

УДК 541.183.2

ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ КИСЛЫХ ФОРМ ПРИРОДНЫХ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ

Н. Г. Васильев, Ф. Д. Овчаренко

Изложены современные представления о природе обменной кислотности группы слоистых силикатов — глинистых минералов. Обобщены результаты, полученные за последние десять лет, с привлечением физических и физико-химических методов исследования. Рассмотрены зависимость поверхностной кислотности от нестехиометрических замещений в структуре минералов, влияние ряда факторов на процесс самопроизвольного превращения Н-форм силикатов в Al — Fe — Mg-формы и механизм этого явления, ионообменные свойства, термическая устойчивость Н- и Al — Fe — Mg-форм и другие вопросы.

Библиография — 80 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1488
II. Нестехиометрические замещения в структуре и природа обменной кислотности	1489
III. Химическая устойчивость Н-форм слоистых силикатов и механизм их стабилизации	1493
IV. Ионообменные свойства кислых форм природных силикатов	1501
V. Влияние подвижности обменных H^+ -ионов на характер спектров ПМР	1503
VI. Влияние температуры на состояние обменных кислых ионов	1504
VII. Обменная кислотность активированных минеральными кислотами и электродиализованных силикатов	1507

I. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время большое значение в научных исследованиях и в практике приобретают природные силикаты — глинистые минералы^{1–11}. Запасы этих минералов в нашей стране огромны, а ряд физико-химических свойств позволяет им с успехом заменять дорогостоящие и дефицитные синтетические материалы. Для более эффективного и направленного использования слоистых силикатов в промышленности необходимо располагать достоверными сведениями как о химии их поверхности, так и способах ее модификации. В данном обзоре рассматриваются современные представления о природе обменной кислотности* кислых форм глинистых минералов. Решение этого вопроса открывает широкие перспективы применения указанных форм в качестве катализаторов, неподвижных фаз в газоадсорбционной хроматографии, наполнителей полимерных сред и т. д. Выяснение природы обменной кислотности глинистых минералов имеет немаловажное значение для геохимии и почвоведения, поскольку способствует правильному пониманию процессов генезиса минералов и почв, а также для разработки и обоснования практических мероприятий по повышению плодородия кислых почв.

* Имеются в виду обменивающиеся на другие катионы ионы H^+ , Al^{3+} , Fe^{3+} .

II. НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ ЗАМЕЩЕНИЯ В СТРУКТУРЕ И ПРИРОДА ОБМЕННОЙ КИСЛОТНОСТИ

При исследовании природы кислотности глинистых минералов, а также химической устойчивости их водородных форм следует учитывать кристаллическую структуру этих алюмосиликатов и связанные с ней причины, обусловливающие катионный обмен на них. Для этого необходима разработка новых более точных методов определения величин нестехиометрических изоморфных замещений или других дефектов в решетке минералов, вызывающих их ионный обмен. В работе¹² предложен способ, основанный на различном поведении обменных Li^+ -ионов при нагревании слоистых силикатов при 200—300°С в течение 1—1,5 часов (табл. I). Из приведенных в табл. I данных следует, что, если нестехио-

ТАБЛИЦА I
Влияние нагрева Li-формы слоистых силикатов на их емкость $\mu\text{экв}/\text{г}$
(продолжительность нагрева образцов 1,5 часа)

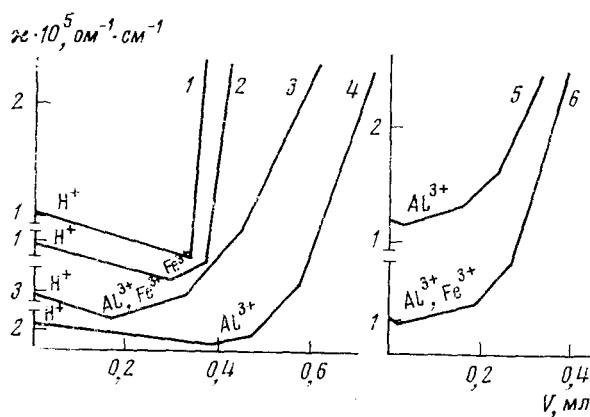
Минерал	25° С	100° С	200° С	300° С	400° С	500° С	Изоморфизм, %	
							в окта- эдрах	в тетраэд- рах
Пыжевский монтмориллонит	1130	1050	40	34	10	0	97,0	0,0
Горбский бейделлит	410	410	410	408	400	395	0,0	100,0
Ковдорский вермикулит	1420	1420	1420	1420	1420	1420	0,0	100,0
Побужский нонtronит	980	965	202	202	202	190	79,0	21,0
Глуховский каолинит	250	242	34	34	46	48	86,0	12,0
Черкасский пальгорскит	150	150	120	80	208	210	47,0	53,0

метрические изоморфные замещения в минералах с диоктаэдрической структурой находятся в октаэдрической сетке, то под влиянием температуры Li^+ -ионы мигрируют в вакантные позиции силиката¹³ или междуузлия¹⁴. Происходит нейтрализация избыточного отрицательного заряда слоя, и минерал утрачивает способность к ионному обмену. Когда нестехиометрические замещения расположены в тетраэдрической сетке, Li-форма после нагрева полностью сохраняет свои ионообменные свойства. Найденная закономерность сохраняется и при наличии изоморфных замещений одновременно в тетраэдрических и октаэдрических сетках.

На основании описанных выше результатов было рассмотрено влияние расположения нестехиометрических замещений в структурах слоистых силикатов на природу их обменной кислотности¹⁵. В качестве объектов исследования были взяты пыжевский монтмориллонит, побужский нонtronит, ковдорский вермикулит (размер частиц $<40 \text{ мкм}$), горбский бейделлит, черкасский пальгорскит и глуховский каолинит. Кислые формы указанных алюмосиликатов готовили из Na-формы ионообменным способом в статических условиях¹⁶. Содержание и природу обменных кислых ионов на поверхности контролировали электрохимическим методом^{17, 18}, а также анализом равновесного раствора после обработки кислых форм минералов 0,5 N раствором BaCl_2 . Подробный анализ других методов изучения поверхностной кислотности твердых тел приведен в работе¹⁸.

На рис. 1 представлены кривые кондуктометрического титрования водных суспензий свежеприготовленных кислых форм слоистых силикатов. Из данных рис. 1 следует, что при полном или частичном расположении

Рис. 1. Кривые кондуктометрического титрования кислых форм слоистых силикатов 0,095 N раствором NaOH; 1 — монтмориллонит (0,027 г), 2 — нонtronит (0,037 г), 3 — палыгорскит (0,22 г), 4 — каолинит (0,19 г), 5 — бейделлит (0,041 г), 6 — вермикулит (0,014 г)



нестехиометрических замещений в октаэдрической сетке (монтмориллонит, нонtronит, палыгорскит, каолинит, см. табл. 1) Н-форма такого минерала обладает сильнокислотными свойствами и содержит на поверхности легко подвижные обменные ионы водорода (рис. 1, кривые 1—4). Совершенно иная картина наблюдается при титровании кислых форм вермикулита и бейделлита, у которых нестехиометрические изоморфные замещения практически полностью расположены в тетраэдрических сетках. Кривые их титрования аналогичны кривым титрования слабой кислоты раствором гидроокиси натрия (рис. 1, кривые 5, 6). Анализ солевой вытяжки (0,5 N BaCl₂) показал, что на поверхности бейделлита находятся ионы Al³⁺, а у вермикулита — Al³⁺- и Fe³⁺-ионы примерно в равных количествах. Из этих результатов следует вывод, что после замещения обменных ионов Na⁺ минерала на ионы H⁺ смолы ¹⁵ немедленно происходит взаимодействие обменных протонов с тетраэдрами, в которых кремний замещен на алюминий или трехвалентное железо.

Согласно предложенной модели ¹⁵ (рис. 2), три обменных протона компенсируют разорванные связи (т. е. переход $\equiv\text{SiO}^-$ в $\equiv\text{SiOH}$ -группы), а освободившийся из тетраэдра ион Al³⁺ (или Fe³⁺) нейтрализует

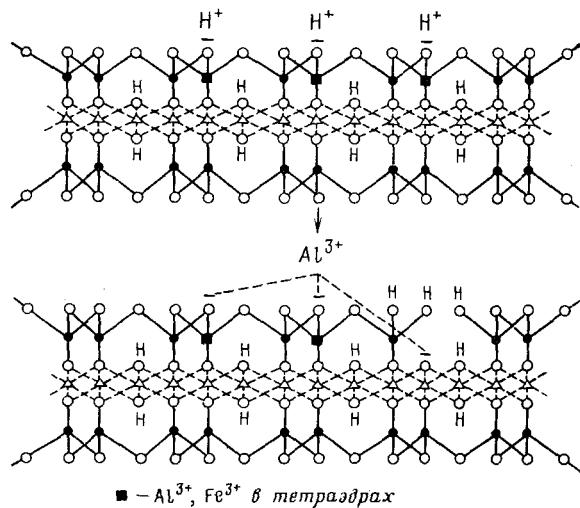


Рис. 2. Разрушение обменными протонами тетраэдров, в которых кремний замещен алюминием или трехвалентным железом

заряд двух соседних неразрушенных тетраэдров и один заряд, образовавшийся у апикальной вершины разрушенного тетраэдра. При этом ионы Al^{3+} (Fe^{3+}) могут также компенсировать заряды неразрушенных тетраэдров, расположенных на соседних базальных плоскостях. Одновременное 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.

ТАБЛИЦА 2

Обменная кислотность Na -вермикулита после двух циклов его обработки смолой КУ-2 в Н-форме; $c_{\text{супн}} = 0,6$ вес. %
 $V_{\text{супн}} = 200 \text{ мл}$, $V_{\text{смолы}} = 200 \text{ мл}$

Время контакта со смолой, час	Количество обменных кислых ионов на поверхности, мкэв/г		Количество обменных ионов в солевой вытяжке ($0,5\text{N BaCl}_2$), мкэв/г			Суммарная емкость обмена по Ba^{2+} , мкэв/г
	H^+	$\text{Al}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$	H^+	$\text{Al}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$	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

Переход заряда минерала из тетраэдрической сетки в октаэдрическую подтверждается постоянством емкости обмена взятых силикатов до и после обработки смолой КУ-2 в Н-форме^{15, 19}. Кроме этого, из рис. 2 следует, что после полного замещения обменных ионов Na^+ силиката на H^+ -ионы смолы и быстрого превращения Н-формы в Al—Fe-форму 1/3 заряда поверхности минерала из тетраэдрической сетки переходит в октаэдрическую. Тогда после перевода Al—Fe-вермикулита в Na-форму и повторного получения кислого минерала 1/3 от емкости обмена должна быть обусловлена обменными H^+ -ионами. Результаты опытов приведены в табл. 2. Из табл. 2 видно, что примерно треть емкости обмена вермикулита, после проведения указанных операций действительно обусловлена обменными ионами водорода. Полученная H—Al—Fe-форма вермикулита оказалась химически неустойчивой и через шесть часов (25°C) превращалась в Al—Fe—Mg-форму. Гомоионные Н-формы вермикулита и бейделлита после нескольких (>2) циклов обработки смолой приготовить не удалось, так как наблюдалось разрушение их структуры протонами^{15, 19}.

Приведенные соображения о разрушении дефектных тетраэдров ионами водорода подтверждаются исследованиями методом ЭПР¹⁹. Спектры ЭПР образцов снимали в X-диапазоне. В спектре ЭПР ковдорского Na-вермикулита (рис. 3, кривые 1 и 2) присутствует очень широкая и интенсивная полоса сложной формы с центром поглощения при $g \approx 4,3$ и относительно слабая полоса при $g \approx 2$. Низкополевые сигналы ($g=4-6$) обычно относят^{20, 21} к ионам в S — состоянии ($\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$), находящимся в сильном кристаллическом поле низкой симметрии, например, в стеклах. В вермикулите большая часть ионов Fe^{3+} находится в виде изоморфного замещения в тетраэдрической сетке²². Обменные катионы, которые располагаются непосредственно у железно-кислородных тетраэдров, сильно понижают симметрию кристаллического окружения вокруг ионов Fe^{3+} (до ромбической и ниже). В приближении кристаллического поля ромбической симметрии или близкой к ней решению гамильтонiana¹⁹ дает поглощение ЭПР в области²³ $g=4,3$. Следовательно, интенсивную полосу в спектре ЭПР вермикулита необходимо отнести главным обра-

зом к ионам Fe^{3+} в тетраэдрической сетке. Некоторый вклад в эту полосу могут давать также ионы Fe^{3+} в октаэдрическом слое вермикулита и находящиеся в обменном комплексе. Из сопоставления спектров 1 и 2 (рис. 3) следует, что адсорбированная вода находится в непосредственном окружении ионов Fe^{3+} и оказывает существенное влияние на форму спектра ЭПР. При обработке вермикулита кислотой (рис. 3, кривая 3)

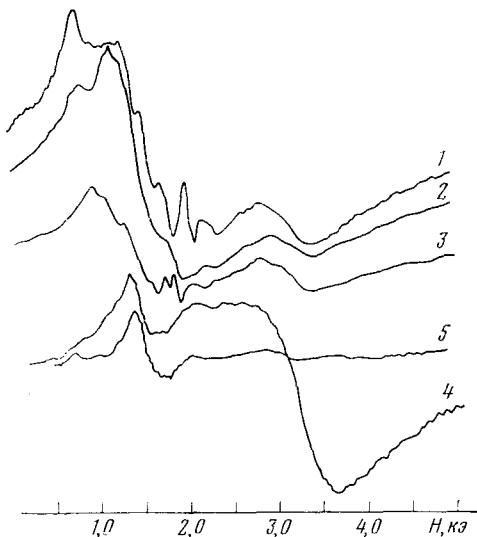


Рис. 3

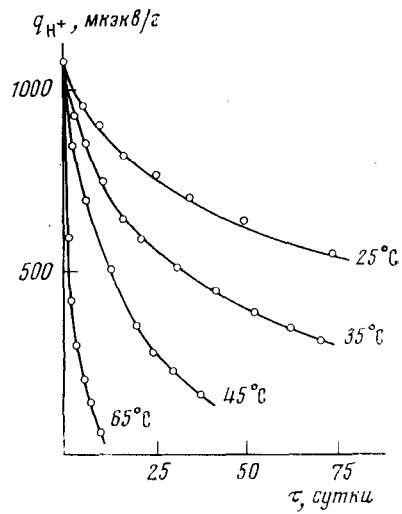


Рис. 4

Рис. 3. Спектры ЭПР ковдорского Na-вермикулита: 1 — воздушно-сухого; 2 — высущенного при 105°C ; 3 — обработанного 2 N HCl в течение часа; 4 — обработанного КУ-2 в H-форме в течение 6 часов; 5 — в течение 8 часов

Рис. 4. Влияние температуры на скорость старения 0,3%-ной суспензии H-монтмориллонита

основное изменение в спектре ЭПР состоит в уменьшении интенсивности полосы при $g \approx 4,3$. Это связано с удалением части тетраэдрического и ионообменного железа.

Как показано в табл. 3, взаимодействие Na-вермикулита со смолой КУ-2 в H-форме приводит уже в первые часы к полной замене Na^+ на ионы Al^{3+} и Fe^{3+} , которые появляются в результате разрушения тетраэдрической сетки минерала. Так, например, в спектре ЭПР вермикулита,

ТАБЛИЦА 3

Обменная кислотность вермикулита после контакта его Na-формы со смолой КУ-2 в H-форме; $c_{\text{сusp}} = 0,9$ вес.%; $V_{\text{сusp}} = 200$ мл; $V_{\text{смолы}} = 200$ мл

Время контакта со смолой, час	Количество обменных ионов на поверхности, мкэкв/г		Суммарная емкость обмена по Ba^{2+} , мкэкв/г	Время контакта со смолой, час	Количество обменных ионов на поверхности, мкэкв/г		Суммарная емкость обмена по Ba^{2+} , мкэкв/г
	$\text{Al}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$	Mg^{2+}			$\text{Al}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$	Mg^{2+}	
0,33	490	—	1420	5,0	1200	180	1410
0,50	680	—	1420	6,0	1260	200	1410
1,0	850	—	1420	8,0	1030	260	1400
2,0	890	180	1410	9,0	950	350	1380
3,0	1120	280	1410	11,0	840	420	1260
4,0	1160	240	1410	14,0	480	740	1240

обработанного катионитом в течение шести часов (рис. 3, кривая 4), сложная полоса при $g \approx 4,3$ почти полностью исчезает. В этой области спектра остается узкий сигнал, а широкая полоса при $g \approx 2$ практически не меняется, значительно уменьшаясь при дальнейшем контакте со смолой (рис. 3, кривая 5) при неизменности узкого сигнала с $g \approx 4,3$. Спектры 4 и 5 (рис. 3) характерны для монтмориллонита^{24, 25}. Анализ ИК-спектров¹⁹ также показывает, что при обработке Na-вермикулита ионообменной смолой в течение восьми часов образуется структура монтмориллонита с характерными для этого минерала полосами поглощения. Рентгенофазовый анализ показывает появление на дифрактограмме обработанного смолой вермикулита четких отражений, характерных для монтмориллонита¹⁹.

Таким образом, при контакте Na-вермикулита с катионитом в Н-форме после замены Na^+ -ионов на водородные происходит разрыв кислородных мостиков, соединяющих дефектные тетраэдры с соседними тетраэдрами и октаэдрами, в результате чего структурные ионы Al^{3+} и Fe^{3+} переходят в обменное положение, а затем в смолу. В спектре ЭПР это проявляется в исчезновении широкой полосы при $g \approx 4,3$ ионов Fe^{3+} , первоначально расположенных в тетраэдрической сетке.

Из приведенных выше данных следует, что в тех случаях, когда нестехиометрические изоморфные замещения полностью или частично расположены в октаэдрической сетке, можно в определенных условиях^{17, 18} получить водородную или смешанную H-Al-Fe-форму слоистого алюмосиликата, обладающую сильнокислотными свойствами. Когда нестехиометрические замещения находятся в тетраэдрической сетке, обменные протоны быстро разрушают дефектные тетраэдры; в результате этого на поверхности алюмосиликата появляются обменные Al^{3+} - или Fe^{3+} -ионы.

III. ХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ Н-ФОРМ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ И МЕХАНИЗМ ИХ СТАРЕНИЯ

Как установлено еще в 1934 г.²⁶, Н-форма глинистых минералов химически неустойчива и самопроизвольно превращается в Al-Fe-Mg-форму (стареет). Авторы одного из наиболее ранних исследований этого вопроса нашли²⁷, что после хранения в течение месяца обменная емкость воздушно-сухого H-монтмориллонита практически определяется только ионами водорода. В образце того же минерала, который многократно увлажнялся и высушивался, большая часть общей емкости обмена приходилась уже на долю ионов алюминия. Аналогичные данные получены и в работах²⁸⁻³¹. В некоторых из них изучено влияние различных факторов на процесс старения H-глин^{30, 31}. Проведенные нами исследования показали, что с повышением температуры скорость старения изученных H-форм природных алюмосиликатов * резко увеличивается^{17, 18, 32-34}. На рис. 4 изображена зависимость процесса старения H-монтмориллонита ** от температуры³³. При изучении скорости старения H-глин в метиловом, этиловом, *n*-пропиловом спиртах и диоксане найдено^{17, 18, 32-35}, что в чистых органических растворителях старения не наблюдается, тогда как в их смесях с водой скорость этого процесса зависит от содержания органического компонента в смеси (рис. 5). По сравнению со спиртами диок-

* Кинетические опыты проводились с разбавленными суспензиями H-форм при постоянном перемешивании.

** Здесь и далее приведены данные только для H-монтмориллонита. Для других минералов получены аналогичные результаты.

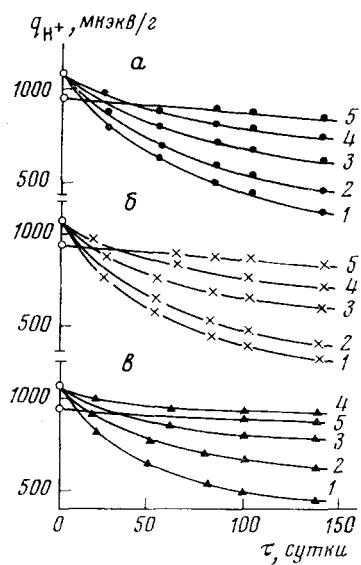


Рис. 5

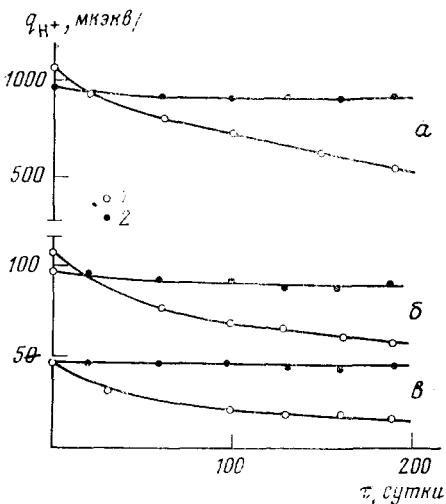


Рис. 6

Рис. 5. Влияние содержания органических растворителей в интермицеллярной среде на скорость старения 0,3%-ной суспензии Н-монтмориллонита. Содержание растворителя в смеси 1—10, 2—30, 3—60, 4—60, 5—100 масс.%; а — этиловый спирт; б — пропиляльный спирт; в — диоксан

Рис. 6. Кинетика старения воздушно-сухих (1) и полностью высушенных образцов (2) Н-форм монтмориллонита (а), пальмогорскита (б) и каолинита (в) при 25°С

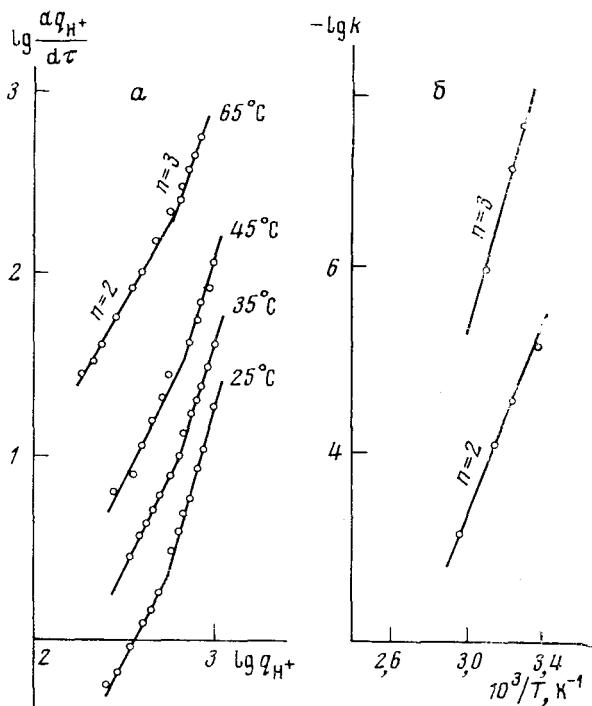


Рис. 7

Рис. 7. Зависимости скорости старения 0,3%-ной суспензии Н-монтмориллонита в воде от содержания в нем обменных H^+ -ионов при разных температурах (а) и логарифма констант скорости реакций второго и третьего порядков от обратной температуры (б)

сан, как видно из рис. 5, оказывает более сильное влияние. Изучено также влияние содержания дисперсной фазы в суспензиях на процесс старения Н-минералов. Опыты показали, что с повышением содержания твердой фазы, особенно если она находится в виде плотного осадка, скорость старения падает. Непрерывное перемешивание суспензии несколько ускоряло старение образца^{17, 18, 36}.

Выяснению механизма старения водородной формы природных алюмосиликатов посвящено всего лишь несколько работ. Миессеров считает^{37, 38}, что старение Н-формы монтмориллонита происходит за счет октаэдрического слоя и является результатом взаимодействия водорода гидроксильных групп тетраэдрического слоя с гидроксильными группами, находящимися у атомов алюминия. Согласно выводам Митры и Сингха³⁹, старение Н-монтмориллонита происходит благодаря обмену ионов водорода, расположенных на базальных плоскостях глинистых частиц, на ионы алюминия, находящиеся на гранях кристаллов. В результате броуновского движения частиц двойные слои, образованные H^+ - и Al^{3+} -ионами, перекрываются, что и приводит к обмену. Однако, если придерживаться этого механизма, становится непонятным, почему полностью прекращается процесс в таком полярном растворителе, как метиловый спирт.

Основываясь на целом ряде экспериментов, Эйкман и Лодлу³¹ установили, что скорость старения водородного монтмориллонита описывается эмпирическим уравнением параболы. При этом авторы предположили, что механизм старения заключается во взаимодиффузии H^+ - и Al^{3+} -ионов. Ионы алюминия диффундируют на поверхности частиц от граней кристалла к центру, а навстречу им движется поток водородных ионов. Как только ионы водорода достигнут граней кристалла, они вступают во взаимодействие с решеткой, в результате чего на боковой поверхности всегда поддерживается постоянная концентрация Al^{3+} -ионов. По мнению авторов, скорость старения определяется только диффузией ионов в H^+ и Al^{3+} . Для проверки предложенного ими диффузионного механизма старения Эйкман и Лодлу³¹ применили такой прием. Считая, что выведенное ими эмпирическое уравнение параболы эквивалентно второму закону Фика, они после ряда математических преобразований получили выражение, доступное опытной проверке. Эта проверка показала, что значение коэффициента взаимодиффузии H^+ - и Al^{3+} -ионов в процессе старения Н-монтмориллонита оказалось весьма малым — $10^{-20} \text{ см}^2/\text{сек}$. Это не согласуется с наблюдаемой скоростью старения и ее зависимостью от температуры^{17, 18}. Сопоставляя основные результаты применения диффузионного механизма для описания старения Н-монтмориллонита, нетрудно убедиться в том, что эти представления страдают существенными недостатками¹⁷. Так, в частности, совершенно неоправданно использование второго закона Фика для характеристики взаимодиффузии ионов H^+ и Al^{3+} при старении. Хорошо известно, что законы Фика неудовлетворительно описывают диффузию заряженных частиц, поскольку в данном случае протекание процесса зависит от ряда специфических факторов и, прежде всего, от электрического поля, возникающего при движении ионов (диффузионного скачка потенциала)^{39, 40}. Поэтому вычисленный авторами³¹ коэффициент взаимодиффузии вызывает сомнение. Следует упомянуть и о том, что теоретические расчеты, проведенные Эйкманом и Лодлу, плохо согласуются с полученными ими же экспериментальными данными.

Другая попытка рассмотрения механизма старения водородной формы монтмориллонита предпринята недавно в работах^{41, 42}. Для описания процесса старения Н-форм этого минерала авторы использовали гиперболические функции. Такой эмпирический подход к изучаемому процессу без четко определенного физического смысла нам кажется неоправданным. Поэтому вывод, сделанный авторами^{41, 42} о кинетике процесса старения (порядок реакции $n=1$), неубедителен.

Исходя из анализа всей совокупности имеющихся в литературе данных, а также проведенных нами экспериментов^{18, 33}, мы полагаем, что

процесс старения Н-форм глинистых минералов представляет собой гетерогенную химическую реакцию, которая осуществляется не свободными протонами, а ионами гидроксония. На участие молекул воды в рассматриваемой реакции указывают результаты, приведенные на рис. 5, из которых следует, что при добавлении органического растворителя в интермицелярную среду скорость старения Н-формы слоистого силиката падает. Это связано с тем, что в водно-органической смеси часть H^+ -ионов глины сольватируется с образованием не гидроксониевых, а лиониевых ионов, например $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+$, образующихся в тем большей степени, чем выше содержание органического компонента в смеси. В неводных средах, где ионы гидроксония вообще отсутствуют, старение полностью прекращается. Наряду с указанными факторами на скорость старения Н-глин в водно-органических смесях может оказывать влияние ассоциация органических растворителей с водой, в результате которой понижается активность молекул воды⁴³. Весьма убедительным подтверждением правильности изложенных представлений об определяющей роли воды в этой реакции служат результаты³³, представленные на рис. 6. Они показывают, что воздушно-сухие образцы Н-форм алюмосиликатов, которые еще содержали некоторое количество воды, постепенно старели. В то же время образцы, дополнительно обезвоженные в вакууме с одновременным вымораживанием воды жидким азотом и хранившиеся в запаянных ампулах, не обнаруживали никаких признаков старения.

Как показано выше (см. рис. 4), скорость старения Н-форм силикатов резко повышается с ростом температуры, как и скорость любой другой химической реакции. Этот факт является доказательством химической природы изучаемого явления. Для математического описания данной реакции мы использовали общее кинетическое уравнение. При этом предполагали^{18, 33}, что скорость старения Н-минералов определяется главным образом содержанием обменных H^+ -ионов, так как концентрации других участников реакции — алюминия, железа, магния, которые находятся в твердой фазе, и воды, имеющейся в системе в избытке, можно считать постоянными. Поэтому

$$-\frac{dq_{\text{H}^+}}{d\tau} = \kappa q_{\text{H}^+}^n, \quad (1)$$

где q_{H^+} — содержание обменных H^+ -ионов в мкэв/г; τ — время в сутках; κ — константа скорости реакции; n — показатель степени, соответствующий порядку химической реакции. Построив в логарифмических координатах зависимость скорости реакции от концентрации обменных H^+ -ионов, нетрудно по тангенсам углов наклона прямых определить порядки химических реакций^{17, 18, 32–34}. Вычисления показали, что в начале процесса старения наблюдается третий порядок, а затем происходит понижение порядка до второго и ниже. Отдельно для реакции второго и третьего порядков были рассчитаны величины энергий активации путем построения зависимости $\lg k$ от обратной температуры. Полученные данные ложатся на параллельные прямые, которым соответствуют следующие энергии активации: при старении Н-монтмориллонита и Н-нонтронита 20 ккал/г-ион Н-пальгорскита — 17 ккал/г-ион; Н-каолинита — 25 ккал/г-ион¹⁸. На рис. 7 приведены примеры указанных определений для процесса старения Н-монтмориллонита. Эти результаты свидетельствуют, что старение водородных форм слоистых силикатов действительно является гетерогенной химической реакцией.

На рис. 8 представлена предложенная в⁴⁴ модель разрушения обменными протонами и молекулами воды кристаллической структуры монт-

мориллонита. Видно, что в элементарном акте реакции участвуют три обменных H^+ -иона. Один протон (рис. 8, а) реагирует с OH -группой основного характера ($=\text{Al}-\text{OH}$) и образует молекулу воды. Одновременно два других протона по электрофильному механизму атакуют связи $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Al}=$, вследствие чего они разрываются с образованием двух силанольных групп и выделением иона Al^{3+} . Выход алюминиевого иона из октаэдрической сетки нарушает устойчивость кремнекислородных тетраэдров. Наличие молекулы воды в системе, а также катализитическое действие обменных H^+ - и Al^{3+} -ионов^{45, 46} приводят к разрыву связей

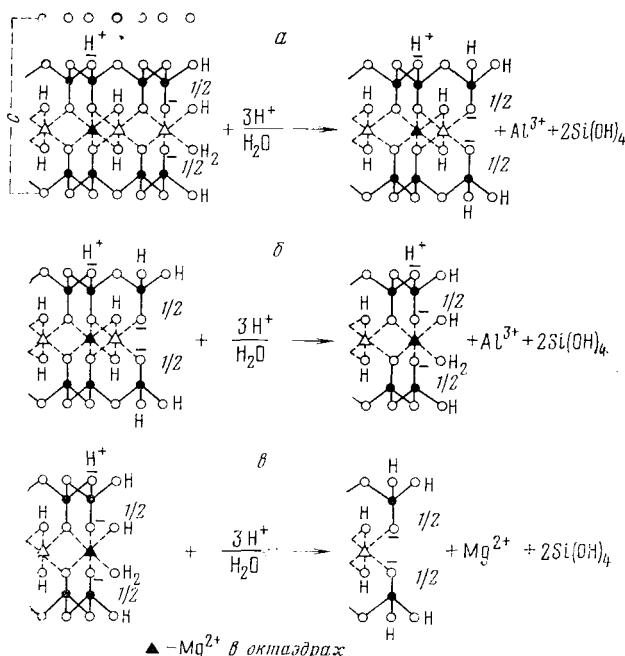
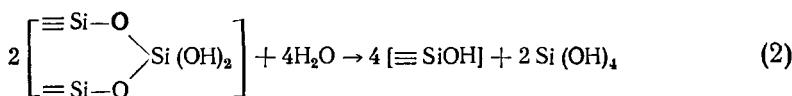
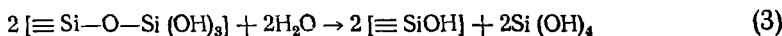


Рис. 8. Разрушение протонами кристаллической структуры монтмориллонита

$\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$; в результате этого в равновесный раствор выделяются две молекулы кремниевой кислоты *.



При взаимодействии следующих трех обменных протонов получаются те же продукты (рис. 8, б). Разрыв силоксанных связей протекает здесь по уравнению:



В отличие от первого акта реакции (рис. 8, а), в данном случае сначала происходит, по-видимому, разрушение двумя обменными H^+ -ионами свя-

* Кремниевую кислоту по SiO_2 определяли по способу^{47, 48}.

зей $\equiv \text{Si}—\text{O}—\text{Al} =$, а затем один протон реагирует с гидроксильной группой у алюминия.

Из уравнений (2) и (3) вытекает, что вода является одним из компонентов процесса старения Н-силикатов. Теперь становится понятным, почему в неводных средах старение Н-форм не наблюдается^{17, 18, 33–35}.

В дальнейшем рассматриваемая реакция протекает аналогично приведенным схемам *a* и *b* (рис. 8). После полного превращения водородной формы алюмосиликата в Al-форму (цикл старения) емкость его обмена падает³¹. Это связано с тем, что при старении Н-форм минерала часть ионов Mg^{2+} выходит из октаэдрического слоя (рис. 8, *b*), т. е. количество нестехиометрических изоморфных замещений в структуре понижается. Уменьшение изоморфных замещений в свою очередь приводит к снижению обменной способности алюмосиликата. Проведенные исследования показали⁴⁴, что с каждым циклом старения Н-монтмориллонита (всего было 5 циклов) емкость его обмена понижается на 130–140 мкэкв/г.

Из структуры слоистых силикатов следует, что первыми в изучаемую реакцию вступают обменные протоны, нейтрализующие разорванные связи на гранях кристаллов. Поскольку обменные H^+ -ионы, расположенные на базальных плоскостях, обладают большой подвижностью^{5, 17, 18, 49, 50}, они достигают граней минерала и взаимодействуют с ним, освобождая из решетки ионы алюминия (железа, магния). Последние диффундируют на базальную поверхность и компенсируют ее избыточный отрицательный заряд, образовавшийся после ухода H^+ -ионов. Наряду с этим, перенос ионов может осуществляться и по другому пути. В результате броуновского движения или перемешивания суспензии частицы силиката могут ориентироваться таким образом, что базальная плоскость одной близко подходит к грани другой. В процессе ионного обмена, протекающего между двумя твердыми фазами в водной среде, протоны адсорбируются на гранях кристаллов, а алюминиевые ионы на базальной поверхности соседней частицы³⁰. Однако следует подчеркнуть, что ни взаимодиффузия ионов H^+ и Al^{3+} (или $\text{Fe}^{3+}, \text{Mg}^{2+}$), ни ионный обмен между частицами алюмосиликата^{30, 31}, не определяют скорости реакции.

Как показано в^{17, 18, 32–34}, зависимость логарифма константы скорости старения Н-силикатов от обратной температуры выражается прямой линией. Эти данные, а также высокие значения энергий активации, показывают, что рассматриваемый процесс протекает только в кинетическом режиме³¹. Следовательно, кинетика старения разбавленных суспензий Н-форм определяется главным образом скоростью взаимодействия обменных протонов с гранью минерала, т. е. скоростью разрыва связей $\equiv \text{Si}—\text{O}—\text{Al} =$ и $\equiv \text{Si}—\text{O}—\text{Si} \equiv$, а перенос ионов имеет второстепенное значение. Важную роль в этом процессе играют гидроксильные группы основного характера⁵². Только в случае старения пастообразных и воздушно-сухих образцов Н-форм взаимодиффузия ионов может оказывать некоторое влияние на скорость процесса.

Как уже отмечалось, вычисленные значения энергий активации старения Н-силикатов, одинаковы для реакций второго и третьего порядков. Это равенство, а также наблюдаемое стехиометрическое количество вышедших из решетки минералов Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} -ионов позволяет предположить, что порядок реакции в нашем случае равен трем (согласно предложенной модели, рис. 8). Найденное понижение порядка реакции вызвано главным образом уменьшением концентрации обменных H^+ -ионов при старении. Только в начале процесса, когда поверхностная концентрация H^+ -ионов велика, создаются необходимые условия для протекания реакции третьего порядка. С понижением их содержания скорость разрыва алюмосилоксанных связей снижается. Наряду с этим

ТАБЛИЦА 4

Кинетика взаимодействия Ва-монтмориллонита с 0,01 N раствором HCl при различных температурах; $V_{HCl} = 300 \text{ мл}$

$\tau, \text{ сутки}$	$[H^+]_a, \text{ мкэкв/с}$	$[Al^{3+}]_p, \text{ мкэкв/с}$	$[Al^{3+}]_{p-p}, \text{ мкэкв/с}$	$c_{SiO_2}, \text{ мкмоль/с}$
$45^\circ \text{ C}, c_{\text{суп}} = 0,455\%$				
5,94	380	130	360	870
9,10	420	230	520	1420
12,94	480	280	560	1710
19,94	540	350	610	2100
30,0	580	380	690	2180
41,12	620	420	750	2760
$65^\circ \text{ C}, c_{\text{суп}} = 0,405\%$				
0,56	150	80	230	390
1,58	285	150	280	910
2,50	370	190	370	1230
4,54	510	300	590	2140
5,54	570	340	680	2480
6,54	620	410	700	2640
$98^\circ \text{ C}, c_{\text{суп}} = 467\%$				
0,05	200	90	160	280
0,10	305	130	350	790
0,125	340	150	390	1120
0,167	390	190	480	1590
0,25	450	230	510	1710
0,37	520	240	520	1920
0,46	560	250	550	2030

О бозначения: $[H^+]_a$ — количество поглощенных H^+ -ионов; $[Al^{3+}]_p$ и $[Al^{3+}]_{p-p}$ — количество Al^{3+} -ионов, выделившихся из минерала на его поверхности и в равновесный раствор соответственно; c_{SiO_2} — количество кремнекислоты по SiO_2 , выделившейся из минерала.

затрудняется замещение ионами гидроксония обменных Al^{3+} -ионов, расположенных на боковых гранях силиката. Справедливость такого рассуждения подтверждается данными, приведенными в работах^{17, 53}. Из них следует, что с понижением емкости обмена монтмориллонита и каолинита * порядки реакций старения их Н-форм снижались на единицу. Наряду с указанными причинами не исключено влияние и других факторов, таких, как несовершенство кристаллической структуры алюмосиликата, накопление кремниевой кислоты в равновесном растворе и ее полимеризация на поверхности частиц с образованием вторичных частиц⁵⁴ и др.

Молекулы воды кроме непосредственного участия в реакции растворения алюмосиликата выполняют ряд дополнительных функций. Так, например, благодаря значительной энергии гидратации ионов Al^{3+} , Fe^{3+} и Mg^{2+} , вода способствует их выходу из октаэдрического слоя. Вследствие образования гидроксониевых ионов она обеспечивает высокую подвижность обменных протонов. Добавление в интерциеллярную среду спиртов или диоксана, как уже указывалось выше, приводит к появлению лиониевых ионов, образующихся в тем большей степени, чем выше содержание органического компонента в смеси. В результате этого умень-

* Для получения Н-форм были использованы предварительно активированные минеральной кислотой образцы этих минералов.

шается подвижность обменных протонов и, следовательно, замедляется процесс старения.

Как показали исследования⁴⁴, аналогичная картина разрушения структуры алюмосиликата получается при его контакте с минеральной кислотой. Из табл. 4 видно, что при взаимодействии Ва-формы монтмориллонита с 0,01 N раствором соляной кислоты (при постоянном перемешивании суспензии) в равновесный раствор выделяются ионы алюминия и кремниевая кислота*. Причем, как и в случае обменных H^+ -ионов, скорость взаимодействия силиката с протонами из раствора увеличивается с ростом температуры. Поэтому для математического описания этого процесса также было использовано общее кинетическое уравнение^{18, 33, 44}. При этом предполагалось, что скорость определяется количеством вступивших в реакцию H^+ -ионов, так как концентрация других участников реакции — алюминия и кремниевой кислоты, которые находятся в твердой фазе, и воды, имеющейся в системе в избытке, можно считать постоянными. Как видно из рис. 9, зависимость скорости реакции от концентрации прореагировавших H^+ -ионов в логарифмических координатах изображается в виде двух прямолинейных участков. Из наклона этих участков к оси ординат были определены порядки соответствующих реакций — они оказались равными 2 и 1. Понижение порядка рассматриваемой реакции на единицу по сравнению с процессом старения Н-форм слоистых силикатов можно объяснить следующим образом. В отличие от реакции старения при взаимодействии Ва-монтмориллонита с HCl значительное количество Al^{3+} -ионов накапливается в равновесном растворе. Поскольку туда же поступают молекулы кремниевой кислоты, это приводит к образованию сильной алюмосиликатной кислоты, причем взаимодействие каждого иона алюминия с $Si(OH)_4$ дает один H^+ -ион⁵⁵.

В элементарном акте процесса участвуют три протона (см. рис. 8). Однако после выделения из решетки Al^{3+} -иона и двух молекул кремниевой кислоты образуется алюмокремниевая кислота, и один протон возвращается в равновесный раствор. Это подтверждается в табл. 4, из которых видно, что количество выделившихся из решетки минерала ионов алюминия на $\sim 1/3$ больше, чем поглощенных ионов водорода. Кроме того, к снижению порядка изучаемой реакции приводит уменьшение концентрации H^+ -ионов в результате их взаимодействия с гранями кристаллов монтмориллонита.

Для вычисления энергии активации процесса растворения минерала в кислоте мы⁴⁴ построили зависимость логарифма константы скорости реакции от обратной температуры. Определенные для реакций первого и второго порядков данные ложатся на параллельные прямые, которым соответствует значение энергии активации 24 ккал/г-ион. Эта величина

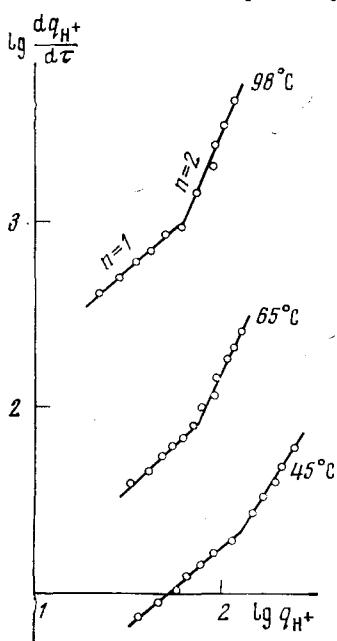


Рис. 9. Зависимости скорости взаимодействия H^+ -иона с монтмориллонитом от количества вступивших в реакцию водородных ионов при разных температурах

* Количество аморфной кремниевой кислоты определяли по методу⁴⁸.

близка к полученной ранее для разрушения структуры монтмориллонита обменными протонами.

Предложенный механизм разрушения H^+ -ионами природных алюмосиликатов справедлив для всех минералов, у которых нестехиометрические замещения или другие дефекты, обусловливающие их ионообменную способность, расположены в октаэдрической сетке. Отличие может наблюдаться только в количественном выходе в равновесный раствор кремниевой кислоты (в зависимости от кристаллохимического типа минерала). В случае взаимодействия слоистых силикатов с минеральными кислотами необходимо иметь в виду, что в интерцицеллярном растворе ионы алюминия иногда существуют как катионы алюмокремниевой кислоты. Эти катионы могут адсорбироваться на поверхности природного алюмосиликата вместо Al^{3+} -ионов⁵⁶. Следует также отметить, что при взаимодействии глинистых минералов с концентрированными растворами соляной кислоты (0,05 и 0,1 N) поглощения протонов не наблюдалось⁴⁴. Это связано, по-видимому, с образованием в определенных условиях алюмокремниевых кислот различного состава и выделением в равновесный раствор H^+ -ионов.

IV. ИОНООБМЕННЫЕ СВОЙСТВА КИСЛЫХ ФОРМ ПРИРОДНЫХ СИЛИКАТОВ

Весьма ценную информацию о прочности связи кислых ионов с поверхностью глинистых минералов можно получить из анализа их ионообменных свойств. При комнатной температуре Н-силикаты в течение первых часов старения не претерпевают заметных изменений, что позволяет исключить влияние этого процесса при проведении адсорбционных опытов. В работах^{17, 18, 57-59} для описания ионообменного взаимодействия водородных и электродиализованных (Al-, Fe-) форм силикатов с растворами солей щелочных и щелочноземельных металлов использовано уравнение Лэнгмюра. В качестве количественной характеристики здесь служит константа b (адсорбируемость) этого уравнения:

$$a = a_{\infty} \frac{bc_p}{1+bc_p}, \quad (4)$$

где a — величина адсорбции ионов в мкэкв/г; a_{∞} — максимальная адсорбция ионов, соответствующая полному покрытию ими поверхности минерала, мкэкв/г; c_p — равновесная концентрация ионов в растворе в мкэкв/мл.

Полученные изотермы сорбции взятых катионов на обеих кислых формах глинистых минералов хорошо описываются уравнением Лэнгмюра^{17, 18}. Экспериментальные точки в координатах уравнения (4) легли на одну прямую, по которой графическим методом⁶⁰ находили константы a_{∞} и b ; значения констант приведены в табл. 5. Видно, что a_{∞} остается в пределах ошибки опытов величиной постоянной и равной содержанию в исходных образцах водородных и алюминиевых ионов*, обменявшихся на катионы солей. Это указывает на независимость емкости обмена (обусловленной изоморфизмом) глинистых минералов от природы адсорбируемого катиона. Константа b , характеризующая адсорбируемость исследованных катионов, изменяется в зависимости как от свойств катиона соли, так и от природы обменного иона кислой формы алюмосиликата. Последнее проявляется в том, что адсорбируемость катионов щелочных и щелочноземельных металлов на Н-форме минералов

* Понижение содержания обменных Al^{3+} -ионов по сравнению с водородными связано с разрушением силикатов в процессе электродиализа.

ТАБЛИЦА 5

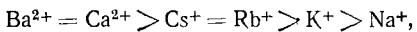
Константы уравнения Лэнгмюра (a_{∞} , мкэкв/г; b , мл/мкэкв), характеризующие адсорбцию катионов на водородной и алюминиевой формах минералов

Катионы	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Cs ⁺	Rb ⁺	K ⁺	Na ⁺
Монтмориллонит						
a_{∞} (H)	1150	1150	1170	1170	1150	1200
a_{∞} (Al)	800	820	800	800	860	800
b (H)	1,8	1,8	1,5	1,5	0,50	0,40
b (Al)	0,064	0,062	0,104	0,100	0,018	0,005
Палыгорскит						
a_{∞} (H)	150	150	145	145	140	140
a_{∞} (Al)	80	80	80	80	75	85
b (H)	0,25	0,25	0,20	0,20	0,16	0,14
b (Al)	0,035	0,033	0,048	0,043	0,017	0,011
Каолинит						
a_{∞} (H)	55	53	53	52	53	55
a_{∞} (Al)	47	48	46	47	47	48
b (H)	1,5	1,5	0,36	0,36	0,12	0,06
b (Al)	0,06	0,05	0,15	0,10	0,023	0,007

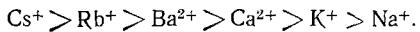
на один порядок выше, чем на алюминиевой форме. Следовательно, связь обменных ионов водорода с силикатной поверхностью частицы значительно слабее, чем обменных Al³⁺-ионов.

Ионы алюминия в растворах сильно гидратированы и мало подвижны⁶¹, в то время как протон кислоты даже не закреплен за определенной молекулой воды, с которой он образует ион гидроксония, а беспрерывно перемещается от одной молекулы воды к другой⁶². Можно полагать, что H⁺ и Al³⁺-ионы сохраняют свои свойства и в адсорбированном состоянии. Этим и объясняется установленный нами факт большей адсорбируемости катионов на водородной, чем на алюминиевой форме глинистых минералов. Таким образом, из данных⁵⁷⁻⁵⁹ следует, что обменные H⁺-ионы обладают высокой подвижностью и ведут себя подобно одновалентным катионам. Аномальное поведение ионов водорода⁶³ объясняется тем, что в действительности изучались не водородные, а алюминиевые формы глинистых минералов.

Различия в свойствах обменных ионов водорода и алюминия оказывают влияние и на расположение катионов щелочных и щелочноземельных металлов в рядах адсорбируемости их на кислых формах слоистых силикатов. Если по своей способности входить в обменный комплекс H-минералов взятые катионы образуют ряд:



то для алюминиевой формы он имеет уже другой вид:



Изменение ряда адсорбируемости катионов в зависимости от природы обменного катиона кислой формы можно объяснить с точки зрения современных представлений о поведении электролитов в растворе. Согласно этим представлениям, ионы водорода, а также катионы щелоч-

ных и щелочноземельных металлов, перемещаются в растворе без гидратной оболочки⁶⁴. Для ионов алюминия такие данные отсутствуют, но по аналогии с поведением ионов бериллия можно полагать, что Al^{3+} -ионы перемещаются вместе с молекулами воды. В процессах ионного обмена элементарный акт замещения одних ионов на другие может происходить, в зависимости от свойств катионов, как с участием гидратной оболочки, так и без нее. Это, по-видимому, и приводит к принципиальному различию ионообменных процессов на H- и Al-формах минералов. Если в первом случае обмениваются негидратированные катионы, то во втором процесс определяется тем, что ионы Al^{3+} могут вытесняться только вместе с их гидратной оболочкой. Когда элементарный акт обмена на поверхности слоистого силиката не осложнен гидратацией катионов, их адсорбция из растворов должна происходить тем лучше, чем сильнее они притягиваются к поверхности частицы. Это притяжение тем больше, чем выше заряд иона, а при одинаковом заряде — чем больше его поляризуемость. Поэтому при обмене ионов водорода на катионы щелочных и щелочноземельных металлов двухзарядные ионы адсорбируются сильнее, чем однозарядные, а в отдельных группах катионов адсорбируемость растет с увеличением радиуса негидратированного иона.

В процессах обмена на алюминиевой форме глинистых минералов ионы Al^{3+} , вероятно, участвуют вместе со своей гидратной оболочкой. Их замещение могло бы быть облегчено, если бы эта оболочка каким-либо образом была нарушена. Это, по-видимому, и происходит при обмене ионов Al^{3+} на катионы Rb^+ и Cs^+ , которым свойственна отрицательная гидратация, заключающаяся в том, что под действием этих ионов молекулы воды как бы становятся подвижнее, чем в чистом растворителе⁶⁴. Именно поэтому адсорбируемость ионов Rb^+ и Cs^+ на Al-форме минералов оказывается выше, чем остальных исследованных катионов, в том числе и двухвалентных.

Таким образом, приведенные результаты свидетельствуют, что обменные H^+ -ионы глинистых минералов не проявляют каких-то аномальных свойств, а сохраняют особенности, характерные для них в водных растворах электролитов.

V. ВЛИЯНИЕ ПОДВИЖНОСТИ ОБМЕННЫХ H^+ -ИОНОВ НА ХАРАКТЕР СПЕКТРОВ ПМР

Кроме сильнокислотного характера обменные H^+ -ионы проявляют еще одно интересное свойство — они оказывают влияние на спектры протонного магнитного резонанса. В работе⁶⁵ проведен анализ спектров ПМР воды, находящейся в ориентированных препаратах H-, Li- и H—Li-форм монтмориллонита. Проведенные исследования показали, что форма спектра ЯМР протонов молекул воды, адсорбированных Li-формой монтмориллонита, зависит от расположения пленки частично ориентированного минерала в магнитном поле. Наряду с узкой линией в центре спектра (рис. 10, кривая 2) четко выделяется дублет, расстояние между пиками которого хорошо описывается зависимостью $(3 \cos \theta - 1)$, где θ — угол между нормалью к плоскости алюмосиликатных пакетов и внешним магнитным полем H_0 . Эти данные свидетельствуют об анизотропном движении молекул H_2O в межслоевом пространстве Li-монтмориллонита, полученном ранее при изучении порошкообразных образцов⁶⁶. Следует отметить, что, максимальное расщепление дублета в ориентированном препарате при ориентации магнитного поля перпендикулярно к плоскости пленки ($\theta = 0$, рис. 10, кривая 2) составляет ~ 4 Гц, что более чем в два раза превышает это значение для по-

рошкообразных образцов с той же влажностью⁶⁶. На основании вычисленного значения второго момента дублета (6 g^2) определен угол $\gamma_{\text{ир}}$ между межпротонным вектором и нормалью к плоскости пакетов⁶⁶, который оказался равным $\sim 38^\circ$. Это значение хорошо совпадает с данными работ^{67, 68}. В спектре ПМР воды в Н-форме монтмориллонита наблюдается одиночная узкая линия, независимо от ориентации пленок в

магнитном поле (рис. 10, кривая 1). Отсутствие дублета в спектре можно объяснить как различным состоянием молекул воды в межслоевом пространстве Н-монтмориллонита, так и специфическим влиянием подвижных обменных H^+ -ионов на форму спектров ПМР. Характер подвижности воды в Li- и Н-формах не должен существенно различаться.

Исследования⁶⁵ показали, что введение даже незначительного количества (1–2% от емкости обмена минерала) обменных ионов водорода приводит к исчезновению дублета в Li-форме алюмосиликата. Изменение состояния воды при этом должно быть незначительным. Поэтому можно

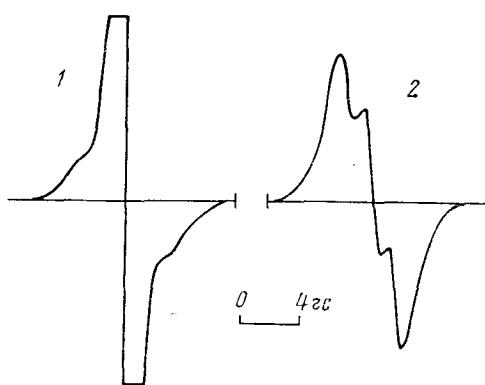
Рис. 10. Спектры ПМР ориентированных образцов: 1 — воздушно-сухой Н-монтмориллонит; 2 — воздушно-сухой Li-монтмориллонит

полагать, что введение малых количеств ионов водорода в минерал существенно ускоряет лишь протонный обмен в системе. Роль этого фактора в исчезновении дублетной структуры спектра ПМР воды в гелях монтмориллонита была отмечена ранее в работах^{69, 70} при сопоставлении импульсных сигналов протонного и дейтронного магнитного резонанса. Из приведенных результатов также следует, что более вероятным является механизм «эстафетного» протонного обмена, так как для образования короткоживущих ионов H_3O^+ необходима перестройка электронной конфигурации молекул воды. К тому же трудно предположить, чтобы при такой малой концентрации H^+ -ионов на поверхности Li-монтмориллонита все молекулы воды участвовали в образовании иона H_3O^+ в процессе протонного обмена.

Узкая линия в центре дублетного спектра ПМР Li-формы монтмориллонита (рис. 10, кривая 2) отнесена к состоянию воды, подвижность которой близка к подвижности изотропной воды⁶⁶. Однако появление узкой линии можно объяснить также влиянием протонного обмена, который имеет место при гидратации монтмориллонита⁷¹. Возникающая в этом случае протолитическая диссоциация молекул воды, благодаря поляризующему действию катионов и поверхности, может оказывать влияние на протонный обмен в системе. Этот эффект должен усиливаться с увеличением ионной силы катионов. Возможно, этим объясняется трудность наблюдения дублетной структуры спектров ЯМР протонов воды, когда в обменном комплексе находятся катионы некоторых двухвалентных металлов⁷².

VI. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СОСТОЯНИЕ ОБМЕННЫХ КИСЛЫХ ИОНОВ

Каталитическая активность природных алюмосиликатов связана главным образом с их поверхностной кислотностью. Как уже указывалось, водородные формы слоистых силикатов химически неустойчивы и



подвергаются процессу старения. Поэтому для выяснения механизма химических превращений в определенных условиях катализа необходимо учитывать как состав, так и состояние поверхностных кислых ионов алюмосиликата.

В табл. 6 и 7 приведены данные о влиянии температуры и времени прогрева на содержание обменных Al^{3+} , Fe^{3+} и H^+ -ионов, находящихся на поверхности воздушно-сухих образцов минералов. Как видно из представленных результатов, Al-форма химически устойчива к достаточно высоким температурам; в то же время H-форма минералов химически неустойчива и, в зависимости от температуры, механизм ее старения существенно изменяется.

При температурах ниже 200°C старение воздушно-сухих образцов H-глин происходит только до определенного содержания ионов водорода на поверхности алюмосиликата, а затем резко замедляется. Такое торможение можно объяснить тем, что процесс старения в данных условиях определяется скоростью самопроизвольного превращения H-формы минерала в алюминиевую и процессом испарения воды с поверхности силикатных частиц^{18, 36}. После удаления воды этот процесс прекращается. Предложенное объяснение подтверждается результатами изучения старения полностью высущенного H-образца* — даже при 200°C он практически не превращается в алюминиевую форму (табл. 7). Совершенно иная картина наблюдается в случае старения H-форм при температурах выше 200°C (табл. 7). В отличие от уже известного механизма старения, обменные H^+ -ионы полностью исчезают с поверхности без удаления из структуры минерала стехиометрического количества Al^{3+} -ионов. После прогрева H-форм глинистых минералов в течение часа при 300 — 400°C емкость обмена минерала необратимо падает на величину, равную количеству обменных ионов водорода.

Обнаруженное явление, вероятно, аналогично ранее отмеченному процессу миграции ионов Li^+ в октаэдрический слой глинистого минерала. Малые по размерам катионы Li^+ могут располагаться либо в вакантных октаэдрических позициях¹³, либо в их междуузлиях¹⁴.

Для выяснения причин потери обменной способности H-монтмориллонитом при нагревании до 300 — 400°C были изучены спектры ЯМР обеих кислых форм⁷⁸. Обнаружено, что в спектрах ЯМР исходных воздушно-сухих образцов H- и Al-форм наблюдается интенсивная узкая полоса, обусловленная адсорбированными молекулами воды и ионами водорода. Различие в спектрах ЯМР H- и Al-форм проявляется только после удаления поглощенных молекул H_2O . Так, например, в случае Al-формы, прогретой в течение часа при 200°C (рис. 11, 1a), в спектре ЯМР присутствует широкая полоса гидроксильных групп. Вычисленная величина второго момента, равная $\sim 4 \text{ э}^2$, хорошо согласуется с данными

ТАБЛИЦА 6
Влияние температуры и времени прогрева (τ) на содержание обменных Al^{3+} , Fe^{3+} -ионов, мкэкв/г, на поверхности слоистых силикатов

τ , час	25—400° C	500° C	600° C
Al-монтмориллонит			
1,0	1100	750	100
2,0	1100	680	90
3,0—4,0	1100	600	90
Al, Fe-пальгорский			
1,0	145	140	70
2,0—4,0	145	140	60
Al-каолинит (просяновское месторождение)			
1,0—4,0	55	55	53

* Сухой образец H-минерала готовился из воздушно-сухого путем длительной откачки в вакууме с параллельным вымораживанием влаги жидким азотом, а затем хранился в запаянной ампуле.

ТАБЛИЦА 7

Влияние температуры и времени прогрева (τ) на химическую устойчивость водородных форм слоистых силикатов (приведено содержание обменных кислых ионов в мкэв/г)

τ , час	25° C		100° C		200° C		300° C		400° C	
	H ⁺	Al ³⁺								
H-монтмориллонит										
1,0	890	260	760	390	550	600	80	250	0,0	250
2,0	890	260	720	430	480	670	40	250	0,0	250
3,0	890	260	720	430	470	680	0,0	250	0,0	250
6,0	890	260	720	430	470	680	0,0	250	0,0	250
2,0*	900	250	900	250	850	250	0,0	250	0,0	250
H-палыгорскит										
1,0	105	35	62	78	36	104	10	36	0,0	36
2,0	102	38	53	78	27	113	0,0	36	0,0	36
3,0	102	38	41	99	19	121	0,0	36	0,0	36
6,0	102	38	40	100	18	122	0,0	36	0,0	36
2,0*	105	35	103	37	84	56	0,0	35	0,0	36
H-каолинит										
1,0	49	9	28	27	16	39	0,0	11	0,0	10
2,0	45	10	20	35	9	46	0,0	11	0,0	10
3,0	45	10	20	35	8	47	0,0	11	0,0	10
6,0	44	11	20	35	8	47	0,0	11	0,0	10
2,0*	46	9	45	10	38	17	0,0	10	0,0	10

* В вакууме.

ми для OH-групп, полученными для других катионзамещенных форм монтмориллонита¹⁴.

В отличие от Al-формы, в спектре ЯМР H-монтмориллонита, прогретого до 200° С, на фоне полосы гидроксильных групп отчетливо проявляется узкая линия с $\Delta H \approx 0,5$ э (рис. 11, 2a), которую мы относим к подвижным обменным ионам водорода. Из качественного рассмотрения формы полученного сигнала ЯМР можно заметить некоторый сдвиг полосы H⁺-ионов относительно сигнала гидроксильных групп в более слабое поле. Вследствие большой ширины наблюдаемых в спектре полос количественную оценку этого сдвига привести трудно. Если полагать, что с повышением температуры до 300° С водородные ионы локализуются на обменных центрах алюмосиликата, то в спектре ЯМР наблюдалось бы уширение полосы гидроксильных групп в результате увеличения плотности протонов. На самом деле узкая линия протонов наблюдается даже при температуре обработки 500° С, и их содержание понижается выше этой температуры, когда уже происходит потеря и структурных гидроксильных групп минерала (рис. 11, б). Поскольку при 300° С и выше обменные протоны отсутствуют на поверхности монтмориллонита (табл. 7), естественно предположить, что они мигрируют в его кристаллическую структуру. Из приведенных данных также следует, что захваченные решеткой протоны не локализованы на определенных электроно-донорных центрах, а дифундируют по всей кристаллической структуре.

Рентгенографические исследования H-формы монтмориллонита, прогретой при различных температурах (25—450° С), показали, что его кристаллическая решетка в процессах старения не претерпевает замет-

ных изменений. Небазальные рефлексы (4,39; 3,12; 2,48; 1,66; 1,48; 1,27 Å и др.) обеих кислых форм минерала в исследованном интервале температур являются характерными и для других катионзамещенных форм монтмориллонита⁷⁴.

Таким образом, имеющиеся данные свидетельствуют о том, что природа поверхности кислых форм слоистых силикатов в значительной степени зависит от температуры их обработки. Поэтому при изучении химических превращений необходимо учитывать изменение химии поверхности в определенных условиях катализа. Так, в случае изучения процесса катализа на алюминиевой форме необходимо иметь в виду понижение содержания обменных Al^{3+} -ионов силикатов при температурах выше 500° С. С еще большей осторожностью следует подходить к изучению механизма каталитических превращений на водородной форме минералов. Выяснение истинного механизма катализа осложнено здесь процессами старения H-формы. В условиях, когда в системе отсутствует вода, H-форма является химически устойчивым комплексом вплоть до 200° С. Выше этой температуры обменные протоны самопроизвольно мигрируют в кристаллическую структуру минерала, что отражается на его каталитической активности. Небольшая активность в этих условиях может проявляться вследствие термодиссоциации поверхностных гидроксильных групп⁷⁵ или других активных центров кристаллов.

VII. ОБМЕННАЯ КИСЛОТНОСТЬ АКТИВИРОВАННЫХ МИНЕРАЛЬНЫМИ КИСЛОТАМИ И ЭЛЕКТРОДИАЛИЗОВАННЫХ СИЛИКАТОВ

В настоящее время достигнуты значительные успехи в изучении адсорбционно-структурных и физико-химических свойств активированных кислотами минералов^{1, 7, 76}. На основании этих исследований установлено, что полученные таким путем сорбенты и катализаторы обладают повышенными адсорбционными, отбеливающими и каталитическими свойствами. Проведенные исследования показали⁵³, что как состав обменных катионов, так и емкость обмена монтмориллонита зависят от времени активации (табл. 8). С увеличением времени активации содержание ионов водорода на поверхности минерала понижается, а ионов алюминия увеличивается. При обработке сорбента 20%-ным горячим раствором H_2SO_4 в течение шести часов образуется практически его гомоионная Al-форма.

Понижение количества обменных H^+ -ионов в процессе активации можно объяснить следующим образом. При контакте горячего раствора

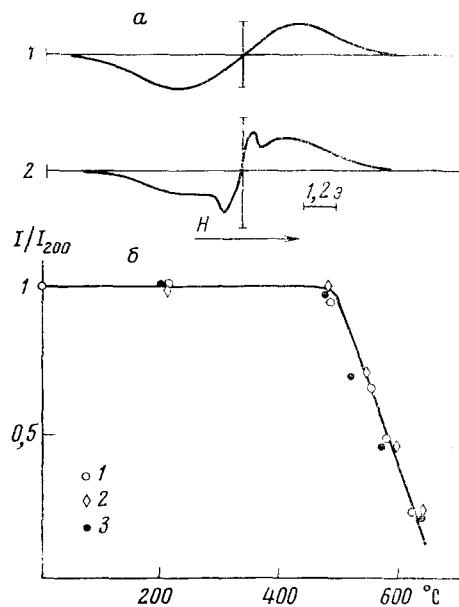


Рис. 11. а — Спектры ЯМР протонов дегидратированных при 200° С образцов Al-(1) и H-форм (2) монтмориллонита; б — изменение интегральных интенсивностей спектров ЯМР протонов гидроксильных групп и H^+ -ионов в кислых формах монтмориллонита в зависимости от температуры обработки образцов; 1 — OH-группы Al-формы; 2 — OH-группы H-формы; 3 — H^+ -ионы

ТАБЛИЦА 8

Влияние времени активации на количество обменных H^+ -и Al^{3+} -ионов монтмориллонита ($мкэкв/г$) и концентрацию ионов Al^{3+} в маточном растворе $[Al^{3+}]_{р-р}$. Температура активации $98^\circ C$

Время обработки, час	Емкость обмена, $мкэкв/г$	Отмыка без охлаждения		Отмыка после охлаждения		$[Al^{3+}]_{р-р}, N$
		H^+	Al^{3+}	H^+	Al^{3+}	
1	960	350	615	500	465	0,06
2	880	300	580	390	490	0,07
3	790	190	605	310	485	0,10
4	780	80	710	180	610	0,13
5	700	50	655	100	605	0,17
6	650	40	660	40	660	0,21
8	630	30	640	30	640	0,22

серной кислоты с глинистым минералом происходит растворение граней минерала, в результате чего в маточном растворе со временем накапливаются ионы алюминия и поликремниевая кислота. При отмыке образца в результате избирательной адсорбции трехвалентных ионов алюминия (или алюмоокремниевых ионов⁵⁸) происходит, в зависимости от концентрации последних в равновесном растворе, частичное или полное замещение ими ионов водорода. Наряду с этим нельзя исключить также и возможность старения Н-формы алюмосиликата при активации, и особенно в процессе отмыки горячих образцов. Об этом свидетельствует зависимость состава обменных катионов активированного минерала от условий отмыки: пробы, которые без охлаждения отмывались от избытка электролита, содержат меньше обменных ионов водорода по сравнению с пробами, предварительно охлажденными в течение суток (табл. 8). Это связано с тем, что при охлаждении суспензии минерала в растворе кислоты ионы Al^{3+} не могут располагаться на поверхности, так как они легко вытесняются протонами вследствие высокой концентрации последних. В процессе отмыки горячего образца после слива первой порции маточного раствора происходит старение Н-минерала с выходом на поверхность обменных ионов алюминия.

Полученная водородно-алюминиевая форма активированного монтмориллонита химически неустойчива и со временем превращается в гомоионную Al-форму. Этот процесс, как и в случае гомоионных Н-форм глинистых минералов, зависит от содержания дисперсной фазы в системе, состава интерциеллярной среды и температуры. С увеличением концентрации суспензии и при введении в дисперсионную среду метанола скорость старения активированных образцов уменьшается. В обезвоженном метаноле и в сухом состоянии изученные образцы не проявляют признаков старения. С ростом температуры скорость старения образцов в водной суспензии резко увеличивается. Эти результаты свидетельствуют о том, что процесс старения активированного минерала аналогичен старению гомоионных Н-форм слоистых силикатов, описанных выше, и представляет гетерогенную химическую реакцию обменных протонов на гранях алюмосиликата. Необходимым условием для протекания такой реакции является наличие в системе молекул воды. Вычисленное значение энергии активации старения Н-Al-формы (21 ккал/г-ион) оказалось равным величине для старения гомоионной Н-формы минерала.

Как показано в табл. 8, емкость обмена силиката после шести часов активирования изменяется незначительно. Это связано с тем, что в маточном растворе накапливается большое количество ионов алюминия и кремниевой кислоты, в результате чего в системе устанавливается химическое равновесие. Наряду с этим на торможение реакции растворения минералов могут оказывать влияние процессы полимеризации указанных соединений. Образовавшиеся аморфные полиалюмокремниевые и поликремниевые кислоты могут оседать на боковых гранях силикатов и препятствовать взаимодействию с ними гидроксониевых ионов.

Из анализа обширной литературы по кислотной активации минералов следует, что для этого процесса используются, как правило, растворы концентрированных кислот (до 20%-ной)^{1, 7, 76, 77}. Однако в таких растворах степень диссоциации кислоты сильно понижена и активность H⁺-ионов незначительна. Поэтому для интенсификации указанной обработки целесообразно применять более разбавленные растворы минеральных кислот. Необходимо также учитывать, что в том случае, когда берутся неочищенные минералы, часть кислоты расходуется на растворение примесей, таких, как окислы, карбонаты, органические вещества и др., которые всегда присутствуют в природных образцах.

Электродиализ водных суспензий минералов является весьма удобным способом получения их кислой формы¹⁷. Его преимущество обусловлено тем, что данный метод в отличие от кислотной активации не требует дополнительных операций по отмыке дисперсного силиката от электролитов, тем более, что оба способа часто приводят к алюминиевой (Fe-, Mg-) форме минералов¹⁷. Как показано в ряде исследований^{1, 78, 79}, электродиализ суспензий алюмосиликатов вызывает разрушение их кристаллической решетки. Механизм растворения аналогичен, по-видимому, описанному выше и заключается в следующем. При наложении постоянного электрического поля обменные катионы в суспензии * движутся к катоду и накапливаются в катодном пространстве. Отрицательно заряженные частицы силиката диффундируют к аноду, концентрируясь около целлофановой перегородки. Как известно, в процессе электродиализа молекулы воды разлагаются



причем у катода накапливаются OH⁻, а у анода H⁺-ионы. При промывке катодного пространства дистиллированной водой обменные катионы удаляются в виде гидроокисей металлов. Избыточный отрицательный заряд индивидуальных частиц минерала компенсируется водородными ионами. Как показано выше, H-форма природного алюмосиликата химически неустойчива и превращается в Al — Fe — Mg-форму. Поскольку электродиализ практически всегда сопровождается повышением температуры, реакция старения протекает здесь с высокой скоростью. В результате этого грани минерала разрушаются (см. рис. 8) с выделением кремниевой кислоты, которая всегда обнаруживается в анодном пространстве^{17, 80}.

Следует также отметить, что интенсивность рассмотренного процесса зависит как от природы обменного катиона, так и от приложенной к электродам разности потенциалов. Чем прочнее обменный катион связан с поверхностью, тем выше требуется градиент потенциала для перевода обменного катиона в катодное пространство. Если к системе прикладывается такая разность потенциалов, которая способна десорби-

* Суспензия в рабочем пространстве электродиализатора непрерывно перемешивается¹⁷.

ровать с поверхности обменные ионы Al^{3+} (Fe^{3+}) и перевести их в катодное пространство, то наблюдается непрерывное растворение минерала. Поэтому для получения кислой формы алюмосиликата методом электродиализа водных суспензий необходимо осуществлять тщательный контроль за протеканием процесса. Он заключается в анализе электролитов, находящихся в катодной и анодной камерах. Как только в катодное пространство прекращается приток обменных катионов, а в анодном появляется кремниевая кислота (в виде SiO_3^{2-} -ионов), электродиализ прекращают. Параллельно с этим определяют состав и количество обменных кислых ионов на поверхности силикатов.

Для получения достоверных результатов о природе обменной кислотности порошкообразных образцов необходимо иметь в виду, что сушка их паст должна производиться при комнатной температуре или ниже. Такие условия сушки затормаживают процесс старения Н-форм минералов.

ЛИТЕРАТУРА

- Ф. Д. Овчаренко, Гидрофильность глин и глинистых минералов, Изд-во АН УССР, Киев, 1961.
- В. К. Скаренко, Алюмосиликатные катализаторы, Изд-во АН УССР, Киев, 1963.
- D. H. Solomon, M. I. Rosser, J. Appl. Polymer Sci., 9, 1261 (1965).
- Е. Г. Куковский, Особенности строения и физико-химические свойства глинистых минералов, «Наукова думка», Киев, 1967.
- P. Э. Грим, Минералогия и практическое использование глин, «Мир», М., 1967.
- T. Matsumoto, I. Sakai, M. Arihara, Kobunshi Kagaku, 26, 378 (1969).
- В. С. Комаров, Адсорбционно-структурные, физико-химические и каталитические свойства глин Белоруссии, «Наука и техника», Минск, 1970.
- D. H. Solomon, J. D. Swift, A. I. Murphy, J. Macromol. Sci. Chem., 5, 585 (1971).
- D. H. Solomon, Clays and Clay Minerals, 20, 135 (1972).
- Ю. И. Тарасевич, Докт. дисс., ИКХХВ АН УССР, Киев, 1972.
- Технология катализаторов, ред. И. П. Мухленов, «Химия», Л., 1974.
- Н. Г. Васильев, Ф. Д. Овчаренко, М. А. Бунтова, ДАН СССР, 213, 1113 (1973).
- R. Glaser, I. Mering, Compt. rend., D265, 833, 1153 (1967).
- Ю. В. Шулепов, В. В. Манк, Ю. И. Тарасевич, Теор. и эксперим. химия, 8, 151 (1972).
- Н. Г. Васильев, Ф. Д. Овчаренко, М. А. Бунтова, ДАН СССР, 216, 1048 (1974).
- L. Wiklander, Ann. Roy. Arg. Sweden, 18, 154 (1951).
- Н. Г. Васильев, Канд. дисс., ИКХХВ АН УССР, Киев, 1967.
- Ф. Д. Овчаренко, Н. Г. Васильев, Вісник Академії наук Української РСР, 1973, № 12, 38.
- В. В. Манк, Ф. Д. Овчаренко, А. П. Карушкина, Н. Г. Васильев, Коллоидн. ж., 36, 879 (1974).
- T. Castner, G. Newell, W. C. Holton, G. P. Slichter, J. Chem. Phys., 32, 668 (1960).
- А. Абрагам, Б. Блини, Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов, «Мир», М., 1973.
- S. W. Karickhoff, G. W. Bailey, Clays and Clay Minerals, 21, 59 (1973).
- H. N. Wickman, M. P. Klein, D. A. Shirley, J. Chem. Phys., 42, 2113 (1965).
- Ф. Д. Овчаренко, В. В. Манк, Н. Г. Васильев, Ю. И. Тарасевич, в сб. Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем, «Наукова думка», Киев, 1973, стр. 3.
- В. В. Манк, Ф. Д. Овчаренко, А. Я. Карушкина, Н. Г. Васильев, ДАН СССР, 218, 921 (1974).
- H. Paver, C. E. Marshall, J. Soc. Chem. Ind., 53, 750 (1934).
- C. C. Ярусов, М. Ф. Соколова, в сб. Памяти акад. Д. Н. Прянишникова, Изд-во АН СССР, М.—Л., 1950.
- B. A. Чернов, Н. И. Беляева, В. С. Максимова, ДАН СССР, 110, 849 (1956).
- R. P. Mitra, P. S. Sidhu, Clays and Clay Minerals, 19, 391 (1971).
- R. P. Mitra, H. Singh, Naturwissenschaften, 46, 319 (1959).
- J. P. Eeckman, H. Loudelaut, Kolloid. Z., 178, 99 (1961).
- E. T. Ускова, Н. Г. Васильев, в сб. Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем, «Наукова думка», Киев, 1968, стр. 190.
- Н. Г. Васильев, Ф. Д. Овчаренко, М. А. Бунтова, Коллоидн. ж., 36, 26 (1974).
- Н. Г. Васильев, М. А. Бунтова, Укр. хим. ж., 40, 933 (1974).
- Н. Г. Васильев, Е. Т. Ускова, Там же, 37, 163 (1971).
- Н. Г. Васильев, Там же, 37, 26 (1971).

37. К. Г. Мицсеров, ДАН СССР, 88, 503 (1953).
38. К. Г. Мицсеров, Ж. общ. химии, 24, 947 (1954).
39. Ф. Гельферих, Иониты, ИЛ, М., 1962.
40. Л. И. Антропов, Теоретическая электрохимия, «Высшая школа», М., 1965.
41. Т. А. Кусницина, И. А. Усков, И. К. Дармина, сб. Иониты и ионный обмен, «Наука», М., 1966, стр. 69.
42. Т. А. Кусницина, О. В. Курочкина, И. К. Островская, Коллоидн. ж., 29, 210 (1967).
43. Н. А. Измайлова, Электрохимия растворов, Изд. Харьков. ун-та, 1959.
44. Н. Г. Васильев, М. А. Бунтова, Ф. Д. Овчаренко, Коллоидн. ж., 37, 16 (1975).
45. К. А. Андрианов, Полимеры с неорганическими главными цепями молекул, Изд-во АН СССР, 1962, стр. 171.
46. H. Deuel, R. Iberg, Helv. Chim. Acta, 36, 808 (1953).
47. Физико-химические методы анализа, «Химия», Л., 1971.
48. Аналитическая химия кремния, «Наука», М., 1972, стр. 157.
49. M. E. Harrard, N. T. Coleman, Soil Sci., 73, 181 (1954).
50. Н. Г. Васильев, Коллоидн. ж., 34, 607 (1972).
51. Я. Б. Зелдович, Ж. физ. химии, 13, 163 (1939).
52. Н. Г. Васильев, Ф. Д. Овчаренко, Л. В. Головко, ДАН СССР, 217, 830 (1974).
53. Ю. И. Тарасевич, Н. Г. Васильев, О. Н. Годованная, Коллоидн. ж., 35, 595 (1973).
54. K. Norrish, Disc. Faraday Soc., 18, 120 (1954).
55. Р. К. Айлер, Коллоидная химия кремнезема и силикатов, Госстройиздат, М., 1959.
56. Е. А. Степанова, Автореферат канд. дисс., ИОНХ АН БССР, Минск, 1973.
57. Е. Т. Ускова, Н. Г. Васильев, Коллоидн. ж., 30, 158 (1968).
58. Н. Г. Васильев, Ф. Д. Овчаренко, М. А. Бунтова, Там же, 35, 1046 (1973).
59. Н. Г. Васильев, М. А. Бунтова, Укр. хим. ж., 40, 600 (1974).
60. С. Брунауэр, Адсорбция газов и паров, т. 1, ИЛ, М., 1948.
61. А. И. Жуков, В. Г. Шакуров, П. В. Плясунов, Ж. неорган. химии, 7, 1458 (1962).
62. О. Я. Самойлов, ДАН СССР, 81, 641 (1951).
63. P. Schaechtschabel, Kolloid.-Beit., 51, 1199 (1940).
64. О. Я. Самойлов, Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов, Изд-во АН СССР, М., 1957.
65. В. В. Манк, Н. Г. Васильев, Ф. Д. Овчаренко, А. М. Калиниченко, Теор. и эксперим. химия, 10, 261 (1974).
66. А. Г. Брехунец, В. В. Манк, Ф. Д. Овчаренко, З. Э. Суюнова, Ю. И. Тарасевич, Там же, 6, 523 (1970).
67. В. В. Манк, А. Г. Брехунец, И. В. Матяш, Коллоидн. ж., 30, 324 (1968).
68. И. В. Матяш, Автореферат докт. дисс., КГУ, Киев, 1971.
69. D. E. Woessner, B. S. Snowden, J. Chem. Phys., 50, 1561 (1969).
70. D. E. Woessner, B. S. Snowden, J. Coll. Interf. Sci., 30, 54 (1969).
71. R. Touillat, P. Salvader, C. Vandermeersch, J. J. Fripiat, Israel J. Chem., 6, 337 (1968).
72. З. Э. Суюнова, В. В. Манк, А. Г. Брехунец, Ю. И. Тарасевич, ДАН УССР, сер. Б, 1972, № 5, 446.
73. Н. Г. Васильев, В. В. Манк, Ф. Д. Овчаренко, Н. А. Овраменко, Кинетика и катализ, 15, 773 (1974).
74. Сб. Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов, ред. Г. Браун, «Мир», М., 1965.
75. J. J. Fripiat, P. Rouxhet, H. Jacobs, Amer. Mineralogist, 50, 1937 (1965).
76. З. Г. Зульфугаров, Исследование физико-химических свойств и отбеливающей способности глин месторождений Азербайджанской ССР и гумбрини, Изд. АН АзССР, Баку, 1957.
77. М. С. Мерабишвили, в сб. Адсорбенты, их получение, свойства и применение, «Наука», Л., 1971, стр. 89.
78. С. Н. Папашвили, М. Е. Шишниашвили, Л. В. Куридзе, Коллоидн. ж., 22, 451 (1960).
79. N. T. Higdon, C. E. Marshall, J. Phys. Chem., 62, 1204 (1958).
80. Т. А. Кусницина, Автореферат канд. дисс., КГУ, Киев, 1968.

Институт коллоидной химии и химии воды АН УССР, Киев