

## VPLYV OBSAHU HORČÍKA NA ŠTRUKTÚRU A VLASTNOSTI SYNTETICKÝCH SMEKTITOV

JOZEF MASÁR, VLADIMÍR ŠTEFAN FAJNOR

Katedra anorganickej chémie PFUK, Mlynská dolina, Pavilón CH—2, 842 15 Bratislava

Došlo 16. 9. 1981

*Hydrotermálnou syntézou, pri teplote 300 °C, tlaku 8,8 MPa počas šiestich dní, bolo pripravených šesť vzoriek smektitov o najjednoduchšom chemickom zložení ( $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—MgO—H}_2\text{O}$ ), s postupne narastajúcim obsahom MgO. Vplyv horčíka na fyzikálnechemické vlastnosti a štruktúru syntetických smektitov bol sledovaný najmä metódou röntgenovej difrakčnej analýzy a termickej analýzy, a to až do teploty 1500 °C.*

*Zvyšovaním obsahu MgO v skúmanom systéme vznikol popri dioktaedrickom smektite aj určitý podiel s trioktaedrickým usporiadaním oktaedrickej siete. Pri relatívne vysokom obsahu MgO (okolo 25 %) je produktom hydrotermálnej syntézy trioktaedrický smektit.*

### ÚVOD

Základnou štruktúrnou jednotkou významnej a v prírode veľmi rozšírenej skupiny ílových minerálov — smektitov — je trojsieťová vrstva, ktorá sa skladá z dvoch súvislých vonkajších sietí tetraédrov  $\text{SiO}_4^{4-}$ , medzi ktorými je umiestnená jedna oktaedrická sieť s centrálnymi atómami Al(III), Mg(II) alebo Fe(III). Siete tetraédrov a oktaédrov majú spoločné atómy kyslíka.

Centrálné atómy v oktaedroch sú rozmiestnené dvomi spôsobmi: obsadené sú všetky pozície v základnej bunke minerálu (trioktaedrické usporiadanie) alebo sú obsadené len dve tretiny pozícií a jedna tretina ostáva neobsadená (dioktaedrické usporiadanie).

Prepočty z výsledkov chemických analýz veľkého počtu minerálov tejto skupiny ukázali, že obsadenie centier oktaedrov je vždy realizované tak, že smektit je alebo dioktaedrický alebo trioktaedrický, bez plynulého prechodu medzi týmito dvoma typmi [1], [2], [3], [4].

Dominantné rozdiely medzi oboma typmi sú v hodnote mriežkového parametra  $b$ , ako aj v teplote dehydroxylácie, ktorá je u dioktaedrických smektitov okolo 700 °C a u trioktaedrických okolo 900 °C.

Ak vychádzame z najjednoduchšieho možného chemického zloženia štruktúry smektitov ( $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—MgO—H}_2\text{O}$ ), potom postupne stúpajúci obsah horčíka by mal viesť k skokovitému prechodu z dioktaedrického usporiadania štruktúry na trioktaedrické usporiadanie, čo sme experimentálne overovali na šiestich synteticky pripravených vzorkách smektitov so stúpajúcim obsahom horčíka.

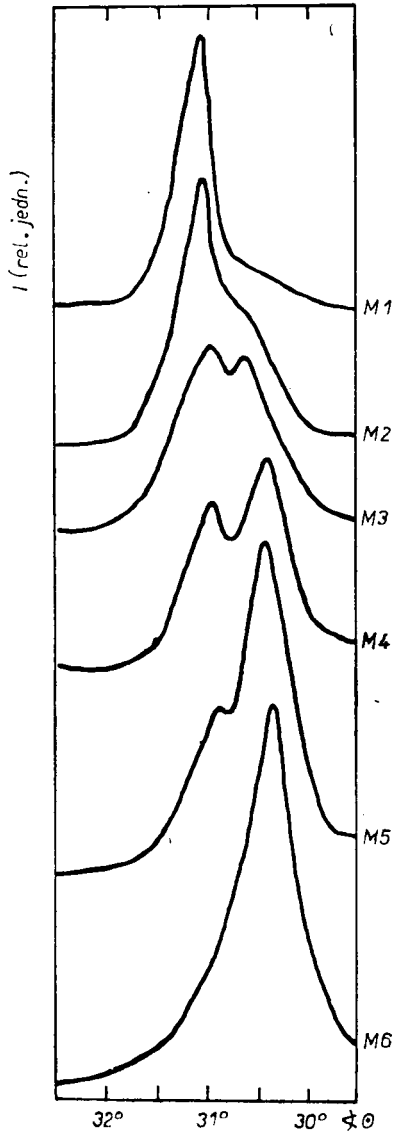
### EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Vzorky boli pripravené hydrotermálnou syntézou za teploty 300 °C, tlaku 8,8 MPa a doby 6 dní v autokláve s objemom 1 dm<sup>3</sup>, vyrobenom firmou Lampart (Budapešť). Vzorky boli syntetizované zo zmesi röntgenoamorfných oxidov v pomere látkových množstiev  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{MgO} = 8 : 2 : M$ , pričom  $M = 1, 2, 3, 4, 5$  a 6 mol [5].

Na röntgenových difrakčných záznamoch produktov syntéz sa neobjavili okrem difrakčných línii smektitov žiadne iné difrakčné línie. Merania boli robené na röntgenovom goniometri firmy Philips s medenou röntgenovou lampou.

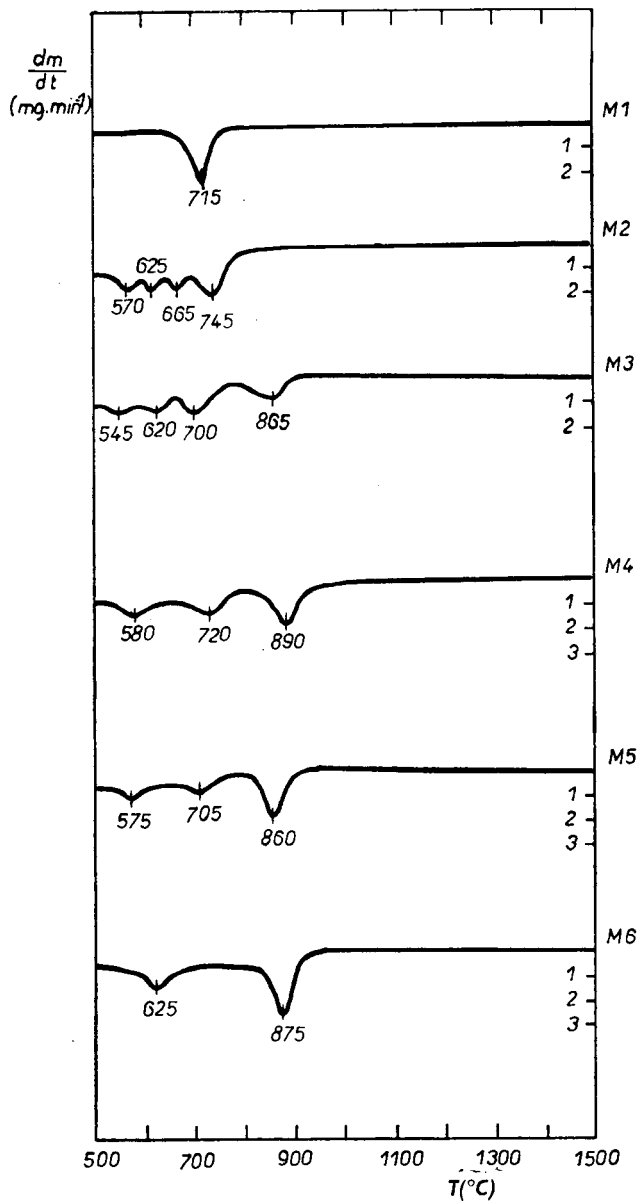
Vzorky boli vysušené do konštantnej hmotnosti pri teplote 105 °C, potom boli vyžihané pri teplote 950 °C, a z takto stanoveného rozdielu a známeho pomeru látkových množstiev oxidov bolo vypočítané ich chemické zloženie (Tab. III).

Hodnoty kapacity výmeny katiónov sa zistili vytesnením vymeniteľných katiónov 0,1 molárnym roztokom anilínium chloridu a komplexometrickou titráciou, v piatich paralelných stanoveniach (Tab. IV).

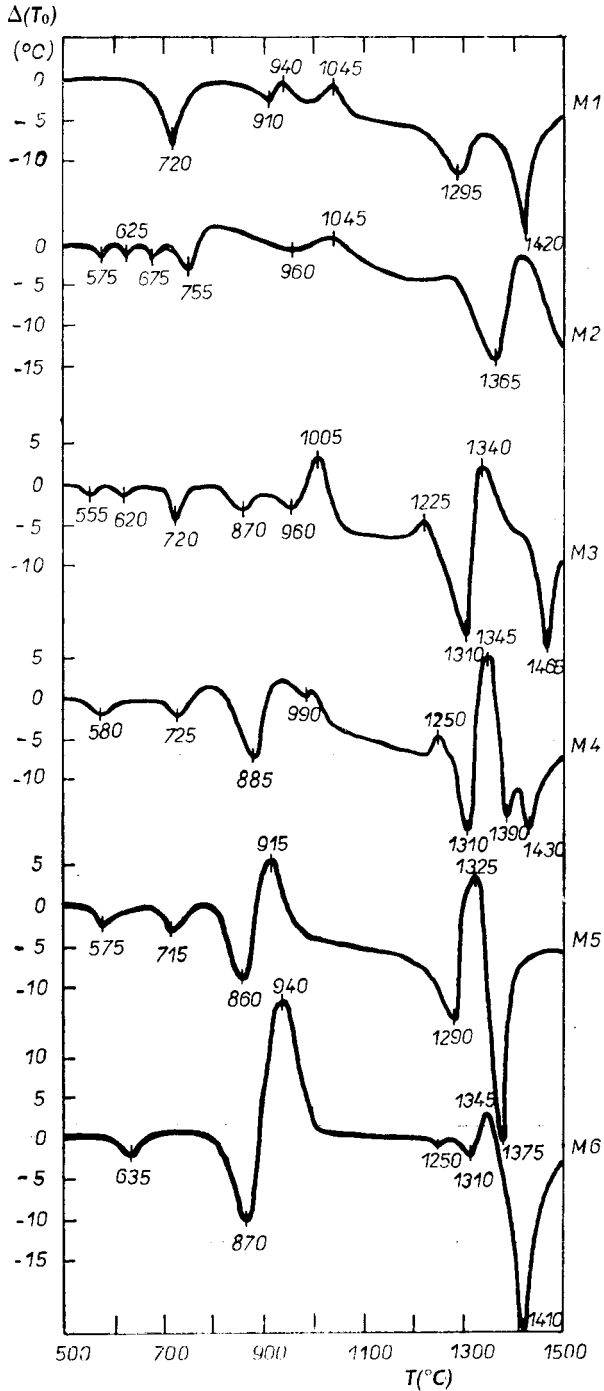


Obr. 1. Röntgenové difrakcie od rovín 060 syntetických smektitov M1 až M6.

Vplyv obsahu horčička na štruktúru a vlastnosti syntetických smektitov



Obr. 2. DTG krivky vzoriek M1 až M6 v teplotnom intervale 500—1500 °C.



Obr. 3. DTA krivky vzoriek M1 až M6 v teplotnom intervale 500–1500 °C.

Termoanalytické krivky boli registrované vysokoteplotnou verziou derivatografu (firma MOM, Budapešť) za týchto jednotných podmienok merania:

navážka	1000 mg
rýchlosť ohrevu	8,5 °C/min
atmosféra	statická, vzduch
porovnávací materiál	vyžňaný Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
tégliky	keramické
rozsah TG stupnice	500 mg
citlivosť:	
galvanometer DTA	1/10
galvanometer DTG	1/3

Galvanometre prístroja boli okalibrované [6], čo umožňovalo zistiť rýchlosť hmotnostných zmien (DTG) priamo v mg/min a teplotný rozdiel (DTA) v stupňoch Celzia. DTG a DTA krivky šiestich skúmaných vzoriek — v teplotnom intervale 500 až 1500 °C — sú na obr. 2 a obr. 3.

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

Hodnoty medzirovinných vzdialeností  $d_{001}$  syntetických smektitov (vzorky sme označili M 1 až M 6) po nasýtení etylénglykolom sú v Tab. I. Niektoré hodnoty (v tabuľke otázniky) sa nedali spľahlivo zistiť, nemá preto, že difrakcia od rovín 004 bola prekrytá intenzívnou difrakciou od rovín 110,020.

Tabuľka I

Hodnoty  $d_{001}$  (nm) vzoriek šiestich syntetických smektitov po ich nasýtení etylénglykolom

Vzorka	$d_{001}$ (nm)	$d_{002}$ (nm)	$d_{003}$ (nm)	$d_{004}$ (nm)	$d_{005}$ (nm)
M 1	1,691	0,834	0,556	0,420	0,335
M 2	1,705	0,850	0,561	?	0,337
M 3	1,705	0,848	0,553	?	0,335
M 4	1,689	0,850	?	?	0,340
M 5	1,684	0,840	0,552	?	0,334
M 6	1,681	0,840	?	?	?

Tabuľka II

Priemerné hodnoty a smerodajné odchylky od priemeru  $d_{000}$  (nm) pro syntetické smektity M1 až M6

Vzorka	Diokt. $d_{000}$ (nm)	Triokt. $d_{000}$ (nm)
M 1	0,149 49 ± 0,000 03	—
M 2	0,149 60 ± 0,000 10	?
M 3	0,149 71 ± 0,000 04	0,151 80 ± 0,000 25
M 4	0,149 81 ± 0,000 10	0,152 36 ± 0,000 05
M 5	0,149 99 ± 0,000 21	0,152 59 ± 0,000 14
M 6	—	0,152 63 ± 0,000 07

Podobne ako vzorky prírodných smektitov aj orientované preparáty šiestich syntetických smektitov dávajú po nasýtení etylénglykolom hodnotu  $d_{001} = 1,7$  nm. Vzhľadom na to, že difrakcie sú ostré a dávajú racionálny sled podielov  $d_{001}/n$  difracie 001, môžeme vylúčiť prítomnosť zmiešanovrstevnatých štruktúr v skúmaných šiestich vzorkách.

Difrakcie od rovín 060, ktoré sú rozhodujúce pre posúdenie oktaedrických substitúcií, sú zachytené na obr. 1. Hodnoty  $d_{060}$  boli u každej vzorky premerané 15-krát. Priemerné hodnoty spolu so smerodajnými odchýlkami od priemeru sú v Tab. II. Ako je vidieť na obr. 1 len prvá vzorka je čistým dioktaedrickým smektitom. Už vo vzorke M 2 se prejavuje prítomnosť trioktaedrickej zložky a v ďalšej vzorke (M 3) je zastúpenie trioktaedrického a dioktaedrického podielu približne rovnocenné. Vzorku M 5 môžeme charakterizovať ako trioktaedrický smektit s malým podielom dioktaedrickej zložky a napokon vzorka M 6 sa približuje čistému trioktaedrickému smektitu.

Ako je známe, substitúcia centrálnych atómov v oktaedrickej sieti ovplyvňuje rozmery základnej buňky ílových minerálov, najmä hodnotu mriežkového parametra *b*. So vzrastajúcim obsahom horčíka hodnota *b* u skúmaných vzoriek narastá, no aj u vzorky M 6 je nižšia ako očakávaná (0,153 nm). Z toho možno usúdiť, že ani táto vzorka nie je čistým trioktaedrickým smektitom, o čom napokon svedčí aj jej pomerne vysoký obsah  $Al_2O_3$  (Tab. III).

*Tabuľka III*

Chemické zloženie syntetických smektitov M 1 až M 6

Vzorka	% $SiO_2$	% $Al_2O_3$	% MgO	% $H_2O$
M 1	61,7	26,1	5,5	7,6
M 2	57,5	24,0	9,5	9,9
M 3	53,1	22,5	14,2	11,0
M 4	51,8	21,7	17,3	9,1
M 5	50,1	20,9	20,7	9,2
M 6	47,0	19,7	23,3	10,8

Pri vzrastajúcom množstve heterovalentných substitúcií v centrách tetraédrov i oktaédrov vzrastá u dioktaedrických smektitov záporný náboj vrstiev a v spojitosti s tým aj celkový obsah vody (Tab. III) a hodnota kapacity výmeny kationov (Tab. IV). Prvé tri vzorky (M 1, M 2, M 3) môžeme považovať za dioktaedrické smektity s postupne pribúdajúcim podielom trioktaedrickej zložky. Zvyšné tri vzorky (M 4, M 5, M 6) možno považovať za trioktaedrické smektity s postupne ubúdajúcim podielom dioktaedrickej zložky. Hodnoty kapacity výmeny kationov (stanovené v mol ekv. na 1 kg) majú však tendenciu plynulého vzrastu. Vysoká hodnota KVK u vzorky M 6 vzbudzuje podozrenie na prítomnosť malého množstva (okolo 1 %) nezreagovaných hydratovaných oxidov hliníka, resp. horčíka.

Druhým podstatným rozdielom medzi dioktaedrickými a trioktaedrickými smektitmi je rozdiel medzi teplotami dehydroxylácie. DTG a DTA krivky skúmaných vzoriek (v teplotnom intervale 500 až 1500 °C) sú na obr. 2 a obr. 3. Ako je vidieť z oboch obrázkov, dehydroxylácia dioktaedrických smektitov prebieha zhruba v teplotnom intervale 700—750 °C, kým trioktaedrických zhruba v intervale 850

Tabuľka IV

Hodnoty kapacity výmeny katiónov (KVK) syntetických smektitov M 1 až M 6

Vzorka	KVK (mol . kg <sup>-1</sup> )		KVK (mol . kg <sup>-1</sup> )
M 1	0,78 ± 0,04	M 4	1,31 ± 0,12
M 2	0,86 ± 0,03	M 5	1,38 ± 0,04
M 3	1,00 ± 0,07	M 6	1,67 ± 0,19

až 900 °C. Z priebehu DTG kriviek je zrejmé, že dioktaedrický podiel klesá od vzorky M 1 po vzorku M 5 a trioktaedrický stúpa od vzorky M 3 po vzorku M 6, čo je aj v úplnej zhode so zistenými hodnotami  $d_{060}$  (obr. 1). Vo vzorkách M 2, M 3 a M 6 dochádza okrem toho k menším hmotnostným úbytkom pri teplote 620 °C a vo vzorkách M 2, M 4 a M 5 pri teplote okolo 575 °C. (Empiricky sme zistili, že prímes 1 % kaolinitu k montmorillonitu sa na difrakčnom zázname neprejaví, ale prejaví sa na priebehu DTA i DTG kriviek.)

DTA krivka vzorky M 1 je charakterizovaná intenzívnou symetrickou endotermickou výchylkou s maximom pri teplote 720 °C, ktorá odpovedá dehydroxylácii minerálu, malou endotermickou výchylkou s maximom pri teplote 910 °C, ktorá je vyvolaná prechodom kryštalickej štruktúry do röntgenoamorfneho stavu, ďalej exotermickou výchylkou s maximom pri teplote 940 °C a druhou s maximom pri teplote 1045 °C, ktoré sú spojené so vznikom vysokoteplotných fáz (spinel, mullit, cristobalit) a dvomi výraznými endotermickými výchylkami s maximami pri teplotách 1295 °C a 1420 °C. Pri týchto teplotách dochádza k zániku kryštálovej štruktúry spinelu a cristobalitu a k spečeniu vzorky. (Po vychladnutí dával produkt termickej analýzy vzorky M 1 len difrakčné línie mullitu.)

Z priebehu DTA krivky vzorky M 2 v teplotnom intervale 500 až 700 °C je zrejmé, že vzorka nie je úplne monominerálna. Zvýšený obsah horčička (oproti vzorke M 1) spôsobil posun dehydroxylácie i termického rozpadu kryštálovej štruktúry k vyšším teplotám. Z röntgenových difrakčných záznamov vysokoteplotných fáz tejto vzorky vyplýva, že exotermická výchylka s maximom pri teplote 1045 °C je pravdepodobne vyvolaná rekryštalizáciou vysokoteplotného kremeňa na cristobalit. Ďalšími vysokoteplotnými fázami tejto vzorky sú spinel a kordierit. Po skončení DTA merania bola vzorka spečená, ale neroztavená. Všetky ďalšie vzorky (M 3, M 4, M 5 a M 6) sa do teploty 1500 °C roztavili. Intenzívna exotermická výchylka s maximom pri teplote zhruba 1340 °C odpovedá kryštalizácii kordieritu. Ako je vidieť z obr. 3, teplota roztavenia vzoriek skúmaných syntetických smektitov klesá so stúpajúcim obsahom horčička, s výnimkou vzorky M 6.

#### ZÁVER

Hydrotermálnou syntézou zo systému  $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—MgO—H}_2\text{O}$  vzniká pri relatívne nízkom obsahu MgO dioktaedrický smektit. Pri zvýšení obsahu MgO vzniká popri dioktaedrickom smektite aj určitý podiel s trioktaedrickým usporiadaním štruktúry oktaedrickej siete. Pri relatívne vysokom obsahu MgO v danom systéme (okolo 25 %) vzniká trioktaedrický smektit.

Zvyšovanie obsahu MgO vedie v dioktaedrických smektitoch k postupnej

substitúcií hliníka horčíkom v centrách oktaédrov, čo sa priamo prejavuje na postupnom vzraсте hodnoty  $d_{060}$  a nepriamo na postupnom vzraсте hodnoty kapacity výmeny katiónov. Teplota maxima dehydroxylačnej výchyľky na DTA i DTG krivkách však ostáva pomerne konštantná (700—750 °C).

Dehydroxylácia syntetických trioktaedrických smektitov vrcholí v pomerne úzkom teplotnom intervale 850—900 °C. DTA a DTG krivky skúmaných vzoriek boli registrované až do teploty 1500 °C (obr. 2 a obr. 3).

#### Literatúra

- [1] Grim, R. E.: *Applied clay mineralogy*. Mc Graw-Hill Book Co., New York-Toronto-London 1962.
- [2] Weaver C. E., Pollard L. D.: *The chemistry of clay minerals*. Elsevier Sci Publ. Co., Amsterdam-London-New York 1973.
- [3] Stoch, L.: *Minerály ilaste*. Wydaw. geolog., Warszawa 1974.
- [4] Čičel B., Novák I., Horváth I.: *Mineralógia a kryštalochémia ilov*. Vydav. SAV, Bratislava 1981.
- [5] Luptáková V., Masár J.: Acta Fac. Rerum Nat. Univ. Comeniana, *Chimia* 30, 81 (1982).
- [6] Hollý Š., Fajnor V.: Chem. listy 70, 79 (1976).

### ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МАГНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СИНТЕТИЧЕСКИХ СМЕКТИТОВ

Josef Masár, Vladimír Štefan Fajnor

*Кафедра неорганической химии ИФУК, Братислава*

Путем гидротермального синтеза (температура 300 °C, давление 8,8 МПа, время 6 дней) приготовили 6 образцов из смеси рентгеновского аморфных окислов в весовом отношении окислов  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{MgO} = 8 : 2 : M$ , причем  $M = 1, 2, 3, 4, 5, \text{ и } 6$  мол.

Из измерения рентгеновской дифракции от плоскостей 060 (см. рис. 1) и из хода DTG кривых в температурном интервале 500—1 000 °C следует, что при повышении содержания MgO образуется кроме диоктаэдрического смектита даже определенная (постепенно растущая) доля с триоктаэдрическим упорядочением структуры октаэдрической решетки. При относительно высоком содержании MgO (около 25 %) образуется путем гидротермального синтеза триоктаэдрический смектит.

Повышение содержания MgO вызывает в диоктаэдрических образцах постепенное замещение алюминия в центрах октаэдров магнием, что проявляется ростом величины  $d_{060}$  (таб. II) и ростом величины емкости обмена катионов (табл. IV). Однако температура максимума дегидроксиляционного пика на DTA и DTG кривых (рис. 3 и 2) остается в интервале 700—750 °C.

Дегидроксиляция синтетических триоктаэдрических смектитов достигает кульминации в относительно узком температурном интервале 850—900 °C. Повышение содержания MgO вызывает понижение температуры плавления исследуемых образцов.

*Рис. 1. Рентгеновские дифракции от плоскостей 060 синтетических смектитов M1—M6.*

*Рис. 2. DTG кривые образцов M1—M6 в температурном интервале 500—1 500 °C.*

*Рис. 3. DTA кривые образцов M1—M6 в температурном интервале 500—1 500 °C.*

### THE EFFECT OF MAGNESIUM CONTENT ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF SYNTHETIC SMECTITES

Josef Masár, Vladimír Štefan Fajnor

*Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, Bratislava*

Hydrothermal synthesis (temperature 300 °C, pressure 8.8 MPa, time 6 days) was used for preparing 6 specimens from mixtures of X-ray-amorphous oxides in weight ratios  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{MgO} = 8 : 2 : M$ , where  $M = 1, 2, 3, 4, 5$  and 6 mole.



Measurements of X-ray diffractions from planes 060 (Fig. 1) and the courses of DTG curves in the temperature interval 500—1000 °C indicated that on increasing the MgO content, the dioctahedral smectite is supplemented with a gradually increasing proportion of smectite with a trioctahedral arrangement of structure. At a relatively high MgO content (about 25 %), hydrothermal synthesis yields trioctahedral smectite.

An increase in MgO content in dioctahedral specimens leads to gradual substitution of aluminium at the octahedron centres by magnesium, which results in an increase in the  $d_{060}$  value (Table II) and an increase in the cation exchange capacity (Table IV). However, the temperature of the dehydroxylation peak on both DTA and DTG curves (Fig. 3 and Fig. 2) remains in the interval 700—750 °C.

Dehydroxylation of synthetic trioctahedral smectites is terminated in the relatively narrow temperature interval of 850—900 °C. An increase in the MgO content leads to a decrease of the melting temperature of the specimens in question.

*Fig. 1. X-ray diffraction from planes 060 of synthetic smectites (M1 through M6).*

*Fig. 2. DTG curves of specimens M1 through M6 in the temperature interval 500—1500 °C.*

*Fig. 3. DTA curves of specimens M1 through M6 in the temperature interval 500—1500 °C.*

**THEORY AND PRACTICE OF DIRECT METHODS IN CRYSTALLOGRAPHY** (Teória a použitie priamych metód v kryštalografii). Vydali M. F. C. Ladd a R. A. Palmer. Vydavateľstvo Plenum Press, New York 1980. 421 str., cena 910,—Kčs.

Priame metódy dnes predstavujú najrozšírenejšiu skupinu metód riešenia fázového problému kryštálovej štruktúrnej analýzy. Recenzovaná kniha podáva ich prehľad v desiatich kapitolách spracovaných šesťástimi poprednými odborníkmi z oblasti monokryštálovej štruktúrnej analýzy.

V 1. kapitole „Princípy priamych metód určenia fáz v kryštálovej štruktúrnej analýze“ podáva G. Allegra v stručnej forme pôvodné myšlienky, z ktorých boli tieto metódy rozpracované. V kapitole „Definícia počiatku a enantiomorfú a výpočet E hodnôt“ uvádza D. Rogers spolu s viacerými príkladmi a užitočnými tabuľkami strategicky dôležité údaje a postupy, bez zvládnutia ktorých je úspešná aplikácia priamych metód nemysliteľná. V 3. kapitole „Symbolická adícia a metódy viacnásobného riešenia (multisolution methods)“ popisujú autori M. F. C. Ladd a R. A. Palmer ich praktické aplikácie pri riešení centrosymetrických i nencentrosymetrických štruktúr. Venujú pozornosť najmä využitiu jedného z najznámejších kryštalografických programov — programu MULTAN, uvádzajú možné príčiny neúspechu a rady k ich odstráneniu. V kapitole 4 „Pravdepodobnostná teória štruktúrnych seminvariantov“ H. Hauptman zavádza základné pojmy z tejto oblasti s dôrazom na teoretickom spracovaní a s niekoľkými príkladmi aplikácie. Praktické aspekty využitia kosínových invariantov sú rozvedené v kapitole 5 „Aplikácia počítaných kosínových invariantov pri určovaní fáz“ (autori: W. Duax, Ch. Weeks, H. Hauptman, G. De Titta, D. Langs, E. Green, G. Kruger) a v kapitole 6 „Fázové korelácie s počítanými kosínovými invariantami pre rutinnú štruktúrnú analýzu“ (autori: P. T. Beurskens, Th. E. M. van den Hark).

V ďalších kapitolách sa presúva ťažisko pozornosti na metódy používané pri riešení štruktúry najmä vtedy, keď časť štruktúry je v nejakej forme známa (fragment štruktúry, fázy časti súboru štruktúrnych faktorov a i.). Tak kapitola 7 P. T. Beurskensa a Th. E. M. van den Harka je zameraná na „Aplikáciu priamych metód k diferencným štruktúrnym faktorom“, obsahom kapitoly 8 (autor D. Sayre) je „Rozvoj a presňovanie fáz pomocou systémov konvolučných rovníc“. G. Tsoucaris v kapitole 9 „Metóda maximálneho determinantu“ podáva prehľad o vývoji teórie „kryštalografických“ determinantov a ich využití tak pri riešení štruktúry ab initio ako aj v procese rozvoja a presňovania fáz. V záverečnej kapitole „Metóda premiestňovania molekúl“ P. Argos a M. Rossmann uvádzajú princípy tejto metódy (výpočet rotačnej a translačnej funkcie) s aplikáciami na niektoré špeciálne problémy, predovšetkým z oblasti riešenia štruktúry biomolekúl.

Napriek značnému počtu autorov je kniha v podstate napísaná homogénne a takmer celá je veľmi dobre čitateľná. Hoci metódy štruktúrnej analýzy sa pomerne rýchlo ďalej vyvíjajú a niektoré novšie postupy autori (ktorí sú si toho vedomí) nepodali v plnej šírke (napr. metóde magických čísel je venované pomerne málo priestoru), považujem túto knihu za „povinnú literatúru“ každého štruktúrneho analytika. Začínajúcemu štruktúrnemu analytikovi pomôže