

## Na-Montmorillonite와 Octadecylenetrimethylammonium Ion에 의한 Organophilic Montmorillonite 층간화합물의 형성과 그 팽윤거동에 관한 연구

조 성 준

배재대학교 무기재료공학과  
(1994년 9월 1일 접수)

### A Study on the Synthesis of Organophilic Montmorillonite from Na-Montmorillonite and Octadecylenetrimethylammonium Ion and on it's Swelling Behavior

Sung-Jun Cho

Dept. of Inorg. Mater. Eng., Pai Chai Univ.  
(Received September 1, 1994)

#### 요 약

본 연구에서는 Na-montmorillonite와 9-octadecylenetrimethylammonium cation을 양이온교환반응시켜 organophilic montmorillonite 층간화합물을 형성하였다. 이 organophilic montmorillonite 층간 화합물을 고진공상태하에서 건조시킨 뒤, benzene, toluene, o-xylene, pyridine,  $\alpha$ -picoline, 2-ethyl-pyridine, 2-vinyl-pyridine, styrene 등과 같은 팽윤용액과 반응시킬 경우 층간화합물을 형성하는 지의 여부에 대하여 실험한 결과, 모든 팽윤용액과 반응하여 상당할 정도의 층간거리확장을 가져왔으며, 각각에 대한 층간거리로는 43.9 Å, 54.3 Å, 51.7 Å, 41.5 Å, 42.5 Å, 39.9 Å, 39.8 Å, 44.8 Å 등이 얻어졌다.

#### ABSTRACT

Octadecylenetrimethylammonium-montmorillonite as an organophilic montmorillonite intercalations complex was formed by cation exchange reaction between Na-montmorillonite and 9-octadecylenetrimethylammonium cation. After drying of this organophilic montmorillonite at 65°C in high vacuum, the complexes were reacted with various swelling-solutions such as benzene, toluene, o-xylene, pyridine,  $\alpha$ -picoline, 2-ethyl-pyridine, 2-vinyl-pyridine and styrene, and the corresponding basal spacings obtained were 43.9 Å, 54.3 Å, 51.7 Å, 41.5 Å, 42.5 Å, 39.9 Å, 39.8 Å, 44.8 Å, respectively.

**Key words:** Organophilic montmorillonite, Intercalations complex Na-montmorillonite, Cation exchange reaction, Octadecyltrimethylammonium ion

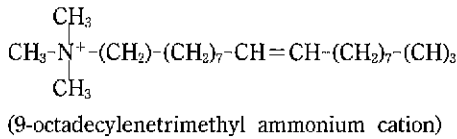
#### 1. 서 론

bentonite의 주된 성분을 이루는 montmorillonite 광물은 smectite group에 속하는 layer silicate<sup>1)2)</sup>로, 그 어떤 다른 점토광물보다도 가장 잘 연구조사되었을 뿐만 아니라, 또한 가장 널리 이용되고 있다. 예를 들어 가스 또는 석유의 굴착공업에서 굴착액으로 사용되거나, 건축공업에서 건축용지에 지하수가 스며들지 않도록 밀폐제로 사용되며<sup>3)</sup>, 또한 일반적인 조건하에서는 생성하기

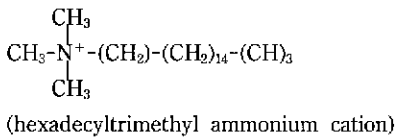
힘든 유기물질을 얻어 내기 위한 촉매로서 사용되기도 한다<sup>4)5)</sup>. 이러한 montmorillonite의 층내에 있는 금속양이온을 양이온교환반응에 의해 긴사슬을 지닌 유기양이온으로 치환시켜 좁으므로써 물성이 다른 층간화합물이 형성되며, 이 층간화합물을 "organophilic montmorillonite" 또는 "bentone"이라고 부른다<sup>6)</sup>. 이와 같은 물성이 다른 organophilic montmorillonite 층간화합물은 lacquer, greese, paint, cosmetics 등의 첨가제<sup>7)</sup> 및 유기화학물질로 오염된 공장폐수 등의 정제<sup>8)9)</sup> 등에 다양하게

이용된다.

특히 이러한 organophilic montmorillonite의 층 사이에 유기단분자를 삽입하여 고분자화시킬 수 있으며<sup>8-10)</sup>, 이와 같은 방법으로 플라스틱을 강화시켜 줄 수 있다. 즉 organophilic montmorillonite는 kaoline, talc, mica, sand, quartz 등과 같은 silicate와 같이<sup>11-13)</sup> 플라스틱 복합재료의 강화제로도 사용될 수 있으며, 또한 organophilic montmorillonite를 포함한 이러한 고분자물질은 건전지의 에너지 저장물질로도 사용될 수 있다. 따라서 본 연구에서는 유기단분자를 이용하여 organophilic montmorillonite를 형성하고, 이를 출발물질로 하여 층간화합물이 상이한 팽윤용액하에서 어떠한 거동을 취하는가에 대하여 연구하였다. 금속양이온을 치환해 줄 유기양이온으로는 그 유기양이온에 작은 유기단분자들이 연결되어 고분자화될 수 있도록 스스로가 불포화 group (alkenyl group)을 포함하는 다음과 같은 유기양이온을 사용하였다:



이러한 이중결합은 알킬사슬이 완전히 펼쳐진 상태(트랜스 형태)에서 취할 수 있는 길이보다 짧은 길이를 취하도록 작용할 수 있기 때문에, 이의 사실여부를 비교하기 위해 다음과 같이 완전히 포화된 유기양이온을 또한 사용하여 조사하였다:



2. 실험방법

2.1. Montmorillonite의 정제

실험에 사용된 montmorillonite는 Ca-bentonite로, 이는 주성분인 montmorillonite 광물외에도 소량의 quartz, mica, cristobalite 등과 같은 이물질질을 함유하고 있다<sup>14)</sup>. 따라서, 가능한 한 균일화된 Na-montmorillonite를 얻기 위해 우선적으로 Ca-bentonite를 다음과 같은 방법으로 정제하였다:

Ca-bentonite, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 및 NaCl을 증류수와 혼합하여 균일한 분배가 이루어질 때까지 흔들여 주었다. 이렇게 해서 얻은 현탁액을 약 10분동안 조용히 세워 놓은 다음, 균일한 현탁액을 가라 앉은 불순물로부터 분리시켰으며, 이와 같은 과정을 이렇다 할 불순물이 더 이상 가라 앉지 않을 때까지 계속해서 반복했다. 이와 같이 해서 얻은 Na-montmorillonite를 본 실험에 사용하였다.

2.2. Na-Montmorillonite와 Octadecylenetrimethylammonium chloride 및 Hexadecyltrimethylammonium bromide로부터 Organophilic Montmorillonite 층간화합물 (ODTM- 및 HDTM-Mont.)의 합성

위의 2.1.절에 의해 정제된 3g의 Na-Montmorillonite와 60 ml의 증류수를 혼합하여 잘 흔들여 주었다. 이렇게 해서 얻은 균일한 현탁액에 3 mmol의 유기염과 40 ml의 증류수로 이루어지는 용액을 50℃의 교반상태하에서 첨가해 주었다. 이와같이 하여 얻은 전체 혼합용액을 65℃의 온도하에서 48시간 이상 놓아 두되, 이따금 흔들여 주었다.

2.3. ODTM-Mont. 및 HDTM-Mont. 층간화합물에 대한 X-선 회절분석

위의 2.2.절에서 얻어진 여전히 교환용액상태하에 놓여 있는 organophilic montmorillonite 층간화합물 ODTM-mont. 및 HDTM-mont.을 다음과 같은 상이한 상태에서 X-선 회절분석에 의해 조사하였다. 이에 대한 XRD 회절장치 및 조사선으로는 Philips Norelco 회사의 XRD

Table 1. Basal Spacings (Å), Measured in Still Wet Condition Under Exchange Solution and in Dried Condition after Cation-Exchange-Reaction

Preliminary Treatment of Samples	Basal Spacing (Å) of		
	ODTM-Mont.	HDTM-Mont.	Na-Mont.
after more than 48 h exchange-time under exchange-solution	26.4	22.9	—
after 8 times washing, measured under H <sub>2</sub> O	25.0	22.5	gegen k
after 11 times washing, measured under H <sub>2</sub> O	24.9	22.5	gegen k
after 30 h drying in high vacuum at 65℃	18.6	18.5	9.8~10.1

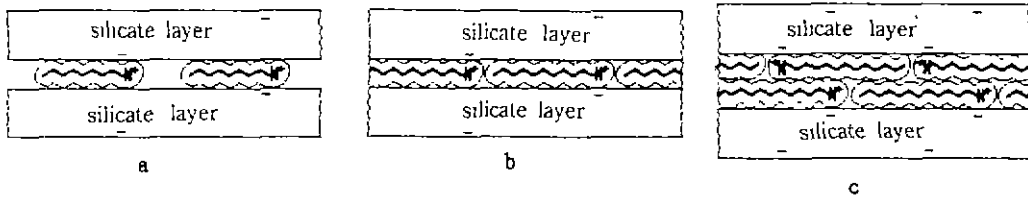


Fig. 1. Formation of single layers (a and b) and double layers (c) from n-alkylammonium ions between the silicate layers of low loaded n-alkylammonium-layer-silicate<sup>2)</sup>

diffractometer 및 Cu K<sub>α</sub>(λ=0.15418 Å)을 각각 사용하였다:

a) 평형상태의 교환용액을 원심분리기를 이용하여 분리하였다; 이렇게 해서 얻은 고체물질을 젖은 상태에서 X-선 회절분석하였다(Fig. 2a 및 Fig. 3a).

b) 그런 후에, 원심분리기에 의해 분리된 시료를 할로겐이온이 완전히 제거될 때까지 증류수로 세척해 주었다; 즉, 시료를 증류수로 8번 및 11번 세척해 준 후에 젖은 상태에서 X-선회절분석에 의해 조사하였다(Fig. 2 b, c 및 Fig. 3b, c).

c) 위에서 세척된 시료를 10<sup>-3</sup> torr의 고진공상태하에서 65°C로 약 30시간동안 건조시킨 뒤, X-선회절분석을 하였다(Fig. 2d 및 Fig. 3d).

위와 같은 실험에 대한 결과를 Table 1에 요약했다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 교환용액하에서의 ODTM-Mont. 및 HDTM-Mont.에 대한 결과

일반적으로 적어도 12개까지의 탄소원자를 포함하는 alkylammonium ion은 전하밀도가 ~0.33 이하로 아주 낮은 montmorillonite(본 연구에서 사용된 montmorillonite의 layer charge는 0.33임)층내에서 수평하게 누운 단층을 형성하게 된다<sup>2)</sup>. 이러한 설명을 옳은 설명으로 받아들인다면, 한 사슬당 12개 이상의 탄소원자를 함유하고 있는 ODTM-mont. 및 HDTM-mont.의 경우 다른 지동을 취하게 될 것은 자명한 일이다. 즉, 이 두 경우 다른 경우에서와 같은 동일한 조건하에서 더 큰 층간거리의 변화를 가져 오게 됨은 물론, 특히 고진공상태하에서 건조된 후에 더 큰 층간거리를 얻게 될 것이다. 교환용액하에서 ODTM-mont. 및 HDTM-mont.는 각각 26.4 Å 및 22.9 Å의 층간거리를 취한다. 과잉의 유기양이온을 제거한 뒤의 층간거리는 각각 1.5 Å 및 0.4 Å 만큼 낮아졌다. Table 1에서 보듯이 8번과 11번 세척 후의 층간거리가 거의 변하지 않고 있으며, 이러한 사실

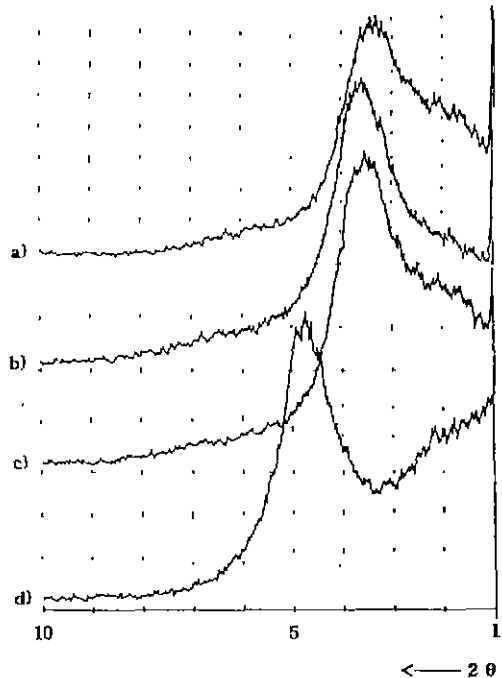
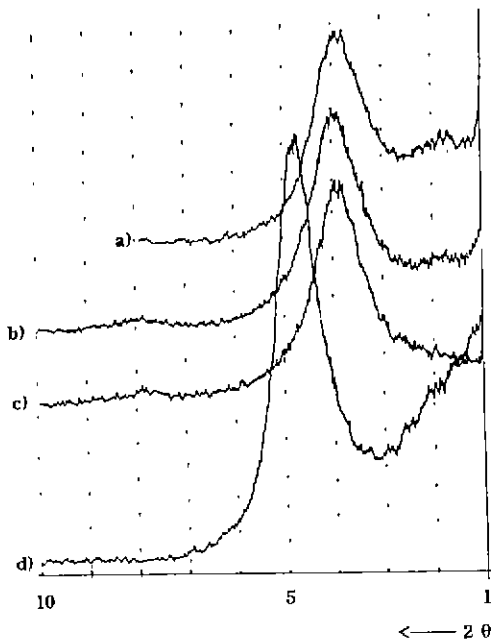


Fig. 2. XRD-patterns of ODTM-montmorillonite  
 a) after 48 h exchange-time, measured under exchange-solution  
 b) after 8 times washing with dist. water, measured under H<sub>2</sub>O  
 c) after 11 times washing with dist. water, measured under H<sub>2</sub>O  
 d) after 30 h drying in a high vacuum (10<sup>-3</sup> torr) at 65°C

로부터 8번 세척 후에 halide가 이미 완전히 제거되었음을 알 수 있다. 고진공상태하에서 건조시킨 후에 층간거리가 다시 각각 6.3 Å 및 4.0 Å 만큼 낮아졌으며, 또한 이와 같이 건조시켜 줌으로써 가장 밀집한 package 상태가 얻어졌다. 이렇게 해서 얻어진 ODTM-mont. 및 HDTM-mont.의 최종적인 층간거리는 각각 18.6 Å 및



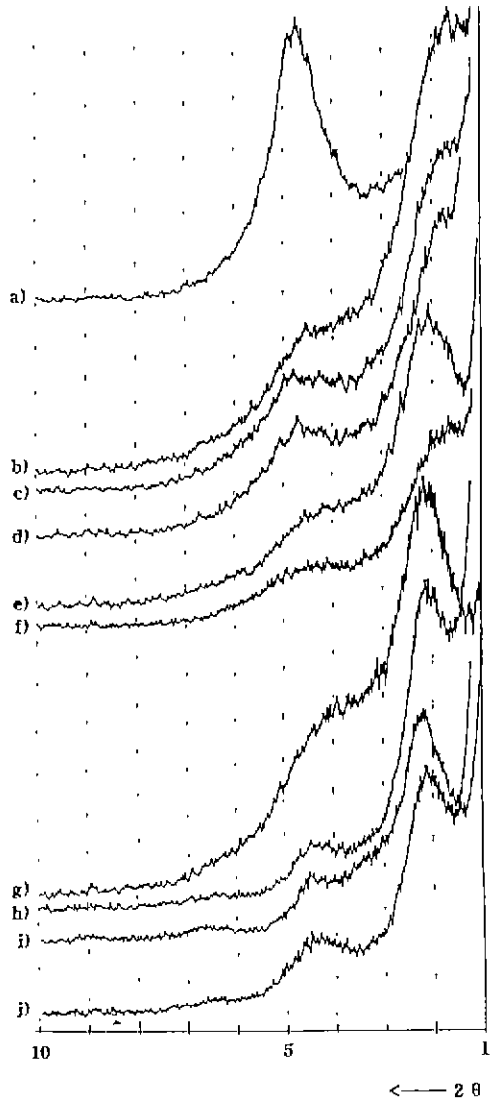
**Fig. 3.** XRD-patterns of HDTM-montmorillonite  
 a) after 48 h exchange-time, measured under exchange-solution  
 b) after 8 times washing with dist. water, measured under H<sub>2</sub>O  
 c) after 11 times washing with dist. water, measured under H<sub>2</sub>O  
 d) after 30 h drying in a high vacuum (10<sup>-3</sup> torr) at 65°C

18.5 Å이며, 이들 층간거리값으로부터는 더 이상 수평하게 누운 단층이 형성될 수 없다. 일반적으로 Fig. 1에서와 같이 수평하게 누운 단층(monolayer)의 경우에는 14.0 ± 0.5 Å의 층간거리가 얻어지며(Fig. 1a 및 b), 수평하게 누운 이중층(double layer)의 경우에는 18.0 ± 0.5 Å의 층간거리가 얻어진다<sup>20)</sup>(Fig. 1c). 따라서 고진공상태에서 건조된 ODTM-mont. 및 HDTM-mont.의 경우에는 수평하게 누운 이중층이 얻어진다고 기대할 수 있겠다.

Table 1에 요약된 상태에 대한 X-선회절도표가 Fig. 2 및 3에 나타내져 있다.

**3.2. ODTM-Mont. 및 HDTM-Mont.에 대한 팽윤실험결과**

고진공상태하에서 건조된 Organophilic Montmorillonite 화합물 ODTM-Mont. 및 HDTM-Mont.가 팽윤용액하에서 어떠한 거동을 취하는지, 즉 팽윤용액과 층간화합물을 형성할 수 있는지의 여부를 알기 위해서, 건조된



**Fig. 4.** XRD-patterns after swelling of dried ODTM-Montmorillonite  
 a) starting substance, dried in a high vacuum (Fig. 2d) (=sample a)  
 b) sample a) with toluene  
 c) sample a) with m-xylene  
 d) sample a) with p-xylene  
 e) sample a) with benzene  
 f) sample a) with o-xylene  
 g) sample a) with v-picoline  
 h) sample a) with α-picoline  
 i) sample a) with pyridine  
 j) sample a) with β-picoline

**Table 2.** Basal Spacings (Å), Measured in Various Aromatic Swelling-solutions of Dried Organophilic ODTM-mont. and HDTM-mont.

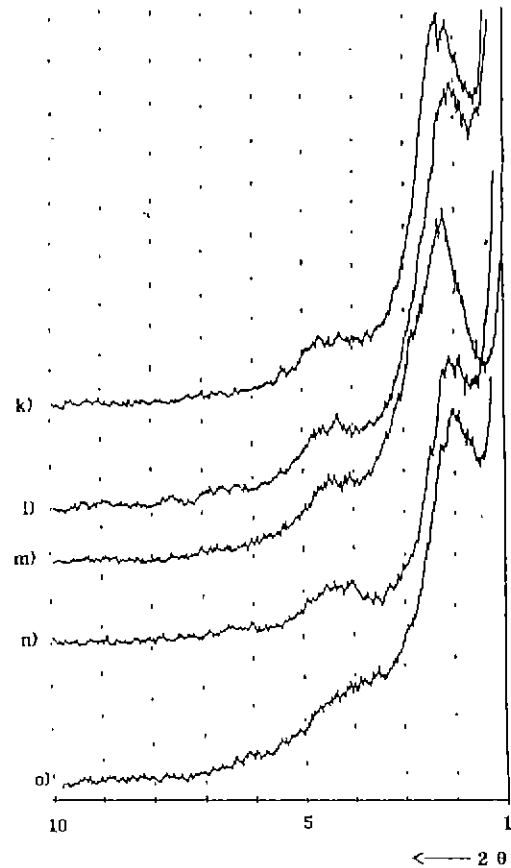
after swelling in	Basal Spacing (Å) of	
	ODTM-Mont.	HDTM-Mont.
benzene	43.9	37.2
toluene	54.3	42.5
o-xylene	51.7	42.2
m-xylene	51.4	41.7
p-xylene	51.7	42.7
pyridine	41.5	37.8
α-picoline	42.5	37.8
β-picoline	42.8	37.8
γ-picoline	41.9	38.9
2-ethyl-pyridine	39.9	36.4
4-ethyl-pyridine	43.7	38.9
2-vinyl-pyridine	39.8	38.1
4-vinyl-pyridine	45.1	39.4
styrene	44.8	38.6
starting materials, dried in a high vacuume (10 <sup>-3</sup> torr)	18.6	18.5

ODTM-Mont. 및 HDTM-Mont.의 개개 시료를 여러가지의 상이한 액체와 각각 혼합하여 반응시켜 준 후, 층간거리확장을 측정해 줌으로써 층간화합물의 형성여부를 조사하였다. 이에 대한 조사결과가 Table 2에 요약되어 있으며 이 표에 상응하는 X-선회절도표가 Fig. 4, 5, 6 및 7에 나타내져 있다.

ODTM-mont.의 경우, toluene과의 팽윤시에 54.3 Å의 가장 높은 층간확장을 보였으며, 이 외에도 o-xylene, m-xylene 및 p-xylene 등과의 팽윤시에 각각 51.7 Å, 51.4 Å 및 51.7 Å 등의 높은 층간확장을 가져 왔다. 기타 다른 팽윤용액하에서도 2-ethyl-pyridine의 경우 39.8 Å을 제외하고는 모두 40 Å이 넘는 높은 층간확장을 보여 주고 있다.

HDTM-mont.의 경우에는, 앞의 경우에 비해서는 조금 낮으나, 대체적으로 역시 높은 층간확장을 가져 왔다. p-xylene과의 팽윤시에 42.7 Å으로 가장 높은 층간확장을 보였으며, 기타 다른 팽윤용액하에서도 40 Å에 가까운 커다란 층간거리를 나타내 주고 있다.

결과적으로 두 경우에 있어서 모두 상당히 큰 층간확장이 일어났으며, 따라서 층간 삽입물질들 사이에 배



**Fig. 5.** XRD-patterns after swelling of dried ODTM-Montmorillonite

- k) sample a) with 2-ethyl-pyridine
- l) sample a) with 4-ethyl-pyridine
- m) sample a) with 2-vinyl-pyridine
- n) sample a) with 4-vinyl-pyridine
- o) sample a) with styrene

향이 달라지고 있음을 알 수 있다. 즉, 고진공상태하에서 건조된 시료의 경우 수평하게 누운 이중층을 형성하였으나, 팽윤반응을 시켜 줌으로써 층 사이의 간격이 크게 확장되었고, 따라서 더 이상 누운 상태의 이중층(double layer)이 아닌 다른 형태의 층간구조가 형성되었다고 볼 수 있다.

HDTM-mont.의 경우 층 사이에 삽입된 유기양이온이 all-anti-conformation을 취하면서 층 사이에 수직으로 놓일 경우의 층간거리를 이론적으로 계산하면<sup>2)</sup>, 층두께가 9.3 Å이고, C-C간 거리는 약 1.26 Å이며 C-N간 거리가 약 1.21 Å이므로 단층의 경우

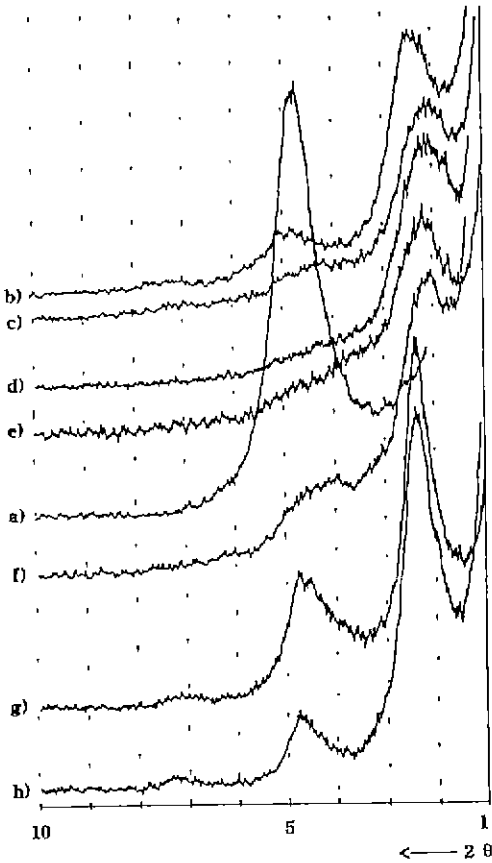


Fig. 6. XRD-patterns after swelling of dried HDTM-Montmorillonite

- a) starting substance, dried in high vacuum (Fig. 2d) (= sample a)
- b) sample a) with benzene
- c) sample a) with toluene
- d) sample a) with o-xylene
- e) sample a) with m-xylene
- f) sample a) with p-xylene
- g) sample a) with  $\alpha$ -picoline
- h) sample a) with  $\beta$ -picoline

$$9.3 \text{ \AA} + 15 \times 1.26 \text{ \AA} + 1 \times 1.21 \text{ \AA} = 29.41 \text{ \AA}$$

이중층의 경우

$$9.3 \text{ \AA} + 2 \times 15 \times 1.26 \text{ \AA} + 2 \times 1 \times 1.21 \text{ \AA} = 49.52 \text{ \AA}$$

이다.

ODTM-Mont.의 경우에는 다음과 같은 두 가지 상태를 생각해 볼 수 있다:

첫째, 이중결합이 층에 수직으로 위치할 경우이다. 이 경우에는 C=C 거리가 약 1.34 Å이므로,

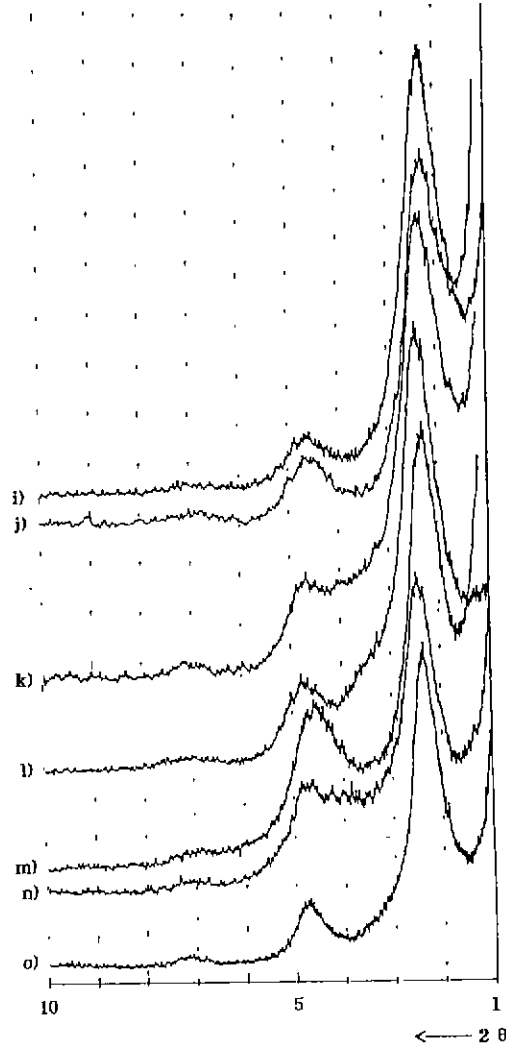


Fig. 7. XRD-patterns after swelling of dried HDTM-Montmorillonite

- i) sample a) with 4-ethyl-pyridine
- j) sample a) with 4-vinyl-pyridine
- k) sample a) with styrene
- l) sample a) with pyridine
- m) sample a) with v-picoline
- n) sample a) with 2-ethyl-pyridine
- o) sample a) with 2-vinyl-pyridine

단층일 경우

$$9.3 \text{ \AA} + 16 \times 1.26 \text{ \AA} + 1 \times 1.21 \text{ \AA} + 1 \times 1.34 \text{ \AA} = 32.01 \text{ \AA}$$

이중층의 경우

$$9.3 \text{ \AA} + 2 \times 16 \times 1.26 \text{ \AA} + 2 \times 1 \times 1.21 \text{ \AA} + 2 \times 1.68 \text{ \AA} = 54.72 \text{ \AA}$$

이다.

둘째, 이중결합이 층 사이에 수평하게 놓일 경우이다. 이 경우에는 C=C 거리가 0 Å이므로,

단층의 경우

$$9.3 \text{ \AA} + 16 \times 1.26 \text{ \AA} + 1 \times 1.21 \text{ \AA} = 30.67 \text{ \AA}$$

이중층의 경우

$$9.3 \text{ \AA} + 2 \times 16 \times 1.26 \text{ \AA} + 2 \times 1 \times 1.21 \text{ \AA} = 52.04 \text{ \AA}$$

이 된다.

이러한 사실로 볼 때, HDTM-mont.의 경우에 얻어진 36.4~42.7 Å의 층간거리는 층 사이에 삽입된 유기양이온이 수직으로 놓인 단층이나 이중층을 형성하는 것이 아니라 일정하게 경사진 이중층을 형성한다고 볼 수 있다. 그러나 ODTM-mont.의 경우에는 사정이 약간 다르다 할 수 있다. 즉 toluene의 경우에 얻어진 54.3 Å의 층간거리는 C=C 층에 수직하게 놓인 이중층을 형성할 것으로 기대되고, o-xylene, m-xylene 및 p-xylene의 경우에 얻어진 51.7 Å, 51.4 Å 및 51.7 Å의 층간거리로부터는 C=C 결합이 층 사이에 수평으로 놓인 이중층이 형성될 것으로 생각될 수 있다. 기타 39.8~43.9 Å의 층간거리의 경우에는 C=C 결합이 층 사이에 수직하게 위치하고 유기양이온이 일정하게 경사진 이중층이 형성되거나, C=C 결합이 층 사이에 수평하게 놓이고 유기양이온이 일정하게 경사진 이중층이 형성된다고 볼 수 있다.

#### 4. 결 론

Montmorillonite와 9-Octadecylenetrimethylammonium cation 및 hexadecyltrimethylammonium cation을 양이온교환반응시켜 얻은 organophilic montmorillonite 층간화합물 ODTM-mont.와 HDTM-mont.에 대한 분석 결과는 다음과 같다:

1) 양이온교환반응 후 젖은 상태에서 X-선회절분석을 한 결과 ODTM-mont. 및 HDTM-mont.에 대하여 각각 26.4 Å 및 22.9 Å의 층간거리가 얻어졌다.

2) halide가 완전히 제거될 때까지 증류수로 세척해 준 뒤에는 각각 25.0 Å 및 22.5 Å(8번 세척 후), 24.9 Å 및 22.5 Å(11번 세척 후)의 층간거리가 얻어졌다.

3) 고진공상태하에서 65°C로 30 h 건조시켜 준 뒤에는 층간거리가 각각 18.6 Å 및 18.5 Å로 낮아졌다. 이 층간거리로부터 두 경우 모두 유기양이온이 층 사이에서 수평하게 누운 이중층을 형성함을 알 수 있었다.

고진공상태하에서 건조하여 얻어진 ODTM-mont 및 HDTM-mont.가 상이한 팽윤용액과 층간화합물을 형성하는지의 여부에 대한 실험결과는 다음과 같다:

1) 두 경우 모두 사용된 모든 팽윤용액과 상당한 층간거리확장과 더불어 층간화합물을 형성하고 있음을 알 수 있었다.

2) HDTM-mont.의 경우에는 36.4~42.7 Å의 층간거리가 얻어졌다.

6) ODTM-mont.의 경우에는, toluene과의 반응시 54.3 Å의 층간거리가 얻어졌으며, o-xylene, m-xylene 및 p-xylene과의 반응시에는 각각 51.7 Å, 51.4 Å 및 51.7 Å이 얻어졌다. 그 외의 다른 팽윤용액과의 반응시에는 39.8~43.9 Å의 층간거리가 얻어졌다.

#### REFERENCES

1. Armin Weiss, "Organische Derivate der Glummerartigen Schichtsilicate," *Angew Chem.*, **75**, 113 (1963).
2. G. Lagaly und Armin Weiss, "Anordnung und Orientierung Kationischer Tenside auf Silicatoberflachen (IV. Anordnung von n-Alkylammoniumionen bei niederig Geladenen Schichtsilicaten)," *Kolloid-Z. u. Z. Polymere*, **243**, 48-55 (1971).
3. U. Hofmann, "Aus der Chemie der Hochquellf Higen Tone (Bentonite)," *Angew Chemie*, **2**, 68 (1956).
4. M.I. Rozengart, G.M. Vyunova and G.V. Isagulyants, "Layered Silicates as Catalysts," *Russian Chemical Reviews*, **57**(2), 115 (1988).
5. Peter Brunner, "Studien über n-Alkylkomplexe von Montmorilloniten mit 3d-übergangsmetalkationen und ber Katalytische Reaktionen von Oleylalkohol am Montmorilloniten," *Dissertation*, München 1977.
6. K. Kuhn, "Beeinflussung der Sorptionseigenschaften von Organophilierten Bentoniten," *Diplomarbeit*, Uni. München, 1985.
7. K. Kuhn and A. Weiss, "Untersuchungen zur Aufnahme von Losemitteln durch Organophilierte Bentonite," *Schr. Angew Geol. Karlsruhe* **4**, 141-159 (1988).
8. Dipl.-Ing. Hans Dominghaus, "Zusatzstoffe für Kunststoffstoffe," *Zechner & Huthig Verlag GmbH Spzter am Rhein*, 114-120 (1978).
9. Dawarth, A.J., "Kaolin Clay," *Mod. Plast. Encycl.*, 393-394, 1972/1973.
10. N.N., "Fumed Coloidal Silica," *Mod. Plast. Encycl.*, 393, 1972/1973.
11. Stearns T. Butnam, Rhoads M. Speck and Cyrus A. Weisgerber, U.S. 3,251,869 (Cl. 260-407), 1966.
12. Latimer D. Myers, Charles G. Goebel and Fred O. Barrett, U.S. 2,955,121 (1960).
13. Fred O. Barrett, Charles C. Goebel and Robert M. Peters, U.S. 2,793,220 (1957).
14. Ulrich Hofmann, Kurd Erndell und Diedrich Wilm, "Röntgenographische und Olloidchemische Untersuchung über Ton," *Angew. Chem.*, **30**, 540 (1934).