

PIERPAOLO MATTIAS *

IL RIGONFIAMENTO DI MINERALI LAMELLARI ** II. - FORMAZIONE DI COMPLESSI CON I MINERALI DEL GRUPPO DEL CAOLINO

PARTE PRIMA: HALLOYSITE-10 Å

RIASSUNTO. — Il diretto contatto di alcuni composti artificiali in fase solida, liquida e gassosa, con l'halloysite-10 Å provoca una « perturbazione » delle molecole d'acqua intercalate fra i pacchetti di questo fillosilicato. Tale perturbazione si manifesta in vari modi e può venir seguita abbastanza facilmente soprattutto mediante le tecniche di diffrattometria ai R.X.

Alcune sostanze penetrando nella struttura della halloysite provocano la dilatazione del reticolo per cui il complesso che si viene a formare, minerale-sostanza artificiale, ha uno spessore maggiore di quello originario; altre sostanze pur intercalandosi non determinano significativi spostamenti; altre sostanze ancora provocano unicamente l'espulsione delle molecole d'acqua esistenti fra i pacchetti con conseguente disidratazione e per finire altre sostanze non determinano almeno apparentemente alcuna modificazione strutturale.

Viene evidenziata, alla luce delle attuali conoscenze, la funzione nella formazione del complesso delle dimensioni dei cationi dei sali (inorganici ed organici), dell'attività nelle molecole organiche dei gruppi OH^- e NH_2^- , subordinatamente dei momenti dipolari ed inoltre delle condizioni come si realizza il contatto (temperatura, concentrazione, tempo ecc.).

La maggior dilatazione del reticolo viene raggiunta con l'impiego del sale dell'acido organico 1,1-dimetilpropionato di potassio (19,8 Å) seguito poi dall'acetato d'ammonio (17,3 Å) ecc.

I complessi formati generalmente mostrano una scarsa stabilità nel tempo con tendenza a riprendere dall'ambiente le eventuali molecole d'acqua mancanti e, dopo l'espulsione del composto artificiale, a riprendere l'originaria struttura; si discostano da quanto sopra le halloysiti che, con l'espulsione delle molecole d'acqua, avevano avuto una contrazione del pacchetto.

ABSTRACT. — Direct contact of some artificial compounds in solid, liquid and gaseous phase, with halloysite-10 Å causes a « perturbation » of the water molecules interlayered in this phyllosilicate. Such perturbation occurs in various ways and can be followed quite easily by RX-diffractometry techniques.

On penetrating into the structure of halloysite, some substances bring about dilatation of the lattice; consequently, the mineral-artificial substance complex so formed has a thickness greater than the original complex. Other substances, though interlayered, fail to determine significant displacements; other substances just provoke removal of the interlayered water molecules with consequent dehydration; and, finally, other substances do not determine, at least apparently, any structural modification.

In the light of present knowledge, the Author describes the function, in the formation of the complex, of (inorganic and organic) salt cations, of OH^- and NH_2^- activity in organic molecules, subordinately of dipole moment activity and, furthermore, of the conditions under which the contact takes place (temperature, concentration, time, etc.).

The greatest dilatation of the lattice is reached by using the salt of the organic acid

(*) Istituto di Geologia Applicata e Giacimenti Minerari, Facoltà di Ingegneria, via Eudossiana 18, 00184 Roma. ** Lavoro eseguito con il contributo 75.00068.05 del C.N.R. e nell'ambito del Centro di Studio per la Geologia Tecnica del C.N.R.

1.1-potassium dimethylpropionate (19.8 Å), then followed by ammonium acetate (17.3 Å), etc.

The complexes so formed generally show a poor stability over time with a trend to take from the environment the possibly missing water molecules and, after removal of the artificial compound, to take their original structure again; halloysites which, upon removal of water molecules, undergo a collapse of the layer, show a behaviour different from that described above.

Introduzione

È noto come numerosi minerali a struttura cristallina se posti a contatto con sostanze chimiche artificiali possono formare reazioni molto varie ed anche modificazioni considerevoli strutturali.

Tralasciando le reazioni dovute all'assorbimento « superficiale » si vuole mettere in evidenza nel presente lavoro alcuni aspetti di interazione nei minerali fillosilicatici e le reazioni che provocano l'intercalazione nella struttura di composti chimici e che provocano, in genere, una variazione delle dimensioni perpendicolari al piano di sviluppo del minerale.

Anche se i processi di interazione si esplicano praticamente con tutti i tipi di silicati, i fillosilicati possono presentare più marcatamente questi processi e proprio nell'ambito dei minerali argillosi, numerose sono state le ricerche che hanno portato anche a risultati interessanti. D'altra parte la maggiore capacità di formare intercalazioni nei fillosilicati è legata al fatto che porzioni di reticolo cristallino sviluppatasi planarmente, sono legate generalmente le une alle altre da deboli forze quali Van der Waals o elettrostatiche di scarsa entità.

Qui di seguito si prenderà in esame l'attuale stato di conoscenza della fenomenologia dell'interazione dell'halloysite-10 Å con sostanze che si possono introdurre direttamente nella struttura con conseguente formazione di un complesso; verranno tralasciate quelle intercalazioni dovute a sostituzione di composti che hanno già provocato l'apertura della struttura.

Cenni sulla struttura della Halloysite-10 Å

La struttura dell'halloysite-10 Å così come viene comunemente accettata, è costituita da strati di tetraedri di Si e di ottaedri di Al (sono note varietà con sostituzioni isomorfe di Cr^{+3} e di Fe^{+3}) uniti assieme per mezzo dell'ossigeno non complanare del tetraedro e che costituiscono un pacchetto; fra pacchetto e pacchetto molecole d'acqua formano un piano continuo ed una disposizione esagonale (HENDRICKS, 1938 a e b; HENDRICKS e JEFFERSON, 1938).

La natura e la posizione dell'acqua nello spazio fra pacchetto e pacchetto è stata oggetto di numerosi studi; fra questi quelli di YARIV e SHOVAL (1975), CRUZ et al. (1978) che hanno accertato che « non vi è una orientazione preferenziale — a parte la disposizione esagonale — delle molecole d'acqua » e che anche una apprezzabile quantità di molecole d'acqua non è legata mediante ponti idrogeno alla superficie degli ossidril OH dello strato ottaedrico.

Le molecole d'acqua presenti nello spazio fra i pacchetti sono comprese fra il piano degli ossigeni di base dei tetraedri, con una localizzazione di carica negativa quindi, e il piano degli ossidrili dei vertici degli ottaedri di un pacchetto sovrastato con la localizzazione della carica positiva dovuta al protone del gruppo OH (fig. 1).

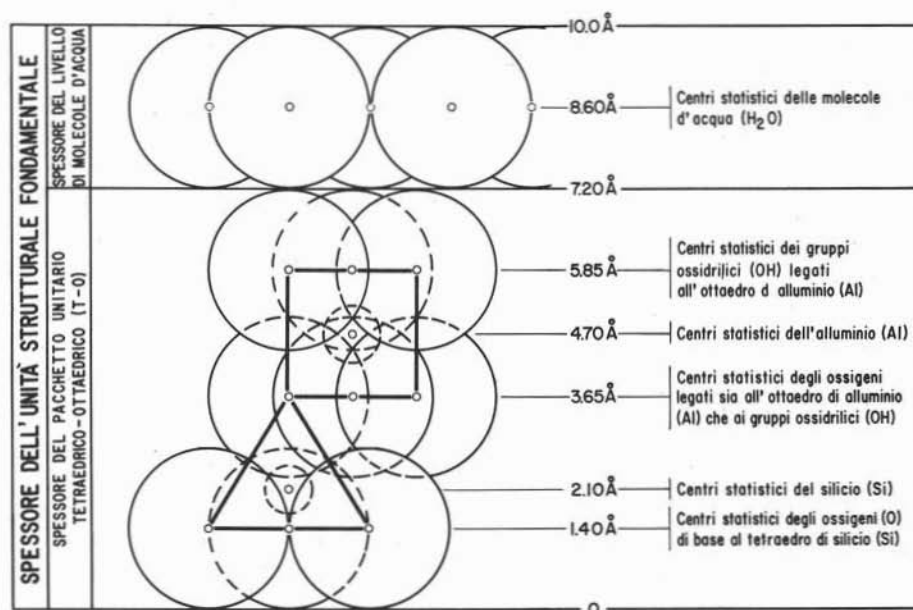


Fig. 1. — Sezione perpendicolare al piano di sviluppo dell'halloysite-10 Å con il posizionamento statistico dei centri degli elementi costituenti l'unità strutturale.

Formazione dei complessi primari

Numerosi sono gli studiosi che hanno svolto ricerche sulla formazione dei complessi con l'halloysite-10 Å ove le tecniche e le sostanze impiegate sono state molto diverse. In genere mediante la diffrazione dei RX si osserva più facilmente la formazione dei complessi ed è per questa ragione che è stata anche la più impiegata.

Sulla base dei risultati ricavati dalla letteratura si nota che formano complessi tanto alcuni sali inorganici allo stato solido quanto alcuni gruppi di sostanze organiche anche allo stato liquido.

Fra i composti artificiali appartenenti al primo gruppo si hanno fluoruri, ioduri, cloruri, bromuri, perclorati, clorati, nitriti, nitrati, carbonati, bicarbonati, solfati, bisolfati, arseniati, fosfati di alcuni elementi mentre, legati al solo ione K^+ si hanno l'idrossido, il cianuro ed il solfato; con lo ione ammoniacale NH_4^+ si hanno solfati ecc.

Nell'ambito delle sostanze organiche formano complessi primari con l'halloysite alcuni sali organici quali formiati, acetati, propionati, citrati ecc. ed anche alcoli mono e poliossidrilici, esteri, diammine, ammidi, aldeidi, nitrili chetoni nitrocomposti, dimetilsolfossido, N-metilformammide, idrazina ecc. Tutti questi composti sono caratterizzati da avere una molecola con un elevato momento dipolare generato dalla dissimetria spaziale del gruppo.

Perchè l'interazione avvenga si dovranno realizzare condizioni energetiche in cui, al momento del contatto, non si richieda energia dall'ambiente.

A - Sali inorganici

Nella tab. 1 sono riportati i valori della spaziatura basale dopo il contatto fra i sali inorganici e l'halloysite. Non sempre il contatto con il sale o con la soluzione salina porta ad un rigonfiamento della struttura; in molti casi si manifesta perfino una contrazione con valori prossimi a 7,5 Å. Inoltre accanto a frequenti deboli valori di rigonfiamento fino a 10,5-10,7 Å sono relativamente pochi i casi con evidente rigonfiamento e fra questi con l'impiego del carbonato di potassio (13,6 Å), del solfato d'ammonio (13,4 Å), del fosfato potassico bibasico (13,3 Å), del bisolfato d'ammonio (13,2 Å), del fosfato d'ammonio ecc.

La formazione del complesso generalmente avviene o ponendo il sale — fase solida — in contatto con l'halloysite e procedendo poi ad una sua macinazione ovvero immergendo il minerale in soluzione salina a concentrazione più o meno elevata per un tempo che, a seconda dei casi, varia da circa 30 minuti ad alcuni giorni (GARRET e WALKER, 1959; CARR et al., 1978).

B - Sali di acidi organici

Nella tab. 2 sono riportati i valori delle spaziature basali dopo il trattamento con i sali di acidi organici che hanno portato ad una interazione.

La formazione del complesso si attua con gli acetati di molti cationi (Li, Na, K, Ba, Pb, ecc.) ed anche del gruppo ammonico NH_4^+ .

Per i formiati, citrati, ippurati ecc. i cationi più adatti all'interazione sono risultati essere il potassio ed il gruppo ammoniacale.

La maggiore espansione si realizza con il 1,1-dimetilpropionato di potassio (19,8 Å), con l'ippurato d'ammonio (16,6 Å), con l'acetato potassico (13,6-14,6 Å) e d'ammonio (14,2-17,3 Å); per molti altri sali invece, la spaziatura basale si mantiene intorno ai 10 Å, mentre la diminuzione avviene per l'acetato di piombo (9,7 Å) e con l'ossalato d'ammonio è stata riscontrata anche una maggiore contrazione.

La formazione di queste interazioni avviene ponendo il minerale o in diretto contatto con il sale e quindi procedendo ad una sua macinazione ovvero immergendo il minerale in una soluzione acquosa a concentrazione e tempo estremamente vario.

TABELLA 1

Sali inorganici formanti complessi primari con l'hallowite-10 Å
(i valori esprimono lo spessore basale unitario)

CATIONE E/O GRUPPO CATIONICO	RAGGIO IONICO (in Å)	FLUORURI (F^{-1})	IODURI (I^{-1})	CLORURI (Cl^{-1})	BROMURI (Br^{-1})	CLORATI (ClO_3^{-1})	PERCLORATI (ClO_4^{-1})	NITRITI (NO_2^{-1})	NITRATI (NO_3^{-1})	CARBONATI (CO_3^{-2})	BICARBONATI (HCO_3^{-1})	SOLFATI (SO_4^{-2})	BISOLFATI (HSO_4^{-1})	ARSENITI (AsO_2^{-1})	ARSENIATI MONOBASICI ($HAsO_4^{-1}$)	FOSFATI MONOBASICI ($H_2PO_4^{-1}$)	FOSFATI BIBASICI (HPO_4^{-2})	FOSFATI TRIBASICI (PO_4^{-3})
LITIO Li^{+1}	0.60			7.5 (2)														
SODIO Na^{+1}	0.95			7.5 (2)														
PIOMBO Pb^{+2}	1.20									10.0 (4)								
POTASSIO K^{+1}	1.33	10.2 (4)	10.1 (4)	10.2 (3.4) 10.3 (2)	10.5 (4)	7.5 (2)	7.5 (2)	10.7 (4)	10.1 (3.4) 10.6 (2)	13.3 (4) 13.6 (2)	10.2 (4)	7.6 (2)	9.7 (4)			11.6 (4)	13.3 (3)	
BARIO Ba^{+2}	1.34			7.5 (2)														
RUBIDIO Rb^{+1}	1.47			10.3 (2.4)														
AMMONIO NH_4^{+1}	1.48	9.8 (1) 10.1 (4) 10.4 (4)		9.9 (3) 10.1 (2) 10.4 (3) 10.5 (3.4)	10.6 (3) 10.8 (4)							13.0 (4) 13.4 (3)	13.2 (3)	10.1 (4)	13.1 (3)	7.4 (4) 10.1 (3)	13.2 (3) 13.0 (4)	12.2 (4)
CESIO Cs^{+1}	1.67			10.5 (4) 10.7 (2)														

(1) = WEISS et al., 1956; (2) = GARRET e WALKER, 1959; (3) = WADA, 1959; (4) = CARR et al., 1978.

C - Sostanze organiche

Nella tab. 3 si riportano i composti organici che hanno determinato la formazione di complessi; si può notare che in genere essi non provocano una notevole espansione del reticolo.

Nell'ambito degli *alcoli monossidrilici* il maggior risultato si ha con l'alcool crotilico (11,5 Å), mentre, in alcuni casi si verifica anche una contrazione a 7,5 Å. Il valore di 17 Å viene raggiunto con l'etanolo aggiunto o ad acqua di barite ovvero ad idrossido di sodio ed il valore di 14 Å, invece, è ottenuto con il propanolo miscelato con acqua.

Fra gli *alcoli poliossidrilati* la maggiore espansione è stata raggiunta con l'impiego del 1,3-propandiolo e con il glicol propilenico (11,6 Å).

TABELLA 2

Sali di acidi organici formanti complessi primari con l'halloysite-10 Å
(i valori esprimono lo spessore basale unitario)

CATIONE E/O gruppi CATIONICI	RAGGIO IONICO (in Å)	FORMIATI HCOO^{-1}	ACETATI OCH_3^{-1}	1,1 DIMETIL- PROPIONATI $\text{OCH}_2\text{CH}_3^{-1}$	CITRATI SIBASICI $\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7^{-2}$	IPPURATI $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3\text{N}^{-1}$	TARTRATI $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{-2}$	OSSALATI $\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$
LITIO Li^{+1}	0.80		11.9 (5)					
SODIO Na^{+1}	0.95		10.2 (5)					
PIOMBO Pb^{+2}	1.20		9.7 (5)					
POTASSIO K^{+1}	1.33	10.0 (5)	14-14.2 (5) 13.6-14.0 (1) 14.0, 14.3 (2)	12-19.8 (1)	10.2 (5)		10.0 (5)	
BARIO Ba^{+2}	1.34		10.8 (5)					
TALLIO Tl^{+1}	1.47		9.9 (5)					
AMMONIO NH_4^{+1}	1.48	11.6 (2) 11.4 (5)	14.4 (2) 14.3 (5) 14.2-17.3 (4)		13.0 (2) 13.4 (5)	16.6 (5)		7.5 (5) 10.1 (2)

(1) = GARRET e WALKER, 1959; (2) = WADA, 1959; (3) = MILLER e KELLER, 1963; (4) = HOFMANN e REINGRABER, 1969; (5) = CARR, CHAIKUM e PATTERSON (1978).

È da notare che con l'impiego di una medesima sostanza, il glicerolo, in bibliografia, vengono riportati valori variabili da 10,7 a 11,2 Å; in questo gruppo di alcoli non si è mai ottenuta una contrazione.

Fra le *ammine* numerosi sono i composti che formano complessi con spaziature intorno a 10,7-11,4 Å; con l'etilammina idroclorica, si è realizzata la massima espansione a 12,7 Å e solamente con la dietilammina si è avuta una contrazione del reticolo a 7,5 Å.

Nel gruppo degli *ammidi* la formazione del complesso si realizza con una limitata estensione da 10,7 a 11,2 Å; quest'ultimo valore è stato ottenuto con l'acetamide, invece con la formammide il complesso rimane «fermo» a 10,2 Å.

Anche nell'ambito degli *acidi organici* si manifesta un'espansione che con la betaina è di valore massimo (13,1 Å) e con l'acido aminoacetico (glicine) manifesta l'espansione più bassa (10,4 Å).

Infine gli *altri composti* impiegati determinano con l'anilina idroclorica il massimo valore (15,0 Å), mentre con il dimetilsolfossido, l'acetone, l'acetilacetone si sono ottenuti rispettivamente valori da 11,1 a 11,2 Å; una limitata contrazione del reticolo è stata raggiunta talvolta con l'impiego dell'acetone (CARR e HWA CHIN, 1971).

Tutti questi complessi si realizzano generalmente o ponendo a diretto contatto l'halloysite-10 Å con il liquido organico ovvero sottoponendo il minerale in atmosfera controllata per tempi più o meno ampi che da qualche ora arrivano

TABELLA 3
Sostanze organiche formanti complessi primari con l'halloysite-10 Å

SOSTANZA	FORMULA	MOMENTO DIPOLARE (μ D-Debyes)	SPAZIATURA BASALE (in Å)
ALCOOLI MONOSSIDRILICI			
METANOLO	CH_3OH	1.70	9.7 (11); 10.5 (2,3)
ETANOLO	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	1.69	10.0 (2); 17.0 (4); 7.5 (11).
1-PROPANOLO	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	1.66	7.5 (2,11); 14.0 (4).
1-BUTANOLO	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	1.66	7.5 (2,11).
METILCELLOSOLVE	$\text{CH}_3\text{OHCH}_2\text{OCH}_3$	2.06	10.7 (3); 11.0 (11).
ETILCELLOSOLVE	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	2.10	10.8 (3); 10.9 (11).
BUTILCELLOSOLVE	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	2.10	10.3 (3).
ALCOOL CROTILICO	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	2.60	11.5 (11).
ETANOLAMINA	$\text{CH}_3\text{NH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	2.27	10.7 (11).
ISOPROPANOLAMINA	$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{NH}_2$	2.6	11.0 (11).
ALCOOLI POLIOSSIDRILATI			
GLICOLETILENICO	$\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$	2.28	10.8 (1,11); 10.9 (2).
1,3-PROPANDIOLO	$\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	2.51	11.0 (11); 11.6 (2).
1,3-BUTANDIOLO	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	2.40	10.7 (11); 11.2 (2).
GLICEROLO	$\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$	2.67	11.0 (2); 11.2 (11); 10.7 (5).
GLICOL PROPYLENICO	$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{OH}$	2.28	11.6 (11).
TRIETANOLAMMINA	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$	3.57	11.2 (11).
GLICOL DIETILENICO	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	2.31	10.8 (2); 11.1 (11).
GLICOLTRIETILENICO	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	2.99	10.7 (2); 11.0 (11).
AMMINE			
ETILENDIAMMINA	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	1.90	11.7 (11).
IDRAZINA	NH_2NH_2	1.75	10.0-10.2 (10); 11.4 (11).
IDRAZINA IDRATA	$\text{NH}_2\text{NH}_2\text{OH}$		10.5 (10,11).
DIETILAMMINA	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$	1.13	7.5 (2,11).
METILAMMINA IDROCL.	$\text{CH}_3\text{NH}_2\text{Cl}$		11.7 (11).
ETILAMMINA IDROCL.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2\text{Cl}$		12.7 (11).
DIETILTRIETILAMMINA	$(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$		11.0 (11).
ETANOLAMMINA	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	2.27	10.7 (11).
IDROSSILAMMINA IDROCL.	NH_2OHCl		10.2 (11).
ISOPROPANOLAMMINA	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$		11.0 (11).
N-ACETILETANOLAMMINA	$\text{CH}_3\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$		11.2 (11).
TRIETANOLAMMINA	$(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$	3.57	11.2 (11).
AMMIDI			
N-METILFORMAMMIDE	HCONHCH_3	3.83	10.7 (12,13).
FORMAMMIDE	HCONH_2	3.73	10.2 (11).
ACETAMMIDE	CH_3CONH_2	3.76	11.2 (11).
CARBONIL D'AMMIDE (UREA)	H_2NCONH_2	4.56	11.0 (11).
ACIDI ORGANICI			
ACIDO ACETICO	CH_3COOH	1.74	11.8 (11).
ACIDO PROPIONICO	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	1.68	12.1 (11).
ACIDO LATTICO	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	2.08	11.8 (11).
ACIDO MALONICO	$\text{CH}_2(\text{COOH})_2$	2.56	10.7 (11).
ACIDO AMINOACETICO (GLICINE)	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$	20.8	10.4 (11).
B-ALANINA	$\text{CH}_3(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{COOH}$	19.5	11.7 (11).
BETAINA	$(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{COOH}$	10.7	13.1 (11).
ALTRI COMPOSTI			
SEMICARBIDROCLORICA	$\text{NH}_2\text{CONHNH}_2\text{HCl}$		10.4 (11).
ANILINA IDROCLORICA	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\text{Cl}$		15.0 (11).
SARCOSINA	$\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{COOH}$		12.0 (11).
CLOROETANOLO	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	1.88	10.8 (2,11).
NITROMETANO	CH_3NO_2	3.46	10.2 (11); 10.5 (2).
ACETALDEIDE	CH_3CHO	2.69	10.8 (2).
FORMALDEIDE	HCHO	2.33	10.3 (11).
ACETONE	CH_3COCH_3	2.88	8.4 (11); 11.1 (2).
ACETILACETONE	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$	2.85	11.2 (11).
CICLOESANO 1,2 DIONE			12.6 (11).
IN ACETONE	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	2.80	11.16 (8); 11.18 (6,7,9,12,13).
DIMETILSOLFOSIDO	CH_3SOCH_3	3.96	

(1) = BRADLEY, 1945; (2) = MacEWAN, 1946; (3) = MacEWAN, 1948 a; (4) = CAILLIERE et al., 1950; (5) = SAND e COMER, 1955; (60) = GONZALEZ GARCIA e SANCHEZ CAMAZANO, 1965; (7) = SANCHEZ CAMAZANO e GONZALEZ GARCIA, 1966; (8) = OLEJNIK et al., 1968; (9) = GONZALEZ GARCIA e SANCHEZ CAMAZANO, 1968; (10) = RANGE et al., 1969; (11) = CARR e HWA CHIN, 1971; (12) = MARTIN VIVALDI et al., 1971; (13) = MARTIN VIVALDI et al., 1972; (14) = CARR et al., 1978.

anche a diversi giorni, fino a 7-10, ed anche a temperature che in taluni casi raggiungono 65-85° C (MARTIN VIVALDI et al., 1971 e 1972; CARR e HWA CHIN, 1971; CARR et al., 1978).

Discussione

Quanto esposto in precedenza ci permette di effettuare alcune importanti considerazioni, alcune che riguardano la componente minerale, altre che interessano le sostanze chimiche impiegate ed infine altre ancora che riguardano le modalità del contatto fra il minerale ed il composto artificiale.

La principale osservazione riguardante il minerale consiste che in quasi tutti i lavori della letteratura mancano indicazioni specifiche sulle caratteristiche morfologiche e cristallografiche dell'*halloysite-10 Å* impiegata (morfologie a « botticella », sferoidale, tubulare, aghiforme ecc.; strutture ben cristallizzate ovvero mal cristallizzate ecc.). Inoltre nei citati lavori, tranne pochi casi, mancano indicazioni sulla granulometria del materiale impiegato ed in molti casi si deve intendere come materiale tale e quale quindi contenente classi granulometriche diverse e molto varie.

Pertanto non si può escludere che tali diversità possano essere di una qualche influenza sul comportamento e sulla penetrazione delle sostanze artificiali utilizzate.

L'esame delle sostanze impiegate porta a considerazioni più complesse anche perchè esse sono di natura estremamente varia trattandosi di sali inorganici, sali organici e sostanze organiche.

Un elemento che senza dubbio condiziona direttamente la formazione della reazione quando si impiegano sali, inorganici ed organici, è il grado di solubilità del sale impiegato ed in particolare la sua solubilità rispetto al mezzo acquoso. Si constata che i maggiori risultati si sono ottenuti per i sali dove il catione era il potassio o il gruppo ammoniacale e, limitatamente per i sali inorganici, il rubidio ed il cesio (tab. 1 e 2).

Si tratta sempre di cationi monovalenti aventi un'energia di legame generalmente bassa, un grado di solubilità elevato ed un'energia di idratazione, per singoli ioni, bassa.

La preferenza per un catione monovalente risulta ovvia perchè esso ha un'energia di idratazione più bassa di un catione bivalente, trivalente ecc. Inoltre, nell'ambito dei cationi monovalenti sarà la dimensione del raggio ionico ad influenzare l'energia di idratazione, in quanto che i raggi ionici più elevati avranno un'energia minore di quelli di dimensione più piccola.

Catione	Raggio ionico (in Å)	Polarizzabilità (10^{-24} cm ⁻¹)	Energia di idrataz. per singolo ione (Kcal/Mol)
Li ⁺	0,60	0,03	— 119,3
Na ⁺	0,95	0,24	— 93,2
K ⁺	1,33	1,00	— 73,2
Rb ⁺	1,47	1,50	— 67,1
NH ₄ ⁺	1,48	1,65	— 65,8
Cs ⁺	1,67	2,40	— 59,2

Il contatto con i sali porta alla presenza nei complessi con l'halloysite di cationi, gruppi cationici, cationi con anioni, cationi con gruppi anionici mentre il contatto con gli altri composti organici porta alla presenza nei complessi di intere molecole.

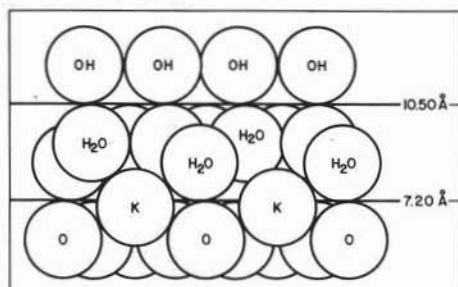


Fig. 2. — La collocazione di cationi nell'interno dello strato fra i pacchetti dell'halloysite-10 Å determina la perturbazione del livello di molecole d'acqua esistente fra i pacchetti. Tale perturbazione viene influenzata dall'energia di idratazione caratteristica del catione.

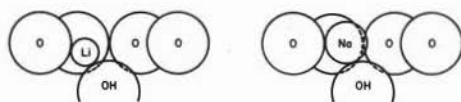


Fig. 3. — Cationi di piccolo raggio quali Li^{+1} (0,60 Å) e Na^{+1} (0,95 Å) con la loro collocazione nella luce della maglia esagonale risultano praticamente infossati ed incapaci quindi di perturbare significativamente il livello delle molecole d'acqua fra i pacchetti.

Le dimensioni delle maglie dei tetraedri, indicano che i valori ottimali dei raggi sono quelli del potassio (1,33 Å) e del gruppo ammoniacale (1,48 Å) e subordinatamente del rubidio (1,47 Å) e del cesio (1,67 Å), dove invece gli ioni sodio (0,95 Å) e litio (0,60 Å) sono infossati e localizzabili solo in posizione eccentrica (fig. 3).

Tuttavia occorre evidenziare che anche il diverso grado di ditrigonalità delle cavità può influenzare la collocazione del catione al centro della maglia; infatti all'aumentare della ditrigonalità anche la cavità gradualmente si restringe (fig. 4).

Se consideriamo i dati sperimentali si deve ammettere che molti anioni o gruppi anionici sicuramente non si intercalano nella struttura; ciò è particolarmente evidente per gli ioni I^- ($r.i. = 2,20$ Å), Cl^- ($r.i. = 1,81$ Å), Br^- ($r.i. = 1,96$ Å): se infatti fossero presenti nello spazio fra i pacchetti essi provocherebbero spaziature basali superiori a quelle accertate dalla sperimentazione con valori oscillanti intorno a 11 Å.

Quando l'halloysite viene posta o direttamente a contatto con il sale ovvero nella soluzione salina di opportuna concentrazione, i cationi o gruppi cationici con l'adatta energia di idratazione, con adatta dimensione ecc. penetrano nello strato fra pacchetto e pacchetto richiamati dalle polarità negative sia delle molecole d'acqua che degli ossigeni dello strato di tetraedri di silicio, superando perciò i deboli legami esistenti fra le molecole d'acqua e fra queste ed i piani tetraedrici-ottaedrici del minerale.

Le cavità pseudoesagonali — da esagonali a ditrigonali — comprese nelle maglie dello strato dei tetraedri rappresentano l'ubicazione finale dei cationi introdotti nell'halloysite; in tale posizione i cationi, da un lato si trovano a contatto con gli ossigeni dei tetraedri, mentre dall'altro tendono a circondarsi con gli ossigeni delle molecole anioniche del sale impiegato (fig. 2).

Nel caso del F^- , in base alle dimensioni del raggio ionico più limitate (1,33 Å) non si può escludere a priori una sua penetrazione ma le condizioni strutturali e la disposizione delle cariche fanno escludere una tale eventualità.

Anche alcuni gruppi anionici per gli stessi motivi sicuramente non si intercalano nello spazio fra i pacchetti, nonostante abbiano valenze superiori a 1 e siano perciò più tendenzialmente atti a seguire l'azione penetrante del catione (CARR et al., 1978).

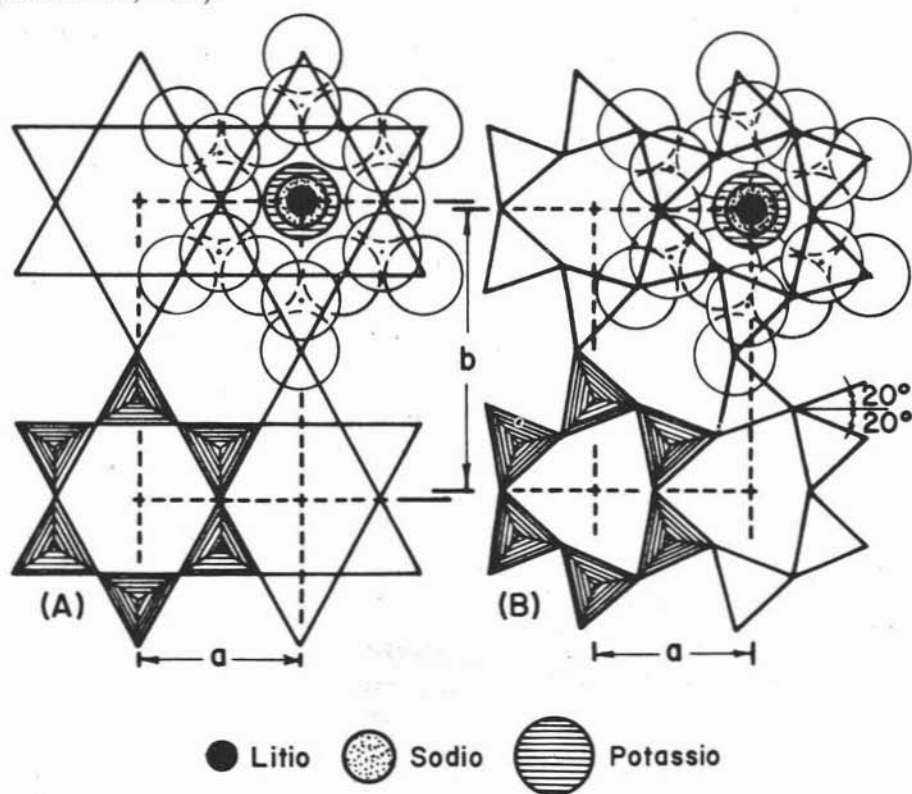


Fig. 4. — La modificazione della maglia dei tetraedri di silicio da esagonale a pseudoesagonale condiziona l'adattabilità e la collocazione dei cationi introdotti nello strato fra i pacchetti e quindi anche la perturbazione del livello delle molecole d'acqua.

Come dimostrano vari esperimenti la dimensione del gruppo anionico non costituisce ostacolo alla penetrazione nel reticolo dell'halloysite, nel caso del carbonato di potassio, del solfato d'ammonio, del bisolfato d'ammonio, dell'arseniato mono basico d'ammonio e del fosfato bibasico di potassio e d'ammonio. In tali casi forse la penetrazione è consentita dal fatto che a valenze generalmente superiori a -1 si accompagna anche una deformazione strutturale del gruppo che determina o accentua la formazione di un momento dipolare.

Dal confronto e dall'esame delle tab. 1 e 2 si può avanti dedurre che quando la penetrazione è limitata al solo catione (o gruppo cationico) lo spessore basale

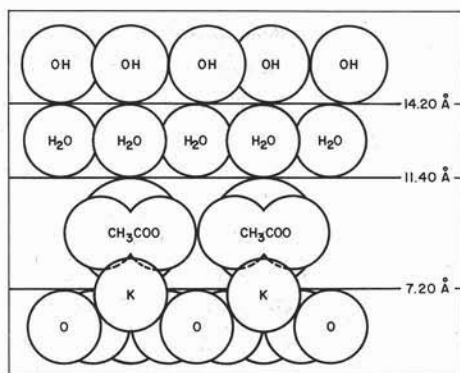


Fig. 5. — La possibile collocazione dell'acetato potassico (KCOOCH_3) nello strato fra i pacchetti permette ancora la presenza di molecole d'acqua su un livello continuo (parzialmente modificato da WADA, 1959).

con il catione potassio e con il gruppo ammoniacale, alle maggiori espansioni. Le diversità che si notano con l'impiego di acetati di differenti cationi sono relazionabili probabilmente ai diversi momenti dipolari, alle diverse dimensioni ecc.; nello stesso tempo i valori ottenuti da sali diversi di uno stesso catione mostrano significativamente che si deve attribuire alla complessità del gruppo anionico ed alla sua possibile collocazione la variabilità dei risultati ottenuti.

C'è da aggiungere ancora che i gruppi anionici in presenza di molecole d'acqua tendono a saturare con l'acquisizione di un idrogeno la loro polarità negativa. Tale meccanismo produce perciò la penetrazione dello stesso gruppo anionico e quindi la formazione del complesso con l'eventuale trascinnamento dello stesso catione che come prima accennato si collocherà nelle cavità delle maglie esagonali dei tetraedri di Si (fig. 5).

Le altre sostanze organiche — escludendo ovviamente i sali organici già trattati — quali alcoli, ammine, ammidi, acidi organici ecc., danno risultati estremamente vari in funzione della loro complessità strutturale e della loro dimensione. È stato accertato che molecole aventi un numero di C superiore a 6-7 atomi non hanno la possibilità di penetrare, almeno nelle condizioni operative normali, nella struttura; ed un'altra constatazione si ha che molte sostanze possono penetrare nella struttura anche se il loro momento dipolare risulta essere inferiore a quello delle molecole d'acqua (1,87 Debye).

Dalla tab. 3 si constata che i maggiori valori dell'espansione con l'impiego di alcoli monossidrilici si hanno con l'etanolo (17,0 Å) come riportato da CAILLIERE et al. (1950), tuttavia proprio per questo composto altri A. riportano risultati ben diversi (MAC EWAN, 1946; CARR e HWA CHIN, 1971).

Nell'ambito degli alcoli poliossidrilati il valore di maggiore espansione è dato da 11,6 Å; nelle ammine. 12,7 Å; negli ammidi, 11,2 Å; negli acidi organici,

si mantiene intorno a 10 Å; in tali casi non avviene quindi una significativa modificazione del livello di molecole d'acqua.

Se alla penetrazione del catione si accompagna anche quella dell'anione o del gruppo anionico, gli spessori basali varieranno considerevolmente in funzione delle dimensioni di quest'ultimo. Infatti nel caso dei sali inorganici il massimo valore raggiunto è di circa 13,6 Å e nel caso dei sali organici invece è di 19,8 Å. Più specificatamente nella tab. 2 si nota come gli acetati risultano essere i composti salini che offrono maggiore facilità all'interazione con l'halloysite, ed essi danno luogo,

13,1 Å; e fra gli altri composti con l'anilina idroclorica si ottengono 15,0 Å.

Elemento fondamentale di tutte queste sostanze organiche quindi non è tanto il momento dipolare quanto la presenza e l'attività dei sempre presenti gruppi OH^- e NH_2^+ che sostituendosi più o meno totalmente alle molecole d'acqua si intercalano nello strato fra i pacchetti di halloysite. I gruppi OH^- e NH_2^+ determinano sempre nella struttura della molecola un forte squilibrio nella distribuzione della carica che determinerà quindi anche la perturbazione dello stesso livello di molecole d'acqua. Tali gruppi introducendosi nei livelli delle molecole d'acqua si legano alquanto facilmente ai protoni che si affacciano sui piani soprattutto degli ottaedri di Al realizzando un legame di tipo « ponte idrogeno » (ADAMS e JEFFERSON, 1976; CRUZ et al., 1978; ADAMS, 1978).

Le indicazioni relative alle modalità del contatto molte volte vengono trascurate nei lavori per la formazione di tali reazioni; mancano di solito indicazioni sul rapporto fra sostanza artificiale ed il minerale, sul grado di concentrazione della sostanza, sul tempo del contatto, sulla temperatura in cui avviene l'esperienza, sulla pressione, sulla purezza della sostanza impiegata ecc. ed ancora non viene indicato dopo quanto tempo dall'inizio o dal termine dell'esperienza il materiale viene sottoposto all'indagine diffrattometrica o termica.

E ciò nonostante WADA già dal 1958 avesse segnalato, per le soluzioni saline, come concentrazioni diverse potessero determinare anche differenze nel valore della spaziatura basale.

A queste variabili si debbono attribuire i differenti risultati che sperimentatori diversi hanno ottenuto con l'impiego delle medesime sostanze.

Così per esempio con l'acetato di potassio si sono ottenuti valori diversi da 13,6 a 14,3 Å; con il cloruro d'ammonio da 9,9 a 10,5 Å; con l'etanolo da 7,5 (CARR e HWA CHIN, 1971) ai 10,0 Å (MACEWAN, 1946) ed ai 17,0 (CAILLERE et al., 1950) ecc.

Un altro dato ottenuto dalle diverse analisi è che non sempre il contatto determina un espandimento del reticolo, ma anzi con molte sostanze si verifica una contrazione e lo spessore basale (7,5 Å) è equivalente a quello di una halloysite disidratata.

Il processo di disidratazione che si verifica in questi casi è estremamente complesso ma può affermarsi che esso trova la sua ragione nelle polarità positive dei sali, inorganici ed organici e delle altre sostanze organiche; sembra potersi affermare che le cariche positive provocano una più o meno graduale azione di disidratazione che si estenderebbe su tutto il livello delle molecole fino a provocarne l'asporto totale.

Non si può peraltro escludere che impiegando sostanze saline, i loro cationi possano in alcuni casi penetrare nell'interno della struttura ed occupare le maglie esagonali, facendo espellere le molecole d'acqua che non sono in grado di « coordinare ».

Conclusioni

L'halloysite-10 Å è un minerale fillosilicatico che presenta costantemente, fra i pacchetti, costituiti dall'insieme di tetraedri di silicio e di ottaedri di alluminio, molecole d'acqua disposte in un unico livello e legate fra loro ma anche con le superfici planari dei tetraedri ed ottaedri di due pacchetti contigui.

Il contatto con alcune sostanze allo stato solido (sali), liquido ed anche gassoso può determinare la « perturbazione » del livello delle molecole d'acqua, che si può manifestare con la formazione di un complesso ovvero con un nuovo (talvolta momentaneo) equilibrio fra minerale (elemento naturale) e sostanza artificiale (sale inorganico, sale organico ovvero sostanza organica).

Influenzano il risultato sicuramente le caratteristiche morfologiche e cristallografiche della halloysite-10 Å, le caratteristiche chimico-fisiche delle sostanze impiegate ed infine le modalità del contatto (concentrazione, pressione, temperatura, tempo ecc.).

Con il contatto, lo spessore basale risulta spesso modificato, generalmente aumentato, ma con alcune sostanze ed in particolari condizioni si realizza anche una contrazione che può portare ad un valore minimo corrispondente a quello di una halloysite disidratata.

Per i sali, inorganici ed organici, impiegati allo stato solido ovvero disciolti in soluzione acquosa, la perturbazione dello strato di molecole d'acqua si realizza per l'azione o dei cationi potassio e del gruppo ammoniacale ovvero per l'attività di particolari gruppi anionici fra cui quella del gruppo degli acetati e la spaziatura basale risentirà ovviamente delle dimensioni e delle altre caratteristiche chimico-fisiche del composto ed anche del grado di ditrigonalità della maglia.

Le molecole d'acqua originariamente disposte secondo una disposizione piana con l'introduzione dei cationi e con la preferenziale orientazione degli stessi tendono ad assumere un nuovo assetto che si allontanerà da quello originario più o meno in funzione diretta della capacità coordinatrice del catione. Aumentando il numero di cationi introdotti nello strato fra i pacchetti aumenta il numero di molecole d'acqua che vengono espulse dalla struttura; ciò avviene anche nel caso dei sali organici.

A differenza degli altri gruppi reagenti, il gruppo acetato non sostituisce le molecole d'acqua ma anzi queste permangono nella struttura mantenendo spesso una disposizione piana continua.

Le altre sostanze impiegate, molecole organiche, si caratterizzano tutte quante per una evidente polarità che si può esprimere con il valor del momento dipolare. Tuttavia la formazione del complesso con queste sostanze non dipende solo dall'entità del momento dipolare (formano complessi anche molecole con momenti dipolari di valore inferiore a quello dell'acqua) ma soprattutto dall'attività dei gruppi OH^- e/o NH_2^- che, costantemente presenti, attuano mediante la formazione di « ponti idrogeno », i legami con la struttura del minerale.

Le modificazioni del livello delle molecole d'acqua anche con queste sostanze

sono particolarmente intense e si avrà perciò una espulsione dell'acqua in funzione diretta dell'entità di molecole penetrate nella struttura.

Occorre anche evidenziare che le esperienze condotte hanno accertato che quando avviene un'interazione con il composto impiegato, l'halloysite-10 Å reagisce tutta quanta e tale effetto trova giustificazione nella struttura « aperta » del minerale.

Indubbiamente le molecole d'acqua disposte in un livello continuo ed intercalate nella struttura condizionano la formazione dei complessi poichè rappresentano la via di penetrazione delle sostanze artificiali.

La stabilità poi di tutti i complessi è molto varia dipendendo dalle condizioni in cui si attua l'esperienza quali: temperatura, pressione, concentrazione ecc., con tendenza a riacquistare l'originaria struttura. Fanno eccezione le halloysiti che con i reagenti hanno subito una disidratazione con il raggiungimento della spaziatura basale di 7,5 Å.

Quanto sopra esposto può essere di grande aiuto nella caratterizzazione dell'halloysite-10 Å ove con l'opportuna scelta del composto artificiale si può evidenziare tale minerale anche quando presente in miscela con altri minerali e specialmente con fillosilicati e soprattutto con quelli del gruppo dei minerali a struttura micacea.

BIBLIOGRAFIA

- ADAMS J.M. (1978) - *Differential scanning calorimetric study of the kaolinite: N-Methylformamide intercalate*. Clays and Clay Miner., 26, 169-172.
- ADAMS J.M., JEFFERSON D.A. (1976) - *The crystal structure of a dickite formamide intercalate* $Al_2Si_2O_5(OH)_2 \cdot HCONH_2$. Acta Crystallogr., 32, 1180-1183.
- BATES T.F., HILDEBRAND F.A., SWINEFORD A. (1950) - *Morphology and Structure of Endellite and Halloysite*. Am. Mineral., Menasha, Wisconsin, 35, 463-478.
- BRADLEY W.F. (1945) - *Diagnostic Criteria for Clay Minerals*. Am. Mineral., Menasha, Wisconsin, 30, 704-713.
- BRINDLEY G.W., SOUZA SANTOS P. DE (1966) - *New varieties of kaolin-group minerals and the problem of finding a suitable nomenclature*. Inter. Clay Conf., Jerusalem, Israel, 1966, 1, 1-9.
- CAILLERE S., GLAESER R., ESQUEVIN J., HENIN S. (1950) - *Préparation d'halloysite à 14 Å et à 17 Å*. Comp. R. Acad. Sci., Paris, 230, 308-310.
- CARR R.M., CHAIKUM N., PATTERSON N. (1978) - *Intercalation of Salts in Halloysite*. Clays and Clay Miner., Houston, 26, 144-152.
- CARR R.M., HWA CHIN (1971) - *Complexes of Halloysite with organic compounds*. Clay Miner., Oxford, 9, 153-166.
- CRUZ M.J., LETELLIER M., FRIPIAT J.J. (1978) - *Water in Hydrated Halloysite (Endellite)*. Proceed. 6th Int. Clay Conference, Ed. Elsevier, Amsterdam, 235.
- GARRET W.G., WALKER G.F. (1959) - *The Cation-exchange Capacity of Hydrated Halloysite and the Formation of Halloysite - Salt Complexes*. Clay Miner. Bull., London, 4, 75-80.
- GONZALES GARCIA S., SANCHEZ CAMAZANO M. (1965) - *Complejos de adsorción de los minerales de la arcilla con dimetilsulfóxido*. An. Edaf. y Agrobiol., Madrid, 24, 495-520.
- GONZALEZ GARCIA S., SANCHEZ CAMAZANO M. (1968) - *Aplicación del dimetilsulfóxido en la identificación de minerales de la arcilla en mezclas*. An. Edaf. y Agrobiol., Madrid, 27, 581-592.

- HENDRICKS S.B. (1938 a) - *Crystal Structure of Nacrite and Polymorphism of the Kaolin Minerals*. Zeit. Krist., Leipzig, 100, 509-518.
- HENDRICKS S.B. (1938 b) - *On the Crystal Structure of the Clay Minerals: Dickite, Halloysite and Hydrated Halloysite*. Am. Miner., Menasha, Wisconsin, 23, 295-301.
- HENDRICKS S.B., JEFFERSON M.E. (1938) - *Structures of Kaolin and Talc-Pyrophyllite Hydrates and their bearing on Water Sorption of the Clays*. Am. Mineral., Menasha, Wisconsin, 23, 863-875.
- HOFMANN U., REINGRABER R. (1969) - *Einlagerungsverbindungen in wasserarmem Halloysit*. Zeit. Anorg. Allg. Chemie, Leipzig, 369, 208-211.
- KINTER E.B., DIAMOND S. (1958) - *Gravimetric determination of Monolayer glycerol Complexes of Clay Minerals*. Proceed. 5th Nat. Conf. Clays and Clay Miner., Washington, pp. 318-333.
- MAC EWAN D.M.C. (1946) - *Halloysite - Organic Complexes*. Nature, London, 157, 159-160.
- MAC EWAN D.M.C. (1948 a) - *Complexes of Clays with Organic Compounds. I° Complex formation between Montmorillonite and Halloysite and certain Organic Liquids*. Trans. Faraday Soc., London, 44, 349-367.
- MAC EWAN D.M.C. (1948 b) - *Clay Minerals Complexes with Organic Liquids*. Clay Miner. Bull., London, 1, 44-46.
- MARTIN VIVALDI J., POZZUOLI A., MATTIAS P.P. (1971) - *Nota preliminare sull'espandibilità di alcuni minerali lamellari*. Atti I° Congr. It. AIPEA - Venezia 1971, Bologna, 19-23.
- MARTIN VIVALDI J., POZZUOLI A., MATTIAS P.P., GALAN HUERTOS E. (1972) - *The swelling of Layer Minerals: I° - Interaction with DMSO and NMFA*. Preprints Proc. Int. Clay Conference 1972, Madrid, 455-469.
- MEHMEL M. (1935) - *Über die Struktur von Halloysit und Metahalloysit*. Zeit. Krist., Leipzig, 90, 35-43.
- MEHMEL M. (1938) - *Beiträge für Frage des Wassergehaltes der Minerale Kaolinit, Halloysit und Montmorillonit*. Chemie der Erde, Berlin, 11, 1-16.
- MILLER W.D., KELLER W.D. (1963) - *Differentiation between Endellite-Halloysite and Kaolinite by Treatment with Potassium Acetate and Ethylene Glicol*. Proceed. 10th Nat. Conf. Clays and Clay Miner., Oxford, 12, 244-253.
- MORTLAND M.M. (1975) - *Interaction between Clays and Inorganic and Organic Pollutants*. Proceed. Int. Clay Conference 1975, Wilmette, Illinois, 469-475.
- OLEJNIK S., AYLMORE L.A.C., POSNER A.M., QUIRK J.P. (1968) - *Infrared Spectra of Kaolin Mineral-Dimethylsulfoxide Complexes*. Jour. Phys. Chem., Baltimore, 72, 241-249.
- RANGE K.J., RANGE A., WEISS A. (1969) - *Fire Clay type Kaolinite or Fire Clay Mineral? Experimental Classification Kaolinite-Halloysite Minerals*. Proceed. Int. Clay Conference, 1969, Tokio, 3-13.
- SANCHEZ CAMAZANO M., GONZALEZ GARCIA S. (1966) - *Complejos interlaminares de caolinita y halloysita con líquidos polares*. An. Adaf. y Agrobiol., Madrid, 25, 9-25.
- SAND L.B., COMER J.J. (1955) - *A Study in Morphology by Electron Diffraction*. Proceed. 3rd Nat. Conf. Clays and Clay Miner., Washington, 26-30.
- SOUZA SANTOS P. DE, BRINDLEY G.W., SOUZA SANTOS H. DE (1965) - *Mineralogical studies of kaolinite-halloysite clays. Part 3: A fibrous kaolin mineral from Pietade, Sao-Paulo, Brazil*. Am. Miner., 50, 619-628.
- SOUZA SANTOS P. DE, SOUZA SANTOS H. DE, BRINDLEY G.W. (1966) - *Mineralogical studies of kaolinite-halloysite clays. Part 4: A platy mineral with structural swelling and shrinking characteristics*. Am. Miner., 51, 1640-1648.
- SUDO T., TAKAHASHI H. (1956) - *Shapes of halloysite particles in japanese clays*. Clays and Clay Miner., 4th Nat. Conf. (1955), 67-79.
- VON ENGELHARDT W. (1937) - *Über silikatische Tonminerale*. Fortsch. d. Miner. Kristallogr. und Petrogr., Berlin, 21, 276-340.
- WADA K. (1958) - *Adsorption of Alkali Chloride and Ammonium Halide on Halloysite*. Soil and Plant. Food., Nishigahara, Tokyo, 4, 137-144.
- WADA K. (1959) - *Oriented Penetration of Ionic Compounds between the Silicate Layers of Halloysite*. Am. Mineral., Menasha, Wisconsin, 44, 153-165.
- WADA K. (1961) - *Lattice Expansion of Kaolin Minerals by Treatment with Potassium Acetate*. Am. Mineral., Menasha, Wisconsin, 46, 78-91.

- WADA K., YAMADA H. (1968) - *Hydrazine Intercalation - Intercalation for Differentiation of Kaolin Minerals from Chlorites*. Am. Mineral., Menasha, Wisconsin, 53, 334-339.
- WEISS A., MEHLER A., KOCH G., HOFMANN U. (1956) - *Über das Anionenaustauschvermögen der Tonmineralen*. Zeit. Anorg. Chemie, Leipzig, 248, 247-271.
- WEISS A., RUSSOW J. (1963) - *Über das Einrollen von Kaolinit Kristallen zu Halloysitähnlichen röhren und einen Unterschied zwischen Halloysit und Röhrenförmigen Kaolinit*. Proc. Int. Clay Conference 1963, Stockholm, London, 2, 69-74.
- WEISS A., THIELEPAPE W., RITTER W., SCHÄFER H., GÖRING G. (1963) - *Zur Kenntnis von Hydrazin-Kaolinit*. Zeits. Anorg. Allg. Chemie, Leipzig, 320, 183-204.
- YARIV S., SHOVAL S. (1975) - *The Nature of Interaction between Water Molecules and Kaolin-like Layers in Hydrated Halloysite*. Clays and Clay Miner., Oxford, 23, 473-474.
- YARIV S., SHOVAL S. (1976) - *Interaction between Alkali-halides and Halloysite: I.R. Study of the Interaction between Alkali-halides and Hydrated Halloysite*. Clays and Clay Miner., Oxford, 24, 253-261.