

Über die Struktur und die Eigenschaften synthetischer Montmorillonite.

I. Das Austauschvermögen und das thermische Verhalten von synthetischen Mg- und Na-Montmorilloniten*.

Von

M. Karšulin und **VI. Stubičan.**

Aus dem Institut für Silikatchemie der Jugoslawischen Akademie der Wissenschaften Zagreb.

Mit 13 Abbildungen.

(Eingelangt am 21. Dezember 1953.)

Natürlich vorkommende Montmorillonite sind als Objekt von Strukturuntersuchungen wenig geeignet, da deren Zusammensetzung sehr veränderlich ist. Es wurden daher hydrothermal Mg- und Na-Montmorillonite dargestellt, deren chemischer Aufbau innerhalb weiter Grenzen variiert werden konnte. An solchen definierten Montmorilloniten wurden die Austauschkapazitäten, die Röntgenstruktur, das thermische Verhalten und die Menge des tetraedrisch koordinierten Aluminiums bestimmt. Die experimentell erhaltenen Resultate stimmen mit der nach *C. S. Ross* und *S. B. Hendricks* berechneten *Hofmann-Endell-Wilm*-Struktur der Montmorillonite gut überein.

I. Einleitung und Problemstellung.

Von *U. Hofmann*, *K. Endell* und *K. Wilm*¹ wurde 1933 eine Struktur des Montmorillonits vorgeschlagen (*HEW*-Struktur), und zwar in Analogie zur Kristallstruktur des Pyrophyllits. Demnach wird das Gitter des Montmorillonits aus Schichtpaketen gebildet, die aus einer hydrargillitartigen Al—O—OH-Schicht, eingelagert zwischen zwei tetra-

* In gekürzter Form vorgetragen anlässlich des XIII. Internat. Kongresses für Chemie in Stockholm, 1953.

¹ *U. Hofmann*, *K. Endell* und *K. Wilm*, *Z. Kristallogr.*, Abt. A **86**, 340 (1933).

edrischen Si—O-Schichten, zusammengesetzt sind. Die *HEW*-Struktur des Montmorillonits ergibt jedoch elektrisch neutrale Silikatpakete und um das Modell funktionsfähig zu machen, das heißt um die Wasseraufnahme und den Einbau austauschfähiger Kationen in die Zwischenräume der Silikatpakete erklären zu können, mußten entsprechende Abänderungen der *HEW*-Struktur vorgenommen werden. Dies erfolgte zunächst durch *C. E. Marshall*², dann durch *R. Maegdefrau* und *U. Hofmann*³ und schließlich durch *S. B. Hendricks*⁴, die annahmen, daß: 1. ein teilweiser Ersatz des Aluminiums der Oktaederschicht durch Magnesium erfolgen kann, und 2. daß das tetraedrisch koordinierte Silizium teilweise durch Aluminium ersetzt werden kann. Sowohl der Mg-Einbau in die Oktaederschicht, als auch der teilweise Ersatz des Siliziums durch Aluminium in der Tetraederschicht führt zu einer negativen elektrischen Aufladung der einzelnen Schichtpakete. Diese negativen Ladungen bewirken das Eindringen von Wassermolekülen zwischen die einzelnen Schichtpakete, also die Quellung des Montmorillonits bzw. auch den Einbezug von Kationen in die Zwischenschichten. Auf Grund der modifizierten *HEW*-Struktur des Montmorillonits wurden von *C. E. Marshall*² sowie auch von *C. S. Ross* und *S. B. Hendricks*⁵ Rechnungsschemata ausgearbeitet, die es ermöglichen, aus der analytisch ermittelten Zusammensetzung und den experimentell bestimmten Austauschkapazitäten die Elementarformeln der Montmorillonite zu berechnen.

Die modifizierte *HEW*-Struktur erklärt zwar die Quellung und den Kationeneinbezug des Montmorillonits in ziemlich zufriedenstellender Weise, sie versagt jedoch hinsichtlich der Deutung des thermischen Verhaltens des Montmorillonits. Im *HEW*-Modell sind nämlich sämtliche OH-Ionen in der oktaedrischen Al(Mg)—O—OH-Mittelschicht untergebracht und man muß daher erwarten, daß beim Erhitzen alles Wasser in einem bestimmten Temperaturbereich aus der Struktur austritt. Dies ist jedoch keineswegs der Fall, es wurde vielmehr gefunden, daß beim Erhitzen des Montmorillonits Wasser in zwei ziemlich scharf voneinander getrennten Temperaturbereichen abgegeben wird, was z. B. bei der differentiellen Thermoanalyse (DTA) durch zwei endotherme Entwässerungsmaxima angezeigt wird.

Es muß also angenommen werden, daß die OH-Ionen in der Oktaederschicht in verschiedenartiger Bindung vorliegen, oder aber, daß OH-Ionen auch in den zwei tetraedrisch koordinierten Si(Al)—O-Schichten

² *C. E. Marshall*, Z. Kristallogr., Abt. A **91**, 433 (1935).

³ *E. Maegdefrau* und *U. Hofmann*, Z. Kristallogr., Abt. A **98**, 299 (1937).

⁴ *S. B. Hendricks*, J. Geol. **50**, 276 (1942).

⁵ *C. S. Ross* und *S. B. Hendricks*, U. S. Geol. Survey Prof. Paper No. 205-B (1945).

eingebaut sein können. Letztere Annahme wurde nun bei zwei Abänderungen der *HEW*-Struktur des Montmorillonits berücksichtigt, die von *C. H. Edelman* und *J. Ch. L. Favejee*⁶ bzw. von *D. McConnell*⁷ vorgeschlagen wurden.

C. H. Edelman und *J. Ch. L. Favejee* nahmen an, daß auch in die Tetraederschicht OH-Ionen eingebaut sind, und zwar so, daß eine Anzahl von Si—O-Tetraedern invertiert sind (cis- und trans-Lagen), daß sie also mit den Tetraederspitzen nach der Zwischenschicht gerichtet sind. An den Tetraederspitzen befinden sich demnach OH-Ionen, die den Einbezug von Wassermolekülen und von Kationen in die Zwischenschicht bewirken. Die von *C. H. Edelman* und *J. Ch. L. Favejee* angenommenen invertierten Si—O—OH-Tetraeder würden zwar die Deutung des zweiten Entwässerungsmaximums zulassen, aber die Dimensionen des *Edelman-Favejeeschen* Modells entsprechen nicht den Gitterdimensionen, die aus den Röntgenogrammen nach *Debye-Scherrer* berechnet wurden. Dies bezieht sich insbesondere auf die Basalabstände, deren funktionelle Abhängigkeit von den in die Zwischenschicht eingelagerten H₂O-Molekülen experimentell sehr eingehend studiert wurde⁸. Verschiedene Versuche, die unternommen wurden, um die *Edelman-Favejee*-Abänderung der *HEW*-Struktur zu stützen, konnten keine zwingenden Beweise für die Existenz invertierter Si—O—OH-Tetraeder im Montmorillonitgitter liefern⁹.

Auf grundsätzlich andere Weise versuchte *McConnell*⁷ das Problem des zweiten Entwässerungsbereiches zu lösen, und zwar durch die Annahme eines isomorphen Einbaues von OH-Tetraedern in die Si—O-Schicht. Aus räumlichen Gründen und auch rein ladungsmäßig läßt sich zwar der Einbau von OH-Tetraedern in die Silizium-Sauerstoff-Schicht erklären, jedoch bereits *McConnell*⁷ wies darauf hin, daß ein exakter Nachweis solcher OH-Tetraeder nur auf Grund sehr präziser Analysen erbracht werden kann, was von ihm in der Folge auch versucht wurde¹⁰.

Wir möchten hier jedoch nachdrücklich hervorheben, daß Präzisionsanalysen nur dann einen Sinn haben bzw. nur dann ausgewertet werden

⁶ *C. H. Edelman* und *J. Ch. L. Favejee*, Z. Kristallogr., Abt. A **102**, 417 (1940).

⁷ *D. McConnell*, Amer. Min. **35**, 166 (1950).

⁸ *W. F. Bradley*, *R. E. Grim* und *G. L. Clark*, Z. Kristallogr., Abt. A **97**, 216 (1937). — *U. Hofmann* und *A. Hausdorf*, *ibid.*, Abt. A **104**, 265 (1942). — *C. W. Brindley*, X-Ray Identification etc of Clay Minerals, S. 101 ff. London. 1951.

⁹ *G. Berger*, Chem. Weekbl. **38**, 42 (1941). — *E. Forstlind*, Svenska Forsknings-Inst. Cement och Betong, Kgl. Tekn. Högskol. Stockholm Medd. No 11 (1948); No 17 (1952). — *H. Dewel*, *G. Huber* und *Hs. H. Günthard*, Helv. Chim. Acta **35**, 1799 (1952).

¹⁰ *D. McConnell*, Clay Min. Bull. **1**, 178 (1951).

können, wenn sie sich auf einheitliche und bezüglich ihrer chemischen Zusammensetzung genau definierte Substanzen beziehen. Eben dies ist jedoch bei den in der Natur vorkommenden Montmorilloniten keineswegs der Fall oder doch zumindest sehr problematisch. Es wurde zwar verschiedentlich versucht, natürlich vorkommende Montmorillonite zu reinigen, etwa durch Fraktionieren mittels der Ultrazentrifuge, oder

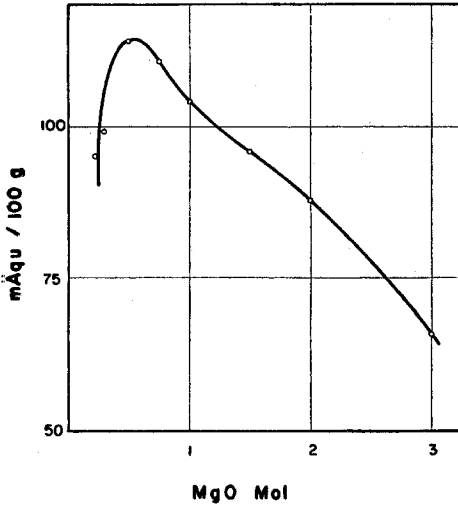


Abb. 1. Abhängigkeit der Austauschkapazität der synthetischen Mg-Präparate von der bei der Synthese vorgelegten MgO-Menge.

durch Zentrifugieren von auf verschiedene Weise stabilisierten Montmorillonit-Suspensionen¹¹. Der komplizierte Aufbau der Montmorillonite ergibt jedoch eine große Reihe verschiedener, ihrer Zusammensetzung nach sehr fein abgestufter Komplexe (siehe Tabelle 3), die wohl kaum in reine, einheitliche Substanzen fraktioniert werden können. Beim Studium des Verhaltens von in der Natur vorkommenden Montmorilloniten ist man überdies auf Präparate einer bestimmten Zusammensetzung angewiesen und es liegt keine Möglichkeit vor, die Zusammensetzung dieser Präparate in gesetzmäßiger Weise zu variieren.

Wir versuchten daher die Anordnung der OH-Gruppen im Montmorillonitgitter, die nach Gesagtem maßgebend ist für die Austauschkapazitäten, die Quellung und das Entwässerungsverhalten der Montmorillonite, an synthetischen Montmorillonitpräparaten festzustellen, und zwar an einer ganzen Reihe von Präparaten, deren Zusammensetzung je nach den bei der Synthese herrschenden Bedingungen nach Belieben variiert werden kann. Wir nahmen dabei an, daß die Eigenschaften der synthetischen Präparate in funktioneller Weise von deren chemischer Zusammensetzung abhängen werden, was natürlich einen tieferen Einblick in den Gitteraufbau der Montmorillonite ermöglichen würde.

2. Experimenteller Teil.

Die Synthese unserer Montmorillonitpräparate erfolgte hydrothermal nach der von *W. Noll*¹² angegebenen Arbeitsweise. Zunächst verfahren wir

¹¹ Siehe z. B.: *A. Mathieu-Sicaud, J. Mering* und *I. Perrin-Bonnet*, Bull. soc. min. France 74, 439 (1951).

¹² *W. Noll*, N. Jb. Mineral., Abt. A 70, 65 (1935); Chemie d. Erde 10, 129 (1936).

so, daß Gemenge gesondert hergestellter $\text{Al}(\text{OH})_3$ - und $\text{SiO}_2 \cdot \text{aq}$ -Gele von entsprechender molarer Zusammensetzung nach Zugabe von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ bzw. NaOH hydrothermal behandelt wurden. Wir erhielten jedoch bei dieser Arbeitsweise Präparate, deren *Debyeogramme* außer den Montmorillonitlinien auch eine starke diffuse Schwärzung im Gebiete kleiner Winkel aufwiesen, die durch nicht umgesetzte amorphe Kieselsäure verursacht wurde. Wir arbeiteten daher nun so, daß zunächst durch Ansäuern von Wasserglaslösungen mit Salzsäure amorphe Kieselsäure gefällt, dann gründlich gewaschen und schließlich dialysiert wurde. Dem reinen Kieselsäuregel wurde nun Aluminiumchloridlösung zugegeben und dann wurde mit Ammoniak Aluminiumhydroxyd auf dem Kieselsäuregel ausgefällt. Das Gelgemenge, das die molare Zusammensetzung $1 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 4 \text{ SiO}_2$ hatte, wurde gewaschen und dann durch Dialysieren vom Elektrolyten befreit. Dabei ging jedoch etwas Kieselsäure verloren, so daß schließlich ein Gemenge der Zusammensetzung $1 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 3,73 \text{ SiO}_2$ resultierte. Dem Al_2O_3 - SiO_2 -Gel wurden jeweils verschiedene Mengen von frisch gefälltem und gewaschenem Magnesiumhydroxyd zugegeben. Die gereinigten Reaktionsgemische wurden in lose verschließbare Silberröhren gefüllt und mit Wasser überschichtet.

Die hydrothermalen Synthesen wurden in einem elektrisch geheizten, mit Temperaturregler versehenen Stahlautoklaven bei 312°C ausgeführt. Der Füllungsgrad wurde dabei so gewählt, daß sich ein Druck von 100 atü einstellte, der mittels Manometers gemessen wurde. Die Reaktionsgemische wurden diesen Versuchsbedingungen durch 4 Tage hindurch ausgesetzt, welche Zeit genügte, damit die Reaktion vollständig verlief (Kontrolle durch Pulverdiagramm). Bei niedrigeren Temperaturen (300°C) bzw. Drucken (85 atü), sowie auch bei kürzeren Reaktionszeiten (3 Tage) resultierten Präparate, aus deren *Debyeogrammen* ersichtlich war, daß sie noch amorphe Kieselsäure enthielten.

Die synthetischen Montmorillonitpräparate wurden analysiert und ihre Austauschkapazitäten wurden nach *R. Mackenzie*¹³ bestimmt. Ferner wurde die Röntgenstruktur (*Debye-Scherrer*) und das thermische Verhalten der Substanzen untersucht, und zwar sowohl mittels Differential-Thermoanalyse als auch mittels einer Thermowaage. Alle Resultate wurden auf die bei 300°C getrockneten Substanzen umgerechnet.

Bei den Synthesen der Mg-Montmorillonite wurden dem Gelgemenge der Zusammensetzung $1 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 3,73 \text{ SiO}_2$ veränderliche Mengen von

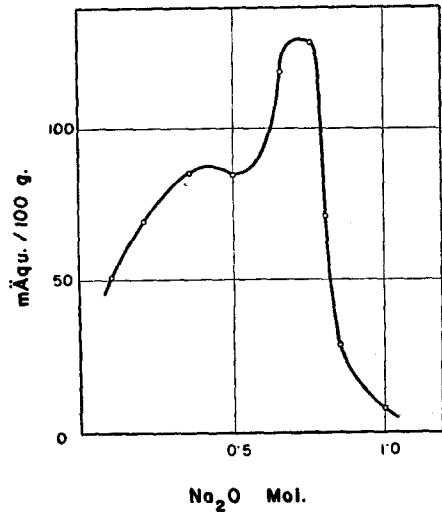


Abb. 2. Abhängigkeit der Austauschkapazität der synthetischen Na-Präparate von der bei der Synthese vorgelegten Na_2O -Menge.

¹³ *R. Mackenzie*, *J. Coll. Sci.* **6** 219 (1951).

Mg(OH)₂ vorgelegt, und zwar im Molbereich von 0,20 bis 3,00 Mol MgO. Bei der Synthese der Na-Montmorillonite variierte das vorgelegte Natriumhydroxyd im Molbereiche von 0,1 bis 1,0 Mol Na₂O.

Tabelle 1. Chemische Zusammensetzung der synthetischen Mg-Montmorillonite.

Reaktionsansatz: 1 Al₂O₃ + 3,73 SiO₂ + x MgO.
Versuchsbedingungen: 312° C, 100 Atm., 4 Tage.

Versuch Nr.	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
x Mol MgO vorgelegt .	0,20	0,30	0,50	0,75	1,00	1,50	2,00	3,00
Al ₂ O ₃ %	32,83	30,28	28,45	30,04	28,39	30,13	32,24	37,31
SiO ₂	58,14	59,92	59,16	56,62	55,36	52,81	50,58	44,92
MgO	2,94	2,89	5,81	7,26	9,97	10,02	9,35	8,55
H ₂ O	6,46	6,76	6,05	6,22	6,36	7,19	7,74	9,28
Austauschkapazität mÄqu/100g	95	98	114	111	104	96	88	66
Röntgenbefund ...	K + M	(K) + M				M		

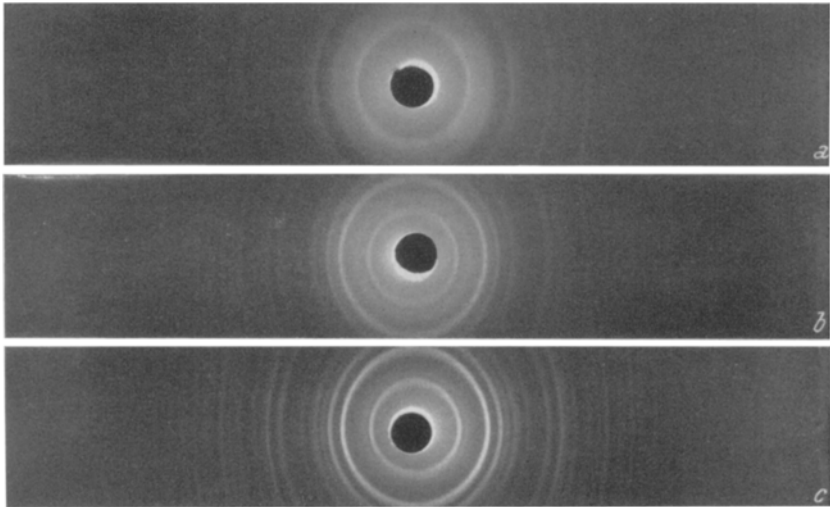


Abb. 3. Pulverdiagramme der Na-Präparate: a) 0,2 Mol Na₂O, b) 0,65 Mol Na₂O, c) 1 Mol Na₂O.

Die Reaktionsansätze, die Zusammensetzung der Syntheseprodukte, deren Austauschkapazitäten und die röntgenographischen Befunde sind für die Präparate der Magnesium-Montmorillonite in Tabelle 1 wiedergegeben.

Aus Tabelle I ist ersichtlich, daß mit Zunahme der der Synthese vorgelegten MgO-Menge der Al₂O₃-Gehalt der Präparate zunächst fällt, um bei weiterer Zunahme von MgO wieder anzuwachsen. Bezüglich des

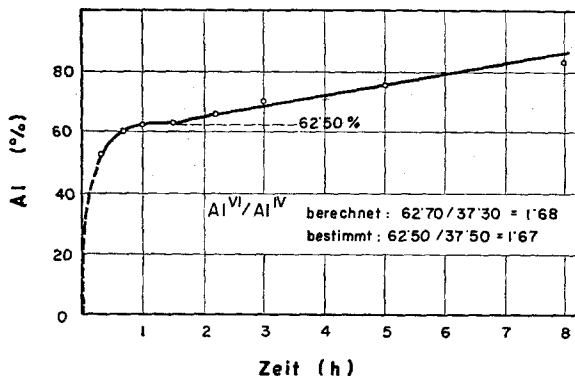


Abb. 4. Lösungsgeschwindigkeit des Präparats VIII (3 Mol MgO) in 3,5 n HCl, bei 95° C.

Einbaues von MgO in das Gitter haben wir vorerst eine geringe Abnahme, dann einen starken Anstieg bis zu einem Maximum und schließlich wieder ein Abfallen des MgO-Gehaltes. Der Kieselsäuregehalt geht durch ein Maximum, das zwischen 0,30 und 0,50 Mol MgO erreicht wird, während

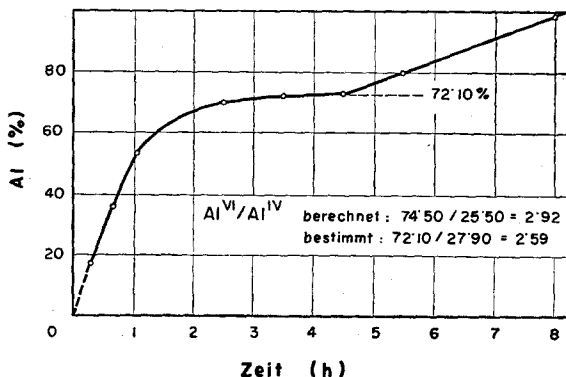


Abb. 5. Lösungsgeschwindigkeit des Präparats V (1 Mol MgO) in 3,5 n HCl, bei 95° C.

der Wassergehalt bei 0,5 Mol MgO durch ein Minimum geht. Die Austauschkapazitäten steigen zunächst an, erreichen bei 0,5 Mol MgO ein Maximum von 114 mÄqu/100 g, um dann wieder zu fallen.

Die Abhängigkeit der Austauschkapazitäten der Mg-Präparate von den vorgelegten MgO-Mengen sind in Abb. 1 graphisch wiedergegeben. Es ist somit ersichtlich, daß mit wachsender MgO-Menge die Austausch-

werte steil steigen, um bei 0,5 Mol MgO ein Maximum von zirka 114 mÄqu/100 g zu erreichen. Bei weiterem Anwachsen von MgO fällt dann die Austauschkapazität wieder und beträgt bei der höchsten von uns verwendeten MgO-Menge (3 Mol) nur noch 66 mÄqu/100 g. Die Debye-Scherrer-Aufnahmen (CuK α , Ni-Filter, 35 kV, 14 mA, Kamera $\varnothing = 57$ mm) zeigten, daß die Präparate bei kleiner MgO-Menge viel Kaolinit neben wenig Montmorillonit enthielten. Mit zunehmendem MgO fällt der Kaolinitgehalt und vom Maximum der Austauschkurve an liegen nur noch Mg-Montmorillonite vor. Unsere Befunde stehen übrigens im Einklang mit den Versuchsergebnissen, die von W. Noll¹² bei der hydrothermalen Synthese der Montmorillonite erhalten wurden.

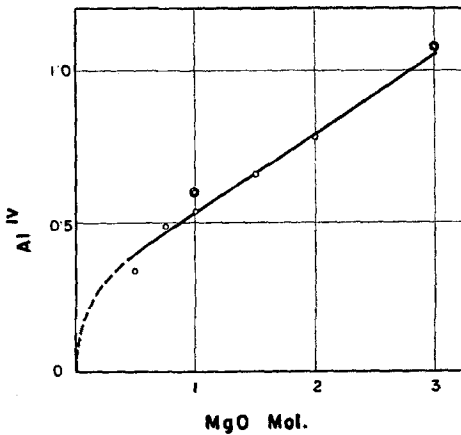


Abb. 6. Abhängigkeit des nach C. S. Ross und S. B. Hendricks berechneten, in die Tetraederschicht eingebauten Al^{IV} von der bei der Synthese vorgelegten MgO-Menge. Die Doppelkreise geben die nach C. W. Brindley experimentell bestimmten Al^{IV}-Werte an.

In Tabelle 2 ist die Zusammensetzung einiger Na₂O-Präparate wiedergegeben. Den Verlauf der Austauschkurve der Na-Präparate zeigt Abb. 2, aus der ersichtlich ist, daß der Kationenaustausch der Na-Präparate wesentlich von der Austauschkurve der Mg-Montmorillonite abweicht. Auch hier erfolgt zwar bei wachsend vorgelegter Na₂O-Menge zunächst ein Anstieg der Austauschkapazitäten, doch verläuft die Kurve nicht so steil

wie bei den Mg-Präparaten. Bei etwa 0,4 Mol Na₂O wird ein Maximum von 88 mÄqu/100 g erreicht und mit weiterer Zunahme von Na₂O fällt die Austauschkurve und geht bei etwa 0,55 Mol Na₂O durch ein Minimum von zirka 82 mÄqu/100 g. Dann erfolgt wieder ein Anstieg

Tabelle 2. Chemische Zusammensetzung der synthetischen Na-Präparate.

Nr.	XXIII	XXV	XXVIII
x Mol Na ₂ O	0,20	0,50	0,85
Al ₂ O ₃ %	28,79	30,65	27,86
SiO ₂	60,56	57,45	54,49
Na ₂ O	3,25	4,57	10,21
H ₂ O (100° C)	7,32	7,32	3,34
Austauschkapazität, mÄqu/100 g	68	84	28

zu einem zweiten Maximum, das bei etwa 0,72 Mol Na_2O liegt und den hohen Austauschwert von 130 mÄqu/100 g erreicht. Mit weiterem Anstieg von Na_2O fällt schließlich die Austauschkurve ziemlich steil ab und bei 1 Mol Na_2O beträgt der Austauschwert nur noch etwa 7 mÄqu/100 g. Auch bei den Na-Präparaten zeigen die Pulveraufnahmen bei kleinen Na_2O -Mengen die Bildung von Kaolinit neben Montmorillonit an. Bei etwa 0,3 Mol Na_2O treten jedoch neue Linien auf, die dem Analcim entsprechen. Im Bereiche des zweiten Maximums, also bei extrem großer Austauschkapazität, ergeben die *Debyeogramme* diffuse Linien, und zwar sowohl die des Na-Montmorillonits, als auch die Linien des Analcims, was den hohen Austauschwert verständlich macht. Entlang des abfallenden Kurvenastes wurde schließlich nur noch Analcim gefunden. Aus dem gesamten Kurvenverlauf der Na-Präparate muß also geschlossen werden, daß es sich dabei um die Überlagerung der Austauschwerte von mindestens drei Substanzen handelt. Auf Abb.3 sind die Pulveraufnahmen von drei Na_2O -Präparaten wiedergegeben, aus denen ersichtlich ist, daß bei 0,2 Mol Na_2O (a) vorwiegend Kaolinit entsteht, daß bei 0,65 Mol Na_2O (b) ein Gemenge von Analcim und Montmorillonit vorliegt und daß schließlich bei 1 Mol Na_2O (c) nur noch Analcim gebildet wird.

Auf Grund dieser Versuchsergebnisse eliminierten wir daher vorerst die nicht einheitlichen, mit Na_2O erhaltenen Syntheseprodukte und verwendeten für die weiteren Versuche und Berechnungen die synthetischen Mg-Montmorillonite, und zwar auch nur die röntgenographisch definierten Präparate, die von 0,5 Mol MgO an erhalten wurden, die also keinen Kaolinit enthielten.

Unter Verwendung der analytisch ermittelten Zusammensetzung und der experimentell bestimmten Austauschwerte berechneten wir nach dem von C. S. Ross und S. B. Hendricks⁵ angegebenen Schema die molare Zusammensetzung dieser synthetischen Mg-Montmorillonite. Die auf Tabelle 3 angegebene molare Zusammensetzung der synthetischen

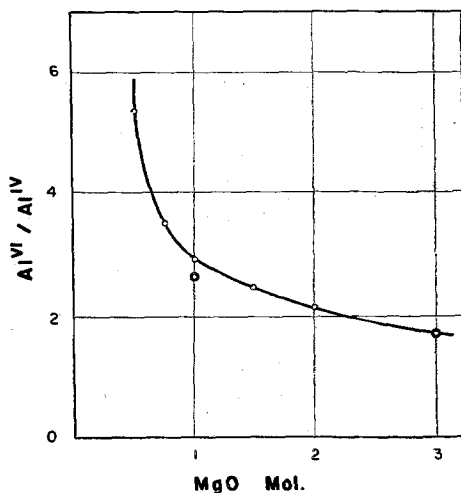


Abb. 7. Abhängigkeit des nach C. S. Ross und S. B. Hendricks berechneten Verhältnisses $\text{Al}^{\text{VI}}/\text{Al}^{\text{IV}}$ von der der Synthese vorgelegten MgO-Menge. Die nach C. W. Brindley experimentell bestimmten Werte wurden mit Doppelkreisen bezeichnet.

Mg-Montmorillonite basiert demnach auf der *HEW*-Struktur und wir versuchten nun in der Folge die errechneten Formeln experimentell zu sichern, und zwar sowohl bezüglich der Ursache der Austauschkapazität der Syntheseprodukte, als auch hinsichtlich deren Verhalten bei der thermischen Dehydratation.

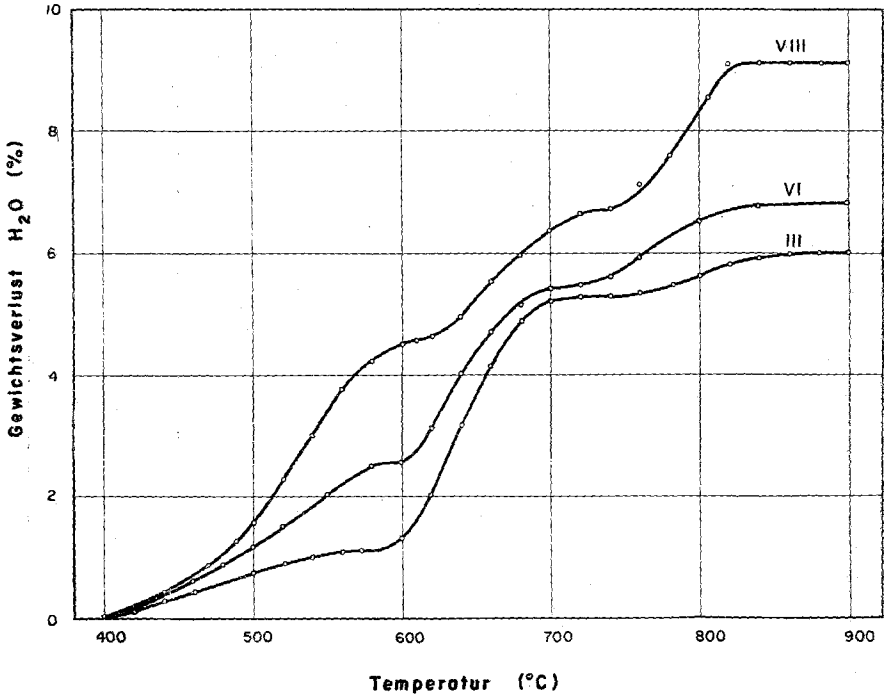


Abb. 8. Mit der Thermowaage bestimmter Dehydratationsverlauf der Präparate III (0,5 Mol MgO), VI (1,5 Mol MgO) und VIII (3 Mol MgO).

Tabelle 3. Molare Zusammensetzung der synthetischen Mg-Montmorillonite.

Nr. III	(Si _{3,67} Al _{0,33}) (Al _{1,75} Mg _{0,32}) O ₁₀ (OH) ₂ x _{0,44}
Nr. IV	(Si _{3,51} Al _{0,49}) (Al _{1,71} Mg _{0,47}) O ₁₀ (OH) ₂ x _{0,42}
Nr. V	(Si _{3,47} Al _{0,53}) (Al _{1,55} Mg _{0,74}) O ₁₀ (OH) ₂ x _{0,40}
Nr. VI	(Si _{3,35} Al _{0,65}) (Al _{1,58} Mg _{0,77}) O ₁₆ (OH) ₂ x _{0,37}
Nr. VII	(Si _{3,23} Al _{0,77}) (Al _{1,66} Mg _{0,73}) O ₁₀ (OH) ₂ x _{0,33}
Nr. VIII	(Si _{2,93} Al _{1,07}) (Al _{1,80} Mg _{0,71}) O ₁₀ (OH) ₂ x _{0,25}

$$x = \text{Mg}/2.$$

Das *HEW*-Modell der Montmorillonite trägt, wie bereits erwähnt wurde, der Austauschkapazität dadurch Rechnung, daß einerseits der Einbau von Al-Ionen in die tetraedrischen Si—O-Schichten (Al^{IV}),

andererseits aber der isomorphe Ersatz des Aluminiums der Oktaederschicht (Al^{VI}) durch Mg-Ionen, das Auftreten von negativen Ladungen verursachen. Die Anzahl der Al^{VI} -Ionen, die mit den Mg-Ionen der Oktaederschicht den Kationenaustausch und die Wasseraufnahme in die Zwischenschicht verursachen, läßt sich aus den Analyseergebnissen und aus den experimentell ermittelten Austauschkapazitäten, etwa nach *C. S. Ross* und *S. B. Hendricks*, berechnen. Diese rechnerisch ermittelten Anteile des in die Tetraederschicht eingebauten Aluminiums konnten wir jedoch auch experimentell verifizieren, und zwar nach einer Methode, die von *G. E. Brindley* und *R. F. Youell*¹⁴ bei der Bestimmung des Verhältnisses Al^{VI}/Al^{IV} im Peninit verwendet wurde. Wir behandelten demnach jeweils 0,5 g der vorerst bei 300° C getrockneten, synthetischen Mg-Montmorillonite bei 95° C mit 3,5 n HCl und bestimmten das in Lösung gegangene Aluminium in Abhängigkeit von der Zeit. Aus der auf Abb. 4 graphisch wiedergegebenen Lösungskurve des Präparats VIII (3 Mol MgO vorgelegt) ist ersichtlich, daß die

Lösungsgeschwindigkeit zunächst steil ansteigt, dann einen durch kurze Zeit hindurch konstanten Wert annimmt, durch dessen Lage die oktaedrisch gebundene Al-Menge bestimmt ist. Der darauf folgende flach ansteigende lineare Verlauf der Kurve entspricht der Auflösung des tetraedrisch koordinierten Aluminiums. Die Diskontinuität der Lösungskurve des Präparats VIII bei 62,5% Al entspricht demnach einem Verhältnis $Al^{VI}/Al^{IV} = 1,67$, was gut mit dem nach *C. S. Ross* und *S. B. Hendricks* berechneten Verhältnis von 1,68 übereinstimmt.

Abb. 5 zeigt die Lösungskurve des synthetischen Präparats V (1 Mol MgO), bei dem das Verhältnis $Al^{VI}/Al^{IV} = 2,54$ beträgt, während die

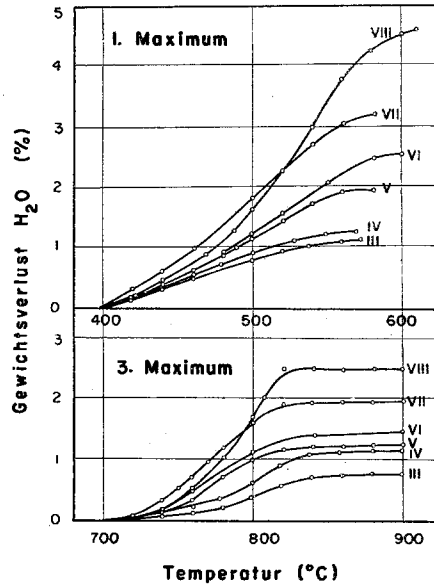


Abb. 9. 1. und 3. Dehydratationsmaximum der synthetischen Mg-Montmorillonite (0,5 bis 3,0 Mol MgO); die Nullpunkte der einzelnen Kurven sind auf die jeweiligen Inflexionspunkte der gesamten Dehydratationskurven bezogen.

¹⁴ *G. W. Brindley* und *R. F. Youell*, Acta Crystallogr. (London) 4, 495 (1951).

Rechnung 2,92 ergab. Aus den Abb. 4 und 5 ist ersichtlich, daß die Lösungsgeschwindigkeit beim Präparat VIII größer ist als beim Präparat V. Dieses Verhalten erklärt sich dadurch, daß das Präparat V infolge der kleineren Anzahl der in die Tetraederschicht eingebauten Al^{IV} -Ionen stabiler ist als das Präparat VIII, bei dem die Anzahl der Al^{IV} -Ionen fast doppelt so groß ist. Die nach *G. W. Brindley* und *R. F. Youell* experimentell bestimmten Al^{IV} -Werte der Präparate V und VIII sind in Abb. 6, die die Abhängigkeit des tetraedrischen Al^{IV} von den der

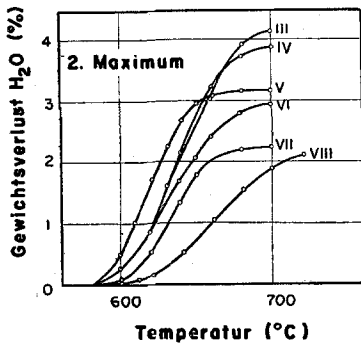


Abb. 10. 2. Dehydratationsmaximum der synthetischen MgO-Präparate (0,5 bis 3,0 Mol MgO); die Nullpunkte sind auf die jeweiligen Inflexionspunkte der Dehydratationskurven bezogen.

Synthese vorgelegten MgO-Mengen wiedergibt, mit Doppelkreisen gekennzeichnet, um die gute Übereinstimmung der experimentell bestimmten mit den berechneten Al^{IV} -Werten anzuzeigen. Der MgO-Zusatz zum System $Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ bewirkt also unter hydrothermalen Bedingungen nicht nur eine Verdrängung des Aluminiums aus der Oktaederschicht, er verursacht vielmehr auch den Einbau des Aluminiums in die Tetraederschicht. Es kommt dabei aber auch notwendigerweise zu einer Verschiebung des Al^{VI}/Al^{IV} -Verhältnisses, und zwar im Sinne der Abnahme dieses Verhältnisses als einfacher Funktion

der bei der Synthese vorgelegten MgO-Menge, wie aus Abb. 7 ersichtlich ist. Auch hier wurden die experimentell bestimmten Werte für Al^{VI}/Al^{IV} mit Doppelkreisen eingetragen.

Unsere Versuchsergebnisse bestätigen somit die Richtigkeit des modifizierten *HEW*-Modells des Montmorillonits, und zwar insbesondere bezüglich des strukturbestimmenden Einflusses des Magnesiums. Um diesen Einfluß auch quantitativ zu erfassen, müßte man allerdings die Kinetik der hydrothermalen Montmorillonitsynthese untersuchen.

Strukturmäßig betrachtet, bleibt jedoch immer noch die Lage und die Funktion der OH-Gruppen im Montmorillonit ungeklärt, ein Problem also, das zum Strukturvorschlag von *C. H. Edelman* und *J. Ch. L. Favejee* führte und das neuerdings *D. McConnell* zur interessanten Vorstellung über die Struktur der Tetraederschicht veranlaßte. Ohne zunächst zu diesen in der Literatur eingehend behandelten Strukturvorschlägen Stellung nehmen zu wollen, möchten wir vorerst über eigene experimentelle Ergebnisse berichten, die sich auf die thermische Dehydratation der Montmorillonite beziehen, Ergebnisse, die uns geeignet erscheinen, das Problem des OH-Einbaues ins Montmorillonitgitter von einem neuen

experimentellen Standpunkt aus zu betrachten. Wir machten nämlich bereits vor längerer Zeit bei der Bestimmung des Wasserverlustes in Abhängigkeit von der Temperatur an natürlichen Montmorilloniten die Beobachtung, daß das Wasser nicht in zwei, sondern in drei scharf voneinander getrennten Temperaturintervallen aus den Montmorilloniten austritt. Bei der Wiederholung der Entwässerungsversuche mit einer Thermowaage konnten wir diese früher gemachte Beobachtung in vollem Umfange bestätigen, und zwar sowohl an den synthetischen Mg-Montmorilloniten, als auch an den Na-Präparaten. Bei diesen Versuchen betragen die Einwaagen der lufttrockenen Präparate 0,5 g und der Temperaturanstieg erfolgte mit etwa 3° C pro Min. Die Versuche ergaben in allen Fällen reproduzierbar und einwandfrei, daß das Wasser sowohl aus den synthetischen Mg-, als auch aus den Na-Präparaten in drei scharf voneinander getrennten Temperaturintervallen aus dem Gitter frei wird. In Abb. 8 ist der Entwässerungsverlauf an drei synthetischen Mg-Montmorilloniten wiedergegeben. Beim Erhitzen wird zunächst das Zwischenschichtwasser, und zwar bis etwa 400° C frei (in Abb. 8 nicht eingetragen). Dann erfolgt der Wasseraustritt aus dem Gitter, und zwar in 1. Stufe zwischen 400° C und 600° C, in 2. Stufe zwischen 600° C und 730° C und schließlich in 3. Stufe zwischen 730° C und etwa 850° C. In Abb. 8 ist der Übersichtlichkeit halber der Verlauf der Entwässerungskurven für nur drei Präparate wiedergegeben und der Beginn der Kurven wurde auf 400° C (die Temperatur des Wasseraustrittes aus dem Gitter) bezogen. Um den Vergleich der Größe der Entwässerungsstufen aller Präparate zu ermöglichen, ist in Abb. 9 die 1. und die 3. Stufe gesondert eingezeichnet, während in Abb. 10 der Verlauf der 2. Entwässerungsstufe der Mg-Präparate wiedergegeben ist.

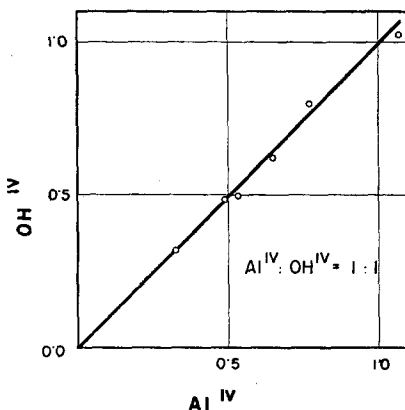


Abb. 11. Das Verhältnis von OH^{IV} , berechnet aus dem 3. Maximum, zu Al^{IV} .

3. Diskussion der Versuchsergebnisse.

Man könnte nun annehmen, daß die drei Dehydratationsstufen dadurch zustande kommen, daß das zwischen 400° und 600° C freiwerdende Wasser infolge des bei diesen Temperaturen sehr hohen Wasserdampfdruckes hydrothermale Reaktionen verursacht, wie wir dies z. B. bei

der Dehydratation von Hydrargillit feststellen konnten, bei der sekundär hydrothermal Böhmit gebildet wird.

Dieser Deutung der Dehydratationskurven widersprechen jedoch die Resultate, die sich beim Vergleich eben dieser Kurven mit den sowohl rechnerisch, als auch experimentell festgestellten Werten der Verteilung des Aluminiums auf die Oktaeder-, bzw. Tetraederschichten des Montmorillonits ergeben, wobei folgende bemerkenswerte Beziehungen festgestellt werden können:

1. Mit steigender Menge des der Synthese vorgelegten Magnesiumoxyds, also mit Zunahme des tetraedrischen Al^{IV} , erfolgt ein Anwachsen

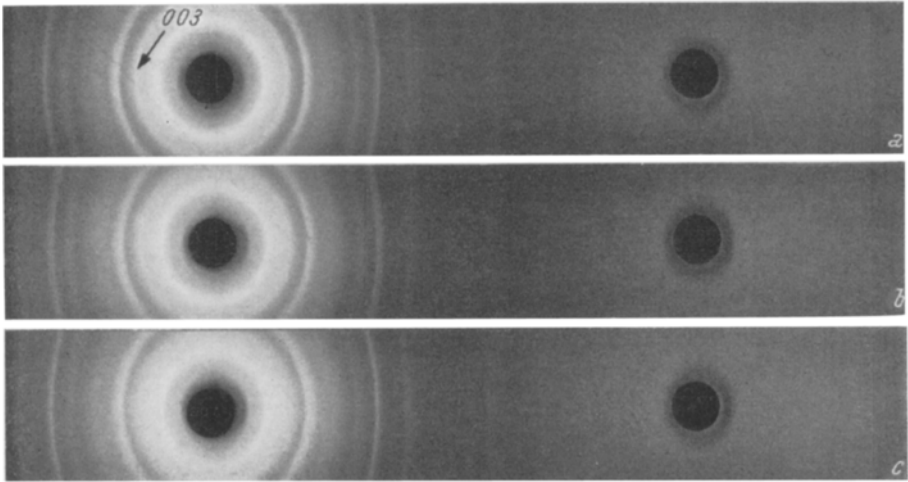


Abb. 12. Pulverdiagramme der bei $380^{\circ}C$ getrockneten, der Thermowaage entnommenen Präparate V, VII und VIII.

sowohl der 1. als auch der 3. Entwässerungsstufe. Der Vergleich des tetraedrisch gebundenen Al^{IV} mit der OH-Menge, die der 3. Stufe entspricht, ergibt eine lineare Abhängigkeit, wie dies aus Abb. 11 ersichtlich ist. Die Anzahl der OH-Ionen wurde aus den Wassermengen der 3. Stufe (Abb. 9) und den in Tabelle 3 angegebenen Molekularformeln berechnet, was nicht ganz exakt ist, da ja das Rechnungsschema nicht alle Eigenschaften der Montmorillonite umfaßt. Unter Berücksichtigung der Stabilität der tetraedrisch koordinierten Ionen könnte man somit annehmen, daß das Wasser des 3. Entwässerungsmaximums von in die Tetraederschicht eingebauten OH-Ionen stammt, die in der Folge, wie in Abb. 11, mit OH^{IV} bezeichnet werden sollen. Diese Anordnung würde nun für den Strukturvorschlag von *D. McConnell* sprechen, der den Einbau von OH-Tetraedern in die Si—O-Schicht vorschlägt. Nimmt man ferner an, daß die OH-Tetraederspitzen mit ihren OH-Ionen in

die Oktaederschicht eingelagert sind, so ließe sich auch das Anwachsen der 1. Entwässerungsstufe mit zunehmendem Al^{IV} -Gehalt erklären.

2. Es ist ferner aus den Entwässerungskurven ersichtlich, daß die 2. Entwässerungsstufe mit zunehmender Al^{IV} -Menge abnimmt. Vergleicht man die OH-Menge der 2. Stufe mit der Summe der oktaedrisch

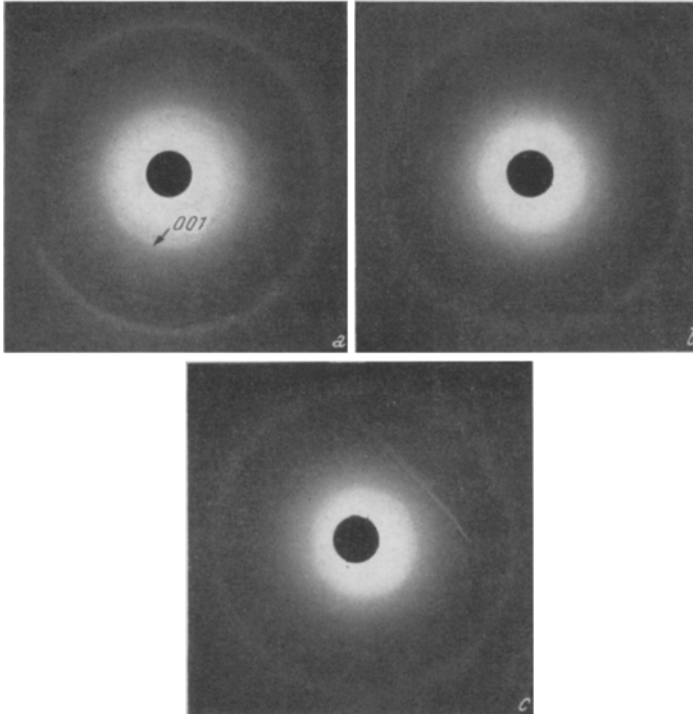


Abb. 13. 001-Interferenzen der Präparate V, VII und VIII ($380^{\circ}C$).

gebundenen Ionen ($Al^{VI} + Mg^{VI}$), so ergibt sich auch hier eine lineare Abhängigkeit. Als Grenzfall, der wahrscheinlich nicht realisierbar ist, würde bei entsprechender Menge des der Synthese vorgelegten Magnesiumoxyds die 2. Stufe schließlich gänzlich verschwinden. Der entsprechende Montmorillonit läßt sich allerdings nicht nach dem von *C. S. Ross* und *S. B. Hendricks* angegebenen Schema formulieren, da die Menge des bei der Erhitzung austretenden Wassers viel zu groß ist. Man könnte zwar mit diesen Autoren annehmen, daß ein Gemenge vorliegt, jedoch konnte ein solches weder aus *Debye*-Aufnahmen, noch aus den DTA-Kurven nachgewiesen werden.

3. Mit abnehmender Menge des der Synthese vorgelegten Magnesiumoxyds fällt die Anzahl der tetraedrischen Al^{IV} -Ionen und gleichfallend

erfolgt auch eine Abnahme der 1. und 3. Entwässerungsstufe. Auch hier haben wir einen Grenzfall, und zwar würde dabei ein Montmorillonit resultieren, der nur ein Entwässerungsmaximum bei etwa 750° C aufweisen würde. In diesem Falle ließe sich die Idealstruktur durch die Formel $\text{Si}_4^{\text{IV}}(\text{Al}_{1,22}\text{Mg})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ wiedergeben, wobei allerdings auch hier die Anzahl der OH-Ionen problematisch ist.

Die Pulveraufnahmen der bei 380° C dem Ofen der Thermowaage entnommenen und sogleich in *Mark*-Röhrchen abgeschmolzenen Präparate V, VII und VIII zeigen, daß bei der hydrothermalen Synthese durchwegs gut ausgebildete (kristallisierte) Montmorillonite gebildet wurden. Aus den Aufnahmen in Abb. 12 ist ersichtlich, daß mit wachsend vorgelegter MgO-Menge typische Veränderungen der 00l-Interferenzen auftreten. Besonders gut läßt sich dies an der 003-Interferenz bei 3,18 Å (Indizierung nach *U. Hofmann* und *A. Hausdorf*¹⁵) beobachten, die bei Präparat V noch sehr stark ist, bei Präparat VII eine deutliche Intensitätsabnahme erfährt und bei Präparat VIII bereits vollständig diffus ist. Analog verhalten sich natürlich auch die 001-Interferenzen, wie dies aus den Pulveraufnahmen der Abb. 13 hervorgeht. Auch hier ist deutlich ersichtlich, daß bei Präparat VIII (3 Mol MgO) die 001-Interferenz nicht mehr auftritt.

Es wurden auch *Debye-Scherrer*-Aufnahmen an Präparaten gemacht, die bei der Thermoanalyse jeweils nach Erreichung der drei Entwässerungsmaxima dem Ofen entnommen wurden. Über die Änderungen der Röntgenstrukturen der synthetischen Montmorillonite in Abhängigkeit von den drei Entwässerungsstufen wird gesondert berichtet werden.

Die bei der Dehydratation der Montmorillonite erhaltenen Versuchsergebnisse weisen demnach eindeutig darauf hin, daß eine präzise Strukturanalyse der Montmorillonite nur auf Grund der Kenntnis der Verteilung der OH-Gruppen im Montmorillonitgitter möglich ist, das heißt es muß festgestellt werden, welchen Gitterbereichen die bei den drei Entwässerungsstufen austretenden OH-Ionen angehören. Es wird in der Folge versucht werden, bei der Synthese der Montmorillonite DO-Ionen ins Gitter einzubauen, und zwar so, daß diese Ionen jeweils mittels einer der Reaktionskomponenten in das System eingetragen werden sollen. Die Bestimmung des D-Gehaltes der einzelnen Wasserfraktionen, die bei den drei Entwässerungsstufen erhalten werden, soll angeben, aus welcher Gitterschicht der Wasseraustritt erfolgt.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, Herrn Dr. *Matej Ferrich* für die mit großer Präzision durchgeführten chemischen Analysen der synthetischen Montmorillonitpräparate an dieser Stelle unseren besten Dank auszusprechen.

¹⁵ *U. Hofmann* und *A. Hausdorf*, Z. Kristallogr., Abt. A 104, 265 (1942).