

УДК 541.183.2

ХИМИЯ

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 нонтронит, 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  $200^\circ\text{C}$  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, обуславливающих отрицательный заряд поверхности минерала, определяли

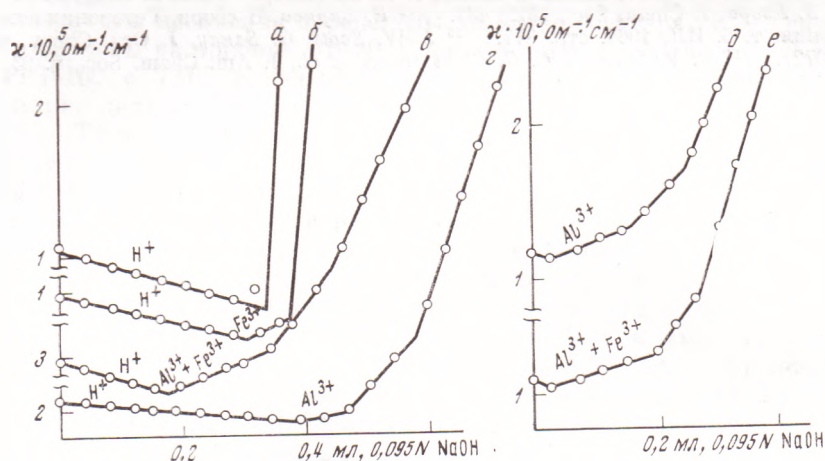


Рис. 1. Кривые кондуктометрического титрования кислых форм слоистых силикатов 0,095 N раствором NaOH, а — монтмориллонит,  $m=0,027$  г; б — нонтронит,  $m=0,036$  г; в — палыгорскит,  $m=0,22$  г; з — каолинит,  $m=0,19$  г; д — бейделлит,  $m=0,041$  г; е — вермикулит,  $m=0,014$  г

по методу, предложенному в работе <sup>(1)</sup>. Кислые формы указанных алюмосиликатов готовили из Na-форм ионообменным способом в статических условиях <sup>(2)</sup>. Содержание и природу обменных кислых ионов на поверхности контролировали электрохимическим методом <sup>(3)</sup>, а также анализом равновесного раствора после обработки кислых форм минералов 0,5 N раствором  $\text{BaCl}_2$ .

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, нонтронит, палыгорскит, каолинит <sup>(4)</sup>), такой минерал обладает сильнокислотными свойствами и содержит на поверхности легко подвижные обменные ионы водорода (рис. 1, а—з).

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, *б*, *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  $\equiv SiO^-$  в  $\equiv SiOH$ -группы),

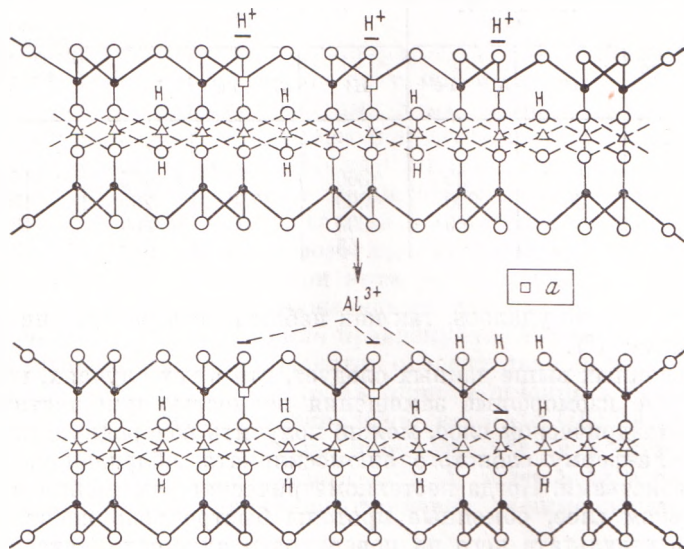


Рис. 2. Разрушение обменными протонами тетраэдров, в которых кремний замещен алюминием или трехвалентным железом;  $a$  —  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  в тетраэдрах

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 водорода-

да. Полученная Н-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 Н-форме. Влияние различных факторов на химическую устойчивость Н-форм природных алюмосиликатов подробно рассмотрено в работе (<sup>4</sup>). Гомеоионные Н-формы вермикулита и бейделлита после ряда циклов обработки смолой

Таблица 1

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

Продолжительность контакта со смолой, час	Колич. обменных кислотных ионов на поверхности, мкэкв/г		Колич. обменных ионов в солевой вытяжке (0,5 N BaCl <sub>2</sub> ), мкэкв/г			Суммарная емкость обмена по титрованию Ва-формы ( <sup>5</sup> ), мкэкв/г
	H+	Al <sup>3+</sup> +Fe <sup>3+</sup>	H+	Al <sup>3+</sup> +Fe <sup>3+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	
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 (<sup>6</sup>).

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 Н-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 Al<sup>3+</sup>- или Fe<sup>3+</sup>-ионы. Отсюда вытекает вывод, что анализируя содержание подвижных обменных протонов и Al<sup>3+</sup>-, Fe<sup>3+</sup>-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°С в течение часа показал, что обменные протоны, подобно Li<sup>+</sup>-ионам (<sup>1</sup>), мигрируют в кристаллическую структуру, а Al<sup>3+</sup>- и Fe<sup>3+</sup>-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

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

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