Über die Bildung sequenzisomerer glimmerartiger Schichtsilicate

Formation of Sequence Isomers of Mica Type Layer Silicates

G. LAGALY und ARMIN WEISS

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Z. Naturforsch. 25 b, 572—576 [1970]; eingegangen am 17. Februar 1970)

This paper deals with the preparation of sequence isomers of mica type layer silicates. These isomers differ in the succession of structurally identical but differently charged layers.

In den letzten Jahren sind in zunehmendem Maße Arbeiten erschienen, die über quellungsfähige Schichtsilicate berichten, in denen innerhalb der Kristalle unterschiedliche Schichten statistisch oder regelmäßig aufeinanderfolgen sollen¹. Wegen der geringen Kristallitgröße und der Unreinheit der natür-

lichen Präparate ist die Charakterisierung jedoch sehr erschwert. Es ist uns nun gelungen, solche Präparate synthetisch herzustellen und Methoden zu ihrer Unterscheidung aufzuzeigen.

Der Grundgedanke ist folgender: Glimmerartige Schichtsilicate, die nach der allgemeinen Formel

eine Schichtladung $(x+y+z) < 0,5$ Ladungen/ $(Si, Al)_4O_{10}$ haben, quellen in Wasser gegen unendlich, wenn als austauschfähige Ionen $Li^{\oplus}$ - oder $Na^{\oplus}$ -Ionen gebunden sind und vollständig elektrolytfrei gearbeitet wird. Quellung gegen unendlich bedeutet, daß der Schichtabstand auf mehrere Hundert Å ansteigt und die Wechselwirkungsenergie zwischen den Silicatschichten auf die Größenordnung von einigen kT absinkt. Die Kristalle können sich dann infolge ihrer thermischen Beweglichkeit in einzelne, isolierte Silicatschichten aufteilen. Die Zwischenschichtkationen bilden weit ausgedehnte diffuse Ionendoppelschichten über den Silicatschichten. In den entstandenen molekularen Lösungen sind demnach die Silicatschichten völlig unabhängig voneinander beweglich. Wird zu solchen Lösungen Elektrolyt zugegeben, verringert sich die Ausdehnung der diffusen Ionendoppelschichten und die Silicatschichten lagern sich wieder parallel übereinander.

Enthält die molekulare Lösung Silicatschichten mit unterschiedlicher Ladung, so können sich diese beim Ausfällen in unterschiedlicher Weise ordnen. Die Fig. 1 zeigt drei wichtige Grenzfälle: a) Hoch

und niedrig geladene Schichten lagern sich statistisch übereinander, so daß Schichtzwischenräume mit hoher, mittlerer und niedriger Kationendichte entstehen. b) Hoch und niedrig geladene Schichten lagern sich in regelmäßiger Folge so übereinander, daß die Kationendichte in allen Schichtzwischenräumen gleich ist. c) Die Schichten lagern sich nur mit gleich hoch geladenen Schichten zusammen, so daß zwei Arten von Kristalliten gebildet werden und die Probe sich entmischt. Die Kationendichte in den Schichtzwischenräumen ist innerhalb der einzelnen Kristallite konstant.

Experimentell konnten alle drei möglichen Fälle verifiziert werden.

Die aus molekularen Mischungen ausgefallten Präparate sind aus gleichen Silicatschichten aufgebaut, unterscheiden sich jedoch durch die Aufeinanderfolge der unterschiedlich geladenen Schichten. Sie werden als Sequenzisomere bezeichnet. Die Isomerie entspricht praktisch der unterschiedlichen Aminosäuresequenz in Peptiden.

Nachweis und Darstellung der sequenzisomeren Schichtsilicate

Zum Nachweis der Veränderungen müssen besondere Methoden herangezogen werden. Solange $Na^{\oplus}$ -

¹ R. L. KERNS and CH. J. MANKIN, in: Clays Clay Min. Proc. 15th Nat. Conf. 15, V. 27, Pergamon Press, New York 1967, p. 163.

H. KODAMA and J. E. BRYDON, Clay Minerals 7, 295 [1968].

Ionen als Zwischenschichtkationen gebunden sind, hängt der Schichtabstand bei niedrigen Wassergehalten nur geringfügig von der Schichtladung bzw. der Dichte der Kationen im Schichtzwischenraum ab. Die in Abb. 1 angegebenen Fälle können daher röntgenographisch nicht ohne weiteres unterschieden werden. Anders ist es, wenn die Natriumionen durch Kationenaustausch gegen *n*-Alkylammoniumionen ersetzt werden. Mit Hilfe dieser Kationenaustauschreaktion gelingt es, Unterschiede in der Kationendichte im Schichtzwischenraum sichtbar zu machen².

Abb. 1. Zusammenlagerung unterschiedlich geladener Silicatschichten beim Ausfällen aus molekularen Lösungen unter Bildung von Sequenzisomeren. a) Statistische Folge der hoch- und niedrig geladenen Silicatschichten. b) Regelmäßige Folge der hoch- und niedrig geladenen Silicatschichten. c) Entmischung.

Molekulare Lösungen von Beidellit [Beidellit-II von Unterrupsroth/Rhön mit $(x + y + z) \approx y = 0,44$] und Montmorillonit [Montmorillonit von Cypern mit $(y + x + z) \approx x = 0,40$] wurden hergestellt, indem etwa 1 g der sehr sorgfältig dialysierten Na-Verbindungen in etwa 10 l Wasser suspendiert wurde. Die entstandenen molekularen Lösungen wurden so gemischt, daß das Massenverhältnis Beidellit:Montmorillonit 1:2 und in einem anderen Fall 2:1 betrug. Aus diesen Lösungen wurden die Silicate durch langsames Eintropfen von 1 N NaCl-Lösung bei starkem Rühren ausgefällt. Die ausgefallten und getrockneten Präparate geben bei der röntgenographischen Untersuchung keine Hinweise auf Veränderung in der Schichtenfolge. Da die gebildeten Kristallite dünner als die Ausgangskristallite sind, ist lediglich die Halbwertsbreite der wenigen erkennbaren (001)-Interferenzen größer als in den Ausgangspräparaten. Wenn die Na-Ionen nach dem Ausflocken durch langkettige *n*-Alkylammoniumionen ersetzt werden, treten zusätzliche Unterschiede auf. In Abb. 2 sind zunächst die (001)-Interferenzen der Ausgangs-

Abb. 2. (001)-Interferenzen von Beidellit-Montmorillonit-Mischungen nach dem Eintauch von *n*-Hexadecylammoniumionen. a) Beidellit-II von Unterrupsroth/Rhön. b) Montmorillonit von Cypern. c) Mechanische Gemenge von Beidellit und Montmorillonit im Gewichtsverhältnis 1:2. d) Nach Ausflockung mit NaCl-Lösung aus einer molekularen Lösung von Na-Beidellit und Na-Montmorillonit im Gewichtsverhältnis 1:2 (= statistische Mischung von Beidellit- und Montmorillonitschichten im Kristall). e) Nach besonders langsamer Ausflockung mit NaCl-Lösung aus der molekularen Lösung von Beidellit und Montmorillonit im Gewichtsverhältnis 1:2. f) Mechanisches Gemenge von Beidellit und Montmorillonit im Gewichtsverhältnis 2:1. g) Nach Ausflockung mit NaCl-Lösung aus einer molekularen Lösung von Na-Beidellit und Na-Montmorillonit im Gewichtsverhältnis 2:1 (= statistische Mischung von Beidellit- und Montmorillonitschichten im Kristall). h) Nach besonders langsamer Ausflockung mit NaCl-Lösung aus der molekularen Lösung von Beidellit und Montmorillonit im Gewichtsverhältnis 2:1.

komponenten mit *n*-Hexadecylammoniumionen (Abb. 2 a, b) und der mechanischen Mischungen von *n*-Hexadecylammonium-Beidellit und *n*-Hexadecylammonium-Montmorillonit im Gewichtsverhältnis 1 : 2 (Abb. 2 c) und 2 : 1 (Abb. 2 f) angegeben. Deutlich sind die beiden Komponenten an den Schichtabständen von 19,9 Å (Beidellit) und 17,8 Å (Montmorillonit) zu unterscheiden. An den ausgefällten Präparaten wurden nach dem Eintauch der *n*-Hexadecylammoniumionen Interferenzen registriert, die keine Aufspaltung erkennen lassen (Abb. 2 d und 2 g). Die Folge der (001)-Interferenzen ist integral und entspricht einem Schichtabstand von 17,8 Å. Es hat also keine Entmischung, sondern eine statistische Vermischung der Beidellit- und Montmorillonitschichten während des Ausfällens stattgefunden. Zum gleichen Ergebnis gelangten wir auch nach dem Eintauch anderer *n*-Alkylammoniumionen (Tab. 1).

Wurde die Mischung der beiden unterschiedlich geladenen Schichtsilicate besonders langsam, zunächst mit 0,1 N, dann mit 1 N NaCl-Lösung versetzt, so waren die d_{001} -Werte stark erhöht (Abb. 2 e und h). Die unterschiedlich geladenen Schichten sind hier in den gefällten Präparaten regelmäßiger zusammengelagert. Im Kristall müssen Bereiche vorkommen, in denen die Identitätsperiode mindestens zwei Silicatschichten umfaßt. Die Dicke der Bereiche mit regelmäßig alternierenden Schichten der Ausgangspräparate 1 und 2 ist allerdings gering, da die Halbwertsbreite der (001)-Interferenzen relativ groß ist.

Zu einer Entmischung in Kristallite mit jeweils einheitlicher Schichtladung gelangt man in günstigen Fällen, wenn die Präparate langsam durch Ionenaustausch mit langkettigen *n*-Alkylammoniumionen ausgeflockt werden. Auf diese Weise kann man so-

gar natürliche Tonminerale in Komponenten mit unterschiedlicher Schichtladung entmischen. Ein Beispiel dafür ist Beidellit-II von Unterrupsroth/Rhön, für den in Abb. 3 die (001)-Interferenzen der *n*-Hexadecylammonium-Verbindungen dargestellt sind. Abb. 3 a zeigt das Präparat, das durch Behandlung des natürlichen Minerals hergestellt wurde; Abb. 3 b das gleiche Präparat, das bei der Ausflockung der molekularen Lösungen der Natriumverbindung mit

Abb. 3. Entmischung von Beidellit-II über „molekulare Lösungen“. a) (001)-Interferenz des *n*-Hexadecylammoniumderivates von natürlichem Beidellit. b) (001)-Interferenz nach dem Ausflocken aus einer „molekularen Lösung“ von Beidellit mit *n*-Hexadecylammoniumchloridlösung.

n-Hexadecylammoniumchlorid erhalten wurde. In diesem Fall sind deutlich 2 Interferenzfolgen von 18,3 Å und 22,1 Å zu erkennen. Dies bedeutet, daß sich bei der Fällung mit *n*-Hexadecylammoniumionen hoch- und niedrig geladene Schichten zu getrennten Zonen oder Kristallen zusammengelagert haben. Eine derartige Entmischung ist allerdings nur dann möglich, wenn auch der als rein bezeichnete Beidellit aus unterschiedlich geladenen Schichten zusammengesetzt d. h. inhomogen ist. In der Tat muß dies bei vielen

Zwischenschicht- kation $C_nH_{2n+1}NH_3^{\oplus}$ $n =$	Schichtabstände bzw. d_{001} -Werte [Å] (nach der Trocknung im Hochvakuum ($p < 0,01$ Torr) bei 65 °C) Ausgangspräparat 1 (Beidellit-II von Unterrupsroth/Rhön)	Ausgangspräparat 2 (Montmorillonit von Cyprn)	statistische Mischung der Schichten von Präparat 1 und 2 im Gewichtsverhältnis 1 : 2	2 : 1
8	14,4 nicht-integral (4) *	13,6 integral (4)	13,5 integral (2)	13,6 integral (3)
9	15,4 nicht-integral (5)	13,6 integral (4)	13,5 integral (3)	13,6 integral (3)
10	16,0 nicht-integral (5)	14,6 nicht-integral (4)	15,0 nicht-integral (2)	15,0 nicht-integral (2)
12	17,6 integral (6)	17,0 nicht-integral (3)	16,1 nicht-integral (2)	17,5 integral (4)
14	17,8 integral (6)	17,5 integral (6)	17,7 integral (4)	17,5 integral (4)
16	19,9 nicht-integral (6)	17,7 integral (6)	17,8 integral (3)	17,8 integral (5)
18	22,1 nicht-integral (7)	18,5 nicht-integral (5)	≈ 19,3 nicht-integral (2)	≈ 19,0 nicht-integral (3)

Tab. 1. Röntgenographische Charakterisierung sequenzisomerer glimmartiger Schichtsilicate nach dem Eintauch von *n*-Alkylammoniumionen. * Die Zahl in Klammern gibt die Zahl der erkennbaren (001)-Interferenzen an.

Tonmineralen angenommen werden². Die obere und untere Grenze in der Kationendichte im Schichtzwischenraum läßt sich mit Hilfe der *n*-Alkylammoniummethode abschätzen. Bei Beidellit-II schwankt die Kationendichte zwischen 0,28 und 0,48 Ladungen/(Si, Al)₄O₁₀². Die mittlere, durch die chemische Analyse bestimmte Schichtladung liegt bei 0,44 Ladungen/(Si, Al)₄O₁₀.

Theoretische Begründung für die Bildung der sequenzisomeren Schichtsilicate

Nach unseren Versuchen scheint die Vermischung unterschiedlich geladener Silicatschichten, z. B. Beidellit- und Montmorillonitschichten, begünstigt zu sein. Die energetischen Vorgänge beim Ausfällen der Silicate aus den molekularen Lösungen können in erster Näherung durch die Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek-Theorie³ beschrieben werden. Zur Berechnung von Potentialkurven wurde angenommen, daß die einzelnen Schichten eine Oberfläche (= 2 Basisflächen) von $2 \cdot 10^6 \text{ \AA}^2$ haben mit einer Oberflächenladung von $1,5 \cdot 10^4 \text{ esu/cm}^2$, $3,0 \cdot 10^4 \text{ esu/cm}^2$ und $4,5 \cdot 10^4 \text{ esu/cm}^2$, die einer Schichtladung $(x + y + z) = 0,15, 0,29$ und $0,44$ Ladungen/(Si, Al)₄O₁₀ entsprechen. Die Hamaker-Konstante zur Berechnung der van-der-Waals-Energie wurde mit 10^{-12} erg eingesetzt. Es wurde weiterhin vorausgesetzt, daß die Oberflächenladung der Silicatschichten unabhängig vom Elektrolytgehalt konstant bleibt⁴. Die für 1-1-Elektrolyte berechneten Potentialkurven sind in Abb. 4 angegeben. Bei nicht zu hohen Elektrolyt-Konzentrationen haben die Potentialkurven zwei Minima. Das erste davon liegt bei sehr kleinen Schichtabständen und ist sehr tief, das zweite Minimum tritt bei sehr hohen Schichtabständen auf und ist sehr flach. Beide Minima sind durch eine Aktivierungsenergie getrennt, die das Ausflocken der Silicate verhindert. Die Größe der Aktivierungsenergie und die Lage und Tiefe der Minima hängen vom Gesamtelektrolytgehalt und der Oberflächenladung der Teilchen ab. Im Konzentrationsbereich von 10^{-5} N bis 10^{-2} N nimmt die Aktivierungsenergie der Flockung mit dem Elektrolytgehalt stark zu. In diesem Bereich sind die Disper-

sionen stabil. Die Energie im zweiten Minimum ist noch so gering, daß sie nur in besonders günstigen Fällen eine Strukturierung der Dispersionen erzwingt (Tactoide). Bei höheren Konzentrationen wird die Aktivierungsenergie innerhalb eines engen Konzentrationsbereiches sehr klein bzw. verschwindet vollständig. Gleichzeitig verschiebt sich das zweite Minimum in Richtung zum ersten Minimum und wird tiefer. Es geht in das erste Minimum über, wenn die Aktivierungsenergie der Flockung verschwindet. Bei diesem Vorgang gewinnt das zweite Minimum an Bedeutung. In 0,1 M Lösung ist die Wechselwirkungsenergie im zweiten Minimum für Oberflächenladungen von $1,5 - 4,5 \cdot 10^4 \text{ esu/cm}^2 \approx 2 \cdot 10^{-4} \text{ erg/cm}^2$. Auf eine Fläche von $10^6 \text{ \AA}^2$ bezogen, ist die Energie dann $2 \cdot 10^4 \cdot \frac{10^6}{10^{16}} = 0,2 \cdot 10^{-13} \text{ erg}$ und mit kT vergleichbar ($0,4 \cdot 10^{-13} \text{ erg}$). Mit zunehmender Konzentration macht sich die Oberflächenladung stärker bemerkbar, das zweite Minimum wird tiefer und verschiebt sich zu kleineren Abständen (Abb. 4 b). In 0,2 N Lösung geht es für besonders niedrig geladene Schichten (Oberflächenladung $1,5 \cdot 10^4 \text{ erg/cm}^2$) in das erste Minimum über. Bei höher geladenen Silicatschichten bildet sich dagegen noch ein Minimum bei ca. $60 \text{ \AA}$ mit einer Tiefe von $2 \cdot 10^{-3} \text{ erg/cm}^2$ aus. Wenn die Ladungsunterschiede genügend groß sind, können sich die Proben in diesem Zustand entmischen. Schichten mit geringer Streuung in der Ladungsdichte sollten sich dagegen wegen der geringen Energieunterschiede weniger leicht entmischen. Bei den in der vorliegenden Arbeit verwendeten Proben (Montmorillonit und Beidellit) mit Ladungsdichte von $3,0 \cdot 10^4 \text{ esu/cm}^2$ bis $4,5 \cdot 10^4 \text{ esu/cm}^2$ ist deshalb die Bildung der Mischkristalle verständlich. Die Entmischung wird zudem durch kinetische Effekte erschwert. Die Ausflockung erfolgt innerhalb eines engen Konzentrationsbereiches. Wenn während der Ausfällung die Elektrolytkonzentration nicht genügend langsam erhöht wird, kann sich das System nicht entmischen, weil die van-der-Waals-Energie auch zwischen unterschiedlich geladenen Silicatschichten innerhalb eines engen Konzentrationsbereiches stark zunimmt. Die Schichtfolge in den gefällten Präparaten hängt daher auch in hohem

² G. LAGALY u. ARMIN WEISS, Proc. Int. Clay Conf. Tokyo, 1969, V. 1, Israel University Press, Jerusalem 1969, p. 61.

³ E. J. W. VERWEY and J. TH. G. OVERBEEK, in: Theory of the Stability of Lyophobic Colloids, Elsevier Publishing Company, Amsterdam-New York 1948.

⁴ H. VAN OLPHEN, in: An Introduction to Clay Colloid Chemistry, Interscience Publishers, New York 1963.

Abb. 4 a

Abb. 4 a. Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Silicatschichten nach der DLVO-Theorie in Abhängigkeit vom Schichtabstand d . (Das erste Minimum liegt bei Schichtabständen < 30 Å, das zweite Minimum ist wegen seiner geringen Energie in dieser Darstellung nicht zu erkennen.) Oberflächenladung $1,5 \cdot 10^4$ esu/cm², Elektrolytkonzentration (1-1-Elektrolyte): 1: $0,964 \cdot 10^{-5}$ N, 2: $0,867 \cdot 10^{-4}$ N, 3: $0,964 \cdot 10^{-3}$ N, 4: $0,867 \cdot 10^{-2}$ N, 5: $0,964 \cdot 10^{-1}$ N, 6: 0,217 N, 7: 0,867 N. H a m a k e r - Konstante 10^{-12} erg. b) Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Silicatschichten nach der DLVO-Theorie im Bereich des 2. Minimums. Oberflächenladung: $4,5 \cdot 10^4$ esu/cm² (·····), $3,0 \cdot 10^4$ esu/cm² (—), $1,5 \cdot 10^4$ esu/cm² (---). Elektrolytkonzentration, H a m a k e r - Konstante wie in Abb.4 a.

Maße von den Fällungsbedingungen (langsame oder schnelle Fällung mit Alkalichloridlösungen, Fällung mit n -Alkylammoniumchloridlösungen usw.) ab.

Abb. 4 b

Eine Besonderheit stellt die Flockung durch Ionenaustausch mit n -Alkylammoniumionen dar. Diese werden bevorzugt gebunden und vernichten die diffuse Ionendoppelschicht. In diesem Fall kann nicht mehr mit konstanter Oberflächenladung gerechnet werden. Daher flocken die Silicate schon in sehr verdünnten Lösungen aus. Da hierbei auch Wechselwirkungen zwischen den Alkylketten und der Wasserstruktur (hydrophobe Bindung) auftreten, sind die Verhältnisse wenig übersichtlich.