

ESTUDIO DE COMPLEJOS ORGANICOS DE SILICATOS  
MEDIANTE LA TECNICA  
DE ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL

I. MONTMORILLONITA-ETILENGLICOL (\*)

RESUMEN. — Una curva de A.T.D. del complejo « montmorillonita-Na-etilenglicol », con la cantidad justa de etilenglicol para dar un complejo de dos capas, presenta tres efectos endotérmicos: el primero, con una temperatura en el pico de 85°C; el segundo de 167°C y el tercero de 226°C, seguido este último por un efecto exotérmico intenso a ca. 300°C.

Cuando se utilizan complejos con cantidades de etilenglicol superiores a la citada, no se modifica el area del primer efecto ni la temperatura en el pico. Este efecto se atribuye a la desorción de una monocapa del etilenglicol quemisorbido.

El segundo efecto endotérmico que se atribuye a la desorción de la segunda monocapa, se afecta cuando se utilizan muestras con exceso de etilenglicol sobre la cantidad necesaria para formar una doble capa, debido a que se superpone el calor de vaporización del etilenglicol no interlaminado.

El pequeño efecto a 225°C se interpreta como debido a la desorción de moléculas residuales de etilenglicol fuertemente retenidas por los cationes de cambio.

Los calores calculados para la desorción de la 1ª y 2ª monocapa son 16.6 y 17.1 kcal/mol. E.G. respectivamente. Si se tienen en cuenta las energías de contracción de la red en cada caso, los valores son entonces 23 y 26,5 kcal/mol. E.G. respectivamente, más en concordancia con la desorción de moléculas quemisorbidas.

ABSTRACT. — A D.T.A. curve of « Na-montmorillonite-ethylenglycol » complex, — with just the amount of ethilenglycol to give a two layer complex —, shows three endothermic effects: the first one, with a temperature at the peak of

---

(\*) Lavoro eseguito nel Departamento de Cristalografía y Mineralogía de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada y Sección de Mineralogía de Arcillas de la Estación Experimental del Zaidin del C.S.I.C. de Granada.

85°C, the second at 167°C and the third at 226°C, followed the last one by an strong exothermic effect at *ca.* 300°C. When complexes with increasing amounts of ethilenglycol are used the first peak remain unchanged as well in temperature as in area. This effect is attributed in all samples to desorption of one layer of the chemisorbed ethilenglycol.

The second effect is ascribed to the desorption of a second layer of ethilenglycol, plus the vaporization heat of ethilenglycol not interlayered, when samples with an excess of ethilenglycol are used.

The small peak at 225°C is explain as produced for the desorption of residual molecules of ethilenglycol strongly retained by the exchangeable cations.

A calculation of desorption heats for the ethilenglycol interlayered give 16.6 and 17.1 kcal/mol respectively for the 1<sup>st</sup> and 2<sup>d</sup> layer, but if energy of contraction of the lattice is taked in to account, values are respectively 23,0 and 26,5 kcal/mol, as it is the case for strongly chemisorbed molecules.

## I. - Introduccion.

Diversos métodos se han seguido para estudiar la situación de las moléculas de agua y moléculas organicas retenidas por los silicatos. Una revisión bibliográfica ha sido hecha por uno de nosotros (Fenoll Hach-Alí, P., 1966).

Entre los diversos procedimientos que pueden conducir a dilucidar la cuestión se encuentran aquellos que conducen a la medida de la energética de las moléculas adsorbidas.

Diversos autores han empleado para ello la medida de calores de inmersión. Sin embargo solo recientemente se ha empleado la « calorimetria dinámico diferencial » en la que se miden los calores de desorción de las moléculas incluidas en la red de los silicatos. (Martin Vivaldi, J. L. et al 1965; T. Sudo et al 1965).

Conclusiones generales de la aplicación de esta técnica a diversos complejos han sido elaboradas por uno de nosotros (Fenoll Hach-Alí, P. 1967).

En trabajos independientes se describen los equipos de Analisis Termico Diferencial y su normalización. (Martin Vivaldi, J. L.; Girela Vilchez, F. y Rodriguez Gallego, M. 1963; Martin Vivaldi, J. L. y Girela Vilchez, F. 1963a; Martin Vivaldi, J. L. y Girela Vilchez, F. 1963b; Fenoll Hach-Alí, P.; Martin Vivaldi, J. L. y Girela Vilchez, F. 1965; Martin Vivaldi, J. L.; Girela Vilchez, F. y Fenoll Hach-Alí, P. 1967).

En sucesivas publicaciones se dará cuenta de los resultados obtenidos con esta técnica en hidratos y solvatos de montmorillonita, vermiculita y sepiolita.

En el presente trabajo se estudian los resultados obtenidos en la desorción térmica de etilenglicol interlaminado en montmorillonita sódica.

## II. - Material y metodos experimentales.

Como montmorillonita se ha empleado la « Volclay » de South Dakota (Black Hill) de la Amer. Coll. Comp. descrita en publicaciones anteriores. Como líquido orgánico, etilenglicol purísimo.

Molida la muestra y tamizada por 270 A.S.T.M., se procedió a evacuarla a vacío  $< 0,1$  mm Hg en presencia de  $P_2O_5$ . Alcanzado peso constante se añadió exceso de etilenglicol. Pasadas 24 horas se sometió a desorción según el método descrito por Dyal y Hendricks (1950). El vacío y tiempo de desorción fué variable en diversas muestras con objeto de obtener complejos con cantidades distintas de etilenglicol retenido.

Las curvas de Análisis Térmico Diferencial se obtuvieron en un equipo convencional descrito en las publicaciones citadas en el apartado I anterior. Las áreas de los efectos se midieron con un planímetro.

## III. - Resultados experimentales y discusión.

En la Fig. 1, se reproducen las curvas de Análisis Térmico Diferencial de montmorillonita-sódica en equilibrio de atmósfera de  $SO_4H_2$  al 50% y de tres complejos de la misma con etilenglicol que se han obtenido deteniendo la desorción en diferentes etapas (Fig. 2), con objeto de que el contenido de etilenglicol sea distinto en cada uno de los complejos:

Muestra nº 1.: 0,233 g. E.G./g. montmorillonita.

Muestra nº 2.: 0,286 g. E.G./g. montmorillonita.

Muestra nº 3.: 0,393 g. E.G./g. montmorillonita.

Es curioso que la curva de Análisis Térmico Diferencial (nº 1) del complejo de etilenglicol presente tres efectos endotérmicos a pesar de poseer la cantidad de etilenglicol necesaria para formar una doble capa como lo demuestra el diagrama de difracción correspondiente (Tabla 1).

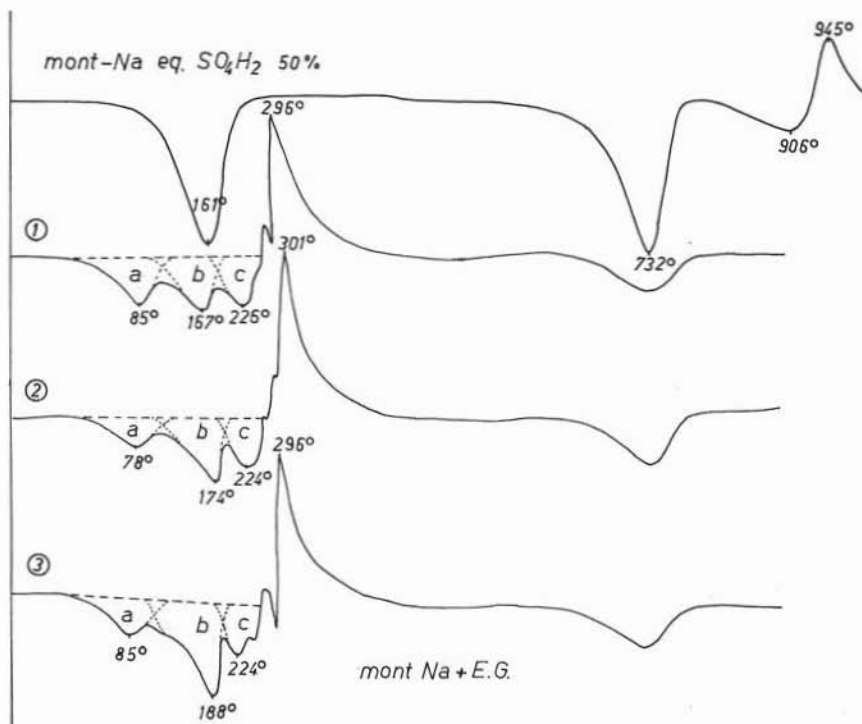


Fig. 1. — Curvas de A.T.D. de montmorillonita-Na (curva superior) y de tres complejos de la misma con diferentes cantidades de etilenglicol adsorbido (Atmosfera normal).

El primero de ellos se presenta a unos 80° C e independientemente de la cantidad de etilenglicol retenida (comparse con las curvas 2 y 3 de la misma figura). En los estudios de «Oscillating-Heating» de Tettenhorst et al (1962) la temperatura a que se contrae la red del complejo desde 17 a 13,6 Å oscila entre 70 y 100° C según el tipo de montmorillonita; dicho efecto debe corresponder por tanto a la desorción de una monocapa de etilenglicol.

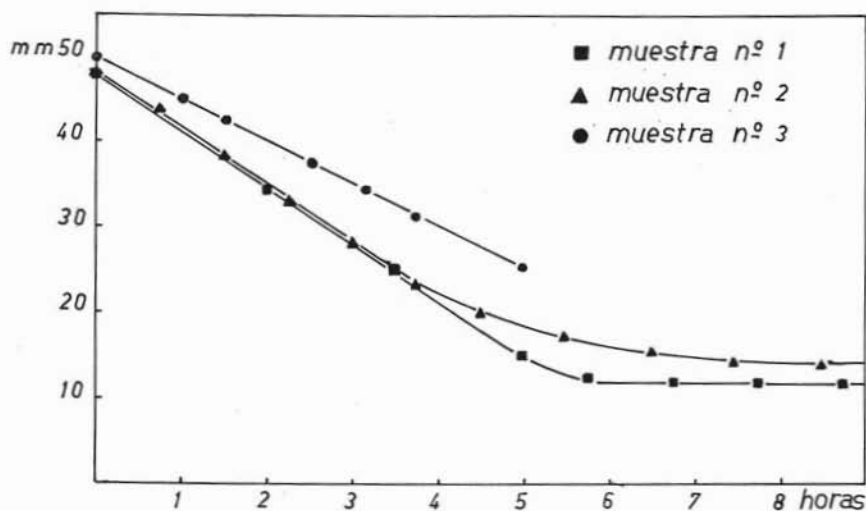


Fig. 2. — Curvas de desorción de etilenglicol por evacuación en presencia de  $\text{Cl}_2\text{Ca}$  para preparar los complejos « montmorillonita-Sódica-etilenglicol ».

TABLA 1.

Espaciados  $d$  e intensidades del diagrama de difracción para « montmorillonita-Na - Etilenglicol » con 0,233 g. E.G./g. montmorillonita.

$d$ en Å	I
17,8	vs
8,4	w
5,6	w
4,49	m
4,27	vw
3,36	m
3,24	vw
2,81	w
2,58	mw
2,42	w
2,11	w
1,69	w
1,50	m
1,29	mw
1,25	w

El segundo efecto, se presenta a unos 170° C, temperatura que coincide aproximadamente con aquella a la que el espaciado cae desde 13,6 á 9,6 Å (Tettenhorst, 1962). Esto nos hace suponer que este efecto corresponde a la desorción de la segunda monocapa.

En la Tabla 2 se dán los valores de dichos efectos expresados en calorías y se observa que para la muestra nº 1 los dos primeros son del mismo orden de magnitud: 2,0 y 2,10 calorías, respectivamente.

TABLA 2.

*Calores de desorción de etilenglicol en montmorillonita-Na.*

Muestra	g. de muestra seca	g. de etilenglicol.	Efecto	Calorias de- ducidas para el efecto		Cal/g.m.s.
1	0,063	0,015	a	2,00	(*) 2,00	31
			b	2,10	2,10	32
			c	1,70	1,70	26
2	0,061	0,017	a	1,80	1,90	29
			b	2,45	2,50	40
			c	1,40	1,40	22
3	0,056	0,022	a	1,70	1,90	30
			b	3,55	4,10	64
			c	1,50	1,70	26

(\*) Recalculadas para igual cantidad de muestra.

En las muestras n° 2 y 3, que retienen cantidades de etilenglicol superiores a las necesarias para formar doble capa, tambien aparecen tres efectos endotérmicos.

Las calorías correspondientes al primero de ellos ( $\sim 2$  cal) (Tabla 2) son del mismo orden de magnitud que en la muestra n° 1 (recalculando a la misma cantidad de muestra). Esto nos hace pensar que también en estos dos casos el primer efecto sea debido a la pérdida de una monocapa de etilenglicol, independientemente de la cantidad total del mismo. En la Tabla 3, se incluyen los valores de ese primer efecto, expresados en calorías/g. de etilenglicol, suponiendo que en todos los casos se pierde el etilenglicol correspondiente a una monocapa.

TABLA 3.

*Calores de desorción de etilenglicol para 1ª y 2ª monocapa en montmorillonita-Na.*

Muestra	Efecto	Capa desorbida	I (*)		II (**)		
			cal/g. E.G.	kcal/mol E.G.	cal/g. m.s.	cal/g. E.G.	kcal/mol E.G.
1	a	1ª	268	16,6	43,7	376	23,0
	b	2ª	276	17,1	50,5	435	26,5
2	a	1ª	248	15,4			
3	a	1ª	252	15,6			

(\*) Sin tener en cuenta la energía de contracción.

(\*\*) Teniendo en cuenta la energía de contracción.

El segundo efecto que se presenta en las muestra n° 2 y 3, es superior al de la muestra n° 1, como puede observarse en la Fig. 1 y en la Tabla 2 (efectos *b*). Esto parece indicar que dicho efecto corresponde a la desorción de la segunda monocapa más la vaporización del

etilenglicol en exceso que no forma complejo interlaminar, ya que la temperatura tiende aproximadamente a la de ebullición del etilenglicol, tanto más cuanto más cantidad del mismo hay; además el area del efecto aumenta proporcionalmente al etilenglicol en exceso.

Según esto, si deducimos de dichos efectos las calorías correspondientes a la desorción de la segunda monocapa, obtenidas a partir de los valores calculados para la muestra n° 1, nos quedarán las calorías debidas a la vaporización del etilenglicol en exceso. En la Tabla 4 se expresan los valores de dichas diferencias y las cantidades de etilenglicol que hay exceso sin formar complejo interlaminado. Los valores obtenidos concuerdan con el calor de vaporización del etilenglicol. (191 cal/g.). (11,85 kcal/mol).

TABLA 4.

Muestra	Calorías de los efectos <i>b</i>	Diferencias en calorías	g. E.G. en exceso no interlaminado	cal/g. E.G. en exceso
n° 1	2,10	0	0	0
n° 2	2,50	0,45	0,0025	180
n° 3	4,10	1,99	0,0102	195

Para calcular el calor de desorción del etilenglicol nos vamos a referir a la muestra n° 1 solamente. Hay que tener en cuenta que el calor de desorción deducido a partir de los resultados obtenidos en A.T.D. debe venir afectado por un error debido a la energía de contracción de la red. Esta contracción es un proceso exotérmico que se restará al efecto endotérmico de la desorción. Por lo tanto para obtener el valor real del calor de desorción tendremos que sumar a los valores deducidos de las curvas de A.T.D., las calorías correspondientes a la energía de contracción de la red, obteniéndose los siguientes valores:

$$Q \text{ desorción } 1^{\text{er}} \text{ efecto} = 31 + 12,68 = 43,68 \text{ cal/g.m.s.}$$

$$Q \text{ desorción } 2^{\text{o}} \text{ efecto} = 32 + 18,5 = 50,5 \text{ cal/g.m.s.}$$



Los valores 12,68 y 18,5 corresponden a la energía de contracción de la red (Fenoll Hach-Alí P., 1966) cuando el espaciado baja de 17 a 13,6 Å y de 13,6 a 9,6 Å respectivamente al pasar del complejo del bicapa a monocapa y de este último a montmorillonita sin etilenglicol interlaminado.

Desconocemos con las experiencias realizadas hasta ahora, el significado del 3<sup>er</sup> efecto endotermico. El hecho de que no se afecte al modificar la cantidad inicial de E.G. en la muestra, hace pensar que pueda deberse al etilenglicol que queda retenido energicamente por los cationes. Sería un caso similar al del agua (Walker G. F. y Cole W. F., 1957) y al del etilenglicol (Fenoll Hach-Alí P. y Martin Vivaldi J. L., 1967) en la curva térmica del hidrato y solvato de vermiculita respectivamente.

Granada, Diciembre de 1967.

#### REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- DYAL R. S. y HENDRICKS S. B. (1950) - *Total surface of Clays in polar liquids as a characteristic index*. Soil. Sci. 69, 421-432.
- FENOLL HACH-ALÍ P., MARTIN VIVALDI J. L. y GIRELA VILCHEZ F. (1965) - *Influence of some variables on differential thermal analysis as a calorimeter*. Proc. First Int. Congr. Thermal Analysis. (1<sup>ra</sup> ICTA). 42, 154-155.
- FENOLL HACH-ALÍ P. (1968) - *Complejos orgánicos de silicatos; comportamiento térmico y estructura*. (Tesis Doctoral. 1966). Publicaciones de la Facultad de Ciencias Universidad. Granada.
- FENOLL HACH-ALÍ P. (1967) - *Estudio energetico de compuestos de inclusión de moleculas polares en silicatos mediante calorimetria dinámica diferencial*. (No publicado).
- FENOLL HACH-ALÍ P. y MARTIN VIVALDI J. L. (1967) - *Estudio de complejos orgánicos de silicatos mediante A.T.D. - II. Complejos de vermiculita-agua y vermiculita-etilenglicol*. (En preparación).
- MARTIN VIVALDI J. L., GIRELA VILCHEZ F. y RODRIGUEZ GALLEGRO M. (1963) - *Contribución a la técnica del A.T.D. - I. Descripción del aparato*. Rev. Ciencia Aplicada, 91, 111-118.
- MARTIN VIVALDI J. L. y GIRELA VILCHEZ F. (1963 a) - *Contribución a la técnica del A.T.D. - II. Calibrado y normalización*. Rev. Ciencia Aplicada, 92, 227-239.
- MARTIN VIVALDI J. L. y GIRELA VILCHEZ F. (1963 b) - *Contribución a la técnica del A.T.D. - III Determinación cuantitativa a partir de mezclas artificiales*. Rev. Ciencia Aplicada. 93, 320-327.

- MARTIN VIVALDI J. L., FENOLL HACH-ALI P. y GIRELA VILCHEZ F. (1965) - *Vaporization heats of primary aliphatic alcohols and amines and desorption heats clays organic complexes*. Proc. First Int. Congr. Thermal Analysis (1<sup>st</sup> ICTA). 4.7, 164-165.
- MARTIN VIVALDI J. L., GIRELA VILCHEZ F. y FENOLL HACH-ALI P. (1966) - *Un equipo de A.T.D. en atmosfera controlada como calorimetro dinámico* (No publicado).
- SUDO T., SHIMODA S., NISHIGAKI S. and AOKI M. (1965) - *Energy changes for endothermic reactions occurring in dehydration processes of some clay minerals*. Proc. First Int. Congr. Thermal Analysis (1<sup>st</sup> ICTA). 5.7, 208-209.
- TETTENHORST R., BECK C. W. y BRUNTON C. W. (1962) - *Montmorillonite-palygorskite-alcohol complexes. Part. I* - Clay and Clay Min. 9<sup>a</sup> Conf. 500-519.
- WALKER G. F. y COLE W. F. (1957) - *The vermiculite minerals*. (Cap. VII of «The differential thermal investigation on clays», pag. 192. Ed. R. C. Mackenzie).