

Н. Г. ВАСИЛЬЕВ, академик АН УССР Ф. Д. ОВЧАРЕНКО, М. А. БУНТОВА
О ПРИРОДЕ ОБМЕННОЙ КИСЛОТНОСТИ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ

В работе рассмотрено влияние расположения нестехиометрических замещений в структурах слоистых силикатов на природу их обменной кислотности. В качестве объектов исследования были взяты пыжевский монтмориллонит, побужский нонtronит, ковдорский вермикулит (размер частиц <40 мкм), горбский бейделлит, черкасский палыгорскит и глуховский каолинит. Чистый бейделлит выделялся из горбского бентонита путем нагрева его Li-формы при 200°C в течение часа. Затем образец помещался в дистиллированную воду и интенсивно перемешивался в течение 10 мин. После отстаивания примесные минералы выпадали в осадок, а бейделлит оставался в суспензии. Количество нестехиометрических замещений, обусловливающих отрицательный заряд поверхности минерала, определяли

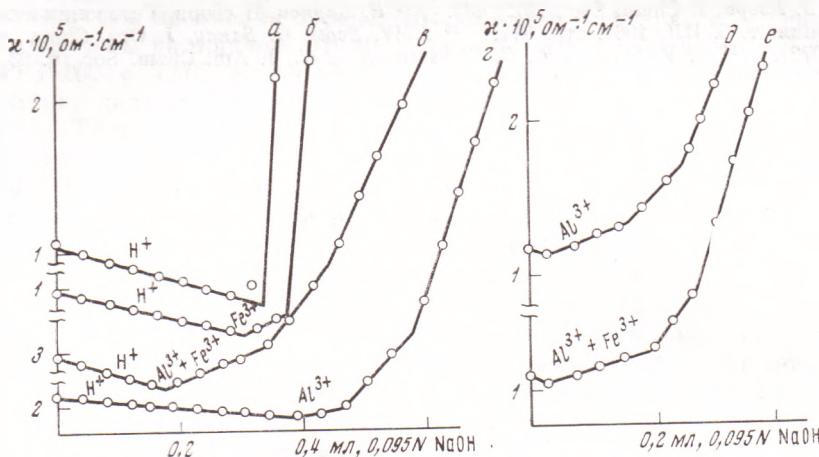


Рис. 1. Кривые кондуктометрического титрования кислых форм слоистых силикатов $0,095\text{ N}$ раствором NaOH , A — монтмориллонит, $m=0,027\text{ г}$; B — нонронит, $m=0,036\text{ г}$; C — палыгорскит, $m=0,22\text{ г}$; D — каолинит, $m=0,19\text{ г}$; E — бейделлит, $m=0,041\text{ г}$; F — вермикулит, $m=0,014\text{ г}$

по методу, предложенному в работе ⁽¹⁾. Кислые формы указанных алюмосиликатов готовили из Na -форм ионообменным способом в статических условиях ⁽²⁾. Содержание и природу обменных кислых ионов на поверхности контролировали электрохимическим методом ⁽³⁾, а также анализом равновесного раствора после обработки кислых форм минералов $0,5\text{ N}$ раствором BaCl_2 .

На рис. 1 приведены кривые кондуктометрического титрования водных суспензий свежеприготовленных кислых форм слоистых силикатов. Из рис. 1 следует, что когда нестехиометрические замещения полностью или частично расположены в октаэдрическом слое (монтмориллонит, нонронит, палыгорскит, каолинит ⁽¹⁾), такой минерал обладает сильнокислотными свойствами и содержит на поверхности легко подвижные обменные ионы водорода (рис. 1, A — C).

Совершенно иная картина наблюдается при титровании кислых форм вермикулита и бейделлита, у которых нестехиометрические замещения практически полностью расположены в тетраэдрических слоях. Их кривые аналогичны титрованию слабой кислоты раствором гидроокиси натрия (рис. 1, *д*, *е*). Анализ солевой вытяжки показал, что на поверхности бейделлита находятся ионы Al^{3+} , а у вермикулита Al^{3+} и Fe^{3+} примерно в равных количествах. Из этих результатов вытекает вывод, что после стехиометрического замещения обменных ионов Na^+ , расположенных на поверхности минералов, на ионы H^+ смолы немедленно происходит взаимодействие обменных протонов с тетраэдрами, в которых кремний замещен на алюминий или трехвалентное железо.

Согласно предложенной модели (рис. 2), три обменных протона компенсируют разорванные связи (т. е. переход $=SiO^-$ в $=SiOH$ -группы),

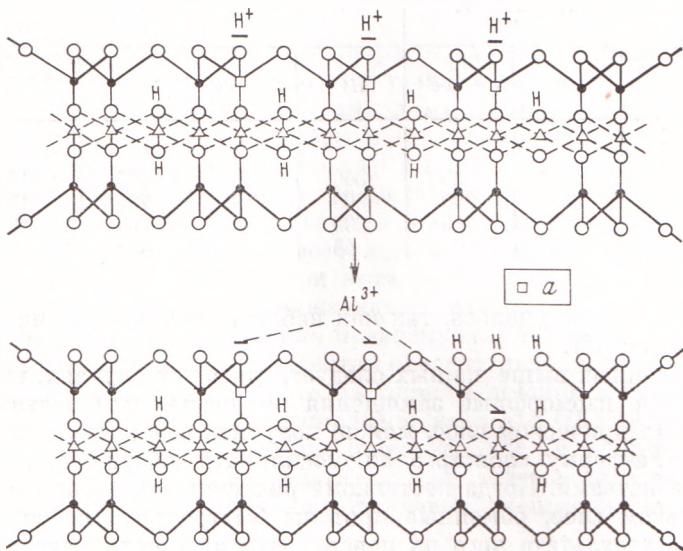


Рис. 2. Разрушение обменными протонами тетраэдров, в которых кремний замещен алюминием или трехвалентным железом; *а* – Al^{3+} , Fe^{3+} в тетраэдрах

а освободившийся из тетраэдра Al^{3+} (или Fe^{3+}) нейтрализует заряд двух соседних неразрушенных тетраэдров и один заряд, образовавшийся у апикальной вершины разрушенного тетраэдра. Причем ионы Al^{3+} (Fe^{3+}) могут компенсировать заряды неразрушенных тетраэдров, расположенных на соседних базальных плоскостях. Одновременно разрушение всех дефектных тетраэдров невозможно в связи с недостатком обменных H^+ -ионов, так как для выхода в обменное положение Al^{3+} - или Fe^{3+} -ионов необходимо три протона. Переход заряда минерала из тетраэдрического слоя в октаэдрический подтверждается постоянством емкости обмена минералов до и после обработки смолой КУ-2 в Н-форме. Кроме этого, из рис. 2 следует, что после замещения обменных ионов Na^+ на H^+ -ионы смолы и быстрого превращения Н-формы в Al-Fe-форму, $1/3$ заряда поверхности минерала из тетраэдрического слоя переходит в октаэдрический слой. Тогда после перевода Al-Fe-вермикулита в Na-форму и повторного получения кислого минерала $1/3$ емкости обмена должна быть обусловлена обменными H^+ -ионами.

Результаты наших опытов приведены в табл. 1, из данных которой видно, что примерно треть емкости обмена алюмосиликата, после проведения указанных операций, действительно вызвана подвижными ионами водоро-

да. Полученная H-Al-Fe-форма вермикулита оказалась химически неустойчивой и через 6 час. ($T=25^{\circ}\text{C}$) превращалась в Al-Fe-Mg-форму. Такой процесс в водной среде присущ всем алюмосиликатам в H-форме. Влияние различных факторов на химическую устойчивость H-форм природных алюмосиликатов подробно рассмотрено в работе ⁽⁴⁾. Гомоионные H-формы вермикулита и бейделита после ряда циклов обработки смолой

Таблица 1

Природа обменной кислотности Na-вермикулита после двух циклов его обработки смолой КУ-2 в H-форме;
 $C_{\text{сusp}} = 0,6\%$, $V_{\text{сusp}} = 200 \text{ мл}$; $V_{\text{смолы}} = 200 \text{ мл}$

Продолжительность контакта со смолой, час	Колич. обменных кислых ионов на поверхности, мкэв/г		Колич. обменных ионов в солевой вытяжке ($0,5 \text{ M BaCl}_2$), мкэв/г			Суммарная емкость обмена по титрованию Ва-формы ⁽⁵⁾ , мкэв/г
	H ⁺	Al ³⁺ +Fe ³⁺	H ⁺	Al ³⁺ +Fe ³⁺	Mg ²⁺	
1	410	820	360	780	165	1400
2	380	800	300	750	200	1380
4	340	760	300	700	260	1300
7	60	660	45	590	470	1210

(>2) приготовить не удалось, так как наблюдалось разрушение их структуры протонами ⁽⁶⁾.

Из приведенных выше данных следует, что в тех случаях, когда нестехиометрические изоморфные замещения полностью или частично расположены в октаэдрическом слое, можно получить водородную или смешанную H-Al-Fe-форму слоистого алюмосиликата, обладающую сильнокислотными свойствами. Когда нестехиометрические замещения находятся в тетраэдрическом слое, обменные протоны быстро разрушают дефектные тетраэдры, в результате чего на поверхности алюмосиликата всегда присутствуют обменные Al³⁺- или Fe³⁺-ионы. Отсюда вытекает вывод, что анализируя содержание подвижных обменных протонов и Al³⁺-, Fe³⁺-ионов на поверхности свежеприготовленного кислого минерала можно оценить величину нестехиометрических замещений в октаэдрических и тетраэдрических слоях его структуры. Нагрев порошкообразных образцов ^{*} изученных кислых форм алюмосиликатов при 300°C в течение часа показал, что обменные протоны, подобно Li⁺-ионам ⁽¹⁾, мигрируют в кристаллическую структуру, а Al³⁺- и Fe³⁺-ионы остаются на поверхности. Решение вопроса о природе обменной кислотности слоистых силикатов имеет важное значение для теории и практики гетерогенного катализа на алюмосиликатах.

Институт коллоидной химии и химии воды
Академии наук УССР
Киев

Поступило
4 II 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Г. Васильев, Ф. Д. Овчаренко, М. А. Бунтова, ДАН, т. 213, 1113, (1973).
- ² L. Wiklander, Ann. Roy. Agr. Coll. Sweden, v. 18, 154 (1951). ³ Н. Г. Васильев, Колл. журн., т. 34, 601 (1972). ⁴ Ф. Д. Овчаренко, Н. Г. Васильев, Вісн. Акад. наук УРСР, № 12, 38 (1973). ⁵ М. В. Эйриш, Изв. высш. учебн. завед., Хим. и хим. технол., т. 2, 876 (1959). ⁶ В. В. Манк, Н. Г. Васильев и др., Колл. журн., т. 36, № 3 (1974).

* Чтобы избежать процесса старения H-форм ⁽⁴⁾ пасты кислых форм алюмосиликатов сушились при комнатной температуре в вакууме ($P=10^{-3}$ мм рт. ст.) с параллельным вымораживанием влаги жидким азотом.