

99. Organische Derivate von Tonmineralien.

4. Mitteilung¹⁾.

Differentialthermoanalyse von Phenylmontmorillonit

von H. Deuel und R. Iberg.

(13. IV. 53.)

Zur Konstitutionsaufklärung der Oberflächen von Tonmineralien eignet sich u.a. die Darstellung organischer Derivate²⁾. Es ist jedoch die Meinung vertreten worden, dass es sich dabei nicht um Derivate mit kovalent gebundenen organischen Gruppen, sondern um Adsorptionskomplexe handle³⁾. Gegen diese Ansicht sprechen die Art der Synthese, die Stabilität, die Infrarotspektren und verschiedene Eigenschaften dieser Verbindungen. Da ihre Charakterisierung Schwierigkeiten bereitet, soll in der vorliegenden Arbeit noch eine weitere Methode, die Differentialthermoanalyse (DTA), zur Untersuchung von Phenylmontmorillonit herangezogen werden.

Bei der DTA werden die Temperaturdifferenzen zwischen der Messprobe und einer thermisch inerten Vergleichssubstanz kontinuierlich bestimmt, wenn beide im gleichen Ofen langsam erhitzt werden. Mit einem Thermoelement werden diese Temperaturdifferenzen und mit einem zweiten Thermoelement die Ofentemperaturen gemessen. Man erhält so zwei Zeitkurven, die die Temperaturen, an denen die Messprobe endo- oder exotherme Reaktionen eingeht, abzulesen gestatten. So sind z. B. Wasserabspaltungen an endothermen und Oxydationen und das Auftreten gewisser neuer Kristallarten an exothermen Ausschlägen erkennbar. Verschiedene Substanzen zeigen bei der DTA ein für sie charakteristisches Verhalten. *Le Chatelier* hat bereits das thermische Verhalten von Tonsubstanzen studiert⁴⁾. Heute wird die DTA häufig zur Identifizierung und Charakterisierung von Tonmineralien verwendet⁵⁾; mit ihr lassen sich auch organische Verbindungen studieren⁶⁾.

Einige Ergebnisse der DTA von Montmorillonit und daraus gewonnenen Präparaten sind in Fig. 1 dargestellt; es sind stets die Ofentemperaturen gegen die Temperaturdifferenzen zwischen Tonprobe und Vergleichssubstanz aufgetragen.

¹⁾ 3. Mitt., *H. Deuel, G. Huber & H. H. Günthard*, *Helv.* **35**, 1799 (1952).

²⁾ *G. Berger*, *Chem. Weekblad* **38**, 42 (1941); *H. Deuel, G. Huber & R. Iberg*, *Helv.* **33**, 1229 (1950); *H. Deuel*, *Kolloid-Z.* **124**, 164 (1951); *Clay Minerals Bull.* **1**, 205 (1952); *W. H. Slabaugh*, *J. Phys. Chem.* **56**, 748 (1952); *W. F. Spencer & J. E. Gieseking*, *ibid.* **56**, 751 (1952); *J. L. M. Vivaldi & S. B. Hendricks*, *An. Edaf. y Fis. Veg.* **11**, 601 (1952).

³⁾ *G. Brown, R. Greene-Kelly & K. Norrish*, *Nature* **169**, 756 (1952); *Clay Minerals Bull.* **1**, 214 (1952).

⁴⁾ *H. Le Chatelier*, *Bull. soc. franç. min.* **10**, 24 (1887).

⁵⁾ *J. Orcel*, *C. r.* **183**, 565 (1926); *J. Orcel & S. Caillère*, *ibid.* **197**, 774 (1933); *V. Agafonoff & G. Jouvarsky*, *ibid.* **198**, 1356 (1934); *P. Urbain*, *Roches Argileuses*, Paris, 1937; *R. E. Grim & R. A. Rowland*, *Am. Min.* **27**, 746 (1942); *R. C. Mackenzie*, *Trans. Fourth Int. Congr. Soil Sci.* **3**, 26 (1950); *P. L. Arens*, *A study on the differential thermal analysis of clays and clay minerals*, Diss. Wageningen, 1951; *W. Z. Smothers, Y. Chiang & A. Wilson*, *Univ. Arkansas, Inst. Sci. Techn., Res. Ser. No. 21* (1951); *P. F. Kerr* (Herausgeber), *Columbia University, Am. Petroleum Inst., Res. Project 49* (1951).

⁶⁾ *M. J. Vold et al.*, *Ind. Eng. Chem.* **41**, 2539 (1949); *Anal. Chem.* **21**, 684 (1949); *D. Costa & G. Costa*, *La Chim. e l'Ind.* **33**, 71 (1951); *Y. Chiang & W. J. Smothers*, *J. Chem. Ed.* **29**, 308 (1952).

Das Ausgangsmaterial liefert eine für Montmorillonit typische Kurve (Kurve I). Der endotherme Ausschlag bei 150° zeigt den Verlust des Zwischenschichtenwassers und jener bei 700° die Wasserabspaltung aus den Oktaederschichten an. Charakteristisch ist auch der bei ca. 950° stattfindende exotherme Vorgang, der auf eine neue kristalline Phase zurückgeführt wird.

Bei dem Montmorillonitpräparat, das adsorbiertes Benzol enthält, sind bis 600° intensive exotherme Reaktionen festzustellen (Kurve II). Diese dürften durch die Zersetzung und Oxydation des eingelagerten Benzols bedingt sein. Bei 700, 930 und 960° treten aber wieder die für Montmorillonit typischen Reaktionen auf.

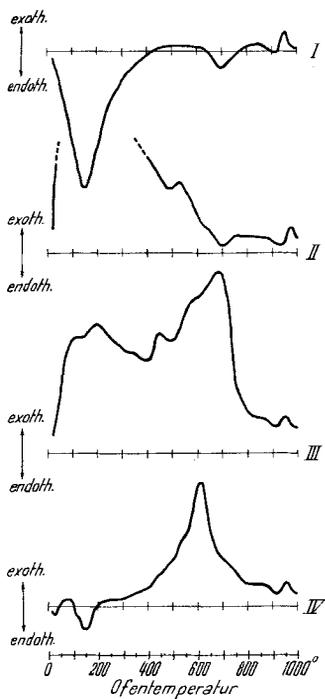


Fig. 1.

Differentialthermoanalysen
von Montmorillonitpräparaten.

- I: Ausgangspräparat, H-Montmorillonit.
- II: H-Montmorillonit mit wenig adsorbiertem Benzol, 2,1% C.
- III: Phenylmontmorillonit mit 18,94% C.
- IV: Phenylmontmorillonit während 12 Std. bei 60° mit 30-proz. H₂O₂ behandelt.

Die Kurve von Phenylmontmorillonit mit 18,94% C (Kurve III) zeigt exotherme Spitzen bei 100, 200, 450, 570 und 700°. Bei 950° tritt wieder der für Montmorillonit typische Ausschlag auf. Bei den exothermen Prozessen scheinen vor allem Oxydationen von Bedeutung zu sein, da die DTA in N₂ statt in Luft andere Kurven ergibt. – Wird der Phenylmontmorillonit 12 Stunden bei 60° mit 30-proz. H₂O₂ behandelt, so tritt bei der DTA (Kurve IV) nach zwei schwachen endothermen Reaktionen unterhalb 200° nur noch eine sehr starke exotherme Spitze bei 600° auf. Bei höheren Temperaturen erscheinen wieder die Ausschläge des Montmorillonites. Offenbar werden durch das H₂O₂ vor allem sorbierte organische Verbindungen oxydiert, während das stark gebundene Phenyl weniger angegriffen wird.

Die fixierten organischen Gruppen des Phenyltons werden also bei höherer Temperatur als das bloss lose eingelagerte Benzol zersetzt und oxydiert. Das Gitter der Tonkristalle wird bei der Bildung der organischen Derivate nicht prinzipiell verändert. Methylierte

Montmorillonite ergeben DTA-Kurven, die bei 200° eine schwächere und bei 700° eine sehr starke exotherme Reaktion anzeigen¹⁾; sie gleichen somit sehr stark der hier mitgeteilten Kurve für Phenylmontmorillonit. Graphitreaktionen, wie sie bei der thermischen Zersetzung von Protein-Montmorillonit-Komplexen²⁾ auftreten, konnten nicht ermittelt werden. Die Tonderivate verhalten sich bei der DTA ähnlich wie Tonsalze mit organischen Kationen³⁾.

Experimentelles.

Es wurden der gleiche Montmorillonit in der H-Form und der gleiche, durch *Friedel-Crafts*-Reaktion gewonnene Phenylmontmorillonit wie in einer früheren Arbeit⁴⁾ verwendet. — Zur Herstellung des Präparates mit adsorbiertem Benzol wurden 10 g des H-Montmorillonites mit 100 cm³ Benzol 24 Std. bei 60° gerührt. — Alle Präparate wurden 4 Tage im Hochvakuum bei 0,001 mm Hg und bei 70° getrocknet.

Die thermischen Untersuchungen wurden in einem selbstkonstruierten DTA-Apparat, der an anderer Stelle beschrieben werden soll, ausgeführt. Es wurde ein Spezialofen von 900 W Leistung und 220 V Spannung bei einem Temperaturanstieg von 12° pro Min. verwendet. Ein Nickelblock mit 3 Bohrungen diente als Probebehälter. In eine Bohrung wurden 150 mg der zu untersuchenden Substanz eingefüllt und in die zwei anderen kalz. Al₂O₃ als Vergleichssubstanz. Ein Thermoelement aus Pt/Pt + 10% Rh diente zur laufenden Messung der Temperatur der Vergleichssubstanz (Ofentemperatur), und mit einem Zweispitz-Thermoelement wurde die Temperaturdifferenz zwischen Versuchs- und Vergleichssubstanz bestimmt. Die Temperaturen und Temperaturdifferenzen wurden automatisch aufgezeichnet, indem die Spannungsänderungen an den Thermoelementen mittels Spiegelgalvanometer auf einem lichtempfindlichen Film, der mit einem Synchronmotor gedreht wurde, registriert wurden. Die Eichung des Apparates war durch Bestimmung der α - β -Quarzinversion bei 573° und der CaCO₃-Zersetzung bei 850° vorgenommen worden.

Für die Einführung in die Technik der DTA sind wir Herrn Prof. Dr. A. C. Schuffelen und Herrn Dr. P. L. Arens, Landbouwhogeschool, Wageningen, zu grossem Dank verpflichtet. — Der verwendete DTA-Apparat konnte durch einen Beitrag aus dem Jubiläumsfonds ETH, 1930 gebaut werden. Die vorliegende Arbeit wurde zudem durch Mittel der *Arbeitsbeschaffungskredite des Bundes* ermöglicht. Für diese Unterstützungen möchten wir bestens danken.

Zusammenfassung.

Montmorillonit mit adsorbiertem Benzol und Phenylmontmorillonit zeigen bei der Differentialthermoanalyse ein vom Ausgangsmontmorillonit abweichendes Verhalten. Die Zersetzung des adsorbierten Benzols ist an exothermen Reaktionen bei Temperaturen unter 600° erkennbar. Die Phenylgruppen der Tonderivate bewirken noch bei 700° stark exotherme Reaktionen. Oberhalb dieser Temperatur sind die für Montmorillonit typischen thermischen Prozesse deutlich erkennbar.

Agrikulturchemisches Institut
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

¹⁾ J. L. M. Vivaldi & S. B. Hendricks, An. Edaf. y Fis. Veg. **11**, 601 (1952).

²⁾ O. Talibudeen, J. Soil Sci. **3**, 251 (1952).

³⁾ W. F. Bradley & R. E. Grim, J. Phys. Chem. **52**, 1404 (1948); W. H. Allaway, Proc. Soil Sci. Soc. Am. **13**, 183 (1948).

⁴⁾ H. Deuel, G. Huber & H. H. Günthard, Helv. **35**, 1799 (1952).