

Bowl-형 Halloysite 를 Host 격자로 한 새로운 Intercalation 화합물 (I)

(화학반응성에 따른 Nagano-Halloysite 의 특성화 연구)

최진호·아민 바이스*

서울대학교 자연과학대학 화학과

*독일 뮌헨대학교 무기화학연구소

(1982년 4월 15일 접수)

Neue Schichteinlagerungsverbindungen des schalenfoermigen Halloysits als Wirtsgitter (I)

(Chemische Charakterisierung des japanischen Nagano-Halloysits durch Intercalationsreaktionen)

Jin-Ho Choy and Armin Weiss*

Dept. of Chemistry, College of Natural Science, Seoul National Univ., Seoul, Korea

*Institut fuer Anorganische Chemie der

Universitaet Muenchen, Muenchen, FRG

(Received April 15, 1982)

초 록

Bowl 형태의 일본산 Nagano 점토에 대한 분류 및 특성화 연구를 하였다. 결정입자 크기를 1μ 이하로 침강분리시킨 후 전자현미경으로 결정형태를 관찰하였다. 아울러 결정형태, 구조적 결합 및 intercalation 반응성의 상호관계를 검토하기 위하여 tube 형태의 한국산 halloysite 및 plate 형태의 kaolinite 를 비교 조사하였다. 특이한 Bowl 형 Nagano 점토는 tube 형 halloysite 와 화학 반응성에서 동일하여 극성 내지는 hydrogen bridge 결합을 하는 guest 분자와 반응하여 층간삽입 화합물을 형성 하였다. 화학반응성에 따른 점토분류방법에 의해 Nagano 점토가 halloysite 임을 밝혔으며 아울러 결정의 형태는 반응성에 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다.

Inhaltsuebersicht

Der Schichtengitter von schalenfoermigem Nagano-Tonmineral ist zur Bildung von Intercalationskomplexen befahigt. Es wurde versucht, das Einlagerungsvermoegen mit morphologischen und strukturellen Feinheiten in Zusammenhang zu bringen. Dazu wurde die Teilchengroesse der Probe unter 1μ fraktioniert und mit Hilfe von Elektronenmikroskop untersucht.

Zur klassifizierung und Charakterisierung der Hal-

loysiten und Kaoliniten wurden die systematisch entwickelten chemischen Methoden verwendet. Sie beruhen auf der chemischen Reaktivitaet der Schichtsilikaten gegen organischen Gastmolekuelen und erfordern lediglich einfach roentgenographische Schichtabstandsmessung.

Bei der Einlagerungsreaktion von Halloysiten spielen die molphologischen Unterschiede keine wesentliche Rolle.

In der vorliegenden Untersuchung wurde das Nagano-Tonmineral als Halloysit eindeutig bewiesen.

Einleitung

Halloysit gehoert zur Kaolinit-Gruppe. Er hat chemisch die gleiche Zusammensetzung wie der Kaolinit, kann sich von ihm allerdings durch den Wassergehalt unterscheiden. In der angelsaechsischen Literatur unterscheidet man auch "hydrated Halloysite" und "dehydrated Halloysite". Eine andere Moeglichkeit besteht darin, den Schichtabstand mit anzugeben. Man kann dann von 100 pm-Halloysit oder 720 pm-Halloysit sprechen¹⁾.

Der wesentliche und wichtigste Unterschied liegt im Kristall-Habitus. Kaolinit selbst bildet ebene, plaettchenfoermige Kristalle, die meistens aus sehr gut ausgebildeten Sechsecken bestehen. Im Gegensatz dazu sind die Halloysitteilchen entweder zu duennen Roehrchen eingerollt oder seltener zu Schalen gekruemmt. Die Ursache fuer darin, dass die oktaedrische Al(O,OH)-Schicht in ihren Dimensionen nicht zur Si-O-Schicht passt; die Oktaederschicht ist etwas kleiner. In einer ebenen Struktur muss also entweder die Al(O, OH)-Schicht geweitet oder die Si-O-Schicht kontrahiert werden²⁻⁴⁾.

Die ersten Einlagerungsverbindungen in Halloysit sind von McEwan⁵⁾ naeher untersucht worden. Ihm ist es gelungen, Wasser zwischen den Schichten durch Methanol, Glycol oder Glycerin zu ersetzen. Die Einlagerung eines Salzes ist zum ersten Mal von A. Weiss und Mitarbeitern⁶⁾ demonstriert worden; sie haben gezeigt, dass das Wasser durch Ammoniumfluorid ersetzt werden kann. Ammoniumfluorid kann ein aehnliches Wasserstoffbrueckenbindungssystem ausbilden wie das Wasser in einer quasi-Eis-Struktur. Etwas spaeter haben dann Wada⁷⁾ einerseits und Garrett und Walker⁸⁾ andererseits andere Salze in das Halloysitgitter eingelagert. Die Analogie im Reaktionsvermoege von Halloysit und Kaolinit wurde dann von A. Weiss und Russow⁹⁾ gezeigt: spaeter haben Camazano und Garcia¹⁰⁾ und Olejnik, et al¹¹⁾ die DMSO-Einlagerung studiert. Carr und Chih¹²⁾ haben ab 1971 eine grosse Zahl von Halloysit-Komplexen untersucht. Keller hat darauf hingewiesen, dass die Herstellung von Einlagerungsverbindungen des Halloysits und das anschliessende Auswaschen mit Wasser immer zur hydratisierten Form zurueckfuehrt.

Er hat deshalb diese Methode vorgeschlagen, um dehydratierten Halloysit sicher von Kaolinit zu unterscheiden. A. Weiss und Range und Mitarbeiter¹³⁾ haben aber dann zeigen koennen, dass diese Hydratbildung nicht eindeutig ist, weil es auch Kaolinite gibt, die z.B. nach dem Auswaschen von eingelagertem Kaliumacetat eine Hydratform bilden koennen.

Zur Charakterisierung und Klassifizierung der Halloysite und Kaolinite sollte daher ausser Morphologie und der roentgenographischen Kennzeichnung der Proben auch ihre chemische Reaktivitaet heangezogen werden. In der vorliegenden Arbeit sollte diese Fragestellung an typisch schalenfoermigem Halloysit mit roehrchenfoermigem Halloysit und Kaoliniten zum Vergleich diskutiert werden.

Materialien und Methoden

1) Fuer die Untersuchung an Pulvern wurde ausschliesslich schalenfoermiger Halloysit aus der Grube "Misuzu, Ina" bei Nagano Prefecture, Japan (altered Pumice) verwendet. Diese Probe von Halloysit wurde von Prof. Nagasawa, Institut fuer Geowissenschaft, Shizuoka Universitaet, Oya, Shizuoka, Japan zur Verfuegung gestellt.

2) Zur Fraktionierung der Teilchengroesse wurde die Sedimentationsmethode (aus Stokes'sche Gesetz) verwendet; fuer diese Analyse muss aber zunaechst angenommen werden, dass die Festteilchen eine kugelige Morphologie erhalten. Die stationaere Fallgeschwindigkeit(V) laesst sich nach folgender Gleichung berechnen;

$$V = \left[\frac{2}{9} (d-d_0) \frac{g}{\eta} \right] r^2 \dots \dots \dots (1)$$

wobei r=Groesse der Teilchen

g=Gravitationsbeschleunigung

Allerdings ist es eine wichtige Voraussetzung fuer die Berechnung, dass die Dichte des untersuchten Teilchen (d:2.54) und der Fluessigkeit (d₀: 1.0 (H₂O)) und die Viskositaet des Dispersionsmittels (η_{H₂O}; ×1×10⁻² poise at 20°C) bekannt sind. Aus der Gleichung (1) kann die in klammern eingeschlossenen Formel mit c als die konstant bezeichnet werden.

$$V = c \cdot r^2 \dots \dots \dots (2)$$

Schliesslich laesst sich die Zusammenhang zwischen

der Teilchengröße der ausfallenden Fraktion r_t in einer gewünschten Sedimentationszeit (t) und Fallgeschwindigkeit (V) aus dem Suspensionsraum einfach ausdrücken, worin l die gesamte Fallhöhe (l) bedeutet;

$$r_t = \sqrt{\frac{l}{c \cdot t}} \dots \dots \dots (3)$$

In der vorliegenden Arbeit wurde die Teilchengröße des untersuchten Halloysits unter $\sim 1\mu$ fraktioniert. ($l=7\text{cm}$, $\Delta t=6$ std. : siehe Abb. 1).

3) Die angegebenen Schichtverbindungen und ihrer Intercalationskomplexe wurden bei Raumtemperatur nach dem Debye-Scherrer-Verfahren ($\phi 57.5\text{mm}$ und 114.8mm) untersucht.

In den meisten Fällen waren mehrere (001)-Interferenzen zu beobachten. Für die Bestimmung der Schichtabstände wurden alle intensiven (001)-Interferenzen ausgewertet.

4) Der in der vorliegenden Arbeit untersuchte Halloysit ist durch eine typische Teilchen-Morphologie charakterisiert. Daher war es zweckmässig, die Probe im Elektronenmikroskop zu überprüfen. Für die Untersuchungen stand ein Elektronenmikroskop IA (Strahlspannung von 80 kV) der Firma Siemens zur Verfügung.

Die Aufnahme wurde im allgemeinen bei einer elektronenoptischen Originalvergrößerung von 5,000 bzw. 10,000 angefertigt.

Ergebnisse und Diskussionen

Die Probe liegt im lufttrocknen Zustand im wesentlichen als wasserhaltiger Halloysit (=Endellit) vor. Verunreinigungen sind röntgenographisch nicht erkennbar. Im Elektronenmikroskopbild der Probe von Nagano-Mine sind schalenförmige Kristalle verschiedener Größe ($\leq 1\mu$) zu erkennen. (Abb 1-a)

Zum Vergleich unterschiedlicher Morphologie der Kristalle wurden die Elektronenmikroskopbilder der schalenförmigen, rohrchenförmigen Halloysiten (aus Nagano, Japan (Abb. 1-a) und Sengcho, Korea (Abb. 1-b)) und Kaolinit (von Firma Derfner, Hirschau/Oberpfalz (Abb. 1-c)) als typische Beispiele zusammengestellt. Die probe aus der Sengcho-Mine ist sehr stark mit Quarz verunreinigt. Das Tonmineral liegt

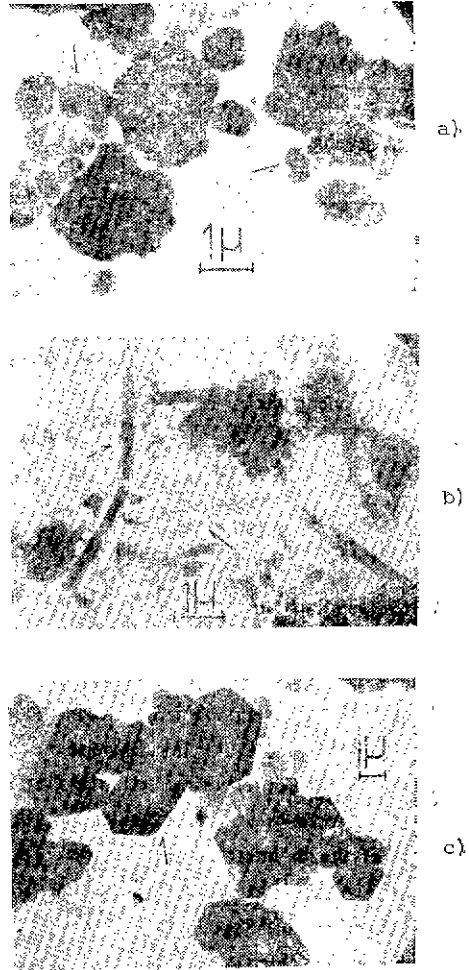


Abb. 1. Die elektronenmikroskopischen Aufnahme der schalenförmigen Nagano-Halloysitkristalle mit der Vergrößerung von 10000 (a), des rohrchenförmigen Sengcho-Halloysits (b) und des plättchenartigen Kaolinitis mit der Vergrößerung von 5000 (C).

zu etwa gleichen Mengen als Endellit (Schichtabstand 1005 pm) und wasserfreiem Halloysit (Schichtabstand 720 pm) vor. Im Elektronenmikroskopbild erkennt man unregelmässig geformte Plättchen, die an den Rändern aufgebogen sind. Daneben sind typische Halloysit-leisten und-rohre zu finden. Die Kaolinitprobe enthaelt neben Kaolin etwas Quarz und sehr wenig glimmerartiges Material zu erkennen ($d_{001} \approx 1,000\text{pm}$). Unter dem Elektronenmikroskop zeigt er

Tab. 1. Charakterisierung des japanischen Halloysits durch Hydrazinhydrat-, Glycerin- und Aethylenglykolbehandlung und Vergleich der Schichtabstände im schalenfoermigen Halloysit (SH) mit Werten von roehrchenfoermigen Halloysit (RH) und plaettchenfoermigen kaoliniten.

Vorbehandlung	Schichtabstände der Probe (pm)					
	SH aus Nagano	RH aus Sengcho	Kaolin KIS* (17)	Ball Clay (Pask)* (17)	Fire Clay (Pask)* (17)	Frantex B* (17)
unter Hydrazinhydrat	1037	1040	1042	1042	955	720 730
nach Hydrazinhydratbehandlung unter H ₂ O	1006	1005	720	1004	1020	720 730
unter Aethylenglykol	1085	1092	720	1085	1085	720 730
unter Glycerin	1134	1110	720	720	720	720 730

*Strukturell wird heute Halloysit meistens als besonders stark fehlgeordneter Kaolinit beschrieben. Daher wurden die Daten aus Literatur zum Vergleich zusammengestellt.

regelmässige Kristallform.

In der Abb. 1 sind typische Teilchen durch einen Pfeil hervorgehoben.

Bei Nagano-Probe tritt eine sehr schwache Roentgeninterferenz bei 720 pm auf. Um Hinweise zu erhalten, ob die 720 pm Form entwaesserter Halloysit oder Kaolinit ist, wurde sie zunachst mit Hydrazinhydrat in die Hydrazin-intercalat ueberfuehrt. Das schichtengitter wurde recht schnell aufgeweitet. Offensichtlich sind zur Aufhebung der Wasserstoffbruecken benachbarter Schichten bei einwirkenden Hydrazin-Molekuelen eine Donator- und eine Akzeptorgruppierung fuer Wasserstoffbrueckenbildung notwendig. Die Probe hat dabei den schichtabstand von 1037 pm gezeigt. Ein Vergleich der Schichtaufweitung durch Hydrazinhydrat bei verschiedenen Wirtsgittern wie TiOCl^{14,15)} (Schichtabstand (d)=1,119pm, Schichtaufweitung (Δd)=313pm), Kaolinit (d=1042 pm, Δd=322 pm) Halloysit (d=1037, Δd=314 pm) und NbSe₂ (d=956 pm, Δd=329 pm) sehr aehnlich sind.¹⁶⁾ Man kann daraus schliessen, dass die Struktur im Schichtzwischenraum aehnlich ist.

Anschliessend wurde sie mit Wasser gewaschen. Beim Extrahieren mit Wasser erniedrigt sich der Schichtabstand um 31 pm auf 1006 pm. Wie der Vergleich in der Tab.1 zeigt, ist der Schichtabstand bei beiden Halloysiten, Ball clay und Fire Clay aehnlich.

Tab. 2. Die Probe unter DMSO, KAc und NH₄Ac (Umsetzung bei Raumtemperatur) d=Schichtabstand, Δd=Schichtaufweitung

Schichtabstände der Ausgangsprobe (pm)	Unter DMSO		nach Umsetzung mit KAc NH ₄ Ac			
	d (pm)	Δd (pm)	d (pm)	Δd (pm)	d (pm)	Δd (pm)
SH (723)	1244	521	1416	693	1427	704
RH (720)	1118	398	1415	695	1426	706
Kaolinit KIS (716)	1119	403	1401	685	1405	689

*Bei der Kaliumacetat und Ammoniumacetat, ist es erforderlich, den Proben statt mit Wasser mit verdueinten KOH-Loesung bzw. Ammoniak anzuteigen, da die Einlagerung nur im Alkalischen Bereich guenstig verlaeuft.

Die Ergebnisse sprechen dafuer, dass hier der Anteil mit dem Schichtabstand von 720 pm in der Ausgangsprobe demnach entweder wasserarmer Halloysit oder Hydratationsfachiger Kaolinit sein muss.

Nach den von Weiss, Range¹⁷⁾ und Lechner¹⁸⁾ experimentell erarbeiteten Methoden kann man sie aufgrund ihrer Chemischen Reaktivitaet und ihrer Fehlordnung unterteilen. Wie in der Tab. 1 gezeigt, wurde die Unterschied des Schichtabstandes zwischen Halloysit- und Kaolinitgruppen ganz deutlicher, wenn

das Glycerin als Gastmolekuele eingelagert wurde. Es faellt auf, dass die d -Werte der Halloysiten verschiedener Morphologie sehr aehnlich sind ($d \geq 1100$ pm), aber unterschiedlich von Kaolinitgruppen ($d \approx 720$ pm). Das heisst, im Falle der Glycerin-Behandlung mit Kaoliniten, wurde durch das Glycerin das Wasser voellig aus dem Schichtzwischenraum extrahiert, wodurch das Gitter zum urspruenglichen Kaolinitgitter kollabierte. Durch den Befund der Existenz des Glycerin-Intercalats wurde das Nagano-Tonmineral als Halloysit experimentell eindeutig bewiesen.

Mit Kalium-, Ammoniumacetat und DMSO verlaeuft die reaktion langsam. Sie lagerten sich zwischen die schichten ein; die C -Achse wird um den Platzbedarf der Gastmolekuele erhoeht (Tab. 2). Bei der Einlagerungsreaktion mit Kaliumacetat und Ammoniumacetat ist das grosse einwertige Kation bevorzugt. Die leichte Polarisierbarkeit und relativ geringe Hydratationsenergie derselben sprechen dafuer, dass hier neben der Ionengroesse die London-Energie wesentlich wird. Die Reaktionsfreundlichkeit der DMSO-Verbindung wird auch verstaendlich, wenn man annimmt, dass neben schwachen Wasserstoffbrueckenbindungen starke Dipolwechselwirkungen die Schichten im Kristall zusammenhalten. Die erhaltenen Schichtaufweitungen (Δd) der DMSO-Komplexe sind relativ unterschiedlich. Die Unterschiede ruehren wahrscheinlich von den geringeren Wassergehalte oder der Orientierung der DMSO-Molekuele in Schichtzwischenraum her. Bei frueheren Untersuchungen von FeOCl-DMSO-Intercalat^{14,19} wurden die aehnlichen Schichtaufweitungen oft beobachtet.

Die Ergebnisse der Hydrazin-, Aethylenglykol- und Glycerin-Behandlung wurden gestuetzt durch die Befunde nach der Reaktion mit KAc, NH₄Ac und auch mit betainartiger Grenzstruktur wie DMSO. Die Absolutbetrage untersuchter schalenfoermigen Probe entsprechen denen von Halloysit.

Literaturverzeichnis

1) A. Weiss, "Tonmineral", Sonderdruck aus Ullmanns Encyklopaedie der technischen Chemie, 3(17) p. 583-597, Urban & Schwarzenberg, Muenchen-Berlin-Wien (1966).

- 2) a) L. Pauling, "The structure of the chlorites", Proc. Natl. Acad. Sci. U.S. (16), P. 578-582 (1930).
- b) E.W. Radoslovich, K. Norrish, "The cell dimensions and symmetry of layer lattice silicates (I): some structural considerations", *Amer. Mineralogist* (47) P.599-616 (1962).
- 3) G.W. Brindley, M. Nakahira, "Further consideration of crystal structure of kaolinite", *Mineral. Mag.* (31) P. 781-786 (1958).
- 4) a) E.W. Radoslovich, "The cell dimensions and symmetry of layer lattice silicates (IV): Interatomic forces" *Amer. Mineralogist* (48) P. 76-99 (1963).
- b) B.B. Zvyagin, "Electron-diffraction determination of the structure of kaolinite", *Kristallografiya* (5) P. 40-50 (1966).
- 5) a) D.M.C. MacEwan, "Complexes of clays with organic compounds (I): Complex formation between montmorillonite and halloysite and certain organic liquids" *Transl. Faraday Soc.*, (44) P. 349-367 (1948).
- b) D.M.C. MacEwan, "Clay mineral complexes with organic liquids", *Clay Minerals Bull.*, (3) P.44-46 (1949).
- 6) A. Weiss, et al., "Ueber das Anionenaustauschvermoegen der Tonmineralien", *Z. Anorg. Allgem. Chem.* (284) P. 247-271 (1956).
- 7) a) K. Wada, "Oriented penetration of ionic compounds between the silicate layers of halloysite", *Am. Mineralogist* (44) P. 153-165 (1959).
- b) K. Wada, "An interlayer complex of halloysite with ammonium chloride", *Am. Mineralogist* (44) P. 1237-1247 (1959).
- 8) W.G. Garrett and G. F. Walker, "The cation exchange capacity of hydrated halloysite and the formation of halloysite-salt complexes", *Clay Minerals Bull.* (4) P. 75-80 (1959).
- 9) A. Weiss and J. Russow "Ueber das Einrollen von Kaolinitkristallen zu Halloysitaehnlichen Roehren und einen Unterschied zwischen Halloysit und roehrenfoermigem Kaolinit", *Proc. Intern. Clay Conf.*, Stockholm (2) P. 69-74 (1963).

- 10) M.S. Camazano and S. G. Garcia "Complejos interlaminares de caolinita y halloisita con liquidos polares" *An. Edafol. Agrobiol.* (25) P. 9-25 (1966).
- 11) S. Olejnik, et al., "Infrared spectra of kaolin mineral-dimethyl sulfoxide complexes" *J. Phys. Chem.*, (72) P. 241-249 (1968).
- 12) R. M. Carr and H. Chih, "Complexes of halloysites with organic compounds", *Clay, Minerals* (9) P. 153-166 (1971).
- 13) K. J. Range, et al., "Zur Existenz von Kaolinit-Hydraten" *Z. Naturforsch.* (23b) P. 1144-1147 (1968).
- 14) J. H. Choy, Dissertation, Muenchen (1979).
- 15) J.H. Choy, and A. Weiss, Diskussionsvortrag, 17. Hauptversammlung der GDCh in Muenchen (1977).
- 16) a) A. Weiss. Intern. Clay. Conf., Pergamon Press. London (1) P. 287 (1963).
b) R. Schollhorn and A. Weiss. *Z. Naturforsch.*, 27b(10) P. 1277 (1972).
- 17) K.J. Range, et al., "Fire-clay type kaolinite or fire-clay mineral? : experimental classification of kaolinite-halloysite minerals". *Proc. Intern. Clay. Conf. Tokyo* (1) P. 3-13 (1969).
- 18) A. Weiss, et al., "Klassifizierung von Halloysiten und Kaoliniten mit unterschiedlicher Fehlordnung durch ihr Reaktionsvermoegen und Verhalten bei sehr hohen Drucken". *Proc. Intern. Clay. Conf. Jerusalem* (2) P. 8 (1967).
- 19) A. Weiss and E. Sick, "Neue Intercalationskomplexe von Eisen (III) oxidchloride, FeOCl", *Z. Naturforsch.* (33b), 1087-1090(1978).