
Tudományos Diákköri Dolgozat

RUDOLF MIHÁLY MÁTYÁS

**A VAS KATIONCSERE
pH-FÜGGÉSÉNEK
MÖSSBAUER-VIZSGÁLATA
MONTMORILLONITBAN**

Témavezető:

Prof. Dr. Kuzmann Ernő, Analitikai Kémia Tanszék



Eötvös Loránd Tudományegyetem
Természettudományi Kar
Budapest, 2016

TARTALOMJEGYZÉK

1. BEVEZETÉS	1
2. IRODALMI ELŐZMÉNYEK	2
2.1. Bentonitok szerkezete és alkalmazásai.....	2
2.2. Kationcsere montmorillonitokban	3
2.3. A vas interkalációja bentonitokban	4
2.4. Vastartalmú montmorillonitok Mössbauer-spektroszkópiai vizsgálata.....	5
3. CÉLKITŰZÉS	7
4. KÍSÉRLETI ELJÁRÁS	8
4.1. Mintaelőállítás	8
4.1.1. A vizsgálandó bentonit előállítása	8
4.2. Az alkalmazott analitikai módszer: a Mössbauer-spektroszkópia.....	9
4.3. Mössbauer-mérési körülmények.....	10
5. EREDMÉNYEK ÉS DISZKUSSZIÓ	11
5.1. A vizsgált vas-tartalmú montmorillonitok Mössbauer-spektrumai	11
5.1.1. Kezelés nélküli montmorillonitok Mössbauer-spektrumai.....	11
5.1.2. 298 K-en mért, FeCl ₃ -al kezelt montmorillonitok Mössbauer-spektrumai	12
5.1.3. 78 K-en mért, FeCl ₃ -al kezelt montmorillonitok Mössbauer-spektrumai	13
5.2. A Mössbauer –spektrumok értelmezése, következtetések	14
5.3. A kutatásban használt más vizsgálati módszerek	17
5.4. Következtések.....	19
ÖSSZEFOGLALÁS	20
IRODALOMJEGYZÉK	21

1. BEVEZETÉS

Az agyagásványok – így a jelen esetben tágyát képező montmorillonit is – hosszú időre nyúlik vissza, amelyek során ismereteket szereztek ezeknek a szerkezetéről, valamint különféle kationoknak az agyagásványok rétegeközi terébe való interkalációjáról. Ezen kutatások eredményei nem csak a természet egyre nagyobb mértékű megismerésében segítenek bennünket, de különböző tudományágakban, illetve egyes iparágakban való hasznosításuk következményeképpen megoldást adhatnak megannyi területen fennálló problémákra is.

Az agyagásványok hordozóanyagként alkalmasak gyógyszerhatóanyagok szervezetbe történő ellenőrzött bevitelére, ha azok rétegeközi terébe juttatjuk a hatóanyagot. A montmorillonit rétegeközi kationjának vas(III)-ionra való cseréje által, ezenkívül, még hatékony katalizátorokhoz, szenzorokhoz, adszorbensekhez is hozzájuthatunk.

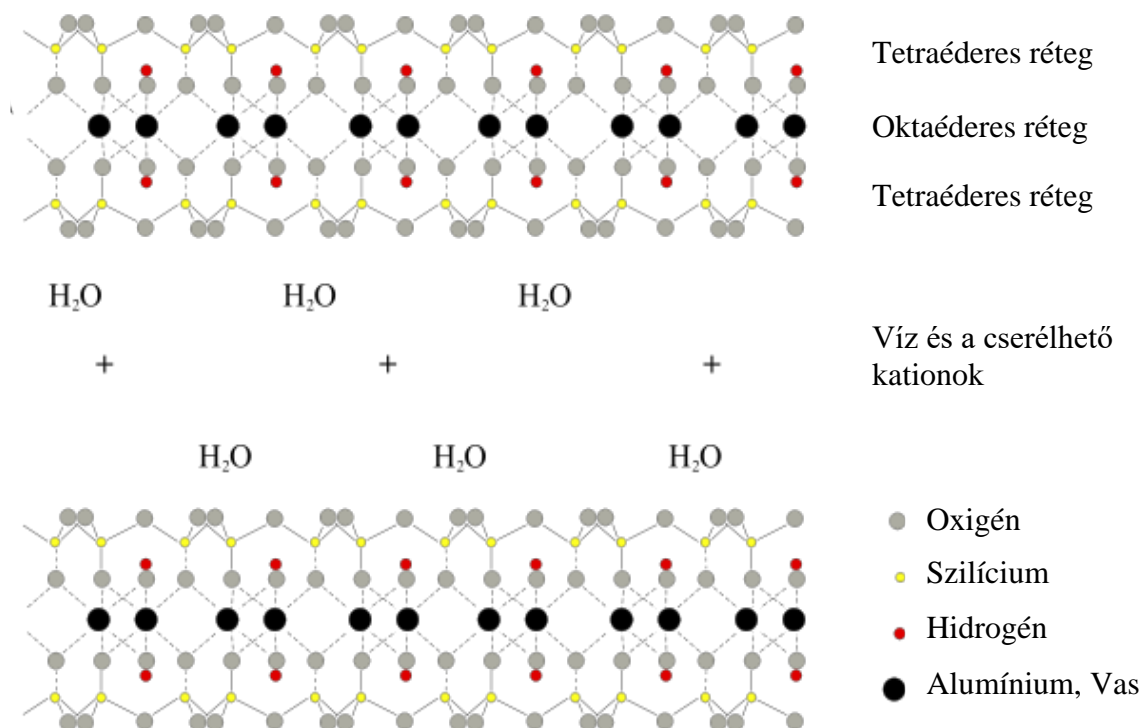
Sikeresen hajtották végre vas(III)-ion a montmorillonit rétegeközi terébe való bevitelét különféle bentonitokban FeCl_3 és aceton elegy segítségével, és ezen folyamat sikerességének kimutatására a ^{57}Fe -Mössbauer-spektroszkópia módszerét alkalmazták, mivel ezzel a kimutatási módszerrel az interkalálódott vasat diagnosztikusan jelezni tudjuk [1,2].

Jelen dolgozat központi témája a montmorillonit rétegeközi terébe való vas interkalációjának pH-függése, azaz ennek a függésnek a tanulmányozása a ^{57}Fe -Mössbauer-spektroszkópia segítségével.

2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS, ELŐZMÉNYEK

2.1. Bentonitok szerkezete és alkalmazásai

A bentonit egy üledékes kőzet, melynek tulajdonsága, s így a felhasználhatósága erősen függ az ásványos összetételétől. A bentonit átlagos ásványos összetétele százalékosan kifejezve a következő: montmorillonit (80-85 %), kvarc (10-15 %), kaolinit (3-8 %), földpát (3-7 %), illetve kalcit (1-2 %). Azon tulajdonsága, miszerint térfogata többszörösének megfelelő vizet képes felvenni, a bentonitokban nagymértékben megtalálható montmorillonitnak köszönhető, mivel a kőzetet nagy százalékban felépítő agyagásvány szerkezete (1. ábra) meghatározza a bentonitét. A montmorillonitok összetételét a $(1/2Ca,Na)_{0,7}(Al_{3,3}Mg_{0,7})[Si_8O_{20}(OH)_4].nH_2O$ képlettel írhatjuk föl [3].



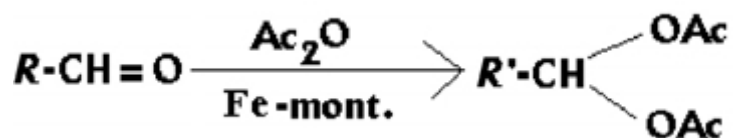
1. ábra: Montmorillonit szerkezete

A bentonitot a kiegészített radioaktív fűtőanyagok tárolására is használják, és ilyen alapon használatos a szeméttelpek szigetelésére, illetve a káros anyagok talajvízbejutásának megakadályozására a szennyezet talaj alá terítve. Ezenkívül felhasználják még az olajfűrés folyamatában, mint fűrőiszap, s segítségével a kifűrt törmelék a felszínre hozható, illetve a fűrőfej állapotának romlása ellenére a kenéshez és hűtéshez is alkalmazható. Az építőiparban

réselő-iszapként használatos a résfalak kialakítása érdekében, s adagolják cementhez, ragasztószerekhez, kerámiákhoz, illetve különféle kozmetikumokhoz.

Kolloidikai tulajdonságai miatt az élelmiszeriparban alkalmazható mint emulgeálószer, csomósodás gátló, illetve gyümölcslevek tisztítására E558 néven. Ezen iparágban való használatokor nincs az alkalmazott mennyiségének ismert mellékhatása és a napi maximum beviteli mennyisége sincs meghatározva, így kijelenthetjük, hogy az emberi szervezetre ártalmatlan agyag. A fehérborok fehérjetartalmát is bentonit segítségével távolítják el, hogy megakadályozzák az esetleges opálosodást a borban. A bevezetésben említett ellenőrzött hatóanyag bevétel mellett a gyógyszeriparban a gyógyszerek felületének síkosítására is alkalmazzák.

Végül, az ugyancsak említett felhasználása, miszerint katalizátorként alkalmazzák, a már vas interkalációja utáni bentonit segítségével történik. Ennek példáját reprezentálja a 2. ábra, mely az aldehidek acilezését mutatja be ecetsav-anhidrid és Fe-montmorillonit segítségével:



2. ábra: Aldehidek acilezése ecetsav-anhidriddel és Fe-montmorillonittal,



A szerves reakciók katalizátoraként használt Fe-bentonit katalitikus aktivitásának vizsgálatához benzaldehid, 4-OH-benzaldehid és 4-MeO-benzaldehid acilezését tanulmányozták sikeresen [1], és ahol a bentonitban történő Fe interkaláció kimutatására is a ⁵⁷Fe-Mössbauer-spektroszkópiabizonyult alkalmasnak. A kutatás eredményeképp kijelenthető, hogy a Fe-interkalált bentonit katalitikus aktivitása a hematitéhoz (α-Fe₂O₃) hasonlóképpen kiváló.

2.2. Kationcsere montmorillonitokban

Az kationos agyagásványok az 1. ábrán látható kétféle szerkezetből (oktaédes, tetraédes) felépülő réteg típusa (1:1 vagy 2:1), az elemi cellára vonatkozó töltésszám és a rétegek közötti tér (cserélhető kation, víz, inaktív kation) alkotója szerint osztályokba sorolhatók. A 2:1-es rétegaránnyal való felépítése miatt soroljuk a montmorillonitot a szmektitek csoportjába. A rétegek közötti térben elhelyezkedő kationok és a negatív töltéssel rendelkező réteggkomplexum

közi elektrosztatikus kölcsönhatás felelős a réteget összetartó erőért [3]. A természetben fellelhető bentonitok túlnyomó része, mint azt a montmorillonit képlete mutatja, Na-bentonit, vagy Ca-bentonit, így a monoklin rétegszilikátnak a cserélhető kationja rendszerint Na(I)-, vagy Ca(II)-ion lehet. A kalcium-bentonit, más néven a paszkalithoz, hogy a jobb tulajdonságokkal bíró nátrium-bentonitot állítsanak elő, nátrium-karbonátot adagolnak a nedves mintához, s a kationok cseréjében megnyilvánuló reakció után a kívánt terméket kaphatják meg. Az elmúlt években többféle kationt interkaláltak montmorillonitba, s vizsgálták az agyagásvány változásait. Ilyen kationok például a ritkaföldfémek ionjai is lehetnek [4], de jelen dolgozatban csak a vas(III)-ionok beépülésének következményeiről lesz szó.

2.3. Vas interkaláció bentonitokban

Egy korábbi kutatásban [1], a vas montmorillonitba való interkalálására, a romániai Valea Chioarului (Kővár) térségéről gyűjtött Na-bentonittal dolgoztak, melynek fő ásványkomponense természetesen a montmorillonit (48 %), s kémiai összetétele: 73,2 % SiO₂, 14,2 % Al₂O₃, 1,15 % Fe₂O₃, 0,82 % CaO, 2,24 % MgO, 0,4 % TiO₂, 2,68 % Na₂O, 1 % K₂O volt.

A kísérlet során három mintát készítettek el úgy, hogy 1,5 g porított Na-bentonitot száraz FeCl₃ és acetoneleget adtak, s a keletkezett tömegarányok rendszerint 1,5:1; 3:1 és 6:1 lettek. A preparatív munka során egy negyedik mintát is készítettek annak érdekében, hogy a mintaelőállítás követő analízis során lehetőség legyen az acetoneleget montmorillonitra gyakorló hatását is vizsgálni. Ehhez a mintához 1 g Na-bentonitot használtak, s az előzőekhez hasonlóan 5 cm³ acetoneleget ezen eljárás során is. Szárítószekrényben való szárításuk után a kezelt mintákat 1 cm³ acetonelegettel mosták, annak érdekében, hogy a vizsgálatra szánt minták ne tartalmazzanak szabad sókat. Ezen eljárás eredményességét K-rodaniddal vizsgálták, s a mintákat megint szárították szobahőmérsékleten.

A tiszta acetonelegettel kezelt minta röntgendiffrakciós mérésének az eredménye azt mutatta, hogy némely csúcs relatív intenzitása enyhén megváltozott, s ennek magyarázata, hogy az acetoneleget által a montmorillonitban jelenlévő vas a mosás során eltávozott. Ezen magyarázat bizonyítéka, hogy a mosás után megmaradt oldatban KSCN-oldat segítségével vasat mutattak ki, illetve a röntgenfluoreszcens mérésekből láthatóvá vált a mosás általi vaskoncentráció

csökkenése is. A d_{001} rácstávolsághoz tartozó csúcs kiszélesedése is bizonyíték arra, hogy a montmorillonit szerkezete megváltozott, s ezen mérés analógiába hozható egy korábbi méréssel [5], ahol a kőzet savas kezelése utáni diffrakciós mérés eredménye hasonló volt. Az ebből levont következtetések által arra jutottak, hogy ez a Si-O-Al kötések roncsolódásának, vagyis a Si-O kötések számának növekedésével magyarázható. A montmorillonit szerkezetében, ahogy ezt az *1. ábrán* láthatjuk, mind az alumínium, mind a vas ugyan abban a rétegben helyezkedik el, mégpedig az oktaéderesben.

Az acetonos közegű FeCl_3 -dal kezelt minták röntgendiffrakciós mérések eredményeiből levont következtetések, mely szerint a montmorillonit szerkezetében található térköz 12,6 Å-ról 16 Å-re nőtt, azt mutatják, hogy a vas(III)-ionok interkalációja a montmorillonit rétegek közötti terébe sikeresen ment végbe. Megjegyzendő, hogy a rétegtávolságot befolyásoló tényező, a rétegek közötti térben elhelyezkedő vízmolekulákból álló réteg, melyet a cserélhető kation határoz meg. Az említett molekularétegből kettő tartozik a Ca^{2+} -ionokhoz, mely 12,5 Å körüli rétegtávolságot eredményez, míg a Na^+ -ionokhoz tartozhat egy, kettő, esetleg három is, melyek rendszerint 12,5 Å, 15,5 Å és 19 Å rétegtávolságot mutatnak [3]. Ezen állításokat a ^{57}Fe -Mössbauer-spektroszkópia mérési eredményei is alátámasztották, mivel a spektrumok egy új, mágneses felhasadt komponens is mutatnak az alacsony hőmérsékleti mérések kiértékelésekor, s ez a montmorillonit rétegek közötti terébe jutó vas(III)-ionokat reprezentálják.

2.4. Vastartalmú montmorillonitok Mössbauer-spektroszkópiai vizsgálata

A ^{57}Fe -Mössbauer-spektroszkópia alkalmazása a montmorillonitok vizsgálatára, nem csak abból a szempontból előnyös, hogy egy roncsolásmentes analitikai módszer, de azon tulajdonsága miatt is, hogy mind a rétegben található oktaéderes szerkezetben elhelyezkedő, mind a rétegek közötti térben lévő, különböző oxidációs számú vasaknak kvalitatív és kvantitatív meghatározására használható [6,7].

Az oktaéderes koordinációjú vasak a ^{57}Fe -Mössbauer-spektrumokban mindig egy-egy dubletet mutatnak attól függetlenül, hogy a mérés milyen hőmérsékleten történt. A Fe^{3+} -nak megfelelő dublett a domináns alspektrum 0,3-0,4 mm/s izomereltolódású és kisebb, mint 1 mm/s kvadrupólusfelhasadású szobahőmérsékleten, melynél nagyobb (1-1,1 mm/s) izomereltolódással és (2,4-2,8 mm/s) kvadrupólus felhasadással rendelkező dublett, mely a Fe^{2+} iont reprezentálja, minden esetben kisebb relatív vonalterülettel jelenik meg. Ebből következik, hogy már a vas(III)-ion interkalálása előtt is igen alacsony a $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ arány.

A FeCl_3 -aceton eleggyel való kezelés, azaz a vas(III)-ion beépülése során ez az arány értelem szerűen nagymértékű csökkenést mutat, hiszen az előző bekezdésben említett domináns alspektrum és az új, mágneseesen felhasadt komponens relatív vonalterületeinek összege sokszorta nagyobb értékkel rendelkezik, mint a vas(II)-ionnak megfelelő dublett relatív vonalterülete. Az interkalált Fe^{3+} mindig szextett alspektrum képében jelenik meg az alacsony hőmérsékletű mérésből származó spektrum kiértékelésekor [1,8,9].

2. CÉLKITŰZÉS

A jelen munka keretében a céloom az volt, hogy ^{57}Fe Mössbauer-spektroszkópia segítségével különböző pH értékű, FeCl_3 és acetón elegyével kezelt Ca-bentonit mintákat vizsgáljam.

Arra kérdésre kerestem a választ, hogy a montmorillonit rétegeközi terébe való vas beépülését befolyásolja-e, s ha igen, milyen mértékben a pH értékének változtatása?

4. KÍSÉRLETI ELJÁRÁS

4.1. Minta előállítás

4.1.1. A vizsgálandó bentonit előállítása

A mérés alapjául szolgáló mintákat a Debreceni Egyetemen állították elő. Az Istenmezejéről gyűjtött Ca-bentonit kémiai összetétele a következő: 73,29% SiO₂, 18,71% Al₂O₃, 1,48% Fe-oxid, 2,29% CaO és 4,23% MgO. A kezeléshez szükséges anyagok 1:1 tömegarányban lettek bemérve, mely azt jelenti, hogy a bentonitból 50,634 g, míg a FeCl₃-ből 50,341 g fogyott. Ezen acetonos közegű szuszpenzió 0,45 µm pólusméretű cellulóz-nitrát membránon lett átszűrve, s az oldás mellett, a szabad sók eltávolításának érdekében a mosáshoz is acetont használtak. Így összesen 850 cm³ acetont fogyott. Az előállított 11 g tömegű Fe-bentonitot 50 cm³ desztillált vizet adtak, s ezt követően fél órán át kevertették, majd a már említett membrán segítségével szűrték. Végezetül megmérték ennek kémhatását. Az említett eljárást addig ismételték, míg létrehoztak öt különböző pH-értékekkel rendelkező mintákat. A desztillált vízzel való mosás által a minta, 2,3-as pH-értékről 2,70; 2,78; 2,91; 3,76 és 4,14 értékekre nőtt, melyeket az 1. Táblázatban tüntetem fel. A kezeletlen Ca-bentonitot tartalmazó vas koncentrációja $(4.05 \pm 0.35) \cdot 10^{-4}$ mol/g volt, melynek értéke $(7.24 \pm 0.65) \cdot 10^{-4}$ mol /g-ra nőtt, s ez a koncentrációkülönbség megfelel a három vegyértékű kationok montmorillonit rétegek közötti terébe való beépülését jellemző kapacitásnak, melynek értéke $(2.7 \pm 0.26) \cdot 10^{-4}$ mol/g.

1. táblázat: A vizsgált minták pH értékei

Minta sorszáma	pH
1	2,7
2	2,78
3	2,91
4	3,76
5	4,14

4.2. Az alkalmazott analitikai módszer: a Mössbauer-spektroszkópia

A Mössbauer-spektroszkópia, egy roncsolásmentes anyagvizsgáló módszer, ami a Mössbauer-effektuson alapszik, ami az atommagok γ -sugárzásának visszalökésmentes rezonancia-fluoreszcenciája. Ennek a segítségével 13-15 nagyságrend pontosságú energiamérés valósítható meg [6]. Ebben a nagyságrendben éreztetik hatásukat az atommagok és elektronok közötti hiperfinom kölcsönhatások és változtatják meg az atommagok γ -sugárzásának energiáját, ami a Mössbauer-spektroszkópia segítségével mérhető.

A legfontosabb Mössbauer-paraméterek, és az ^{57}Fe esetére vonatkozó alapképletei valamint a Mössbauer-spektrumok sematikus ábrázolása 3. ábrán látható.

Parameter / Formula	^{57}Fe energy level diagram with allowed transitions Source (S) Absorber (A)	Schematic representation of absorption vs. velocity
Isomer shift $\delta = \alpha \Delta \Psi(0) ^2$		
Temperature shift $\delta_D = -\frac{\langle v^2 \rangle}{2c^2} \cdot E_\gamma$		
Quadrupole splitting $\Delta E_Q = \frac{1}{2} e Q V_{zz} \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}}$		
Magnetic splitting $E_m = -g_N \beta_N H m_I$		
Mössbauer-Lamb factor $f = \exp\left(-\frac{4\pi^2 \langle r^2 \rangle}{\lambda^2}\right)$		
Line width $\Gamma = \frac{\hbar \ln 2}{T_{1/2}}$		

3. ábra Mössbauer-paraméterek (felülről lefelé): Izoméreltolódás, hőmérsékleti eltolódás, kvadrupólus felhasadás, mágneses felhasadás, Mössbauer-Lamb faktor, vonalszélesség

A kémiai alkalmazásoknál az izoméreltolódásból és kvadrupólus felhasadásából a Mössbauer-atom vegyértékére, kötés- és spinállapotára, a kvadrupólus felhasadásból a molekula szimmetriára, a mágneses felhasadásból pedig mágneses kölcsönhatásokra, a mágneses rendeződés típusára kaphatunk többek között információt.

Az egyes specieszekre jellemző Mössbauer-paraméterek alapján, ujjlenyomatszerűen, kvalitatív fázisanalízis végezhető a Mössbauer-spektroszkópia segítségével. Vékony abszorbens esetén a spektrumvonal-terület arányos a specieszben lévő Mössbauer-nuklidok mennyiségével, miáltal kvantitatív analízisre is használható a módszer [6].

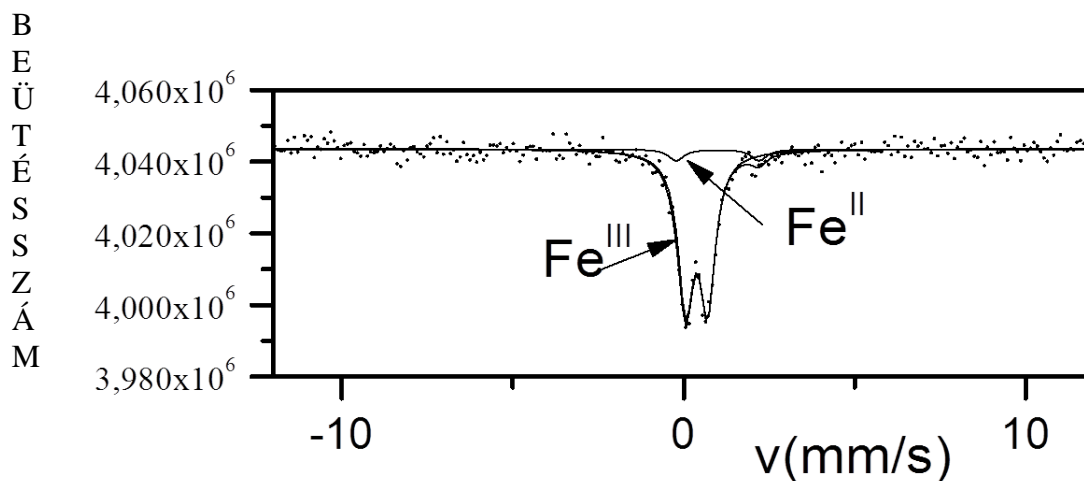
4.3. A Mössbauer-mérési körülmények

A montmorillonit minták porított formában 50 mg/cm^2 felületi sűrűséggel készítve kerültek műanyag mintatartóba a Mössbauer-spektroszkópiai mérésekhez. A ^{57}Fe Mössbauer-méréseket állandó gyorsulású mozgást (háromszög alakú sebesség-idő függvény) alkalmazó Mössbauer-spektrométerekkel (WISSEL és RAGER) végeztem. A Mössbauer-spektrumok felvétele transzmissziós geometriában szobahőmérsékleten és cseppfolyós nitrogén hőmérsékleten (78 K) történt. A cseppfolyós nitrogén hőmérsékleti mérésekhez JANIS típusú He kriosztátot használtunk cseppfolyós nitrogén hűtőközeg alkalmazásával. A Mössbauer-mérésekhez 50mCi aktivitású $^{57}\text{Co/Rh}$ sugárforrást használtunk. A sebesség kalibráció $\alpha\text{-Fe}$ segítségével történt. Az izoméreltolódásokat az $\alpha\text{-vasra}$ vonatkoztatva adtam meg. A Mössbauer-spektrumokat a MOSSWINN 4.0Pre program segítségével értékeltem ki, aminek során a legkisebb négyzetek módszere által Lorentz-típusú görbék illesztése történik a mért spektrumokhoz [10].

5. EREDMÉNYEK ÉS DISZKUSSZIÓ

5.1. A vizsgált vas-tartalmú montmorillonitok Mössbauer-spektrumai

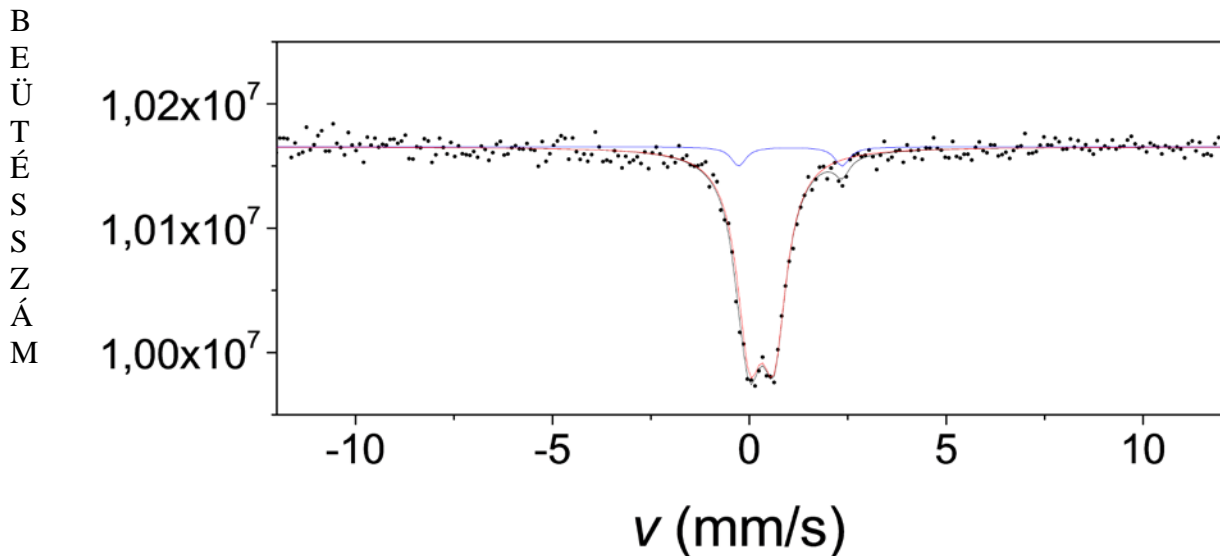
5.1.1. Kezelés nélküli montmorillonitok Mössbauer-spektrumai



4. ábra: 298 K-en mért kezeletlen montmorillonit Mössbauer-spektruma

A 4. ábrán látható spektrum reprezentálja a tipikus, szobahőmérsékleten mért, kezeletlen montmorillonitot. A spektrumon, a kiértékelés előtt, három különböző intenzitású csúcs észlelhető, melyből arra lehet következtetni, hogy a spektrum két dublettből áll. Ezen alspektrumok a két különböző oxidációs számmal rendelkező, oktaéderez koordinációjú vasionokat mutatják. A relatív vonalterületük alapján észrevehető, hogy a vas(III)-ion nagyobb koncentrációba fordul elő az agyagásványban, mint a vas(II), mivel az előbbihez tartozó alspektrum a domináns.

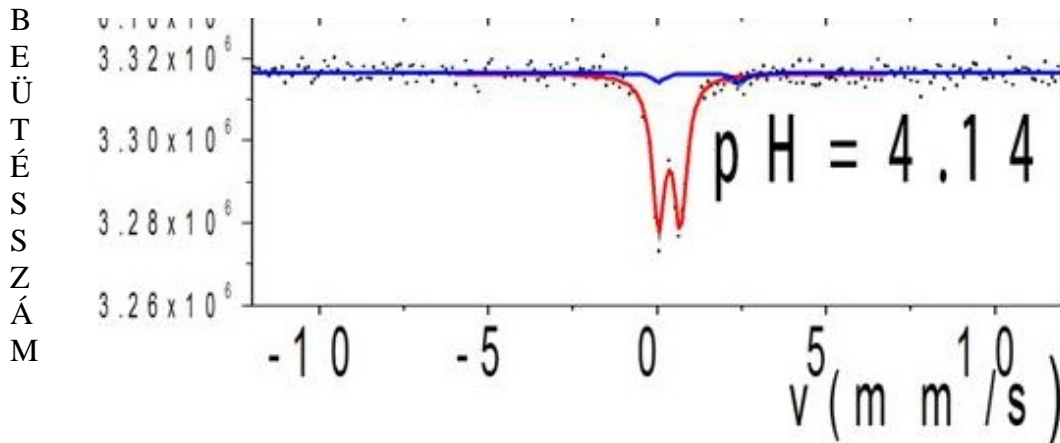
A 5. ábrán ugyancsak egy kezeletlen mintának a kiértékelt spektrumát láthatjuk, viszont ezen spektrum a mérési körülménye miatt más, mivel ez egy 78 K-en mért montmorillonit kiértékelt spektruma. Ezen spektrum ugyanúgy, mint az előző, a két különböző oxidációs számú, oktaéderes vasakat mutatja, annyi különbséggel, hogy a Mössbauer-paraméterei más értékeket mutatnak. Természetesen ezen a spektrumon is a domináns dublett (piros) reprezentálja a Fe^{III} -iont, s a másik alspektrum (kék) mutatja a Fe^{II} -iont.



5. ábra: 78 K-en mért kezeletlen montmorillonit Mössbauer-spektruma

5.1.2.298 K-en mért, FeCl_3 -dal kezelt montmorillonitok Mössbauer-spektruma

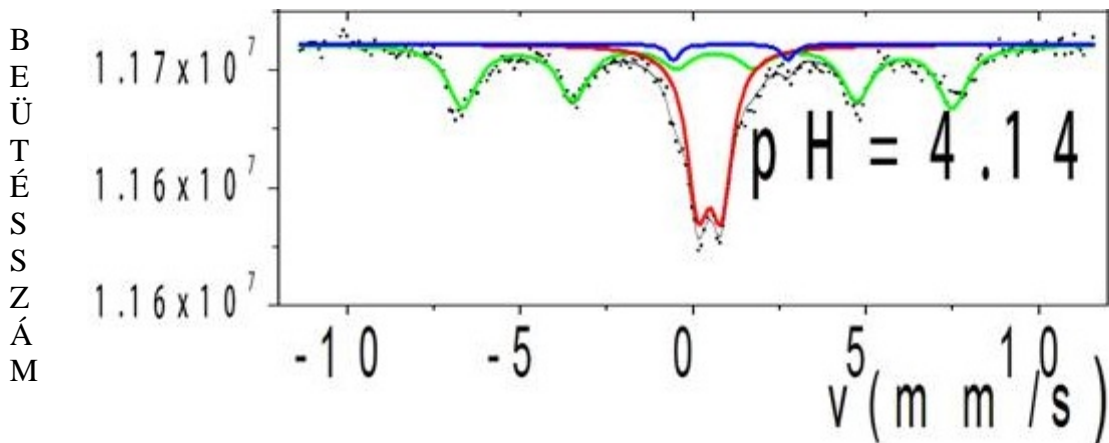
A következő ábra (6. ábra) szemlélteti a már FeCl_3 aceton elegyével kezelt minta, pontosabban a leglúgosabb (4,14 pH-értékű) minta szobahőmérsékleti mérése után kiértékelt spektrumát. Mint az előző ábrákon, itt is a spektrumot két alspektrumra bonthatjuk, melyek rendszerint a domináns, piros színnel jelzett Fe^{III} -ionnak megfeleltethető dublett, illetve a kék színnel jelölt Fe^{II} -iont mutató alspektrum.



6. ábra: 298 K-en mért kezelt montmorillonit Mössbauer-spektruma

5.1.3. 78 K-en mért, FeCl₃-dal kezelt montmorillonitok Mössbauer-spektrumai

A már cseppfolyós nitrogén hőmérsékletén mért, ugyancsak a 4,14-es pH-értékkel rendelkező bentonitminta kiértékelt spektrumát láthatjuk (7. ábra) ebben az alfejezetben. Az 7. ábrán megfigyelhetünk egy olyan spektrumot, melyben az oktaéderez vas(III)-nak (piros) ($\delta = 0.44$ mm/s and $\Delta = 0.63$ mm/s) és az oktaéderez vas(II)-nek (kék) ($\delta = 1.12$ -mm/s and $\Delta = 2.65$ mm/s) megfelelő dublettek mellett megjelenik egy új, mágesesen felhasadt komponens, egy szextett (zöld) melynek paraméterei $\delta = 0.45$ mm/s, $\varepsilon = -0.08$ mm/s and $B = 46$ T. . Ez a szextett reprezentálja azon vas(III)-ionokat, melyek a kezelés által a montmorillonit rétegek közötti terébe interkalálódtak. Az új komponens felépítő csúcsok relatív vonalterületeinek összege mutatja, hogy a már említett kapacitásnak megfelelően sikeresen relatív nagy mennyiségben épült be vas(III)-ion az agyagásvány rétegek közötti terébe, illetve azt is, hogy a $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ arány milyen nagy mennyiségben csökkent a kezelt mintákban.



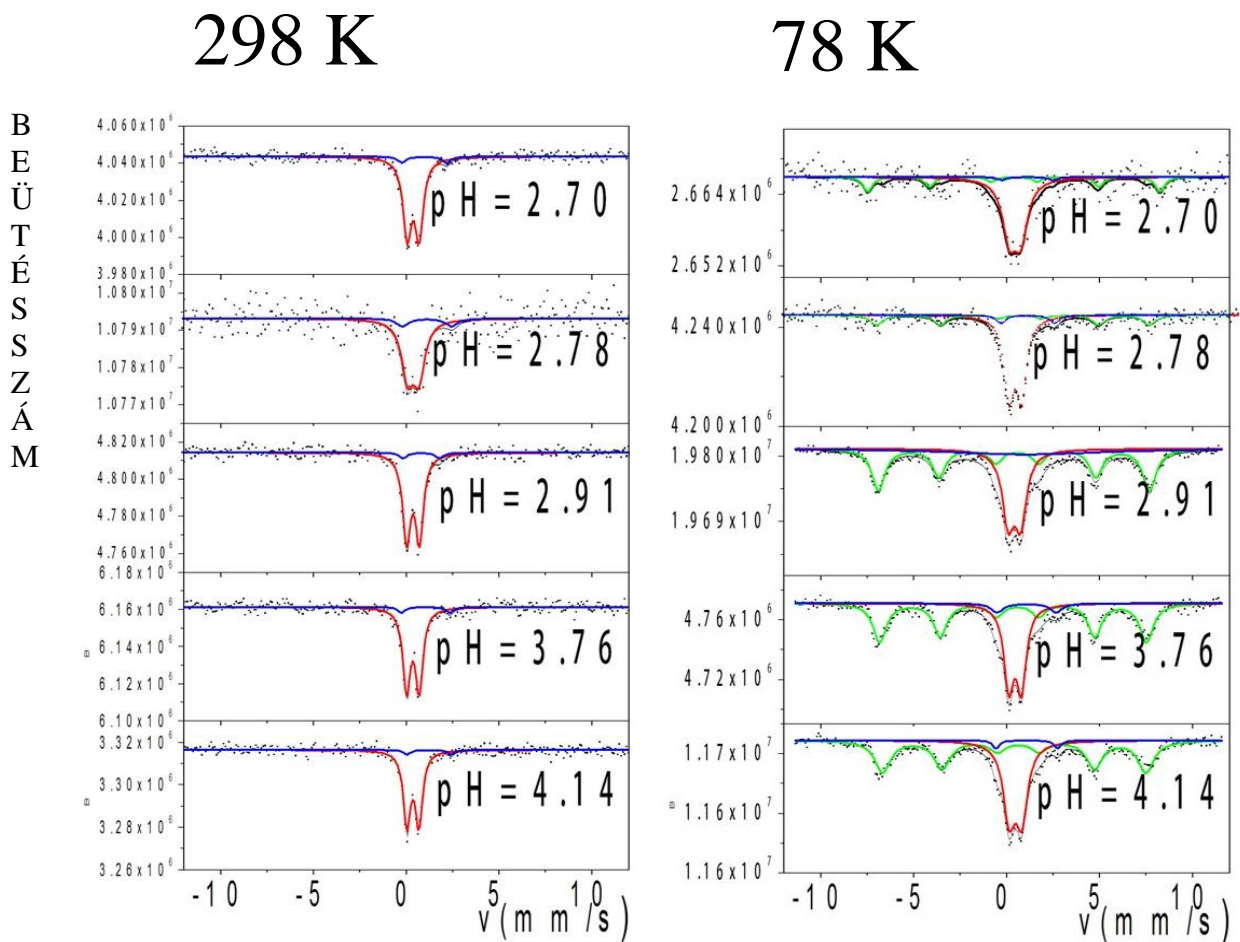
7. ábra: 78 K-en mért kezelt montmorillonit Mössbauer-spektruma

4.3. Következtetések a Mössbauer-spektrumok alapján

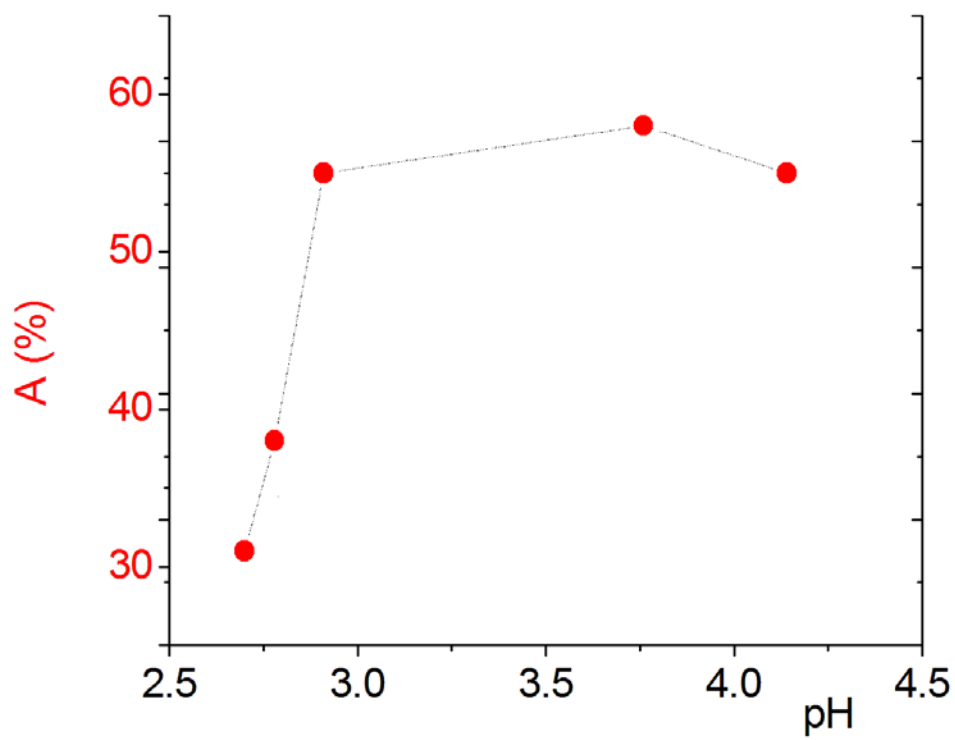
Jelen munka magyarázatának, a minták méréseiből kapott spektrumok értelmezésének megértésére szolgál a következő két ábra. A 8. ábra szemlélteti az öt különböző pH-értékekkel rendelkező montmorillonit minták spektrumainak összehasonlítását. A kép bal oldalán láthatóak a szobahőmérsékleten mért minták spektrumai, míg a jobb oldalon a cseppfolyós nitrogénen mértéké. Az összehasonlítás minél egyszerűbbé tétele miatt minden egyes mintához tartozó két spektrum egy sorban található, s lefelé haladva figyelhetjük meg a spektrumok tanulmányozása által, hogy a növekedő pH milyen hatással van a vas(III)-ionok interkalációjára, vagyis ezáltal a feltett kérdésre megkaphatjuk a választ.

Az 8. ábra jobb oldalán szereplő, tehát a cseppfolyós nitrogén hőmérsékletén mért FeCl_3 -aceton eleggyel kezeltminták spektrumait tanulmányozva, arra a következtetésre juthatunk, hogy az interkaláció mértéke, melyet a sextett alspektrumok relatív vonalterülete mutat, a pH egy bizonyos értékig való növekedtével monoton növekvő. Azon tulajdonság, mely szerint ez a hirtelen növekedés egy bizonyos értékig történik, azzal hozható összefüggésbe, hogy a minták ismételt desztillált vízzel való mosása során hidrolízis játszódik le, s ez a hidrolízis később telítésbe megy. A mosás előtti minta, tehát a FeCl_3 -aceton eleggyel kezelt közet kémhatása 2,3 pH értékű, s a montmorillonit rétegek közötti terében, hidratált szabad vas(III)-ionok helyezkednek el. A mosás során, a pH növekedtével megkezdődik a hidrolízis, jelen esetben ez a folyamat a 2,7-es pH-értéket elérve kezdődik meg, mikor a

hidratált Fe^{III} -ionokból stabil vas-oxid vagy vas-oxihidroxid molekulák alakul ki. A folyamat során a Fe-bentonitból H-bentonit lesz, melynek metastabilitását kompenzálja az új környezetben elhelyezkedő vas létrejötte. Ezen folyamatot, s a fent említetteket mutatja a 9. ábra, mely egy relatív vonalterület-pH grafikon, ahol a relatív vonalterületek értékei a mágnesezen felhasad komponenseknek, a szextetteknek tulajdoníthatóak.



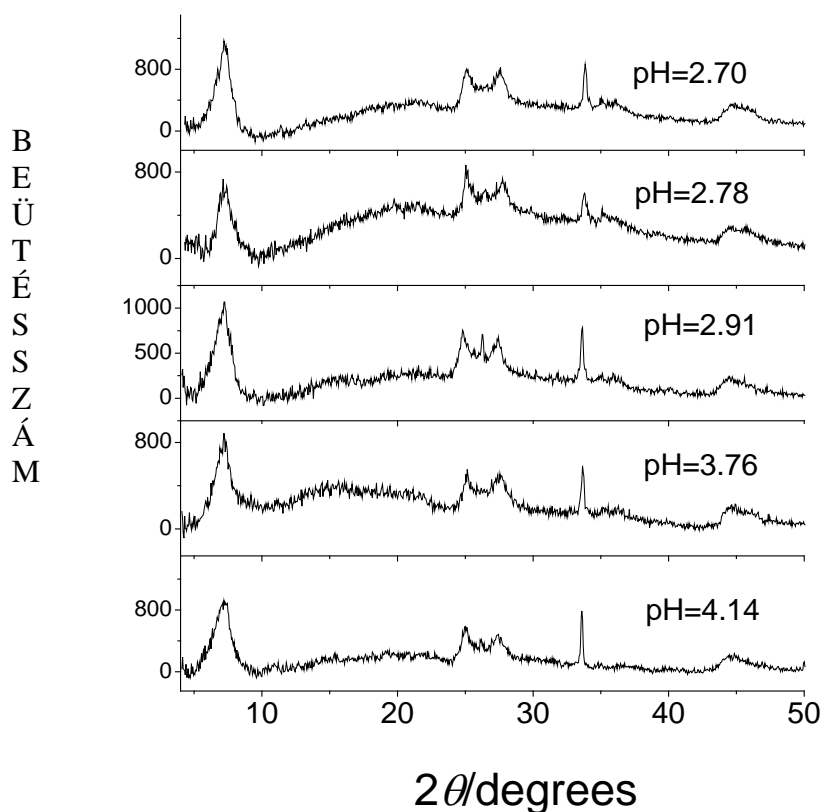
8. ábra: Az öt különböző pH-értékekkel rendelkező, FeCl_3 -aceton eleggyel kezelt montmorillonitok szobahőmérsékleti (baloldal) és cseppfolyós nitrogén hőmérsékletű (jobboldal) ^{57}Fe Mössbauer-spektumainak összehasonlítása



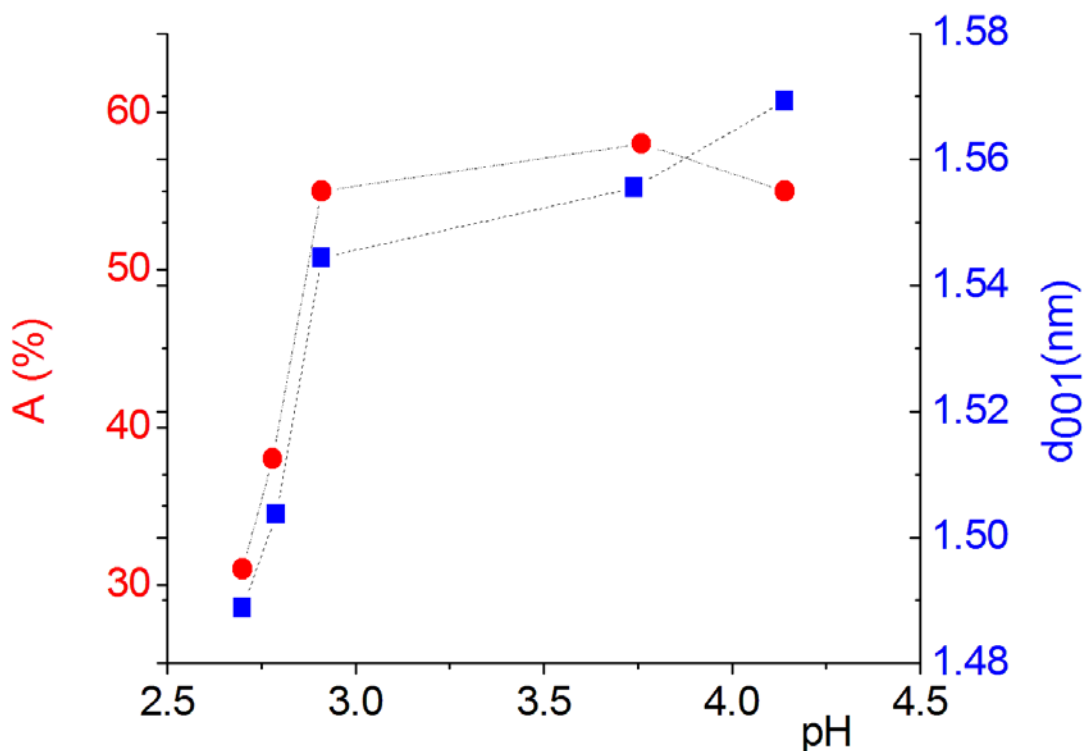
9. ábra: A szextett alspektrumok relatív vonalterületeinek pH-függése

4.4. A kutatásban használt más vizsgálati módszerek

A ^{57}Fe Mössbauer-spektroszkópiai mérések eredményeinek alátámasztásaként szolgálhat jelen esetben a röntgendiffrakciós mérések eredményei. A röntgendiffraktogramokat a 10. ábra mutatja. A domináns csúcs változása fejezi ki azt a folyamatot, mely során az agyagásvány szerkezete, vagyis a rétegek közötti tér megváltozik a kezelés következtében. Ez a csúcs feleltethető meg a d_{001} rácstávolságnak, mely az interkaláció során növekedésbe indul, illetve a vas kialakuló új ligandumai által ezen rácstávolság megnyúlik. A diffraktogramok értékei megfelelnek az előző mérésekből származó eredményekkel [9].



10. ábra: Az öt minta diffraktogramja fentről lefelé növekvő pH-értékekkel



11. ábra: A szextett alspektrumok relatív vonalterületeinek és a d_{001} rácssíktávolságok összehasonlítása pH-függés alapján

Az 11. ábra szemlélteti velünk, hogy a két mérési módszer alátámasztja, kiegészíti egymást. Látható, hogy a ^{57}Fe Mössbauer-spektroszkópiai mérésekből származó eredményekkel analóg módon viselkednek a röntgendiffrakciós mérések által kapott, jelen munkához jelentős segítséget nyújtó adatok. Első sorban megemlítendő, hogy a mindkét mérésből származó adatok, a már említett hirtelen ugrást mutatják a pH függvényében. Ez az ugrás a hidrolízisnek feleltethető meg, amely folyamat 2,91-es pH-értéktől telítésbe megy.

A hidrolízis folyamán a negatív rétegtöltésnek ki kell egyensúlyozódnia. Feltételezhetjük, hogy a hidrolízis folyamán felszabaduló hidrogén ionok semlegesítik a montmorillonit negatív rétegtöltését, H-bentonit alakul ki. A magasabb pH-értékeknél olyan vas-oxid, vas-oxihidroxid környezetek alakulnak ki, amelyek stabilizálják a H-bentonit formát [11].

KÖVETKEZTETÉSEK

A 78 K-en mért ^{57}Fe Mössbauer-spektrumokban fellépő mágneseszen felhasadt komponens diagnosztikusan jelezte a vas beépülését a montmorillonit rétegek közötti terébe a FeCl_3 és acetoneleggyel való kezelés során.

A pH=2,7-2,91 közötti tartományban megfigyelhető jelentős relatív spektrumterület változás a vas(III)-ionok hidrolízisével kapcsolatos, ami magasabb pH-kon telítésbe megy, ahol a kialakult vas-oxid, vas-oxihidroxid környezetek stabilizálják a H-bentonit formát.

ÖSSZEFOGLALÁS

Az agyagásványok hordozóanyagként alkalmasak gyógyszerhatóanyagok szervezetbe történő ellenőrzött bevitelére, ha azok rétegeközi terébe juttatjuk a hatóanyagot. A montmorillonit rétegeközi kationjának vas(III)-ionra való cseréje által, ezenkívül, még hatékony katalizátorokhoz, szenzorokhoz, adszorbensekhez is hozzájuthatunk. Korábbi vizsgálatokban a ^{57}Fe Mössbauer-spektroszkópiát sikerrel alkalmazták [1] annak kimutatására, hogy a vas beépül a montmorillonit rétegeközi terébe ha a montmorillonitot acetone és FeCl_3 elegyével kezeljük. A jelen munka célja az volt, hogy a $\text{pH}=2,7$ és $\text{pH}=4,14$ közötti különböző pH értékeknél acetone és FeCl_3 elegyével kezelt Ca-bentonitban tanulmányozzuk a montmorillonitba való vas beépülést. Ehhez a ^{57}Fe Mössbauer-spektroszkópiát alkalmaztuk, ami kiváló módszer erre a célra, mivel a vas rétegeközi térben való megjelenését az (80 K-nél kisebb) alacsony hőmérsékleti Mössbauer-spektrumokban fellépő, mágneses felhasadást mutató spektrum diagnosztikusan jelzi.

A szobahőmérsékleti Mössbauer-spektrumok a Ca-bentonitra jellemző domináns Fe^{III} dublettből és egy minor Fe^{II} dublettből álltak az elvárásnak megfelelően. Ugyanakkor a 78 K-n mért Mössbauer-spektrumokban fellépett egy mágnesesen felhasadt spektrumjárulék (szextett) is, ami a vas atomok rétegeközi térbe való beépülését jelezte. Azt találtuk, hogy a szextett relatív spektrumterülete a pH növekedésével nőtt, ami azt mutatta, hogy a pH növekedtével egyre több vas interkalálódott a Ca-montmorillonit rétegeközi terében a montmorillonit acetone és FeCl_3 elegyével való kezelés hatására. A beépülő vas relatív spektrumterületében egy hirtelen növekedés volt tapasztalható a $\text{pH}=2,7$ és $\text{pH}=2,9$ közötti intervallumban. Ez a Fe hidrolízisével magyarázható, ami magasabb pH -nál telítésbe megy.

A dolgozatban foglaltak [12] és [13] közleményekben, részvételemmel, publikálásra kerültek.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] A. Komlósi, E. Kuzmann, N.M. Nagy, Z. Homonnay, S. Kubuki, J. Kónya, *Clays and Clay Minerals*, 55, 91–97 (2007)
- [2] A. Komlósi, E. Kuzmann, Z. Homonnay, N.M. Nagy, S. Kubuki, J. Kónya,, *Hyperfine Interactions* 166, 643-649 (2005)
- [3] Koch Sándor, Sztróky Kálmán Imre: *Ásványtan I. kötet*, Nemzeti Tankönyvkiadó, Bp. 1967, 182. o.
- [4] Nemez Ernő, *Agyagásványok*, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1973, 38.o.
- [5] M. Vlasova, G. Dominguez-Patin, N. Kakazey, M. Dominguez-Patin, D. Juarez Romero, and Y. Enriquez Mendez, *Structural-phase transformations in bentonite after acid treatment. Science of Sintering*, 35, (2003) 155-166.
- [6] E. Kuzmann, S. Nagy, A. Vértes, T. Weiszburg, V.K. Garg: *Geological and mineralogical applications of Mössbauer spectroscopy in Nuclear Methods in Mineralogy and Geology, Techniques and Applications*, Edited by A. Vértes, Nagy S., K. Süvegh, Plenum Press, New York and London, 1998. pp. 285-376.
- [7] Stevens, J.G., Pollak, H., Li, Z., Stevens, V.G., White, R.M., Gibson, J.L.: *Mössbauer Handbook, Mineral References and Mineral Data*, Mössbauer Effect Data Center. Asheville, N.C (1983)
- [8] Berry, F.J., Hayes, M.H.B. and Jones, S.L. *Inorganica Chimica Acta*, 122(1986)19-24.
- [9] E. Kuzmann, L.H. Singh, V.K. Garg, A.C. de Oliveira, E. M. Kovacs, A. M. Molnar, Z. Homonnay, P. Konya, N.M. Nagy and J. Konya, *Hyperfine Interactions* 237:(1) (2016)1-8.
- [10] Z. Klencsár, E. Kuzmann, A. Vértes, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 210(1), (1996) 105–112
- [11] N. Aliouane, A. Hammouche, R.W. De Doncker, L. Telli, M. Boutahala, B. Brahim, *Solid State Ionics* 148 (2002) 103 – 110.
- [12] Kuzmann E, Garg VK, Singh H, de Oliveira AC, Pati SS, Homonnay Z, Rudolf M, Molnár ÁM, Kovács EM, Baranyai E, Kubuki S, Nagy NM, Kónya J, *Hyperfine Interactions* 237:(1) (2016) 106. DOI 10.1007/s10751-016-1314-5.
- [13] M. Rudolf, E. Kuzmann, Z. Homonnay, H. Singh, V.K. Garg, A.C. de Oliveira, E. M. Kovács, Á.M. Molnár, N. M. Nagy and J. Kónya, *Előadáskivonatok, Őszi Radiokémiai Napok, Balatonszárszó* p.68. (2016)

Köszönetnyilvánítás

A lehetőségért, hogy ebben a kutatásban részt vehettem, illetve a sok segítségért, melyet ezen dolgozat elkészítéséhez kaptam, elsősorban témavezetőmnek, Kuzmann Ernőnek tartozom köszönettel. Köszönettel tartozom még a kutató labor vezetőjének, Homonnay Zoltánnak, illetve a kutatásban résztvevő többi társszerzőnek, mind a Debreceni Egyetem Kolloid- és Környezetkémiai Tanszék munkatársainak, mind a Brazíliai Egyetem Fizikai Intézetében dolgozóknak: Kónya József, Nagy Noémi, Molnár Ákos, Kovács Eszter, H. Singh, V.K. Garg és A.C. de Oliveira.

A dolgozatban használt rövidítések és paraméterek

A [%]	Relatív vonalterület
δ [m/s]	Izoméreltolódás
Δ [m/s]	Kvadrupólus felhasadás
B_{int} [T]	Mágneses indukció
Γ [m/s]	Félértékszélesség