

Wiązania chemiczne występujące w montmorylonicie

Ż. Kurleto*, B. Grabowska, K. Kaczmarek, Ł. Szymański

AGH University of Science and Technology, Department of Casting Process Engineering,
Faculty of Foundry Engineering, Reymonta 23 St, 30-059 Krakow, Poland

*Contact in writing: e-mail: kurleto@agh.edu.pl

Otrzymano 20.11.2015; zaakceptowano do druku 29.12.2015

Streszczenie

Montmorylonit (MMT) należy do grupy glinokrzemianów warstwowych składających się z pakietów trójwarstwowych T–O–T charakterystycznych dla krzemianów o strukturze 2:1. W strukturze MMT występują głównie spolaryzowane wiązania kowalencyjne (atomowe), ale też jonowe. Typ wiązania jest zdeterminowany przez różnicę elektroujemności między oddziaływującymi ze sobą atomami. Warstwa tetraedryczna (T) jest zbudowana głównie z atomów krzemu, jednakże tetraedry mogą posiadać w swojej strukturze zamiast krzemu również atomy glinu. Z kolei warstwa oktaedryczna (O) jest zbudowana z atomów glinu, jak również atomów: krzemu, magnezu oraz żelaza. Pomiędzy pakietami występuje przestrzeń, w której znajdują się kationy metali elektrododatnich: Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , Li^+ oraz Al^{3+} , które są zdolne do wymiany (reakcja wymiany). W przyrodzie najczęściej spotykany jest montmorylonit wapniowy. Montmorylonit ten można poddać modyfikacji w celu uzyskania materiału o lepszych właściwościach fizykochemicznych. Jako prosty zabieg modyfikacji, najczęściej stosuje się aktywację z udziałem kationów sodu, dzięki czemu otrzymuje się tzw. montmorylonit sodowy. Zabieg modyfikacji, w przypadku montmorylonitu, jest możliwy dzięki właściwości jaką posiada MMT, czyli zdolności do wymiany jonowej (CEC), która jest uwarunkowana występowaniem w przestrzeni między pakietowej montmorylonitu wiązań jonowych.

Słowa kluczowe: Struktura krystaliczna, Wiązania chemiczne, Glinokrzemiany, Fylokrzemiany, Montmorylonit

1. Wprowadzenie

Krzemiany tworzą najliczniejszą grupę minerałów występujących na Ziemi. Spośród wszystkich znanych minerałów stanowią one aż 40%. Głównie są to minerały skałotwórcze, jednak tworzą również złoża surowców mineralnych jak i cennych metali tj. Ni, Zn oraz Zr. W skład krzemianów wchodzi przede wszystkim atomy pierwiastków: tlenu, krzemu, glinu, żelaza, wapnia, magnezu, sodu oraz potasu. Trzy najbardziej rozpowszechnione minerały krzemianowe w skorupie ziemskiej to: plagioklasy; skalenie alkaliczne oraz kwarc [1].

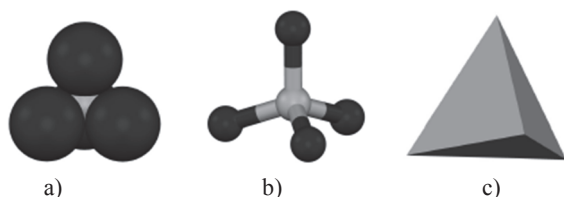
Podstawowym elementem budującym strukturę sieci krystalicznej krzemianów są tetraedry krzemotlenowe SiO_4 - na bazie tetraedrycznego anionu krzemotlenowego $[\text{SiO}_4]^{4-}$. Wiązanie, jakie występuje w tym elemencie struktury, pomiędzy atomem

krzemu, który jest metaloidem (posiada właściwości zarówno metali

i niemetalu), a atomem tlenu (niemetal) ma charakter jonowo-kowalencyjny (rys. 1). Atom krzemu względem atomu tlenu posiada liczbę koordynacyjną równą 4 i zajmuje pozycję centralną, podczas gdy atomy tlenu znajdują się w narożach. Zwykle wtedy podstawowa jednostka krzemianów występuje w postaci anionu krzemotlenowego $[\text{SiO}_4]^{4-}$ i ma możliwość utworzenia jeszcze czterech dodatkowych wiązań [1-6].

W strukturze krzemianów atomy krzemu i tlenu łączą się ze sobą na trzy sposoby tworząc wiązania:

- krzem-krzem poprzez tlen mostkowy: Si–O–Si;
- krzem-tlen terminalny-kationy metali: Si–O–Me;
- krzem-tlen terminalny: Si–O⁻.



Rys. 1. Tetraedr krzemotlenowy: a) model czaszowy, b) szkieletowy, c) wielościanowy [1]

Najszerzej stosowaną klasyfikacją krzemianów jest klasyfikacja zaproponowana przez W.L. Bragga (1930), zgodnie z którą podział glinokrzemianów opiera się na wyznaczanym stosunku ilościowym atomów krzemu do atomów tlenu w anionie i obejmuje pięć różnych grup anionów krzemianowych [1-6].

W niniejszym artykule przedstawiono przegląd literatury związany z budową krystalograficzną montmorylonitu (MMT) jako przedstawiciela jednej z grup glinokrzemianów warstwowych (fyllokrzemianów) sklasyfikowanych przez Bragga, w których stosunek atomów krzemu do tlenu wynosi 1:2,5. Montmorylonit naturalny stał się przedmiotem badań własnych nad opracowaniem nowej metody jego aktywacji w kontekście zastosowania MMT w technologii odlewniczej.

2. Glinokrzemiany

2.1. Struktura

W glinokrzemianach występuje jednostka strukturalna, w której w określonych warunkach termodynamicznych dochodzi do zastąpienia atomu krzemu - atomem glinu. Efektem tej wymiany jest utworzenie się tetraedru glino-tlenowego. Wielkość tego tetraedru związana jest z promieniem jonowym, jaki posiada glin, a jest on nieco większy od krzemu. Skutkiem tej różnicy jest zwiększenie się jonoowości wiązania Al-O (rys. 2a) w porównaniu do wiązania Si-O (rys. 2b) [1].



Rys. 2. Tetraedr a) AlO_4 , b) SiO_4 [1]

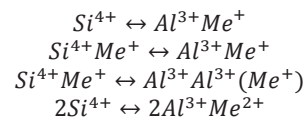
Glinokrzemiany można podzielić na [1]:

- krzemiany glinu (glin okta- i tetraedryczny poza pozycjami krzemu);
- glinokrzemiany (glin tetraedryczny w pozycji krzemu);
- glinokrzemiany glinu (glin w obu koordynacjach).

Glinokrzemiany charakteryzują się powstawaniem mostków typu: Si-O-Al ich energia jest niższa niż tych typu: Si-O-Si, co

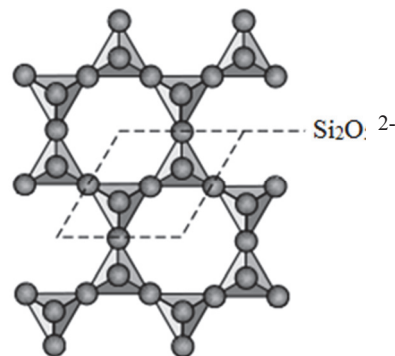
powoduje, że najwyżej 50% miejsc pozycji Si mogą zajmować kationy Al^{3+} . Oznacza to, że w strukturach glinokrzemianów nie występują mostki: Al-O-Al.

Podstawienie atomu glinu przez krzem należy do typu podstawienia heterowalentnego. Jony w takim połączeniu posiadają różne ładunki przez co wymagane jest wprowadzenie dodatkowych kationów lub jonów w celu zbilansowania ładunków [1, 2, 4]. Najczęstsze takie połączenia to:



2.2. Struktury fyllokrzemianowe

Glinokrzemiany są jedną z najbardziej rozpowszechnionych grup krzemianów w skorupie Ziemskiej. Naturalnie występujące minerały glinokrzemianowe są najczęściej spotykane w strukturach fyllokrzemianowych i tektokrzemianowych [1]. Fyllokrzemiany należą do krzemianów warstwowych. Sposób w jaki powstaje ich struktura jest związany z dwoma łańcuchami inokrzemianów i oligokrzemianów występującymi w krzemianach. Gdy te zaczynają się ze sobą łączyć spontanicznie, powstaje struktura warstwowa (połączenia następują poprzez naroża łańcuchów) [1, 6]. Fyllokrzemiany są zaliczane do polianionów (anionów krzemotlenowych), których stosunek Si:O \leq 1:3. Oznacza to, że Si możemy zastąpić kationami: glinu, magnezu, berylu, fosforu oraz żelaza, jednak ich ilość nie może przekroczyć 50% zawartości krzemu (reguła Loewensteina) [1, 5-7]. Podstawowa jednostka strukturalna jaka buduje fyllokrzemiany to $Si_2O_5^{2-}$ (rys. 3).



Rys. 3. Struktura podstawowa fyllokrzemianów [9]

Większość glinokrzemianów należących do tej grupy zawiera również jony hydroksylowe (OH^-), które lokują się wewnątrz sześcioczłonowych pierścieni. Prócz podstawowej struktury tetraedrycznej w fyllokrzemianach występuje także struktura oktaedryczna, w której wnętrzu znajdują się kationy metali: Mg^{2+} , Al^{3+} oraz Fe^{2+} . Gdy następuje połączenie warstw oktaedrow z tetraedrami poprzez terminalne atomy wierzchołkowe tlenu powstaje struktura pakietu warstwowego charakterystyczna dla minerałów ilastych.

2.3. Podział fyllokrzemianów

Podział fyllokrzemianów został zaproponowany przez Bailey'a w 1980 roku obejmuje trzy grupy [1, 5, 6]:

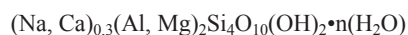
- (1) fyllokrzemiany 1:1;
- (2) fyllokrzemiany 2:1 warstwowe;
- (3) fyllokrzemiany 2:1 wstęgowe.

Podstawą powyższej klasyfikacji jest różnica w ułożeniu warstw minerałów o podstawach tetraedrycznych i oktaedrycznych. Montmorylonit, który jest przedmiotem niniejszej publikacji należy do grupy drugiej, czyli fyllokrzemianów warstwowych i podgrupy smektytów.

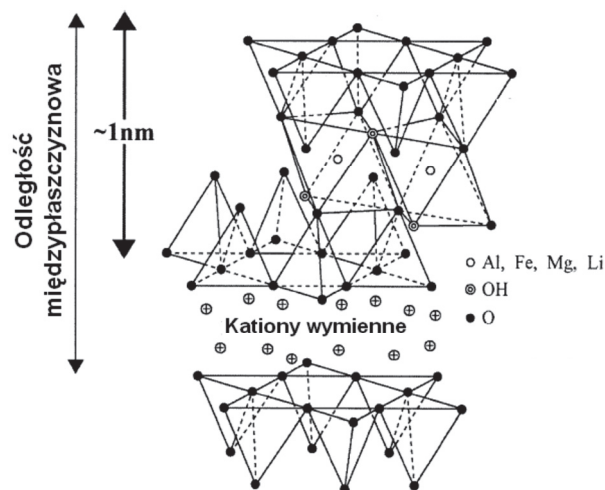
3. Montmorylonit

3.1. Budowa krystaliczna

Montmorylonit (MMT) jest uwodnionym glinokrzemianem o następującej wzorcowej formule [10]:



MMT zbudowany jest z trzech pakietów T-O-T charakterystycznych dla krzemianów o strukturze 2:1. Warstwa tetraedryczna (T) jest zbudowana z atomów krzemu, natomiast oktaedryczna (O) zawiera atomy glinu. Tetraedry mogą posiadać zamiast atomów krzemu również i atomy glinu, a oktaedry, krzem, glin, magnez czy żelazo. Pomiędzy pakietami znajduje się warstwa jonów wymiennych gdzie mogą znajdować się kationy: Na^+ , Ca^{2+} , Li^+ , Mg^{2+} oraz Al^{3+} . W zależności, które z nich będą zajmować strefę między pakietową wyróżnić można montmorylonit sodowy lub wapniowy (rys. 6).



Rys. 6. Struktura atomowa montmorylonitu [11]

3.2. Struktura a właściwości

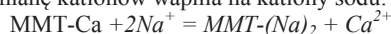
Cechą charakterystyczną dla większości glinokrzemianów warstwowych, w tym montmorylonitu, jest zdolność do pochłaniania wody oraz pęcznienia. Ponieważ montmorylonit należy do uwodnionych glinokrzemianów i posiada budowę pakietową, woda występująca w jego strukturze posiada trzy różne „funkcje”: adsorpcyjną, międzypakietową oraz sieciową.

Montmorylonit występuje w naturze jako składnik bentonitu wapniowego, który można modyfikować i aktywować [7-9]. Montmorylonit aktywowany, jako główny składnik bentonitu aktywowanego, znany jako sodowy (MMT-Na), wykazuje większe zdolności do pochłaniania wody, jak też pęcznienia. Może on zaabsorbować 5 razy więcej wody niż sam waży, przez co, gdy osiągnie pełne nasycenie, jego objętość jest 12 – 15 razy większa niż w stanie przed nasyceniem. Natomiast bentonit naturalny zawierający montmorylonit wapniowy (MMT-Ca) nie wykazuje takich zdolności [7-9]. Pęcznienie bentonitu jest również skutkiem m.in. geometrycznego powinowactwa wody do hydrofilowej powierzchni warstwy tetraedrycznej. Mianowicie, dzięki zbliżonemu ułożeniu pakietów tetraedrycznych w sieci do ułożenia atomów wodoru w wodzie, możliwe staje się wiązanie wodorowe między atomami tlenu w bentonicie i atomami wodoru w wodzie [7-9].

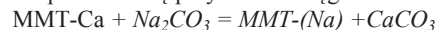
Zabieg aktywacji, jak też modyfikacji, w przypadku montmorylonitu wapniowego, jest możliwy dzięki charakterystycznej dla MMT-Ca zdolności do wymiany jonowej (CEC, *ang. cation exchange capacity*) uwarunkowanej występowaniem w przestrzeni międzypakietowej montmorylonitu wiązań jonowych.

3.3. Badania własne

Obecnie w ramach pracy własnej rozpoczęto badania nad nową metodą aktywacji montmorylonitu kationami metali bloku s. Proces aktywacji montmorylonitu przeprowadza się w celu poprawy jakości MMT-Ca istotnej w zastosowaniach przemysłowych, w tym w technologii odlewniczej. Okazuje się, że montmorylonit aktywowany charakteryzuje się podwyższoną zdolnością wiązania ziaren osnowy mineralnej (masy klasycznej), większą zdolnością pęcznienia oraz większą odpornością na działanie temperatury ciekłego metalu [12, 13]. Poniżej przedstawiono zapis stosowanej powszechnie aktywacji MMT poprzez wymianę kationów wapnia na kationy sodu:

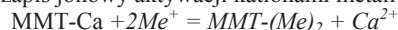


Proces ten prowadzi się przy udziale węgla sodu [15]:

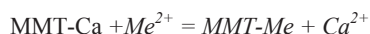


W pierwszym etapie prac podjęto opracowanie nowej metody aktywacji montmorylonitu wobec kationów metali bloku s, by dalej metodą spektrofotometrii z udziałem kompleksu Cu(II)-trietylenotetraaminy (Cu-TET) [16, 17] móc określić zmianę zdolności do wymiany jonowej (CEC) próbek montmorylonitu aktywowanego.

Ogólny zapis jonowy aktywacji kationami metali bloku s:



lub



Podstawową analityczną spektrofotometryczną metodą z udziałem kompleksu Cu(II)-trietylenotetraaminy jest zjawisko adsorpcji Cu-TET na cząstkach MMT [1, 9, 12, 14].

4. Podsumowanie

Naturalny glinokrzemian z grupy fyllokrzemianów, tj. montmorylonit charakteryzuje się złożoną strukturą krystalograficzną. Ponadto jego budowa warstwowa (pakietowa) wpływa na jego właściwości fizykochemiczne, a dalej determinuje kierunki zastosowania w różnych gałęziach przemysłu. Montmorylonit wapniowy występujący w przyrodzie charakteryzuje się określoną zdolnością do wymiany jonowej, co wykorzystywane jest w procesach jego aktywacji, jak też modyfikacji. Dopiero po aktywacji MMT charakteryzuje się podwyższoną zdolnością wiązania ziaren osnowy mineralnej (masy klasyczne), większą zdolnością pęcznienia oraz większą odpornością na działanie temperatury ciekłego metalu, dlatego też rozpoczęto działania badawcze mające na celu zmodyfikowanie struktury montmorylonitu na drodze chemicznej, co w konsekwencji ma doprowadzić do możliwości jego zastosowania w technologii mas klasycznych.

Bibliografia

- [1] Handke, M. (2005). *Krystalochemia krzemianów*; Uczelniane Wydaw. Nauk.-Dydakt. AGH im. S. Staszica, Kraków.
- [2] Jastrzębski, W. (2006). *Spektroskopia oscylacyjna pierścieni krzemotlenowych w strukturach krzemianów i siloksanów*. Rozprawa doktorska. Kraków.
- [3] Mikula, J., Łach, M. (2002). Potencjalne zastosowania glinokrzemianów pochodzenia wulkanicznego. *Mechanika Czasopismo Techniczne*. 109(22), 109-122.
- [4] Chmielarz L. (2001). Naturalne krzemiany warstwowe jako materiały do syntezy katalizatorów dla procesu DeNO_x. *Nauka dla Gospodarki*. 2, 7-29.
- [5] Murray, H.H. (2007). *Applied Clay Mineralogy: Occurrences, Processing, Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays*. 1st ed. Elsevier.
- [6] Nelson, S.A. (2011). *Phyllosilicates*. Tulane University.
- [7] Önal, M. (2006). Physicochemical properties of bentonite: an overview. *Commun. Fac. Sci. Univ. Ankara Series B*. 52(2), 7-21.
- [8] Wyszomirski, P., Lewicka, E. (2005). Bentonity jako uniwersalny surowiec wielu dziedzin przemysłu. *Gospodarka surowcami mineralnymi*. 21(3), 5-19.
- [9] Pagacz, J., Pielichowski, K. (2007). Modyfikacja krzemianów warstwowych do zastosowań nanotechnologii. *Czasopismo techniczne Ch*. 104 (1-Ch), 133-147.
- [10] www.webminerl.com (15.11.2015)
- [11] Tanaka, T., Montanari, G. C., Mulhaupt, R. (2004). Polymer Nanocomposites as Dielectrics and Electrical Insulation-perspectives for Processing Technologies, Material Characterization and Future Applications. *Dielectrics and Electrical Insulation*, 5, 763-784.
- [12] Rybiński, P., Jankowska, G. (2013). Palność oraz inne właściwości minerałów i nanomateriałów elastomerowych cz. II. *Polimery* 58(7-8), 533-542.
- [13] Żymankowska-Kumon, S., Holtzer, M., Grabowski, G. (2011). Thermal analysis of foundry bentonites. *Archive of Foundry Engineering*. 11(4), 209-213.
- [14] Meier, L.P., Kahr, G. (1999). Determination of the Cation Exchange Capacity (CEC) of Clay Minerals Using the Complexes of Copper(II) Ion with Triethylenetetramine and Tetraethylenepentamine. *Clay and Clays Minerals*. 47(3), 386-388, 1999 DOI: 10.1346/CCMN.1999.0470315
- [15] Harasowski, J., Paczek, H. (1966). U.S. Patent No. 3,240,616. Kraków, D.C.: U.S. United States Patent Office.
- [16] Grabowska, B., Holtzer, M., Kot, I., Kwaśniewska-Królikowska, D. (2011). Spectrophotometry application for the montmorillonite content determination in moulding sands with bentonite. *Metallurgy and Foundry Engineering*. 37(1), 73-79.
- [17] Holtzer, M., Bobrowski, A., Grabowska, B. (2011). Montmorillonite: a comparison of methods for its determination in foundry bentonites. *Metallurgy*. 50(2), 119-122.

The Chemical Bonds in the Montmorillonite

Abstract

Montmorillonite (MMT) belongs to a group of layered aluminosilicates consist of three-layer packet T-O-T characterizing the silicate in 2:1 structure. In MMT structure covalent (atomic) bonds mainly occurs but there are also ion bonds. Bonding type is determined by electronegativity differential among affecting between one another atoms. Tetrahedral layer (T) is mainly described by silicon atoms, although tetrahedral in the structure may consist of aluminum atoms in place of silicon. In turn, octahedral layer (O) is described by aluminum atoms as well as: silicon, magnesium and iron atoms. Between packets there is a gap where electropositive metal cations: Ca²⁺, Na⁺, Mg²⁺, Li⁺ and Al³⁺ are out there. In nature most often to see is calcium montmorillonite. This montmorillonite can be put to modifications in order to get material with better physicochemical properties. As a simple modification most often activation by sodium is used, thus so-called sodium montmorillonite are provided. Modification in case of montmorillonite is possible by MMT properties, in other words, capability to ion exchange (CEC). In turn, this capability is conditioned by ion bonds in montmorillonite structure.