

## POVRCHOVÉ REAKTIVNÍ HYDROXYLY KAOLINITU A METAKAOLINITU

OLDŘICH DARMOVZAL

*Chemopetrol, k. ú. o. Výzkumný ústav makromolekulární chemie  
Tkalcovská 2, 656 49 Brno*

Došlo 16. 4. 1981

*Reaktivní hydroxyly kaolinitu jsou skupiny AlOH a SiOH umístěné především v okrajových rovinách částic. Jejich počet souvisí s krystalinitou kaolinitu a podobný stav je zachován i u metakaolinitu. Špatně krystalické kaolinity obsahují více reaktivních hydroxyly než dobře krystalické. S rostoucím stupněm dehydroxylace kaolinitu (je funkcí teploty a doby ohřevu) ubývá reaktivních hydroxyly až na třetinu původního počtu, což odpovídá tepelně stálým skupinám SiOH. Reaktivní hydroxyly kaolinitu i metakaolinitu nejsou protonickými kyselými centry, protonickou kyselost však významně snižují. Kaolinit se stává silnou protonickou kyselinou až po přechodu na metakaolinit a blokováním skupin SiOH metakaolinitu se kyselost ještě zvýší.*

### ÚVOD

Úpravy anorganických plniv polymerů organokřemičitými látkami (silanoly, alkoxyxilany) jsou založeny na kondenzační reakci silanolových skupin spojovacího prostředku s povrchovými reaktivními hydroxyly anorganického materiálu [1]. Reakce je katalyzována bázemi ( $\text{NH}_3$ , alifatické aminy [2]) a probíhá na povrchu některých kovů a kysličníků [1], [3], [4], siliky [5], aluminy [6], skla [1] i alumosilikátů [7].

Reaktivní hydroxyly kaolínu budou tedy náležet jak jeho podstatné složce kaolinitu, tak i příměsím.

Na povrchu kaolinitu se hydroxylové skupiny vyskytují jako AlOH a SiOH. Reaktivní hydroxyly se nalézají jen v blízkosti defektů struktury [7], tedy převážně v okrajových rovinách částic kaolinitu [8], a jejich počet souvisí s krystalinitou kaolinitu [8], [9]. Není doposud známo, které hydroxyly kaolinitu (AlOH nebo SiOH) jsou reaktivní a jestli jsou protonickými kyselými centry.

V souvislosti s modifikací anorganických plniv nebylo zatím zjištěno, existuje-li vztah mezi množstvím organokřemičité látky potřebným k dokonalé úpravě plniva a počtem reaktivních hydroxyly na jeho povrchu.

V literatuře je popsáno několik metod stanovení povrchových reaktivních hydroxyly na alumosilikátech. V suchém stavu se využívá reakce organokovů (viz [10]), např. dimethylzinku [11], dále pak diazometanu [12] nebo thionylchloridu [8], [13] s povrchovými reaktivními hydroxyly. Ve vodních suspenzích je možno hydroxylové skupiny stanovit konduktometricky [12] a výsledky jsou v případě skupin SiOH údajně v dobré shodě s výsledky získanými IČ spektroskopii [14].

Cílem této práce bylo porovnat nekalcinované i kalcinované kaolíny z různých nalezišť a zjistit vliv kalcinační teploty na koncentraci reaktivních hydroxyly a další povrchové vlastnosti kaolínu, především protonickou kyselost.

## EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

## Použité kaolíny

Porovnávali jsme kalcinované kaolíny\*) z nalezišť Sedlec, Chlumčany a Hlubany; kromě toho také nekalcinovaný chlumčanský kaolín Ds ex. Všechny uvedené materiály (poloprovozní vzorky kaolínových plniv) měly po mletí a vytrídění ve vzduchovém třídíči Alpine přibližně stejné granulometrické složení (Coulter Counter, tab. I).

Mineralogické složení výchozích kaolínů (nekalcinovaných) je uvedeno v tab. II.

Tabulka I

Granulometrické složení použitých kaolínů

Frakce	pod 2,2 μm	2,2—10 μm	10—20 μm	nad 20 μm
% hm	28	57	10	5

Tabulka II

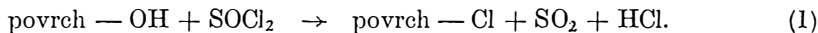
Mineralogické složení výchozích kaolínů (stanoveno ve VÚ keramiky, pracoviště K. Vary)

Kaolín (naleziště a označení)	Obsah kaolinitu (Hoff- man— Haaeke) % hm	Slída + živce % hm	Křemen % hm	Koef. krystal- nity (Hinc- kley)
Sedlec Ia	88	9	3	0,38
Chlumčany Ds ex	80	12	8	1,02
Hlubany I/IV	77	13	10	0,35

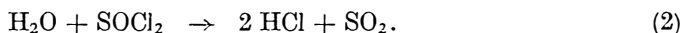
## Použité metody

## Stanovení reaktivních hydroxylů kaolínu chlorací thionylchloridem

Principem metody je reakce reaktivních hydroxylů s thionylchloridem dle schématu:



Thionylchlorid reaguje i s vodou sorbovanou na povrchu:



Chlorderivát kaolínu je možno po odstranění HCl vzniklého reakcemi (1) a (2) hydrolyzovat a množství uvolněného HCl udává počet reaktivních hydroxylů.

\*) Kalcinace byla provedena v tunelové peci při asi 800 °C v proudu spalin do úplné přeměny kaolinitu na metakaolinit. Materiál byl ve formě cihliček.

Výhodou metody je, že není nutné odstranit z povrchu všechnu sorbovanou vodu, tj. není nutno sušit kaolín při vysokých teplotách, při nichž už dochází ke strukturálním přeměnám (dehydroxylaci).

#### Pracovní postup

Pracovní postup podle [8] byl pro naše podmínky upraven takto: 5 g kaolínu sušeného 20 h při 150 °C se vaří 7 h pod zpětným chladičem s 25 ml  $\text{SOCl}_2$  vyčištěného destilací s včelím voskem. Přebytečný  $\text{SOCl}_2$  se odstraní, kaolín se promyje chloroformem, pak několikrát éterem. Produkt se suší ve vakuu.

2 g chlorderivátu se pak 30 min. vaří s 15 ml  $\text{H}_2\text{O}$  pod zpětným chladičem, suspenze se za tepla filtruje na husté fritě (č. 4), promývá se vodou a ve filtrátu se  $\text{HCl}$  stanoví argentometricky. Chyba stanovení:  $\pm 12\%$ .

#### Stanovení pH vodných suspenzí kaolínu

Využili jsme metodu stanovení pH vypracovanou pro suspenze sazí [15]. Koncentrace kaolínu, nad kterou se již pH suspenze nemění, činí pro námi použité kaolíny 50 % hm. Použili jsme pH meter 25 fy Radiometer.

#### Hodnocení protonické kyselosti kaolínu v bezvodém prostředí

Protonickou kyselost sušeného kaolínu jsme hodnotili na základě počátečních reakčních rychlostí heterolytického rozkladu kumylhydroperoxidu (KHP) na kaolínu [16] v prostředí bezvodého toluenu ve speciální aparatuře. Sledovaným reakčním produktem byl fenol. Teplota sušení vzorků v proudu suchého argonu byla 200 až 250 °C, čímž byl vyloučen vliv solvátového obalu vyměnitelných kationtů na protonickou kyselost.

#### Termogravimetrie

Izotermní termogravimetrická měření jsme prováděli na zvlášť upravené elektronické mikrováze Sartorius 4433 v proudu argonu. Navážky vzorků od 10 do 250 mg, citlivost váhy 0,01 mg. Ustálení rovnováhy vyžadovalo časy řádově až ve stovkách hodin. Změny hmotnosti byly opraveny na vztlak nebo byl vztlak kompenzován. Nejvyšší teplota vzorku 525 °C (omezeno materiálem trubice).

#### VÝSLEDKY A DISKUSE

##### Vliv složení kaolínu na počet povrchových reaktivních hydroxylů

Kalcinované kaolíny se liší v počtu reaktivních hydroxylů podle naleziště. Kaolíny tvořené špatně krystalickým kaolinitem mají při stejném granulometrickém složení větší počet reaktivních hydroxylů, než je tomu v případě dobře uspořádaného kaolinitu [8], [9], a podobný stav je zachován i po kalcinaci (tab. III). Následkem dehydroxylace, tj. především přeměny kaolinitu na metakaolinit, se počet reaktivních hydroxylů značně snižuje (viz  $D_s$  ex v tab. III), ale část jich zůstává i na kalcinovaném kaolínu. Kromě krystalinity je také nutné brát v úvahu při sledování počtu reaktivních hydroxylů i obsah kaolinitu a složení příměsí (tab. II) v kaolínu.

Tabulka III

Krystalinita výchozích kaolinitů a počet reaktivních hydroxylů na odpovídajících kalcinovaných kaolínech

Kaolín	Koef. krystalinity	Reaktivní mmol/kg
Sedlec Ia kalcinovaný	0,38	36
Hlubany I/IV kalcinovaný	0,35	32
Chlumčany Ds ex kalcinovaný	1,02	13*), 19**)
Chlumčany Ds ex nekalcinovaný	1,02	46—48

\*) šarže 1

\*\*) šarže 2 — odlišné granul. složení, vyšší podíl částic pod 2,2  $\mu\text{m}$

Vliv kalcinační teploty na počet povrchových reaktivních hydroxylů a na protonickou kyselost

Vliv kalcinační teploty na počet reaktivních hydroxylů a na protonickou kyselost jsme sledovali jen u chlumčanského kaolínu Ds ex.

Vzorky v množství asi 10 g byly připraveny zahříváním tříděného kaolínu Ds ex v laboratorní elektrické peci při teplotách 200—220, 300—320, 400—410, 500—510 a 650 °C po dobu 48 h na vzduchu s následujícím chlazením v uzavřeném prostoru při 100% rel. vlhkosti.

Experimentální výsledky shrnuje tab. IV, ze které vyplývá souvislost mezi teplotou kalcinace, počtem reaktivních hydroxylů a protonickou kyselostí, reprezentovanou jak počáteční reakční rychlostí rozkladu KHP na kaolín (dále jen rychlostí rozkladu KHP), tak i pH 50% hm vodní suspenze kaolínu (dále jen pH suspenze).

Je patrné, že změny povrchových vlastností v teplotním intervalu do 300 °C jsou malé a nad 300 °C značné, neboť zde již probíhá dehydroxylace skupin AlOH kaolinitu (dále jen dehydroxylace). Pro povrchové vlastnosti není rozhodující teplota kalcinace,

Tabulka IV

Stupeň dehydroxylace skupin AlOH, počáteční reakční rychlost rozkladu KHP, pH 50 % hm vodní suspenze a počet reaktivních hydroxylů v závislosti na teplotě kalcinace kaolínu Ds ex (48 h el. pce)

Teplota kalcinace °C	Stupeň dehydroxylace AlOH %	Počát. reakční rychlost rozkladu KHP $\frac{d \text{PhOH}}{dt}$ mmol l <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> (navážka vzorku 0,25 g, teplota sušení 150—250 °C)	pH 50 % hm. vodní suspenze	Reaktivní hydroxylы mmol kg <sup>-1</sup>
150	0,00	0,08	6,6	47
200—220	0,30	0,12	6,1	34
300—320	11,93	0,12	6,1	36
400—410	87,06	1,17	5,1	25,5
500—510	98,69	1,33	4,7	19
650	100,00	1,42	4,5	13,5

ale pro tuto teplotu dosažený stupeň dehydroxylace skupin AlOH (dále jen stupeň dehydroxylace) odvozený pro tuto teplotu z příslušné hmotnostní ztráty (175 až 525 °C).

## Teplotní interval 150—300 °C

Úbytek reaktivních hydroxylů při 200—220 °C souvisí s jejich tepelnou stálostí [12] a je připisován skupinám SiOH stejně jako v případě SiO<sub>2</sub> [17], [18]. Vzájemná kondenzace skupin AlOH a SiOH kaolinitu je vyloučena [17]. Kromě předpokládané dehydroxylace skupin SiOH kaolinitu jde spíše o dehydroxylaci některé příměsi nebo předpokládaného křemičitého gelu na povrchu kaolinitu [19], [20], [21], který ovlivňuje povrchové vlastnosti kaolinitu [21], jak tomu nasvědčuje i pokles pH vodní suspenze takto sušeného kaolínu (tab. IV).

Termogravimetrické výsledky u kaolínu Ds ex (tab. V) neodpovídají zcela představám o sorpci vody na kaolinitu (multivrstva a monovrstva [22]), poněvadž kromě desorpce molekulární vody je třeba počítat v teplotním intervalu 200—250 °C s nízkoteplotní dehydroxylací [23], [24] příměsi nebo křemičitého gelu, popř. i kaolinitu.

Tabulka V

Hmotnostní ztráty kaolínu Ds ex a desorpce resorbované vody na kalcinovaném Ds ex v závislosti na teplotě kalcinace (interval 175—525 °C)

Teplota °C	175 až 200	250	275	300	325	350	375	400	425	450	475	500	525
Hmotnostní ztráty % hm.	Ds ex 0,026	0,156	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	b 13,639
	kalc. 0,020	0,084	0,108	0,141	0,165	0,186	0,197	0,209	0,213	0,225	0,229	0,241	0,249

Pozn.: Vzataženo na hmotnost po zahřívání na 525 °C.

a) velmi pomalá dehydroxylace, nedosaženo rovnováhy

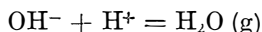
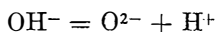
b) dosaženo rovnováhy po 1 měsíci

Úbytek reaktivních hydroxylů činí v intervalu 200—250 °C asi 12 mmol/kg (0,022% hm), avšak rozdíl hmotnostních ztrát v intervalu 200—250 °C pro kaolín Ds ex a kalcinovaný Ds ex (0,130 a 0,064% hm, tab. V) ukazuje, že desorpce molekulární vody a dehydroxylace reaktivních hydroxylů nekryje veškerý úbytek hmotnosti; dehydroxylace by podle toho probíhala taktéž uvnitř částic příměsí, křemičitého gelu nebo již také na nereaktivních hydroxylech kaolinitu. Je však také nutno u kalcinovaného Ds ex brát v úvahu snížení počtu sorpčních center 1. řádu (skupiny OH [18]), na nichž je voda vodíkovým můstkem vázaná [25], a také změnu v síle sorpčních center po dehydroxylaci.

V intervalu 200—300 °C (tab. IV) se počet reaktivních hydroxylů stejně jako protonická kyselost již prakticky nemění (34—36 mmol/kg) a může být považován za počet reaktivních hydroxylů kaolinitu, a to jak AlOH, tak i SiOH, přítomných v okrajových rovinách částic kaolinitu [22].

## Teplotní interval 300—650 °C

Dehydroxylace kaolinitu — v podstatě migrační transfer strukturních protonů ze skupin AlOH [26] probíhá ve dvou krocích



a začíná podle typu kaolinitu při teplotách kolem 300 °C [22], [27]; její aktivační energie s teplotou klesá [27], je řízena difúzí vodní páry z částic [28], [29] a je doprovázena kontrakcí objemu částic (pelet) [29]. Po ztrátě skupin AlOH přechází krystalický kaolinit na amorfni metakaolinit, atomy hliníku z oktaedrické koordinace na tetraedrickou [24], [30].

Naše termogravimetrické výsledky ukazují, že dehydroxylace kaolinitu v kaolínu Ds ex probíhá měřitelnou rychlostí již při 275 °C; vzorek připravený zahříváním na 300–320 °C vykazuje stupeň dehydroxylace téměř 12 %, avšak počet reaktivních hydroxylů a protonická kyselost se prakticky nemění v porovnání se vzorkem připraveným při 200–220 °C. K podstatné změně dochází až u vzorku připraveného při 400–410 °C (stupeň dehydroxylace 87 %), a to u všech jmenovaných vlastností (tab. IV). Je možno konstatovat, že rozhodujícím faktorem (v této oblasti teplot) je stupeň dehydroxylace, který je funkcí teploty a času, a povrchové vlastnosti se významně mění až při jeho poměrně vysoké hodnotě. Koncentrace reaktivních hydroxylů kaolinitu se stupněm dehydroxylace klesá, což dokazuje, že jde o skupiny AlOH. Přesto po přechodu kaolinitu na metakaolinit nalézáme ještě 13,5 mmol/kg reaktivních hydroxylů, což po opravě na hmotnostní ztrátu (cca 13% hm) způsobenou dehydroxylací představuje asi třetinu původního množství reaktivních hydroxylů kaolinitu (nalezeno 35,5 mmol/kg, vypočteno 36,5). Z toho plyne, že reaktivními hydroxylly metakaolinitu jsou tepelně stálé skupiny SiOH [24], neboť je známo, že na povrchu přírodních dvouvrstvých alumosilikátů se vyskytují jako reaktivní hydroxylly dvě skupiny AlOH na jednu SiOH [31].

K významným změnám povrchových vlastností kaolinitu dochází po zahřátí nad 300 °C [9], [22], a to především u protonické kyselosti (tab. IV). Podobný jev byl pozorován též při dealkylaci kumenu na kaolínu [24], [30], [32]. Jestliže protonická kyselost prudce roste s úbytkem reaktivních skupin AlOH, pak tyto hydroxylly nemohou být protonickými centry. Na metakaolinitu se předpokládají jako protonická centra chemisorbované molekuly vody [25], [30], patrně koordinačně vázané k atomu Al [22] a držené do vysokých teplot (tab. V), a skupiny OH [30], což by měly být SiOH [24], údajně nejkyselější protonická centra kaolinitu [33]. Poslední tvrzení je však v rozporu s poznatkem, že skupiny SiOH na alumosilikátech nejsou silnými protonickými centry [34]. Kyselost hydroxylů na kysličnicích závisí na elektronegativitě atomu, na který je skupina OH vázána [35], a kyselost skupin AlOH a SiOH je tudíž velmi malá [36]. Skupiny SiOH kaolinitu se polarizují jen v silně alkalickém prostředí (KOH) [14]. Je tedy zcela zřejmé, že reaktivní hydroxylly kaolinitu a metakaolinitu nejsou protonickými centry.

Přes všechnu nejasnost v otázce struktury kyselých center kaolinitu a metakaolinitu [37] je pravděpodobné, že protonickými centry jsou jednak chemisorbované molekuly vody a dále vyměnitelné protony, stejně jako u Y zeolitů a alumosilikátových katalyzátorů [38], [39] přiřazené k záporně nabitému atomu kyslíku spojujícímu atomy Si a Al alumosilikátu. Struktura v okrajové rovině částice kaolinitu (schéma 1), která vyplývá z analogie se jmenovanými alumosilikáty a z dalších představ o kyselých centrech kaolinitu [12], [21], [22], by mohla také pomoci vysvětlit vliv reaktivních hydroxylů na protonickou kyselost. Z tab. IV je zřejmé, že projev protonických center je silně utlumen reaktivními skupinami AlOH. Kaolinit se stává v bezvodém prostředí velmi silnou protonickou kyselinou až během přechodu na metakaolinit a je pak možné vyměnit proton za jiný kation, což je běžné u alumosilikátů s tetraedrickou

koordinací hliníku [38], [39], [40], ale problematické u kaolinitu (oktaedrická koordinace Al nebo křemičitý gel na povrchu). Skupiny SiOH rovněž reagují s protonickými centry a snižují protonickou kyselost metakaolinitu. Z našich dřívějších nepublikovaných měření vyplývá, že reakcí skupin SiOH metakaolinitu se silanovým spojovacím prostředkem (např. metakryloxypropyltrimetoxysilanem), a tím jejich blokováním, se dosáhne zvýšení rychlosti neradikálového rozkladu KHP na fenol a aceton asi na dvojnásobek oproti neupravenému metakaolinitu. Tento jev může vést k potížím při aplikaci kaolínů upravených silany, zvláště při vyšších teplotách, a to i tehdy, použijeme-li aminosilánů. Je totiž známo, že alifatické aminy podléhají na kyselých centrech deaminaci [41], [42], což potvrzuje i zvýšení rychlosti rozkladu KHP na kalcinovaném kaolínu Ds ex (650 °C) upraveném aminopropyltriethoxysilanem (A 1100) a sušeném při 250 °C pod argonem (tab. VI).

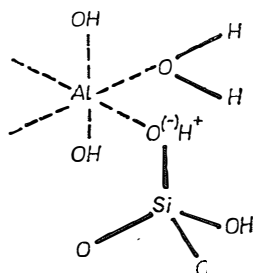
Tabulka VI

Počáteční reakční rychlost rozkladu KHP na kalcinovaném kaolínu Ds ex (650 °C) a upraveném aminosilanem A 1100 v závislosti na obsahu A 1100 (před deaminací pod argonem při 250 °C)

% hm A 1100	Počáteční reakční rychlost rozkladu KHP d PhOH/dt mmol l <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
0	0,113
0,2	0,131
0,4	0,198
0,6	0,152
0,8	0,067
1,0	0,010

Interakce reaktivních hydroxylů s protonickými centry je tedy nepochybná; její mechanismus není zatím jasný, patrně jde o tvorbu vodíkových můstků. Snižování kyselosti může být však také následkem sterických zábran.

Pravděpodobná je také existence těsného vztahu mezi počtem reaktivních hydroxylů a počtem sorpčních (kyselých) center metakaolinitu. Chlorací thionylchloridem jsme na kaolín Ds ex kalcinovaném při 650 °C (tab. IV) našli 13,5 mmol/kg reaktivních hydroxylů (10,5 mmol OH/kg nalezeno reakcí s dimethylzinkem v ÚTZCHT



Obr. 1. Struktura kaolinitu v okrajové rovině částice.

ČSAV Praha [43]), termogravimetricky u této kaolínů pak v teplotním intervalu 400—475 °C sorpční centrum obsazené 11,1 mmol/kg vody a v intervalu 475—525 °C další centrum rovněž s 11,1 mmol/kg vody. I když zatím není znám charakter těchto center — což je dáno mimo jiné i faktem, že ještě při 600 °C je na povrchu  $D_s$  ex kalcinovaného při 650 °C vázána molekulární voda — nápadná číselná shoda koncentrace reaktivních hydroxylů a vody sorbované na jednotlivých centrech podporuje výše uvedenou úvahu, která vyplývá ze schématu I.

## ZÁVĚR

Nynější znalosti o charakteru, lokalizaci, termické stálosti a vlivu povrchových reaktivních hydroxylů na protonickou kyselost umožňují určitou orientaci při modifikacích kaolínových plniv organokřemičitými látkami, i když doposud nebylo určeno minimální a optimální množství spojovacího prostředku pro daný počet reaktivních hydroxylů.

Odlišnost kaolínů z různých nalezišť, ale také proměnlivost jednoho ložiska, změny v granulometrickém složení, popř. i vliv kalcinace a speciálních úprav kaolínů před nánosem spojovacího prostředku, vyžadují použití vhodné metody stanovení počtu reaktivních hydroxylů na konkrétním materiálu.

Pro nekalcinovaný kaolín zůstává patrně jedinou vhodnou metodou chlorace thionylchloridem, u kalcinovaných kaolínů se mohou s výhodou uplatnit reakce organokovů, zvláště chromatografická metoda využívající dimethylzinku [11].

Protonická kyselost kaolinitu je ovlivněna počtem reaktivních hydroxylů, i když samy nejsou protonickými centry. Podstata interakce protonických center a reaktivních hydroxylů není jasná, protože není zcela vyřešen ani problém samotné kyselosti kaolinitu, a to jak Lewisovské, tak i protonické. Není vyjasněna úloha vody chemisorbované na atomech hliníku a role tzv. vyměnitelných kationtů.

Dalším otevřeným problémem je skutečnost, že během kalcinace kaolínů s přídavkem látek jako  $K_2CO_3$ , CaO vznikají podle teploty kalcinace různé povrchové sloučeniny hliníku a křemíku [44], [45]. Výsledkem jsou změny v protonické kyselosti a nelze vyloučit ani vliv na počet reaktivních hydroxylů.

## Literatura

- [1] Veselý K.: Chem. Listy 71, 225 (1977).
- [2] Kaas R., Kardos J. L.: Soc. Plast. Eng. Tech. Pap. 22, 22 (1976).
- [3] Varavko I. A., Bryk M. T.: Ukr. Khim. Zh. 43 [1], 67 (1977).
- [4] Bryk M. Z.: Kolloidn. Zh. 37 [1], 3 (1975).
- [5] Hsing H. H., Zettlemoyer A. C.: Progr. Colloid Polymer Sci. 61, 54 (1976).
- [6] Freidin A. S.: Geterogen. Polim. Mater. 1973, 103.
- [7] Bryk M. T., Kurilenko O. D., Vasilev N. G., Skobets I. E.: Ukr. Khim. Zh. 40 [6], 594 (1974).
- [8] Takagi H.: Ber. Deut. Ker. Ges. 49 150 (1972).
- [9] Vasilev N. G., Golovko L. V., Ovcharenko F. D.: Kolloid. Zh. 38, 842 (1976).
- [10] Forni L.: Catal. Rev. 8, 65 (1973).
- [11] Nondek L.: React. Kinet. Catal. Lett. 2, 283 (1975).
- [12] Vasilev N. G.: Dokl. Akad. Nauk SSSR 217 [4], 830 (1974).
- [13] Boehm H. P., Schneider M.: Z. Anorg. Allg. Chem. 320, 43 (1969).
- [14] Golovko L. V., Vasilev N. G., Ovcharenko F. D., Savkin A. G.: Dokl. Akad. Nauk SSSR 232 [3], 611 (1977).
- [15] Rai H., Yamada J.: Bull. Chem. Soc. Jap. 45, 1540 (1972).
- [16] Solomon D. H., Swift J. D., O'Leary G., Treeby J. G.: Macromol. Sci. A5, 995 (1971).
- [17] Zettlemoyer A. C., Chessick J. J.: J. Phys. Chem. 64, 1131 (1960).
- [18] Ksandr Z., Holzbecher Z.: Silikáty 12, 177 (1968).



- [19] Ferris A. P., Jepson W. B.: *J. Colloid. Interface Sci.* 51 (2), 245 (1975).  
 [20] Ferris A. P., Jepson W. B.: *Proc. Eur. Clay Conf. 3<sup>rd</sup>*, 1977 54.  
 [21] Greenland D. J., Hayes M. H. B.: „*The Chemistry of Soil Constituents*“, кап. 4 „Surface of Soil Particles“, J. Wiley 1978.  
 [22] Conley R. F., Althoff A. C.: *Z. Colloid. Interface Sci.* 37 (1), 186 (1971).  
 [23] Gabor M., Wajand J., Popl L., Szabo Z. G.: *React. Solids* (Proc. Int. Symp.) 8<sup>th</sup>, 761 (1976).  
 [24] Goncharuk V. V., Golovko L. V., Sychev M. V.: *Kinet. Katal.* 21 [3], 801 (1980).  
 [25] Bratunets A. G., Enikeeva G. R., Ovcharenko F. D., Mark V. V., Zaripov M. R.: *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 236 [3], 649 (1977).  
 [26] Gribina I. A., Tarasevich Yu. I.: *Tezisy Dokl. Vses. Semin. „Primen. Opt. Spektroskopii Adsorptsii Katal.“ 3<sup>rd</sup>*, 1974, 61.  
 [27] Zivanovic B., Janjic O.: *Hem. Ind.* 32, 512 (1978).  
 [28] Horváth I.: *Zb. Celostátnej Konf. Term. Anal.* 8<sup>th</sup> 1979, 207.  
 [29] Flank W. H.: *Clay Miner.* 27 (1), 11 (1979).  
 [30] Goncharuk V. V., Tsiponyuk L. M.: *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 217 [5], 1142 (1974).  
 [31] Sabirov Z. S.: *Trudy Tashk. Politekh. Inst.* 167, 97 (1976).  
 [32] Goncharuk V. V.: *Ukr. Khim. Zh.* 44 [12], 1251 (1978).  
 [33] Tarasevich Yu. I., Sivalov E. G.: *Ukr. Khim. Zh.* 46 [5], 483 (1980).  
 [34] Ignateva L. A., Chukin G. D.: *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 184 [3], 644 (1969).  
 [35] Smirnov E. P., Tsyganenko A. A.: *React. Kinet. Catal. Lett.* 7 [4], 425 (1977).  
 [36] Tsyganenko A. A., Khomenya A. V., Filimonov V. N.: *Adsorptsija i adsorbenty* 4, 86 (1976).  
 [37] Darmovzal O.: *Chem. Listy* 72, 694 (1978).  
 [38] Chukin G. D., Smirnov B. V.: *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 226 [6], 1370 (1976).  
 [39] Chukin G. D., Smirnov B. V.: *Zh. Fiz. Khim.* 50 [11], 2919 (1976).  
 [40] Kladnig W.: *J. Phys. Chem.* 80, 262 (1976).  
 [41] Manabu Takahashi, Yausihiro Iwasawara, Sadao Ogasawara: *J. Catal.* 45 [1], 15 (1976).  
 [42] Tarasevich Yu. I., Teliekhkin V. P., Ovcharenko F. D.: *Teor. Eksp. Khim.* 7 [4], 520 (1971).  
 [43] Vyskočil V.: *soukromé sdělení* (private information).  
 [44] Heller—Kallai: *Clay Miner.* 13, 221 (1978).  
 [45] Kornilovich B. Yu., Ovramenko N. A., Ovcharenko F. D.: *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 244 [2], 377 (1979).

## ПОВЕРХНОСТНЫЕ РЕАКТИВНЫЕ ГИДРОКСИЛЫ КАОЛИНИТА И МЕТАКАОЛИНИТА

Олдржих Дармовзал

*Научно-исследовательский институт макромолекулярной химии, Брно*

Описывается модифицированный метод определения поверхностных реактивных гидроксидов каолина (каолинита) хлорированием тионилхлоридом.

Каолины из разных местонахождений отличаются друг от друга по количеству реактивных гидроксидов даже после кальцинирования, а именно по степени кристалличности каолинитов в некальцинированных каолинах.

В связи с температурой кальцинирования понижается количество реактивных гидроксидов: при 200—250 °С дегидроксилируют со всей правдоподобностью группы SiOH некоторой примеси или силикатного геля на поверхности каолинита, выше 250 °С дегидроксилируют группы AlOH каолинита. Количество гидроксидов резко понижается только при высокой степени дегидроксилирования групп AlOH и после их исчезновения остается приблизительно треть первоначально присутствующих реактивных гидроксидов каолинита. Реактивными гидроксидными каолинита (размещенными в краевых плоскостях его частиц) являются группы AlOH, которые подвергаются дегидроксилированию, и группы SiOH, которые термически устойчивы и позже становятся реактивными гидроксидными метакаолинита.

Реактивные гидроксиды оказывают влияние на протонную кислотность каолинита, однако они не являются протонными центрами. Протонная кислотность каолинита растет со степенью дегидроксилирования и метакаолинит является в безводной среде сильной протонной кислотой. Взаимодействием групп SiOH метакаолинита (напр. с метакрилоксипропантриметоксепаном) протонная кислотность еще далее растет.

Протонными центрами каолинита или метакаолинита можно считать молекулу воды, хемисорбированную на атоме Al, и заменимый протон, нейтрализующий отрицательный заряд на кислородном атоме, соседствующем атомы Al и Si.

Термогравиметрические результаты являются доказательством существования двух типов сорбционных центров воды на метакаолините в интервале температуры 400 до 525 °C.

*Рис. 1. Структура каолинита в краевой плоскости частицы.*

## THE SURFACE REACTIVE HYDROXYL GROUPS OF KAOLINITE AND METAKAOLINITE

Oldřich Darmovzal

*Research Institute of Macromolecular Chemistry, Brno*

A modified method is described for the determination of surface reactive hydroxyls in kaolin (kaolinite) employing thionylchloride treatment. Kaolins from different sources contain different number of reactive hydroxyls even after calcination, this being dependent upon the degree of crystallinity of kaolinites in non-calcinated kaolins.

The content of reactive hydroxyls decreases with the increasing temperature of calcination. At 200—250 °C the SiOH groups contained in certain impurities or in silica gel on kaolin surface are dehydroxylated; at temperatures above 250 °C the AlOH groups of kaolinite dehydroxylate. The pronounced decrease in concentration of reactive hydroxyls occurs at high degree of dehydroxylation of Al—OH groups. After the disappearance of the latter, there remains only about one third of the initially present active hydroxyls. The reactive hydroxyls of kaolinite (concentrated in edge faces of particles) consist, therefore, of the Al—OH groups which are prone to dehydroxylation as well as of SiOH groups which are, however, thermally stable thus representing the reactive hydroxyls of metakaolinite.

Reactive hydroxyls can influence the protonic acidity of kaolinite but they are not protonic sites. The protonic acidity of kaolinite increases with the degree of dehydroxylation, metakaolinite being a strong protonic acid in non-aqueous solutions. The reaction of SiOH groups of metakaolinite (e.g. with methakryloxypropyltrimethoxy-silane) causes even further increase of protonic acidity. The molecule of water chemisorbed on Al together with the exchangeable proton neutralising the charge on oxygen atom connecting Al and Si atoms can be looked upon as protonic sites of kaolinite.

Thermogravimetric results confirm the existence of two types of water sorption centers in metakaolinite within the temperature interval 400—525 °C.

*Fig. 1. Structure of kaolinite layer in the edge face of the kaolinite particle.*

---

VLASTIMIL JAROŠÍK, výzkumný pracovník VÚ Sklounionu (VÚSU) obdržel jako první vůbec cenu švédského podniku Kanthal, která byla podnikem založena v r. 1981 k oslavě 50letého trvání výroby slitin pro topné odpory s tím, že má být udělována každý třetí rok tomu, kdo vyřeší vývojové úkoly spojené s používáním topných těles Kanthal, budou-li tato řešení mít významný technický a ekonomický přínos, nebo podstatně lepší pracovní prostředí.

V. Jarošík obdržel tuto cenu za vyřešení technických problémů spojených s použitím topných těles Superkanthal při vytápění pracovních prostorů pecí pro tavení skla a žlabů dávkovačů. Byla dosažena úspora energie a zlepšena kvalita skla.

Cena mu byla jednomyslně přičtena pětičlennou komisí, které předsedal prof. Gunnar Hambræus, ředitel Švédské akademie technických věd, a předána mu byla 4. 7. 1981 v Halstahammaru švédskou princeznou Lilian za přítomnosti čs. velvyslance a dalších oficiálních osobností.

*Staněk*