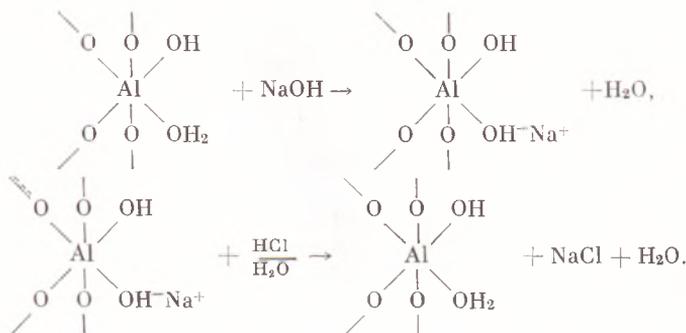


Н. Г. ВАСИЛЬЕВ, академик АН УССР Ф. Д. ОВЧАРЕНКО, Л. В. ГОЛОВКО

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ГИДРОКСИЛЬНЫЕ ГРУППЫ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ И ИХ ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ

В данной работе химическим и электрохимическим методами установлена природа и количество ОН-групп на поверхности глуховского каолинита, черкасского палыгорскита, пыжевского монтмориллонита, побужского понтрошита и ковдорского вермикулита, а также изучена их термическая устойчивость в интервале температур 100–500° С. Образцы готовили следующим образом. Из природных минералов путем многократного отмывания были получены высокодисперсные суспензии, в которые для разложения карбонатов прибавляли раствор HCl до установления pH 3,5–4. После центрифугирования суспензий отбирались верхние фракции минералов, которые затем переводились в к-форму путем обработки 1 N KCl (1). Полученные после отмывки от электролитов пасты* сушились в течение 6 час. при 105° С. Для количественного определения поверхностных ОН-групп мы использовали метод метоксилирования поверхности CH₂N₂ (2), а также разработанный нами способ обратного кондуктометрического титрования водных суспензий алюмосиликатов растворами кислоты и щелочи. В первом случае для получения воспроизводимых результатов необходимо полное удаление адсорбированной воды с поверхности. Это достигалось нагревом образцов в вакууме (P=10⁻³ мм рт. ст.). Причем каолинит и палыгорскит прогревали в течение часа при температуре 180°, а остальные алюмосиликаты при 300°. На рис. 1 для примера приведены результаты электрохимического определения поверхностных ОН-групп каолинита и монтмориллонита. Для установления гидроксильных групп кислотного характера (=SiOH) к суспензии алюмосиликата известной концентрации прибавляли 0,1 N раствор NaOH с таким расчетом, чтобы pH суспензии был в пределах 11,4–11,6. При постоянном перемешивании на магнитной мешалке производится кондуктометрическое титрование суспензии 0,1 N раствором HCl (рис. 1, 1а и 2а). Участок I кривых соответствует нейтрализации кислоты избытка прибавленной щелочи; II — титрованию слабосвязанной с поверхностью щелочи, которую мы, согласно представлениям о структуре граней минералов (3, 4), относим к молекулам NaOH, вытеснившим координационно связанную воду у алюминия по схеме:

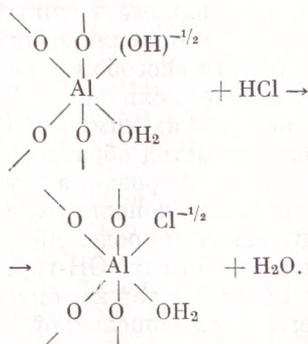


* Отмывка деионизированной водой велась до отрицательной реакции на ион Cl⁻

Отрезок III кривой относится к титрованию $\text{HCl} \equiv \text{SiO}-\text{Na}^+$ -групп, образовавшихся в щелочной среде в результате нейтрализации $\equiv \text{SiOH}$ -групп. Вследствие большого сродства H^+ -ионов к кислороду по сравнению с понами Na^+ , протекает процесс ионного обмена:



После замещения всех ионов Na^+ протонами, электропроводность увеличивается за счет накопления свободной кислоты в суспензии (участок IV). Следует отметить, что при титровании каолинита наблюдается дополнительный участок кривой IIa, который связан, по нашему мнению, с нейтрализацией OH-групп с избыточным отрицательным зарядом (5):



Учитывая навеску минерала и расход 0,1 N раствора кислоты на титрование, нетрудно вычислить количество искоемых $\equiv \text{SiOH}$, а также других групп на поверхности слоистых силикатов.

Гидроксильные группы основного характера ($\equiv \text{AlOH}$) анализировали по этой методике следующим образом (рис. 1, кривые 1б и 2б). К суспензии минералов определенной концентрации прибавляли 0,1 N раствор HCl так, чтобы pH суспензии был в пределах 2,5–3,0. При постоянном перемешивании суспензия титруется 0,1 N раствором NaOH. Отрезок II кривой относится к титрованию щелочью $\equiv \text{AlCl}$ -групп, образовавшихся в кислой среде

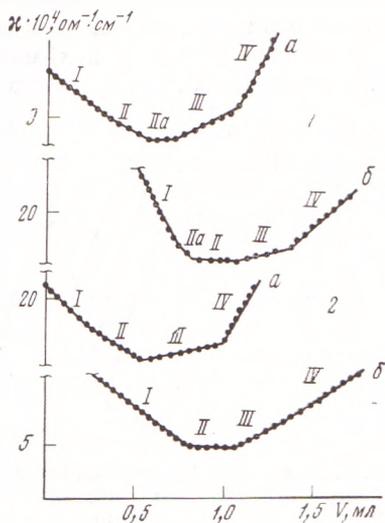


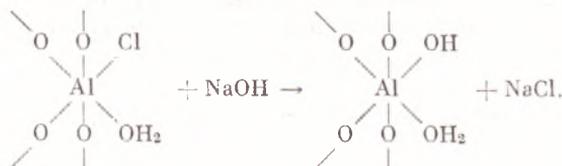
Рис. 1. Кривые обратного кондуктометрического титрования систем: к-форм каолинита (1а) и монтмориллонита (2а) + 1 мл 0,095 N NaOH 0,1 N раствором HCl; к-форм каолинита (1б) и монтмориллонита (2б) + 1 мл 0,1 N HCl 0,095 N раствором NaOH; $m_{\text{каоил}} = 0,5$ г; $m_{\text{монт}} = 0,18$ г; $T = 25^\circ \text{C}$

Таблица 1

Содержание гидроксильных групп (мкмол/г) на поверхности слоистых силикатов

Слоистый силикат	Метоксилирование CH_2N_2	Кондуктометрический метод		
		$\equiv \text{SiOH}$	$\equiv \text{Al}-\text{OH}$, $\equiv \text{Fe}-\text{OH}$	$\equiv \text{Al}(\text{OH})^{-1/2}$ $\equiv (\text{FeOH})^{-1/2}$ $-(\text{MgOH})^{-1/2}$
Каолинит	106	60	50	22
Монтмориллонит	310	245	130	—
Нонтронит	330	250	120	50
Пальгорскит	390	340	200	130
Вермикулит	290	240	135	—

вследствие нейтрализации AlOH-групп:



По количеству расходуемой щелочи (участок II) легко установить количество OH-групп основного характера. Справедливость наших рассуждений при использовании разработанной методики подтверждается эквивалентностью расхода кислоты и щелочи при титровании.

Основные результаты химических и электрохимических исследований приведены в табл. 1, из данных которой видно, что химический метод дает заниженное содержание поверхностных OH-групп. Это связано с тем, что

не все гидроксильные группы вступают в реакцию метоксилирования (², ⁵). Кроме того, этим способом определяется лишь суммарное количество OH-групп без установления их химической природы. Используя метод обратного кондуктометрического титрования суспензий, можно получить дополнительную информацию как о природе, так и количестве поверхностных OH-групп слоистых силикатов, а также окислов (⁶), устойчивых в слабощелочной и кислой средах.

Исследования термической устойчивости * поверхностных OH-групп показали, что гидроксильные группы каолинита стабильны до 200°, монтмориллонита, нонтронита и палыгорскита до

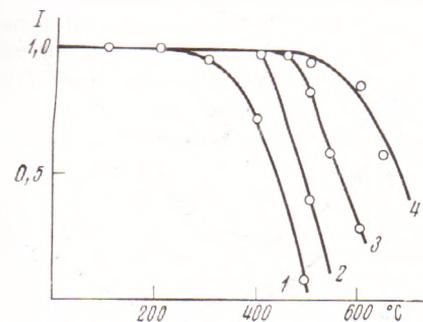


Рис. 2. Изменение интегральных интенсивностей спектров я.м.р. протонов гидроксильных групп κ-форм слоистых силикатов в зависимости от температуры их нагрева: 1 — каолинит; 2 — палыгорскит; 3 — монтмориллонит, нонтронит; 4 — вермикулит

350°, а вермикулита до 500°. Интересно отметить, что, за исключением вермикулита, поверхностные гидроксильные группы изученных минералов удаляются при более низких температурах, чем структурные OH-группы (рис. 2). Это связано, по-видимому, с большей подвижностью поверхностных гидроксидов, в результате контакта которых происходит образование молекул воды и удаление их с поверхности.

Институт коллоидной химии и химии воды
Академии наук УССР
Киев

Поступило
5 II 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Е. Поляков, Ю. И. Тарасевич, О. Л. Алексеев, Укр. хим. журн., т. 34, 526 (1968). ² Сборн. Катализ. Стереохимия и механизмы органических реакций, М., 1968, стр. 237. ³ J. P. Eechman, H. Laudelout, Koll.-Zs., B. 178, 99 (1961). ⁴ R. F. Conley, A. C. Althoff, J. Coll. and Inter. J. Sci., v. 37, 186 (1971). ⁵ E. Ekka, J. J. Fripiat, Pedologie, v. 7, 51 (1957). ⁶ В. В. Манк, Ф. Д. Овчаренко, Н. Г. Васильев, ДАН т. 212, 673 (1973).

* Предварительно высушенные при 105° С, образцы минералов в течение часа прогревались при заданной температуре.