

INTERACCION DE ISOCIANATOS CON SEPIOLITA

M. N. FERNANDEZ HERNANDEZ Y E. RUIZ HITZKY

Sección de Físico-Química de Arcillas, Instituto de Edafología y Biología Vegetal, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, c/Serrano 115 dpdo., Madrid 6, España

(Received April 16, 1979)

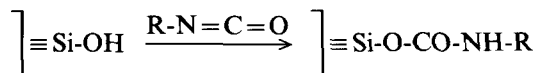
RESUMEN: Se estudia la interacción del isocianato de butilo y del isocianato de fenilo con sepiolita, utilizando las técnicas de espectroscopia IR y análisis químico. En determinadas condiciones experimentales se produce un injerto de grupos orgánicos sobre la superficie mineral por formación de enlaces tipo uretano $\equiv\text{Si-O-CO-NH-R}$. Se ha puesto de manifiesto que el agua adsorbida sobre la superficie mineral, tiende a formar ureas simétricamente disustituídas como sub-producto de la reacción.

INTRODUCCION

Diversas sustancias orgánicas reaccionan con silicatos laminares o fibrosos, resultando productos estables de composición organomineral. En estos productos la parte orgánica queda unida al sustrato silíceo por enlaces covalentes al participar grupos silanoles ($\equiv\text{Si-OH}$) de la superficie externa del silicato. Estos grupos están presentes en la superficie mineral en los bordes de ruptura de las capas tetraédricas de la red cristalina. Como reactivos orgánicos han sido utilizados anhídridos y cloruros de ácido (Uytterhoeven & Fripiat, 1960; Giesecking, 1949), organoclorosilanos (Ruiz-Hitzky, & Fripiat, 1976), azocompuestos (Berger, 1941) y epóxidos (Casal-Piga & Ruiz-Hitzky, 1977). La unión entre la parte orgánica y la parte mineral se realiza a través de enlaces $\equiv\text{Si-O-C}\equiv$ ó $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$; este último tipo de enlace, más estable, tiene lugar cuando se utilizan organoclorosilanos.

El objeto del presente trabajo, se centra en el estudio de la interacción de isocianato de fenilo y de butilo con la superficie de la sepiolita que es un silicato fibroso dotado de una elevada densidad superficial en grupos $\equiv\text{Si-OH}$ (Ahlrichs *et al.*, 1975). Como hipótesis de trabajo hemos supuesto que éstos silanoles de la sepiolita reaccionan con isocianatos según la Reacción 1, de la misma manera que lo hacen con grupos -OH de alcoholes o de fenoles

Reacción 1



(sepiolita)

(derivado organomineral)

La participación de grupos $\equiv\text{Si-OH}$ en este tipo de reacciones, fué estudiada por Astakhin *et al.* (1957, 1959), que obtuvieron uretanos organosilícicos por reacción de diisocianatos con trietilsilanol; el empleo de organosilandioles no conduce sin embargo a uretanos de esta naturaleza, sino a ureas y organopolisiloxanos (Shostakovskii *et al.*, 1958). Por otro lado, Kulik *et al.* (1970 a, 1971) y Eley *et al.* (1973) ponen de manifiesto la

capacidad que tienen los grupos $\equiv\text{Si-OH}$ de la sílice amorfa para formar silil uretanos, a partir de isocianatos de butilo y de etilo. Siffert & Biava (1976) han estudiado la interacción del hexametileno diisocianato con la vermiculita; debido a la naturaleza de este mineral, pobre en grupos $\equiv\text{Si-OH}$, dichos autores no han podido probar espectroscópicamente el tipo de asociación entre la parte orgánica y la superficie del silicato.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales de partida

La sepiolita utilizada en éste trabajo, procede del yacimiento de Yuncillos (Toledo, España); ha sido proporcionada por la empresa Tolsa S.A. Es un mineral de pureza elevada como se deduce de los diagramas de Rayos X, de los espectros IR y de las fotomicrografías correspondientes. Análisis químico sobre muestra seca (%): $\text{SiO}_2=61$; $\text{MgO}=22$; $\text{Al}_2\text{O}_3=3$; $\text{Fe}_2\text{O}_3=1$; $\text{CaO}=1$; $\text{TiO}_2=0.2$; $\text{Na}_2\text{O}=0.6$; $\text{K}_2\text{O}=0.9$. Pérdida por calcinación = 10.3%. Superficie específica (N_2 , B.E.T.) = 341 m^2/g . El mineral molido, fué tamizado (Tamiz n°19, ASTM), utilizando la fracción granulométrica inferior a 200 mallas.

Se han utilizado dos tipos de isocianatos, uno aromático: $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N}=\text{C}=\text{O}$ (isocianato de fenilo, Merck del 98%), y otro alifático: $\text{C}_4\text{H}_9\text{-N}=\text{C}=\text{O}$ (isocianato de butilo, Merck de 98%).

Reacciones en fase vapor

Films autocoherentes de sepiolita se trataron con isocianato de fenilo o con isocianato de butilo en células de vidrio provistas de dos brazos, uno de los cuales permite el tratamiento térmico y el otro, provisto de ventanas de NaCl o de CaF_2 , hace posible seguir por espectroscopía IR la interacción de los vapores de isocianato con la superficie de la sepiolita. Las muestras de sepiolita fueron previamente desgaseadas a vacío (10^{-3} a 10^{-4} Torr) a temperaturas de 20, 100 y 300 °C, antes de ser sometidas a los vapores de isocianato de butilo o de fenilo. Como es sabido en éstas condiciones el estado de hidratación de la superficie mineral varía considerablemente de una muestra a otra. La adición de vapores de isocianato se realizó a temperatura de 20°C, a la tensión de vapor de éstos líquidos a dicha temperatura. Los tiempos a que fueron expuestas las muestras varían según las condiciones previas de desgaseado pero adoptando, para idénticas condiciones, un tiempo mayor de exposición para el isocianato de fenilo que para el de butilo, al ser con éste reactivo mucho más rápida la reacción de fijación sobre la superficie mineral. Después de la adsorción de los isocianatos las muestras fueron desgaseadas a 20°C durante 30 min, manteniendo seguidamente el sistema a 100°C durante 1 h y procediendo finalmente a un desgaseado a ésta misma temperatura durante un tiempo superior a una hora a fin de eliminar el exceso de isocianato que no haya intervenido en la reacción.

Reacciones con isocianatos en disolución

Estas reacciones se realizaron en matraz esférico provisto de un refrigerante de reflujo con tubo de CaCl_2 . El sistema se mantuvo sobre manta calefactora con agitación

continúa. A una suspensión de 5.0 g de sepiolita (secada a 110°C, 24 h.) en 250 ml. de benceno (Merck, p.a.) se añadieron cantidades variables de isocianato, que oscilaron entre 0.05 y 6.0 ml. Se mantuvo la mezcla de reacción durante 1 h. a la temperatura de reflujo; al cabo de éste tiempo el sólido resultante se recogió por centrifugación y se lavó con 300 ml. de benceno para eliminar el exceso de reactivo que hubiera podido quedar adsorbido físicamente.

Aparatos

Para la obtención de los espectros IR se utilizó un espectrofotómetro Perkin-Elmer 225 de doble haz.

La línea de alto vacío está compuesta de una difusora de mercurio asociada en serie con una bomba rotativa. Este sistema permite obtener un grado de vacío de aproximadamente 10^{-4} Torr. Este aparato, además de utilizarse para la adsorción de los isocianatos, se empleó par la determinación de la superficie específica de las muestras, aplicándose el método B.E.T. al análisis de la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno.

Los análisis elementales (C y N) se efectuaron en un microanalizador elemental Hewlett Packard 185, con muestras de aproximadamente 0.6 mg. pesadas en una electrobalanza Cahn, modelo G, de sensibilidad de la milésima del miligramo. Previamente se efectuaron calibrados con cistina (NBS, Standard n° 143 b, del Departamento de Comercio de Estados Unidos) y ensayos en blanco del catalizador de oxidación, deduciendo su contenido en carbono.

RESULTADOS

Reacciones en fase vapor

La reactividad de los grupos silanoles de la superficie de la sepiolita frente a vapores de isocianatos ha sido estudiada siguiendo la evolución de la banda a 3716 cm^{-1} , atribuida por Ahlrichs *et al.*, 1975) a la vibración de tensión O-H de $\equiv\text{Si-OH}$, que se modifica por exposición de la sepiolita deshidratada a vapores, tanto del isocianato de butilo como del de fenilo. En experiencias realizadas sobre muestras ligeramente desgaseadas (Fig. 1) (cinco minutos a 20°C) dicha banda a 3716 cm^{-1} no se ve afectada cuando la sepiolita se expone a vapores de isocianato de fenilo. Sin embargo en condiciones similares se observa una mayor reactividad del isocianato de butilo frente a los grupos silanoles, apreciándose la total desaparición de la banda a 3716 cm^{-1} , incluso para tiempos de exposición mucho menores (30 min) que para el isocianato de fenilo (2 h).

Como puede observarse en la Fig. 1, la banda a 3676 cm^{-1} no se modifica con la adsorción de isocianatos. Esta banda, ha sido atribuida (Ahlrichs *et al.*, 1975) a $\nu(\text{OH})$ de grupos $\text{Mg}_3(\text{OH})$ de las capas octaédricas de la sepiolita, demostrando que este tipo de grupos OH no participan en la reacción con isocianatos. Eley *et al.* (1974) han probado espectroscópicamente que grupos OH presentes en la superficie de óxidos de magnesio pueden reaccionar con isocianatos, dando los uretanos correspondientes; en el caso de la sepiolita, esta reacción se ve imposibilitada por la inaccesibilidad del reactivo al interior de los bloques estructurales del mineral.

En la adsorción de isocianatos sobre muestras de sepiolita se observa siempre la presencia de bandas en la región de $2250\text{--}2400\text{ cm}^{-1}$, que se atribuyen a las vibraciones de

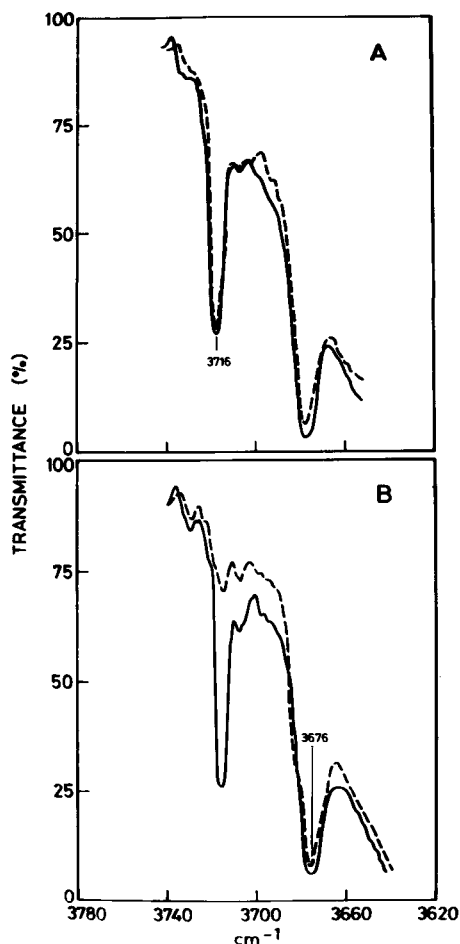


FIG. 1. Reacción de vapores de isocianatos con sepiolita desgasada 5 min a 20°C. A: isocianato de fenilo; B isocianato de butilo. —: film de sepiolita de partida, ----: producto resultante.

tensión asimétricas del grupo $-N=C=O$ (Bellamy, 1966; Avram & Mateescu, 1970) que corresponden a moléculas de isocianato que no han reaccionado, permaneciendo adsorbidas sobre la superficie mineral. Estas bandas disminuyen fuertemente de intensidad al desgasar posteriormente las muestras, observándose además desplazamientos hacia altas frecuencias en el caso del isocianato de butilo.

Por otro lado en los espectros IR de los productos resultantes de la interacción, tanto del isocianato de fenilo como del de butilo, aparecen bandas que pueden ser atribuidas (Tabla I) a especies orgánicas unidas a la superficie de la sepiolita por enlaces tipo uretano ($\equiv Si-O-CO-NH-R$). Otras bandas se atribuyen a ureas 1,3 disustituidas ($R-NH-CO-NH-R$), producidas por hidrólisis de los isocianatos con el agua adsorbida sobre la superficie mineral. En la Fig. 2 se muestra un espectro IR del producto resultante de la interacción de isocianato de fenilo, sobre muestras de sepiolita previamente desgasadas una hora a 100°C. Simultáneamente a la desaparición de la banda a 3716 cm^{-1} (νOH , del $\equiv Si-OH$ de la sepiolita) aparecen bandas cuya atribución se recoge en la Tabla 1.

TABLA 1. Frecuencias (cm^{-1}) y atribución de las bandas en espectros IR (Región $4000\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$) de los productos obtenidos por interacción de sepiolita desgasada 1 h a 100°C , con vapores de isocyanatos.

Sepiolita natural	Sepiolita + $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}$	Sepiolita + $\text{C}_4\text{H}_9\text{NCO}$	Atribución
3720*	—	—	$\nu(\text{OH})$ de $\equiv\text{Si-OH}$
3680*	3680*	3680*	$\nu(\text{OH})$ de Mg_3OH
3550–3600*	3550–3600*	3550–3600*	$\nu(\text{OH})$ de H_2O coordinada
—	3300*	3360*	$\nu(\text{NH})$ asociado
—	3100, 3040	—	$\nu(\text{CH})$ de $\text{C}_6\text{H}_5\text{-}$
—	—	2950, 2930	$\nu(\text{CH})$ de $\text{CH}_3\text{-}$ y $\text{-CH}_2\text{-}$
—	—	2870	
—	2380	2380	-N=C=O perturbado
—	2290	2310	-N=C=O no perturbado
—	1680(h)	1710, (1670 h)	$\nu(\text{CO})$ de $\equiv\text{Si-O-CO-NH-R}$
—	1640	1640	$\nu(\text{CO})$ de ureas-1, 3 sust.
1615*	1615*	1615*	$\delta(\text{HOH})$ de H_2O coordinada
—	1600	—	$\nu(\text{CC})$ de $\text{C}_6\text{H}_5\text{-}$
—	1545*	1555*	$\nu(\text{CO}) + \delta(\text{NH})$ de 1,3-ureas
—	1500	—	$\nu(\text{CC})$ de $\text{C}_6\text{H}_5\text{-}$

* Bandas cuya frecuencia varía por tratamiento con D_2O .

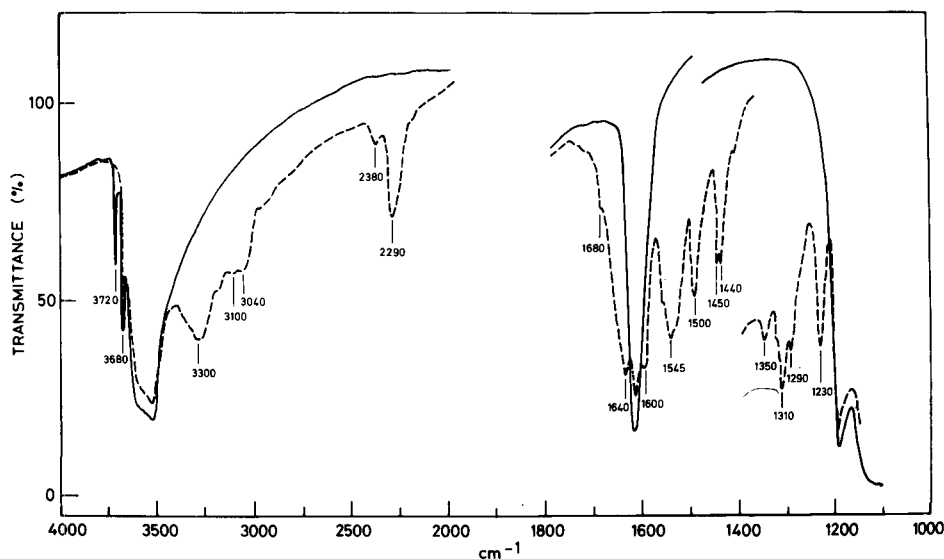


FIG. 2. Espectro IR del producto de reacción de vapores de isocyanato de fenilo con la sepiolita, desgasada 1 h a 100°C . —: film de sepiolita de partida, ----: producto resultante.

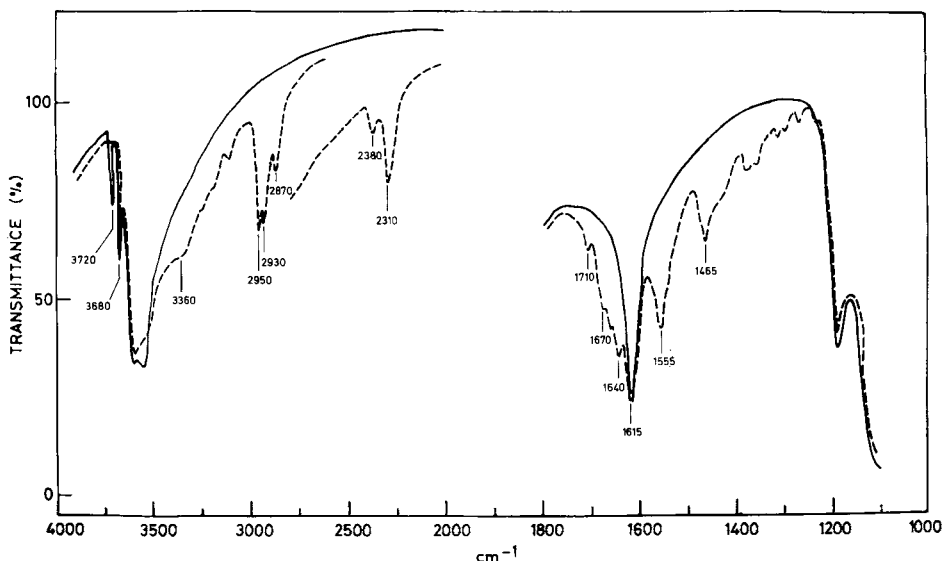


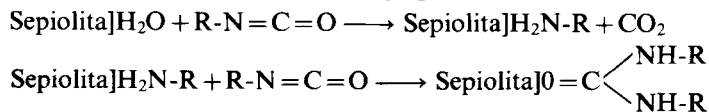
FIG. 3. Espectro IR del producto de reacción de vapores de isocianato de butilo con la sepiolita, desgaseada 1 h a 100°C. —: film de sepiolita de partida, - - - : producto resultante.

En la Fig. 3 se muestra el correspondiente espectro IR resultante de experiencias realizadas de manera similar, a partir de isocianato de butilo.

Las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión O-H y de deformación H-O-H del H₂O coordinada a los cationes magnesio en el borde de las capas octaédricas de la sepiolita no se modifican en la reacción con vapores de isocyanatos (Tabla 1). En experiencias similares con otros reactivos, como los organoclorosilanos (Ruiz-Hitzky & Fripiat, 1975) se puso de manifiesto que el agua coordinada de la sepiolita no interviene en las reacciones de síntesis de derivados organominerales.

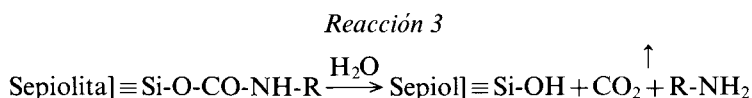
La formación de enlaces tipo uretano, puede confirmarse por la presencia de las bandas hacia 1700 cm⁻¹, (Figs 2 y 3) atribuidas por Eley *et al.* (1973) a especies ≡ Si-O-CO-NH-R formadas en las reacciones del isocianato de etilo con grupos ≡ Si-OH de sílice amorfa. En nuestro caso, estas bandas están parcialmente incluidas en las correspondientes al agua coordinada de la sepiolita, pero son claramente resaltadas por deutерación de las muestras, lo que determina el desplazamiento de las bandas (H-O-H) del agua coordinada. Cuando las experiencias se realizan sobre muestras ligeramente desgaseadas (5 min a 20°C) se observa una mayor intensidad de las bandas atribuidas a ureas, y simultáneamente una menor intensidad de las bandas correspondientes al reactivo adsorbido físicamente, especialmente en el caso del isocianato de fenilo. El agua adsorbida sobre la superficie mineral reacciona con el isocianato, posiblemente según las dos etapas recogidas en la Reacción 2, proceso que puede estar favorecido por la acidez superficial de la sepiolita.

Reacción 2



Las bandas atribuidas a ureas 1,3 disustituídas (especies secundarias de la reacción) coinciden en forma, intensidad y frecuencia con las correspondientes a las del espectro IR obtenido de los productos puros. Estas ureas, fueron extraídas con éter dietílico y caracterizadas por las técnicas habituales.

Los compuestos organominerales derivados de la sepiolita obtenidos a partir del isocianato de butilo son más estables que los obtenidos a partir del isocianato de fenilo. En efecto, los derivados obtenidos con este último reactivo, se hidrolizan por efecto de la humedad atmosférica. Los espectros IR (región de 3780–3620 cm^{-1}) muestran la regeneración parcial de la banda a 3716 cm^{-1} por exposición al aire durante 24 h, y la regeneración total por tratamiento térmico (170°C, durante 10 h). La regeneración en las condiciones expuestas de la banda correspondiente a los grupos silanoles originales de la sepiolita, se explica por la hidrólisis de los enlaces tipo uretano, posiblemente según la Reacción 3



Los compuestos organominerales obtenidos en las mismas condiciones a partir del isocianato de butilo, presentan una estabilidad más elevada no observándose en los espectros IR la regeneración de la banda del grupo silanol por efecto de la humedad atmosférica; por tratamiento térmico a 145°C durante 16 h tampoco se ha observado la descomposición de estos derivados organominerales.

La diferencia en la estabilidad de los productos obtenidos a partir del isocianato de fenilo ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ -) y del isocianato de butilo ($\text{R} = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3$ -) se explica por una estabilización mayor del enlace -NH-CO- por grupos donadores de electrones (butilo) que en el caso de grupos atractores de electrones (fenilo). Una interpretación similar fué dada por Kulik *et al.* (1970 b) en reacciones entre grupos $\equiv \text{Si-OH}$ de una sílice amorfa (aerosil) e isocianato de butilo y fenilo.

Reacciones con isocianatos en disolución

Se han tratado muestras de sepiolita con disoluciones bencénicas de isocianatos (de fenilo y de butilo) a reflujo, según el procedimiento descrito en la Parte Experimental. Los resultados de los análisis químicos de los productos resultantes, se recogen en la Tabla 2.

Los espectros IR de los productos resultantes muestran un comportamiento del isocianato de fenilo muy distinto al del isocianato de butilo. Se ha observado que en la reacción con isocianato de fenilo el producto final es una mezcla de sepiolita y 1, 3 defenilurea, mientras que utilizando isocianato de butilo se obtiene el correspondiente derivado organomineral a través de enlaces tipo uretano. Las cantidades máximas de material orgánico asociado a la superficie mineral, se alcanzan para adiciones de 600–800 mmol de isocianato (de fenilo o de butilo), por 100 g de sepiolita. Para estas cantidades añadidas, las relaciones C/N de los productos resultantes, deducidas del análisis elemental (Tabla 2), corresponden respectivamente a los valores teóricos calculados para la 1, 3 difenilurea ($\text{C/N} = 5.57$) en las experiencias con isocianato de fenilo, y para el uretano $= \text{Si-O-CO-NH-C}_4\text{H}_9$ ($\text{C/N} = 4.30$) en las experiencias con isocianato de butilo; los valores medios, hallados experimentalmente son: 5.57 y 4.40 respectivamente.

TABLA 2. Resultados de los análisis químicos de los productos obtenidos por reacción de isocianatos (en C₆H₆ a reflujo) con sepiolita.

Reactivo añadido	Producto resultante			
	mmol/100 g sepiol.	%C	%N	C/N
	16.8	1.2	0.2	(6)
	33.6	1.5	0.3	(5)
Isocianato de fenilo	84.0	5.8	1.1	(5.3)
	168.0	8.2	—	—
	504.2	11.6*	2.08*	5.58*
	756.3	11.78*	2.12*	5.56*
Isocianato de butilo	101.0	6.5	1.4	(4.6)
	606.0	7.48*	1.70*	4.40*

* Valor medio de cuatro determinaciones.

A diferencia de las reacciones efectuadas en fase vapor, los productos resultantes no contienen isocianato en exceso (ausencia de bandas hacia 2300 cm⁻¹ en los espectros IR) debido a los lavados con benceno de estos productos. La 1,3 difenilurea, insoluble en benceno, no se elimina mediante estos lavados, si bien puede extraerse con éter dietílico.

Cuando se utiliza isocianato de fenilo como reactivo de partida, los productos obtenidos en benceno a reflujo, presentan espectros IR similares a los obtenidos por reacción en fase vapor, con sepiolita ligeramente deshidratada, no observándose las bandas hacia 1700 cm⁻¹ características de enlaces tipo uretano. La banda intensa a 1550 cm⁻¹, atribuida a $\nu(\text{CO}) + \delta(\text{NH})$ característica de la 1,3 difenilurea (Avram & Mateescu, 1970), aparece claramente en todos los espectros IR, quedando claramente probado que el producto de la reacción es, en estas condiciones, una mezcla de sepiolita y 1,3 difenilurea. Esta sustancia pura fué extraída con éter dietílico anhidro, presentando el sólido residual un espectro IR idéntico al de la sepiolita original. La 1,3 difenilurea puede formarse por hidrólisis del reactivo sobre la superficie mineral según la Reacción 2.

Las moléculas de 1,3 difenilurea, quedan homogéneamente distribuidas sobre la superficie mineral, como se deduce de la evolución de la superficie específica (N₂, B.E.T.) de los productos resultantes. La disminución progresiva de la superficie específica, en función del contenido final de 1,3 difenilurea (Fig. 4) indica la obstrucción de microporos del mineral. Es sabido que la superficie desarrollada por estos microporos en muestras naturales es mayor del 50% de la superficie específica de la sepiolita (Fernández-Alvárez, 1972). Para la máxima cantidad de especies orgánicas adsorbidas (~12% de C) el valor de la superficie específica (65 m²/g.) es muy próximo al obtenido por Fernández Álvarez (1972) para sepiolita calcinada a 900°C, en la cual la mayor parte de los microporos han quedado destruidos.

Utilizando como reactivo de partida isocianato de butilo, los espectros IR de los productos resultantes son prácticamente similares a los que se obtienen por interacción en fase vapor. En este caso se aprecia una disminución máxima de la banda a 3716 cm⁻¹ (νOH de SiOH) de aproximadamente el 75% de su valor original (sepiolita pura). Se observa simultáneamente la aparición de la banda a 1710 cm⁻¹ que en las experiencias en

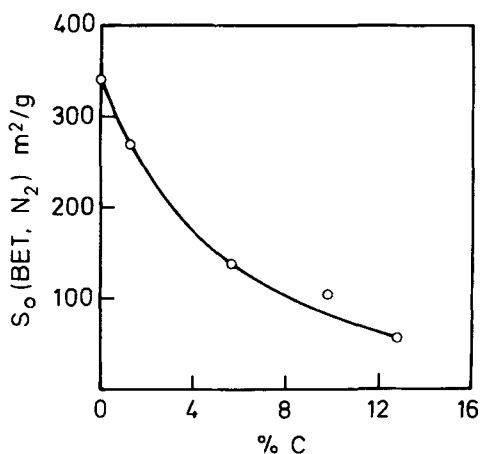


FIG. 4. Evolución de la superficie específica (S_0) de las muestras obtenidas por tratamiento de la sepiolita con isocianato de fenilo (en C_6H_6 a reflujo) en función del contenido en carbono.

fase vapor habíamos atribuido a la formación de enlaces tipo uretano ($\equiv Si-O-CO-NH-R$). Otras bandas ($3460, 3440, 3420, 3200, 2960, 2930, 2875, 1640, 1624, 1564, 1472, 1464$ y 1424 cm^{-1}) son atribuidas a funciones $-CO-NH-(CH_2)_3-CH_3$.

Los derivados obtenidos a partir de isocianato de butilo tienen una estabilidad relativamente elevada frente a la hidrólisis como indica la ausencia de modificaciones en los espectros IR, por exposición a la atmósfera durante tiempos prolongados. Por tratamiento térmico, se observa una lenta regeneración de grupos $\equiv Si-OH$, como demuestra el incremento de intensidad de la banda a 3716 cm^{-1} , de muestras calentadas a la atmósfera a $145^\circ C$, durante tiempos variables (Tabla 3).

TABLA 3. Efecto del tratamiento térmico a $145^\circ C$ durante tiempos variables sobre los productos obtenidos por reacción del isocianato de butilo en C_6H_6 a reflujo con sepiolita. DOR: densidad óptica relativa de $\nu(OH)$ de $\equiv Si-OH(3720\text{ cm}^{-1})$ y de $Mg_3(OH)(3680\text{ cm}^{-1})$.

Tiempo (h)	DOR 3720/3680	Regeneración de $\equiv Si-OH$ (%)
0	0.17	0
3	0.23	14
6	0.27	24
14	0.31	33
24	0.37	47

CONCLUSIONES

De los resultados anteriormente expuestos, queda probado que en determinadas condiciones de deshidratación de la superficie de la sepiolita el tratamiento con isocianatos conduce a derivados organominerales por formación de enlaces tipo uretano. El compor-

tamiento de los dos reactivos aquí empleados es muy distinto, apreciándose una mayor tendencia a formar enlaces tipo uretano con isocianato de butilo que con isocianato de fenilo.

El isocianato de fenilo tiene una gran tendencia a reaccionar con el agua adsorbida sobre la superficie mineral, produciendo la urea disustituída (1,3 difenilurea). La deshidratación favorece el acoplamiento con la superficie a través de los grupos $\equiv\text{Si-OH}$, reacción que sólo se consigue por interacción con vapores de este isocianato.

El tratamiento de la sepiolita con isocianato de butilo, tanto a reflujo en benceno como en fase vapor, conduce fundamentalmente a compuestos organominerales, cuya superficie está constituida por especies $\equiv\text{Si-O-CO-NH-C}_4\text{H}_9$. Los derivados obtenidos con este isocianato son más resistentes a la hidrólisis que los correspondientes obtenidos con isocianato de fenilo.

AGRADECIMENTOS

Este trabajo ha sido subvencionado parcialmente por la Comisión Asesora de Investigación Científica y Técnica de la Presidencia del Gobierno Español.

Agradecemos la ayuda técnica prestada por T. Fernández Alvarez, A. Arizaga, M. A. Muro y G. Almendros, personal de éste Instituto, así como al Prof. J. M. Serratosa por las discusiones con él mantenidas.

BIBLIOGRAFIA

- AHLRICH J. L., SERNA C. & SERRATOSA J. M. (1975) *Clays Clay Miner.* **23**, 119.
- ASTAKHIN V. V., LOSEV I. P. & ANDRIANOV K. A. (1957) *Proc. Acad. Sci. U.S.S.R. Sect. Chem.* (Engl. Transl.) **133**, 247.
- ASTAKHIN V. V., LOSEV I. P. & ANDRIANOV K. A. (1959) *J. gen. Chem. U.S.S.R.* (Engl. Transl.) **29**, 887.
- AVRAM M. & MATEESCU GH.D. (1970) *La Spectroscopie Infrarouge et ses Applications en Chimie Organique*. Dunod, Paris, pp. 571, 573.
- BELLAMY L. J. (1966) *The Infrared Spectra of Complex Molecules*. 2nd Edit., Methuen, London, p. 267.
- BERGER G. (1941) *Chem. Weekbl.* **38**, 42.
- CASAL-PIGA B. & RUIZ-HITZKY E. (1977) *Proc. Third. Europ. Clay Conf.* Oslo, 35.
- ELEY D. D., KIWANUKA G. M. & ROCHESTER C. H. (1973) *J. chem. Soc. Faraday Trans. I*, **69**, 2062.
- ELEY D. D., KIWANUKA G. M. & ROCHESTER C. H. (1974) *J. chem. Soc. Faraday Trans. I*, **70**, 1099.
- FERNANDEZ-ALVAREZ T. (1972) *Proc. Int. Clay Conf.* Madrid, 571.
- GIESEKING J. E. (1949) *Advan. Agrom.* **1**, 59.
- KULIK N. V., NEGIEVICH L. A., KURGAN N. P. & KACHAN A. A. (1970a) *Urk. Khim. Zh.* **36**, 904.
- KULIK N. V., NEGIEVICH L. A., SOBOLEVA A. P. & KACHAN A. A. (1970b) *Sin. Fiz-Khim. Polim.* **7**, 167.
- KULIK N. V., NEGIEVICH L. A. & KACHAN A. A. (1971) *Teor. Eksp. Khim.* **7**, 695.
- RUIZ-HITZKY E. & FRIPIAT J. J. (1975) *Proc. Int. Clay Conf.* México, 412.
- RUIZ-HITZKY E. & FRIPIAT J. J. (1976) *Clays Clay Miner.* **25**, 24.
- SHOSTAKOVSKII M. F., KOTRELEV V. N., KOCHIN D. A. KALININA S. P. & BORISENKO V. V. (1958) *J. applied Chem. U.S.S.R.* (Engl. Transl.) **31**, 944.
- SIFFERT B. & BIAVA H. (1976) *Clays Clay Miner.* **24**, 303.
- UYTTERHOEVEN J. & FRIPIAT J. J. (1960) *Int. Geol. Congr. Rep. Sess., Norden*, Part **24**, 80.

ABSTRACT: The interaction of butyl and phenyl isocyanate with sepiolite has been studied by IR spectroscopy and chemical analysis techniques. Adsorbing of the organic species on the mineral surface through the formation of urethane-like bonds of the form $\equiv\text{Si-O-CO-NH-R}$ is observed under specific conditions. The adsorbing reaction is perturbed by the adsorbed water, which tends to hydrolyze the isocyanate with formation of 1, 3-ureas as subproducts.

KURZREFERAT: Die Wechselwirkung von Butyl- und Phenylisocyanat mit Sepiolit wurde unter Anwendung von I.R. Spektroskopie und chemische Analyseverfahren erforscht. Unter bestimmten Bedingungen wird Adsorption der organischen Arten auf der Oberfläche des Minerals durch das Entstehen von urethanartigen Verbindungen der Form $\equiv\text{Si-O-CO-NH-R}$ beobachtet. Die Adsorptionsreaktion wird durch das adsorbierte Wasser gestört, das Hydrolyse des Isocyanats zu bewirken neigt, wobei 1,3-Harnstoff als Nebenprodukt gebildet wird.

RÉSUMÉ: L'interaction de l'isocyanate de butyle et de phényle avec la sépiolite a été étudiée par des techniques de spectroscopie infrarouge et d'analyse chimique. L'adsorption des espèces organiques sur la surface du minéral par formation de liaisons type uréthane de la forme $\equiv\text{Si-O-CO-NH-R}$ est observée dans des conditions bien déterminées. La réaction d'adsorption est perturbée par l'eau adsorbée, qui tend à hydrolyser l'isocyanate avec formation d'1,3-urées comme sous-produits.