

УДК 541.183.2

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ю. И. ТАРАСЕВИЧ, О. А. ОРАЗМУРАДОВ, академик АН УССР Ф. Д. ОВЧАРЕНКО

К ТЕРМОХИМИЧЕСКОМУ ИССЛЕДОВАНИЮ АДсорбЦИИ ВОДЫ МОНТМОРИЛЛОНИТОМ

В настоящей работе при помощи адиабатического калориметра и дифрактометра УРС-50ИМ изучено изменение теплоты смачивания Q и межплоскостного расстояния d_{001} для Na-, Ba и Ca-форм пыжевского монтмориллонита в зависимости от влажности a . С целью расчета дифференциальных термодинамических функций адсорбции параллельно микровесовым методом были измерены изотермы адсорбции паров воды. Полученные результаты приведены на рис. 1—3 и в табл. 1.

Изотермы адсорбции (рис. 1) и кривые изменения теплоты смачивания (рис. 2) для всех исследуемых образцов имеют волнообразный характер. Сопоставление адсорбционных и термодинамических данных с приведенными в таблице и опубликованными ⁽¹⁾ результатами рентгенографического анализа позволяет утверждать, что две волны на изотерме адсорбции и зависимости $Q = f(a)$ для Na-монтмориллонита связаны с последовательным внедрением первого и второго молекулярных слоев воды в его межпакетное пространство. Рассчитанные по методу ⁽²⁾ кривые изменения дифференциальной теплоты $\bar{Q}_a = f(a)$ и энтропии $\partial \Delta S / \partial a = f(a)$ адсорбции (рис. 3) еще более четко отражают отдельные стадии гидратации Na-образца. Довольно высокая начальная теплота обязана взаимодействию первых молекул адсорбированной воды с наиболее активными участками внешней

Таблица 1

Изменение межплоскостного расстояния d_{001} , Å для Na-, Ba- и Ca-монтмориллонитов в зависимости от количества адсорбированной воды a , ммол/г

Na ⁺		Ba ²⁺		Ca ²⁺	
a	d_{001}	a	d_{001}	a	d_{001}
0	10,0	0	10,7	0	10,2
0,16	10,0	0,8	12,2	1,57	12,4
0,34	10,0	1,7	12,2	8,9	14,5
5,51	12,6	6,1	13,4	9,8	15,1
6,64	12,9	6,9	13,6	13,1	15,6
12,96	15,6	13,8	15,6	14,6	16,5
13,41	15,6	15,1	17,6	23,1	18,9
15,12	16,5				
24,50	18,9				

поверхности. В результате насыщения последней происходит быстрое падение дифференциальной теплоты. Два максимума на графиках $\bar{Q}_a = f(a)$ и $\partial \Delta S / \partial a = f(a)$ соответствуют волнам на изотерме и кривой $Q = f(a)$ и связаны с адсорбцией первого и второго слоев в межпакетном пространстве Na-образца ^(3, 4). Минимумы в области 1,5 и 4—8 ммол/г (рис. 3) в значительной мере обусловлены затратой энергии на расширение решетки минерала при адсорбции ^(4, 5).

На изотерме адсорбции и графике изменения теплоты смачивания с влажностью для Ca-монтмориллонита в области 4—6 ммол/г обнаруживает-

ся перегиб, отвечающий переходу от однослойной ($d_{001} \approx 12,4 \text{ \AA}$) к двухслойной ($d_{001} = 14,5 \div 15,1 \text{ \AA}$) молекулярной структуре внедрения. В процессе адсорбции второго слоя происходит отрыв обменных катионов Ca^{2+} от поверхностных атомов кислорода решетки и развитие вокруг них полных гидратационных сфер. Такая перестройка межслоевой области сопровождается дополнительным выделением теплоты, которое и фиксируется на кривой $\bar{Q}_a = f(a)$ в виде отчетливого максимума при 5,5 ммол/г (рис. 3). Второй пик на этом графике мы, как и ранее (*), связываем с началом перехода от двухслойной к четырехслойной адсорбции в межслоевом пространстве Са-монтмориллонита.

Кривые изменения дифференциальной теплоты и энтропии адсорбции для Ва-формы минерала, рассчитанные на основании калориметрических и адсорбционных данных (рис. 3), а также исходя из изотерм, снятых при различных температурах (*), характеризуются двумя максимумами в области 4 и 10 ммол/г. Сопоставление приведенных на рис. 1—3 и в табл. 1

результатов показывает, что повышение дифференциальной теплоты адсорбции при 9—10 ммол/г является следствием внедрения второго слоя воды в межпакетное пространство этого образца. При обсуждении причин появления резкого перегиба на кривой $Q = f(a)$ и максимумов на графиках $\bar{Q}_a = f(a)$ и $\partial \Delta S / \partial a = f(a)$ для Ва-монтмориллонита в интервале 3—6 ммол/г необходимо обратить внимание на то, что в этой области, по данным рентгеновского анализа (табл. 1), происходит некоторое увеличение межплоскостного расстояния d_{001} с 12,2 до 13,4 $\text{\AA}$. Тщательные рентгенографические исследования Са-монтмориллонита также показали увеличение параметра с решетки минерала ($c = d_{001}$) с 11,9 до 12,5 $\text{\AA}$ при относительных давлениях 0,08—0,11. Это связывается авторами (*) с выходом Ca^{2+} -ионов из гексагональных пустот структуры и началом их гидратации. По аналогии наблюдающееся для Ва-образца в области 3—6 ммол/г увеличение межплоскостного расстояния и изменение в ходе кривой $Q = f(a)$ вполне естественно объяснить перестройкой струк-

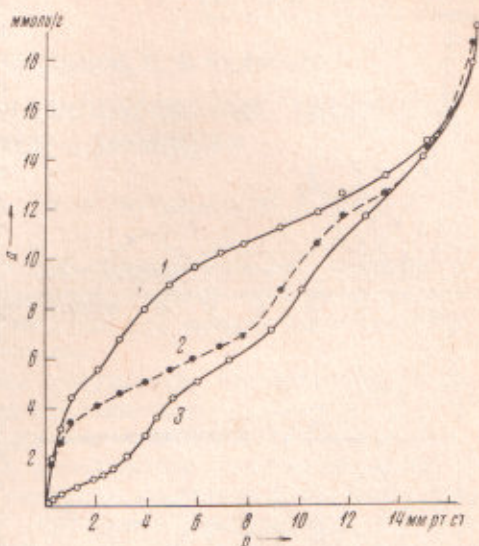


Рис. 1. Изотермы адсорбции паров воды при 20° Са- (1), Ва- (2) и На-монтмориллонитами (3) в функции абсолютного давления пара p . Температура вакуумирования образцов 110°

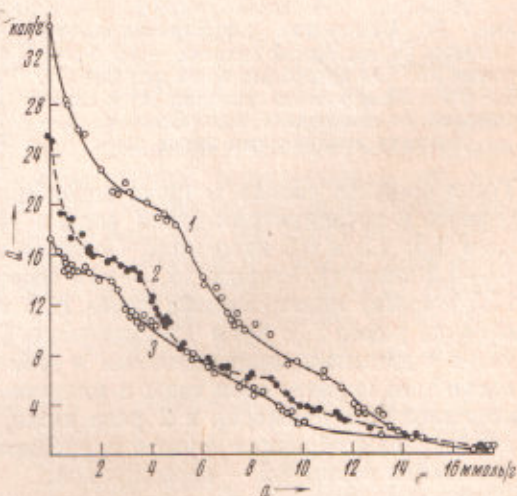


Рис. 2. Зависимость теплоты смачивания Са- (1), Ва- (2) и На-монтмориллонита (3) от влажности

туры межслоевой области и связыванием обменными Ba^{2+} -катионами дополнительных молекул воды. На графике $\bar{Q}_a = f(a)$ это проявляется в виде отчетливого пика при 4 ммол/г (рис. 3). Интересно отметить, что Баршад⁽⁶⁾ наличие минимумов и следующих за ними максимумов на кривых из-

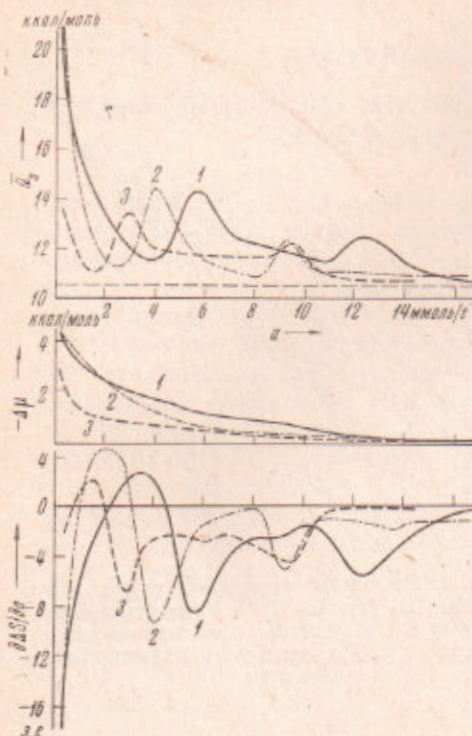


Рис. 3. Изменение дифференциальных теплоты $\bar{Q}_a$, свободной энергии $-\Delta\mu$ и энтропии $\partial\Delta S/\partial a$ адсорбции воды для Са- (1), Ва- (2) и На-монтмориллонитов (3) в зависимости от величины адсорбции a . L — теплота конденсации паров воды

Тогда средняя чистая теплота адсорбции воды на внешней поверхности, первого и последующих слоев воды в межпакетном пространстве составляет 1,5; 1,5 и 0,6 ккал/моль. Средняя чистая теплота адсорбции первого (0—4,5 ммол/г), второго (4,5—11,0 ммол/г), третьего и четвертого (11,0—17,5 ммол/г) молекулярных слоев H_2O в межпакетном пространстве Са-образца равна 3,3; 2,0 и 0,9 ккал/моль. Сопоставление полученных результатов с данными, приведенными в работах^(5, 7), показывает, что теплота адсорбции первого слоя воды в межпакетном пространстве На- и Са-монтмориллонитов примерно в 2 раза ниже, чем в межпакетном пространстве аналогичных образцов другого представителя слоистых силикатов с расширенной решеткой — вермикулита.

Институт коллоидной химии и химии воды
Академии наук УССР
Киев

Поступило
6 VII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. L. Roderick, D. Senich, T. Demirel, Proc. Intern. Clay Conf., Tokyo, 1969, 1, Jerusalem, 1969, p. 659.
- ² Ю. И. Тарасевич, В. Е. Поляков и др., Укр. хим. журн., 35, 503 (1969).
- ³ Д. Чессик, А. Цетлмюйер, Сборн. Каталит. Вопросы избирательности и стереоспецифичности катализаторов, Ил. 1963, стр. 293.
- ⁴ Ю. И. Тарасевич, Ф. Д. Овчаренко, Укр. хим. журн., 33, 165 (1967).
- ⁵ Ю. И. Тарасевич, А. О. Оразмурадов и др., ДАН, 189, № 1, 119 (1969).
- ⁶ I. Barshad, Clays and Clay Minerals, Proc. VIII Nat. Conf., N. Y., 1960, p. 102.
- ⁷ H. van Olphen, J. Coll. Sci., 20, 822 (1965).