

**FORSCHUNGSBERICHTE  
DES WIRTSCHAFTS- UND VERKEHRSMINISTERIUMS  
NORDRHEIN-WESTFALEN**

Herausgegeben von Staatssekretär Prof. Dr. h. c. Dr. E. h. Leo Brandt

Nr. 545

**Prof. Dr. phil. nat. habil. Hans Ernst Schwiete  
Dr. rer. nat. Günther Ziegler  
Dipl.-Ing. Christoph Kliesch**

**Institut für Gesteinshüttenkunde der Technischen Hochschule Aachen**

**Thermochemische Untersuchungen über die Dehydration  
des Montmorillonits**

**Als Manuskript gedruckt**



**SPRINGER FACHMEDIEN WIESBADEN GMBH**

ISBN 978-3-663-03759-0      ISBN 978-3-663-04948-7 (eBook)  
DOI 10.1007/978-3-663-04948-7

G l i e d e r u n g

Übersicht . . . . .	S. 5
1. Vorwort . . . . .	S. 6
2. Bisher bekannte Ergebnisse über die Dissoziations- reaktionen des Montmorillonits . . . . .	S. 10
3. Meßmethoden . . . . .	S. 14
4. Ermittlung der Reaktionswärmen aus den Thermogrammen . . . .	S. 16
4.1 Die Zerfallswärme eines Natriummontmorillonits . . . . .	S. 17
5. Experimentelle Bestimmung der Wärmeinhalte des Montmorillonits und seiner Zerfallsprodukte. . . . .	S. 23
6. Umrechnung der Hochtemperaturreaktionswärme auf 25 <sup>0</sup> C . . .	S. 26
7. Hochtemperaturreaktionswärme des zweiten endothermen Maximums . . . . .	S. 31
8. Wärmetönung der Neubildungsreaktion . . . . .	S. 32
9. Überprüfung der Hauptreaktionswärme am Natriummontmorillonit mit Hilfe der statischen Differenzkalorimetrie . . . . .	S. 34
10. Die Zersetzungswärme des Calciummontmorillonits . . . . .	S. 37
11. Die Entwässerung der Montmorillonite bei tieferen Temperaturen . . . . .	S. 39
12. Überblick und Zusammenfassung . . . . .	S. 42
13. Literaturverzeichnis . . . . .	S. 47

Übersicht

Mit Hilfe der dynamischen Differenzkalorimetrie wird die Dehydratationswärme an zwei Naturmontmorilloniten, einem Natriummontmorillonit (WYOMING, USA) und einem Calciummontmorillonit (POLKVILLE, Mississippi, USA), ermittelt. Die Hochtemperaturreaktionswärme für die Hauptdehydration beträgt im Falle des Na-Montm. 63.8, im Falle des Ca-Montm. 32.3 [cal/g] (bezogen auf das Ausgangsmaterial).

Mit Hilfe der Wärmeinhalte der Ausgangs- und der dehydratisierten Produkte lassen sich die Reaktionsgrundwerte zu 62.5 bzw. zu 40.9 [cal/g] errechnen (hier bezogen auf reines Tonmineral). Die Wärmeinhalte der dehydratisierten Materialien sind von der oberen Erhitzungstemperatur weitgehend unabhängig, sofern diese noch unterhalb der Temperatur der Erstschmelze liegt. Aus diesem Grunde werden die Hochtemperaturreaktionswärmen für die zweite endotherme sowie für die exotherme Reaktion direkt identisch mit den Reaktionsgrundwerten: 10.9 und -14.4 (Na-Montm.) bzw. 7.2 und -11.0 (Ca-Montm.) [cal/g].

Für die Umrechnung der mit größeren  $H_2O$ -Verlusten verbundenen Reaktionen auf die Standardtemperatur ist zu beachten, daß eine gleichzeitige Bestimmung dieses Faktors parallel oder unter möglichst gleichen Bedingungen zu erfolgen hat.

Entgegen den bisherigen Annahmen in der Literatur ist die zweite endotherme Reaktion mit keinerlei Substanzverlust verknüpft.

Die Tieftemperaturentwässerungen geben keinen energetischen Hinweis auf die Unterscheidbarkeit der mit Natrium bzw. mit Calcium belegten Montmorillonite. Die Wärmetönung liegt in der gleichen Größenordnung wie die der Wasserverdampfung (ca. 500 [cal/g]) und weit unterhalb der der konstitutionellen Wasserbindung (1200 - 1900 [cal/g]).

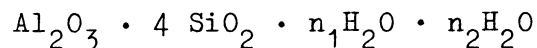
## 1. Vorwort

Ein exaktes Studium über das Brennverhalten keramischer Massen erfordert umfassende Kenntnisse über den Brennverlauf der einzelnen reinen Tonminerale. Die physikalisch-chemische Charakterisierung dieser wichtigen Eigenschaft wiederum erstreckt sich auf die Lösung zweier Parallelprobleme, nämlich

1. auf die experimentelle Bestimmung der thermodynamischen Änderungen, die sich beim Ablauf der vorgenannten Prozesse abspielen und
2. auf die Ermittlung der einzelnen Reaktions- oder Zerfallsprodukte, die im Reaktionsbild unter den verschiedenen äußeren Bedingungen (p,T) aufzutreten vermögen.

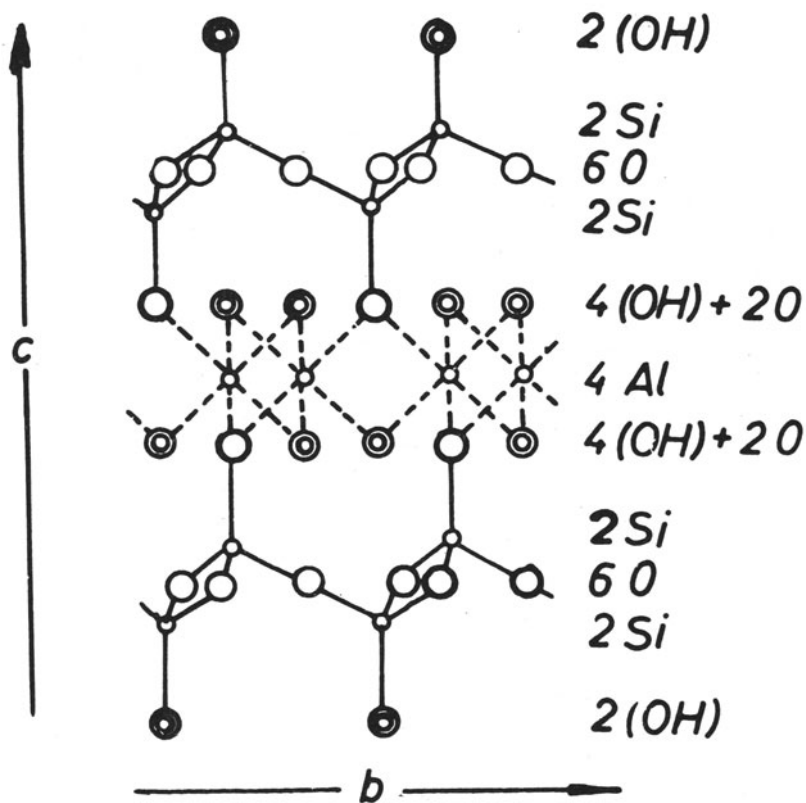
Die vorliegende Arbeit verfolgt den Zweck, einen Beitrag zur Lösung des unter 1. genannten Problems für den Fall des Tonminerals Montmorillonit zu liefern. Selbstverständlich sollen die zum zweiten Punkt gehörenden Fragen dort auch erörtert werden, wo sich ihre Behandlung geradezu aufdrängt oder das thermodynamische Bild dadurch erst anschaulich wird. Folgerichtig müssen die Einzelergebnisse auch strukturell gedeutet und mit den bisherigen Vorstellungen verglichen werden.

Die für unsere Betrachtungen wichtigsten thermodynamischen Änderungen, die ein gegebenes System erfahren kann, sind Zustandsänderungen, die aus chemischen Umsetzungs- und Dehydrationsreaktionen resultieren. Demnach haben wir uns einleitend die Frage vorzulegen, welche Reaktionen bei bestimmten Untersuchungsbedingungen überhaupt in unserem System, dem Montmorillonit, ablaufen können. In seiner Idealzusammensetzung entspricht das Tonmineral der stöchiometrischen Formel



Die oxydischen Grundkomponenten sind  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ . Sie sind gemeinsam im Dreischichtengitter des Montmorillonits so untergebracht, daß die  $\text{Al}^{+++}$ -Ionen Zentralbausteine von Sauerstoff-OH-Oktaedern, die  $\text{Si}^{++++}$ -Ionen dagegen Zentralbausteine von Sauerstoff-OH-Tetraedern bzw. Sauerstofftetraedern sind.

Sehen wir zuerst von den unterschiedlichen Strukturvorschlägen ab, die bisher für den Feinbau der Montmorillonitkristalle gemacht wurden, so kann doch als sicher gelten, daß Kristalle dieses Materials aus einer



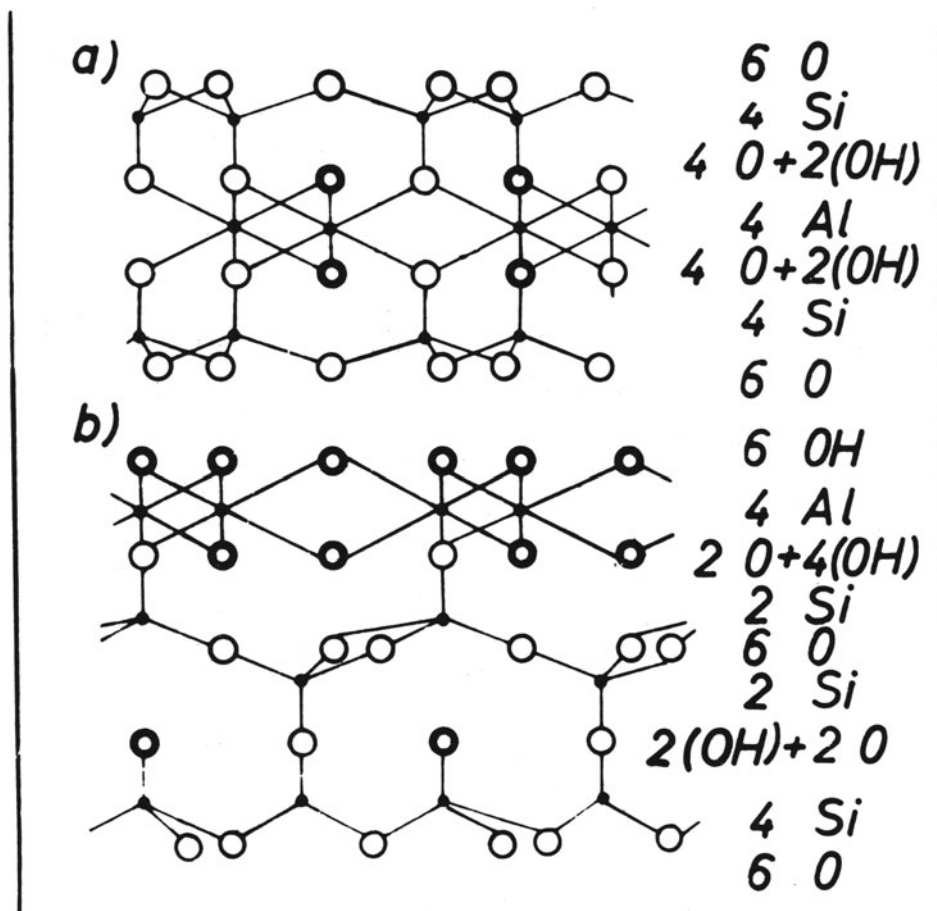
A b b i l d u n g 1a

Strukturvorschlag für den Feinbau des Montmorillonits

(nach HOFMANN und Mitarbeitern (1))

endlichen Zahl von Schichtpaketen aufgebaut sind. In diesen Schichtpaketen wechseln sich Tetraeder- und Oktaederschicht nach HOFMANN und Mitarbeitern (1) (s. Abb. 1a) ab, oder es liegt die Oktaederschicht unsymmetrisch zu zwei miteinander verknüpften Tetraederschichten nach der Arbeitshypothese von FRANZEN-MÜLLERHESS-SCHWIETE (2) (s. Abb. 1b). Unabhängig von den verschiedenartigen Strukturvorschlägen bleibt weiter die Tatsache bestehen, daß die einzelnen Schichtpakete bei normaler Temperatur im Gleichgewicht mit einer Wasserdampf-atmosphäre durch Wasserschichten voneinander getrennt sind. Dieses sogen. Zwischenschichtwasser ist demnach nicht identisch mit dem in Form von OH-Gruppen in den Schichtpaketen gebundenen Wasser <sup>1)</sup>.

1. Das in Form von OH-Gruppen, d.h. konstitutionell gebundene (Forts.S.8)



A b b i l d u n g 1 b

Strukturvorschlag für den Feinbau des Montmorillonits  
(nach FRANZEN-MÜLLERHESSE-SCHWIETE (2))

Auf die Frage der energetischen Bindung des Zwischenschichtwassers muß noch eingegangen werden. Für unsere thermodynamischen Überlegungen ist die klare Unterscheidung dieser beiden Arten von Wasser schon deshalb notwendig, als später noch gezeigt wird, daß das Zwischenschichtwasser sich in der Kinetik und Energetik seiner Entbindung direkt mit adsorptiv angelagertem Wasser vergleichen läßt.

Die chemische Summenformel wollen wir nun in der Weise schreiben, daß die Mengen an Konstitutions- und Zwischenschichtwasser offenbleiben:

---

H<sub>2</sub>O beträgt nach dem Strukturvorschlag von HOFMANN und Mitarbeitern 5<sup>2</sup>Gew.%, nach der Strukturhypothese der Autoren FRANZEN-MÜLLERHESSE und SCHWIETE 12 Gew.% und nach der der Autoren EDELMANN und FAVAJEE (19) und Abbildung 1c) 13.6 Gew.%, jeweils bezogen auf die zwischenschichtwasserfreie Substanz



( $n_1$  = Mole Konstitutionswasser,  $n_2$  = Mole Zwischenschichtwasser pro 1 Mol  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

In dieser Darstellung ist evtl. neben dem Zwischenschichtwasser noch vorliegendes rein physikalisch, d.h. wahrscheinlich adsorbtiv gebundenes Wasser, unberücksichtigt geblieben.

Eine Diskussion über die möglichen reversiblen und irreversiblen Reaktionen, die der Montmorillonit eingehen kann, wird zweckmäßig bei der unter Gleichung 1 genannten Formel angesetzt. Geht man von dieser oxydischen Grundkomponentendarstellung aus, so lehrt die Erfahrung, daß die wahrscheinlich primär ablaufenden Reaktionen mit dem Austritt des Konstitutionswassers aus dem Gitterverband identisch sein müssen. Derartige Reaktionen können auf quasibinäre Reaktionsschemata dann zurückgeführt werden, wenn sich die Zersetzungsprodukte (hier das dehydratisierte Tonmineral und das Wasser) als Komponenten im Sinne TAMMANN'S (3) auffassen lassen. Die Dehydratationsreaktion wird für die Bedingung  $p, T$  variabel ( $p$  = Druck,  $T$  = absolute Temperatur) monovariant, bei Konstanthaltung einer der genannten Variablen nonvariant. Im allgemeinen wird man den Druck festlegen und den Temperaturparameter variieren, wenn man die Gleichgewichte zwischen den einzelnen Phasen studieren will.

Fassen wir eine mögliche Dehydratation des Tonminerals als reversiblen Vorgang auf, so muß einer bestimmten Temperatur bei einem bestimmten  $\text{H}_2\text{O}$ -Druck, der im Gleichgewichtsfall erreicht wird, ein ganz bestimmter Umsatz entsprechen. Wird der äußere Druck über den Gleichgewichtsdruck hinaus erhöht, so muß der Umsatz rückläufig werden, nämlich so lange rückläufig, bis sich wieder derjenige Umsatz eingestellt hat, der dem vorgelegten Gleichgewichtsdruck bei vorgegebener Temperatur entspricht. Die analoge Betrachtung gilt umgekehrt für eine Abnahme des Gleichgewichtsdruckes ( $p^*$ ).

Entfernt man aber das gasförmige Reaktionsprodukt aus dem Reaktionsraum, was damit identisch ist, daß der äußere Druck ( $p_a$ ) stets unter dem Gleichgewichtsdruck gehalten wird ( $p_a < p^*$ ), dann muß die Umsetzung nach einer bestimmten Zeit  $t$  vollständig werden. Der Zeitpunkt selbst hängt von der Beweglichkeit der Moleküle und der Temperatur ab. Diese Faktoren bestimmen die für den zeitlichen Umsatz verantwortliche Reaktionsgeschwindigkeit.



Exakte Gleichgewichtsuntersuchungen sind mit großem apparativen Aufwand verbunden, zumal dann, wenn der eigentliche Zweck der Arbeit die Bestimmung von Reaktionsgrößen ist, wie in unserem Falle. Im allgemeinen ist anzunehmen, daß die Beweglichkeit der dissoziationsfähigen Bausteine erst kurz unterhalb derjenigen Temperatur beachtliche Werte annimmt, die einem Gleichgewichtsdruck von ca. einer Atomsphäre entspricht. Es ist dies ein Erfahrungssatz, der aber im Bereich der Festkörperreaktionen fast ausnahmslos angewandt werden kann.

Aus dem kurz skizzierten Zusammenhang der wichtigsten Tatsachen über Gleichgewichtsuntersuchungen läßt sich der Schluß ziehen, daß zwei Faktoren bei energetischen Messungen gleichzeitig berücksichtigt werden müssen:

1. Der Umsatz soll vollständig sein, da die gesamte Reaktionswärme erfaßt werden muß,
2. Der äußere Druck soll nur wenig unter dem Dissoziationsdruck liegen, um Dissoziationsreaktionen unterhalb der Hauptdissoziation zu vermeiden.

Beide Forderungen lassen sich ohne großen apparativen Aufwand nie vollständig verwirklichen. Eingehender wird dies bei der Diskussion der geeignetsten Meßmethode noch besprochen.

## 2. Bisher bekannte Ergebnisse über die Dissoziationsreaktionen des Montmorillonits

Eingangs wurde bereits dargelegt, daß im Rahmen der vorliegenden Arbeit in erster Linie die Abspaltung des Konstitutionswassers bestimmt werden soll. Die meisten der uns bekannten Untersuchungen im Bereich der Entbindung des Konstitutionswassers basieren auf der Methode der Differentialthermoanalyse und der Thermogravimetrie. Beispiele für charakteristische experimentelle Ergebnisse enthalten die Abbildungen 2 und 3. Im ersten Diagramm, das einer Arbeit der holländischen Autoren VAN der MAREL und DE BRUIJN (4) entnommen wurde, sind deutlich zwei Reaktionsmaxima endothermer Natur zu erkennen, von denen das erste zwischen 600 und 790° C, das zweite zwischen 800 und etwa 930° C liegt. Von den meisten Autoren wird das zweite endotherme Maximum ebenso wie das erste mit der Abspaltung von Konstitutionswasser in Verbindung gebracht. Inwieweit diese Vermu-