

CẤU TRÚC VẬT LIỆU SILICAT

Một cách đơn giản nhất cấu trúc vật liệu silicat có thể được xem như những polyme vô cơ trên cơ sở 2 monome cơ bản là đó là khối tứ diện và khối bát diện (hình 1 và hình 2)

Nhiều silicat có thể được mô tả như cấu trúc được tạo thành bởi gắn kết của nhiều khối tứ diện và khối bát diện trong không gian ba chiều. Điều này liên quan tới sự góp chung những đỉnh, cạnh mặt trong nhiều cấu trúc khác nhau. Sự thay đổi hình học của cấu trúc có thể là do sự thay đổi thành phần hoá bên trong cấu trúc mà thường phụ thuộc vào sự sắp xếp của những ion kim loại trong những ion oxy xếp chặt vây quanh nó. Điều này phụ thuộc vào bán kính cation. Bán kính ion oxy khoảng 1.4 amgstrong. Sự phối vị thích hợp của những cation ở những silicat thường được sử dụng trong công nghiệp thường được tính toán và biểu thị qua tỉ số bán kính ion của chúng.

Sự phối vị tứ diện (4ion oxy) theo lý thuyết thích hợp khi tỉ số bán kính của ion kim loại và ion oxy vào khoảng 0,225 đến 0,414, đối với bát diện (6 ion oxy) – là 0,414 đến 0,732; khối lập phương (8 ion oxy) từ 0,732 đến 1. Thật ra những giới hạn này có thể thay đổi trong một phạm vi rộng và mạng tinh thể bị biến dạng do kích thước của những ion dương không vừa khít với các lỗ rỗng tạo bởi những ion oxy. Ví dụ Al được tìm thấy trong cả hai lỗ rỗng tứ diện và bát diện. Bảng sau liệt kê bán kính của những nguyên tử phổ biến thường thấy trong khoáng silicat và tỉ số bán kính và số phối trí của những cation:

Ion	Bán kính r_A	$R_M:R_O$	Phối trí
Si^{4+}	0.39	0.278	4
Al^{3+}	0.51	0.364	4
Al^{3+}	0.51	0.364	6
Fe^{3+}	0.64	0.475	6
Mg^{2+}	0.66	0.471	6
Li^+	0.68	0.486	6
Fe^{2+}	0.74	0.529	6
Na^+	0.97	0.693	8
Ca^{2+}	0.99	0.707	8
K^+	1.33	0.950	8-12

Công thức ô cơ sở của khoáng hoặc biểu diễn cấu trúc thường sẽ phản ánh thành phần theo lý thuyết hoặc một trong những đại diện đặc trưng nhất. Như bản trên cho thấy, những cation kích thước tương đương nhau về bản chất có thể thay thế cho nhau về thành phần theo lý thuyết. Độ tinh khiết hoá học của những khoáng dùng trong công nghiệp là yếu tố quan trọng khi có ảnh hưởng xấu đến màu sắc hoặc khi khoáng được sử dụng làm thành phần hoá, như trong silicat.

Độ tinh khiết khoáng vật học của những khoáng sử dụng trong công nghiệp là một nhân tố khác với độ tinh khiết hóa học ứng với một vài ứng dụng cụ thể. Sàng quặng khai thác trong thương mại hiếm khi là đơn khoáng. Phí tổn gia tăng chủ yếu mà các nhà sản xuất phải chịu là khử tạp chất bằng sàng lọc, phân loại bằng khí, rửa, ly tâm, tách bằng từ, tách khối lượng, tách tĩnh điện, hoặc kết hợp những phương pháp đó với nhau. Ngược lại một số khoáng như nepheline syenite có giá trị thương mại cao do những đặc tính khoáng thành phần của chúng. Nguyên nhân tại sao những khoáng đã biết cùng trong sàng quặng vượt quá nội dung của chương trình này. Hiểu rõ những tương quan cấu trúc giữa những khoáng này có thể giúp giải thích hiện tượng cùng tồn tại này.

THẠCH ANH

Đơn vị cấu trúc cơ sở của khoáng silicat trong công nghiệp là khối tứ diện silica. Thạch anh chỉ là sự sắp xếp dày đặc của những khối tứ diện này như chỉ ra dưới hình 3

Mở rộng theo không gian ba chiều, cấu trúc này cho độ cứng đặc trưng và tính trơ nhiệt của thạch anh. Những dạng khác của silica (SiO_2) tinh thể phổ biến nhất là thạch anh, tridymite và cristobalite khác nhau chủ yếu ở sự định hướng của những khối tứ diện gần kề và hình dạng lỗ rỗng tạo ra bên trong một mặt phẳng cho trước.

FENSPAT (FELSPAR)

Những khối tứ diện xếp chặt đặc trưng cho cấu trúc tinh thể của fenspat được mô tả ở hình 4

Hình vẽ mô tả một lớp đơn nhìn từ phương vuông góc với mặt phẳng này. Cấu trúc của fenspat được mở rộng bằng cách xoay những lớp kế cận nhau một góc 90° . Ở fenspat thường thì mỗi một trong 4 iôn Si^{4+} được thay thế bởi iôn Al^{3+} . Sự mất cân bằng điện tích được bù trừ bởi những iôn Na^+ hoặc iôn K^+ hoặc cả hai đồng thời. Một vài fenspat có một nửa số

iôn Si^{4+} được thay thế bởi iôn Al^{3+} và điện tích được cân bằng bởi iôn Ca^{2+} nằm giữa những lớp đơn. Fenspat cứng gần như thạch anh và được sử dụng trong sản xuất thủy tinh và ceramic, nhờ thành phần Al làm ổn định tính chất hoá, lý trong khi những iôn kiềm làm giảm nhiệt độ nóng chảy.

WOLLASTONITE

Silicat dạng chuỗi cũng có độ cứng tương đối và mật độ tứ diện cao. Wollastonite được đặc trưng bởi đơn vị 3 tứ diện xoắn, tuần hoàn được mô tả trên hình 5.

Những chuỗi được hình thành từ những khối tứ diện chứa Si này được liên kết với nhau bằng iôn Ca^{2+} trong phối trí 8 mặt (tạo thành bởi 6 iôn oxy). Nhờ liên kết như thế nên tinh thể wollastonite có dạng kim. Những tinh thể dạng hình kim này rất quan trọng trong những ứng dụng đã biết như những chất độn khoáng đặc biệt.

PHYLOSILICATE

Những khối tứ diện chứa Si nối với nhau thành vòng như chỉ ra ở hình 6. Phyllosilicate được đặc trưng bởi sự mở rộng vô hạn của những vòng, 3 trong 4 iôn oxy chung nhau, iôn oxy thứ 4 trong mỗi tứ diện định hướng giống nhau như mô tả ở hình 7.

Đặc trưng khác của phần lớn phyllosilicate là sự hiện diện của nhóm OH⁻ tại vị trí của iôn oxy ở đỉnh. Cấu hình này được hình thành bằng việc liên kết của lớp tứ diện với lớp bát diện nối tiếp (liền kề), với mỗi bát diện nghiêng về một trong những mặt tam giác của nó. Những bát diện này, những bát diện này được mô tả ở hình 2, hầu như đều chứa hoặc iôn Mg^{2+} hoặc iôn Al^{3+} . Khi cation kim loại có hoá trị 3 ví dụ như Al^{3+} , để cân bằng điện tích thì chỉ hai trong mỗi ba khối bát diện được chứa cation. Cấu trúc này (như khoáng gibbsite) được gọi là dioctahedral (2 bát diện chứa cation). Còn đối với những cation hoá trị hai như Mg^{2+} , tất cả những bát diện được lấp đầy cation để cân bằng điện tích. Cấu trúc này (như khoáng brucite) được gọi là trioctahedral. Phyllosilicat theo đó thường được phân loại thành dioctahedral và trioctahedral tùy theo mức chiếm của cation trong khối bát diện.

KAOLINITE

Khi một lớp vòng chứa Si nối với một lớp bát diện chứa Al^{3+} qua những oxy ở đỉnh như chỉ ra ở hình 8, tạo thành khoáng kaolinite. Kaolinite là thành phần chính của kaolin (caolan)

Caolan được xem như một phyllosilicate điển hình trong đó cấu trúc lớp tạo nên những hạt dẹt, mỏng tách biệt, chồng chất lên nhau. Do những lớp riêng biệt này có một mặt là iôn oxy mặt kia là OH^- nên sẽ liên kết hydro mạnh với những lớp phía trên và phía dưới nó. Những tấm này chồng chất lên nhau theo cách đó và dưới độ phóng đại lớn chúng trông giống như những xấp giấy và thường được gọi là “quyển sách”. Khó tách những tấm này riêng ra mặc dù điều này đang được nghiên cứu. So với SiO_2 , fenspat, và cấu trúc chuỗi silicat, caolan và phyllosilicate nói chung mềm và có tỉ trọng thấp hơn.

PYROPHYLLITE

Nếu hai lớp vòng tứ diện liên kết với hai mặt lớp bát diện chứa nhôm qua những oxy chung lúc đó chúng ta có pyrophyllite (Hình 9). Do cả hai mặt của tấm pyrophyllite đều chứa iôn oxy của vòng tứ diện nên liên kết giữa những tấm với nhau được thực hiện bởi liên kết yếu van der Waals. Vì thế pyrophyllite tinh khiết mềm, trơn như talc, do những tấm dễ trượt lên nhau hoặc rất dễ tách.

SERPENTINE (SECPENTIN)

Nếu một lớp bát diện chứa Mg (thay vì lớp bát diện chứa Al như trong kaolinite) được nối với lớp của vòng tứ diện chứa Si, chúng ta có hai khoáng nhóm serpentine. Chúng khác nhau rõ rệt và khác với kaolinite trên cơ sở Al. Một là khoáng antigorite, cấu trúc lớp của nó không giống như kaolinite. Đó là do brucite (chứa bát diện Mg^{2+}) không hoàn toàn trùng khớp với những lớp vòng tứ diện Si như Gibbsite (bát diện chứa Al^{3+}). Sự không tương thích nhỏ này được bù trừ bằng sự duỗi ra một ít của những iôn oxy tứ diện chứa Si ở đỉnh để chúng có thể tạo thành một chuỗi liên kết oxy thông thường với lớp bát diện chứa Mg^{2+} . Antigorite có dạng lớp do những lớp tứ diện chứa Si quay liên tục 180° làm mất sự liên tục của lớp bát diện. Bề mặt của những tấm antigorite vì thế lồi lõm, không phẳng, như được biểu thị ở hình 10.

Khi cả hai lớp bát diện và tứ diện đều liên tục (lớp tứ diện không xoay 180°) sự không tương thích (như đã nói ở trên) của brucite với lớp vòng tứ

diện gây ra sự uốn liên tục tạo thành một ống dài, đó là cấu trúc của khoáng chrysotile asbestos (atbet). Về mặt hoá học, kaolinite và chrysotile chỉ khác nhau ở những cation khối bát diện. Sự khác biệt tương đối này giải thích cấu trúc dạng lớp và dạng sợi tương ứng của chúng.

TALC

Nếu một lớp vòng tứ diện chứa Si nối với một mặt kia của bát diện chứa Mg của chrysotile ta có talc (lớp bát diện Mg nằm giữa hai lớp vòng tứ diện như chỉ ra ở hình 11). Xu hướng uốn ở mỗi mặt của lớp bát diện như nhau và bù trừ lẫn nhau. Cấu trúc lúc này phẳng và là cấu trúc trioctahedral.

Tương tự như pyrophyllite những tấm talc riêng rẽ được liên kết với nhau bằng lực liên kết yếu van der Waals. Sự trượt và tách lớp dễ dàng nên talc mềm, trơn.

Talc tremolitic là khoáng công nghiệp cùng họ mặc dù được xem là sản phẩm của talc, thật sự là một hỗn hợp trong đó tremolitic là thành phần chính còn talc chiếm rất ít. Talc tremolitic có tính chất và ứng dụng phụ thuộc vào hàm lượng tremolitic. Độ cứng và hình dạng lăng trụ của những tinh thể tremolitic có được từ cấu trúc tương tự như wollastonite. Trong khi wollastonite gồm những chuỗi đơn tứ diện Si, tremolitic chứa những chuỗi đôi như mô tả ở hình 12

Những chuỗi tứ diện đôi này tạo thành những vòng lục giác và mở rộng ra theo một chiều thay vì hai chiều. Trong khi những chuỗi đơn được liên kết qua ion phối trí bát diện (6 ion oxy) Ca^{2+} , chuỗi đôi tremolitic được liên kết bởi ion Mg^{2+} phối trí bát diện giữa những ion oxy ở đỉnh và bởi ion Ca ở mặt đối diện. Sơ đồ cấu trúc được mô tả ở hình 13. trên sơ đồ thấy rõ tại sao tremolitic lăng trụ cứng và có thể tồn tại với talc mềm trong cùng một quặng. Có thể xem tremolitic là một dãy của talc được liên kết bởi những ion Ca^{2+} mạnh và liên tục. Có thể hình dung tremolitic như một tường gạch với dãy talc là những viên gạch còn ion Ca^{2+} là vữa hồ nối những viên gạch lại với nhau. Cấu trúc rất dày đặc và tính toàn vẹn cấu trúc rất cao. Còn talc có thể xem như một đồng gạch, chỉ cần một lực nhỏ đồng gạch sẽ bị đổ và tách riêng ra từng tấm.

HORMITE CLAY

Là khoáng silicat chuỗi trioctahedral có đặc tính cấu trúc cùng nhóm với tremolitic và antigorite mặc dù những tính chất của chúng hoàn toàn khác

nhau. Như trong trường hợp của antigorite, những lớp tứ diện chứa Si là liên tục nhưng đảo ngược tuần hoàn. Do hormite có lớp tứ diện chứa Si ở cả hai mặt của lớp bát diện, sự đảo chiều của những lớp tứ diện chứa Si giới hạn bề rộng của lớp bát diện trong khi dịch chuyển nó để mở rộng chỉ theo một chiều. Kết quả tạo nên những dây talc giống như tremolitic. Tuy nhiên những dây như vậy được nối lại bởi những ion oxy chung của khối tứ diện tại vị trí đảo (xem hình 14) trên đường đảo chiều. Kết quả tạo nên những kênh mà được lấp đầy bởi nước. Việc khử bỏ những phân tử nước này tạo cho vật liệu có tính hấp thụ cao. Cấu trúc này giải thích điện tích bề mặt lớn và hạt có dạng kim của những hormite trong thương mại- palygorskite (attapulgit) và sepiolite. Sepiolite là chất có hàm lượng Mg cao và có một ít thay thế bởi ion Al^{3+} hoặc Fe^{3+} ở Mg^{2+} khối bát diện và Si^{4+} ở khối tứ diện. Palygorsky có sự thay thế Mg bởi Al cao hơn. Sự mất cân bằng điện tích phát sinh từ sự thay thế này được cân bằng bởi những ion kiềm thổ và kiềm. Palygorsky và sepiolite khác nhau chủ yếu ở số các bát diện bị thay thế trên một ô cơ sở.

Ngoài ứng dụng như một chất hấp thụ, hormite clay được sử dụng như một tác nhân lưu biến. Khi phân tán trong nước những hạt dạng kim tách rời tỉ lệ với năng lượng tác dụng và tạo thành một mạng keo hỗn độn.

CHLORITE

Là một khoáng phụ trong một vài quặng talc có dạng tấm và là kết hợp của những lớp brucite và talc xen kẽ nhau. Cấu trúc được mô tả ở hình 15. không giống talc chlorite điều tiết rõ sự thay thế những cation khối tứ diện và bát diện. Đến phân nửa Si^{4+} tứ diện và $1/3 Mg^{2+}$ khối bát diện được thay thế bởi Al^{3+} . Fe^{2+} và Fe^{3+} cũng như thế, thay thế một phần Mg^{2+} . Mất cân bằng điện tích từ thay thế của những khối tứ diện được bù trừ bởi thay thế trong khối bát diện trong talc hoặc trong brucite. Những tấm brucite chứa OH^- giữa những tấm talc tạo liên kết hydro làm tăng khó khăn tách lớp.

VERMICULITE

Cấu trúc của talc cũng là đặc trưng cho vermiculite như mô tả ở hình 16. vermiculite khác với talc chủ yếu ở sự thay thế Si^{4+} bằng Al^{3+} và sự có mặt của 2 lớp nước định hướng ở giữa những tấm. Sự thay thế giới hạn Mg^{2+} bởi Al^{3+} và Fe^{3+} cũng xảy ra. Sự mất cân bằng điện tích phát sinh từ sự thay thế trong khối bát diện được bù trừ bởi những cation, thường là

Mg^{2+} giữa những lớp nước giữa những tấm. Do những cation này không là thành phần cấu trúc chúng có thể trao đổi được với những cation cân bằng điện tích khác dưới những điều kiện thích hợp. Vermiculite có khả năng trao đổi cation lớn nhất trong tất cả các phyllosilicate.

Cấu trúc nước – Mg^{2+} – nước hầu như có chiều cao giống nhau và xấp xỉ 5 amstrom cũng giống như trường hợp brucite. Những tấm giống talc của chlorite và vermiculite được phân biệt vì thế qua những khoảng cách tương tự mặc dù cấu trúc giữa những tấm của vermiculite kém xít chặt hơn, kém cứng hơn và thường không đều đặn bằng. Vermiculite hầu như mềm như talc, nhưng sự tách các lớp bị cản trở bởi sự hút của những tấm đối nhau đến cation trao đổi cộng thêm với liên kết hydro của những lớp nước định hướng đến bề mặt tấm trong khi tạo những lớp hydrat hoá xung quanh những cation này. Tuy nhiên, khi nung nhanh đến nhiệt độ cao nhiệt độ cao nước giữa các lớp bay hơi và những lớp giống talc tách riêng ra kết quả tạo ra chất có tỉ trọng thấp, độ xốp cao, những hạt có hình dạng dẹt. H16

MICA

Hầu hết các vermiculite được tạo thành từ biotite – một mica trioctahedral chứa sự thay thế đáng kể Mg^{2+} bởi Fe^{2+} . Biotite riêng nó không được sản xuất như một khoáng trong thương mại công nghiệp. Phlogopite một mica trioctahedral với sự thay thế cation bát diện ít, có sẵn trong thương mại nhưng muscovite dioctahedral hầu như thường sử dụng mica. Tất cả những mica có cấu trúc talc hoặc pyrophyllite và theo đó được đặc trưng bởi những hạt dẹt hoặc dạng tấm mỏng. Đối với cả hai: muscovite và phlogopite có một vài sự thay thế OH^- với F^- và khoảng một trong mỗi 4 tứ diện Si^{4+} được thay thế bởi Al^{3+} . Sự mất cân bằng điện tích tổng được bù trừ phần lớn là bởi cation K^+ chiếm vị trí lỗ hổng lục giác đối diện (xem hình) trong những lớp tứ diện Si của những tấm gần kề. Thường không có nước hoặc rất ít giữa những tấm mica. Mica dễ dàng tách lớp do sự liên kết yếu của iôn hoá trị 1. cấu trúc của muscovite được mô tả ở hình 17.

SMECTITE CLAY

Tương tự như mica smectite clay (thường được gọi là bentonite) có cấu trúc talc hoặc pyrophyllite. Montmorillonite, một smectite phổ biến hàm lượng Al cao, có thể được đặc trưng bởi cấu trúc tinh thể pyrophyllite với một

lượng nhỏ Al^{3+} bất diện được thay thế bởi Mg^{2+} . Sự mất cân bằng điện tích chung được bù trừ bởi những cation trao đổi thường là Na^+ hoặc Ca^{2+} , giữa những lớp. Ngoài những ion trao đổi này, nước định hướng tương tự như trường hợp vermiculite, chiếm không gian giữa những tấm. Khi ion trao đổi là Ca^{2+} , có hai lớp nước như trong vermiculite, còn với Na^+ chỉ có một lớp nước. Hình 18 mô tả cấu trúc của montmorillonite. Khác với vermiculite cấu trúc tinh thể của smectite điều tiết những lớp nước bổ sung giữa những lớp, do mật độ ion trao đổi thấp hơn của nó. Điều này cho phép sự phân lớp do nước. Khi nhúng vào nước smectite Na^+ hút đủ nước bổ sung để thắng lực hút yếu giữa tấm – tấm kết quả cuối cùng là những tấm tách hết ra. Smectite Na^+ vì thế được sử dụng như tác nhân điều khiển lưu biến do tạo thành trong nước cấu trúc keo những hạt tách lớp. Smectite Ca^{2+} cũng trương nở lên khi hấp thụ nước giữa những tấm nhưng không có sự tách lớp hoàn toàn do hiệu ứng liên kết mạnh hơn của những cation hoá trị 2. smectite cũng có thể hấp thụ những chất lỏng phân cực không phải nước và sẽ điều tiết những cation hữu cơ trong việc trao đổi đối với những cation riêng của chúng. Điều này cho phép sử dụng như những chất hấp thụ và như tác nhân lưu biến trong những hệ không phải nước.

Saponite – một smectite Mg cao, cấu trúc tương tự như talc nhưng với sự thay thế có giới hạn Si^{4+} bởi ion Al^{3+} , trong khi hectonite có cấu trúc talc nhưng với sự thay thế có giới hạn ion Mg^{2+} bất diện bởi Li^+ và OH^- bởi F^- . như trong montmorillonite cân bằng điện tích được thực hiện bởi Na^+ và Ca^{2+} cư ngụ cùng với nước định hướng trong không gian giữa những tấm. Saponite và hectonite có những tính chất như trương phình, trao đổi ion, hấp thụ tương tự như montmorillonite.

cuu duong than cong. com

cuu duong than cong. com

cuu duong than cong. com