемов отдельных групп пространства в зависимости от времени дигерации ○ — Аскангель, ● — Нова Вес, ◐ — Бадин, ◑ — Гиновец.*

*Рис. 8. Типы петель гистерезиса изотерм адсорбции и им соответствующие формы пор (согласно де-Буру [24]).*

## CHANGES IN MONTMORILLONITE MORPHOLOGY IN THE COURSE OF ACID DESTRUCTION

Ivan Novák

*Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences, Bratislava*

Four montmorillonites having different crystallochemical characteristics were subjected to digestion in hydrochloric acid. Argon absorption isotherms were determined for the respective products of this destruction and the data obtained were used for establishing the changes in porosity, specific surface areas and particle morphology in terms of the content of residual atoms of the octahedral portions of structure on the one hand, and in terms of the digestion time on the other hand.

In the course of acid destruction the particle shape and size is gradually changing together with the volumes of spaces bounded by these particles. The spaces having 6 to 30 Å in size are expanding in the initial stages, but further effects of the acid tend to increase the volumes of spaces more than 30 Å in size to the detriment of the smaller ones. Pores 4.8 to 6 Å in size are formed during elution and their size remains almost constant during the course of the entire destruction (cf. Fig. 7).

The specific surface area of the products increases at first but after attaining a maximum it is again decreasing even when all octahedral atoms have been eluted from the montmorillonitic structure.

The crystallochemical composition of the montmorillonites has no effect on the character of changes in the products, influencing only the rate of elution of octahedral atoms and the ensuing transformation factors.

*Změny morfologie montmorillonitu v průběhu kyselinové destrukce*

- Fig. 1. Argon adsorption and desorption isotherms for eluted samples of Badín montmorillonite.*
- Fig. 2. Argon adsorption and desorption isotherms for eluted samples of Ginovci montmorillonite.*
- Fig. 3.  $V-t$  curves for acid-eluted samples of Ginovci montmorillonite.*
- Fig. 4. Size distribution curves for microcavities in destruction products of Badín montmorillonite.*
- Fig. 5. a)  $V-t$  curves for initial montmorillonites*  
*b) Size distribution curves for microcavities in initial montmorillonites.*
- Fig. 6. Size distribution curves for macrocavities in acid destruction products of Askangel montmorillonite.*
- Fig. 7. Volume contributions of the individual groups of cavities in terms of the time of digestion.*  
*○ Askangel, ● Nová Ves, ◦ Badín, • Ginovci.*
- Fig. 8. The types of hysteresis loops of sorption isotherms and the corresponding pore shapes (according to De Boer [24]).*

---

Adresa autora: Ústav anorganické chemie SAV, Dúbravská cesta, Bratislava