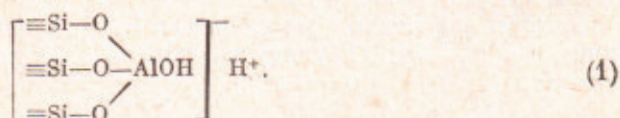


А. В. СИМЕНИДО, Т. М. ГРИЦЕНКО

**О СВОЙСТВАХ ГИДРАТИРОВАННЫХ ГЛИНОЗЕМО-КРЕМНЕЗЕМОВ**

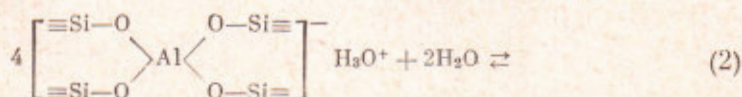
(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 13 V 1970)

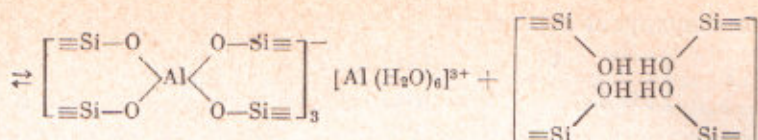
Как известно, состаренные гидратированные глиноземо-кремнеземы, содержащие избыток кремнеземной составляющей (активированные кислотой или электродиализом глины, синтетические алюмосиликагелевые катализаторы и т. п.), являются, судя по результатам их взаимодействия с водными растворами нейтральных солей, Al-ионообменниками<sup>(1-3)</sup>, которые образуются в результате изомеризации соответствующих H-форм; эту изомеризацию принято считать необратимой, хотя и замедленной при переходе к органическим средам и в область низких температур<sup>(4, 5)</sup>. До сих пор нет единой ясной точки зрения на состояние ионообменного алюминия в таких продуктах, тем более, что они способны вести себя в каталитических реакциях углеводородов как сильные протонные кислоты<sup>(6, 7)</sup>. Предпринимались попытки совместить представления о ионообменном алюминии с существованием центров брэнстедовой кислотности на основе, например, следующей схемы<sup>(8)</sup>:



Однако наши прямые опыты показали, что продукт исчерпывающей обработки Al-форм водным раствором  $\text{KNO}_3$  при кипячении в дистиллированной воде не подщелачивает ее, что должно было происходить, если бы ионный обмен вел к образованию связей  $\text{SiO}-\text{K}$  вместо  $\text{SiO}-\text{Al}$ . Далее, в опытах по взаимодействию с водными растворами щелочей таких обычных ионообменников, как Al-форма катионита КУ-2 и Al-форма бентонита, полученная не изомеризацией H-формы, а исчерпывающей обработкой природного бентонита водным раствором  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , ионообменный алюминий практически полностью переходит в раствор при равновесной концентрации щелочи порядка 0,1 N. В противоположность этому, в тех же условиях алюминий совершенно не извлекается из активированных бентонитов и алюмосиликагелевого катализатора нефтекрекинга, хотя если бы продуктом обмена была свободная гидроокись алюминия<sup>(2, 8)</sup>, она должна была бы растворяться при такой концентрации щелочи<sup>(10)</sup>; в то же время щелочь заметно поглощалась из раствора, как если бы это поглощение происходило по механизму квазимолекулярной сорбции (поглощение аниона и катиона в эквивалентном соотношении).

Мы полагаем, что особое поведение рассматриваемых глиноземо-кремнеземов может быть понято, если принять, что изомеризация H-форм в Al-формы является обратимым процессом с участием воды, сходным в общих чертах с таутомерными превращениями и протекающим по следующей суммарной схеме:





Как видно из этой схемы, ионообменный алюминий — это электростатически связанный гидратированный катион, как и в обычных ионообменниках; но, кроме того, важно, что изомеризация Н-формы в АI-форму сопровождается потерей части обменной емкости, увеличением количества и ослаблением прочности связи воды, гидратирующей поверхность<sup>(11)</sup>, и образованием силанольных групп вместо алюминия, вышедшего на ионообменную позицию (такой переход возможен и для алюминия с координационным числом 6, октаэдрически связанного в структуре<sup>(12)</sup>).

Таблица 1

Сорбция некоторых электролитов на активированном бентоните  
Условия: 70 мл водного раствора электролита на 4 г сорбента; время контакта — 1 час; температура — 20°

Показатели сорбции	Емкость сорбента (мэкв/г) при 0,1 N начальной концентрации электролита*				
	КОН	K <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	КН <sub>2</sub> РO <sub>4</sub>	КNO <sub>3</sub>	СН <sub>3</sub> СООК
Убыль аниона из раствора (квази-молекулярная сорбция)	1,10	0,20	0,12	0	0
Прибыль АI <sup>3+</sup> в раствор (АI-обмен)	0	0,35	0,09	0,08	0
Прибыль Н <sup>+</sup> в раствор (Н-обмен)	0	0	0	0	0,32
Суммарная сорбция	1,10	0,55	0,21	0,08	0,32

Примечание. Алюминий, оксалат-ион и дигидрофосфат-ион определяли по<sup>(13)</sup>, кислотность — по<sup>(4, 13)</sup>, погрешность определений — до 0,01 мэкв/г.

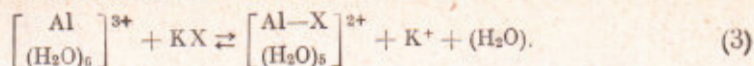
\* Во всех случаях соответствует участкам изотерм сорбции вблизи насыщения.

Из схемы (2) становятся понятными и результаты других наших опытов по взаимодействию электролитов с АI-формами рассматриваемых глиноземо-кремнеземов; часть данных приведены в табл. 1.

Как видно из данных табл. 1, величины суммарной (а также квази-молекулярной) сорбции уменьшаются в ряду: КОН > К<sub>2</sub>С<sub>2</sub>О<sub>4</sub> > КН<sub>2</sub>РO<sub>4</sub> > КNO<sub>3</sub>. Этот ряд точно соответствует (независимо от какой-либо сорбции) ряду средства анионов как лигандов к алюминию<sup>(10)</sup>. Что касается ацетата калия, анион которого является весьма слабым комплексообразователем, то в его водном растворе из-за гидролиза присутствует и КОН, которое, как видно, обладает наибольшим средством к сорбенту, поэтому равновесие гидролиза смещается, и в растворе накапливается уксусная кислота. Такое толкование ближе к ранее высказанной точке зрения некоторых почвоведов<sup>(2)</sup>, нежели к взглядам исследователей каталитического направления<sup>(4)</sup>, оценивавших по выделению уксусной кислоты количество центров брентстеновой кислотности.

Таким образом, в водной среде один и тот же сорбент типа гидратированных глиноземо-кремнеземов в зависимости от природы атакующего электролита может проявлять себя как АI-обменник, как Н-обменник и как квази-молекулярный сорбент или сорбент с сочетанием этих свойств. Предпосылка квази-молекулярной сорбции — это наличие в атакующем электролите аниона, могущего быть лигандом для катиона алюминия. Эта сорбция, вероятно, начинается как последовательная замена лигандной воды при алюминии анионами; при этом заряд комплексного алюминиевого катиона меняется, и для компенсации заряда матрицы требуются катионы, поставляемые атакующим электролитом. Общий эффект соответ-

вует квазимолекулярной сорбции:



(Для случая атаки основанием — гидроксил-ионом — вместо замещения молекулы лигандной воды возможно извлечение из нее протона <sup>(15)</sup>.) Если анион X<sup>-</sup> — активный лиганд, то он оказывается прочно связанным во внутренней сфере комплекса. Если же X<sup>-</sup> — слабый комплексообразователь, то такое вытеснение лигандной воды, вероятно, не происходит, т. е. тогда квазимолекулярная сорбция не должна иметь места, и в раствор уйдет AlX<sub>3</sub>, не удерживаемый у поверхности. Разумеется, с возрастанием концентрации KX соединения типа AlX<sub>3</sub> будут образовываться и с активными лигандами X<sup>-</sup>, однако такие соединения AlX<sub>3</sub> будут, как правило, иметь заметное средство к поверхности сорбента, и в этом существенное отличие рассматриваемого случая от известного <sup>(16)</sup> комплексообразования на органических понитах. Причины такого средства могут быть довольно специфичными. Это, например, взаимодействие с силанольными группами для основных ионов и гидроокиси алюминия; для дигидрофосфата возможно интенсивное взаимодействие с кремнекислородной поверхностью из-за структурного подобия тетраэдров SiO и PO<sub>4</sub> <sup>(17)</sup>; для оксалат-иона, вероятно, сильнее выражено взаимодействие с алюминийсодержащими элементами структуры матрицы и т. п.

При переходе от водной к водно-органической среде квазимолекулярная сорбция возрастает; она, например, отсутствует на активированном бентоните в водном 0,1 N KCl, но в растворе KCl той же концентрации в смеси диоксан-вода (3 : 1) составляет 0,08 мэкв/г.

Особенно интересны процессы, происходящие при атаке основанием. Наличие силанольных групп обеспечивает возможность обратного внедрения алюминия в решетку путем конденсации групп SiOH и AlOH <sup>(18, 19)</sup>, т. е. процесса, обратного тому, который наблюдается при переходе H-формы в Al-форму. Именно эта предлагаемая здесь обратимость объясняет неизвлекаемость ионообменного алюминия 0,1 N щелочью, в противоположность поведению того Al-бентонита, который получается обработкой нитратом алюминия природного алюмосиликата. (Гетерополианион последнего не содержит никаких вакансий для ковалентного связывания алюминия, а связи Al—O—Al в условиях опыта неустойчивы.)

Как следует из анализа равновесия <sup>(2)</sup>, неводная среда должна стимулировать переход из структуры Al-формы в структуру H-формы, и тогда для такой перестройки может быть достаточным действие слабого основания. Опыт показал, что обработка свободного от гигроскопической влаги активированного бентонита даже таким слабым основанием Льюиса, как диоксан, частично переводит его из структуры Al-формы в структуру H-формы (прогретый при 100° в течение 3 час. в диоксане сорбент, быстро затем отделенный от диоксана и перенесенный в 0,1 N холодный водный раствор KCl, дает после нескольких минут контакта не только AlCl<sub>3</sub>, но и заметное количество HCl — 0,05 мэкв/г).

Развиваемые здесь представления о таутомерии гидратированных глиноземо-кремнеземов и квазимолекулярной сорбции электролитов положены в основу разработанного нами <sup>(20)</sup> промышленного способа очистки простых полиэфиров от щелочных примесей. По-видимому, эти представления могут оказаться полезными и при интерпретации ряда явлений кислотного катализа на тех же глиноземо-кремнеземах и родственных им катализаторах. Помимо этого, они позволяют дать рациональное объяснение фактически наблюдаемому «закреплению анионов» удобрений в почвах <sup>(2)</sup> и сделать вывод о том, что почвы, содержащие ионообменный алюминий, должны удобряться не таким деалюминирующим удобрением, как KCl (с вытекающей отсюда потерей части обменной емкости), а солями калия,

которые могут или квазимолекулярно сорбироваться на глинистой составляющей почвы (типа  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) или связываться с обратным внедрением алюминия в структуру этой составляющей (основания типа  $\text{KHCO}_3$ ). Последний вывод подтверждается эмпирическими данными почвоведов о значительно лучшей усвояемости калия из карбонатов по сравнению с  $\text{KCl}$  (<sup>22</sup>).

Научно-исследовательский институт синтетических смол  
Владимир

Поступило  
6 VII 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> R. W. Maatman, D. L. Leenstra et al., *J. Catalysis*, 7, 4 (1967). <sup>2</sup> В. А. Чернов, О природе почвенной кислотности, М.—Л., 1947. <sup>3</sup> G. T. Kerr, *J. Catalysis*, 15, 200 (1969). <sup>4</sup> Т. А. Кусницына, И. А. Усков, И. К. Дармина, Сборн. Иониты и ионный обмен, М., 1966, стр. 69. <sup>5</sup> Т. А. Кусницына, И. К. Островская, *Высокомолек. соед.*, А9, № 11, 2510 (1967). <sup>6</sup> Р. Хансфорд, Сборн. Катализ. Катализаторы органических реакций, М., 1953, стр. 5. <sup>7</sup> А. Е. Hirschler, *J. Catalysis*, 2, 428 (1963). <sup>8</sup> K. G. Miessnerov, *J. Catalysis*, 13, 169 (1969). <sup>9</sup> Е. Т. Ускова, Н. Г. Васильев, Сборн. Иониты и ионный обмен, М., 1966, стр. 60. <sup>10</sup> Ю. Ю. Лурье, *Справочник по аналитической химии*, М., 1965. <sup>11</sup> Г. Реми, *Курс неорганической химии*, ч. I, М., 1963. <sup>12</sup> J. P. Feskman, H. Laudelout, *Koll. Zs.*, 178, 99 (1961). <sup>13</sup> Г. Шарло, *Методы аналитической химии*, М.—Л., 1965. <sup>14</sup> И. Трамбуз, М. Перрец, Л. де Мурт, Сборн. Катализ. Тр. I Международн. конгресса, М., 1960, стр. 16. <sup>15</sup> К. Лангфорд, Г. Грей, *Процессы замещения лигандов*, М., 1969. <sup>16</sup> Ф. Гельферих, *Иониты*, М., 1962. <sup>17</sup> Р. Грим, *Минералогия и практическое использование глины*, М., 1967. <sup>18</sup> F. Haezel, R. Schosk, M. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 2256 (1949). <sup>19</sup> Р. К. Айлер, *Коллоидная химия кремнеземов и силикатов*, М., 1959. <sup>20</sup> А. В. Сименидо, Т. М. Гриценко и др., авт. свид. СССР 197158 и 199386 (1965). *Бюлл. изобр.* № 12, 105 (1967); № 15, 95 (1967). <sup>21</sup> *Почвоведение*, под ред. И. С. Кауричева и И. П. Гречина, М., 1969. <sup>22</sup> В. У. Пчелкин, *Почвенный калий и калийные удобрения*, М., 1966.