

PIERPAOLO MATTIAS *

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

PARTE SECONDA: HALLOYSITE-7 Å, CAOLINITE, DICKITE e NACRITE

RIASSUNTO. — I fillosilicati del tipo 1 : 1 appartenenti al gruppo a struttura « chiusa » del caolino quali halloysite-7 Å, caolinite, dickite e nacrite, se vengono in contatto con alcune sostanze organiche danno luogo alla formazione di complessi nei quali le sostanze organiche si intercalano fra i pacchetti del minerale. Tale reazione provoca prima di tutto la rottura del legame ponte idrogeno che lega i pacchetti fra loro e successivamente l'aumento della spaziatura basale che da 7 Å passa a valori oscillanti da circa 10 Å ad oltre 14 Å a seconda della sostanza impiegata. Generalmente le molecole che si intercalano nella struttura danno luogo alla formazione di un solo strato, ma nel caso dell'impiego degli acetati si ha un secondo strato costituito unicamente da molecole d'acqua. Perchè si giunga alla formazione del complesso con l'intercalazione del composto artificiale fra i pacchetti si debbono verificare alcune importanti condizioni che dipenderanno dalle caratteristiche cristallografiche del minerale, dalle proprietà chimico-fisiche del composto impiegato ed infine dalle modalità e dalle condizioni del contatto. Strutture ben cristallizzate e di maggiore dimensione generalmente formano complessi più rapidamente di altre a basso grado di cristallinità nelle quali la formazione del complesso viene ostacolata dall'esistenza di difetti strutturali e di complessità nella successione dei pacchetti.

Si è potuto riconoscere che le sostanze organiche possono dar luogo alla formazione di complessi dovranno: a) essere in grado di rompere il legame ponte idrogeno del minerale; b) essere in grado di formare un forte legame di tipo ponte idrogeno; c) essere molecole di composti con forti squilibri nella distribuzione della carica; d) essere sali di acidi grassi e di cationi monovalenti di grande raggio; e) essere di piccola dimensione ed f) avere un elevato momento dipolare sempre superiore a quello dell'acqua.

Infine a riguardo delle modalità di contatto hanno grande influenza per la formazione del composto, la concentrazione della sostanza impiegata, il mezzo, la temperatura, la pressione ed il tempo.

ABSTRACT. — If phyllosilicates of the type 1 : 1, belonging to the « closed » structure kaolin group, such as halloysite-7 Å, kaolinite, dickite and nacrite, come into contact with some organic substances, they form complexes where the organic substances are interlayered. This reaction first breaks the hydrogen bond which links the layers and then increases the basal spacing which, from 7 Å, passes to values ranging from approx. 10 Å to over 14 Å, depending on the substances used. Generally, the molecules which are interlayered in the structure form a single level but, if acetates are used, a second level is formed, which is made up by water molecules only. The formation of a complex with an interlayered artificial compound requires some important conditions, depending on the crystallographic characteristics

* Istituto di Geologia Applicata e Giacimenti Minerari, Facoltà di Ingegneria, via Eudossiana 18, 00184 Roma. ** Lavoro eseguito con il contributo 73.00068.05 del C.N.R. e nell'ambito del Centro di Studio per la Geologia Tecnica del C.N.R.

of the mineral, on the physico-chemical properties of the compound used and, finally, on the modalities and conditions of the contact. Well crystallized and larger-sized structures generally form complexes more rapidly than others with a low crystallinity, in which complex formation is hindered by structural defects and complexity in layer sequence.

To give rise to complexes, organic substances should: *a*) break the hydrogen bond of the mineral; *b*) form a strong bond of the hydrogen link type; *c*) be molecules of compounds with significant imbalances in charge distribution; *d*) be salts of fatty acids and of wide-range monovalent cations; *e*) be small-sized and *f*) have a high dipole moment, always higher than that of water.

Finally, as regards contact modalities, the following factors have a great influence on the formation of the compound: concentration of the substance used, medium, temperature, pressure and time.

Premessa

Facendo seguito ad un precedente lavoro in cui si sono esaminate le modificazioni strutturali prodotte sulla halloysite-10 Å da parte di alcune sostanze artificiali, nella presente esposizione verranno considerati i rimanenti minerali del gruppo del caolino quali halloysite-7 Å, caolinite, dickite e nacrite.

Questi fillosilicati, infatti, a differenza della halloysite-10 Å, si caratterizzano per l'assenza del livello di molecole d'acqua fra i pacchetti, risultando perciò termini a struttura chiusa.

Molte sostanze che al contatto con l'halloysite-10 Å hanno la capacità di penetrare nell'interno del minerale, in presenza della struttura chiusa ne sono incapaci; possono introdursi nell'interno del minerale solamente sostanze con particolari caratteristiche.

Anche per tale ragione l'incremento o il rigonfiamento della spaziatura basale che si verifica nell'ambito di questi fillosilicati è meno noto di quello di altri gruppi di minerali quali ad esempio quello delle smectiti.

Ciò implica che nello studio di miscele naturali di fillosilicati, la presenza dei minerali del caolino, e più comunemente della caolinite, viene individuata con la diffrazione a raggi X con una certa difficoltà.

La realizzazione di complessi con variazione delle dimensioni reticolari è tuttavia anche in questi casi un ottimo metodo diagnostico.

Un esempio si ha quando si esaminano diffrazzometricamente materiali ove, con la caolinite, è presente la clorite ovvero qualche minerale del gruppo del serpentino; in tutti questi casi nella regione a 7 Å si ha la presenza di un picco e più precisamente del picco 001 della caolinite, del picco 002 della clorite ed eventualmente del picco 001 del serpentino.

In tale situazione, senza l'impiego di tecniche distruttive e con il semplice ricorso alla formazione di alcuni complessi con sostanze artificiali che provocano l'espansione del reticolo si può mettere in evidenza la presenza della caolinite con la formazione di nuove spaziature basali che porteranno alla comparsa nei diffrazzogrammi di nuovi picchi caratteristici.

Con il presente lavoro si intende fornire una messa a punto delle conoscenze sulla formazione dei complessi di sostanze organiche con i minerali del gruppo del caolino che diffrattometricamente si caratterizzano per la presenza di un picco con il valore intorno a $7 \text{ \AA}$ (regione dei $7 \text{ \AA}$).

Cenni sulla struttura della Halloysite-7 $\text{\AA}$, Caolinite, Dickite e Nacrite

I minerali del gruppo del caolino, halloysite-7 $\text{\AA}$, caolinite, dickite e nacrite si caratterizzano per essere i fillosilicati di tipo 1:1 con sovrapposizione di strati di tetraedri di silicio a strati di ottaedri di alluminio che si ripetono periodicamente lungo una direzione perpendicolare o quasi al piano dei pacchetti.

Mentre il piano di tetraedri è legato al sovrastante degli ottaedri per la presenza di un ossigeno in comune, il legame fra un pacchetto ed il successivo si realizza mediante un protone presente al vertice superiore dell'ottaedro di alluminio ed affacciantesi sul livello degli ossigeni del piano dei tetraedri del pacchetto superiore.

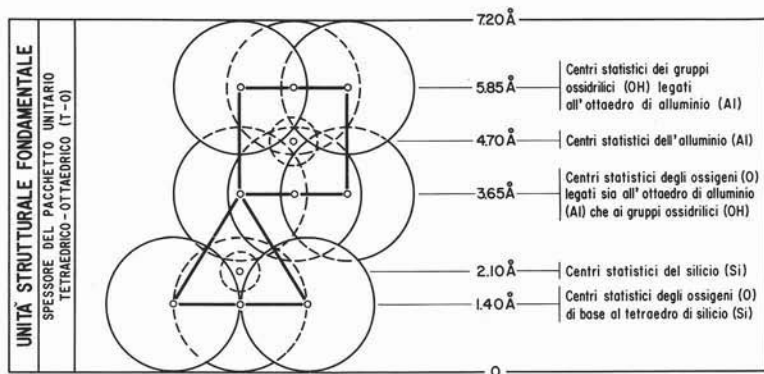


Fig. 1. — Sezione perpendicolare al piano di sviluppo dei pacchetti di tetraedri (T) ed ottaedri (O) dell'unità strutturale di tipo caolinitico con il posizionamento statistico dei centri degli elementi.

Tale protone determina un classico legame di tipo « ponte idrogeno » e la struttura risulta essere del tutto continua e priva del livello di molecole d'acqua presenti nella halloysite-10 $\text{\AA}$ (fig. 1).

Le differenze fra l'halloysite-7 $\text{\AA}$, caolinite, dickite e nacrite si basano essenzialmente sul differente spessore ripetitivo dell'unità strutturale fondamentale dove per l'halloysite-7 $\text{\AA}$ e la caolinite, questa è costituita da un solo pacchetto, per la dickite da due pacchetti e per la nacrite da sei pacchetti (fig. 2); inoltre tra l'halloysite-7 $\text{\AA}$ e caolinite le differenze consistono soprattutto nelle costanti angolari.

Nella tab. 1 vengono riportati i parametri della cella elementare così come sono stati ricavati dalla letteratura (NEWNHAM e BRINDLEY, 1956; HENDRICKS, 1938 a; BRINDLEY e HUNTER, 1955). Infine occorre evidenziare che, soprattutto nell'ambito

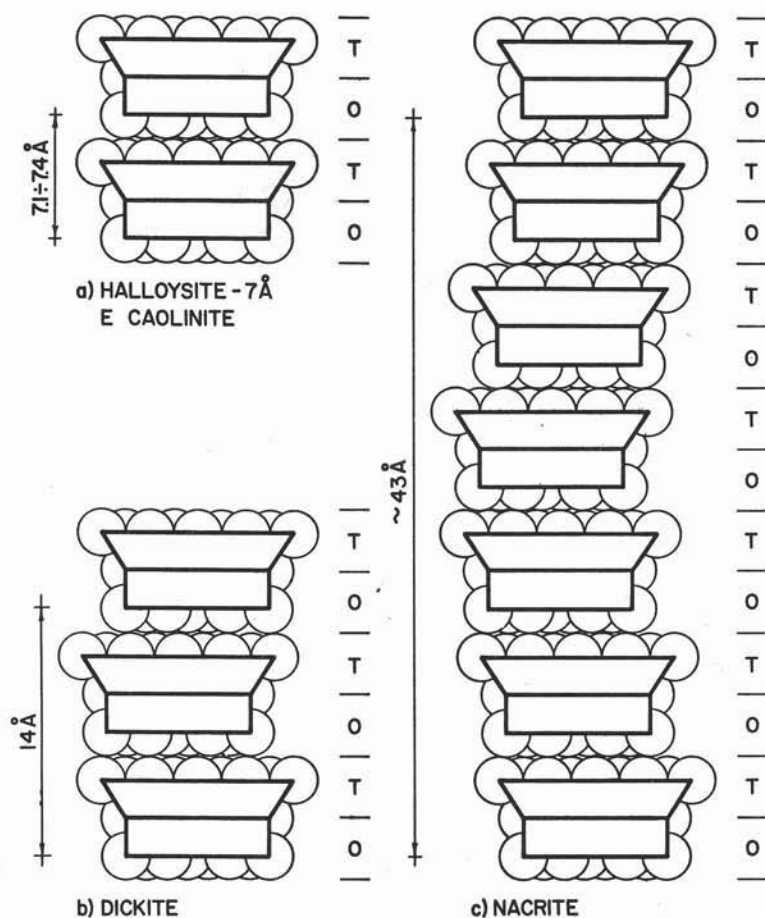


Fig. 2. — Differenze strutturali dei minerali a struttura chiusa del gruppo del caolino. Nella halloysite-7 Å e caolinite, l'unità strutturale fondamentale è data da un solo pacchetto (T-O), nella dickite invece l'unità è data da due pacchetti ed infine nella nacrite da sei pacchetti.

TABELLA 1
Parametri della cella elementare

MINERALE	GRUPPO SPAZIALE	a_0	b_0	c_0	α	β	γ
HALLOYSITE-7 Å		5.15	8.90	7.5	(*)		
CAOLINITE	C_1^1 Ci z 2	5.14	8.93	7.37	91.8	104.7	90
DICKITE	C_8^4 Cc z 4	5.15	8.95	14.42	90	96.8	90
NACRITE	C^4 Cc z 12	5.15	8.95	43.	90	90.2	90
(*) I PACCHETTI SONO VARIAMENTE DISPOSTI RISPETTO AGLI ASSI X E Y							

delle caolinit, esistono numerose varietà sia d'aspetto morfologico (da lamine pseudoesagonali fino a forme tubulari) che di cristallinità (dal tipo *pM* altamente disordinato, al tipo *T* di elevata cristallinità).

Formazione dei complessi

Lo studio dei complessi con i minerali del caolino è stato affrontato da diversi AA. e seguito con diverse metodologie fra cui prevalgono i metodi diffrattometrici, di analisi termica differenziale e di spettroscopia all'infrarosso; anche le sostanze impiegate sono state alquanto varie.

Dall'esame dei risultati si è constatato che generalmente la formazione del complesso porta anche ad un evidente rigonfiamento della struttura con aumento della spaziatura basale. Però influiscono nella formazione del complesso alcuni aspetti che dipendono direttamente dal minerale come per esempio la dimensione delle sue particelle, il grado di cristallinità e, forse, il loro assorbimento granulometrico senza escludere anche il grado di purezza. Altri fattori influenzanti, sono la natura della sostanza artificiale impiegata e le condizioni con le quali il minerale e la sostanza impiegata vengono in contatto fra loro quali temperatura, pressione, concentrazione ecc.

In taluni casi si sono avuti risultati positivi nella formazione di un complesso, minerale-composto artificiale, soltanto dopo che la struttura del minerale è stata aperta ad opera di una sostanza che poi successivamente è stata sostituita da un'altra.

Qui verranno considerati solamente i complessi formati da sostanze che provocano direttamente l'«apertura» della struttura del fillosilicato tralasciando i complessi ottenuti per sostituzione.

Nella tab. 2 vengono riportate le sostanze che l'attuale stato delle conoscenze segnala come capaci di provocare l'apertura del reticolo, il loro momento dipolare (in uD) e la spaziatura basale raggiunta con la reazione con ovviamente la citazione bibliografica.

Si tratta di sostanze molto varie: infatti si hanno alcuni sali organici, un sale inorganico (nitrato ammonico) e composti organici fra cui uno appartenente al gruppo delle ammine (idrazina), diversi al gruppo degli ammidi (N-metilformammide, dimetilformammide ecc.) ed inoltre acetone, piridina N-Oxide e soprattutto il dimetilsolfossido.

Il numero delle sostanze capaci di produrre l'apertura dei pacchetti di tipo caolinitico appare molto più modesto che non quello relativo alla formazione di complessi con l'halloysite-10 Å; ciò è dovuto al fatto che in quest'ultimi è necessario rompere il legame ponte idrogeno che tiene uniti i pacchetti mentre nell'halloysite-10 Å, invece, la presenza dell'acqua come livello continuo rappresenta la via diretta di penetrazione delle sostanze artificiali.

Nello studio del comportamento delle caoliniti sono stati presi in considerazione minerali di diverso grado di cristallinità, di dimensione e di assortimento granulometrico; infatti sono state studiate caoliniti da scarsamente cristallizzate e di tipo pM a caoliniti di tipo T , caoliniti tali e quali con granulometria molto ampia e caoliniti con dimensioni ben specifiche generalmente $< 2 \mu m$.

Di solito gli altri minerali del gruppo e cioè, halloysite-7 Å, dickite e nacrite

TABELLA 2

Sostanze formanti complessi primari con halloysite-7 Å, caolinite, dickite e nacrite

MINERALE	SOSTANZA	FORMULA	MOMENTO DIPOLARE (μD)	SPAZIATURA BASALE (in Å)
HALLOYSITE-7Å	ACETATO POTASSICO	KOOCCH ₃		14.2 (17)
	N-METILFORMAMMIDE	HCONHCH ₃	3.83	10.7 (19,20)
	DIMETILSOLFOSFIDO	CH ₃ SOCH ₃	4.3	11.06 (7); 11.16 (25); 11.18 (12,13,30).
CAOLINITE	ACETATO POTASSICO	KOOCCH ₃		14.0 (4,5,6,9,23,32,34)
				14.2 (17,18)
	ACETATO DI RUBIDIO	RbOOCCH ₃		14.4 (32)
	NITRATO AMMONICO	NH ₄ NO ₃		11.6 (6).
	IDRAZINA	NH ₂ NH ₂	2.89	10.4 (5,35,37,38)
				10.42 (29).
	N-METILFORMAMMIDE	HCONHCH ₃	3.83	10.6 (10), 10.7 (19,20,25,26)
				10.76 (11).
	FORMAMMIDE	HCONH ₂	3.73	10.04 (10), 10.12 (25,26).
	ACETAMMIDE	CH ₃ CONH ₂	3.76	10.9 (25).
	DIMETILFORMAMMIDE	HCON(CH ₃) ₂	3.82	11.04 (10), 12.12 (25), 12.27 (10).
	UREA	CO(NH ₂) ₂	4.56	11.0 (37).
	N-METILACETAMMIDE	CH ₃ CONHCH ₃	3.73	11.3 (25).
	DIMETILACETAMMIDE	CH ₃ CON(CH ₃) ₂	3.81	12.3 (25).
	ESAMETILFOSFORAMMIDE	(CH ₃) ₆ N ₄ P ₂ O ₇	4.3-5.3	11.8 (25).
	ACETONE	CH ₃ COCH ₃	2.88	11.18 (25).
DICKITE	PIRIDINE N-OXIDE	C ₅ H ₅ NO	4.28	12.52 (25).
	DIMETILSOLFOSFIDO	CH ₃ SOCH ₃	4.3	11.06 (7), 11.16 (24), 11.18 (5, 12,13,19,20,22,30), 11.2 (15), 11.32 (16).
	ACETATO POTASSICO	KOOCCH ₃		14.0 (5,9,34).
	IDRAZINA	NH ₂ NH ₂	1.75	10.4 (5,35,37).
NACRITE	N-METILFORMAMMIDE	HCONHCH ₃	3.83	10.7 (19,20)
	DIMETILSOLFOSFIDO	CH ₃ SOCH ₃	4.3	11.16 (24), 11.18 (5,19,20).
	IDRAZINA	NH ₂ NH ₂	1.75	10.4 (36).
NACRITE	N-METILFORMAMMIDE	HCONHCH ₃	3.83	10.7 (20).
	DIMETILSOLFOSFIDO	CH ₃ SOCH ₃	4.3	11.18 (19).

(1) = ABDEL-KADER et al., 1978; (2) = ADAMS, 1978; (3) = ADAMS e JEFFERSON, 1976; (4) = ALIETTI, 1966; (5) = ALIETTI, 1970; (6) = ANDREW et al., 1960; (7) = ANTON e ROUXHET, 1977; (8) = BARRIOS et al., 1977; (9) = BODENHEIMER et al., 1967; (10) = CRUZ et al., 1969; (11) = FENOLL HACH-ALI e WEISS, 1969; (12) = GONZALEZ GARCIA e SANCHEZ CAMAZANO, 1965; (13) = GONZALEZ GARCIA e SANCHEZ CAMAZANO, 1968; (14) = JACKSON, 1962; (15) = JACKSON e ABDEL-KADER, 1978; (16) = JACOBS e STERCKX, 1970; (17) = LEDOUX e WHITE, 1964; (18) = LEDOUX e WHITE, 1966; (19) = MARTIN VIVALDI et al., 1971; (20) = MARTIN VIVALDI et al., 1972; (22) = MATA ARJONA et al., 1970; (23) = MILLER e KELLER, 1963; (24) = OLEJNIK et al., 1968; (25) = OLEJNIK et al., 1970; (26) = OLEJNIK et al., 1971 a; (27) = OLEJNIK et al., 1971 b; (28) = POLAKOVIC e POLAKOVICOVA, 1976; (29) = RANGE et al., 1969; (30) = SANCHEZ CAMAZANO e GONZALEZ GARCIA, 1966; (31) = SETO e CRUZ-CUMPLIDO, 1976; (32) = SMITH et al., 1966; (33) = WADA, 1959; (34) = WADA, 1961; (35) = WADA e YAMADA, 1968; (36) = WEISS, 1961; (37) = WEISS et al., 1963 a; (38) = WEISS et al., 1963 b.

sono stati impiegati in modo «tale e quale» senza preventiva selezione granulometrica.

Per quanto riguarda le modalità e le condizioni di interazione delle sostanze artificiali con i minerali, sono anch'esse molto varie; infatti mentre alcune volte il contatto è stato realizzato ponendo direttamente il liquido sul minerale a concentrazione varia, altre volte il contatto è ottenuto ponendo il minerale in atmosfera della sostanza, altre volte ancora si è utilizzata una soluzione acquosa o del sale o del composto.

Anche le temperature alle quali sono state fatte le esperienze sono molto varie da temperature ambientali ad oltre 80° C.

Infine il tempo di reazione a seconda delle esperienze è variato da alcune ore a diverse settimane.

Mentre in molti casi l'esperienza, è stata effettuata in atmosfera libera, altre volte, invece, è stata realizzata in atmosfera controllata, in particolare MARTIN VIVALDI et al. (1971, 1972) hanno condotto le loro esperienze usando ampole di vetro chiuse ermeticamente, e quindi poste a temperatura elevata fino a 80° C; ciò ha provocato la formazione nell'interno di una pressione alquanto elevata.

La spaziatura basale dei complessi ottenuti varia da 10,04 a 14,4 Å, rivelando un incremento da 2,9 a 7,3 Å; i valori maggiori sono stati raggiunti con l'impiego dell'acetato di rubidio e di potassio.

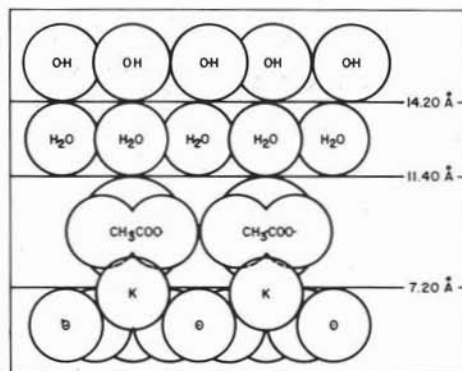


Fig. 3. — La possibile collocazione dell'acetato potassico (KCOOCH_3) nello strato fra i pacchetti. Con il sale si è avuta anche l'introduzione di molecole d'acqua che potranno disporsi secondo un livello continuo fra il sale ed il livello degli ossidrilici dell'ottaedro del pacchetto superiore.

d'acqua; anzi gli studi condotti sulla cinetica della formazione indicano chiaramente che i migliori risultati nel processo di intercalazione vengono ottenuti quando al composto viene aggiunta una quantità opportuna di acqua. Ciò non deve destare meraviglia se si considera la natura altamente polare di tutti i liquidi impiegati.

L'alta polarità o meglio dipolarità delle molecole determina il sorgere di un'elevata associazione molecolare fra le stesse essendo alquanto legate le une alle altre e di non facile mobilità rispetto al mezzo in cui si trovano; perciò quando viene aggiunta dell'acqua questa aumenta sensibilmente la mobilità delle stesse permettendo perciò una loro maggiore abilità nell'intercalarsi fra i pacchetti del minerale (GONZALEZ GARCIA e SANCHEZ CAMAZANO, 1965; OLEJNIK et al., 1970).

Tale maggiore incremento è da attribuire sia alle molecole del sale che ad un livello di molecole d'acqua penetrate nella struttura a seguito dell'attività del sale. WADA (1959) aveva proposto un modello geometrico di collocazione dell'acetato di potassio nell'*halloysite-10 Å* che si può praticamente riprendere ed adattare anche alla struttura di tipo caolinitico con l'aggiunta del piano delle molecole d'acqua (fig. 3).

Per gli altri complessi l'incremento di spaziatura è invece dovuto ad un solo livello di molecole del composto; con ciò non si esclude tuttavia che tra le molecole del composto siano presenti anche più o meno isolate molecole

I momenti dipolari delle sostanze impiegate sono sempre molto elevati e tutti quanti superiori a quello dell'acqua (1,87 Debye).

Dall'esame delle esperienze che hanno portato all'apertura dei minerali di tipo caolinico si possono trarre le seguenti informazioni:

- 1) Gran parte del successo dipende dalle condizioni in cui avviene il contatto.
- 2) Notevole influenza ha il tipo di minerale considerato. Infatti l'intercalazione avviene in tempi decisamente diversi in funzione del grado di cristallinità del minerale; generalmente si osserva che le strutture ben cristallizzate manifestano una velocità di intercalazione e quindi di formazione del complesso decisamente maggiore di quelle strutture male o poco cristallizzate (MARTIN VIVALDI et al., 1971 e 1972).

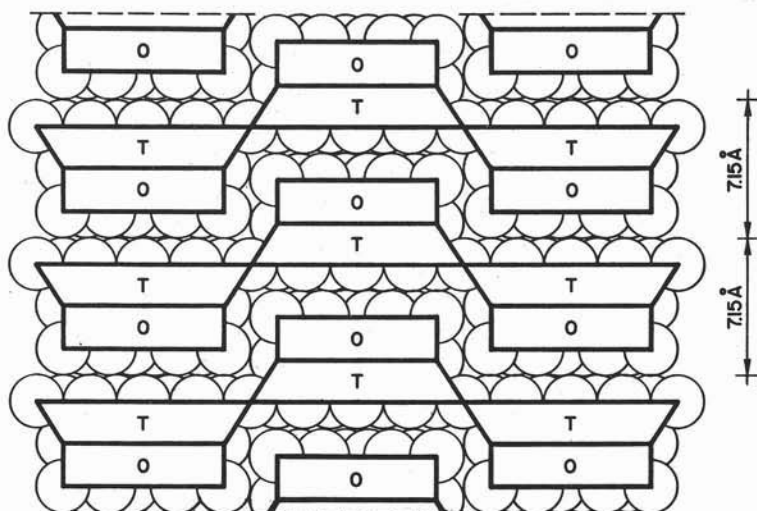


Fig. 4. — Sezione perpendicolare al piano di sviluppo dei pacchetti della caolinite. L'orientazione dei pacchetti può subire una inversione nella disposizione laterale per cui si determina un « difetto strutturale » che impedisce ed interrompe la penetrazione continua del composto artificiale. Perché si abbia la totale penetrazione si deve realizzare oltre la rottura del legame ponte idrogeno anche, talvolta, la rottura del legame Si-O.

- 3) In taluni casi si osserva che pur operando in condizioni di contatto particolarmente favorevoli non si determina la totale formazione dell'intercalazione e rimane sempre il picco a 7,15 Å.

Alcuni AA. hanno tentato di dare alcune giustificazioni a tale fatto, fra questi POLAKOVIC e POLAKOVICOVA (1976) che si sono soffermati soprattutto sull'esistenza dei difetti strutturali del minerale.

Le strutture disordinate e/o con difetti strutturali mostrano maggiore difficoltà alla penetrazione del composto e quindi manifestano una più elevata resistenza alla formazione del complesso.

Questo dato sperimentale può trovare giustificazione nella considerazione che essendo il legame « ponte idrogeno » che tiene uniti i pacchetti della stessa entità sia nel caso della struttura ben cristallizzata che in quella mal cristallizzata, le variazioni sono da attribuire ai difetti strutturali per mancanza di completamento o dei vertici ossidrilici ovvero dei vertici con gli ossigeni.

Si può aggiungere la considerazione che nelle strutture, un certo grado di disordine, possa essere arrecato quando avvenga un'inversione nella successione dei pacchetti sia verticalmente che lateralmente.

Si avrebbe perciò un andamento analogo a quello che è stato accertato essere presente nell'ambito dei minerali del gruppo del serpentino e che è stato illustrato da KUNZE (1956) (fig. 4).

Quanto sopra delineato permetterebbe di comprendere come l'interazione con i liquidi polari non provochi sempre il totale rigonfiamento del minerale utilizzato e ciò a differenza dei composti interagenti con la halloysite-10 Å. Infatti se il bordo dei singoli cristalli può interagire con il composto dando luogo al complesso, la parte centrale risulta incassata a mo' di incastro impedendo perciò la penetrazione del composto. Se si considerano i legami si evidenzia che nelle strutture ben ordinate si ha la sola rottura del legame ponte idrogeno, mentre nelle strutture con le inversioni nella successione dei pacchetti, perchè si abbia la totale penetrazione del composto, si dovrà avere anche la rottura del legame Si-O, in alcuni casi, mentre in altri del legame Al-O.

È chiaro poi che per il successo dell'intercalazione e della formazione del composto debbano intervenire le proprietà fisiche delle molecole impiegate.

MARTIN VIVALDI et al. (1972) avevano evidenziato come la velocità di reazione dipendesse dalla natura del composto usato (nel loro caso si trattava di due soli composti quali il DMSO e NMFA) e dal minerale con il suo grado di cristallinità.

Circa le caratteristiche chimico-fisiche presentate dalle sostanze che si intercalano nella struttura è stato messo in evidenza che influenza oltre il momento dipolare alto anche la dimensione stessa dei composti. È stato infatti constatato che la maggiore abilità di penetrazione si manifesta in quei composti dove all'alto momento dipolare si aggiunge una dimensione della molecola piuttosto piccola (OLEJNİK et al., 1970; BARRIOS et al., 1977).

La polarità delle molecole è data dalla presenza in tutte le sostanze o del gruppo metilico, CH_3 , ovvero del gruppo ammoniacale NH_2 ; gli idrogeni di questi gruppi si legano agli ossigeni dei tetraedri planari del fillosilicato e con analogia ai cationi occupano le cavità esagonali, mentre solitamente le polarità negative delle molecole dovute alla presenza o di ossigeni ovvero dell'azoto come nel caso dei composti ammoniacali (LEDOUX e WHITE, 1966; BARRIOS et al., 1977) si uniscono agli ossidrilici.

FENOLL HACH-ALÌ et al. (1969), hanno schematizzato il tipo di reazioni che si realizzano direttamente con la formazione dei complessi; essi dividono le sostanze in tre gruppi. Un primo gruppo è caratterizzato dalla presenza nella sostanza

di elementi che danno un legame relativamente forte di tipo ponte idrogeno tali come la formammide, l'acetammide, l'urea e l'idrazina.

L'incremento nella spaziatura basale oscilla, con l'impegno di questo tipo di sostanze, da 2,4 a 3,9 Å, rivelando chiaramente l'esistenza di un solo livello di molecole. Le molecole per poter realizzare i legami ponte idrogeno, debbono possedere un gruppo accettore ed uno donatore di elettroni che debbono distare come minimo di 1,5 Å.

Un secondo gruppo è dato da sali di cationi o di gruppi cationici a grande raggio quali potassio, rubidio, cesio e gruppo ammoniacale con gruppo anionico

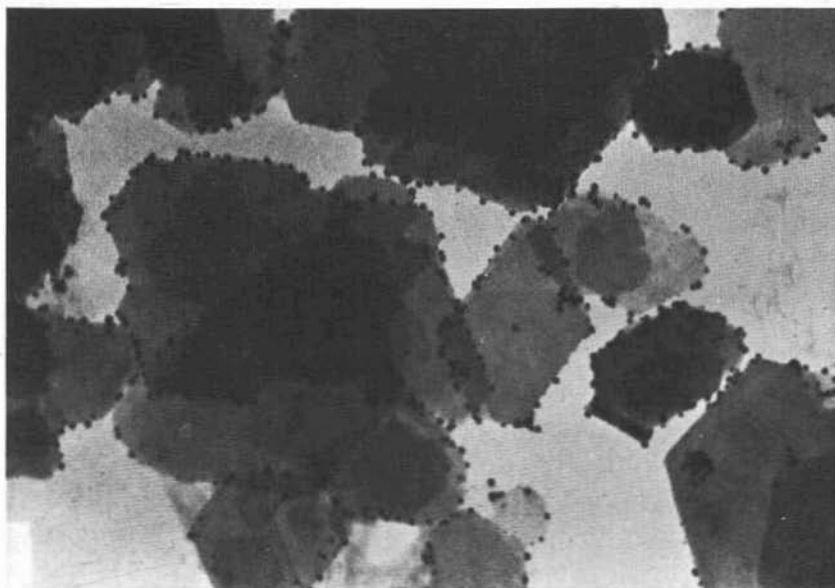


Fig. 5. — Il bordo della lamella di caolinite viene raggiunto dalle particelle di oro colloidale attratte dalle cariche di segno opposto. (Da VAN OLPHEN, 1963).

di acidi grassi a catena piccola; a questi composti occorre aggiungere anche il propinato e cianoacetato di potassio.

Questi composti solitamente formano spaziature basali che oscillano intorno a 14 Å alle quali contribuisce un livello d'acqua.

Un terzo gruppo di composti sono quelli con una struttura fortemente squilibrata come per esempio il dimetilsolfossido, CH_3SOCH_3 , dove oltre ai gruppi CH_3 , si ha la polarità negativa dell'ossigeno e quella positiva dello zolfo.

I legami di queste sostanze con le superfici planari del fillosilicato si realizzano con il ponte idrogeno del gruppo metilico mentre le accentuate polarità dell'ossigeno e dello zolfo portano al legame di questi elementi con gli ossidrili e con gli ossigeni rispettivamente appartenenti al fillosilicato. Si tratta in definitiva di

complessi alquanto più stabili dei precedenti e che si distruggono solamente con la temperatura elevata (SANCHEZ CAMAZANO e GONZALEZ GARCIA, 1966).

La struttura di questi composti è generalmente a forma di tetraedro; così per esempio nella struttura del DMSO ad un vertice è posto lo zolfo, mentre agli altri tre vertici sono posti un ossigeno e due gruppi metilici, CH_3 .

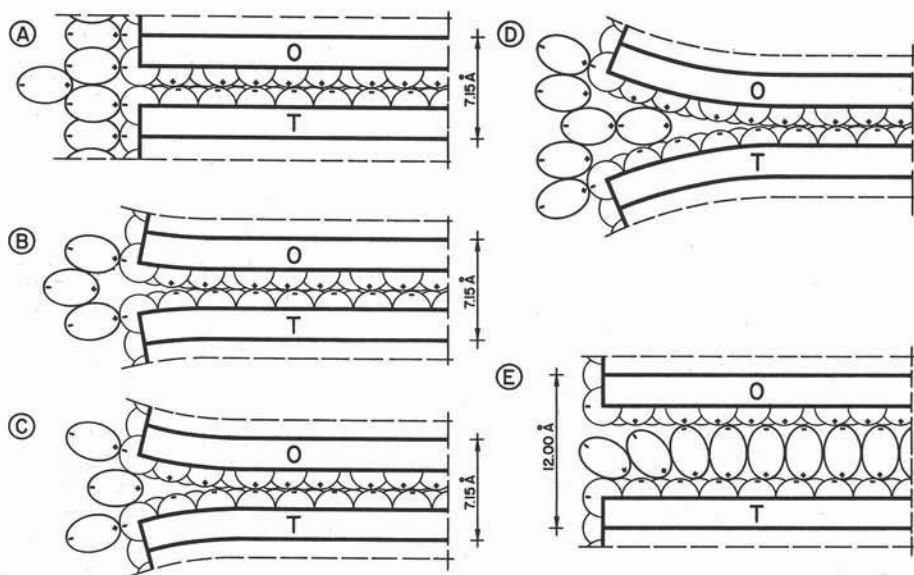


Fig. 6. — Rappresentazione schematizzata dell'intercalazione del composto artificiale polare nell'interno della struttura di tipo caolinitico. A) La mancanza del completamento della struttura determina il prevalere di cariche negative sul bordo delle lamelle che potranno frequentemente venire saturate da protoni. I composti polari si orienteranno, parallelamente sui bordi della lamella e si legheranno con le cariche di segno opposto. B) L'orientazione parallela del composto polare determina il sorgere di forze repulsive fra gli stessi composti; ciò porta alla rottura del legame ponte idrogeno esistente fra i pacchetti nelle porzioni al bordo stesso con l'inizio dell'allontanamento delle stesse porzioni ed un aumento quindi della spaziatura basale. C) L'aumento della spaziatura basale consente la penetrazione delle prime unità polari del composto. D) Le prime unità del composto polare trascinano nell'interno tutte le altre unità provocando anche la rottura di porzioni più interne del legame ponte idrogeno. E) L'intercalazione completa del composto polare fra i pacchetti porta alla formazione di un livello continuo di sostanze disposte molto frequentemente su un solo strato ovvero, talvolta anche su due strati, ove l'orientazione delle polarità del composto si manifesta a seconda delle polarità di segno opposto presenti sulle superfici di segno opposto dello spazio fra i pacchetti.

Quando le molecole di forma tetraedrica vengono in contatto con il bordo della lamella del fillosilicato, i vertici polari del tetraedro vengono attratti dalle cariche di segno opposto che si affacciano sul bordo delle lamine non completamente saturate.

Si può inoltre specificare che al bordo del piano del fillosilicato dovrebbero prevalere le cariche di segno negativo legate ad ossigeni non saturi; se però agli

ossigeni, come è il caso più comune, si associano dei protoni, se si hanno cioè degli ossidrilici, le posizioni di bordo saranno occupate da cariche positive.

VAN OLPHEN (1963) ha evidenziato in una serie di fotografie al TEM come «oro colloidale» viene attratto solamente dal bordo delle lamelle della caolinite (fig. 5).

Tenendo conto di ciò si può prospettare che le molecole si legherebbero ai gruppi ossidrilici mediante le loro polarità negative; ciò porta di conseguenza che cariche di egual segno si troveranno su facce di pacchetti vicini determinando il sorgere di forze repulsive fra i pacchetti (fig. 6).

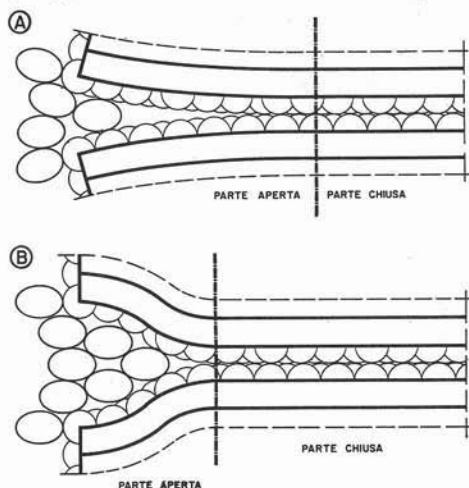


Fig. 7. — Schematizzazione della variazione del comportamento alla penetrazione del composto polare nell'interno di una struttura ben cristallizzata (A) e mal cristallizzata (B). La mancanza di difetti strutturali porta ad una maggiore «rigidità» del pacchetto che all'incuneamento della prima molecola porta alla rottura dei legami ponti idrogeno di porzioni interne del fillosilicato. Nella struttura mal cristallizzata si manifesta invece una maggiore deformabilità della struttura che è legata alla presenza di difetti strutturali.

dello spazio interlamellare dando inizio ad una reazione a catena che si completerà quando tutto lo strato interlamellare sarà occupato dal composto, quando cioè si sarà realizzata la formazione totale del complesso.

Quanto sopra esposto permette di comprendere come minerali ben cristallizzati quali dickite e caolinite di tipo *T* ed aventi anche dimensione maggiore siano più facilmente interlaminabili di altri aventi strutture disorientate ed anche di piccola dimensione.

È chiaro che la cinetica della reazione risentirà considerevolmente delle caratteristiche chimico-fisiche del composto impiegato oltre a tutti gli altri aspetti già precedentemente delineati.

A completamento di quanto si è finora esposto si deve aggiungere che il processo di intercalazione provoca nelle strutture di tipo caolinitico delle profonde alterazioni sia morfologiche che strutturali.

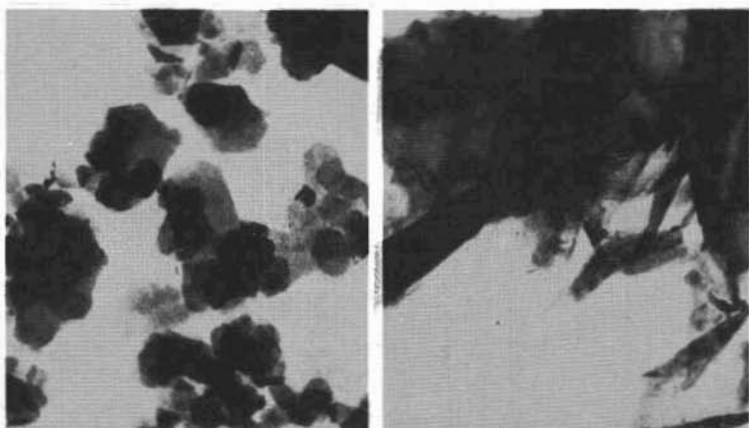


Fig. 8. — Il trattamento dei minerali del gruppo della caolinite con composti che portano alla formazione di complessi, determina anche una modifica dell'aspetto morfologico. A sinistra si ha una caolinite originaria mentre a destra si ha lo stesso materiale dopo la formazione del complesso; si può notare che la morfologia ricorda quella dell'halloysite con forme tubulari. (Da SANCHEZ CAMAZANO e GONZALEZ GARCIA, 1970).

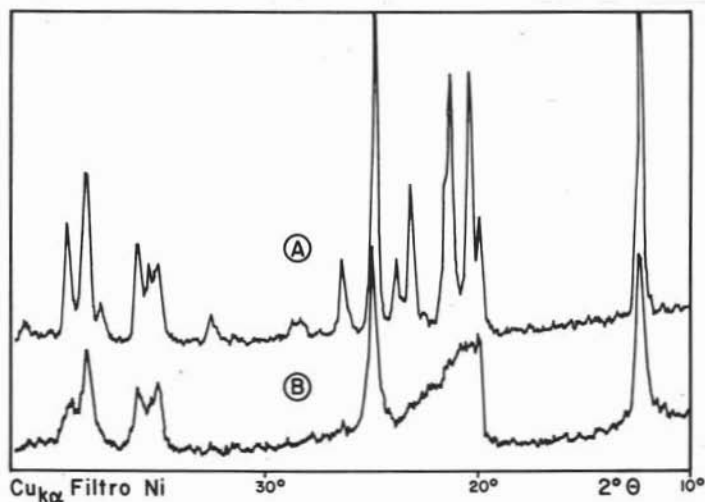


Fig. 9. — L'intercalazione dei composti determina il sorgere di un disordine nella successione dei pacchetti che può essere evidenziata anche mediante i metodi diffrattometrici. A) Diffrattogramma di una caolinite di tipo T prima del trattamento. B) Diffrattogramma della stessa caolinite dopo il trattamento con i composti artificiali che ne hanno determinato il rigonfiamento e dopo che si è proceduto alla espulsione dello stesso composto dallo strato fra i pacchetti (parzialmente modificato da WIEWORA e BRINDLEY, 1969).

La morfologia viene coinvolta perchè le lamine di tipo esagonale e quindi ben cristallizzate, con il processo di intercalazione si deformano e tendono a dare luogo a forme allungate quasi tubiformi e che ricordano l'aspetto tubolare delle halloysiti (SANCHEZ CAMAZANO e GONZALEZ GARCIA, 1970) (fig. 8).

Le modificazioni strutturali, studiate da WIEWIORA e BRINDLEY (1969) e da RANGE et al. (1964) facendo rigonfiare una caolinite di tipo *T*, e provocando poi l'espulsione del composto, consistono nella trasformazione della struttura da un tipo più ordinato (*T*) ad uno più disordinato *pM* (fig. 9).

Per finire occorre notare che mentre alcuni composti formano complessi stabili nel tempo, altri, invece, almeno nelle usuali condizioni ambientali, sono molto poco stabili con tendenza alla espulsione dalla struttura del composto artificiale. Diversi AA. hanno sottolineato tale aspetto nei loro studi e fra questi soprattutto WADA (1961).

Conclusioni

I minerali del gruppo del caolino a struttura chiusa — quali halloysite-7 Å, caolinite, dickite e nacrite — possono dare luogo alla formazione di complessi con sostanze artificiali allorquando quest'ultime determinano l'apertura della struttura con la rottura delle forze di legame di tipo ponte idrogeno che tengono uniti i pacchetti del fillosilicato.

Le sostanze che provocano l'apertura dei termini chiusi dei minerali del caolino sono molto più limitate che non quelle relative alla formazione dei complessi con l'halloysite-10 Å perchè in quest'ultimo la presenza del livello di molecole d'acqua rappresenta la via di più facile penetrazione per i composti.

A differenza dei termini aperti, inoltre, le strutture chiuse non sempre provocano la totale interazione del composto con il fillosilicato. Così in particolare nelle strutture poco o male cristallizzate come le caolinita di tipo *pM*, una porzione della struttura non interagisce o interagisce molto lentamente e ciò porta a ritenere che in tali casi oltre a difetti strutturali si possa trattare di alternanze di successioni di pacchetti 1:1 analoghe per certi aspetti a quelle descritte da KUNZE (1956) per i minerali del gruppo del serpentino.

Inoltre il fatto che sulle superfici di sviluppo dei pacchetti siano localizzabili cariche di segno opposto (ossidrili legati all'ottaedro ed ossigeni del piano dei tetraedri) rappresenta il presupposto principale per la possibilità dell'interazione con le sostanze polari.

Le sostanze che provocano l'apertura, in accordo con quanto riportato da FENOLL HACH-ALÌ et al. (1969), debbono avere i seguenti requisiti:

- essere tali da poter formare un legame di tipo ponte idrogeno;
- essere sali di acidi grassi di cationi monovalenti a grande raggio, con catena piuttosto piccola ed altamente dissimetrici;
- essere molecole di composti organici fortemente squilibrate con presenza di polarità positive e negative e con presenza di gruppi metilici ovvero di gruppi NH_2 , che permettono un ulteriore legame di tipo ponte idrogeno con le superfici planari del fillosilicato.

A questi requisiti si deve aggiungere che i composti artificiali dovranno

essere di piccola dimensione e dotati di un momento dipolare alquanto elevato e sempre di valore superiore a quello dell'acqua.

Si è constatato che la formazione del complesso si realizza con maggiore successo se la sostanza polare viene miscelata con un'opportuna quantità di acqua; la spiegazione di ciò è da ricollegare alla possibilità che le molecole risultino più libere fra loro e quindi più mobili che non in assenza di acqua dove possono dare luogo a gruppi di molecole legate fra di loro cioè quasi a delle « poli-molecole ».

A provocare poi la penetrazione del composto artificiale nella struttura sono le forze repulsive che si instaurano nel bordo delle lamine ad opera delle molecole polari.

Tali forze repulsive determinano la rottura del legame ponte idrogeno nelle porzioni interne dello strato interlamellare in funzione del grado di cristallinità del fillosilicato; nelle strutture mal cristallizzate si nota una maggiore resistenza alla penetrazione dei composti che non nelle strutture ben cristallizzate.

La penetrazione delle prime molecole nell'interno dello spazio interlamellare determina il formarsi di una reazione a catena con la rottura di legami in porzioni sempre più interne del fillosilicato.

Le caratteristiche chimico-fisiche dei composti poi condizionano la velocità di reazione e quindi la stabilità dello stesso complesso oltre si intende lo spessore del complesso minerale-sostanza intercalata.

Il formarsi poi di nuove spaziature basali per i minerali del gruppo del caolino è di estremo interesse quando, nello studio di materiali argillosi sono presenti riflessi nella regione dei 7 Å che sono comuni ad altri fillosilicati quali serpentino e clorite.

Quindi è auspicabile che negli studi diffrattometrici dei materiali argillosi venga sistematicamente adoperata la tecnica dell'interazione con i composti artificiali citati per la sicura comprova dell'esistenza di minerali del gruppo del caolino.

Ringraziamenti. — Si è particolarmente grati alla Prof.ssa PURI FENOLL dell'Università di Granada (Spagna) per la lettura critica e le osservazioni apportate durante la stesura del lavoro.

BIBLIOGRAFIA

- ABDEL-KADER F. H., JACKSON M. L., LEE G. B. (1978) - *Soil kaolinite, vermiculite and chlorite identification by an improved lithium DMSO X-ray diffraction test.* Journ. Soil Sci. Soc. Am., 42, 163-167.
- ADAMS J. M. (1978) - *Differential scanning calorimetric study of the kaolinite: N-Methyl-formamide intercalate.* Clays and Clay Miner., 26, 169-172.
- ADAMS J. M., JEFFERSON L. A. (1976) - *The crystal structure of a dickite: formamide intercalate, $Al_2Si_2O_5(OH)_2 \cdot HCONH_2$.* Acta Cryst., 32, 1180-1183.

- ALIETTI A. (1966) - *Identification of disordered kaolinites*. Clay Miner., 6, 229-231.
- ALIETTI A. (1970) - *Notes on expandibility of kaolinitic minerals*. Miner. Petrogr. Acta, 16, 213-220.
- ANDREW R. W., JACKSON M. L., WADA K. (1960) - *Intersalation as a technique for differentiations of kaolinite from chlorite minerals by X-ray diffraction*. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 24, 422-424.
- ANTON O., ROUXHET P. G. (1977) - *Note on the intercalation of kaolinite dickite and halloysite by dimethylsulfoxide*. Clays and Clay Miner., 25, 259-263.
- BARRIOS J., PLANCON A., CRUZ M. I., TCHOUBAR C. (1977) - *Qualitative and quantitative study of stacking faults in a hydrazine treated kaolinite-relationship with the infrared spectra*. Clays and Clay Miner., 25, 422-429.
- BODENHEIMER W., HELLER L., BARTUGA J. (1967) - *Intersalation of potassium acetate in flint clay*. Clay Miner., 7, 237-239.
- BRINDLEY G. W. (1970) - *Organic complexes of silicates*. Proc. 1^a Reunion Hispano-Belga de Minerales de la arcilla - C.S.I.C., Madrid, 55-66.
- BRINDLEY G. W. e HUNTER K. (1955) - *Thermal reaction of nacrite and the formation of metakaolin, alumina and mullite*. Miner. Mag., 30, 574-584.
- CRUZ M., LAYCOCK A., WHITE J. L. (1969) - *Perturbation of OH groups in intercalated kaolinite donor-acceptor complexes. I. Formamide-Methylformamide and Dimethylformamide-Kaolinite complexes*. Proc. Int. Clay Conf., Tokyo, 1, 775-789.
- CRUZ M., JACOBS H., FRIPIAT J. J. (1972) - *The nature of the interlayer bonding in kaolin minerals*. Proc. 4th Int. Clay Conference, Madrid, 35-46.
- FENOLL HACH-ALÌ P., WEISS A. (1969) - *Estudio de la reaccion de caolinita y N-Metilformamida*. An. Real Soc. Espan. Fisica y Quimica, 65, 769-790.
- GONZALEZ GARCIA S., SANCHEZ CAMAZANO M. (1965) - *Complejos de adsorcion de los minerales de la arcilla con dimetilsulfosido*. An. Adaf. y Agrobiol., 25, 495-520.
- GONZALEZ GARCIA S., SANCHEZ CAMAZANO M. (1968) - *Differentiation of kaolinite from chlorite by treatment with dimethylsulphoxide*. Clay Miner., 7, 447-450.
- JACKSON M. L. (1962) - *Significance of kaolinite intersalations in clay minerals analysis*. Clays and Clay Miner., Proc. 9th Nat. Conference, 424-430.
- JACKSON M. L., ABDEL-KADER F. H. (1978) - *Kaolinite intercalation procedure for all sizes and types with X-ray diffraction spacing distinctive from other phyllosilicates*. Clays and Clay Miner., 26, 81-87.
- JACOBS H., STERCKX M. (1970) - *Contribution a l'étude de l'intercalation au dimethylsulfoxyde dans la reseau de la kaolinite*. Proc. 1^a Reunion Hispano-Belga de Minerales de la argilla C.S.I.C., Madrid, 154-160.
- KUNZE G. W. (1956) - *Die gewellte Struktur des Antigorits*. Zeit. Krist., 108, 82-107.
- HENDRICKS S. B. (1938 a) - *Crystal Structure of Nacrite and Polymorphism of the kaolin minerals*. Zeit. Krist., 100, 509-518.
- HENDRICKS S. B. (1938 b) - *On the crystal structure of the Clay Minerals: Dickite, Halloysite and Hydrated Halloysite*. Am. Miner., 23, 295-301.
- LEDoux R. L. e WHITE J. L. (1964) - *Infrared study of selective deuteration kaolinite and halloysite at room temperature*. Science, 145, 47-49.
- LEDoux R. L., WHITE J. L. (1966) - *Infrared studies of hydrogen bonding interaction between kaolinite surfaces and intercalated potassium acetate, hydrazine, formamide and urea*. Journ. Colloid. Interface Sci., 21, 127-152.
- MARTIN VIVALDI J. L., POZZUOLI A., MATTIAS P. (1971) - *Nota preliminare sull'espandibilità di alcuni minerali laminari*. Atti 1^o Congr. Naz. dell'A.I.P.E.A. It., 19-23.
- MARTIN VIVALDI J. L., POZZUOLI A., MATTIAS P., GALAN HUERTOS E. (1972) - *The swelling of layer minerals: 1^o - Interaction with DMSO and NMFA*. Preprints of 1972 Inter. Clay Conference - Madrid, 455-468.
- MATA ARJONA A., RUIZ-AMIL A., INARAJA-MARTIN E. (1970) - *Cinetica del proceso de sorcion del Dimetilsulfoxido en caolinita: estudio por difraccion de Rayos X*. Proc. 1^a Reunion Hispano-Belga de Minerales de la Arcilla - C.S.I.C., Madrid, 115-120.
- MILLER W. D., KELLER W. D. (1963) - *Differentiation between Endellite-Halloysite and Kaolinite by treatment with potassium acetate and Ethylene Glycol*. Proc. 10th Nat. Conf. Clays and Clay Miner., 244-253.

- MULJADI D., POSNER A.M., QUIRK J.P. (1966) - *The mechanism of phosphate adsorption by kaolinite, gibbsite and pseudoboehmite*. Journ. Soil Sc., 17, 212-228.
- MURRAY H.H., LYONS S.C. (1956) - *Correlation of paper-coating quality with degree of crystal perfection of kaolinite*. Proc. 4th Nat. Conf. Clays and Clay Miner., 31-40.
- NEWHAM R.E. e BRINDLEY G.W. (1956) - *The crystal structure of dickite*. Acta Cryst., 9, 759.
- OLEJNIK S., AYLMOORE L.A.G., POSNER A.M., QUIRK J.P. (1968) - *Infrared Spectra of Kaolin Minerals-Dimethylsulfoxide Complexes*. Journ. Chem. Physics, 72, 241-249.
- OLEJNIK S., POSNER A.M., QUIRK J.P. (1970) - *The intercalation of polar organic compounds into kaolinite*. Clay Miner., 8, 421-434.
- OLEJNIK S., POSNER A.M., QUIRK J.P. (1971 a) - *The I.R. Spectra of Interlamellar Kaolinite-Amide complexes - I. The complexes of formamide N-methylformamide and dimethylformamide*. Clays and Clay Miner., 19, 83-94.
- OLEJNIK S., POSNER A.M., QUIRK J.P. (1971 b) - *The I.R. spectra of interlamellar kaolinite-amide complexes - II. Acetamide, N-methylacetamide and dimethylacetamide*. Journ. Colloid. Interface Sc., 37, 356-357.
- OLEJNIK S., POSNER A.M., QUIRK J.P. (1971 c) - *Infrared spectrum of the kaolinite-pyridine N-oxide complex*. Spectrochim. Acta, 27, 2005-2009.
- POLAKOVIC J., POLAKOVICOVA J. (1976) - *Influence of Structural defects on the intercalation kinetics of DMSO into the structure of kaolinites*. Proc. 7th Conf. on Clay Miner. and Petrol., Karlovy Vary, 1976, 151.
- RANGE K.J., RANGE A., WEISS A. (1969) - *Fire-clay type kaolinite or fire-clay mineral? Experimental classification of kaolinite-halloysite minerals*. Proc. 3rd Inter. Clay Conference, Tokyo, 1, 3-13.
- SANCHEZ CAMAZANO M., GONZALEZ GARCIA S. (1966) - *Complejos interlaminares de caolinita y haloisita con liquidos polares*. An. Edaf. y Agrobiologia, 25, 9.
- SANCHEZ CAMAZANO M., GONZALEZ GARCIA S. (1970) - *Modificación del habito de cristales de caolinita por tratamiento con dimetilsulfoxido*. An. Edaf. y Agrobiologia, 29, 651-655.
- SETO H., CRUZ-CUMPLIDO M.I. (1976) - *New kaolinite intercalation complexes*. Proc. 7th Conf. on Clay Miner. and Petrol., Karlovy Vary, 1976, 459-466.
- SMITH D.J., MILFORD M.H., ZUCKERMAN J.J. (1966) - *Mechanism for Intercalation of kaolinite by Alkali Acetates*. Science, 153, 741-743.
- WADA K. (1959) - *Oriented penetration of ionic compounds between the silicate layers of halloysite*. Am. Miner., 44, 153-165.
- WADA K. (1961) - *Lattice expansion of kaolin minerals by treatment with potassium acetate*. Am. Miner., 46, 78-91.
- WADA K., YAMADA H. (1968) - *Hydrazine intercalation-intercalation for differentiation of kaolin minerals from chlorites*. Am. Miner., 53, 334-339.
- WEISS A. (1961) - *Eine schichtteinschlussverbindung von kaolinit mit Harnstoff*. Angew. Chem., 73, 736.
- WEISS A., THIELEPAPE W., GÖRING G., RITTER W., SCHÄFER H. (1963 a) - *Kaolinit Einlagerungsverbindungen*. Proc. 1st Inter. Clay Conference, Stockholm, 1, 287-305.
- WEISS A., THIELEPAPE W., RITTER W., SCHÄFER H., GÖRING G. (1963 b) - *Zur Kenntnis von Hydrazin-Kaolinit*. Zeits. Anorg. All. Chemie, Band 320, H. 1-4, 183-204.
- WIEWIORA A., BRINDLEY G.W. (1969) - *Potassium acetate intercalation in kaolinite and its removal; effect of material characteristics*. Proc. 3rd Int. Clay Conference, Tokyo, 1, 723-733.
- YARIV S. (1975) - *Infrared study of the interaction between cesium chloride and kaolinite*. Journ. Chem. Soc. Faraday Trans., 71, 674-684.
- VAN OLPHEN H. (1963) - *An introduction to clay colloid chemistry*. Ed Wiley, London.