

Karbamiddal érintkező montmorillonitok vizsgálata

II. Karbamidot tartalmazó Na- és H-montmorillonit termikus vizsgálata

LIBOR OSZKÁR, K. GRÁBER LEA és P. DONÁTH ÉVA

*ELTE Kémiai Technológiai Tanszék
és Közettan-Geokémiai Tanszék, Budapest*

Az irodalomban sok olyan közlemény található, amelyek arról szólnak, hogy a montmorillonitokhoz kötődő kationok minősége jelentősen befolyásolja az agyagásvány tulajdonságát [30]. E tulajdonságok között szerepel a montmorillonit vízfelvevő és duzzadóképesége [9, 10, 17, 18, 25, 47, 53], valamint kémiai reakcióképesége is [3, 6, 11, 14, 15, 21, 38, 39, 41, 43, 44, 57, 58, 60].

A különféle lelőhelyről származó, eltérő genetikájú montmorillonitok [19, 31, 56, 59], valamint az organo-montmorillonitok termikus viselkedését is már többen vizsgálták [4, 5, 7, 8, 49, 55, 66]. WEISS [62] és munkatársai [64] kaolinitet tartalmazó karbamid ömledék termikus bomlását tanulmányozták. WEISS és ROTHENSTEIN [63] kaolinnal érintkező vizes karbamid oldat termikus viselkedését vizsgálva azt találta, hogy a karbamid a kaolinit kristályrács $[\text{SiO}_4]^{4-}$ tetraédereinek oxigénjeihez H-híd kötéssel kapcsolódik.

A karbamid oldattal érintkező agyagásványok viselkedésének megismerése számos talajtani vonatkozásban is jelentőséggel bír [61].

Korábbi vizsgálataink alapján már kiderült, hogy a vizes karbamid oldattal érintkezésbe hozott H-montmorillonit lényegesen kisebb mértékben duzzadt, mint hasonló körülmények között a Na-montmorillonit. Reológiai viselkedése is eltért a Na-montmorillonitól, nem mutatott például tixotrópiát [32]. A kétféle kationmontmorillonit eltérő viselkedése arra enged következtetni, hogy a H- illetve a Na-montmorillonit kölesönhatása a karbamiddal vizes közegben eltér egymástól. Erre utal az a tapasztalat is, hogy az előduzzadt agyagásvány-rácsban vízmolekulák mellett a karbamid is a kristályrács bázisalapjai közé hatol [32].

A vizes karbamid oldattal érintkezésbe hozott kétféle montmorillonit eltérő viselkedésének értelmezése céljából vizsgáltuk e montmorillonitok termikus viselkedését. Feltételezhető volt ugyanis, hogy a derivatográfus vizsgálatok további adatokat szolgáltatnak a H- és Na-montmorillonitok tulajdonságának megismeréséhez.

Kísérleti rész és ennek értékelése

A derivatográfiai vizsgálatainkhoz karbamidot, Na- illetve H-montmorillonitot és 10%-os vizes karbamid oldattal 12. ill. 18,5 hónapon keresztül érintkezésbe hozott Na- és H-montmorillonitokat használtunk [32].

A keletkezett Na- és H-montmorillonit géleket centrifugálással választottuk el a velük érintkező oldatoktól. Ezután a vizes gélt vákuumban CaCl_2 fölött szobahőmérsékleten megszárítottuk. Az így előkészített anyagot használtuk a termikus vizsgálatokhoz. A vizes gélekre vonatkozó adatokat az 1. táblázat tartalmazza.

1. táblázat

Kationmontmorillonit-karbamid gél összetétele

(1) Minták neve	(2) Nedves gél súlya g	(3) Nedves gélben levő anyagok súly %			(4) A gélből szárítás alatt el- távozott víz súly %	(5) Szárított gél összetétele súly %		
		karbamid	víz	agyag- ásvány		karbamid	víz	agyag- ásvány
Na-montmorillonit-kar- bamid	5,75	5,04	86,26	8,70	82,7	29,0	21,0	50,0
H-montmorillonit- karbamid	2,21	10,86	65,60	23,54	105,5	31,7	—	68,3

A légszáraz H- és Na-montmorillonitokat az előzőekben ismertetett módon [32] készítettük. A vizsgált karbamid is az ott leírtakkal azonos minőségű.

A derivatográfias vizsgálatokat PAULIK—ERDEY-féle derivatográfával végeztük. Minden mintánál azonos körülmények között $10^\circ\text{C}/\text{perc}$ felfűtési gradienst alkalmaztunk.

Karbamid termikus vizsgálata

A karbamid termikus átalakulásánál végbemenő kémiai reakciók az egyes hőfokintervallumokban szimultán is lejátszódnak. E reakciókat a reakcióelegy felmelegítésének sebessége, a kérdéses hőfokon való tartózkodás ideje is befolyásolja [23, 35]. A derivatogram felvételekor észlelt változások tehát csak az adott ($10^\circ\text{C}/\text{perc}$) hőfokgradiens esetére vonatkoznak.

A karbamidot tartalmazó agyagásványok termikus viselkedésének értelmezéséhez elkészítettük egyazon hőfokgradiens mellett a karbamid derivatogramját is (1. ábra, 2. táblázat).

A karbamid általunk felvett derivatogramját az irodalomban megtalálható adatok alapján értékeltük és elsősorban a DTA görbe egyes csúcsaihoz rendelhető reakciókat próbáltuk értelmezni. Eszerint a karbamid megolvadása után részben ciánsavvá és ammóniává bomlik. A keletkező ciánsav karbamiddal *in statu nascendi* biuretté alakul át. 190°C fölött a biuret megolvad, majd 190 – 240°C hőmérsékleti intervallumban a biuretből ciánsav és ammónia képződik [51]. Ez az átalakulás 20% súlyvesztéssel párosul. Egyes szerzők szerint 190°C fölötti hőmérsékleten a biuret karbamiddá és ciánsavvá bomlik újra, majd a további hőmérsékletnövekedés hatása idézi elő a cianursav és amidel képződését [13]. E reakciók mellett 225°C -on a karbamidból cianursav és ammónia keletkezik [27, 35].

A derivatogram szerint 220 és 240°C között erős endoterm változás észlelhető, mely nagy (kb. 10,5%) súlyvesztéssel párosul. 240 – 260°C közötti hőmérsékleten 14,7%-os súlyvesztés következik be. Ekkor a biuret

2. táblázat

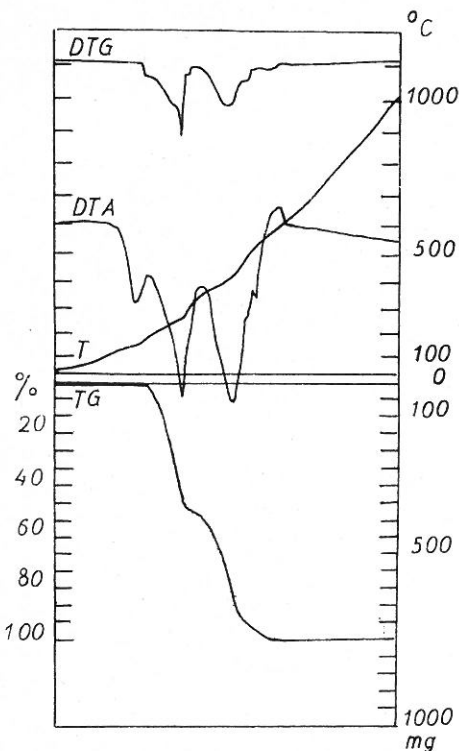
Karbamid súlyvesztési adatai derivatogramja alapján

(1) Csúcsmaximumok hőmérséklete °C	(2) Adott hőfokhoz tartozó súlyvesztés		(3) Hőmérséklet intervallum- hoz tartozó súlyvesztés	
	°C	%	°C	%
150 endoterm	190	1,33	0—190	1,33
	220	10,66	190—220	9,33
240 endoterm	240	21,32	220—240	10,66
260 endoterm	260	46,66	240—260	25,34
300 endoterm	320	49,33	260—320	2,67
	380	50,66	320—380	1,33
420 endoterm	460	92,00	380—460	41,34
480 endoterm	500	96,00	460—500	4,00
520 endoterm	545	98,66	500—545	2,66
580 exoterm	600	100,00	545—600	1,34
600 exoterm				

ciánsavval cianursavvá alakul át, valamint a ciánsav cianursavvá trimerizálódik [34, 35, 51]. E reakciók mellett azonban a biurettel a ciánsav feltehetően úgy is reakcióba lép, hogy amelid is képződik víz-vesztés közben [65]. A keletkezett víz a jelenlevő ciánsavval széndioxid és ammónia keletkezése közben reagál [33, 51]. Ezek a reakciók okozhatják az észlelt súlyváltozást.

A karbamid hőbomlása során 250 °C-nál megkeményedik [51], amit igen erős gázfejlődés előz meg. Ez utóbbi, erős gázfejlődéssel párosuló reakció a derivatogram szerint is ezen a hőmérsékleten játszódik le. A derivatogram hőfokgradiens görbéje ezen a hőmérsékleten a reakció lefolyása alatt állandó marad. Ez a reakció erősen endoterm változását jelzi.

SCHILTKNECHT szerint [51] 240 és 260 °C között vízdoldhatatlan láncpolimer keletkezik. Ennek megfelelően is elképzelhető, hogy szimultán reakciók jelenlétével kell számolni. 260—380 °C intervallumban a derivatogram alapján mindössze 4% volt a súlyvesztés. E hőfok-intervallumban tehát feltehetően polimerizációs reakciók alkotják a főreakciókat. Ennek során cianursav [35, 51], amelid, amelín, melamin [28] és melam [12] keletkezhet. A cianursav nagyobb mennyiségű képződésére utal az a



1. ábra
Karbamid derivatogramja. Bemérés: 750 mg, T.: 1200, DTA: 1/20, DTG: 1/15, TG: 1000

3. táblázat

Karbamid és pirolízis termékeinek pirolitikus átalakulása

(1) Hőfok °C	(2) Kiindulási anyag	(3) Keletkező vegyületek	(4) Irodalmi hivatkozás	
20–190	a) Karbamid	Ciánsav + NH ₃	24, 51	
	+ ciánsav	biuret + NH ₃	2, 46, 54	
		135–190 °C	biuret	13, 22, 29, 33, 34,
		$\xrightarrow{\hspace{2cm}}$		35, 51, 65
		°C > 190 °C		
	+ H ₂ O	NH ₃ + CO ₂	1, 2,	
	b) Ciánsav	cianursav	13, 22, 33, 34, 42,	
	+ H ₂ O	NH ₃ + CO ₂	51, 65	
	+ biuret	triuret	51,	
			42,	
190–260	a) Karbamid	ciánsav + NH ₃	13, 65	
		biuret + NH ₃	13, 22, 24, 65	
		cianursav + NH ₃	13, 22, 34, 35, 37,	
			51, 65	
		amelid, amelin, melamin, H ₂ O, NH ₃ , CO ₂	13, 24, 34, 35, 36,	
	+ H ₂ O	CO ₂ + NH ₃	51	
		ammóniumkarbonát	13	
		ammóniumcianát	24	
			24	
	c) Biuret + ciánsav	karbamid + ciánsav, NH ₃ cianursav, amelid, H ₂ O	13, 24, 34, 51, 65 65	
b) Ciánsav + H ₂ O	cianursav	13, 22, 33, 35, 51		
	CO ₂ + NH ₃	33, 51		
d) Cianursav + NH ₃	amelid, amelin, H ₂ O	13, 23, 65		
260 <	a) Karbamid	cianursav, amelid, amelin, melamin, NH ₃ , H ₂ O	22, 24, 26, 27, 28, 33, 51, 52	
	b) Ciánsav	360 °C > °C	cianursav	13, 22, 33, 51
		$\xrightarrow{\hspace{2cm}}$		
		°C > 360 °C		
d) Cianursav + NH ₃	amelid + NH ₃	13, 22		
	↓ amelin + NH ₃	13, 22, 27		
	↓ melamin	22, 27		
350 <	e) Amelid + NH ₃	amelin $\xrightarrow{+NH_3}$ melamin	27, 52	
	f) Melamin – NH ₃	melam $\xrightarrow{-NH_3}$ melem $\xrightarrow{-NH_3}$ melon	12, 13	

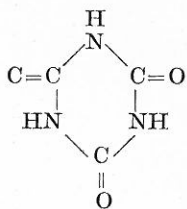
körülmény, hogy ez a reakció hőfelszabadulással jár [51]. Ezt az exoterm reakciót mutatja a derivatogram DTA görbéjének 300 °C-os csúcsa is. 380 °C hőmérséklet felett a polimerizátumok megolvadás után ciánsavvá bomlanak [12, 22, 33, 51].

A derivatogram szerint még további öt átalakulással kell számolni. E változások közül három endoterm 420, 480 és 520 °C csúcsmaximumokkal és két exoterm reakció van 580 és 600 °C csúcsmaximumokkal. A 420 °C-hoz tartozó endoterm csúcs jár a legnagyobb (42,0%) súlyvesztéssel. E súlycsökkenést jelentős mértékben a végső bomlástermékeként is keltekező ammónia és széndioxid eltávozása okozhatja. A 480 és 520 °C-hoz tartozó súlyvesztéssel párosuló endoterm, valamint az 580 ill. 600 °C-hoz tartozó csúcsmaximumokhoz rendelhető folyamatok értelmezése további vizsgálatokat igényel. A karbamid termikus változásáról az irodalom is 500 °C-ig tesz említést. 600 °C-on a súlyvesztés eléri a 100%-ot.

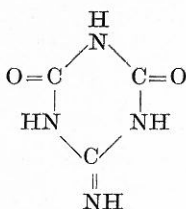
A karbamid derivatogramjának kvantitatív értelmezése ezidáig még nem lehetséges. Mivel a karbamid termikus bomlásával párosuló reakciók szimultán, a hőfokgradiens függvényében játszódnak le, a reakciókat a különböző szerzők is eltérően értékelik. Ennek megfelelően fentiekben a karbamid derivatogramjának csak feltételezhető kvalitatív értelmezését tudtuk adni.

A derivatogram értékelésekor megadott hőfokintervallumokban megemlített vegyületeket a 3. táblázatban foglaltuk össze.

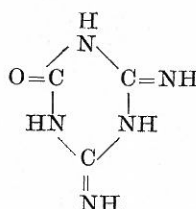
Pirolitikus termékeinek szerkezete az alábbi:



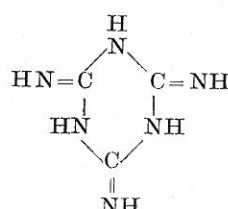
cianursav



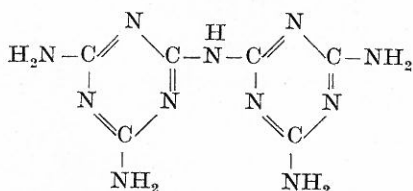
amelid



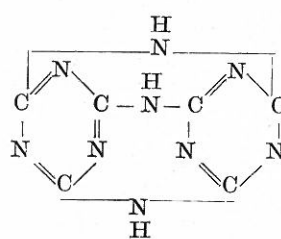
amelin



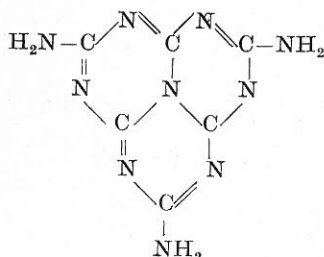
melamin



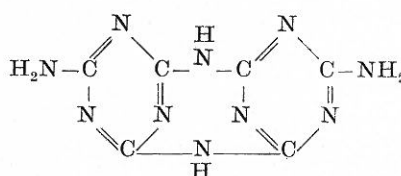
melam



melon



melem



Montmorillonitok és karbamid tartalmú montmorillonitok termikus vizsgálata

A felvett tiszta H- ill. Na-montmorillonitok derivatogramja (2,3 ábra és 4,5 táblázat) tartalmazza az ismert csúcsmaximumokat, az irodalmi adatokkal jól egyezik. A karbamidot tartalmazó Na- ill. H-montmorillonit derivatogramjai esetén azonban már értelmezésre váró jellegzetességeket találtunk.

4. táblázat

H-montmorillonit súlyvesztési adatai derivatogramja alapján

(1) Csúcsmaximumok hőmérséklete (endotherm) °C	(2) Adott hőfokhoz tartozó súlyvesztés		(3) Hőmérséklet intervallum hoz tartozó súlyvesztés	
	°C	%	°C	%
170	130	4,21	0—130	4,21
340				
400	395	10,60	130—395	6,40
600				
705				
760	760	13,65	395—760	3,40
905				
950	950	14,00		

A karbamidot tartalmazó Na-montmorillonit derivatogramja (4. ábra és 6. táblázat) esetében a karbamidra jellemző csúcsmaximumok sorra regisztrálhatók a DTA görbén: 140, 250, 410, 450, 540 °C-nál, valamint ugyancsak megjelennek a tiszta Na-montmorillonit jellegzetes csúcsmaximumai is 690, 820 °C-nál. Ebből kitűnik tehát, hogy e két anyag együttes jelenléte nem befolyásolja lényegesen egymás hőbomlását.

A karbamidot tartalmazó H-montmorillonit (5. ábra, 7. táblázat) derivatogramja azonban lényegesen eltér mind a tiszta karbamid, mind a tiszta

5. táblázat

Na-montmorillonit súlyvesztési adatai derivatogramja alapján

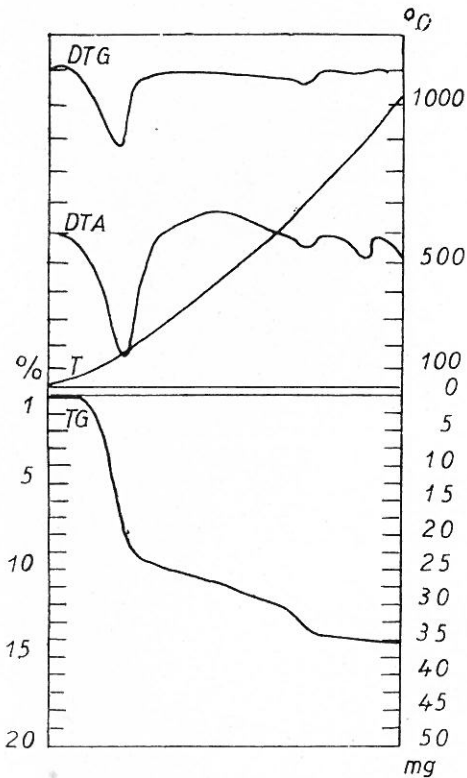
(1) Csúcsmaximumok hőmérséklete (endotherm) °C	(2) Adott hőfokhoz tartozó súlyvesztés		(3) Hőmérséklet intervallum hoz tartozó súlyvesztés	
	°C	%	°C	%
	120	1,8	0—120	1,8
180	135	3,0	120—135	1,2
	200	8,9	135—200	5,9
340	340	9,8	200—340	0,9
690				
770	770	15,0	340—770	5,2
810				
880	880	15,4*	770—800	0,4

* A számított súlycsökkenés szódát nem tartalmazó Na-montmorillonitra 14,3%

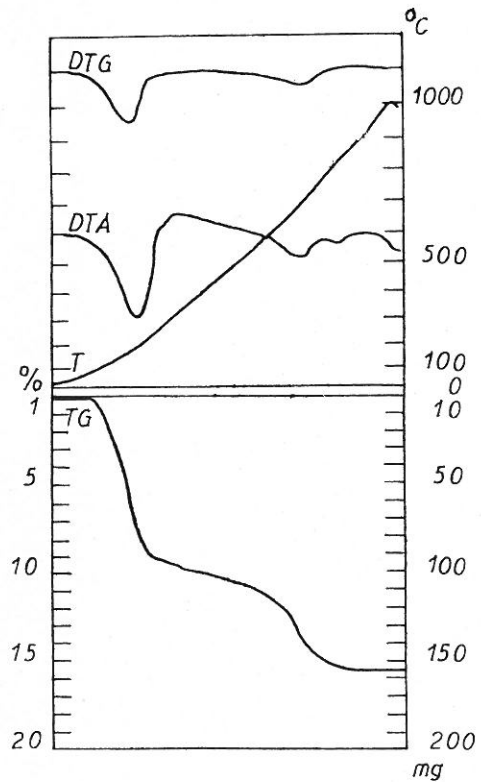
6. táblázat

Karbamidot tartalmazó Na-montmorillonit súlyvesztése derivatogramja alapján

(1) Csúcsmaximumok hőmérséklete °C	(2) Adott hőfokhoz tartozó súlyvesztés		(3) Hőmérséklet intervallum- hoz tartozó súlyvesztés	
	°C	%	°C	%
140 endoterm	160	3,45	0—160	3,45
	195	14,42	160—195	10,97
220 endoterm	230	21,14	195—230	6,72
250 endoterm	300	31,43	230—300	10,29
	320	33,71	300—320	2,28
	360	36,57	320—360	2,86
410 endoterm				
450 endoterm	450	46,85	360—450	10,28
540 exoterm	530	51,71	450—530	4,86
			530—580	2,00
690 endoterm	580	53,71	580—740	1,72
	740	55,43		
820 endoterm				



2. ábra
H-montmorillonit derivatogramja. Bemé-
rés: 320 mg, T.: 1200, DTA: 1/5, DTG:
1/10, TG: 50

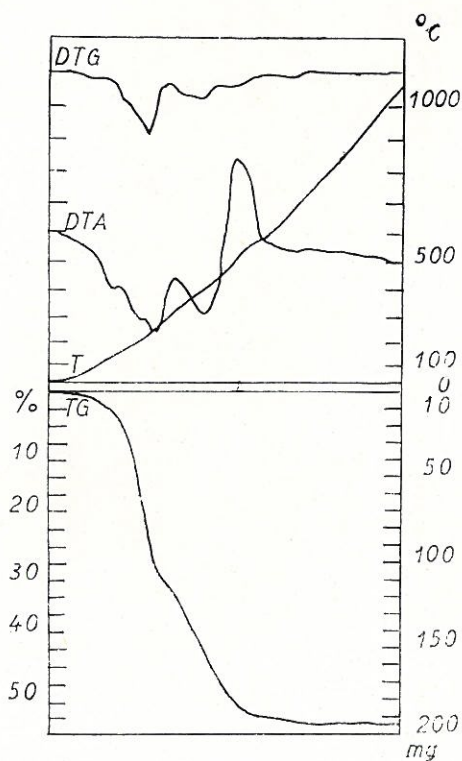


3. ábra
Na-montmorillonit derivatogramja. Be-
mérés: 1000 mg, T.: 1200, DTA: 1/15,
DTG: 1/10, TG: 200

7. táblázat

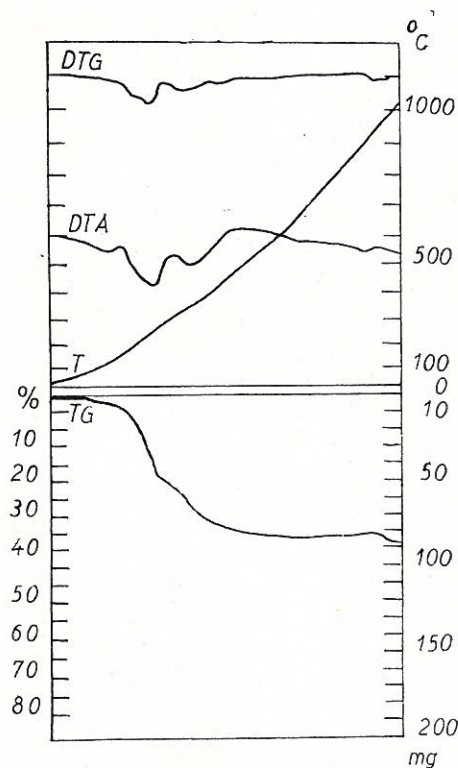
Karbamidot tartalmazó H-montmorillonit súlyvesztési adatai derivatogramja alapján

(1) Csúcsmaximumok hőmérséklete °C	(2) Alott hőfokokhoz tartozó súlyvesztés		(3) Hőmérséklet intervallum- hoz tartozó súlyvesztés	
	°C	%	°C	%
130 endoterm	120	1,15		
160 endoterm	160	1,34	0—160	1,34
			160—195	5,18
210 endoterm	220	12,04	220—300	10,56
250 endoterm	300	22,60		
310 endoterm				
360 endoterm	420	23,17	300—420	9,57
440 endoterm				
500 exoterm	495	34,34	420—495	2,17
610 exoterm				
670 endoterm	740	36,52	495—740	2,18
890 endoterm				



4. ábra

Karbamidot tartalmazó Na-montmorillonit derivatogramja. Bemérés: 350 mg, T.: 1200, DTA: 1/15, DTG: 1/15, TG: 200



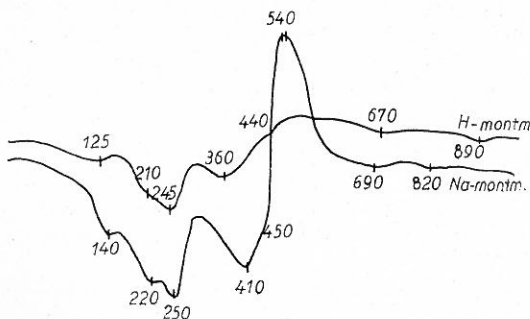
5. ábra

Karbamidot tartalmazó H-montmorillonit derivatogramja. Bemérés: 230 mg, T.: 1200, DTA: 1/15, DTG: 1/15, TG: 200

H-montmorillonit görbétől. A karbamid olvadására jellemző csúcs 115 °C-ra csökkent. Szembetűnő, hogy a karbamid hőbomlására jellemző 420°-on jelentkező erős endoterm csúcs eltűnt, és helyette feltehetően különböző folyamatokból származóan egy kevésbé endoterm 360 °C-os csúcsmaximum jelentkezik. Eltűnt a karbamid hőbomlására jellemző 520 °C-os exoterm csúcs is, mely pl.: a karbamid tartalmú Na-montmorillonitnál regisztrálható.

Következtetések

A H- ill. Na-montmorillonit-karbamid eltérő viselkedése hőbomlásuk során (6., 7. ábra) arra enged következtetni, hogy a H- ill. Na-montmorillonit-karbamid megkötése egymástól különböző. Mindkét kationmontmorillonit a

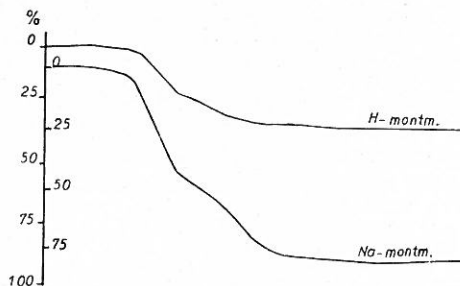


6. ábra

Karbamidot tartalmazó H-montmorillonit (felső görbe) és Na-montmorillonit (alsó görbe) DTA görbéje

karbamid egy részét a felületén kötötte meg. Ezt igazolják a derivatogramok DTA görbéinek alacsony hőmérsékleten jelentkező csúcsmaximumai, melyek az agyagásvány felületéhez kötött karbamid hőbomlásának megindulását jelzik. Az a körülmény azonban, hogy ezek a csúcs hőmérsékletek egymástól eltérnek, azt mutatja, hogy a kétféle kation-montmorillonit a felületéhez különböző módon kötötte a karbamidot.

A savanyú tulajdonságú H-montmorillonit [16, 45, 50] ugyanis az enyhén bázikus tulajdonságot mutató karbamiddal [48] feltehetően a sav-



7. ábra

Karbamidot tartalmazó H-montmorillonit (felső görbe) és Na-montmorillonit (alsó görbe) TG görbéje

8. táblázat

Karbamid és karbamid tartalmú agyagásványok súlyváltozásának adatai a derivatogram TG görbéi és az anyagmérleg alapján

(1) Vizsgált anyagok	(2) Súlycsökkenés a jelenlevő összes karbamid %-ban			(3) Eltávozott nedvesség a kiindulási anyag %-ban
	420—600 °C	300—460 °C	0—300 °C	
Karbamid	8,0	42,7	49,3	—
H-montmorillonit-karbamid	9,6	30,2	60,4	3,5
Na-montmorillonit-karbamid	23,7	53,0	23,3	24,5

bázis reakciónak megfelelő módon reagál. Ezt támasztja alá MORTLAND [40] és HARTER [20] IR módszerrel végzett szerkezetvizsgálatai is. E reakció következtében létrejövő H-montmorillonit-karbamid molekulavegyület [65] bizonyára akadályozza a víz ill. a karbamid molekulák behatolását az agyagásvány kristályrácsába. Ez utóbbi megállapítást támasztja alá egyrészt az a tapasztalat, hogy a H-montmorillonit-karbamid hőbomlásakor nem észlelhető a szelektivitás, hanem e két anyag egymás hőbomlását kölcsönösen befolyásolja. Erre utal másrészt az az előzetes vizsgálati eredmény is, hogy a vizes karbamid oldattal érintkezésbe hozott H-montmorillonit csak kis mértékben duzzadt [32].

A Na-montmorillonit is kétféle módon kötötte meg a karbamidot. A karbamid egy része ugyan ekkor is az agyagásvány kristályrácsának a felületéhez kapcsolódott, azonban nem a H-montmorillonit-karbamidra jellemző, fentiekben leírt kémiai kötéssel. Ezt mutatja a derivatogram is, melyen elkülönülten található meg mind a karbamid, mind a Na-montmorillonit hőbomlására jellemző csúcsok.

A Na-montmorillonit-hoz kötődött karbamid további része beépült az agyagásvány kristályrácsába. Ezt mutatja a Na-montmorillonit karbamid DTA görbében 520 °C-on jelentkező exoterm csúcs. A 420—600 °C hőfok intervallumban a rendszerben levő összes karbamidra vonatkoztatott súlyvesztések a karbamid és a H-montmorillonit-karbamid esetében közel azonos értékűek, míg a Na-montmorillonit karbamid esetében a súlyvesztés az előbbi értékek közel háromszorosa (8. táblázat 2., 4. oszlop). Látható továbbá az is, hogy alacsony hőmérsékleten (0—300 °C) észlelt súlycsökkenés a karbamid valamint a karbamidot tartalmazó H-montmorillonit esetében lényegesen nagyobbak bizonyult, mint a karbamidot tartalmazó Na-montmorillonitnál. A közepes (300—420 °C) hőmérsékletű bomlások ilyen nagyságú eltérést nem mutatnak egymástól. Ezek az adatok is igazolják a H- valamint a Na-montmorillonitok eltérő karbamid megkötő képességét és azt, hogy a Na-montmorillonit jelentős részben a kristályszerkezetben kötötte meg a karbamidot. A karbamid beépülését a Na-montmorillonit kristályrácsába az előzőekben vizsgált röntgendifrakciós vizsgálataink is igazolták [32].

Összefoglalás

Vizes karbamid oldattal érintkezésbe hozott H- és Na-montmorillonitok termikus viselkedését tanulmányoztuk. Megállapítható volt, hogy a kétféle kation-montmorillonit karbamid megkötése különböző.

A H-montmorillonit a karbamid nagyrészét a kristályrácsának a felületéhez, kémiai úton kötötte meg. A Na-montmorillonit a karbamid egy részét felületéhez, feltehetően nem kémiai kötéssel, másik részét az agyagásvány kristályrácsában kötötte meg. Ez a megállapítás összhangban van az előzetesen végzett röntgendiffrakciós vizsgálataink eredményeivel is.

I r o d a l o m

- [1] BARANSKI, A.: Kinetics of synthesis and decomposition of urea. III. Kinetics of urea synthesis in the presence of water excess. Chem. Stosowana. Ser. A **8**. (3). 281–94. 1964. (Pol.) cit. C. A. **62**. 16019a. 1965.
- [2] BARANSKI, A.: Badania nad powstawaniem biuretu z mocznika w układach zamkniętych. Chemia Stosowana **4A**. 405–17. 1964.
- [3] BODENHEIMER, W., KIRSON, B. & YARIV, SH.: Organometallic Clay Complexes. Part I. Israel J. Chem. **1**. 69–78. 1963.
- [4] BODENHEIMER, W. & HELLER, L.: Organometallic Clay Complexes. Part III. — Copper-Polyamine-Clay Complexes. Intern. Clay Conf. 1963. Proc. Conf. Stockholm p. 351–63. 1963.
- [5] BODENHEIMER, W., HELLER, L. & YARIV, S.: Organometallic Clay Complexes. VII. Thermal Analyses of Montmorillonite-Diamine and Glycol Complexes. Clay Minerals **6**. 167–77. 1966.
- [6] CALVET, R. et al.: Protons de constitution, protons libres et eau adsorbée. Bull. Groupe Franc. Argiles **14**. (9) 59–98. 1964.
- [7] CHOEI, S. & YOZO, O.: Differential thermal analysis of the bentonite-poly (vinilalcohol) complex. Kogyo Kagaku Zasshi **69**. (9) 1740–3. 1966. cit. C. A. **68**. 115093. 1968.
- [8] DIACSENKO, N. S. et al.: Thermal study of organo-substituted clays. Fiz. Khim. Mekh. Liofil'nost Dispers Sist. 1968. 142–8 C. A. **71**. 64471. 1969.
- [9] EL-SWAIFY, S. A.: Swelling pressures of clays with varying ionic composition. Diss. Abstr. **26**. (3) 1364–5. 1965.
- [10] EL-SWAIFY, S. A. & HENDERSON, D. W.: Water Retention by Osmotic Swelling of Certain Colloidal Clay with Varying Ionic Composition. J. Soil Science **18**. (2) 223–32. 1967.
- [11] FARMER, V. C. & MORTLAND, M. M.: An infrared study of the coordination of pyridine and water to exchangeable cations in montmorillonite and saponite. J. Chem. Soc. A. Inorg. Phys., Theoret. (3) 344–51. 1966.
- [12] FINKELSTEIN, A. I. & ZAGRANICSN, V. I.: Szpektri poglосosenija proizvodnih triazina v ultrafioletovoj oblasti. Zsur. Fiz. Him. **29**. 1937–41. 1955.
- [13] GIGER, P.: Zum Reaktionsmechanismus der Bildung von Melamin aus Harnstoff. Promotionsarbeit Nr. 2755 E. T. H. Zürich 1958.
- [14] GLAESER, R.: Organo-clay complexes and the role of exchangeable cations I. Exchange capacity and exchangeable cations. Mem. services chim. état (Paris) **39**. (1) 19–58 1954. cit. C. A. **49**. 13735a. 1955.
- [15] GLAESER, R.: Organo-clay complexes and the role of the exchangeable cations II. Organo-clay complexes. Mém. services chim. état (Paris) **39**. 81–108. 1954. cit. C. A. **49**. 13735 b. 1955.
- [16] GLAESER, R., MANTIN, I. & MERING, J.: The acidity of montmorillonite. Intern. Geol. Congr. Rept. 21st. Copenhagen. 1960, Pt. 24. 28–34. 1961. cit. C. A. **58**. 360 b 1963.
- [17] GORODNOV, V. D. & ADEL, I. B.: Nabuhanie modifizirovannih bentonitov. Fizika i gidrodinamika neftjanogo plaszta. **57**. 185–8. 1966.
- [18] GREENLAND, D. J., QUIRK, J. P. & THENG, B. K. G.: Influence of increasing proportions of exchangeable alkylammonium ions on the swelling of calcium montmorillonite in water. J. Colloid Sci. **19**. 837–40. 1964.
- [19] GRIM, R. E. & KULBICKI, G.: Montmorillonite High Temperature Reactions and Classification. Am. Min. **46**. 1329–1369. 1961.
- [20] HARTER, R. D.: Acidity dependent reactions between organic acids and amines and montmorillonitic clay surfaces. Diss. Abstr. **B 27**. 2226. 1967.
- [21] HENDRICKS, S. B., NELSON, R. A. & ALEXANDER, L. T.: Hydration Mechanism of the Clay Mineral Montmorillonite Saturated with Various Cations. J. Am. Chem. Soc. **62**. 1457–64. 1940.

- [22] HUNN, F. A.: Über die Pyrolyse von Harnstoff in Gegenwart von Ammoniak. Promotionsarbeit Nr. 2838 E. T. H. Zürich 1959.
- [23] KAZARNOVSKIJ, Sz. N. & MALKINA, N. I.: K mehanizmu reakcij, protekajustih pri vzaimodejsztvii cianurovoj kisljoti sz amiakom. Zsur. Prikl. Himii **30**. 490—3. 1957.
- [24] KAZARNOVSKIJ, Sz. N. & MALKINA, N. I.: K mehanizmu reakcij, protekajustih pri termiceszkj obrabotke mocsevini pod davleniem obrazujustuszsja gazov. Zsur. Prikl. Himii **31**. 452—8. 1958.
- [25] KERNS, R. L. R. JR.: Structural charge site influence on the interlayer properties of expandable three layer clay minerals. Diss. Abstr. **B 27**. 1230. 1966.
- [26] KINOSHITA, H.: Synthesis of melamine from urea I. Rev. Phys. Chem. Japan. **23**. 1—9. 1953. cit. C. A. **49**. 340e. 1955.
- [27] KINOSHITA, H.: Synthesis of melamine from urea II. Rev. Phys. Chem. Japan **24**. 19—27 (1954) cit. C. A. **49**. 14007i. 1955.
- [28] KINOSHITA, H.: Synthesis of melamine from urea III. Rev. Phys. Chem. Japan **24**. 67—73. 1954. cit. C. A. **50**. 1041c. 1956.
- [29] KINOSHITA, H.: Synthesis of melamine from urea IV. Rev. Phys. Chem. Japan **25**. 34—7. 1955. cit. C. A. **50**. 7114f. 1956.
- [30] KRUGLITZKIJ, N. N., et al., Vlijanie obmennich ionov na razvitie koaguljacionnih sztruktov v vodnih diszperszijah gliniszti mineralov. Ukrainszkij Him. Zsur. **32**. (5) 467—73. 1966.
- [31] KUN HUANG HUNG: Differential thermal analysis of NH_4 -montmorillonites. Bull. Inst. Chem. Acad. Sinica. **11**. 29—41 1965. cit. C. A. **65**. 14467g. 1966.
- [32] LIBOR O. & K. GRÁBER L.: Karbamiddal érintkező montmorillonitok vizsgálata I. Karbamid-oidatokkal érintkezésbe hozott montmorillonitok vizsgálata. Agrokémia és Talajtan **18**. 431—52. 1969.
- [33] LIENHARD, E.: Beitrag zur Kenntnis der thermischen Zersetzung von Harnstoff. Promotionsarbeit Nr. 2344. E. T. H. Zürich 1954.
- [34] MALKINA, N. I. & KAZARNOVSKIJ, Sz. N.: The study of the mechanism of formation of by-products during the synthesis of cyanuric acid from urea. Tr. Gor'kovsk Politezk. Inst. **13**. 32—6. 1957. cit. C. A. **54**. 1538b. 1960.
- [35] MALKINA, N. I. & KAZARNOVSKIJ, Sz. N.: Szintez cianurovoj kisljoti iz mocsevni. Zsur. Prikl. Himii **34**. 1583—7. 1961.
- [36] MALKINA, N. I.: Szintez cianurovoj kisljoti iz mocsevini. Zsur. Prikl. Himii **34**. 1630—2. 1961.
- [37] MALKINA, N. I. & Kazarnovszkij, Sz. N.: Szintez cianurovoj kisljoti iz mocsevini. Zsur. Prikl. Himii. **37**. (5) 1158—60. 1964.
- [38] MCATEE, J. L., JR.: Inorganic-Organic Cation Exchange on Montmorillonite. Am. Min. **44**. 1230—36. 1959.
- [39] MITRA, N. K. & SANDILYA, B.: Flocculation characteristics of bentonite clay when substituted by different cations in exchangeable positions. Ind. Ceram. **13**. (11) 257—61. 1969.
- [40] MORTLAND, M. M.: Urea Complexes with Montmorillonite: an Infrared Adsorption Study. Clay Minerals. **6**. 143—56. 1966.
- [41] MORTLAND, M. M.: Letters to Editor. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. **31**. 578. 1967.
- [42] OSTROGOVICH, G. et al.: Kinetic study on the thermolysis and the subsequent transformations of urea I. Mechanism of formation of biuret, triuret and cyanuric acid during the thermolysis of urea and in the presence of acidic agents. Acad. Pop. Romine, Baza Cercetari Stiint. Timisoara. Studii Cercetari. Stiinte Chim. **8**. (1—2) 159—78. 1962. cit. C. A. **59**. 2628f. 1963.
- [43] PARFITT, R. L. & MORTLAND, M. M.: Ketone Adsorption on Montmorillonite. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. **32**. 355—63. 1968.
- [44] PEZERAT, H. M. & MANTIN, I.: Polymerisation cationique du styrène entre les feuillets d'une montmorillonite acide. C. R. Acad. Sci. Paris Ser. D. **265**. 941—44. 1967.
- [45] POMMER, A. M. & CARROLL, D.: Interpretation of potentiometric titration of H-montmorillonite. Nature **185**. 595—6 1960.
- [46] REDEMANN, C. E., RIESENFELD, F. C. & LA VIOLA, F. S.: Formation of biuret from urea. Ind. Eng. Chem. **50**. 633—6 1958.
- [47] ROWELL, D. L.: Effect of Electrolyte Concentration on the Swelling of Orientated Aggregates of Montmorillonite. Soil Sci. **96**. 368—74. 1963.
- [48] SABALITSCHKA, TH. & KUBISCH, G.: Der Einfluß der Base auf den Grad der Umsetzung primärer Salze zweibasischer Säuren in wäßriger Lösung. Z. Anorg. allg. Chem. **134**. 79—86. 1924.

- [49] SANTOS, M. A.: Analisis termico diferencial de complejos interlaminares de montmorillonita on sustancias organicas nitrogenadas. *Anales de la Real Sociedad Espanola de Fisica y Quimica Ser. B-Quimica* **64**, 447-54. 1968.
- [50] SAWHNEY, B. L. & FRINK, C. R.: Potentiometric Titration of Acid Montmorillonite. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **30**, 181-4 1966.
- [51] SCHILTKNECHT, F. J.: Über den Reaktionsmechanismus der Pyrolyse von Harnstoff zu Cyanursäure. *Promotionsarbeit Nr. 3403 E. T. H. Zürich*. 1963.
- [52] SCHWARZMANN, M.: Make melamine at atmospheric pressure. *Hydrocarbon Process* **48**, 184-6. 1969.
- [53] SHAINBERG, I. & KEMPER, W. D.: Hydration status of adsorbed cations. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **30**, 707-13 1966.
- [54] SHEN, R. C.: Rate of Biuret Formation from Urea. *J. Agric. Food Chem.* **7**, 762-3 1959.
- [55] SULTO, E., ARAKAWA, M. & YOSHIDA, T.: Adsorbed State of Organic Compounds in Organo-Bentonite II. Differential Thermal Analysis. *Bull. Institute for Chem. Res., Kyoto Univ.* **44**, 325-34. 1966.
- [56] SZTRJUCSENKO, A. A.: Differencialnij termiceszkij analiz cserkaszkih glin. *Litejnoe Proizvodstvo* **1**, (7) 42-3. 1966.
- [57] TAHOUN, S. A. & MORTLAND, M. M.: Complexes of montmorillonite with primary, secondary and tertiary amides. II. Coordination of amides on the surface of montmorillonite. *Soil Sci.* **102**, 314-21. 1966.
- [58] TARASZEVICS, JU. I. & OVCSARENKO, F. D.: Priroda vzaimodejsztvija vodi sz poverhnosztju montmorillonita. *Ukr. Him. Zs.* **33**, (2) 165-72. 1967.
- [59] TARASZEVICS, JU. I., Kazarskii, V. M. & Valitskaja, V. M.: Thermograms of isothermal drying of cation-substituted montmorillonite samples. *Fiz. Khim. Mech. Liofil'nost Dispers, Sistem* 1968, 158-62 cit. *C. A.* **71**, 14966. 1969.
- [60] TARASZEVICS, JU. I. et al.: Adsorpcija piridina na kationzamescennom montmorillonite. *Ukr. Him. Zs.* **35**, (3) 273-7. 1969.
- [61] TERMAN, G. L. et al.: Crop Response to Urea and Urea Pyrolysis Products. *J. Agric. Food Chem.* **12**, 151-4. 1964.
- [62] WEISS, A.: Eine Schichteinschlussverbindung von Kaolinit mit Harnstoff. *Angewandte Chemie* **73**, 736. 1961.
- [63] WEISS, A. & ROTHENSTEIN, W.: Über den Mechanismus der Entwässerung von Kaolinit und Kaolinitlagungsverbindungen. *Clays and Clay Minerals* **21**, Natl. Proc. Conf. 1963. *Clays and Clay Minerals* Vol. **2**, 101-4. 1963.
- [64] WEISS, A. et al.: Kaolinit-Einlagerungs-Verbindungen. *Intern. Clay Conf. Proc. Stockholm* 14. **1**, 287-305. 1963.
- [65] WERNER, E. A.: *The Chemistry of Urea*. Longmans. London. 1923.
- [66] YARIV, S. et al.: Interactions between Organic Substances and Inorganic Diluents in Differential Thermal Analysis. *Chemistry and Industry* 1744-45. 1967.

Érkezett: 1970. június 11.

Investigation on Montmorillonites Contacting Urea

II. Thermic Examination of Na- and H-Montmorillonites Containing Urea

O. LIBOR, L. K. GRABER and É. P. DONÁTH

Department of Chemical Technology of the Eötvös Loránd University, and Department of Mineralogy and Geochemistry of the Eötvös Loránd University, Budapest

Summary

Thermic behaviour of Na- and H-montmorillonites contacting aqueous solution of urea has been investigated. Earlier studies demonstrated that the Na- and H-montmorillonites behaved differently. H-montmorillonite swelled to a much smaller degree than Na-montmorillonite under similar conditions. Its suspension did not display thixotropy.

Examination has been carried out from the assumption that data obtained from

derivatographic examinations would explain the different behaviour of montmorillonites saturated by different cations.

Thermic behaviour of urea had been investigated by many researchers. It has been established that chemical reactions taking place during thermal decomposition may occur simultaneously, too. The process of the reactions is influenced by the speed and the time a certain temperature is sustained. Therefore in order to interpret the thermic behaviour of clay minerals containing urea thermic changes of urea have been examined with derivatograph at a constant heat gradient (10 °C/minute). The evaluation of this derivatogram was attempted on the basis of data occurring in literature, primarily by trying to interpret qualitatively the reactions attributed to the different peaks of the DTA curve.

The derivatograms of pure H- and Na-montmorillonites were in correspondence with the data given in the literature. But those of H- and Na-montmorillonites containing urea showed peculiarities which need interpretation. Na-montmorillonite and urea found in the system did not influence each other's thermal decomposition considerably. But the derivatogram of H-montmorillonite containing urea differed both from the curves of pure urea and from those of pure H-montmorillonite.

The different behaviour of the two different montmorillonite containing urea in the course of thermal decomposition suggests that they fixed urea in different ways. A part of it was fixed by both Na and H cation-montmorillonites on the surface. Nevertheless this fixation is different. The acidic H-montmorillonite evokes reaction with the slightly basic urea. The emerging molecule-compound must prevent the penetration of water and urea from infiltrating into the crystal lattice of the clay mineral. This assumption is justified by the result of the thermic examination. During the thermal decomposition of H-montmorillonite-urea no selectivity could be detected, clay-mineral and urea mutually influenced each other's thermal decomposition. This was suggested by our earlier results, too. As H-montmorillonite brought into contact with aqueous solution of urea swelled only to a small degree.

Na-montmorillonite, too, fixed part of the urea on the surface of the crystal lattice of the clay-mineral. But this was not a chemical fixation. As it can be seen from the derivatogram, clay-mineral and urea did not influence each other's thermal decomposition. Vertices characteristic peaks of the thermal decomposition of urea and Na-montmorillonite can be found separately.

The remaining part of urea fixed to Na-montmorillonite was incorporated in the crystal lattice of the clay-mineral. This is indicated by the exothermic peak of the DTA curve at the temperature of 520 °C and by the data on the loss of weight related to the total urea found in the system. In the interval between 420 °C and 600 °C loss of weight is namely nearly equal both in the case of H-montmorillonite-urea and in the case of urea. But the loss of weight is in the case of Na-montmorillonite roughly the triple of the former value. It is also evident that losses of weight at a lower temperature (0–300 °C) are much bigger in the case of urea and H-montmorillonite-urea than in the case of Na-montmorillonite-urea.

The incorporation of urea in the crystal lattice of Na-montmorillonite was also supported by earlier X-ray diffraction analyses.

Table 1. Composition of cation-montmorillonite-urea gel. (1) Name of samples. (2) Weight of wet gel. (3) Weight % of materials in the wet gel: urea, water, clay-mineral. (4) Weight % of water evaporated from the gel through drying. (5) Weight % of composition of dried gel: urea, water, clay-mineral.

Table 2. Data on weight loss of urea on the basis of its derivatogram. (1) Temperatures appertaining to the maxima of vertices °C-. (2) Loss of weight % appertaining to a given temperature. (3) Loss of weight appertaining to an interval of temperature.

Table 3. Pyrolytic transformation of the products of urea and pyrolysis. (1) Temperature °C. (2) Initial material. *a*) Urea. *b*) Cyanic acid. *c*) Biuret. *d*) Cyanuric acid. *e*) Amelid. *f*) Melamine. (3) Nascent compounds. (4) References to literature.

Table 4. Data on weight loss of H-montmorillonite on the basis of its derivatogram. (1)–(3) see Table 2.

Table 5. Data on the weight loss of Na-montmorillonite on the basis of its derivatogram. (1)–(3) see Table 2.

Table 6. Loss of weight of Na-montmorillonite containing urea on the basis of its derivatogram. (1)–(3) see Table 2.

Table 7. Loss of weight of H-montmorillonite containing urea on the basis of its derivatogram. (1)–(3) see Table 2.

Table 8. Data on the changes of the weight of urea and clay-minerals containing

urea on the basis of the TG curves of the derivatogram and of the material balance (1) Materials examined. (2) Decrease of, weight % of the total urea present. (3) Evaporated moisture % of the initial material.

Figure 1. Derivatogram of urea. Measuring: 750 mg, T. 1200, DTA 1/20, DTG 1/15, TG 1000.

Figure 2. Derivatogram of H-montmorillonite. Measuring: 320 mg, T. 1200, DTA 1/5, DTG 1/10, TG 50.

Figure 3. Derivatogram of Na-montmorillonite. Measuring: 1000 mg, T. 1200, DTA 1/15, DTG 1/15, TG 200.

Figure 4. Derivatogram of Na-montmorillonite containing urea. Measuring: 350 mg, T. 1200, DTA 1/15, DTG 1/15, TG 200.

Figure 5. Derivatogram of H-montmorillonite containing urea. Measuring: 230 mg, T. 1200, DTA 1/15, DTG 1/15, TG 200.

Figure 6. DTA curves of H-montmorillonite containing urea (upper curve) and Na-montmorillonite containing urea (lower curve).

Figure 7. TG curves of H-montmorillonite containing urea (upper curve) and Na-montmorillonite containing urea (lower curve).

Untersuchung von mit Harnstoff in Berührung getretenen Montmorilloniten

II. Thermische Untersuchung von Harnstoff enthaltenden Na- und H-Montmorilloniten

O. LIBOR, L. K. GRÁBER und É. P. DONÁTH

Lehrstuhl für Chemische Technologie der Eötvös Lóránd Universität für Naturwissenschaften und Institut für Gesteinkunde und Geochemie der Eötvös Lóránd Universität für Naturwissenschaften, Budapest

Zusammenfassung

Es wurde das thermische Verhalten von Na- und H-Montmorilloniten untersucht, die mit einer wässrigen Harnstofflösung in Berührung gebracht worden sind. Bei den Vorversuchen hat es sich nämlich herausgestellt, dass sich die beiden verschiedenen Kation-Montmorilloniten von einander abweichend verhalten haben. Der H-Montmorillonit quoll unter den gleichen Umständen in wesentlich geringerem Masse, als der Na-Montmorillonit. Noch wies seine Suspension eine Tixotropie auf.

Die Untersuchungen wurden mit der Annahme durchgeführt, dass sich derivatographisch Angaben für die Erklärung des abweichenden Betragens der verschiedenen Kation-Montmorilloniten ergeben werden.

Das thermische Verhalten des Harnstoffes ist schon von zahlreichen Wissenschaftlern untersucht worden. Es wurde festgestellt, dass die sich bei der thermischen Zersetzung abspielenden chemischen Reaktionen auch simultan ablaufen. Die Geschwindigkeit der Erwärmung und die Zeitdauer der Aussetzung einer gegebenen Temperatur beeinflussen den Ablauf der Reaktion gleichermassen. Zwecks Klärung des thermischen Verhaltens von Tonmineralien mit Harnstoffgehalt wurde deshalb bei konstanten Temperaturgradienten (10 °C/Min.) die thermische Änderung des Harnstoffes derivatographisch untersucht. Die Auswertung des Derivatogrammes wurde auf Grund der in der Literatur auffindbaren Angaben vorgenommen, u. zw. hauptsächlich durch die meist qualitative Deutung der den einzelnen Spitzen der DTA-Kurven zugeordneten Reaktionen.

Die Derivatogramme der reinen H- bzw. Na-Montmorilloniten entsprachen denen in der Literatur angegebenen. Im Falle von Na- bzw. H-Montmorilloniten mit Harnstoffgehalt wurden aber Charakteristika gefunden, die einer Aufklärung bedürfen. Der Na-Montmorillonit und der in das Kristallsystem eingefügte Harnstoff beeinflussen die gegenseitige thermische Zersetzung nicht wesentlich. Das Derivatogramm des H-Montmorillonites mit Harnstoff hingegen ist sowohl von den Kurven des reinen Harnstoffes, wie auch von denen des reinen H-Montmorillonites bedeutend abgewichen.

Das abweichende Verhalten der zwei verschiedenen Kation-Montmorillonite mit Harnstoffgehalt während der thermischen Zersetzung lässt darauf schliessen, dass sie den Harnstoff auf verschiedene Weise gebunden haben. Teils wird der Harnstoff an der Oberfläche der Kation-Montmorillonite gebunden. Die Art der Bindung ist aber verschieden. Der saure Eigenschaften aufweisende H-Montmorillonit tritt mit dem schwach

basischen Harnstoff wahrscheinlich in eine chemische Reaktion. Die entstehende Molekülverbindung verhindert sicherlich das Eindringen des Wassers bzw. des Harnstoffes in das Kristallgitter des Tonminerals. Dafür spricht auch das Ergebnis der thermischen Untersuchung. Während der thermischen Zersetzung des H-Montmorillonit-Harnstoffes war nämlich keine Selektivität zu beobachten. Das Tonmineral und der Harnstoff beeinflussten gegenseitig die thermische Zersetzung. Auch unsere früheren Ergebnisse deuten darauf hin. Der mit einer wässrigen Harnstofflösung in Berührung gebrachte H-Montmorillonit quoll nämlich nur gering an.

Auch im Falle von Na-Montmorillonit bindet sich ein Teil des Harnstoffes an die Oberfläche des Tonmineralokristalls. Dies vollzieht sich jedoch nicht durch chemische Bindung. Aus dem Derivatogramm ist nämlich ersichtlich, dass das Tonmineral bzw. der Harnstoff die wechselseitige thermische Zersetzung nicht beeinflussen. Die für den Harnstoff, wie auch für den Na-Montmorillonit charakteristischen Spitzen der thermischen Zersetzung kann man getrennt auffinden.

Der übrige Teil des an den Na-Montmorillonit gebundenen Harnstoffes ist in das Kristallgitter des Tonminerals eingefügt. Dies zeigen sowohl die in der DTA-Kurve bei 520 °C erscheinende exotherme Spitze, wie auch die sich auf die im System befindliche gesamte Harnstoffmenge bezogenen Gewichtsverlustwerte. Im Bereich von 420–600 °C ist nämlich im Falle von H-Montmorillonit-Harnstoff und Harnstoff dieser Gewichtsverlust nahezu gleichwertig, bei Na-Montmorillonit aber beträgt er ein Dreifaches des vorigen. Die bei niedrigen (0–300 °C) Temperaturen entstandenen Gewichtsverluste sind im Falle von Harnstoff und H-Montmorillonit-Harnstoff — wie ersichtlich — wesentlich grösser, als bei dem Na-Montmorillonit-Harnstoff.

Den Einbau des Harnstoffes in das Kristallgitter des Na-Montmorillonites haben übrigens auch unsere früheren Röntgendiffraktionsuntersuchungen bewiesen.

Tab. 1. Zusammensetzung des Kation-Montmorillonit-Harnstoff-Gels. (1) Benennung der Proben. (2) Gewicht des nassen Gels. (3) Gewicht-% der im nassen Gel befindlichen Stoffe: Harnstoff, Wasser, Tonmineral. (4) Gewicht-% des aus dem Gel während des Trocknens entwichenen Wassers. (5) Zusammensetzung des getrockneten Gels, in Gewicht-%: Harnstoff, Wasser, Tonmineral.

Tab. 2. Gewichtsverluste des Harnstoffes nach dem Derivatogramm. (1) Temperatur der Maximumspitzen in °C. (2) Gewichtsverlust bei gegebener Temperatur in Gewicht-%. (3) Gewichtsverlust in einem Temperaturbereich.

Tab. 3. Pyrolytische Veränderung des Harnstoffes und dessen pyrolytischer Produkte. (1) Temperatur, °C. (2) Ausgangsmaterial: *a*) Harnstoff, *b*) Zyanursäure, *c*) Biuret, *d*) Zyanursäure, *e*) Amelid, *f*) Melamin. (3) Entstandene Verbindungen. (4) Literaturhinweise.

Tab. 4. Angaben der Gewichtsverluste des H-Montmorillonites nach dem Derivatogramm. (1)–(3) s. Tab. 2.

Tab. 5. Angaben der Gewichtsverluste des Na-Montmorillonites nach dem Derivatogramm. (1)–(3) s. Tab. 2.

Tab. 6. Gewichtsverluste des harnstoffhaltigen Na-Montmorillonites nach dem Derivatogramm. (1)–(3) s. Tab. 2.

Tab. 7. Gewichtsverluste des harnstoffhaltigen H-Montmorillonites nach dem Derivatogramm. (1)–(3) s. Tab. 2.

Tab. 8. Angaben der Gewichtsänderungen von Harnstoff und Tonmineralien mit Harnstoffgehalt nach den TG-Kurven des Derivatogrammes und nach der Stoffbilanz. (1) Untersuchtes Material. (2) Gewichtsverlust in % der anwesenden gesamten Harnstoffmenge. (3) Entwichene Feuchtigkeit in % des Ausgangsmaterials.

Abb. 1. Derivatogramm des Harnstoffes. Einwaage: 750 mg, T. 1200; DTA 1/20, DTG 1/15, TG 1000.

Abb. 2. Derivatogramm des H-Montmorillonites. Einwaage: 320 mg, T. 1200, DTA 1/15, DTG 1/10, TG 50.

Abb. 3. Derivatogramm des Na-Montmorillonites. Einwaage: 1000 mg, T. 1200, DTA 1/15, DTG 1/15, TG 200.

Abb. 4. Derivatogramm des harnstoffhaltigen Na-Montmorillonites. Einwaage: 350 mg, T. 1200, DTA 1/15, DTG 1/15, TG 200.

Abb. 5. Derivatogramm des harnstoffhaltigen H-Montmorillonites. Einwaage: 230 mg, T. 1200, DTA 1/15, DTG 1/15, TG 200.

Abb. 6. DTA-Kurven der harnstoffhaltigen H- (obere Kurve) und Na- (untere Kurve) Montmorillonite.

Abb. 7. TG-Kurven der harnstoffhaltigen H- (obere Kurve) und Na- (untere Kurve) Montmorillonite.

Изучение монтмориллонитов обработанных мочевиной II.

Термические исследования Na-монтмориллонита и H-монтмориллонита содержащих мочевины

О. ЛИБОР, Л. К. ГРАБЕР и П. Е. ДОНАТХ

Кафедра Химической Технологии и Кафедра Петрографии-Геохимии Университета им. Eötvös Lóránd, Будапешт (Венгрия)

Резюме

Исследовали термические свойства Na-монтмориллонита и H-монтмориллонита, обработанных водным раствором мочевины. Предварительные исследования показали, что монтмориллониты, содержащие различные катионы, отличаются по своим свойствам. H-монтмориллонит в меньшей мере набухает по сравнению с Na-монтмориллонитом в тех же условиях. Суспензия H-монтмориллонита не показывает тиксотропности.

Исследования проводили, предполагая, что данные дериватографических исследований могут быть использованы для характеристики особенностей монтмориллонитов, насыщенных различными катионами.

Термические свойства мочевины изучались многими исследователями. Установили, что химические реакции проходящие при распаде под влиянием температуры могут протекать одновременно. На ход реакций оказывают влияние как скорость нагревания, так и время нахождения при заданной температуре.

Для термической характеристики глинистых минералов содержащих мочевины на дериватографе изучалось термическое изменение мочевины при постоянном температурном градиенте (10 °C). Дериватограмму расшифровывали на основе данных, встречающихся в литературе. В первую очередь так, что реакции относящиеся к отдельным пикам кривой ДТА попытались оценить качественно.

Дериватограммы чистых H- и Na-монтмориллонитов совпадали с величинами, указанными в литературе. В случае H- и Na-монтмориллонитов, содержащих мочевины полученные данные, подлежащие толкованию. Na-монтмориллонит и мочевины, находящаяся в системе, не влияют в значительной степени на распад, то-есть одно не влияет на распад другого. Дериватограммы H-монтмориллонита, содержащего мочевины, в значительной степени отличаются как от дериватограмм чистой мочевины, так и от дериватограмм чистого H-монтмориллонита.

Различное поведение в процессе распада под влиянием температуры H-монтмориллонита и Na-монтмориллонита, содержащих мочевины, позволяют сделать заключение, что последние различным образом связывают мочевины. Часть ее оба монтмориллонит адсорбируют на поверхности. Эта адсорбция протекает поразному. H-монтмориллонит кислой реакции с мочевиной слабощелочной реакции, по всей вероятности, вступает в химическую реакцию. Образованное молекулярное соединение, вероятно, до некоторой степени препятствует проникновению воды или мочевины в кристаллическую решетку глинистого минерала. Это подтверждается и данными термического анализа. При термическом распаде H-монтмориллонита-мочевины, не наблюдалось селективности глинистый минерал и мочевины взаимно влияли на распад. Результаты предварительных исследований также указали на этот факт. Набухание H-монтмориллонита обработанного мочевиной было очень и Na-монтмориллонитом.

В случае Na-монтмориллонита одна часть мочевины связывается поверхностью кристаллов глинистых минералов. Это осуществляется не путем химического связывания. На дериватограмме хорошо видно, что глинистый минерал и мочевины не влияют на термический распад одного и другого. Отделяются пики термического распада мочевины монтмориллонита.

Другая часть мочевины связанная с Na-монтмориллонитом встраивается в кристаллическую решетку глинистого минерала. На это указывает, в первую очередь, экзотермический пик при температуре 520 °C, появляющийся на кривой ДТА. С другой стороны, на это указывают данные потери веса относящихся ко всей мочевины находящейся в системе. В интервале между 420—600 °C величина потери веса как для H-монтмориллонита-мочевины, так и для мочевины почти одинаковы, для Na-монтмориллонита эта величина в три раза выше. Видно также, что потери веса при более низких температурах (0—300 °C) в случае H-монтмориллонита-мочевины значительно выше, чем у Na-монтмориллонита-мочевины.

О том, что мочевины встраивается в кристаллическую решетку Na-монтмориллонита подтверждают и ранне проведенные рентгенодифракционные анализы.

Табл. 1. Состав геля монтмориллонита содержащего различные катионы и обработанного мочевиной. (1) Название образца. (2) Вес сырого геля. (3) Процентный вес веществ находящихся в сыром геле: мочевины, вода, глинистый минерал. (4) Процентный вес воды испарившейся из геля во время сушки. (5) Процентный вес веществ находящихся в сухом геле: мочевины, вода, глинистый минерал.

Табл. 2. Данные потери веса мочевины на основании дериватограммы. (1) Температура в °С максимума пиков. (2) Потеря в весе относящаяся к данной температуре в% (3) Потеря в весе относящаяся к интервалу температур.

Табл. 3. Пиролитическое переобразование мочевины и продуктов пиролиза. (1) Температура в °С. (2) Исходное вещество: а) мочевины, б) циановая кислота с) биурет, d) циануровая кислота, е) амелид, f) меламина. (3) Образованные соединения. (4) Ссылки на литературные данные.

Табл. 4. Данные потерь веса Н-монтмориллонита на основании дериватограммы. (1)—(3) смотри в таблица 2.

Табл. 5. Данные потерь веса Na-монтмориллонита на основании дериватограммы (1)—(3) смотри в табл. 2.

Табл. 6. Потеря в весе Na-монтмориллонита содержащего мочевины на основании дериватограммы. (1)—(3) смотри в табл. 2.

Табл. 7. Потеря в весе Н-монтмориллонита содержащего мочевины на основании дериватограммы. (1)—(3) смотри в табл. 2.

Табл. 8. Данные потерь веса мочевины и глинистых минералов содержащих мочевины на основании кривых дериватограмм и измерения вещества. (1) Исследуемые вещества. (2) Потеря веса в % от всей присутствующей мочевины. (3) Потеря влаги в % от исходного вещества.

Рис. 1. Дериватограмма мочевины. Навеска: 750 мг, Т. 1200, ДТА 1/20, ДТГ 1/15, ТГ. 100.

Рис. 2. Дериватограмма Н-монтмориллонита. Навеска: 320 мг, Т. 1200. ДТА 1/5, ДТГ. 1/10, ТГ. 50.

Рис. 3. Дериватограмма Na-монтмориллонита. Навеска: 1000 мг, Т. 1200, ДТА 1/15, ДТГ 1/15, ТГ 50.

Рис. 4. Дериватограмма Na-монтмориллонита содержащего мочевины. Навеска: 350 мг, Т. 1200, ДТА 1/15, ДТГ 1/15, ТГ 200.

Рис. 5. Дериватограмма Н-монтмориллонита содержащего мочевины. Навеска: 230 мг, Т. 1200, ДТА 1/15, ДТГ 1/15, ТГ 200.

Рис. 6. Кривые ДТА Н-монтмориллонита содержащего мочевины (верхняя кривая) и Na-монтмориллонита содержащего мочевины (нижняя кривая).

Рис. 7. Кривые ТГ Н-монтмориллонита содержащего мочевины (верхняя кривая) и Na-монтмориллонита содержащего мочевины (нижняя кривая).