

В. В. МАНК, З. Э. СУЮНОВА, Ю. И. ТАРАСЕВИЧ,
академик АН УССР Ф. Д. ОВЧАРЕНКО

ИЗУЧЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ВОДЫ В ДИСПЕРСИЯХ
Li и Na-МОНТМОРИЛЛОНИТА МЕТОДОМ ЯДЕРНОГО
МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Имеющиеся в литературе данные указывают на то, что вода в дисперсиях глинистых минералов обладает отличными от обычной воды свойствами (1-4). В связи с этим представляет интерес использование метода я.м.р. высокого разрешения для изучения структурных особенностей молекул воды в суспензиях и пастах, сильно набухающих и содержащих большое количество осмотически связанной влаги образцах Li- и Na-монтмориллонита (5, 6).

В настоящей работе при помощи спектрометра JNM-4 H-100 исследованы спектры я.м.р. протонов молекул воды и ядер ${}^7\text{Li}$ в дисперсиях различной кон-

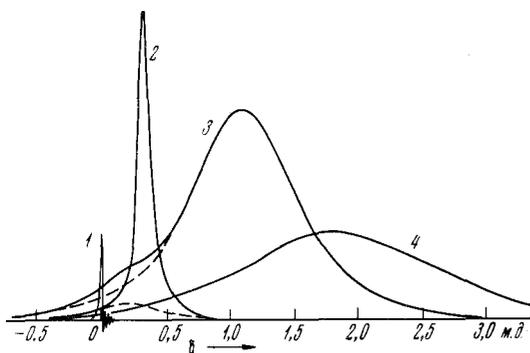


Рис. 1

Рис. 1. Спектры я.м.р. воды в дисперсиях Li-монтмориллонита: 1 — объемная вода, 2—4 — 5, 16, 26% твердой фазы соответственно

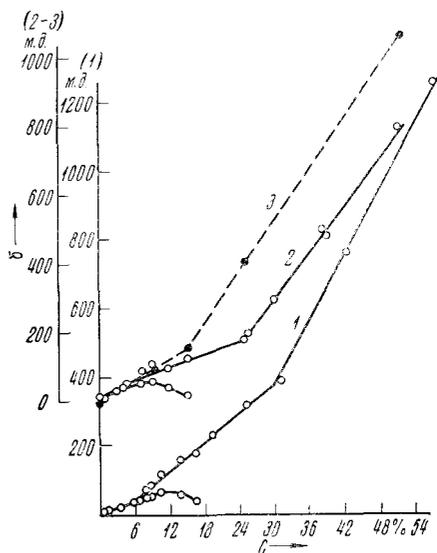


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость х.с. протонов воды в дисперсиях Na (1) и Li-монтмориллонита (2) и ядер ${}^7\text{Li}$ в дисперсиях Li-монтмориллонита (3) от концентрации дисперсии

центрации Li- и Na-монтмориллонита Пыжевского месторождения. Анализ спектров, приведенных на рис. 1, показывает, что форма и положение полосы резонансного поглощения протонов воды в суспензиях и пастах исследуемых образцов сильно зависит от концентрации твердой фазы. С ее ростом полоса сильно уширяется, становится асимметричной и сдвигается в сторону более сильного поля. При 5—20% концентрациях дисперсий, когда уширение еще не так велико, удастся произвести разложение асимметричной линии на две составляющие. Зависимость их положения относительно сигнала объемной воды в миллионных долях (м.д.) магнитного поля, наряду с зависимостью максимума поглощения ядер ${}^7\text{Li}$ от концентрации твердого тела относительно водного раствора LiCl ,

представлена на рис. 2. В качестве примера на рис. 3 даны спектры я.м.р. ${}^7\text{Li}$ для двух дисперсий Li-монтмориллонита.

Наблюдаемый сдвиг сигнала я.м.р. в сильное поле может быть объяснен как разрушением (или ослаблением) части водородных связей в воде под действием энергетического поля поверхности частичек минерала, так и изменением магнитной восприимчивости дисперсий с ростом ее концентрации. В пользу последнего говорит большая величина химического сдвига (х.с.) — более 8 м.д. в сторону сильного поля по сравнению с таковым для молекул воды в газообразном состоянии 4,58 м.д. (⁷). Однако при действии только второго фактора зависимость х.с. воды в дисперсии от концентрации должна бы быть близка к линейной. В действительности же, в области 5% наблюдается, во-первых, отклонение от линейной зависимости, а во-вторых, разделение резонансной линии на две составляющих (рис. 2). Последнее прямо указывает на появление в дисперсии

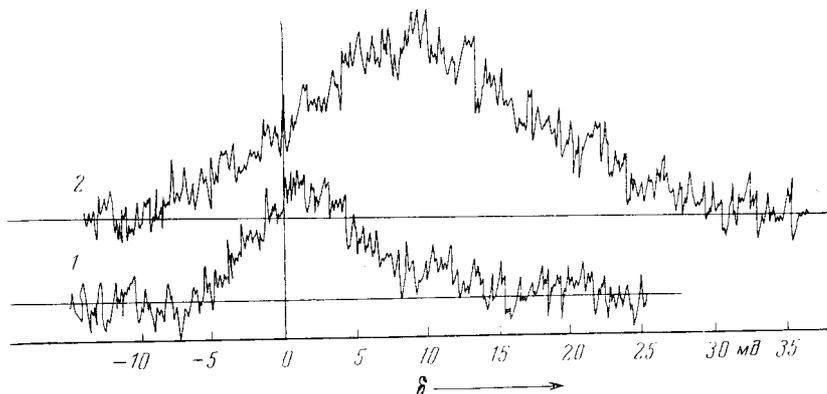


Рис. 3. Спектры я.м.р. ${}^7\text{Li}$ в дисперсиях Li-монтмориллонита: 1 — 10, 2 — 53% твердой фазы соответственно

областей с отличающимися свойствами воды. Так как именно при этой концентрации отмечается начало структурообразования в суспензиях исследуемых образцов (⁸, ⁹), то разумно приписать максимум с большим смещением воде, иммобилизованной формирующейся коагуляционной структурой. В пользу такого отнесения говорит, в частности, тот факт, что относительная интенсивность этого максимума с ростом концентрации суспензии увеличивается.

Наличие второго максимума, положение которого по мере увеличения концентрации приближается к сигналу объемной воды (рис. 2), свидетельствует о том, что в дисперсии кроме воды, захваченной структурным каркасом и возмущенной энергетическим полем поверхности частичек, составляющих каркас, имеются области практически несвязанной влаги. С ростом концентрации и упрочнением коагуляционной сетки молекулярный обмен между двумя видами воды затрудняется и поэтому наблюдается описанное выше смещение полосы.

Анализ данных рис. 2 показывает, что выше 23% величина х.с. протонов воды и ядер ${}^7\text{Li}$ с ростом концентрации изменяется линейно, причем почти с одинаковым наклоном прямых. Таким образом, при более высоких концентрациях практически вся вода в дисперсиях структурирована, и величина смещения сигналов протонов и ядер ${}^7\text{Li}$ зависит только от расстояния между частичками минерала в коагуляционной сетке. Интересно отметить, что по данным (⁹, ¹⁰) при 15% концентрации монтмориллонита происходит полное развитие коагуляционной структуры. Это хорошо совпадает с точкой перегиба на зависимости х.с. ядер ${}^7\text{Li}$ от концентрации (рис. 2). В случае резонанса протонов точка, соответствующая 15% концентрации, попадает в переходную область. Однако

экстраполяция линейной части кривой к сигналу объемной воды также дает величину по оси абсцисс близкую к 15%.

Простой расчет с использованием геометрической удельной поверхности минерала $760 \text{ м}^2/\text{г}$, плотности осмотически связанной воды $\approx 1 \text{ г}/\text{см}^3$ (¹¹) и эффективного диаметра ее молекулы $2,8 \text{ \AA}$ позволяет сказать, что при 15% концентрации дисперсий Li- и Na-монтмориллонита среднее расстояние между параллельно расположенными элементарными пакетами минерала $\approx 150 \text{ \AA}$, а количество молекулярных водных слоев ≈ 55 . Как показано в работах Дерягина (см., например, (¹²)), слои воды и других полярных веществ такой толщины под действием поверхности твердого тела приобретают свойства, отличные от таковых в объеме. Действительно, по нашим данным, увеличение концентрации дисперсии от 8 до 30% приводит к понижению температуры замерзания воды в гелях от 0 до -4°C . В области концентраций 8% и выше удается методом спинового эха наблюдать дублетное расщепление сигнала я.м.р. осмотически связанной влаги (¹³), что наряду с данными (¹) указывает на анизотропный характер движения молекул в иммобилизованной структурным каркасом воде.

Таким образом, под влиянием энергетического поля поверхности элементарных пакетов минерала, составляющих коагуляционную сетку в дисперсиях Li- и Na-монтмориллонита, полислои воды толщиной 150 \AA и выше характеризуются, в отличие от объемной воды, более низкой температурой замерзания, анизотропным характером движения отдельных молекул и меньшим количеством (хотя, возможно, и более прочных) водородных связей, в которых участвует одна молекула H_2O .

Институт коллоидной химии и химии воды
Академии наук УССР
Киев

Поступило
2 IV 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Р. Грин-Келли, Б. В. Дерягин, Сборн. Исследования в области поверхностных сил, «Наука», 1964, стр. 127. ² P. F. Low, *Advances in Agronomy*, **13**, 269 (1961); *Soil Sci.*, **93**, 6 (1962); *Israel J. Chem.*, **6**, 325 (1968). ³ R. A. Leonard, P. F. Low, *Clays and Clay Minerals*, Proc. XII Nat. Conf., Oxford, 1964, p. 311. ⁴ D. M. Anderson, *Israel J. Chem.*, **6**, 349 (1968); *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **30**, 670 (1968). ⁵ K. Norrish, *Disc. Farad. Soc.*, № 18, 120 (1954). ⁶ Ю. И. Тарасевич, В. М. Казанский, В. М. Валицкая, Сборн. Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем, Киев, 1968, стр. 158. ⁷ Д. Попл, В. Шнейдер, Г. Бернштейн, Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения, ИЛ, 1962. ⁸ C. D. Ripple, P. R. Day, *Clays and Clay Minerals*, Proc. XIV Nat. Conf., Oxford, 1966, p. 307. ⁹ Д. П. Сало, Ф. Д. Овчаренко, Н. Н. Круглицкий, Высокодисперсные минералы в фармации и медицине, Киев, 1969. ¹⁰ Н. Н. Круглицкий, Ф. Д. Овчаренко и др., *Укр. хим. журн.*, **32**, 467 (1966). ¹¹ C. T. Deeds, H. van Olphen, *Adv. in Chem. Ser.*, № 33, 332 (1961). ¹² Б. В. Дерягин, Сборн. Тр. совещ. по инженерно-геологическим свойствам горных пород и методам их изучения, 1, Изд. АН СССР, 1956, стр. 45. ¹³ D. E. Woessner, B. S. Snowden, *J. Chem. Phys.*, **50**, 4516 (1969).