

MORFOLOGIE, STRUKTURA, VLASTNOSTI A ZKOUŠENÍ AKTIVNÍCH HLINEK*

JOSEF KAZDA

Ústav keramičský v/Bříně

Pro praktické využití nových nalezišť aktivních hlinek na území ČSR a pro jejich správné posouzení je nutno důkladně je prozkoumat po stránce fyzikálně chemické. Především mám na mysli zjištění mineralogicko-petrografického složení, určení krystalové struktury a elektrochemických vlastností aktivní složky zeminy se vztahem na odbarvovací účinnost, neboť pak teprve lze celému mechanismu lépe porozumět anebo vhodným zásahem ještě značně zvýšit jejich aktivitu.

Ještě do nedávné doby bylo o skupině aktivních jílu velmi málo známo. Tomu nasvědčuje i ta okolnost, že byly nazývány různými jmény, a to na př. podle účelu hlinky valchářské (Fullers earth) — název fullerské hlinky (nesprávně Fullerovy hlinky) dnes má již historický význam — nebo podle naleziště hlinka floridská (floridská oblast), Sárospatak, bentonit (Benton) případně attapulgit (Attapulgis). Přichází nám na mysl otázka, co bránilo lepšímu poznání těchto zemín. V první řadě je to velká rozmanitost co do nerostného složení, takže chemický rozbor neposkytoval žádnou představu o racionálním složení, a mikroskopické určení bylo nesnadné pro přílišnou jemnost jílovité složky a značnou kolísavost optického charakteru. To vše bylo komplikováno ještě tou skutečností, že některé hlinky vhodné pro týtž účel měly úplně odlišné složení, a naopak hlinky o stejném složení měly úplně rozdílné vlastnosti.

Přesto někteří dřívější badatelé se pokoušeli vyjádřit složení aktivních hlinek určitým vzorcem. Vycházejíce z chybného předpokladu, že jde o monominerální horninu, sestavili vzorec pro vodnatý křemičitan hlinitý $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7 \text{SiO}_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ a nazvali jej *smektitem*. Do nedávna se tohoto názvu smektit používalo pro některé hlinky tohoto druhu.

Později se ukázalo, že nerostné složení není tak jednotné, takže bělicí hlinky měly z různých nalezišť úplně odlišné složení. Když chemické složení dosti dobře necharakterisovalo aktivní hlinky, byl učiněn pokus rozlišovat je podle původu, neboť bylo zjištěno, že vznikly většinou větráním a proměnou zásaditých vyvřelin. Ani toto hledisko dlouho neobstálo, neboť byly nalezeny jíly mající dobré čistící a odbarvovací vlastnosti, avšak původem z kyselých liparitických hornin.

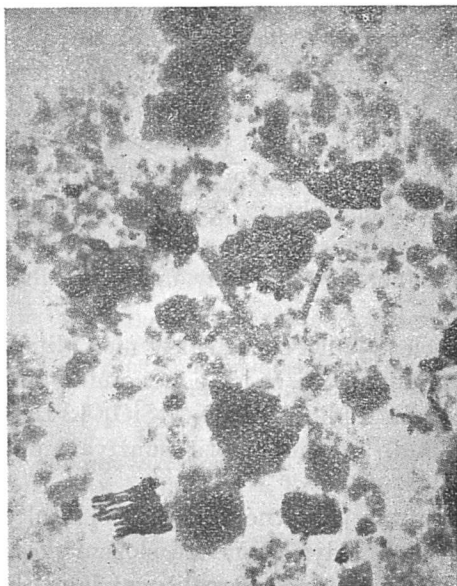
Dospělo se proto ke konečnému názoru, že o aktivitě hlinky nerozhoduje tak chemické složení, jako spíše složení nerostné a fyzikálně chemické vlastnosti, které mohou být jedině směrodatné pro jejich posouzení a použitelnost v praxi.

Morfologie

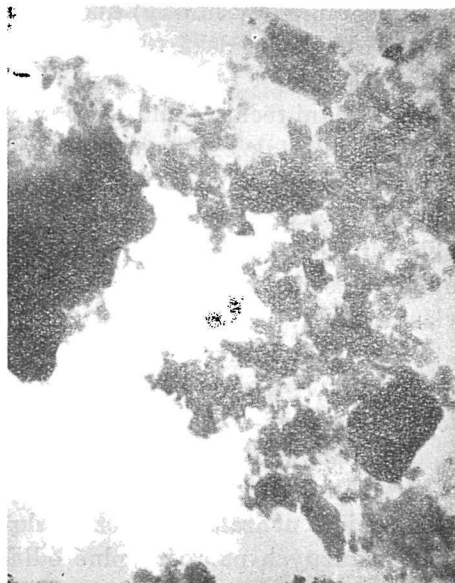
Aktivní hlinky posuzovány orientačně podle vnějších znaků mají různou barvu, a to od světle bělavé přes světle okrově žlutou do barvy nazelenalé, šedavé až konečně do barvy světle až tmně hnědé. Vzhled mají jílovitý, některé jsou celistvé s lasturnatým lomem, jiné bývají zemité, pórovité až drobnivé. Ve vodě se někdy nesnadno rozpadají, mají malou plastičnost, některé však se s vodou rozcházejí dobře a jsou vysoce plastické.

Hlavní účinnou složkou je v aktivních hlinkách jílovina, kterou lze velmi obtížně identifikovat optickým mikroskopem, neboť jednotlivé částice jsou svou velikostí pod jeho rozlišovací schopnosti. Velmi dobře se proto osvědčila aplikace elektronové mikroskopie. Podívejme se nyní na několik aktivních hlinek, jak se jeví jemná suspence po zvětšení elektronovým mikroskopem.

Vesměs se dá říci, že podstatná část aktivních hlinek je tvořena extrémně jemnými částicemi, neboť nedosahují často ani $0,1\mu$. Jsou přitom velmi tenké,

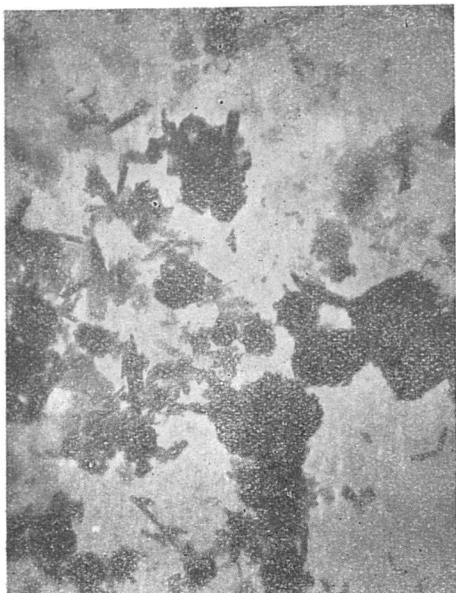


Obr. 1.



Obr. 2.

neboť velká část je dobře prostupná pro elektrony, což předpokládá sílu kolem 20 \AA . Tvar částic je nepravidelný, často velmi neostrých okrajů jakoby značně narušených (obr. 1, 2), jsou zde však patrný (obr. 3, 4) částice stébelnaté nebo sloupečkovitého tvaru, délky až 1μ a síly nepřesahující $0,2 \mu$. Tyto elementární krystaly náležejí jílovině halloysitického typu. Větší částice pak náležejí buďto křemeni nebo jiné nezvětralé matečné hornině a jednak, jak je



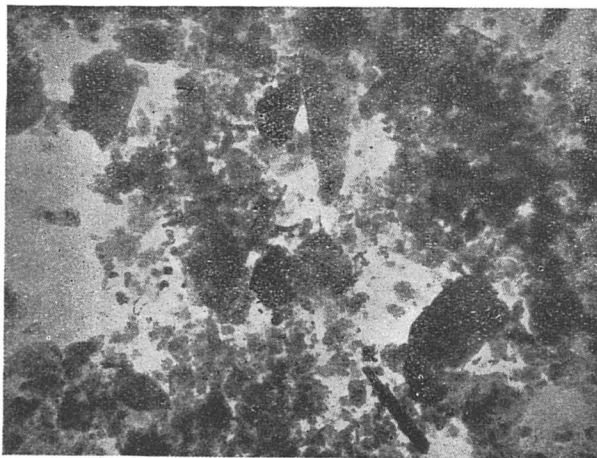
Obr. 3.



Obr. 4.

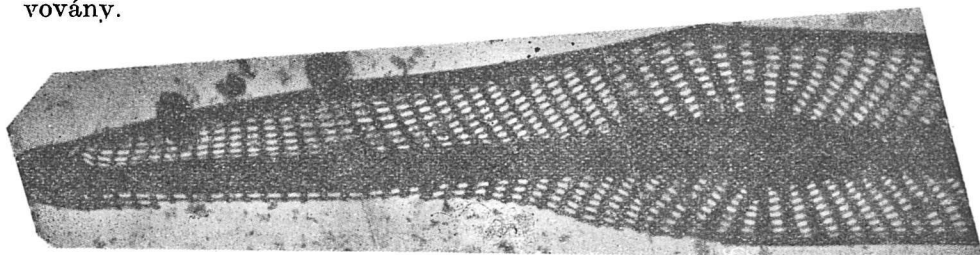
patrně zvláště na obr. 3 a 4, vznikají též nahloučením částic jemnějších. Na elektronogramu 3 je možno dobře rozpoznat nedokonale dispergovanou částici, která je složena z velkého počtu sloupečkovitých krystalů halloysitu.

Další elektronogram náleží slídnatému jílu (obr. 5). Ve srovnání s jíly předcházejícími ukazuje slídnatý jíl částice vesměš lístkovitého druhu, velikosti



Obr. 5.

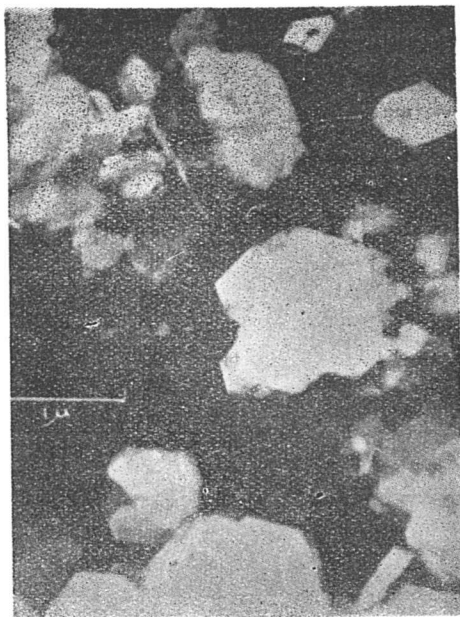
až pod $0,1 \mu$. Větší lístkovité krystaly nejsou v celé ploše stejně prostupné, neboť jsou olepeny menšími částicemi. Aktivní hlinky tohoto druhu v přirozeném stavu mají malou odbarvovací schopnost a musejí být nejdříve aktivovány.



Obr. 6.

Poslední snímek (obr. 6) ukazuje jednu částici z rozsivkové zeminy 10 000 krát zvětšenou. Aby bylo možno učinit si představu o velkém aktivním povrchu související s odbarvováním nebo filtrační účinností, předpokládejme, že průměrná velikost otvorů je na tomto elektronogramu $2 \text{ mm} \sim 0,2 \mu$, t. j. na 1 cm^2 pak připadne 25×10^8 (2500 000 000) otvorů.

Pro kvalitativní zhodnocení předcházejících elektronogramů poslouží následující snímky typických jílovitých nerostů. První elektronogram (obr. 7)



Obr. 7.

náleží kaolinitickému jílu. Vesměs jsou zde patrný částice lístkovitého nebo hranolovitého tvaru. Jsou to pseudohehexagonální částice kaolinitu. Velikost částic anebo prostupnost pro elektrony je různá a závislá hlavně na stupni dispergity. Na elektronogramu možno pozorovat velmi tenké lístky nedosahující velikosti ani $0,5 \mu$, avšak jsou zde patrný též srostlice krystalů, pro elektrony neprůhledné velikosti až 2μ .



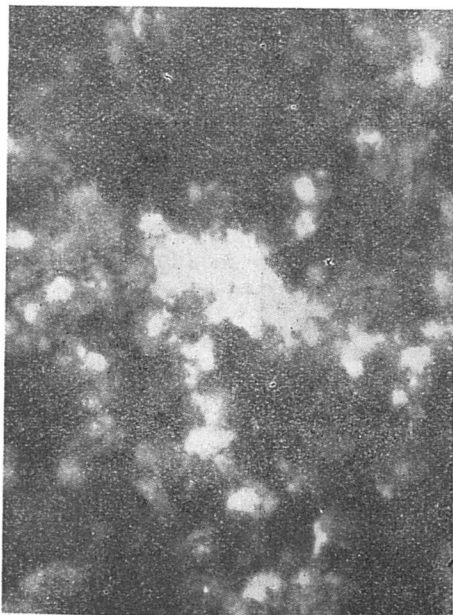
Obr. 8.

Další snímek (obr. 8) náleží halloysitické zemině od Michalovec. Kdežto vnějším vzhledem při makroskopickém pozorování nejeví tento jíl podstatného rozdílu od kaolinu, při zvětšení jemné suspence elektronovým mikroskopem ukazuje částice sloupečkovitého nebo lačkovitého tvaru. Pracemi prováděnými na Ústavu keramickém v Brně v letech 1948—1949 byla v těchto krystalech indentifikována metaforma halloysitu.

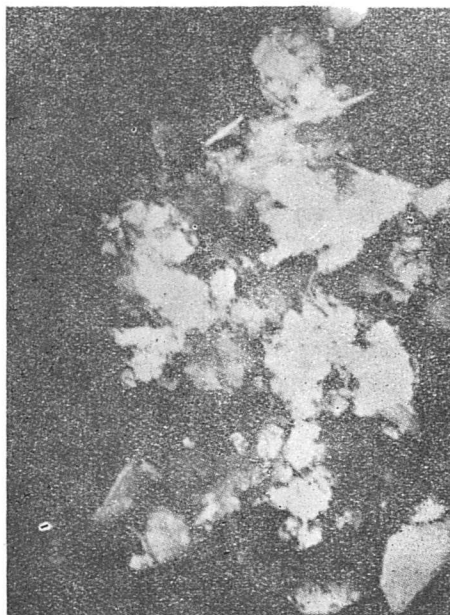
Další dva elektronogramy ukazují montmorillonitické jíly (obr. 9, 10). Prvý náleží k extrémně jemné frakci, připravené z francouzského montmorillonitu. Vesměs jsou patrný částice neostrých roztrhaných okrajů následkem intenzivní dispergace a účinkem vody. Montmorillonit náleží do skupiny jílovin, které s ohledem na svou strukturu mají schopnost botnat vodou. Toto vnitřně krystalické botnání je tak intenzivní, že stačí malé dispergační síly a nastane

rozptyl takřka na elementární částice, jsoucí svými rozměry vesměs v oblasti koloidů. Lze nyní velmi dobře pochopit, že všechny vlastnosti souvisící s velikostí aktivního povrchu musí se pak projevit ještě výrazněji. O tom bude ještě zmínka při výkladu struktury.

Druhý obraz (obr. 10) montmorillonitického jílu náleží bentonitu od Kuzmice. Zde jsou patrný jak lístkovité částice montmorillonitu (se sorbovanými



Obr. 9.



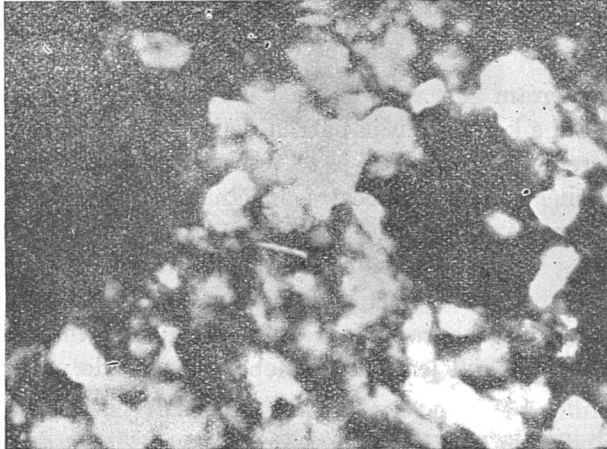
Obr. 10.

ionty Mg a Ca), tak částice neostrých okrajů a velmi průhledné. Je možno ještě pozorovat, že některé lístkovité částice mají okraje poněkud zkroucené. Kromě těchto částic jsou též patrný větší i menší částice pro elektrony neprůhledné, které svého času (roku 1950) byly identifikovány na Ústavě keramickém jako pseudokrystalický beta (nízký) cristobalit.

Poslední elektronogram (obr. 11) ukazuje, jak vyhlíží jemná suspence fuller-ské hlínky. Vývinem a charakterem částic je zemina velmi podobná montmorillonitu. Opět zde lze pozorovat částice neurčitého tvaru, roztrhaných okrajů, tvořící místy shluk několika částic, čímž se stávají pro elektrony neprůhledné. Jinými fyzikálně chemickými metodami, zvláště metodou röntgenografickou, se zjistilo, že jde o jílovinu montmorillonitického typu.

Struktura

Jak je tedy patrné z předešlých elektronogramů, ze vzhledu a morfologického vývinu částic typických jílovin, fyzikální stav, t. j. jemnost částic a velikost aktivního povrchu do značné míry ovlivňuje adsorpční mohutnost aktivních hlinek. Tento vnější tvar, vzhled a chování částic zemin ve styku s vodou

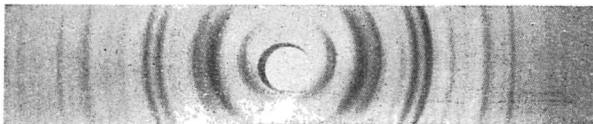


Obr. 11.

nejsou vlastnosti nahodilé, ale jsou výsledkem zákonitého uspořádání atomů, vázaných přitažlivými silami do krystalické mřížky (pravidelně se opakující seskupení atomů), z níž je každý krystal zeminy vybudován.

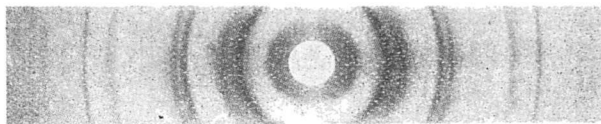
Jednotlivé atomy jistých rovin tvoří svými elektronovými obaly energetické hladiny (bariéry), mající schopnost reflektovat a vzájemně zesilovat nebo zeslabovat dopadající röntgenové záření. Protože tímto pravidelným uspořádáním se vyznačují krystalické látky, je možno s jistou úpravou použít této okolnosti ke studiu vnitřní krystalové struktury. Nerosty s různou krystalickou výstavbou poskytují různé charakteristické obrazce, zvané röntgenogramy.

V dalším jsou uvedeny röntgenogramy nejdůležitějších jílových nerostů. První röntgenogram náleží kaolinitu (obr. 12). Důležitá interference typická



Obr. 12.

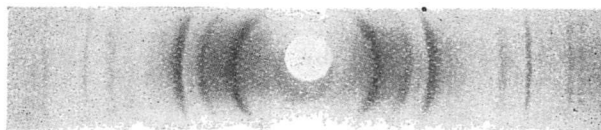
pro kaolinit a kaolinitické jíly je vnitřní linie (002), která je velmi jasná a její vzdálenost je neproměnná. Další jsou typické dvě dvojice (110, 111) a (130, 114), dosti výrazné.



Obr. 13.

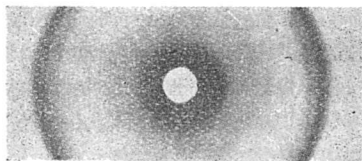
Druhý röntgenogram (obr. 13) přísluší halloysitickému jílu. Již na první pohled ve srovnání s kaolinitem je patrna velká podobnost, ale jiná poměrná intenzita interferenčních linií. Tak je to v prvé řadě vnitřní interference 001, mající menší průměr a poněkud neostrá. Příčina tkví v tom, že zde jde o různé dehydrátované stupně halloysitu, zvané *metahalloysit*. Další typický rozdíl proti interferencím kaolinitu je druhá linie z prvé dvojice, která je ve srovnání s prvním röntgenogramem mnohem slabší a poněkud difusní.

Na následujícím röntgenogramu (obr. 14) jsou linie montmorillonitu. Röntgenové spektrum je poněkud jednodušší, neboť nejsou zde patrné dvojice linií

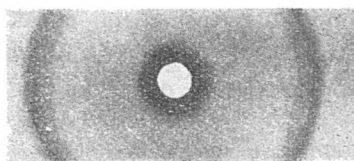


Obr. 14.

typické pro skupinu kaolinit-halloysitickou. Je zde však patrna interference odpovídající malým reflexním úhlům, jejíž poloha se mění s vlhkostními poměry ve vzorku, jak to ukazuje serie röntgenogramů (obr. 15, 16, 17) zhotovených metodou na průchod. O tom bude zmínka ještě v další části.



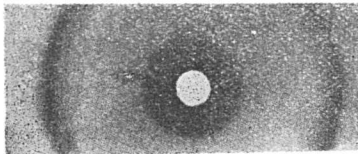
Obr. 15.



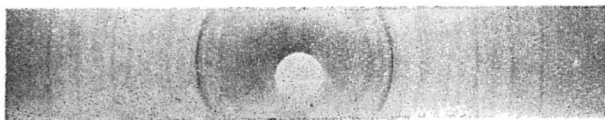
Obr. 16.

Poslední röntgenogram (obr. 18) náleží slídnatému jílu, zvanému hydroslídy, které jsou tak na přechodu mezi matečnými slídkami a zvětralým jílem.

Tyto röntgenové diagramy jsou jediným obrazem o prostorovém rozdělení hmoty, ze kterých bylo logickou úvahou a výpočtem odvozeno vzájemné seškupení a vazba atomů, t. j. krystalová výstavba jílovin. Podařilo se tak nalézt jistý systém a dosud známé jíloviny bylo možno rozdělit do čtyř hlavních skupin. Na další tabulce jsou schematicky znázorněny struktury jednotlivých zástupců jílovin.

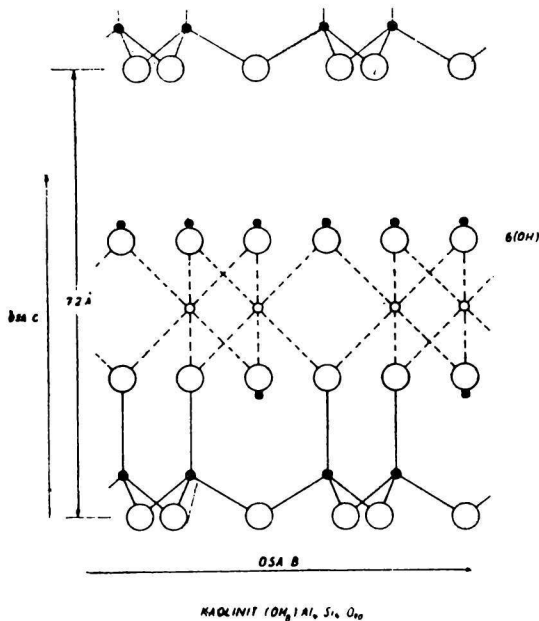


Obr. 17.



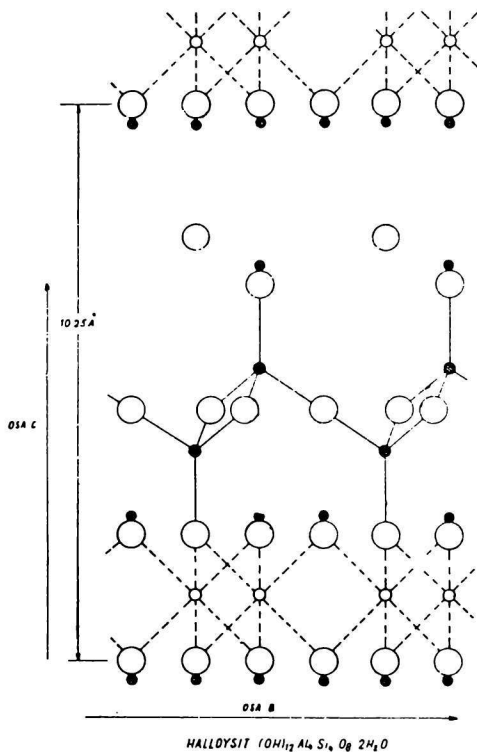
Obr. 18.

Skupinu kaolinit-halloysitickou zastupuje v první řadě kaolinit. Jeho krystalovou mřížku (obr. 19) možno odvodit ze dvou základních jednotek, z hydr-



Obr. 19.

tovaného SiO_2 a hydrargillitu, tvořících střídající se vrstvy, které po vystoupení vody vytvoří elementární vrstvu krystalu. Síla jedné vrstvy, t. j. vzdálenost opakujících se stejnoznačných atomů, je rovna asi $7,20 \text{ \AA}$, což lze odvodit z vnitřní interference. V krystalech kaolinitu se tedy střídají vrstvy tetraedrů SiO_2 , tvořící pseudohexagonální síť s vrstvami oktaedrů AlOOH , které jsou vázány společným kyslíkem. Tato vazba jen částečně odsycuje valenční síly, takže jednotlivé vrstvy jsou k sobě poutány značnými přitažlivými silami. To je příčinou, že krystaly kaolinitu nejsou vnitřně přístupny vodě.



Obr. 20.

Druhým význačným členem této skupiny je halloysit, jehož teoretické složení by odpovídalo vzorci $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} + n\text{H}_2\text{O}$. Množství adsorbované vody kolísá podle vnějších podmínek až na $2 \text{H}_2\text{O}$. Liší se tedy ve složení od kaolinitu o tyto dvě molekuly slaběji vázané vody. To se jednak projevuje větší vzdáleností vrstev (10 \AA) a jiným uspořádáním základních stavebních jednotek. Názory o struktuře halloysitu a způsobu vazby volněji vázané vody

se různí a jak se zdá, nepadlo ještě konečné slovo. Původní představa Mehlova, že halloysit je tvořen střídavě vrstvami $\text{Si}-\text{OH}$ a AlOOH , tedy hydrátovanými formami bez spojení, které teprve nastane vyhřátím do $50\text{ }^\circ\text{C}$, je nepravděpodobná, neboť k takovému strukturálnímu spojení by bylo třeba daleko vyšší tepelné energie.

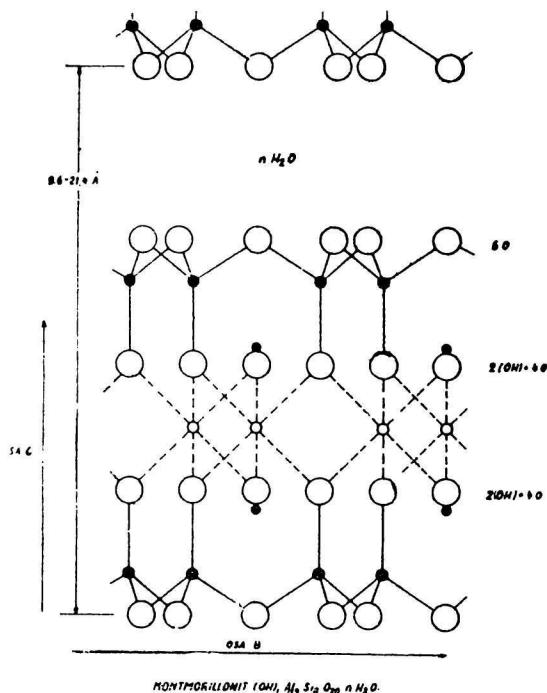
Poněkud přijatelnější výklad o struktuře halloysitu podali Edelmann a Favejee (obr. 20), kteří si představují, že elementární vrstva krystalů je tvořena opět jako u kaolinitu vrstva hydrargillitu vázaného na tetraedry SiO_2 , jejichž centrální atom Si není v téže rovině, ale střídavě nad rovinou a pod rovinou kyslíku. Jednotlivé vrstvy jsou odděleny vrstvou molekul vody, které nejsou vázány chemicky, než jen zbytkovými adsorpčními silami. Tímto výkladem se dá velmi dobře vysvětlit větší síla elementární vrstvy a velká citlivost krystalové mřížky vůči teplotě. Tím se velmi podobá strukturou montmorillonitu. Pečlivým proměřením jednotlivých linií, které prováděl Brindley, byl halloysit charakterisován ve srovnání s kaolinitem jako nerost s velmi neurovnanou krystalovou mřížkou.

Dalším zástupcem velké skupiny jílovin je montmorillonit, který byl do nedávné doby příčinou mnoha nejasností. A jelikož tvoří podstatnou součást pravých přírodních aktivních hlinek, věnujme mu více místa v tomto pojednání.

Tato skupina proti předešlé vykazuje podstatné rozdíly. Již ta okolnost, že tyto nerosty se vyskytují v neobyčejně jemné formě a velmi botnají vodou, svědčí o jistých změnách v krystalové struktuře. Původní představa struktury montmorillonitu (Hofmann) byla odvozena od struktury pyrophyllitu (obr. 21). Elementární krystal je tvořen opět vrstvou hydrargillitu, která je uložena mezi dvěma vrstvami SiO_4 , vázanými na střední vrstvu přes kyslík. Vrstvy tetraedrů SiO_2 dostatečně odsycují vazby a odstiňují přitažlivé síly jednotlivých vrstev, takže zde působí jen velmi slabé van der Waalsovy přitažlivé síly, zvláště tehdy, když jsou vnější vrstvy k sobě obráceny stejnoznačnými skupinami. Tato skutečnost dovoluje molekulám H_2O vnikat i dovnitř mezi krystaly způsobující vzdalování elementárních vrstev, až případně za mechanického působení úplné rozpojení části na elementární krystaly. To je zvláště důležité pro účinnost aktivních hlinek, neboť zvětšením aktivního povrchu a obnažením vnitřních vazných sil se nesrovnatelně zvýší odbarvovací schopnost zeminy.

Vnitřně krystalické botnání je charakteristickou vlastností montmorillonické skupiny. Jeho stupeň závisí na vnějších atmosferických podmínkách. Na předešlých obrázcích (15, 16, 17) byly uvedeny röntgenogramy bentonitu zhotovené metodou na průchod ve třech různých vlhkostních stavech. První

(15) náleží původnímu vzorku bentonitu (přírodní vlhkost), jehož vnitřní interference podle výpočtu odpovídá vzdálenosti rovin 16 Å. Druhý röntgenogram (16) ukazuje vlhký vzorek uložený nad H_2O a odpovídá vzdálenosti rovin 21 Å. Poslední röntgenogram (17) byl zhotoven ze vzorku sušeného nad P_2O_5 .



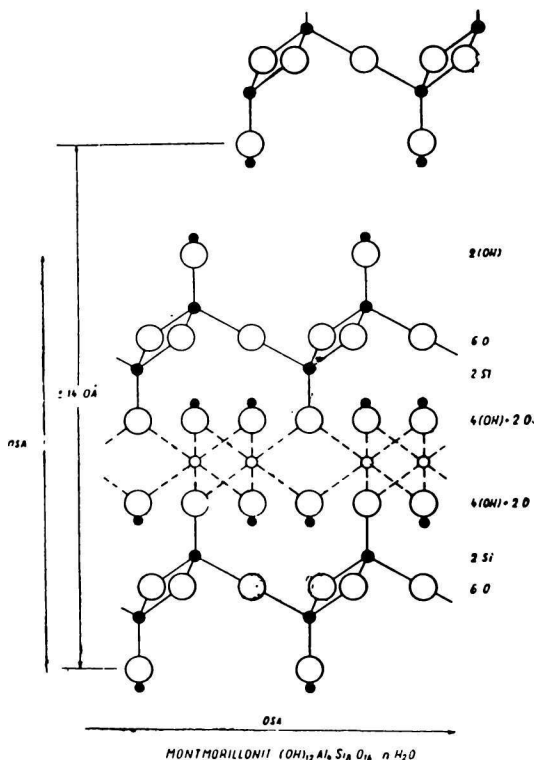
Obr. 21.

Vzdálenost elementárních vrstev odpovídá 12,5 Å. Jelikož je interference neostrá, dá se usuzovat, že část krystalů montmorillonitu byla během snímkování znovu hydratována, takže byly přítomny ve vzorku různé hydratační stupně.

Velmi zajímavý a docela odlišný náhled na strukturu montmorillonitu mají Edelmänn a Favejee. Nebyli spokojeni s původním schématem struktury navržené Hofmannem, neboť se nedaly uspokojivě vysvětlit některé vlastnosti montmorillonitu. Již velká nesrovnalost byla mezi chováním pyrophyllitu a montmorillonitu, ačkoliv jsou strukturálně úplně identické. Zatím co montmorillonit může tak značně hydratovat s enormním bobtnáním, pyrophyllit je hydrofobní a vůbec nebobtná. Původní strukturální schéma nevysvětluje tak vysokou sorpční kapacitu dosahující až 100 m. e. na 100 g látky. Tato sorpění

mohutnost je často vysvětlována jako důsledek substituce níže valenčními kationty (Al^{III} za Mg^{II} , Si^{IV} za Al^{III}) a zvýšením stupně dispergity; ovšem jak vysvětlit vysoké hodnoty, které neobsahují Mg?

Podobné úvahy přivedly Edelmana a Favejea k myšlence vyložit sorpční kapacitu a botnací schopnost a z toho plynoucí ostatní charakteristické vlastnosti montmorillonitů jinou představou strukturního uspořádání (obr. 22).

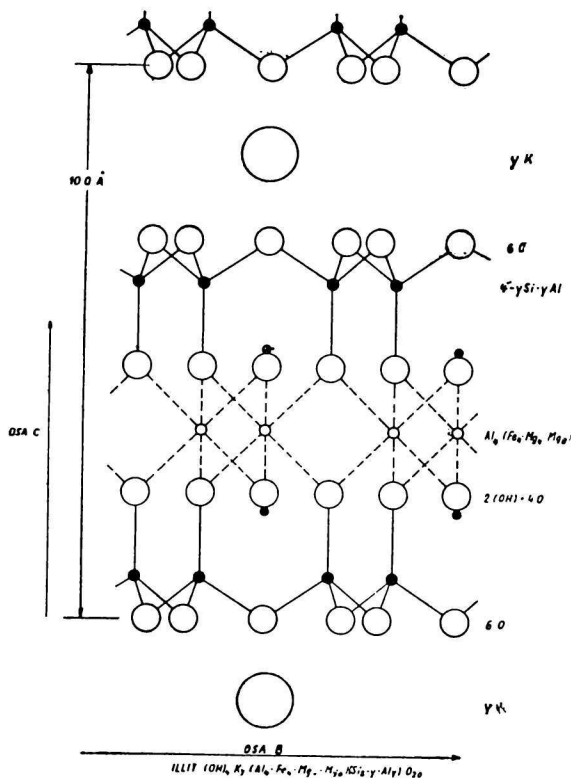


Obr. 22.

Podobně jako u halloysitu je tvořen elementární krystal vrstvou hydrargillitu, na niž se váží po obou stranách tetraedry SiO_2 , kde opět centrální atom Si není v jedné rovině, ale střídavě nad rovinou a pod rovinou kyslíku. Tedy orientace tetraedrů vzhledem ke střední vrstvě se střídá. Proti původnímu znázornění je důležitá ta okolnost, že vnější vrstvy mají hydroxylové skupiny, které jsou schopny disociovat a sorbovat kationty anebo jiné polární látky nebo barviva a umožňují intramicelárně botnat. Tato nová interpretace byla potvrzena též chemickým chováním jílovité suspence.

Montmorillonity o teoretickém složení $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + n\text{H}_2\text{O}$ (montmorillonity hlinité) se v přírodě jen zřídka vyskytují. Často je v krystalové mřížce část atomů Al nahrazena atomy Mg, případně Si v tetraedru je zastoupen atomem Al, aniž v röntgenogramu nastala podstatnější změna. Toto isomorfní zastupování je právě příčinou dříve nevysvětlitelných adsorpčních vlastností, opírající se jen o chemické složení, a nikoliv o strukturální poměry.

Tím, že nastala výměna centrálního atomu Al^{III} za atom Mg^{II} , porušila se elektrická rovnováha nábojů a nedostatek pozitivního náboje způsobil vazbu okolních kationtů, což je tedy vlastní příčinou sorpční kapacity a po působení kyselin aktivace hlin. Tato isomorfní substituce může jít tak daleko, že se



Obr. 23.

může nahradit celá vrstva hydrargillitu vrstvou brucitu, čímž vznikne montmorillonit hořečnatý, zvaný *saponit*. Při záměně Al za atom Fe vznikne montmorillonit železitý, jinak zvaný *nontronit montmorillonitický*, který se zřetelem k výměně stejnoznačných atomů nedává žádné podstatné změny ve struktuře a vlastnostech.

Je-li část atomů Si^{IV} v tetraedru nahrazena atomy Al^{III} , nastane opět porušení rovnováhy nábojů, což se vyrovnává sorpcí kationtů. Vznikají tak montmorillonitické jíloviny, zvané *beidellity* o vzorci $(\text{Mg}, \text{Ca})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{SiO}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. Vzájemná substituce však může být tak rozmanitá, že mohou v mřížce současně vznikat jak nerosty nontronitické, tak i typu beidellitického, čímž se pochopitelně celá problematika vztahů vlastností, složení a struktury značně komplikuje.

Třetí skupina náleží illit-sericitu (hydroslídy). V této skupině byly také četné nejasnosti, až v poslední době po systematickém studiu byl nalezen typický zástupce této skupiny, zvaný *illit*, jehož struktura je vyznačena na dalším schématě (obr. 23). Je velmi podobný původní struktuře montmorillonitu, jen s tím rozdílem, že každý čtvrtý atom Si v obou vrstvách oktaedrů SiO_2 je nahrazen atomem Al. Protože by elementární krystal byl navenek elektricky negativní, vyrovnává se vazbou monovalentního kationtu, na př. K. Vzhledem k velikosti draslíkového kationtu nemůže se vtěsnat dovnitř a zůstává vně vrstev. Na rozdíl od montmorillonitu jsou elementární vrstvy k sobě poutány pevněji (prostřednictvím K iontů), čímž se stává vzdálenost neproměnnou.

Jíly illitického typu vznikají větráním slíd — muskovitu, při čemž mohou být přítomny i jen polorozpadlé produkty, které teprve po povaření v HCl se rozpadnou, uvolní částečně alkálie, čímž nastane zaktivování povrchu. Opět zde může nastat náhrada Si za Al atomy, případně Al za Fe, což ovlivňuje množství vázaného draslíku. Vše to může nastat za současného uvolnění OH iontů nebo sorpcí kationtů, aniž se zřetelně změní struktura.

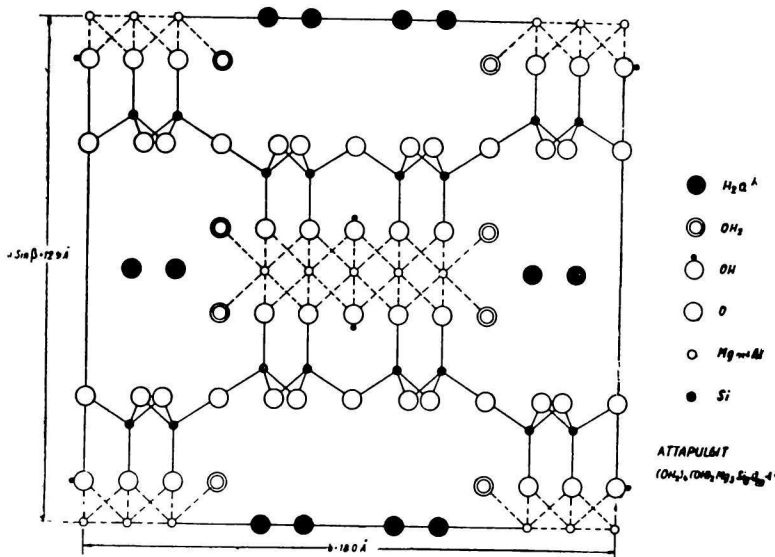
Do poslední skupiny sepiolitu náležejí jílovité nerosty jsoucí na přechodu mezi montmorillonitem a sepiolitem ($2 \text{MgO} \cdot 3 \text{SiO}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$). K této skupině patří palygorskity, které de Laparent nazval *atapulgity*, jejichž strukturu vidíme na posledním schématu (obr. 24). Strukturu navrhl Bradley. Jak je patrné, střední vrstva atapulgitu je tvořena brucitem, který je po obou stranách vázán na tetraedry SiO_2 . Ty jsou dále vázány přes kyslíkový atom vždy na dva a dva tetraedry SiO_2 (obráceně orientované) a dále napojeny na další vrstvy brucitu. Složení zde může opět kolísat podle toho, kolika atomy Al je nahrazen Mg, jenž může být společně v mřížce. Jak bylo zjištěno, kromě montmorillonitu jíloviny náležející do této skupiny tvoří podstatnou součást aktivních bělicích hlinek.

Vlastnosti

Když se zjistilo, že určité zeminy mají schopnost odstraňovat z roztoku zásaditá barviva, nabyly velkého významu v odbarvování nejrůznějších minerálních a živočišných olejů i jedlých tuků a omastků. Různé druhy mají

odlišné bělicí schopnosti, a proto se jich používá v různých průmyslových odvětvích. Zvláště kvalitní musí být hlinky k odbarvování jedlých tuků, neboť musí odbarvovat trvale, nesmí se při filtraci spékat a zanechávat nějakou příchut.

Bělicí a čistící schopnost aktivních jíílů, jak z předešlého vyplývá, spočívá hlavně na nerostném složení a na stupni disperse. Aktivita se ještě zvýší vy-



Obr. 24.

loužením sorbovaných iontů, snížením obsahu adsorbované vody, anebo narušením krystalové mřížky a uvolněním vnitřních volných vazeb. Dá se říci, že nejvyšší aktivitu projeví ty zeminy, které obsahují nerosty typu montmorillonitu, nontronitu nebo atapulgitu.

O mechanismu adsorpce na povrch částic nejsou názory jednotné. *Teorie adsorptivní* vysvětluje, že účinek odbarvovací je vlastností a reakcí povrchu částic, které váží zásaditá barviva na porušená místa krystalů, eventuálně na nabitě plochy vlivem substituce kationtů o nižší valenci uvnitř krystalové mříže.

Jiná *teorie acidoidní* naopak říká, že adsorpci barviv nelze považovat jen za zjev povrchový, ale má podstatu chemickou. Možno experimentálně zjistit, že při konstantním pH7 a velikosti povrchu vzrůstá adsorpční aktivita s rozdílem poměru Al_2O_3 k SiO_2 . Jednotlivé částice aktivní jíloviny možno považovat s mechanického hlediska za makromolekuly, lišící se od pravých elektro-

lytů jen kvalitativně, jen nižším stupněm disperse. Zeminy jsou schopny vázat jak kyseliny, tak i base a chovají se tedy jako amfolyty. To se projevuje tím, že přidávek louhu k suspensi jílu lze zjistit až po větším přebytku. Působením kyseliny a dialysováním lze připravit jílovinu mající amfoterní povahu, což lze vyznačit jako H-jílovina — OH. Vlivem pH lze pak sorpci ovlivnit tak, že buďto váže více anionty nebo kationty.

Některé přírodní aktivní hlinky se projevují velmi nepatrnou čisticí schopností. Důvod možno spatřovat v tom, že jsou z velké části nasyceny elektrolyty a vlhkostí. Někdy již pouhé vyhřátí na 50—200° C způsobí ztrátu H₂O vázanou intramicelárně, takže po jejím odchodu vzniklé volné vazby mohou vázat organická barviva. Je pochopitelné, že když by nastalo zahřátí až do rozpadu mřížky, zemina pozbývá čisticí schopnosti.

V přírodě se však vyskytují takové hlinky, které podstatně nezvýší aktivitu ani po vyhřátí. V tom případě je nutno aktivovat je chemickou cestou, na př. vařením s 28% HCl. O průběhu aktivace zatím není jednotného názoru. Původní domněnka, že se odstraní sorbované ionty, na př. Ca nebo Mg, byla vyvrácena pokusy, které ukázaly, že nejen aktivací kyselin se odstraní sorbované kationty, ale hlavně se vylouží značná část Al₂O₃ zevnitř mřížky, čímž nastane značné zjemnění částic a zvětšení povrchu.

Tento úkaz byl důkladně sledován a zjistilo se, že aktivace bělicích hlinek v HCl nebo elektrodialysou nedává podstatně rozdílné výsledky a strukturálně lze zjistit na př. u bentonitů změnu intenzity vnitřní 001 interference, což odpovídá výměně Ca a Mg iontů za H. Při dalším působení se uvolní z mřížky Al-hydroxyd anebo Fe-hydroxyd, jenž též částečně vymění sorbovaný vodíkový iont. Rovnovážný stav je závislý u aktivace kyselinou na koncentraci kyseliny a době trvání a u elektrodialysy na síle proudu a též na době jejího trvání.

Zvýšení povrchu aktivací nastává tím, že částečným vyloužením Al z center oktaedrů nastane důkladné rozrušení mřížky, až úplné rozptýlení, projevující se v röntgenogramu montmorillonitu rozšířením linií a zeslabením vnitřní interference.

Adsorpční mohutnost závisící na chemické reakci a hodnotě H + Al a též na poměru H: Al může být přesto různá, neboť bude záviset na povaze barviva, anebo zda se bude používat pro olej minerální nebo olej sojový či lněný. Vzhledem k tomu, že na př. montmorillonit je velmi slabá kyselina, bude při silně kyselých olejích probíhat adsorpce barviv jen u velmi dobře aktivovaných hlinek. Proto-u neodkyselených olejů je je působnost velmi rozdílná podle stupně aktivace.

Závěrem této části se dá říci, že aktivované hlinky obsahují jako vyměnitelné ionty v první řadě H a Al vedle mála iontů Ca a Mg, kdežto u surových hlinek

je tomu obráceně. Náhradu Ca a Mg iontů anebo Al iontů možno provést působením silných kyselin, eventuálně elektrodialysou, při čemž zde není kvalitativního rozdílu. Vyloužením Al-hydroxydu z mřížky objeví se v mřížce prázdná nenasycená místa, zvyšující jednak aktivitu povrchu, jednak reakční schopnost H a Al iontů. Se zvyšující se hodnotou H + Al a postupnou náhradou Ca a Mg iontů se zvyšuje u čistých bělicích hlinek jejich účinnost.

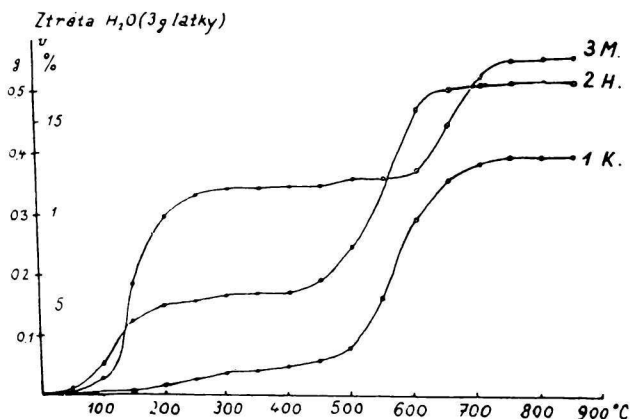
Zkoušení

V závěru tohoto pojednání nutno se zmínit ještě o zkoušení aktivních hlinek. Jsou zde uvedeny též jednoduché metody, které mohou sloužit jen jako orientační zkoušky, a tedy nelze je vždy považovat za spolehlivé.

I. Fyzikální zkoušky

1. Chování hlinky při rozplavování vodou a určování velikosti a druhu částic

Dobré aktivní hlinky, pokud jsou jílovité povahy, dobře se rozplavují vodou a tvoří stálou, špatně sedimentující suspensi. Obsahují málo hrubých součástí a převážná část částic je velikosti pod $1\ \mu$. Sedimentační analýza Andreasenova a pro hrubší frakce síťový rozbor slouží pro zjištění velikosti částic, mikroskopická metoda pak toto doplňuje určováním druhu a tvaru těchto částic.



Obr. 25.

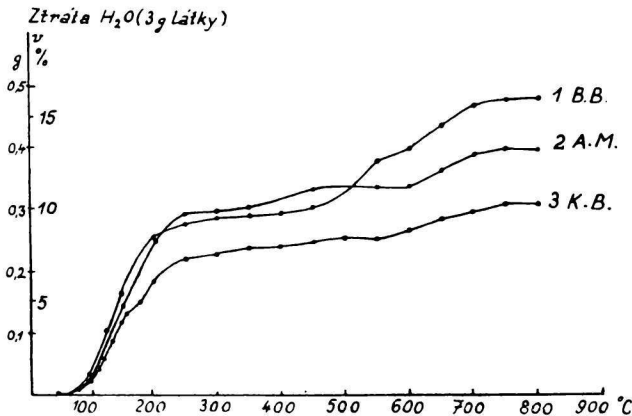
2. Tepelná, případně vázková analýsa

Kvalitní bělicí hlinky dávají dosti značnou endothermní prodlevu již při nízkých teplotách do 180°C a další endoprodlevu s maximem kolem 600°C , nebo ještě lépe kolem 670°C (montmorillonitické jíly). Podobně ty hlinky, které ukazují při dehydrataci značnou ztrátu na váze již při nízkých teplotách, mohou být velmi vhodné. Na dalších diagramech (obr. 25, 26) vidíme 3 druhy křivek různých typických jílů. První náleží kaolini-

tu, druhá halloysitu a třetí montmorillonitu. Nejlépe z nich by se choval s hlediska odbarvovací schopnosti montmorillonit.

Zeminy v přírodě se vyskytující však obvykle obsahují více nerostných složek, na dalším diagramu (obr. 26) lze zjistit, do jaké míry lze jednotlivé složky odlišit. První křivka odpovídá braňanskému bentonitu (směs montmorillonitu a kaolinitu). Druhá patří bentonitu, obsahuje kromě montmorillonitické složky též ještě něco hydrargillitu (amer. bentonit) a poslední křivka náleží kuzmickému bentonitu.

3. Röntgenografická zkouška je velmi cenným doplňkem, neboť lze v hlinkách bezpečně určit aktivní jílovitou složku podle dříve zmíněných röntgenogramů.



Obr. 26.

II. Chemické zkoušky

1. Chemická analýsa

Dává představu o složení, eventuálně jí možno zjistit nežádoucí znečištění nebo přísady. Kromě toho se zjistí obsah vody, kterou nutno odstranit sušením při 150° C. Složením má obsahovat aktivní hlinka větší množství jílovin s obsahem SiO₂ nad 50%.

2. Rozpuštěnost v n/2 HCl

Odváží se 10 g vzorku sušeného při 110° C a jemnosti 2500 otv/cm². Toto množství se vaří s 200 ml půlnormální HCl v baňce, která je opatřena zpětným chladičem, po dobu 3 hod. Po filtraci se ve filtrátu určuje obsah rozpuštěného R₂O₃. U dobrých hlinek je tato hodnota až 18% R₂O₃.

3. Zjišťování průběhu neutralisace

Odváží se asi 5 g jílu do Erlenmayerovy baňky, přidá se 25 ml N/5 NaOH (50 N/10 NaOH), zahřeje se a ponechá 30 vteřin vařit. Po ochlazení se přidá 75 ml H₂O, několik kapek indikátoru a zpětně se titruje N/10 HCl.

Používá se přitom indikátoru pro tyto rozsahy:

	pH
methylovanž	3,1—4,5,
alizarin sulfokyselina	5,5—6,8,
thymolftalein	9,3—10,5,
alizarinová žlut R	10,1—12,1.

Neutralizační křivkou se zjistí, že čím je zemina vhodnější pro odbarvovací účinky, tím se spotřebuje při vyšším pH méně HCl na zpětnou titraci. Kdežto u kaolinitických jíílů se spotřebuje při pH 10 45–50 ml N/10 HCl, u bělicích jíílů se spotřebuje jen 35—37 ml N/10/HCl.

4. Určení výměny basí

Odváží se 1 g dobře rozetřené vzorku, který se rozmíchá se 100 ml normálního NH_4Cl , zneutralisovaného amoniakem na pH 7. Po občasném promíchání a stání po 12 hodinách se přidá N NH_4Cl do 1 litru, během hodiny se několikrát zamíchá a zfiltruje se přes kvantitativní filtr Büchnerovou nálevkou. Zemina se ještě na filtru promyje N NH_4Cl a ke konci třikrát 70% alkoholem. Pak se zemina převede kvantitativně i s filtrem do destilační baňky, přidá se 150 ml roztoku 7 g NaOH a 1,5 g MgO a oddestiluje do 25 ml N/10 H_2SO_4 o známém faktoru. Po průhodinové destilaci se zpětně titruje N/10 NaOH na methylčerveně. Diference pak udává po jednoduchém přepočítání sorpční kapacitu. Dobré bělicí hlínky mají tuto hodnotu rovnou 45—80 m. e. na 100 g vzorku.

5. Barevné reakce

a) Kongočervení:

Do zkumavky se odváží 0,5 g vzorku a přidá se 10 ml půlprocentního vodného roztoku kongové červeně. Po dokonalém rozptýlení se u dobré hlínky změní červená barva na modrou. Jinak zůstává odstín barvy nezměněn.

b) Sudanovou červení 7 B:

0,5 g vysušeného vzorku při 120° C, jemnosti 200 otv/cm² se navází do zkumavky a přidá se 10 ml roztoku sudanové červeně 7 B v bezbarvém parafinovém oleji se 4 díly lehkého benzínu. Po dobu 1 minuty se intenzivně třepe a po usazení se pozoruje zabarvení sedimentovaného jíílů.

Jíily, které se nehodí pro aktivní hlínky, barví se světle červeně a adsorbují velmi málo barviva. Aktivované jíily působící na živočišné oleje — ale u minerálních olejů vypovídají — adsorbují barvivo za současného modrozeleného zbarvení. Jíily, jež se hodí pro aktivní hlínky, barví se červenofialově. Ty se po aktivaci HCl barví tmavomodře a po H_2SO_4 zelenomodře.

c) Barevná reakce s chrysoidinem:

Zjistilo se, že montmorillonitické jíily, a tedy i aktivní hlínky adsorbují na svůj povrch vodný roztok barviva za současného červeného vybarvení.

Pracovní postup:

0,4—0,5 g jemně rozetřené vzorku se odváží do zkumavky, přidá se 10—15 ml H_2O a intenzivně se protřepe. Po malé chvíli, kdy se usadí hrubá frakce, odpipetuje se do druhé zkumavky 1 ml jemné suspence a přidá se 1 ml 0,01% vodného roztoku chrysoidinu. Jde-li o jííl montmorillonitického typu, roztok se úplně odbarví a sediment je zbarven červeně. V případě, že se sedimentované částice nebarví, pokus se ještě jednou opakuje, avšak za přídatku 1—2 kapek HCl. Když se poté roztok odbarví za současného červeného zbarvení jíílů, jde pak o polorozpadlé slídy. Kaolinitické jíily nebo jiné neaktivní jíily tuto reakci nedávají.

d) Vybarvování methylenovou modří:

Methylenová modř v koncentraci 0,001% vodného roztoku (10 mg/l) vybarvuje jíily v různých odstínech podle druhu. Pracuje se podobně jako u reakcí s chrysoidinem. Pro zesílení barevného odstínu anebo rozlišení jíílů, které ve svých vlastnostech a účincích

jsou mezi kaolinitem a montmorillonitem, eventuálně beidellitem, možno přidat několik kapek nasyceného roztoku KCl. Porovnání barevného odstínu se provádí až po 24 hod.:

		po KCl
kaolinitické jíly,	fialově,	fialově,
hydroslídy (illitické slídy),	světломodře,	zelenomodře,
montmorillonity,	světlozeleně,	světlozeleně,
beidellity,	zeleně,	zelenožlutě.

V přírodě se však vyskytují směsi několika nerostů, takže výsledná barva je závislá na poměrném zastoupení nerostných složek.

e) Reakce benzidinovou zkouškou:

Pro úplnost barevných reakcí pro určování aktivity jílu se zmíním ještě o barevné reakci s benzidinem, o níž zatím nelze říci, že by byla specifická. Podle Hendrickse se mají benzidinovým roztokem vybarvovat montmorillonitické jíly modře. Reakce byla vysvětlována přechodem benzidinu v semichinoidní formu benzidinu. Bylo však zkoušeno velké množství jílu různého původu a složení a zjistilo se, že modré zbarvení dávají všechny montmorillonity a bentonity, aktivní hlínky, ale též některé kaolinity. Naproti tomu podle sovětských pramenů nedávají reakci vláknité nerosty typu montmorillonitu a tu poskytují jíloviny typu listkovitého. Slídy dávají velmi slabé zbarvení a kaolinitické jíly se vůbec nebarví.

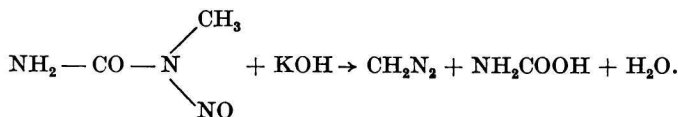
Při pokusech, které jsem prováděl na Ústavě keramickém, nedávají tuto reakci dialysované montmorillonity (H-montmorillonity), eventuálně po reakci s diazomethanem.

Tato barevná reakce neproběhne v případě H-jíloviny ani po zneutralisování NaOH na původní pH. Stejně tak vyhřátím vzorku do rozpadu mřížky nedává vzorek tuto reakci. Jelikož tento úkaz přestává současně se snížením sorpční kapacity, dá se se zřeteltem na předcházející říci, že reakce je způsobována přítomností některých redukcí schopných kationtů, jako na př. Fe⁺⁺⁺.

6. Reakce s diazomethanem

Tato reakce je velmi zajímavá, neboť se jí dají určit přítomné OH skupiny, které právě podmiňují ony vlastnosti související s výměnou basí nebo s botnací schopností. Zjistilo se, že diazomethan reaguje s OH skupinou vázanou v tetraedru na Si (SiOOH) velmi silně, za vzniku methoxyderivátu montmorillonitu.

Diazomethan se připraví jako zelenavý roztok v etheru reakcí nitrosomethylmočoviny s 45% KOH.



Při přidání etherové vrstvy ke zkoušenému vzorku nastává vehementní reakce, za současného odbarvení etherové vrstvy. Této metody by se dalo použít pro kvantitativní stanovení v případě, že by se měřilo množství odštěpeného N₂.

III. *Technické zkoušky*

Tyto zkoušky uvádím podle uveřejněného článku prof. M. Gregora ve Zprávách Čs. keramické společnosti z roku 1948.

1. Tepelné zabarvení ve styku hlínky s olejem

Do zkumavky se odváží 1 g zkoušené zeminy (sušené při 135° C), přidá se 5 g terpentivového oleje a za míchání teploměrem se sleduje zvýšení teploty. Dobré aktivní hlínky dávají značné zvýšení teploty, kdežto neúčinné zeminy se téměř nezahřejí.

2. Zjišťování odbarvovací schopnosti

Za stálého míchání se ohřívá na vodní lázni při 90° C směs 2 g zkoušené zeminy a 50 ml sojového oleje po dobu 15 min. Po odfiltrování se měří stupeň odbarvení kolorimetricky a srovnává se se standardní bělicí hlínkou, jejíž odbarvovací účinek je roven 100%.

3. Zkouška aktivace hlinek

Zkoušená hlinka se rozplaví na husté bahno, u něhož se určí litrová váha. Pak se vysuší 100 ml tohoto bahna a určí se množství zeminy. Odměří se dalších 100 ml bahna a přidá se 36% HCl, aby jí bylo 28% na zeminu. Poté se vaří 2 hod. se zpětným chladičem a po 24 hod. se doplní na 500 ml, odfiltruje se a po důkladném promytí se usuší a rozetře na jemnost 4900 otv/cm². Podle předešlého návodu se pak zkouší odbarvovací schopnost.

V tomto krátkém pojednání jsou nastíněny jen některé vztahy mezi morfologií, strukturou a vlastnostmi aktivních hlinek, které souvisí s elektrochemií koloidních částic zemin. Jak je možno poznat, jde zde o velmi složité vztahy, které lze vysvětlit jen za souběžného průzkumu a vzájemného pozorování metod chemických, mikroskopických a röntgenografických.