

Н. Г. Васильев, В. В. Гончарук

# ПРИРОДНЫЕ СИЛИКАТЫ

## СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ



АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ  
ИНСТИТУТ КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ И ХИМИИ ВОДЫ  
ИМ. А. В. ДУМАНСКОГО

Н. Г. ВАСИЛЬЕВ, В. В. ГОНЧАРУК

**ПРИРОДНЫЕ СИЛИКАТЫ**  
**СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА**  
**И РЕАКЦИОННАЯ**  
**СПОСОБНОСТЬ**

ной  
аи-  
ми  
ва-  
иа-  
лее  
ных  
ис-  
нк-

но-



УДК 540.183.2 + 678.046.3

**Природные силикаты: строение, свойства и реакционная способность** / Васильев Н. Г., Гончарук В. В.; Отв. ред. Третинник В. Ю.; АН Украины. Ин-т коллоид. химии и химии воды им. А. В. Думанского.— Киев : Наук. думка, 1992.— 176 с.— ISBN 5-12-003101-3.

В монографии обобщены результаты экспериментальных и теоретических исследований природы, количества активных ионообменных и сорбционных центров слоистых и каркасных силикатов. На основе кластерного подхода систематизирована совокупность данных физических (ЯМР, ЭПР, ИК и др.) и физико-химических методов исследования, определяющих влияние функциональных особенностей поверхности и структуры алюмосиликатов, а также воды на состояние адсорбированных ионов и молекул. Предложены пути направленного модифицирования слоистых силикатов с целью создания новых материалов.

Для научных и инженерно-технических работников, специализирующихся в области химии и технологии алюмосиликатов, а также аспирантов и студентов химических, технологических и геологических факультетов.

Ил. 75. Табл. 31. Библиогр.: с. 160—170 (348 назв.).

Ответственный редактор

*В. Ю. Третинник*

*Утверждено к печати ученым советом Института коллоидной химии и химии воды им. А. В. Думанского АН Украины*

Редакция химической литературы  
*Редактор Л. Е. Юськив*

Все права принадлежат издательству «Наукова думка». Любое использование этого издания или его элементов / фрагментов, т. е. копирование, тиражирование, распространение и т. д., возможно только при наличии предварительного письменного соглашения с издателем.

Адрес издательства «Наукова думка»: Украина, 252601, Киев 4, ул. Репина, 3.

All rights reserved. No part of this issue may be reproduced by any mechanical, photographic or electronic process or in the form of a phonographic recording, nor may it be stored in a retrieval system, transmitted or otherwise copied for public or private use without written permission of the Naukova Dumka Publishers.

Address of the Publishers: Ukraine 252601 Kiev 4, Repin St., 3.

В 1708000000-173 288-92  
221-92

ISBN 5-12-003101-3

© Н. Г. Васильев, В. В. Гончарук, 1992

Одним из главных направлений развития современной коллоидной химии является познание на молекулярном уровне механизма взаимодействия дисперсных частиц с неорганическими и органическими соединениями, а также разработка путей искусственного регулирования поверхностных свойств частиц с целью получения новых материалов. Научный и прикладной прогресс по этим вопросам будет более эффективным, если наряду с определением структурно-сорбционных характеристик выяснить природу активных центров дисперсных систем, их содержание на поверхности, химическую устойчивость функциональных групп в различных технологических процессах.

Наиболее важными достижениями являются выяснение закономерностей ионного обмена в дисперсных системах, установление механизма взаимодействия сорбированных ионов с молекулами воды и кислород- и азотсодержащими органическими соединениями. Найдено, например, что молекулы воды и полярные органические вещества координируются обменными катионами, одновременно образуя водородные связи с поверхностными атомами кислорода, а иногда и друг с другом. Прочность связи обменных катионов с поверхностью слоистых силикатов зависит от локализации отрицательного заряда в их структурах. Весьма весомый вклад в решение указанных вопросов внесли исследования Грима, Фриппа, Вайса, Усковых, Комарова, Овчаренко, Тарасевича, Мдивнишвили и др.

В настоящее время большие успехи достигнуты в изучении кристаллохимии природных слоистых силикатов (Звягин, Дриц, Поваренных и др.). Эти достижения являются основой для более глубокого исследования их поверхностных свойств. Анализ кристаллической структуры минералов, а также ее дефектов позволяет качественно рассмотреть природу всей совокупности активных центров. Ими служат обменные катионы, гидроксильные группы кислотного и основного характера, локализованные на боковых гранях кристаллов (*hko*), внутрискруктурные гидроксильные группы, кислород тетраэдрической сетки, координационно связанные со структурным алюминием (железом, магнием) молекулы воды. Однако экспериментальная идентификация, а также их количественное определение на поверхности еще не нашли окончательного разрешения.

Важной проблемой в познании химии поверхности слоистых силикатов является также вопрос о природе их обменной кислотности. К настоящему времени установлено, что состав обменных кислых ионов минералов зависит от условий приготовления. Водородная форма некоторых силикатов, обладающая сильнокислотными свойствами, может быть приготовлена двумя способами — взаимодействием их солевых форм в водной среде с сильнокислотным катионообменником в Н-форме либо обработкой минералов концентрированным раствором кислоты. Установлено, что ионами водорода могут быть насыщены лишь те обменные центры, которые образуются в результате изоморфного замещения трехзарядного алюминия (железа) двухзарядным магнием в октаэдрической сетке минерала. На боковых гранях кристалла, где способность к катионному обмену определяется отрицательными зарядами, обусловленными здесь разрывом химических связей, могут располагаться только ионы алюминия или железа. Это связано с тем, что ионы водорода вступают во взаимодействие со структурой минерала, в результате чего из октаэдрической сетки выходит стехиометрическое количество ионов алюминия, железа, магния.

Необходимо отметить, что исследование природы обменной кислотности минералов, а также и других его свойств в значительной мере осложняется самопроизвольным превращением их водородной формы в алюминиевую (железную, магниевую). Некоторые авторы пытались выяснить механизм этого процесса, но не смогли объяснить всей совокупности наблюдающихся при этом явлений. Весьма существенный пробел в изучении данного вопроса состоит в том, что в исследованиях не уделялось внимания зависимости природы обменных кислых ионов от нестехиометрических изоморфных замещений в структурах силикатов. Кроме научного интереса, решение этих вопросов имеет большое прикладное значение — кислые формы слоистых силикатов с известной химией поверхности могут более эффективно применяться в качестве ценных и дешевых катализаторов целого ряда химических реакций, например, полимеризации, алкилирования, изомеризации, присоединения, гидрирования, замещения и др.

В связи с бурным развитием химии полимеров и эластомеров возникла острая необходимость в создании новых наполнителей на основе природных дисперсных минералов. Для направленной разработки таких материалов нужны сведения об активных центрах на поверхности силикатов. Из проведенных исследований следует, что они обладают резко выраженными гидрофильными свойствами. Наполненные исходными дисперсными минералами неполярные или слабополярные полимерные системы часто обладают неудовлетворительными физико-механическими характеристиками. Для приготовления высокоэффективных наполнителей, т. е. придания дисперсным силикатам, например, гидрофобных свойств, необходимо изучение реакционной способности активных центров поверхности с различными органическими соединениями. Из анализа литературных данных следует, что еще недостаточно изучены условия модифицирования широко распространенного в природе слоистого силиката каолинита. Этот минерал обладает более низким числом активных центров по сравнению с другими сили-



катами, что позволяет существенно уменьшить расход модификаторов для получения наполнителей и, следовательно, снизить себестоимость готового продукта.

Выяснение природы и количества активных центров дисперсных минералов дает возможность направленно модифицировать их поверхность с целью получения новых эффективных материалов. Причем для прививки тех или иных функциональных групп или органических молекул можно использовать все установленные активные центры.



## КРИСТАЛЛОХИМИЯ ПРИРОДНЫХ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ И АКТИВНЫЕ ЦЕНТРЫ ПОВЕРХНОСТИ

В настоящее время достигнуты большие успехи в области минералогии и кристаллохимии слоистых силикатов, что создало предпосылки для более глубокого познания их химии поверхности, т. е. установления электронных и геометрических параметров поверхностных активных центров с привлечением современных физико-химических методов исследования. В этой главе обсуждены результаты радиоспектроскопических и квантовохимических исследований слоистых силикатов. В частности, подробно рассмотрены распределение электронной плотности в элементарной ячейке каолинита, влияние нестехиометрических изоморфных замещений в его структуре, свойства активных центров, расположенных на базальной и боковой поверхностях этого минерала, а также приведены сведения о природе химической связи в слоистых силикатах и их кристаллохимических особенностях.

### 1.1. Химическая связь в минералах

Физические и химические свойства твердых тел зависят прежде всего от природы сил, действующих между атомами. Согласно современным представлениям, в кристаллических твердых телах осуществляются четыре основных типа химической связи: ионная, ковалентная, металлическая и межмолекулярная [1]. Кристаллохимические структуры природных слоистых силикатов в настоящее время установлены многими исследователями, которые основывались главным образом на обобщениях Полинга, предложенных для структурных слюдов и родственных им слоистых минералов [2]. Предполагалось, что химические связи между атомами в кристалле носят главным образом ионный характер. Полинг сформулировал пять правил, касающихся образования структур ионных кристаллов, которые помогают правильной интерпретации рентгеновских данных сложных структур природных минералов [1].

В основе строения слоистых алюмосиликатов лежат два структурных элемента: кремнекислородный тетраэдр и алюмокислородногидроксильный октаэдр. В каждом тетраэдре атом кремния равноудален от четырех атомов кислорода, а в октаэдре атомы алюминия (железа, магния) равноудалены от шести атомов кислорода или гидроксильных групп. Атомы кислорода оснований кремнекислородных тетраэдров упорядочены в двухмерную сетку из гекса- и псевдогексагональных

колец. Такая сетка может примыкать вершинами тетраэдров к вершинам октаэдров с одной (структурный тип 1:1) или с обеих сторон (структурный тип 2:1). Таким путем формируются элементарные слои минералов. Иногда слои 2:1 чередуются с бруситовыми сетками с образованием структуры 2:1:1. Двухвалентные катионы (обычно  $Mg^{2+}$ ) заполняют все октаэдрические положения в минералах, которые называют триоктаэдрическими. Когда в октаэдрической сетке находятся трехвалентные катионы ( $Al^{3+}$  или  $Fe^{3+}$ ), то они занимают только два из каждых трех октаэдров. Такие силикаты называются диоктаэдрическими. По кристаллохимическому строению к слоистым силикатам близки слоисто-ленточные минералы. Их структуру составляют ленты из сдвоенных (пальгорскит) или строенных (сепиолит) пироксеновых цепочек (структурный тип цепочек 2:1). Ленты соединены между собой основаниями тетраэдров в шахматном порядке, причем вершины соединяющих тетраэдров в смежных лентах направлены в противоположные стороны [3]. Для названных структур характерна не пространственная, а плоскостная плотная упаковка атомов [1].

Как указывалось, образование кристалла сопровождается перераспределением электронной плотности валентных электронов взаимодействующих атомов. Для количественной оценки принадлежности электронов к определенному атому используют понятие «эффективный заряд атома» (а. е.):

$$Z_{nl} = Z - S_{nl},$$

где  $Z_{nl}$  — эффективный заряд ядра, который зависит от квантовых чисел  $n$  и  $l$ ;  $Z$  — зарядовое число атома;  $S_{nl}$  — постоянная экранирования. При определении последней для конкретной конфигурации используют эмпирические правила [4]. Однако следует иметь в виду, что даже в том случае, когда известно точное распределение заряда во всех точках кристалла, то нет однозначного способа разбить это распределение на отдельные части и приписать их различным атомам [5]. Обычно при теоретических расчетах пользуются модельными представлениями и данными экспериментов. Анализ результатов по определению эффективных зарядов различными методами свидетельствует, что атомы в кристаллах не имеют зарядов, соответствующих максимальным их значениям. Даже в классических ионных соединениях присутствует доля ковалентной связи [6]. Например, результаты рентгеноструктурных исследований силикатов показали [7], что полное число электронов на атоме кремния в тетраэдрах не 14 ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ ) и не 10 ( $Si^{4+}$  без  $3s^2 3p^2$ ), а 12, на атоме кислорода не 8 ( $1s^2 2s^2 2p^4$ ) и не 10 ( $O^{2-}$ ,  $1s^2 2s^2 2p^6$ ), а 9. Отсюда эффективный заряд кремния был определен как +2, а кислорода как -1 а. е.

Весьма ценную информацию о распределении эффективных зарядов на атомах в кристаллах можно получить из анализа отличий, проявляющихся в рентгеновском характеристическом спектре и вызванных изменением природы взаимодействия центрального атома с атомами его ближайшего окружения в координационном полиэдре [6]. Эти изменения сказываются главным образом на энергетическом положении линий характеристического спектра. Экспериментально установленные



величины энергетического смещения  $K_{\alpha,2}$  — дублетов алюминия, кремния и кислорода в силикатах — позволяют найти значения эффективных зарядов на этих элементах. Определенные таким способом в некоторых минералах эффективные заряды на атомах кремния составили  $+1,25 \div 1,40$  а. е., на атомах алюминия около  $+1,2$ , на атомах кислорода от  $-0,98$  до  $-1,14$  а. е. [7]. Природные минералы по величине эффективных зарядов на атомах алюминия разделяются на две группы [6]: для одной из них средний заряд равен  $+0,4$ , для другой —  $+0,9$  а. е. Первую группу составляют минералы с координационным числом для алюминия, равным четырем. У минералов второй группы алюминий находится в шестерной координации. Вычисленные величины эффективных зарядов на атомах алюминия и кремния свидетельствуют, что химическая связь атомов в кристаллической решетке силикатов носит характер смешанной ионно-ковалентной связи. Атомы кремния и алюминия в полиэдрах не имеют целочисленных зарядов  $+4$  и  $+3$ , характерных для этих элементов в приближении чисто ионной связи.

В последнее время большинство минералов относят к соединениям с координационной связью [8]. Выше отмечалось, что структурные элементы природных силикатов представляют собой кремнекислородные тетраэдры и алюмокислородогидроксильные октаэдры. Поэтому в таких минералах можно найти центр координации, который окружен лигандами из ионов кислорода или гидроксильных групп. Последние координируются ионами кремния или алюминия с образованием внутренней координационной сферы, в пределах которой осуществляется коллективизация связей между центральным ионом и его лигандами. Следует отметить, что кремний и алюминий располагают лишь  $s$ - и  $p$ -орбиталями, с участием которых можно получить максимальную четырехкратную координацию за счет  $sp^3$ -гибридизации орбиталей. Такая гибридизация не может привести к образованию делокализованных координационных связей. Однако допускается, что в кристаллической решетке наличие жесткого каркаса в ближайшем окружении центрального атома принуждает его электроны, в том числе  $s$ -,  $p$ -типа, занять делокализирующие орбитали, вследствие чего связи приобретают координационный характер [8].

Для объяснения природы химической связи в различных соединениях нет единой теории, которая объясняла бы экспериментальные данные и предсказывала новые. Это вызвано сложностью точного решения уравнения Шредингера для систем, содержащих два и более электронов. В то же время разработаны приближенные способы, которые с различной строгостью описывают области полной волновой функции многоэлектронной системы. Наиболее часто используются четыре теории химической связи. К ним относятся теории валентных связей, кристаллического поля, лигандов и молекулярных орбиталей. Из перечисленных теорий большое распространение для расчетов электронной структуры и энергетических состояний электронов в твердом теле получила теория молекулярных орбиталей [9—11]. Одним из вариантов этой теории является метод полного пренебрежения диффе-

ренциальным перекрыванием (ППДП) [12]. Он представляет собой упрощенный вариант метода Хартри — Фока — ССП. В расчет включаются все валентные электроны и в явной форме учитываются взаимодействия между ними.

В работе [13] методом ППДП/2 проведен квантовохимический расчет кластеров элементарной ячейки природного минерала каолинита. Как известно, элементарный слой этого силиката состоит из двух соединенных сеток — тетраэдрической кремнекислородной и октаэдрической алюмокислородогидроксильной. Поскольку возможности использованной программы [14], реализующей указанный метод, не позволяют одинаково хорошо описать тетраэдры и октаэдры, используя только один кластер, авторами [13] рассмотрены две модели: одна включает дитригональную лунку с центральной гидроксильной группой, окруженную шестью тетраэдрами и двумя октаэдрами, другая состоит из шести октаэдров и двух тетраэдров. Кравые атомы кислорода в моделях замкнуты атомами водорода [15]. В связи с тем что вопрос об участии в химической связи  $d$ -орбиталей алюминия и кремния дискуссионный, расчеты проводились в  $sp$ - и  $spd$ -базисах. Для обеспечения сходимости процедуры ССП применялась методика «сдвига уровней» [16] с параметром сдвига  $\Delta E = 32$  эВ.

Расчеты, проведенные с учетом и без учета  $d$ -орбиталей, показали различное распределение электронной плотности в элементарной ячейке минерала [13]. Например, учет  $d$ -орбиталей приводит к сглаживанию неоднородностей распределения электронной плотности на атомах. Поэтому можно сделать вывод, что химическая связь между атомами в каолините, по-видимому, образуется без заметного участия  $d$ -орбиталей атомов кремния и алюминия.

Результаты вычислений показывают, что атомы водорода ОН-групп, находящиеся в дитригональных окнах, имеют очень малый эффективный заряд, а для остальных ОН-групп он близок к заряду атомов водорода в молекулах воды ( $+0,14$  а. е.). Необходимо отметить, что атомы кислорода и гидроксильные группы прилегающих слоев у каолинита сгруппированы в пары и сцеплены водородными связями (плоскость спайности). Полученные эффективные отрицательные заряды на атомах кислорода и положительные на атомах водорода гидроксильных групп являются еще одним аргументом в пользу основного вклада электростатического фактора при образовании водородных связей между плоскостями в каолините.

Анализ вычисленных значений индексов Вайберга [17], характеризующих энергию связей атомами, полученных при расчетах в  $sp$ -базисе, позволяет заранее установить центры разрыва химических связей в каолините при различных обработках [13]. Показано, что связи  $Al-O$  менее прочны, чем связи  $Si-O$ . Эти результаты подтверждаются экспериментально: при обработке минерала растворами минеральных кислот разрушаются прежде всего алюмокислородогидроксильные октаэдры с выходом в раствор ионов алюминия [18].

Сравнение экспериментальных и теоретических результатов по исследованию электронной структуры слоистых силикатов свидетельствует об удовлетворительном их совпадении. Следовательно, с



помощью только теоретических расчетов кластерных моделей силикатов можно получить объективную информацию не только о величинах электронной плотности на составляющих их атомах, но и судить о природе и прочности в них химической связи. В исследуемых природных минералах она носит полярный ковалентно-координационный характер.

## 1.2. Краткие сведения о кристаллохимических особенностях слоистых силикатов основных типов

Структура и кристаллохимические особенности слоистых силикатов подробно рассмотрены в работах [2, 3, 19—23] и др. Отметим лишь кратко данные по кристаллохимии основных типов силикатов, полученных за последнее время и способствующих пониманию их химии поверхности.

**Каолинит** —  $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ . Этот минерал с диоктаэдрической структурой 1:1 относится к пространственной группе  $P\bar{1}$  с параметрами триклинной решетки:  $a = 0,514$  нм;  $b = 0,893$  нм;  $c = 0,737$  нм;  $\alpha = 91^\circ 48'$ ;  $\beta = 104^\circ 30'$ ;  $\gamma = 90^\circ$  [24]. Его плотность  $2,61 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>, твердость 2,5—3,5 [21]. На электронных микрофотографиях хорошо окристаллизованного каолинита обнаруживаются правильные шестиугольные чешуйки, часто удлиненные в одном каком-то направлении. Несмотря на относительное постоянство химического состава каолинита различных месторождений, по степени совершенства этот минерал изменяется в широких пределах — от хорошо окристаллизованного до весьма несовершенного [3, 20], хотя рентгенографический параметр  $d_{001}$  всегда близок к 0,72 нм. В структуре минерала происходит изоморфное замещение алюминия на трехвалентные ионы железа или хрома [21].

Природа энергии сцепления слоев структурного типа 1:1 в минералах каолиновой группы до сих пор однозначно не установлена [25]. Известно, что элементарная ячейка каолинового слоя содержит два типа структурных ОН-групп. Внутренние гидроксилы находятся на границе октаэдрической и тетраэдрической сеток одного слоя. Внутрислоистые гидроксилы обуславливают сцепление отдельных слоев типа 1:1 в единый кристалл, причем политипные модификации каолиновых силикатов имеют неодинаковое расположение этих ОН-групп относительно базальных ионов кислорода следующего слоя [26]. Из анализа ИК-спектров каолинита следует, что в области валентных колебаний гидроксила наблюдаются четыре полосы разной степени разрешения [26], относительная интенсивность которых недостаточно согласована с рентгенографическими данными о структурном совершенстве кристаллов [27].

К настоящему времени не вызывает сомнений отнесение полосы вблизи  $3620 \text{ см}^{-1}$  к колебаниям внутреннего гидроксила, ОН-вектор которого составляет небольшой угол с плоскостью слоя  $ab$ . В отношении интерпретации полос при  $3650$ ,  $3670$  и  $3700 \text{ см}^{-1}$  имеются разногласия [26]. Одни авторы [28] приписывают эти полосы поглощения

трем структурно-неэквивалентным внутрислоистым группам, объясняя сдвиг полос различной прочностью водородных мостиков с соседними атомами кислорода. Другие [29, 30] пришли к выводу об аналогичности всех внутренних гидроксильных групп; они приблизительно связаны осью симметрии третьего порядка; следствие этого — расщепление по типам симметрии. Третьи авторы [31] интерпретируют спектры как результат суперпозиции полос двух колебательно-эквивалентных и одной неэквивалентной ОН-групп. Проведенные вычисления в рамках ионной модели ориентации ОН-связей ставят под сомнение возможность интерпретации спектров каолиновых минералов, основанную на взаимодействии колебаний [32]. В то же время расчеты, как считают авторы [33], недостаточно надежны в представлении направлений ОН-связей в минералах.

По мнению автора [26], современные знания о структуре каолиновых минералов не соответствуют представлениям об эквивалентности внутрислоистых гидроксильных групп. Им предложено объяснение ИК-спектров в области валентных колебаний гидроксильных групп, учитывающее влияние кристаллического поля. Используя модель гармонического осциллятора в неоднородном кристаллическом поле, получена пропорциональность относительного сдвига частот колебаний в диоктаэдрической проекции градиента поля на направление связи, вычисленного в точке равновесия протона. Сделан [26] вывод о вторичности сдвига полос за счет неэквивалентности водородных мостиков по сравнению с эффектами кристаллического поля. Недавно [34] методом порошковой нейтрографии установлено, что все три атома водорода октаэдрических сеток принимают участие в образовании водородных связей с расстояниями между атомами  $0,295$ ,  $0,295$  и  $0,306$  нм. Углы между ОН и О составляют  $168$ ,  $144$  и  $146^\circ$ . Вектор гидроксильных групп, находящихся в вершине октаэдров внутри двухслойного пакета, повернут под углом  $34^\circ$  к плоскости  $001$  и имеет направление от октаэдрической сетки. Проекция вектора ОН на плоскость  $001$  составляет  $30^\circ$  с направлением оси  $b$ .

Следует отметить, что в природе встречаются каолиниты, обладающие свойствами, нетипичными для этого типа минералов. К ним относится в первую очередь глуховский каолинит, обладающий высокой обменной способностью —  $250$  мкмоль/г по однозарядному катиону, высокой теплотой смачивания —  $40$  Дж/г, большой удельной поверхностью —  $70 \text{ м}^2/\text{г}$  и др. Его детальные рентгенографические исследования проведены в работе [35]. Полученные значения межплоскостных расстояний  $d_{001}$  и  $d_{002}$  Na- и Mg-форм, обработанных различным способом, приведены в табл. 1. Из нее видно, что межплоскостные расстояния первых двух базальных отражений силиката зависят от природы обменного катиона. Для воздушно-сухой Na-формы минерала  $d_{001} = 0,719$ ;  $d_{002} = 0,3574$  нм, а для Mg-формы —  $0,720$  и  $0,3587$  нм. Насыщение глицирином изученных образцов приводит к одинаковому изменению базальных отражений первого и второго порядков. Термическая обработка ориентированных препаратов существенно влияет на положение дифракционных линий. Положение максимумов интенсивности отражений зависит также от природы обменного катиона.



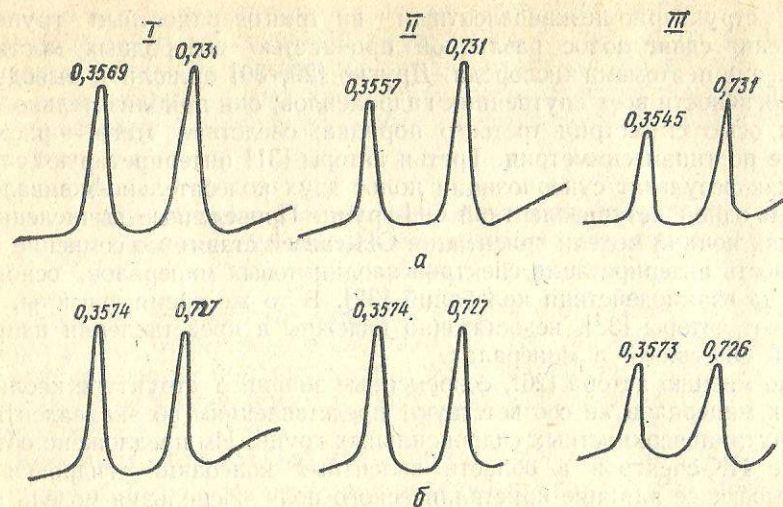


Рис. 1. Дифрактограммы Na- (I) и Mg-форм (II) глуховского каолинита, обезвоженного при 623 К (а) и насыщенного глицерином (б). Рассчитанные дифрактограммы смешаннослойного минерала (III) при факторе ближнего порядка  $S = 0$  и соотношении  $W_K : W_M = 0,9 : 0,1$  с чередующимися слоями 0,715 и 0,96 нм (а), 0,715 и 1,778 нм (б).

Из данных, приведенных в табл. 1 и на рис. 1, видно, что независимо от условий подготовки образцов насыщение их глицерином приводит к идентичной дифракционной картине. Это указывает на присутствие в исследованном каолините монтмориллонитовых слоев, что подтверждается сравнением теоретически рассчитанных дифрактограмм смешаннослойных структур каолинит-монтмориллонит [36] с опытными результатами. Отражение с  $d = 0,1488$  нм от неориентированных образцов свидетельствует о диоктаэдрической структуре смешаннослойного минерала, состоящего из девяти каолинитовых слоев и одного монтмориллонитового слоя. Дополнительные данные, полученные методами ДТА и ИК-спектроскопии, не противоречат этому выводу [35]. Весьма существенным доказательством присутствия в силикате смектитовых слоев является миграция в его структуру обменных ионов лития [2]. Полученные экспериментальные данные позволяют, по-видимому, отнести глуховский каолинит к группе неупорядоченных смешаннослойных структур каолинит-смектитового типа.

**Монтмориллонит**  $(Si_8)^{IV}(Al_{3,33}Mg_{0,67})O_{20}(OH)_4$  [20] — минерал с диоктаэдрической структурой 2:1 относится к пространственной группе  $C2/m$  с такими параметрами моноклинной решетки:  $a = 0,518$  нм;  $b = 0,898$  нм;  $c = 1,01$  нм;  $\beta \approx 99,5^\circ$  [37]. Его плотность  $(2,2-2,9) \times 10^3$  кг/м<sup>3</sup>, твердость 1,5—2,5 [38]. Для монтмориллонита характерны изоморфные замещения главным образом в октаэдрической сетке.

Характеристический параметр  $d_{001}$  этого минерала зависит от природы обменного катиона и количества адсорбированных молекул воды. На

Таблица 1. Значения базальных отражений  $d_{001}$  и  $d_{002}$  ориентированных образцов природной, Na- и Mg-форм глуховского каолинита, нм

Форма	Номер образца	Образец							
		исходный		насыщенный глицерином		прогретый при 623 К		прогретый при 623 К и насыщенный глицерином	
		$d_{001}$	$d_{002}$	$d_{001}$	$d_{002}$	$d_{001}$	$d_{002}$	$d_{001}$	$d_{002}$
Природная	1	0,720	0,3580	—	—	0,729	0,3567	0,727	0,3573
	2	0,720	0,3581	—	—	0,729	0,3562	0,726	0,3576
	3	0,720	0,3583	—	—	0,729	0,3563	0,727	0,3576
	4	0,722	0,3584	0,727	0,3576	—	—	—	—
	5	0,721	0,3580	0,727	0,3573	—	—	—	—
	6 *	0,724	0,3590	0,727	0,3574	—	—	—	—
Na-форма	1	0,719	0,3573	—	—	0,731	0,3556	0,727	0,3573
	2	0,719	0,3576	—	—	0,732	0,3562	0,727	0,3573
	3	0,719	0,3574	—	—	0,731	0,3559	0,727	0,3574
	4	0,719	0,3573	0,727	0,3571	—	—	—	—
	5	0,721	0,3581	0,727	0,3574	—	—	—	—
	6 *	0,722	0,3585	0,727	0,3573	—	—	—	—
Mg-форма	1	0,720	0,3581	—	—	0,731	0,3570	0,727	0,3573
	2	0,720	0,3582	—	—	0,730	0,3568	0,727	0,3573
	3 *	0,721	0,3587	—	—	0,730	0,3568	0,727	0,3572
	4	0,720	0,3582	0,727	0,3576	—	—	—	—
	5	0,720	0,3579	0,727	0,3573	—	—	—	—
	6	0,720	0,3579	0,727	0,3574	—	—	—	—

\* Образцы насыщены водой.

электронных микрофотографиях монтмориллонита обычно видим наложенные друг на друга чешуйчатые частицы мелких размеров, не имеющих правильных очертаний.

Особенности распределения октаэдрических катионов в слоях диоктаэдрических К-форм смектитов по данным электронографии рассмотрены в работе [37]. Отметим, что в зависимости от характера распределения катионов слои 2:1 могут быть центросимметричными, если их *транс*-октаэдры вакантны, и нецентросимметричными, когда катионы занимают как *транс*-, так и *цис*-положения.

Изучив более 30 образцов смектитов различного состава и генезиса, авторы [37] пришли к следующим выводам. В диоктаэдрических смектитах наблюдаются различные варианты распределения октаэдрических катионов по *транс*- и *цис*-положениям. В монтмориллонитах, у которых заряд локализован только в октаэдрах, *транс*-положения, как правило, заселены. Если в смектитах слоевой заряд сосредоточен в тетраэдрах, то слои 2:1 центросимметричны. Как отмечают, однако, авторы [37], найденная закономерность иногда нарушается. Кроме того, минералы из одного месторождения могут иметь совершенно различное распределение октаэдрических катионов. По их мнению, наряду с величиной и локализацией слоевого заряда существенным фактором, контролирующим распределение катионов в октаэдрах, является природа обменных катионов. Например, смектиты с двухвалентными обменными катионами и отрицательными зарядами, сосре-



доточенными в октаэдрической сетке, практически всегда нецентросимметричны. Необходимо отметить, что полученные ими результаты имеют большое значение для правильного понимания поверхностных явлений, протекающих при изучении физико-химических свойств этих силикатов.

**Вермикулит**  $\text{Mg}_3(\text{Al}, \text{Si})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{Mg}_{0,35}4,5\text{H}_2\text{O}$  — минерал с триоктаэдрической структурой 2:1 относится к пространственной группе *Cc* с такими параметрами моноклинной решетки:  $a = 0,533$  нм;  $b = 0,918$  нм;  $c = 2,88$  нм;  $\beta = 97^\circ$  [20]. Его плотность  $(2,4-2,7) \times 10^3$  кг/м<sup>3</sup>, твердость 1,0—1,5 [38]. В природе он часто встречается в виде крупных кристаллов. В структуре минерала наблюдаются изоморфные замещения: в тетраэдрической сетке вместо кремния могут находиться алюминий или  $\text{Fe}^{3+}$ , а в октаэдрической —  $\text{Fe}^{2+}$  и другие катионы. Базальное межплоскостное расстояние  $d_{002}$  зависит от природы обменного катиона и от степени гидратации образцов.

Одним из важных вопросов кристаллохимии вермикулита является выяснение упорядочения его структуры и ее изменения при нагревании до высоких температур [39—43]. Например, установлено, что *Mg*-вермикулит, прогретый в течение 1 сут при 973 К, образует ненабухающую новую фазу — биопирибол [43]. Результаты рентгенографических исследований показали, что она состоит из филлосиликата и энстатита. Филлосиликат имеет полуупорядоченную упаковку. Структурная связь между фазами филлосиликата и энстатита объясняется неразбухающим поведением филлосиликата.

**Палыгорскит**  $\text{Mg}_5(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Слоистоленточный минерал относится к пространственной группе *P2/a* с такими параметрами моноклинной решетки:  $a = 1,275$  нм;  $b = 1,806$  нм;  $c = 0,522$  нм;  $\beta = 95^\circ 50'$  [44]. Его плотность  $(2,0-2,3) \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>, твердость 2,0—2,5 [38]. На электронных микрофотографиях минерала чаще всего обнаруживаются длинные игольчатые частицы, состоящие из агрегатов лент. Для этого силиката характерны изоморфные замещения в октаэдрической и тетраэдрической сетках [22]. Рентгенографический параметр  $d_{001}$  этого минерала составляет 1,05 нм.

Особенностью кристаллохимической структуры палыгорскита является наличие жестких внутренних каналов определенного размера (сечение  $0,37 \times 0,64$  нм) [3]. Внутри таких каналов могут располагаться обменные катионы, молекулы воды и другие полярные молекулы. Кроме того, при нагреве выше 623 К минерал переходит в сжатую форму — палыгорскит П. По данным малоугловой рентгенографии, происходит диспергация кристаллов при разрыве кислородных мостиков, соединяющих смежные ленты [3]. В результате этого наблюдается раскрытие цеолитовых каналов. Следует ожидать, что обменные катионы, ранее находящиеся в цеолитных каналах и не способные к обмену из-за стерических препятствий, теперь могут быть заменены на другие ионы.

**Гидрослюда**  $\text{K}_y\text{Al}_4(\text{Si}_{8-y})\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ , где  $y$  находится в пределах от 1 до 1,5 [45]. Минерал с диоктаэдрической структурой 2:1 относится к пространственной группе *Cc* с такими параметрами моноклинной решетки:  $a = 0,52$  нм;  $b = 0,90$  нм;  $c = \sin \beta \cdot 1,0$  нм;  $\beta = 95-100^\circ$ . Его

плотность  $(2,6-2,9) \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>, твердость 1—2 [45]. На электронных микрофотографиях обнаруживаются изометрические округлые частицы чрезвычайно малых размеров. Характеристический параметр  $d_{001} = 1,0$  нм. В тетраэдрических слоях гидрослюда кремний замещается алюминием, в результате чего слой заряжается отрицательно. Этот заряд компенсируется обменными катионами. Кроме ионов калия, здесь могут находиться в небольших количествах катионы кальция и магния. В октаэдрических сетках наблюдается изоморфное замещение алюминия на  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , а также магний. Гидрослюда практически не набухает, так как слои связаны обменными катионами, что затрудняет проникновение молекул воды в межслоевое пространство [1]. По структуре глауконит близок к гидрослюдам. Отличие состоит в том, что в глауконите алюминий в октаэдрической сетке в большей степени изоморфно замещен трех- и двухвалентным железом. Как и в случае гидрослюда, происходит замещение в тетраэдрической сетке кремния на алюминий. Отрицательный заряд слоев нейтрализуется обменными катионами калия, натрия и кальция [1].

В заключение отметим, что в настоящее время продолжают исследования по уточнению структуры природных слоистых силикатов с применением новых физических методов. Полученные данные позволят, в свою очередь, более правильно представить химию их поверхности и наметить пути ее направленного модифицирования.

### 1.3. Исследование структуры слоистых силикатов методами радиоспектроскопии

Использование метода ЯМР для изучения структурных особенностей силикатов позволяет получить ценную информацию о механизме взаимодействия атомов в твердом теле [46—50]. Например, этим методом установлено [46], что в ди- и триоктаэдрических структурах силикатов поляризация ОН-групп зависит от наличия вакансий в октаэдрической сетке и от изоморфных замещений кремния на алюминий в тетраэдрах. Получены также экспериментальные данные об упорядоченном распределении алюминия в тетраэдрической сетке и о снижении этого упорядочения в ряду мусковит — флогопит — биотит. В мусковитах, прогретых при высоких температурах (1000 К), интенсивность спектров ЯМР<sup>27</sup>Al и <sup>1</sup>H примерно на 50 % ниже, чем в исходных образцах [47].

Структуру гидроксильных сеток в мусковите изучали методом ПМР. Записывали спектры поли- и монокристаллов мусковита [47]. В некоторых образцах этого силиката наблюдали хорошо разрешенные двухкомпонентные спектры, свидетельствующие о наличии в структуре слюды двух структурно-неэквивалентных положений групп ОН с различным расположением протонов. Причем подобная неэквивалентность возникает только при упорядоченном распределении ионов алюминия в тетраэдрической сетке. Спектр ПМР структурных гидроксильных групп монтмориллонита представляет собой одиночную линию. Это указывает на то, что направление О—Н-связи в данном минерале не позволяет образоваться двухспиновой системе Н — Н [47]. Можно



предположить, что связь О—Н ориентирована в сторону октаэдрической вакансии.

Интересные результаты по влиянию квадрупольного расщепления центральной линии ЯМР  $^{27}\text{Al}$  в каолините получены в [50]. Ячейка этого минерала включает два структурно-неэквивалентных *цис*-октаэдра, образованных двумя атомами кислорода и четырьмя гидроксильными. Спектры ЯМР  $^{27}\text{Al}$  в поликристаллическом образце каолинита регистрировали на частоте 4—8 МГц при комнатной температуре. Причем наблюдалась только одна центральная линия ( $-1/2 \leftrightarrow +1/2$  переходы), так как сателлиты не фиксируются из-за их уширения. Расчеты показали [50], что параметры тензора градиента электрического поля на ядрах  $^{27}\text{Al}$  в обеих позициях одинаковы. Это главная причина неразрешимости спектров ЯМР  $^{27}\text{Al}$ , которую следовало ожидать, так как ионы в обеих положениях имеют одинаковое окружение и различаются только незначительно геометрией полиэдра.

Влияние природы обменных катионов, количества адсорбированных молекул воды, миграции ионов лития и содержания парамагнитных примесей на состояние алюминия и кремния в монтмориллонитах подробно рассмотрено в работе [51]. Исследованы минералы оглантинского, пыжевского, саригюкского и асканского месторождений. Подготовку образцов для исследования вели по методике [52]. Показано, что  $^{27}\text{Al}$ , расположенный в тетраэдрических позициях слоистых алюмосиликатов, обладает большей долей ковалентной связи, чем в октаэдрических.

Адсорбированные молекулы воды практически не влияют на состояние структурных ионов алюминия, находящихся в октаэдрической сетке монтмориллонита. Иная картина наблюдается для обменных ионов алюминия. При влажности образцов выше 30 % симметрия окружения обменных ионов алюминия повышается. Аналогичная зависимость ранее [53, 54] получена для адсорбированных монтмориллонитом ионов натрия.

Метод ЯМР можно использовать также для выяснения структурных изменений в силикатах при их различных обработках. Примером этого служит превращение каолинита при нагревании до 675 К в метакаолинит [55]. В данном случае алюминий в структуре алюмосиликата из шестерной координации переходит в четверную [51, 64].

Из изложенного выше вытекает, что метод ЯМР позволяет выявить взаимодействие магнитных моментов электронов и ядер между собой и с ближайшим окружением. Кроме кристаллохимических особенностей силикатов, этим методом можно получить данные о состоянии активных центров поверхности. Например, при изучении последовательных стадий гидратации монтмориллонита, анализируемых по интенсивности линий ПМР и по величине параметра кристаллической решетки *c*, удалось установить, что между силикатными слоями может находиться от 0 до 4 слоев молекул воды, причем ее состояние зависит от количества и природы обменного катиона. При наличии одного слоя молекул воды одновалентные обменные катионы находятся в гексагональных углублениях, взаимодействуя с  $\text{H}_2\text{O}$  лишь со стороны межслоевого пространства [46, 51, 53, 54]. Из приведенных резуль-

татов также следует, что при влажности образцов выше 30 % обменные катионы приобретают высокосимметричную октаэдрическую координацию с молекулами воды и располагаются в центре межслоевого пространства.

Следует отметить, что среди природных силикатов встречаются образцы, в спектрах ЭПР которых наблюдаются узкие линии в области поглощения свободного электрона ( $g \approx 2$ ), характерные для парамагнитных центров с аксиальной симметрией. Особенно интенсивная линия наблюдается в спектрах ЭПР каолинита. В работе [56] сделана попытка рассмотреть природу двух типов полос поглощения в области  $g \approx 4,3$  (А), относящихся к ионам железа (III) в аксиально искаженных октаэдрических позициях каолинита, и в области  $g \approx 2$  (В) неизвестных парамагнитных центров.

Как видно из рис. 2, спектр В сложный и представляет собой суперпозицию полос поглощения, по-видимому, от нескольких типов парамагнитных центров. При нагревании образца сначала наблюдается удаление слабо разрешенной полосы  $\alpha$  (рис. 2), которая практически полностью исчезает в спектре при повышении температуры до 573 К. Форма и амплитуда наиболее интенсивного анизотропного сигнала  $\beta$  с  $g_{\perp} = 2,005$  и  $g_{\parallel} = 2,048$  при этом практически не изменяются. При температуре выше 573 К происходит также уменьшение интенсивного сигнала  $\beta$ , причем форма его не изменяется. На рис. 3 приведено изменение амплитуды сигнала  $\beta$ , измеренное как расстояние между максимумом и

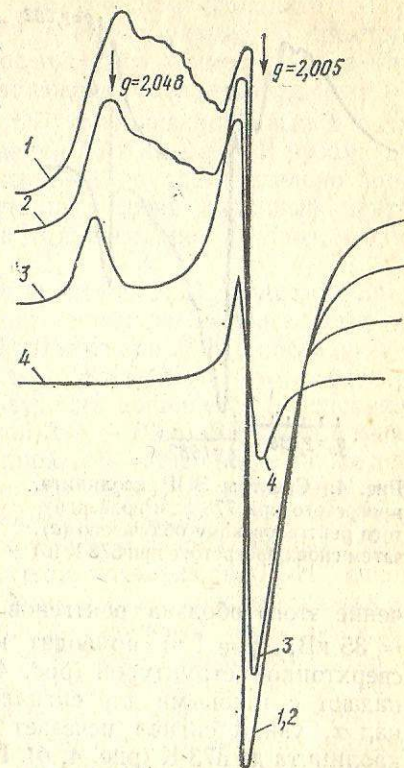
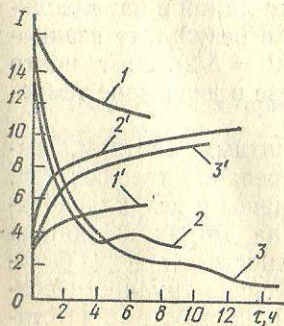


Рис. 2. Спектры ЭПР в области  $g \approx 2$  глуховецкого каолинита, прогретого на воздухе 1 ч при температуре 373 (1), 473 (2), 573 (3) и 673 К (4)



минимумом производной кривой поглощения при  $g_{\perp}$  и выраженное в произвольных единицах относительно сигнала исходного и обработанных при различных температурах образцов, а также представлены кривые изменения интенсивности сигнала А при  $g = 4,3$  при аналогичных термообработках. Как видно,

Рис. 3. Изменение интенсивности производных сигналов  $\beta$  (1—3) и А (1'—3') от времени термообработки каолинита на воздухе при 573 К (1, 1'), 623 К (3, 3') и в вакууме при 573 К (2, 2')



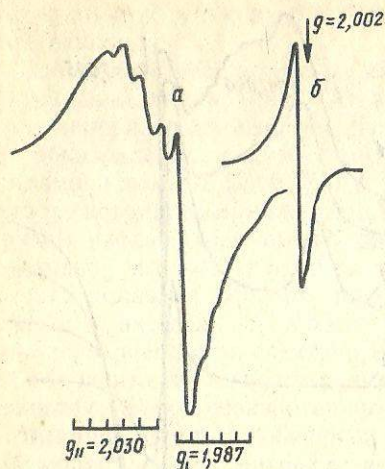


Рис. 4. Спектры ЭПР каолинита, прогретого при 773 К и подвергнутого рентгеновскому облучению (а), затем снова прогретого при 573 К (б)

чение этого образца рентгеновскими лучами ( $\text{CuK}_{\alpha}$ -излучение,  $U = 35$  кВ,  $\tau = 1$  ч) приводит к появлению сигнала с разрешенной сверхтонкой структурой (рис. 4, а). Параметры этого сигнала совпадают с таковыми для сигнала  $\alpha$  в исходном образце. Как и сигнал  $\alpha$ , узкий сигнал исчезает в спектре при прогреве облученного каолинита до 573 К (рис. 4, б). Поэтому природу парамагнитных центров, образовавшихся после облучения и существующих в исходных образцах, можно, по-видимому, считать одинаковой. Отметим также, что облучение исходных образцов, в которых сверхтонкая структура не проявляется, приводит к ее возникновению. Параметры этого сигнала ( $g_{\parallel} = 2,03$ ;  $g_{\perp} = 1,987$ ;  $a_{\perp} = a_{\parallel} = 10,5$ ) близки к таковым для  $\gamma$ -облученного цеолита [57]. Его следует отнести к V-центрам, которые образуются при рентгеновском облучении в результате удаления электрона с кислорода, связанного с атомом алюминия и кремния типа Si — O = Al. Радикал находится в кристаллическом поле аксиальной симметрии, а сверхтонкая структура из шести линий в параллельной и перпендикулярной ориентации возникает в результате взаимодействия неспаренного электрона с ядром  $^{27}\text{Al}$  ( $J = 5/2$ ). Этот центр наименее термостоек и рекомбинирует при нагреве в диапазоне температур 473—573 К.

Полоса поглощения  $\gamma$  относится к парамагнитным центрам, вызванным термовозбуждением электронов при нагревании твердых тел, имеющих дефекты в структуре. Они легко подвижны и делокализованы по большому числу связей, по-видимому, на атомах кислорода гексагональных колец каолинита. Такие поверхностные центры быстро рекомбинируют при доступе воздуха. Наибольшие трудности возникают при интерпретации полосы поглощения  $\beta$ . В работе [57] уста-

новлено существование сигнала  $\beta$  в синтетическом каолините только в присутствии примесных ионов  $\text{Mg}^{2+}$  в его структуре. В спектрах ЭПР искусственного минерала, не содержащего примесей ионов магния, радикалы в области  $g \approx 2$  не наблюдали. Сделан вывод, что наблюдаемый сигнал относится к ионам  $\text{O}_2^-$ , стабилизированным в октаэдрической сетке силиката при замещении  $\text{Al}^{3+}$  на  $\text{Mg}^{2+}$ . В работе [58] сигнал  $\beta$  отнесен к радикалу гидроксильной группы и сделано предположение, что этот радикал представляет собой дырочный центр, локализованный на атоме кислорода гидроксильной группы, расположенной у дефектного октаэдра.

Еще одна попытка интерпретации спектров ЭПР каолинита принята авторами работы [59]. Образцы минерала подвергались  $\gamma$ -облучению от источника  $^{60}\text{Co}$  с дозой 50 кДж/кг при 77 К с последующей съемкой спектра без размораживания. Установлено, что в спектре ЭПР исходного каолинита после  $\gamma$ -облучения появляется интенсивная линия от центров с  $g = 2,04$  с шириной  $\Delta H \sim 7960$ —9552 А/м и менее интенсивная линия с  $g = 2,0$  с шириной 796—1592 А/м, а также дублет с расщеплением 39 800 А/м. Сигнал с  $g = 2,04$ , по их мнению, принадлежит дырочному центру, вызванному захватом «дырки» на кислородах, возмущенных дефектным вхождением гидроксильных групп. Большая ее ширина обусловлена высокой подвижностью  $\text{OH}^-$ -ионов. Линия с  $g = 2,0$  отнесена к электронному центру, который вызван дефектным тетраэдром  $\text{SiO}_4$  с кислородной вакансией, захватывающей электрон. Дублет с шириной примерно 39 800 А/м связан со «стабилизацией» атомарного водорода в диоктаэдрических вакансиях, образующегося в результате радиолиза воды, адсорбированной силикатом при его облучении. В спектрах ЭПР исходного необлученного каолинита наблюдаемый сигнал отнесен к поверхностной сорбции кислорода в форме  $\text{O}_2^-$ . Радикал  $\text{O}_2^-$  проявляется как система двух линий со значениями  $g$ -факторов, равных 2,04 и 2,005 [59].

Из рассмотренных результатов исследований вытекает, что пока еще нет надежных критериев однозначного отнесения полосы поглощения  $\beta$  в спектре ЭПР каолинита. Следует, однако, отметить, что поверхностные радикалы  $\gamma$  [56] этого минерала необходимо учитывать при исследовании высокотемпературных химических процессов, особенно при изучении каталитических реакций, протекающих по радикальному механизму.

1.4. Активные центры поверхности слоистых силикатов

В настоящее время в изучении поверхности твердого тела существуют два подхода — метод «локальных» и метод «коллективных» взаимодействий [60]. Первый описывает поверхность твердого тела в терминах поверхностных центров, т. е. атомов или групп атомов, принадлежащих поверхности. В другом подходе при описании поверхности используется представление о поверхностных состояниях, которым соответствуют локальные поверхностные электронные энергетические уровни. В этом методе почти не учитывается микроскопическое взаи-



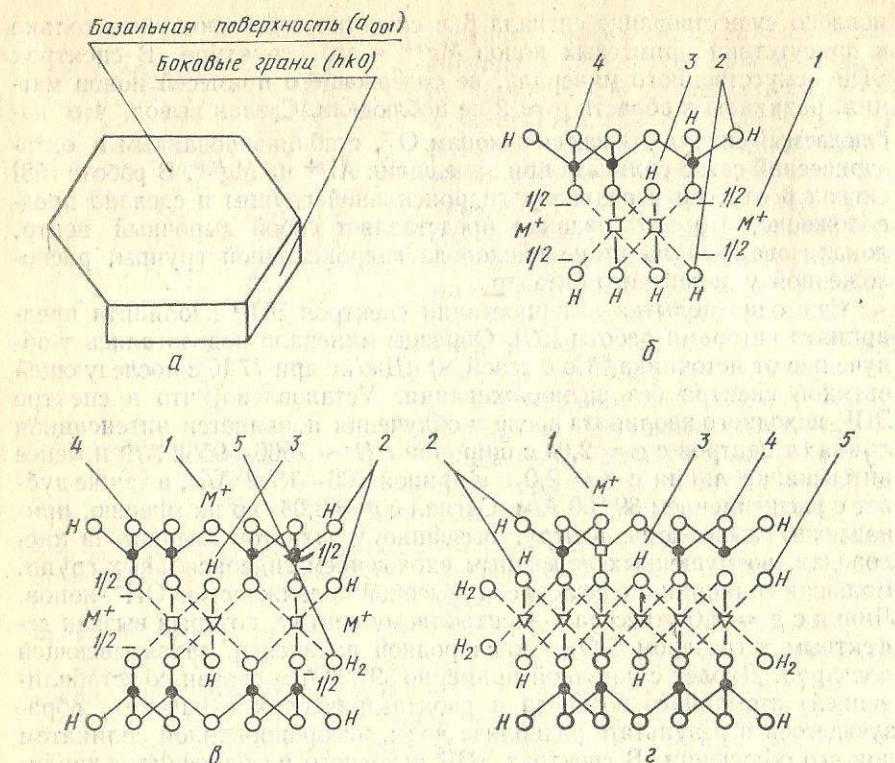


Рис. 5. Схема активных центров слоистых силикатов:

*a* — кристалл слоистого силиката; *б* — каолинит; *в* — монтмориллонит; *г* — вермикулит; 1 — обменные катионы; 2 — поверхностные группы OH; 3 — внутриструктурные группы OH; 4 — кислород тетраэдрической сетки; 5 — координационно связанные молекулы  $H_2O$

модействие между поверхностными включениями и соседними атомами подложки. Оба подхода объединены и успешно дополняют друг друга при изучении физики и химии полупроводников [60].

В отличие от полупроводников поверхность диэлектриков, к которым относятся природные силикаты, исследована недостаточно. Поэтому целесообразно, по нашему мнению, развивать знания о химии поверхности таких объектов в терминах «поверхностные центры». Под ними подразумеваются микроскопические группы атомов на поверхности, которые в реакциях проявляют химическую активность. Эти центры могут принадлежать базальной поверхности или находиться на боковых гранях кристаллов. В качестве примера центров на боковых гранях можно указать на поверхностный атом решетки минерала с «оборванной» связью. Здесь же могут находиться свободные связывающие орбитали с большим сродством к электрону или занятые связывающие орбитали с низким потенциалом ионизации. Наряду с этим активные центры поверхности могут быть связаны с дефектами кристаллической решетки силикатов, обусловленных нестехиометрическими изоморфными замещениями и др. Отметим также, что поверх-

ность твердого тела обычно имеет более низкую симметрию атомов по сравнению с их расположением в объеме кристалла. Подобное понижение симметрии называется поверхностной реконструкцией [5].

Различные типы активных центров поверхности природных силикатов можно качественно установить из анализа их кристаллохимической структуры [61]. Для наглядности воспользуемся схематическим изображением основных представителей слоистых силикатов — каолинита, монтмориллонита (рис. 5). Из этих схем видно, что активными поверхностными центрами могут быть обменные катионы, поверхностные и внутриструктурные гидроксильные группы, кислород тетраэдрической сетки, координационно связанные молекулы воды. Остаточные заряды на боковых гранях кристаллов здесь установлены согласно правилу Полинга и его представлений о силе связи  $S$  в устойчивых координационных структурах [11]. Сила связи  $S$  является отношением электростатического заряда катиона, т. е. степени окисления к числу окружающих его анионов. Принимая во внимание шестерную координацию алюминия, можно рассчитывать силу связи:  $S = 3/6 = 1/2$ . Для кремнекислородных тетраэдров сила связи  $S = 4/4 = 1$ . В силикатах каждый апикальный атом кислорода связан внутри структуры с одним кремнием и двумя атомами алюминия. Отсюда степень окисления кислорода по сумме сил связи равна  $1 \times 1 + 2 \cdot 1/2 = 2$ . На боковых гранях кристаллов, как видно из приведенных схем (см. рис. 5), апикальный кислород контактирует с одним атомом кремния и одним атомом алюминия. Степень окисления по

кислороду здесь снижается до  $1 \cdot 1 + 1 \cdot 1/2 = 1 \frac{1}{2}$ . Поэтому избыточная электронная плотность на краевых атомах кислорода составляет —  $1/2$ . Если более подробно рассмотреть схемы минералов, то на их боковых гранях можно выявить дополнительный ряд активных центров (рис. 6). Они образуются, например, при расколе кристаллов по оси  $c$  или  $b$  в процессе генезиса минералов в природных условиях. При подготовке образцов к исследованию соотношение этих центров может изменяться под влиянием pH среды, обработки растворами солей и синтетическими смолами.

Как видно из рис. 6, природа активных центров одинакова для каолинита и монтмориллонита. Аналогичны они будут и для других диоктаэдрических слоистых и слоисто-ленточных силикатов, таких, как слюдяные минералы, палыгорскит и др. Триоктаэдрические силикаты, например вермикулит, имеют несколько отличающиеся активные центры боковых граней, обусловленные их структурой (см. рис. 6, схему III). Из анализа приведенных активных центров вытекает, что центры *a*, *б* и *г* у каолинита и монтмориллонита могут обуславливать катионный обмен на боковых гранях кристаллов, а центры *б* и *г* — анионный. Следует добавить, что поверхностные силанольные группы и координационно связанные молекулы воды на гранях частиц могут проявлять кислотные свойства.

Необходимо отметить, что анализ кристаллических структур, кроме качественного выявления всей совокупности активных центров поверхности, облегчает выбор методик для количественного определения



## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ПОВЕРХНОСТИ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ

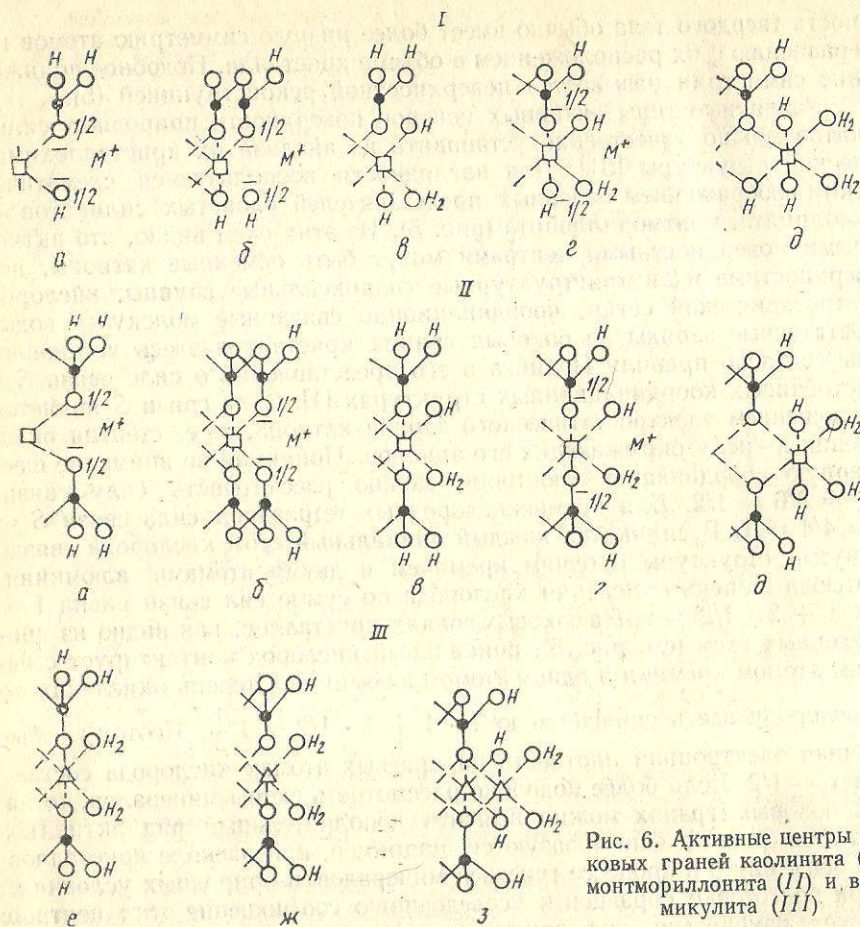


Рис. 6. Активные центры боковых граней каолинита (I), монтмориллонита (II) и вермикулита (III)

каждого типа центров, а также позволяет наметить пути для изучения их реакционной способности.

В последнее время предпринимаются попытки квантовохимических вычислений кластерных моделей природных силикатов с целью качественной оценки их активных центров [62, 63]. Например, расширенным методом Хюккеля [62] рассмотрены модели смектитовых минералов с изоморфными замещениями. Результаты расчетов показали, что с энергетической точки зрения наиболее выгоден следующий ряд замещений в октаэдрической сетке:  $Al^{3+} > Fe^{3+} > Mg^{2+} > Fe^{2+} > Ca^{2+} > K^{+} > Na^{+}$ . Такой порядок согласуется с экспериментальными наблюдениями. Наряду с этим установлена возможность миграции малых по размеру катионов в структуру минералов при повышенных температурах.

В работе [63] осуществлены квантовохимические расчеты активных центров поверхности каолинита. Как и ранее [13], вычисления проводили методом ППДП/2 как в *sp*- и *spd*-базисах.

В предыдущей главе рассмотрены активные центры, локализованные на поверхности слоистых силикатов. Полученная информация дает возможность определить их количественно с привлечением современных физических и физико-химических методов. Совместные теоретические и экспериментальные исследования позволяют также получить надежные сведения о механизме взаимодействия активных центров с различными индикаторами. В этой главе подробно описана методика подготовки образцов к исследованиям, с помощью которой удастся хорошо воспроизводить количественные данные по активным центрам силикатов. Главное внимание уделено анализу активных центров, расположенных на боковых гранях минералов, и их физико-химическим свойствам. Высказаны также соображения о структуре связанных поверхностью силиката молекул воды.

### 2.1. Подготовка образцов для исследований

Природные силикаты наряду с основным минералом определенного кристаллохимического типа содержат различные примеси [2, 20, 65]. Для получения достоверных и воспроизводимых сведений о химии поверхности таких сорбентов необходима их предварительная очистка. Современные физико-химические методы позволяют это осуществлять без заметного разрушения кристаллической решетки минералов.

Для исследований, как правило, отбирают образцы, состоящие только из индивидуальных минералов. Непосредственно на месторождениях нетрудно выбрать пробы, содержащие минимальные количества примесей. Природа примесей может быть весьма разнообразной [2, 20], но основными являются следующие: кварц, кальцит, доломит, полевые шпаты, оксиды и гидроксиды железа и алюминия. Кроме этого, некоторые силикаты содержат примеси органических веществ. Отделение примесей от индивидуального минерала можно осуществить по таким этапам: предварительная визуальная очистка; физическая очистка с помощью центрифугирования суспензий Na-форм силикатов; химическая очистка в мягких условиях.

Предварительная очистка природных силикатов подробно описана в работах [2, 20]. Воздушно-сухие образцы минералов измельчают до размеров частиц 3—5 мм и визуально отбирают частицы без вклю-



чений соединений железа, карбонатов и других заметных примесей. Затем в стеклянной емкости готовят 1—3 %-ю суспензию минерала на дистиллированной воде и тщательно диспергируют ее с помощью механической мешалки. После выключения мешалки и отстаивания суспензии в течение определенного времени отбирают сифоном верхнюю высокодисперсную фракцию в другую емкость. К исходной суспензии добавляют дистиллированную воду и снова отбирают высокодисперсную фракцию. Таким способом накапливают необходимое количество минерала. Оставшиеся в осадке низкодисперсный минерал и примеси выбрасывают. Для получения больших количеств силиката и ускорения процесса предварительной очистки целесообразно использовать гидроциклоны [66] и центрифуги непрерывного действия.

Приготовленная суспензия минерала содержит высокодисперсные примеси и включения примесей в агрегатах частиц. Для их удаления готовят Na-форму минерала в результате обработки его раствором NaCl с концентрацией 1 моль/л на центрифуге. При отмывке 0,5—1 %-й суспензии Na-формы силиката от избытка электролита на центрифуге на дне стакана можно обнаружить небольшое количество примесей. Для более полного их удаления этим способом к отмытой от электролитов 0,5—1 %-й суспензии минерала прибавляют раствор NaOH с таким расчетом, чтобы pH интермицеллярной жидкости был в пределах 9,5—10,5. В этих условиях за счет образования более развитых диффузных слоев агрегаты частиц в разбавленных суспензиях разрушаются, и захваченные ими примеси выделяются. Выгрузку минерала из стакана надо проводить осторожно, чтобы не захватить примеси. Повышение pH способствует также растворению поликремневых кислот и гидроксида алюминия, которые переходят

в раствор, а затем удаляются с жидкостью после центрифугирования суспензии. Поскольку добавление раствора щелочи к суспензии делает ее устойчивой, необходимо пользоваться высокоскоростной центрифугой.

Следует отметить, что описанные методы очистки позволяют удалить примеси органических веществ. Полосы валентных C—H-колебаний при 2930 и 2865 см<sup>-1</sup> в ИК-спектрах, обнаруженные в некоторых исходных образцах, после проведенных операций полностью исчезали. Если образцы содержат большое количество органических веществ, как, например, минералы черкасского месторождения, то их Na-формы следует обрабатывать 5—10 %-м раствором пероксида водорода [2]. Мономинеральность очищенных образцов проверяют с помощью рентгенографии [2], ИК-спектроскопии [65] и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [67]. На рис. 7 в качестве примера приведены характерные полосы поглощения ЭПР для ряда минералов. Спектры записаны при комнатной температуре

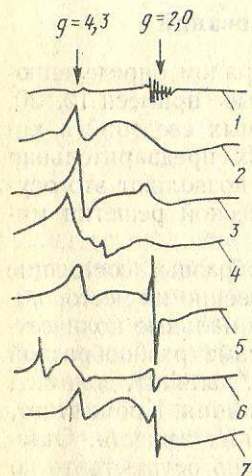


Рис. 7. Спектры ЭПР природных слоистых силикатов:

1 — тальк; 2 — монтмориллонит; 3 — мусковит; 4 — вермикулит; 5 — каолинит; 6 — пиррофиллит; 7 — галлаузит

на радиоспектрометре TSN-254.1 в X-диапазоне. Для всех изученных силикатов наиболее интенсивны широкие полосы ионов Fe<sup>3+</sup>, которые очень часто в них присутствуют. Отличительной особенностью каолинита, как указывалось, является наличие в спектрах ЭПР узкого и интенсивного сигнала при  $g \approx 2$ . В спектрах монтмориллонитов разных месторождений обнаружена широкая полоса при  $g \approx 2$  с шириной  $\Delta H \approx 114,44$  кА/м и относительно узкая асимметричная линия при  $g \approx 4,3$ . Эту линию относят к ионам Fe<sup>3+</sup>, которые изоморфно замещают ионы алюминия в октаэдрической сетке минерала. Широкая полоса обусловлена главным образом примесью оксидов железа в силикатах или адсорбированными ионами на их поверхности [67].

Особенностью спектров ЭПР вермикулита является наличие широкой полосы сложной формы. Она на порядок интенсивнее полос поглощения, полученных для других минералов (рис. 7). Центр этой полосы находится в поле около 119,4 кА/м. Для пирофиллита характерна интенсивная узкая линия в поле примерно при 47,74 кА/м. Из приведенных данных следует, что каждый минерал имеет свои особенности спектров ЭПР, по анализу которых можно с большой точностью и быстро определить природу парамагнитных примесей, а также установить структурные различия.

Дальнейшая очистка природных силикатов направлена главным образом на удаление микропримесей соединений железа и карбонатов. Это можно осуществить обработкой суспензий минералов растворами кислот. Однако в данном случае разрушается кристаллическая решетка минерала [68]. Наиболее удобным способом удаления и количественного определения примесей железа является восстановительный метод с использованием дитионита (гидросульфита) натрия [69]. По методу Мера—Джексона [69], например, извлечение примесей железа ведут в нейтральной среде. Преимущество этого способа состоит в том, что он обеспечивает полное растворение и выделение примесного железа без разрушения кристаллической решетки минералов. В работе [70] извлечение примесей железа из монтмориллонита и каолинита вели указанным реактивом и контролировали методом ЭПР. Установлено, что для полного удаления примесного железа из минералов достаточно однократной их обработки реактивом Мера—Джексона. После обработки образца реактивом и его отмывки дистиллированной водой на центрифуге к суспензии минерала прибавляют небольшими порциями раствор HCl с концентрацией 0,01 моль/л для разложения карбонатов. Отмытые от электролитов образцы можно использовать для дальнейших исследований.

Удаление микропримесей из минералов можно реализовать обработкой их суспензий смесью синтетических ионообменников КУ-2-8 в H-форме и АВ-17 в OH-форме. В статических условиях смесь в колбе с притертой пробкой перемешивают на встряхивающем аппарате, контролируя время обработки отбором проб и их анализом, например методом ЭПР. Отделение минерала от смол проводят фильтрованием системы через капроновое сито. Высокодисперсные минералы, например монтмориллонит, очищают в динамических условиях фильтрованием суспензий через колонки с синтетическими ионообменниками.



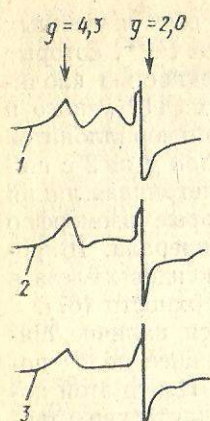


Рис. 8. Спектры ЭПР ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в каолините:

1 — исходный образец; 2 — очищенный физическим способом; 3 — обработанный смолкой КУ-2-8 в Н-форме

Механизм такой очистки заключается в том, что при контакте частиц  $\text{H}^+$ -ионы смолы в водной среде растворяют карбонаты, гидроксиды и оксиды металлов, одновременно сорбируя полученные ионы в своей фазе. Их природу и количество нетрудно определить после промывки колонок сначала водой, затем раствором  $\text{HCl}$  с концентрацией 1 моль/л и анализом элюата. Поскольку этот способ очистки приводит к образованию Н-формы некоторых силикатов, которая со временем стареет [71], их немедленно переводят в солевые формы. На рис. 8 в качестве примера приведены спектры ЭПР ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в исходном каолините и после каждого этапа его очистки.

Необходимо отметить, что описанный метод очистки природных силикатов синтетическими смолами не всегда можно использовать. Он неприменим для минералов, у которых нестехиометрические изоморфные замещения наблюдаются в их тетраэдрической сетке. Это обусловлено тем, что в процессе очистки обменные катионы силиката замещаются на  $\text{H}^+$ -ионы смолы, а последние по предложенному механизму [71] его интенсивно разрушают. Для сохранения структуры таких минералов их нецелесообразно обрабатывать Н-катионитом, а ограничиться визуальной очисткой и очисткой в результате центрифугирования их Na-форм.

Катионзамещенные формы очищенных силикатов можно приготовить двумя способами [20, 65]. Первый из них заключается в обработке суспензий Na-формы минерала ионообменной смолой, предварительно насыщенной определенным катионом. Причем разбавленные суспензии высокодисперсных минералов медленно фильтруют через ряд колонок со смолой, а низкодисперсные, например каолинит, обрабатывают в статических условиях [20].

Согласно второму способу разбавленные суспензии силикатов обрабатывают растворами хлоридов металлов с концентрацией 0,5—1 моль/л [65]. Такой способ наиболее распространен в лабораторной практике. В отличие от первого он имеет существенные недостатки. Проведенный нами анализ солевых растворов после контакта с минералами показал, что в зависимости от времени контакта в них можно обнаружить ионы алюминия, железа, магния и кремнекислоты. Появление этих веществ в интермицеллярной жидкости свидетельствует о разрушении нейтральными солями кристаллической решетки минералов. Механизм такого явления заключается, по-видимому, в следующем. В процессе обработки силиката раствором соли катионы последней вытесняют ионы водорода поверхностных силанольных групп в интермицеллярную жидкость.  $\text{H}^+$ -ионы взаимодействуют с боковыми гранями кристаллов по известному механизму [71] с выделением в раствор указанных элементов. Однако катионы соли могут вытеснять не только обменные, но и структурные ионы алюминия, расположенные

на краях частиц, что приводит к нарушению устойчивости кремнекислородных сеток и появлению в растворе кремневой кислоты. Вытеснение структурных ионов алюминия (или других катионов) зависит от природы катионов соли. Например, при получении 1 г К-формы каолинита в интермицеллярный раствор было выделено 3 мкмоль алюминия, а Mg-формы — 39 мкмоль.

Кроме того, при отмывке катионзамещенных образцов от электролитов возникают проблемы гидролиза некоторых солевых форм и адсорбции ионов  $\text{Cl}^-$ . Эти вопросы подробно рассмотрены ниже. Несмотря на указанные недостатки второго способа приготовления катионзамещенных форм природных минералов, его можно рекомендовать для лабораторной практики при соблюдении следующих условий. Для уменьшения времени контакта минерала с раствором соли получение катионзамещенных образцов необходимо вести на центрифуге. Причем, как показали эксперименты, достаточно трехкратной обработки силикатов растворами солей. Отмывку минералов от электролитов дистиллированной водой на центрифуге следует проводить до отрицательной реакции на ион  $\text{Cl}^-$  по  $\text{AgNO}_3$ , а затем очищать диализом разбавленной суспензии до прекращения выхода ионов хлора. Полученные пасты минералов целесообразно сушить при комнатной температуре без доступа  $\text{CO}_2$ , так как при повышенных температурах вследствие протонизации молекул воды у ионов алюминия силикат разрушается. Воздушно-сухие образцы следует хранить в герметично закрытой емкости или запаянных ампулах.

В отличие от указанной методики, пригодной для многих минералов, приготовление катионзамещенных форм вермикулита необходимо вести иначе. В связи с ограниченной набухаемостью силиката (два слоя воды), диффузия в межпакетном пространстве обменивающихся катионов протекает крайне медленно. Вследствие этого его насыще-

Таблица 2. Физико-химические характеристики Na-форм минералов

Минерал	$a$ , мкмоль/г	$S$ , м <sup>2</sup> /г	Размер, мкм
Каолинит			
глуховский	220	70	0,1—0,2
просняновский	50	22	1—3
глуховецкий	11	10	2—5
Монтмориллонит			
пыжевский	1090	50	0,1—0,3
черкасский	740	70	0,05—0,07
асканский	960	55	0,1—0,3
саргюкский	970	60	0,1—0,2
оглантинский	750	50	0,2—0,5
Побужский нонтронит	980	60	0,1—0,3
Вермикулит			
ковдорский	2420	12	40—70
африканский	2400	15	40—70
Черкасская гидрослюда	200	130	0,03—0,1
Карачиевский глауконит	180	100	0,1—0,3
Черкасский палыгорскит	140	150	0,1—0,5



ние растворами тех или иных катионов необходимо проводить в течение не менее 3 сут при периодическом перемешивании. Интересно отметить, что часть некоторых многозарядных катионов, например ионов  $Ba^{2+}$ , адсорбируется вермикулитом весьма прочно. Их не удается вытеснить с ионообменных центров даже раствором  $NaCl$  с концентрацией 1 моль/л. Необходимо также иметь в виду, что емкость обмена образцов природных силикатов даже для одного месторождения редко бывает постоянной и изменяется в пределах 5—10 %.

Физико-химические свойства приготовленных Na-форм силикатов приведены в табл. 2. Содержание на поверхности обменных ионов  $Na^+$  определяли анализом равновесных растворов, полученных после контакта образцов с раствором  $NH_4Cl$  концентрации 1 моль/л, при помощи атомно-абсорбционной спектроскопии. Удельную поверхность контролировали хроматографическим способом по низкотемпературной адсорбции аргона. Средний размер частиц силикатов находили методом электронной микроскопии. Химический состав изученных минералов приведен в работах [3, 65].

## 2.2. Катионообменные центры на базальной поверхности

Катионообменная способность слоистых силикатов в нейтральной среде вызвана двумя причинами: нестехиометрическими изоморфными замещениями в октаэдрической и тетраэдрической сетках, являющихся источником отрицательного заряда [20], а также избыточным отрицательным зарядом на кислородах или гидроксильных группах на боковых гранях кристаллов [61].

Количество катионообменных центров, вызванных изоморфными замещениями в октаэдрических сетках, определяют по снижению емкости обмена минералов после миграции обменных ионов  $Li^+$  в их структуру [52, 61, 71—74]. В случае диоктаэдрических силикатов катионы малого размера, такие, как  $H^+$  и  $Li^+$ , при температуре нагрева 473—573 К диффундируют в октаэдрические пустоты или междоузлия решетки, компенсируя отрицательный заряд слоя. При этом емкость обмена, связанная с замещениями в октаэдрах, необратимо утрачи-

Таблица 3. Влияние нагрева Li-формы слоистых силикатов на их емкость обмена при продолжительности нагрева образцов 2 ч

Минерал	a, мкмоль/г				Изоморфизм, %	
	298 К	373 К	473 К	573 К	в октаэдрах	в тетраэдрах
Пыжевский монтмориллонит	1150	1000	100	100	100	0
Горбский бейделит	1150	1020	450	440	67	33
Ковдорский вермикулит	2420	2420	2420	2420	0	100
Побужский нонтронит	990	920	200	200	90	10
Глуховский каолинит	250	240	70	70	100	0
Черкасский палыгорскит	160	150	105	100	100	0
Черкасский монтмориллонит	810	730	330	330	69	31

вается минералами (табл. 3). Время, за которое заканчивается процесс миграции ионов, составляет 2 ч и выше в зависимости от месторождения силиката и его влажности. Для предотвращения гидролиза исходной Li-формы ее отмывку от электролита рекомендуется вести до молярной концентрации  $LiCl$  0,05 моль/л в интермицеллярном растворе [68]. Наряду с этим для минералов с изоморфизмом в октаэдрах (дефекты в октаэдрах) можно приготовить форму, обладающую сильно-кислотными свойствами [71]. Контролируя содержание обменных  $H^+$ -ионов в свежеприготовленной кислой форме силикатов, также можно определить количество дефектов в их октаэдрических сетках. Оба описанных способа дают удовлетворительно совпадающие искомые величины.

Иная картина наблюдается в случае нагрева Li-форм минералов, у которых нестехиометрические изоморфные замещения находятся в тетраэдрических сетках [68, 71]. Емкость обмена таких силикатов не изменяется после прогрева их Li-форм. В результате анализа свежеприготовленных кислых форм таких минералов обнаружены на поверхности главным образом слабокислотные центры. Кроме того, обратимость ионного обмена у таких минералов зависит от природы катиона. Например, емкость обмена ковдорского вермикулита по ионам  $Li^+$  и  $Na^+$ , определенная после обработки минерала раствором  $NH_4Cl$  с концентрацией 1 моль/л, составляет 2420 ммоль/л. Аналогичная обработка K- и Ba-форм вермикулита приводит к вытеснению с поверхности только 1500 мкмоль/г ионов калия и бария. Эти результаты свидетельствуют, что на поверхности вермикулита имеются по крайней мере два типа обменных центров, один из которых, как и в мусковите, необратимо связывает некоторые обменные катионы. Поэтому по анализу кислой формы таких силикатов трудно количественно установить изоморфизм в тетраэдрической сетке. Проблема еще больше усложняется, если нестехиометрические замещения происходят одновременно в октаэдрической и тетраэдрической сетках.

Если катионообменная способность минералов полностью обусловлена изоморфизмом в октаэдрах, то величину емкости обмена боковых граней определяют в результате ее измерения по ионам  $NH_4^+$  после температурной обработки Li-формы или десорбцией ионов  $NH_4^+$  в слабокислой среде. Дифференциация обоих типов ионообменных центров у минералов, в которых изоморфизм наблюдается одновременно в октаэдрической и тетраэдрической сетках, как указывалось, сложнее. Здесь необходимо использовать все три описанные методы — измерение емкости обмена силиката после прогрева Li-формы, определение количества и природы кислых центров, а также установление величины десорбированных ионов  $NH_4^+$  в слабокислой среде [68, 71].

Прочность связи обменных катионов с базальной поверхностью зависит от их природы и расположения отрицательного заряда в решетке. Она, как правило, выше, когда заряд сосредоточен в тетраэдрической сетке силиката [75]. В дегидратированных минералах однозарядные ионы расположены в псевдогексагональных лунках, образованных кислородными атомами. По мере адсорбции воды сильно-



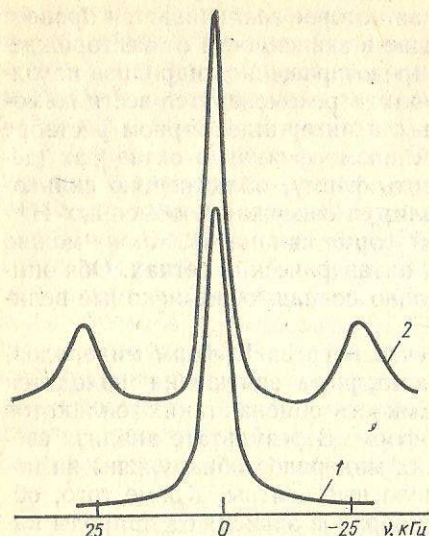


Рис. 9. Спектры ЯМР обменных ионов  ${}^7\text{Li}^+$  в воздушно-сухих ориентированных образцах монтмориллонита при  $B_{d_{001}}$ , равного 45 (1) и 180° (2)

Для вычисления последней был использован расширенный метод Хюккеля [76]. Расчеты показали, что энергия связи ионов  $\text{Na}^+$ , локализованных в псевдогексагональных пустотах, составляет 310,6 кДж/моль. Поскольку значения теплоты гидратации этих ионов 355,9—427 кДж/моль [77, 78], нетрудно сделать вывод, что обменные  $\text{Na}^+$ -ионы силиката должны покидать псевдогексагональные лунки при насыщении образцов водой.

Более подробно состояние на поверхности обменных ионов лития и натрия изучено нами совместно с А. С. Литовченко и В. Я. Прошко с использованием радиоспектрометра СХР-200. Спектры ЯМР на ядрах  ${}^7\text{Li}$  и  ${}^{23}\text{Na}$  записывали по одноимпульсной программе в режиме накопления. Образцы были приготовлены в виде порошка и пленок из пыжевского монтмориллонита. В зависимости от степени влажности образца спектр имеет различную форму (рис. 9) в порошке и в пленках. В последнем случае хорошо видны переходы  $\pm 1/2 \div \pm 3/2$ , положение которых зависит от ориентации образца в магнитном поле.

Параметры тензора градиента электрического поля (ГЭП) в месте расположения квадрупольного ядра достаточно хорошо определяются в случае монокристаллов по угловым зависимостям квадрупольного расщепления, если таковые имеются. В случае поликристаллических образцов параметры ГЭП можно определить по особым точкам линии центрального перехода. В этом случае необходимо записывать спектры на разных рабочих частотах, при которых в спектрах ЯМР проявляются эффекты второго порядка квадрупольного взаимодействия. Расщепление центральной линии происходит тогда, когда константа

гидратирующиеся катионы выходят из лунок. Это показано методом ЯМР на ядрах  ${}^{23}\text{Na}$ , адсорбированных монтмориллонитом [47, 54, 76]. В работе [76] приведены спектры ЯМР  $\text{Na}$ -монтмориллонита с различной влажностью. Из них следует, что линия ЯМР ионов  ${}^{23}\text{Na}$  становится заметной только при 20 % влажности образца. Ее ширина составляет  $3,5 \cdot 10^{-4}$  Тл. С увеличением адсорбции воды она уменьшается и при 40 % влажности становится равной  $10^{-4}$  Тл, что соответствует ширине линии для водных растворов солей натрия [76]. Дальнейшее поглощение воды образцами не приводит к снижению ширины линии.

Выход ионов  $\text{Na}^+$  из лунок свидетельствует, что энергия связи между ними и молекулами воды больше, чем их связь с кислородными атомами силикатного слоя.

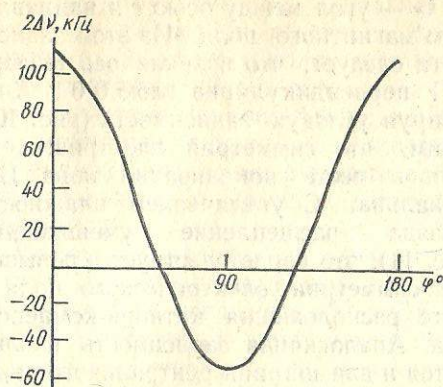


Рис. 10. Угловая зависимость квадрупольного расщепления ( $2\Delta\nu$ ,  $-3/2 \div +3/2$ ) линии ЯМР  ${}^7\text{Li}^+$  в монтмориллоните ( $0^\circ = B \perp 001$ ;  $90^\circ = B \parallel 001$ )

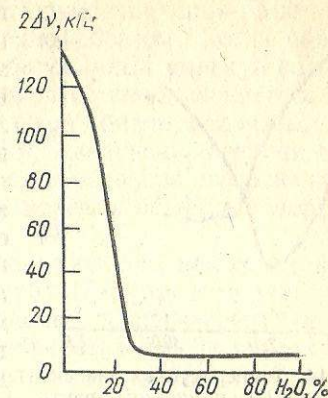


Рис. 11. Зависимость квадрупольного расщепления ( $2\Delta\nu$ ,  $-3/2 \div +3/2$ ) спектров ЯМР  ${}^7\text{Li}^+$  в пленках монтмориллонита от влажности ( $B \perp 001$ )

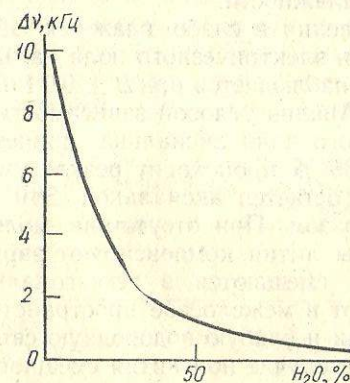


Рис. 12. Зависимость ширины центрального перехода линии ЯМР  ${}^7\text{Li}^+$  в пленке монтмориллонита от влажности образца ( $B \perp 001$ )

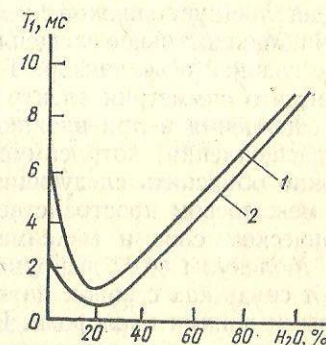


Рис. 13. Зависимость  $T_1$  от влажности монтмориллонита (центральной линии ЯМР): 1 —  $\text{Li}^+$ ; 2 —  $\text{Na}^+$

квадрупольного взаимодействия и частота Лармора примерно одного порядка. Обычно если лармовская частота намного больше ККВ, то эффекты второго порядка не проявляются.

На рис. 9 приведены типичные спектры ЯМР  $\text{Li}$ -монтмориллонита, приготовленного в виде пленок с влажностью 18 %. При такой влажности толщина межслоевого пространства составляет примерно 0,4 нм, что соответствует одному слою воды. Угловая зависимость квадрупольного расщепления описывается выражением

$$2\Delta\nu = 55(3 \cos^2 \Theta - 1),$$



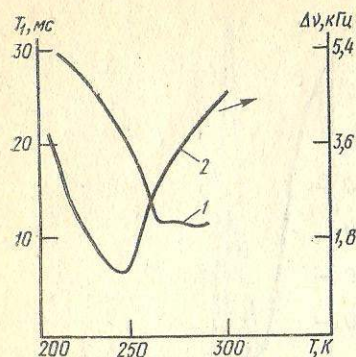


Рис. 14. Температурная зависимость  $T_1$  (1) и ширины центральной линии ЯМР  ${}^7\text{Li}^+$  (2) в монтмориллоните (пленка  $B \perp 001$ ), насыщенного 30—100 % воды

ЯМР  ${}^7\text{Li}$  для образца максимальной влажности.

Наличие квадрупольного расщепления в слабо влажных образцах свидетельствует о низкой симметрии электрического поля на ядрах  ${}^7\text{Li}$  и  ${}^{23}\text{Na}$ . Максимальное расщепление наблюдается при  $B \perp 001$  и совпадает с главной осью тензора ГЭП. Анализ угловой зависимости показывает, что симметрия электрического поля аксиальна, причем по мере расщепления и при влажности 30 % происходит резкое уменьшение расщепления, хотя симметрия остается аксиальной. Эти данные можно объяснить следующим образом. При отсутствии молекул воды в межслоевом пространстве ионы лития компенсируют заряд в октаэдрическом слое и максимально смещаются в гексагональные кольца. Молекулы воды диффундируют в межслоевое пространство и образуют связь как с ионом лития, так и слабую водородную связь с базальными ионами кислорода. В этом случае ион лития смещается в сторону межслоевого пространства. Поскольку при образовании одного слоя из молекул воды осуществляется кольцевая диффузия, ГЭП на ядрах  ${}^7\text{Li}$  и  ${}^{23}\text{Na}$  частично усредняется; в этом случае наблюдается выделенное направление главной оси тензора ГЭП. По мере увеличения количества воды происходит дальнейшее смещение ионов. При появлении второго слоя из молекул воды ионы лития приобретают координацию, близкую к кубической. Уменьшение квадрупольного расщепления связано не с усреднением локальных полей за счет увеличения диффузии молекул воды, а за счет повышения симметрии электрического поля в месте локализации ионов лития. Доказательством этого является температурная зависимость спектров ЯМР  ${}^7\text{Li}$  насыщенного водой образца (см. рис. 14). При замораживании образцов и замедлении кольцевой диффузии молекул воды происходит только уширение линии ЯМР  ${}^7\text{Li}$  и не наблюдается изменений в квадрупольном расщеплении. Такое уширение линий обусловлено диполь-дипольным взаимодействием протонов молекул воды.

где  $\Theta$  — угол между осью  $c$  и направлением магнитного поля. Из этой зависимости следует, что главная ось тензора ГЭП перпендикулярна слою 001. Анализируя угловую зависимость (рис. 10), видим, что симметрия электрического поля в месте локализации иона  $\text{Li}^+$  аксиальна. С увеличением влажности образца расщепление уменьшается (рис. 11), что свидетельствует о повышении симметрии электрического поля в месте расположения катиона-компенсатора. Аналогичная зависимость наблюдается и для ширины центрального перехода (рис. 12). Измерения времени спин-решеточной релаксации  $T_1$  на ядрах образцов приведены на рис. 13. На рис. 14 представлена температурная зависимость  $T_1$  и ширины центрального перехода

Приведенную на рис. 13 зависимость времени спин-решеточной релаксации  $T_1$  можно объяснить следующим образом. Когда образец состоит из небольшого количества адсорбированных молекул воды, то  $T_1$  определяется диполь-дипольным взаимодействием магнитных ядер лития и натрия с кристаллической решеткой монтмориллонита, которая имеет парамагнитные ионы железа [65]. Увеличение времени спин-решеточной релаксации с ростом влажности образцов вызвано высокой подвижностью обменных катионов и молекул воды на поверхности силиката.

Поскольку процесс катализа с использованием алюмосиликатов часто ведут при повышенных температурах [79], представляет интерес проследить поведение обменных катионов после нагрева минералов. Предварительно установлено, что обработка при заданных температурах в течение 1 ч лишь незначительно понижает удельную поверхность образцов. Методика обработки образцов описана в разделе 2.1.

Так как при нагреве до 773 К катионзамещенных силикатов, в которых наблюдается изоморфизм в тетраэдрических сетках, не выявлено заметных изменений в поведении их обменных катионов, в табл. 4 эти данные не приведены. Из нее видно, что термообработка диоктаэдрических минералов до 673 К мало влияет на содержание обменных катионов. Только при 773 К снижается катионообменная способность образцов. Как следует из данных ПМР (рис. 15), в этих условиях заметна потеря структурных гидроксильных групп минерала, что, по-

Таблица 4. Содержание обменных катионов на поверхности катионзамещенных форм силикатов, прогретых при различных температурах в течение 1 ч, мкмоль/г

Силикат	$T$ , К	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Ba}^{2+}$
Каолинит глуховский	298—573	220	242	120	125
	673	170	240	105	120
	773	24	18	8	9
просьяновский	298—573	50	53	24	28
	673	35	52	22	27
	773	7	8	3	5
глуховецкий	298—573	11	17	7	9
	673	5	17	7	9
Монтмориллонит пыжевский	298—573	1090	1120	550	375
	673	950	1090	520	550
	773	900	1000	440	500
черкасский	298—573	740	800	390	405
	673	530	780	380	400
	773	490	710	350	350
Побужский нонтронит	298—573	980	1040	520	530
	673	830	980	490	490
	773	790	900	430	440
Черкасский полигорскит	298—573	140	155	75	80
	673	120	150	70	75
	773	40	110	60	60



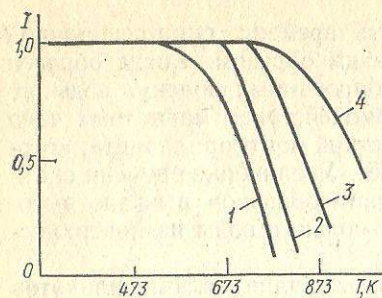


Рис. 15. Зависимость интегральной интенсивности спектров ПМР от температуры прогрева образцов в течение 1 ч:

1 — каолинит; 2 — палыгорскит; 3 — монтмориллонит; 4 — вермикулит

ков, соединяющих смежные ленты [3, 73]. Из рис. 15 (кривая 1) видно, что удаление структурных гидроксильных групп каолинита наблюдается при 573 К. Это и приводит к падению обменной емкости. В палыгорските (см. рис. 15, кривую 2) при указанной температуре еще сохраняется значительное количество структурных ОН-групп. Поэтому его обменная емкость практически не уменьшается.

Из приведенных результатов следует, что проследить влияние обменного катиона диоктаэдрических минералов на каталитический процесс при температурах выше 773 К весьма затруднительно. Этому препятствуют структурные изменения силикатов и необратимая фиксация обменных катионов.

В работе [80] изучена химическая устойчивость  $\text{NH}_4^+$ -ионов, адсорбированных на поверхности силикатов. Выяснено влияние нестехиометрических изоморфных замещений в их структурах, а также рассмотрен механизм термического разложения адсорбированных аммониевых ионов. Результаты экспериментов показали, что ионы аммония в стехиометрических количествах вытесняют с базальной поверхности каолинита и монтмориллонита обменные ионы щелочных и щелочно-земельных металлов. Независимо от условий хранения  $\text{NH}_4$ -форм этих минералов (суспензии, пасты, порошки) разложение аммониевых ионов не наблюдалось в течение 1 года. В отличие от указанных силикатов вермикулит проявляет аномальные свойства. Во-первых, адсорбированные вермикулитом  $\text{NH}_4^+$ -ионы неполностью вытесняются с поверхности другими катионами. Емкость обмена ковдорского вермикулита по ионам  $\text{NH}_4^+$  оказалась равной 1900 мкмоль/г, а при обработке растворами  $\text{NaCl}$  и  $\text{BaCl}_2$  с концентрацией 1 моль/л (равновесие устанавливалось 3 сут) с поверхности было вытеснено соответственно 900 и 1400 мкмоль/г ионов аммония. Во-вторых, содержание адсорбированных  $\text{NH}_4^+$ -ионов зависит от условий приготовления образца. Максимальную емкость обмена по ионам аммония (2420 мкмоль/г) можно получить только в том случае, если отмытая от избытка электролита на центрифуге паста  $\text{NH}_4$ -формы силиката высушивается при комнат-

видимому, способствует необратимой адсорбции части катионов или их миграции в структуру.

В отличие от смектитов, в каолините и палыгорските после нагрева выше 573 К изменяется строение их поверхности [52, 73]. Такое аномальное поведение этих силикатов связано с тем, что они при нагревании переходят в метасостояния; у каолинита это объясняется разрушением октаэдрической сетки и переходом шестикординированного алюминия в четверную координацию. В палыгорските происходит диспергирование кристаллов при разрыве кислородных мостиков

Таблица 5. Содержание обменных ионов  $\text{NH}_4^+$  на поверхности слоистых силикатов, прогретых в течение 1 ч при различных температурах, мкмоль/г

Минерал	Температура, К				
	373—573	673	773	873	973
Каолинит	250	240	180	0	0
Монтмориллонит	1150	1100	900	200	0
Вермикулит	1800	1400	960	900	400

ной температуре. Для образца, высушенного в стандартных условиях при 378 К, количество адсорбированных аммониевых ионов снижается до 1900 мкмоль/г. Это свидетельствует о том, что  $\text{NH}_4^+$ -ионы, расположенные главным образом на внешней поверхности вермикулита, с повышением температуры сушки подвергаются разложению. Не исключено, что их разложение происходит и в межпакетном пространстве минерала, однако установить это весьма сложно. Трудность заключается в том, что согласно рентгенографическим данным базальный рефлекс воздушно-сухих образцов  $\text{NH}_4$ -вермикулита составляет 1,0 нм, т. е. на базальной поверхности ионы аммония углублены в гексагональные лунки [20]. Поэтому их диффузия из внутрислоевого пространства, по-видимому, невозможна при низких температурах нагрева.

Как показали результаты анализа прогретых при различных температурах  $\text{NH}_4$ -форм каолинита и монтмориллонита (табл. 5),  $\text{NH}_4^+$ -ионы на их поверхности устойчивы до 673 К, что хорошо согласуется с данными работы [3].

Из спектров ПМР (рис. 16) следует, что разложение проходит одновременно с процессом дегидроксилирования силикатов, причем в результате термодиссоциации обменных ионов аммония водородная форма минералов не образуется. Об этом свидетельствуют данные о

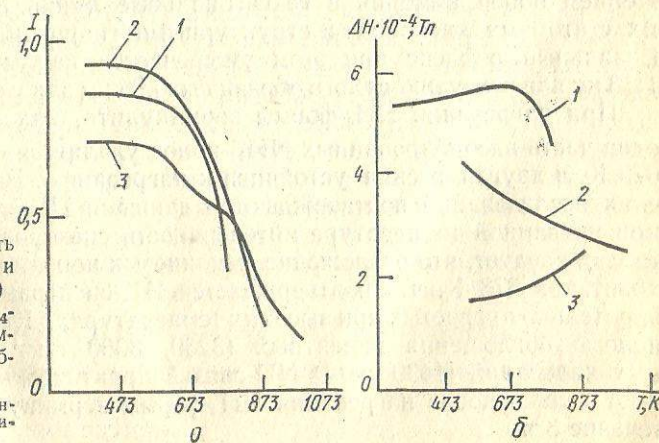


Рис. 16. Зависимость интенсивности (а) и ширины линии (б) спектров ПМР  $\text{NH}_4$ -форм силикатов от температуры отжига образцов:

1 — каолинит; 2 — монтмориллонит; 3 — вермикулит



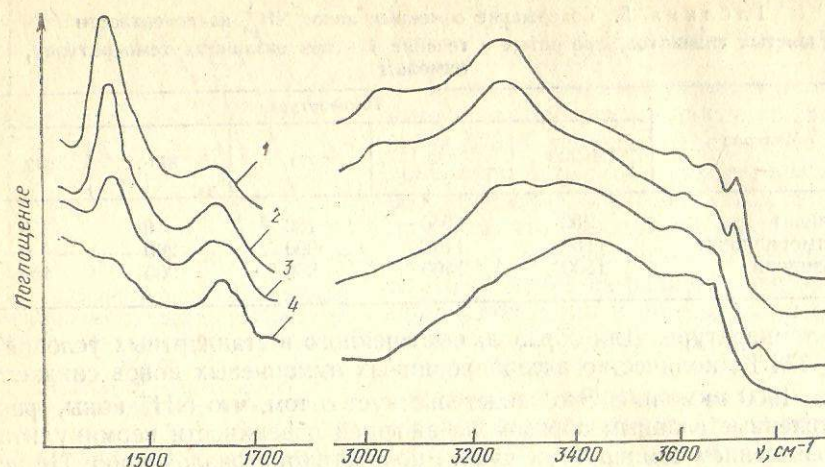


Рис. 17. ИК-спектры образцов  $\text{NH}_4$ -формы вермикулита, прогретых при различных температурах:

1 — 423 К, 3 ч; 2 — 873 К, 1 ч; 3 — 973 К, 1 ч; 4 — 973 К, 3 ч

температурной зависимости ширины линий спектров ПМР (рис. 16, б). Как установлено ранее [71], ширина линии спектров ПМР подвижных обменных  $\text{H}^+$ -ионов монтмориллонита составляет примерно  $10^{-4}$  Тл, а после разложения  $\text{NH}_4^+$ -ионов она значительно больше.

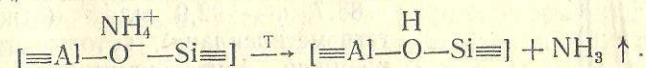
Механизм разложения обменных аммониевых ионов при нагревании  $\text{NH}_4$ -каолинита и  $\text{NH}_4$ -монтмориллонита можно представить следующим образом. После термодиссоциации ионов  $\text{NH}_4^+$  аммиак улетучивается, а протон мигрирует в диоктаэдрические пустоты минералов [71], компенсируя отрицательный заряд решетки с образованием, по-видимому, гидроксильных групп. Это подтверждается данными ПМР: с ростом температуры нагревания образцов увеличивается ширина линии (см. рис. 16, б). Уширение линии связано также с погружением ионов аммония в гексагональные лунки и взаимодействием их с атомами кислорода и структурными гидроксильными группами. Базальный рефлекс при этом уменьшается для монтмориллонита с 1,18 нм для воздушно-сухого образца до 0,98 нм для нагретого при 773 К.

При нагревании  $\text{NH}_4$ -формы вермикулита, как видно из табл. 5, одна часть адсорбированных  $\text{NH}_4^+$ -ионов удаляется с поверхности при 673 К, а другая весьма устойчива к нагреванию. Результаты химических исследований подтверждаются данными ПМР (см. рис. 16, а) — при указанной температуре интенсивность спектров резко падает. Из табл. 5 следует, что разложение аммониевых ионов второго типа происходит при 973 К, что подтверждается ИК-спектрами образцов, предварительно прогретых при высоких температурах. Как видно из рис. 17, полосы поглощения валентных ( $3260, 3060 \text{ см}^{-1}$ ) и деформационных колебаний ( $1430 \text{ см}^{-1}$ )  $\text{NH}$ -связей практически полностью исчезают только после нагревания  $\text{NH}_4$ -формы вермикулита при 973 К в течение 3 ч.

Приведенные результаты объясняются следующим образом. Как указано выше, базальный рефлекс воздушно-сухого образца  $\text{NH}_4$ -вермикулита составляет 1,0 нм. В этом случае все адсорбированные аммониевые ионы погружены в гексагональные лунки минерала. При удалении половины адсорбированных  $\text{NH}_4$ -ионов базальный рефлекс не изменяется. Следовательно, в структуре вермикулита после разложения части ионов аммония существенные изменения не происходят. После полного разложения ионов аммония при нагревании  $\text{NH}_4$ -формы вермикулита при 973 К в течение 3 ч и удаления аммиака наблюдается сжатие решетки до 0,919 нм.

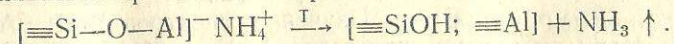
Как и в случае монтмориллонита, в процессе дегидроксирования минерала октаэдрические катионы приобретают вместо шестерной пятерную координацию [47].

Наличие двух типов адсорбированных аммониевых ионов на поверхности вермикулита связано с различным распределением электронной плотности в алюмокислородных тетраэдрах. Как и в цеолитах [81], в одних тетраэдрах алюминий (железо) образует с кислородом кремния главным образом ионно-ковалентные связи. Поскольку у атома алюминия только три электрона на валентном уровне, то четвертая связь возникает за счет неподеленной пары  $p$ -электронов одного из четырех атомов кислорода. Неспаренный электрон этого кислорода делокализован и создает избыток отрицательного заряда около каждого из четырех атомов кислорода, связанных с алюминием. Адсорбированные на таких алюмокислородных тетраэдрах ионы  $\text{NH}_4^+$  наряду с образованием водородных связей вступают в контактные взаимодействия с атомами кислорода, несущими избыточный отрицательный заряд, создавая мостиковые  $\text{OH}$ -группы:



Приведенная реакция протекает в этом случае при температуре выше 298 К. В связи с тем что молекулы аммиака зажаты в межслоевом пространстве, их удаление происходит только при 673 К. Это подтверждается анализом спектров ПМР (см. рис. 16, б): по мере нагревания  $\text{NH}_4$ -формы вермикулита и удаления аммиака ширина линий снижается.

В тетраэдрах второго типа также образуется ионно-ковалентная связь между атомами алюминия и кислорода, но с большей степенью ковалентности. Неспаренный электрон одного из атомов кислорода создает избыток отрицательного заряда около каждого из четырех атомов кислорода, который компенсируется обменным катионом. В связи с повышенной прочностью химических связей обменные ионы аммония не могут при низких температурах взаимодействовать с атомами кислорода этих тетраэдров. Их разложение на аммиак и протон обнаруживается при 973 К с образованием силанольной группы:



Отметим, что адсорбированные ионы аммония на центрах второго типа вермикулита более устойчивы при высоких температурах, чем структурные гидроксильные группы.



Анализ ИК-спектров в области валентных колебаний ОН-групп (см. рис. 17) показывает, что структурные гидроксильные группы при 3700 и 3620  $\text{см}^{-1}$  полностью удаляются после нагревания  $\text{NH}_4$ -формы вермикулита в течение 3 ч при 973 К. В отличие от указанных полос интенсивность полосы поглощения в области 3660  $\text{см}^{-1}$  с повышением температуры нагревания остается практически постоянной. Эта полоса, по-видимому, обусловлена силанольными группами, образовавшимися в результате разложения адсорбированных вермикулитом ионов аммония. Такое отнесение оправдано тем, что только силанольные группы в слоистых силикатах выдерживают столь высокую температуру нагрева [82]. Смещение полосы силанольных групп с 3750  $\text{см}^{-1}$  в низкочастотную область до 3660  $\text{см}^{-1}$  обусловлено главным образом их взаимодействием с соседними атомами кислорода в тетраэдре. Таким образом, исследование термической устойчивости адсорбированных вермикулитом  $\text{NH}_4^+$ -ионов позволило установить на его поверхности два типа энергетически неравноценных центров.

В последнее время для исследования кристаллохимических особенностей вермикулита используется ЯМР высокого разрешения. ЯМР спектры на ядрах  $^{27}\text{Al}$  и  $^{29}\text{Si}$  в естественных образцах вермикулита приведены в работах [83, 84]. В спектре ЯМР  $^{27}\text{Al}$  этого минерала наблюдается полоса с  $\delta = 64,4$  млн $^{-1}$ , относящаяся к алюминию в тетраэдрической координации, и слабая полоса с  $\delta = 2,1$  млн $^{-1}$ , принадлежащая алюминию в октаэдрической координации (относительно  $\beta\text{-NaAlO}_2$ ). Данные ЯМР на ядрах  $^{29}\text{Si}$  в вермикулите показали, что в его спектре присутствуют три полосы с  $\delta$  равной — 84,8; —88,7 и —92,9 млн $^{-1}$  (относительно тетраметилсилана), которые отнесены к кремнию, контактирующему соответственно с двумя атомами алюминия Q (2Al), с одним атомом алюминия Q (1Al) и не имеющего соседнего атома алюминия Q (0Al) [84].

Поскольку ковдорский вермикулит содержит большое количество изоморфных парамагнитных ионов  $\text{Fe}^{3+}$  (главным образом в тетраэдрической сетке; 6,2 % на  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [65]), исследование его методом ЯМР высокого разрешения представляет большие трудности [84]. В связи с этим спектры ЯМР высокого разрешения на ядрах  $^{29}\text{Si}$  ковдорского вермикулита не зарегистрированы.

Изучение спектров ЯМР  $^{27}\text{Al}$  с использованием сверхбыстрого механического вращения образцов под магическим углом было предпринято для выяснения изменения химии поверхности

вермикулита при терморазложении его обменных  $\text{NH}_4^+$ -ионов. Полученные данные представлены на рис. 18. Из него видно, что ширина линии ЯМР исходной  $\text{NH}_4$ -формы минерала составляет около 15 кГц (рис. 18, кривая 1). Прогрев  $\text{NH}_4$ -формы при 573, 773 и 973 К в течение 1 ч приводит к почти одинаковому изменению в спектре (см. рис. 18, кривая 2) — линия сужается примерно до 10 кГц и появляется вторая линия небольшой интенсивности с шириной около 15 кГц. С увеличением времени прогрева образцов при 973 К растет интенсивность второй линии (см. рис. 18, кривые 3, 4) и наблюдается ее сужение примерно до 10 кГц. При этом интенсивность первой линии падает.

Исследования, проведенные методом ЯМР высокого разрешения на ядрах  $^{27}\text{Al}$ , подтверждают данные о присутствии в тетраэдрической сетке вермикулита двух типов дефектных тетраэдров с различным распределением в них электронной плотности.

### 2.3. Катионообменные центры на боковых гранях

Как отмечалось, катионообменная способность боковых граней структуры силикатов вызвана избыточным отрицательным зарядом на атомах кислорода (гидроксильных группах), обусловленных валентной ненасыщенностью последних вследствие несовершенства кристаллов и разрыва на их краях химических связей.

Обменные катионы, адсорбированные боковыми гранями минералов, проявляют аномальные свойства. Установлено [52, 61, 68, 73], что при отмывке силикатов водой количество адсорбированных катионов зависит от их природы (табл. 6). Это объясняется тем, что при освобождении минерала от электролитов Li- и Na-формы подвергаются гидролизу [52, 61, 68]. Из табл. 6 следует, что если на боковых гранях адсорбированы катионы  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ , то заметной реак-

Таблица 6. Емкость обмена боковых граней минералов при разной природе адсорбированного катиона, мкмоль/г

Минерал	$\text{Li}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Rb}^+$	$\text{Cs}^+$	$\text{NH}_4^+$	$\text{Ba}^{2+}$	$\text{Al}^{3+}$
Каолинит								
глуховский	30	30	60	80	80	70	35	20
просьяновский	11	10	14	20	20	15	8	5
глуховецкий	9	9	17	20	20	18	9	6
Монтмориллонит								
пыжевский	45	40	95	120	120	100	50	30
черкасский	40	60	125	140	140	125	65	40
асканский	55	50	100	120	120	100	53	30
саригюкский	65	60	100	110	110	100	53	30
орландинский	40	40	80	100	100	80	40	25
Нонтронит побужский	50	50	90	110	110	90	45	30
Черкасская гидрослюда	50	50	85	100	100	80	43	25
Карачиевский глауконит	30	40	70	80	80	70	35	25
Черкасский палыгорскит	60	70	105	120	120	105	53	30

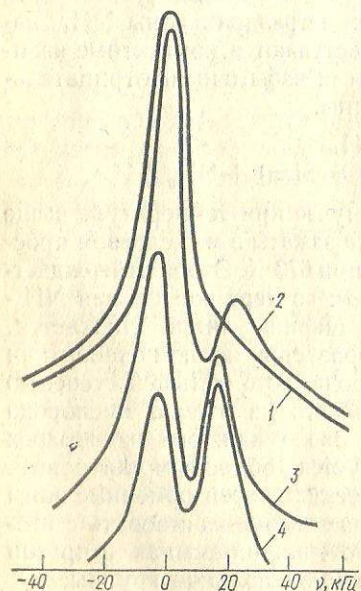


Рис. 18. Спектры ЯМР  $^{27}\text{Al}$ -образцов  $\text{NH}_4$ -формы вермикулита, прогретых при различных температурах:

1 —  $\text{NH}_4$ -форма; 2 — 573, 773, 973 К, 1 ч; 3 — 973 К, 3 ч; 4 — 973 К, 6 ч



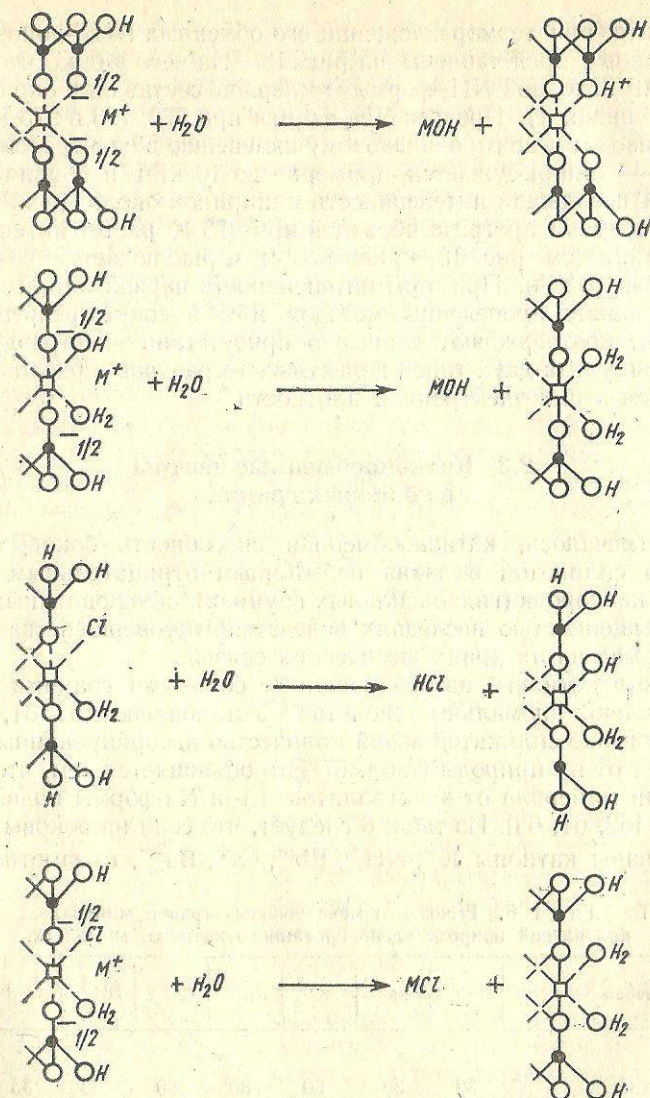


Рис. 19. Схема процесса гидролиза катионзамещенных форм слоистых силикатов

ции гидролиза не наблюдается. Это связано с тем, что благодаря значительной поляризуемости и менее выраженной их гидролизуемости перечисленные катионы более прочно связаны с поверхностью [52, 68]. Отметим, что попытки приготовить гомоионные Li- и Na-формы минералов при их обработке соответствующими солевыми формами синтетических ионообменников не увенчались успехом. Удалось лишь на 20 % увеличить содержание  $\text{Li}^+$ - и  $\text{Na}^+$ -ионов на боковых гранях си-

ликатов. Схема процесса гидролиза катионзамещенных форм слоистых минералов представлена на рис. 19.

Приведенные схемы гидролиза экспериментально подтверждаются при подготовке Li-и Na-форм силикатов — отмывка таких образцов от избытка электролитов сопровождается в конце операции подщелачиванием промывных вод и присутствием в них ионов хлора. Для предотвращения гидролиза Li-и Na-форм силикатов была предпринята попытка отмывки их этиловым спиртом. Приготовленные таким способом пробы были высушены при 378 К, а затем помещены в дистиллированную воду. Анализ интермицеллярного раствора показал, что в нем в течение 1 мес наблюдалось накопление обменных катионов и ионов хлора.

Представляет интерес, что ионы рубидия и цезия сорбируются боковыми гранями в большем количестве, чем остальные однозарядные катионы и даже двухзарядные ионы бария (см. табл. 6). Это можно объяснить тем, что благодаря высокой поляризуемости указанные катионы в нейтральной среде частично вытесняют протоны силанольных групп поверхности силикатов с образованием прочных связей  $\equiv \text{SiO}-\text{M}^+$ . Катионы рубидия и цезия, адсорбированные боковыми гранями, количественно не вытесняются с поверхности даже при обработке образцов раствором хлорида бария с концентрацией 0,5 моль/л. В отличие от других катионов они десорбируются с боковых граней при более высокой концентрации соляной кислоты — вместо раствора  $\text{HCl}$  с концентрацией 0,5 моль/л для них необходима обработка раствором с концентрацией 0,1 моль/л.

Иное поведение катионообменных центров наблюдается при адсорбции на боковых гранях ионов некоторых переходных металлов. Для выяснения механизма адсорбции переходных катионов на боковой поверхности силиката были использованы методы оптической спектроскопии и ЭПР [85]. В качестве объекта исследования выбран монтмориллонит оглаulinского месторождения, не содержащий парамагнитных примесей. В отличие от других работ [65, 86—88] образцы готовили в условиях избирательной адсорбции ионов базальной поверхностью или боковыми гранями минерала.

Исходную Li-форму минерала готовили по методике [52]. Адсорбцию ионов меди и марганца на базальной поверхности осуществляли следующим образом. К 1 %-й водной суспензии Li-монтмориллонита добавляли определенное количество 0,005 моль/л раствора  $\text{CuCl}_2$  или  $\text{MnCl}_2$ , имеющих рН 4 за счет предварительного введения соляной кислоты. Суспензию перемешивали в течение 0,5 ч. Чтобы избежать адсорбции исследуемых ионов на боковых гранях кристаллов минерала к суспензии затем прибавляли раствор  $\text{HCl}$  с таким расчетом, чтобы значение рН интермицеллярной жидкости в суспензии составляло 2,0, так как в этих условиях катионы  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  десорбируются с боковых граней. Этому способствует также то, что при такой кислотности в заметной степени протекает взаимодействие  $\text{H}^+$ -ионов с минералом, приводящее к выходу в раствор структурных ионов алюминия с последующей их обменной сорбцией на боковых гранях частиц [71]. Контроль емкости обмена боковых граней монтмориллонита показал, что



в течение 3 сут достигается полное насыщение поверхности ионами алюминия. После трехкратной отмывки таких образцов раствором кислоты (рН 4) суспензии помещали в наливные тефлоновые кюветы для получения ориентированных пленок и сушили при комнатной температуре. Так были приготовлены пленки монтмориллонита с содержанием на базальной поверхности 85 мкмоль/г ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и 90 мкмоль/г ионов  $\text{Mn}^{2+}$ . Влажность образцов соответственно составляла 20 и 23 %.

Адсорбцию ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  на боковых гранях минерала проводили по следующей методике. Предварительно приготовленные пленки Li-монтмориллонита нагревали 2 ч при температуре 503 К. Рентгенографически установлено, что базальный рефлекс для исходных пленок по сравнению с 1,28 нм снизился до 0,96 нм; это значит, что малые по размеру обменные ионы  $\text{Li}^+$ , расположенные на базальной поверхности, промигрировали в диоктаэдрические пустоты минерала или его междоузлия, нейтрализуя отрицательный заряд октаэдрической сетки. Поскольку слои алюмосиликата при этом сближаются, наблюдаемая после термообработки обменная способность силиката обусловлена центрами, расположенными на боковых гранях [52]. После нагрева пленки помещали в растворы  $\text{CuCl}_2$  или  $\text{MnCl}_2$  с концентрацией 0,15 моль/л (рН 4) и оставляли на 1 сут для установления равновесия. Пленки после отмывки от избытка электролита раствором  $\text{HCl}$  (рН 4) сушили при комнатной температуре. Содержание обменных ионов  $\text{Cu}^{2+}$  (или  $\text{Mn}^{2+}$ ) на боковых гранях монтмориллонита составило соответственно 30 и 20 мкмоль/г при влажности образцов 1,5 и 2,2 %. Спектры ЭПР образцов монтмориллонита, модифицированных ионами меди (II) и марганца (II), записывали на спектрометре фирмы «Varian» E9 при температурах 77–295 К. Оптические спектры регистрировали на спектрофотометре PQ-3.

Для выявления особенностей взаимодействия с поверхностью монтмориллонита ионов  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  и  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ , доминирующих в используемых для обработки минерала растворах, предварительно были изучены, кроме указанных выше, образцы, содержащие воду в более широком диапазоне концентраций. Найдено, что при влажности образцов менее 30 % в спектрах образцов при 295 и 77 К наблюдаются

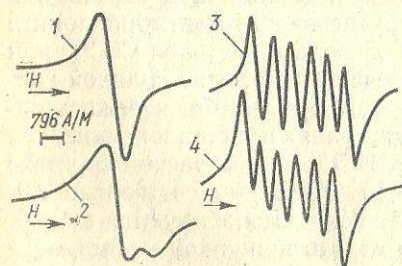


Рис. 20. Спектры ЭПР ионов  $\text{Cu}^{2+}$  (1, 2) и  $\text{Mn}^{2+}$  (3, 4), адсорбированных базальной поверхностью (1, 3) и боковыми гранями монтмориллонита (2, 4)

сигналы, характерные для свободных аквакомплексов меди и марганца, конкурирующая способность анионов которых как лигандов по сравнению с молекулами воды невелика [89].

На рис. 20 представлены спектры ЭПР исходных воздушно-сухих образцов минерала. Для таких образцов с адсорбированными ионами меди понижение влажности приводит к изменениям в спектрах ЭПР. Например, записанные при температуре 295 и 77 К спектры монт-

мориллонита, содержащего ионы меди на базальной поверхности, практически одинаковы, что можно интерпретировать в предположении октаэдрической координации ионов меди с сильным тетрагональным искажением, т. е. приблизительно плоско-квадратная конфигурация  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$  дополняется несущими отрицательный заряд атомами кислорода поверхности. Оси симметрии комплексов ориентированы, по-видимому, хаотично вблизи поверхности образца. Это обусловлено нерегулярностью распределения избыточного отрицательного заряда на поверхности в результате нестехиометрических изоморфных замещений в структуре минерала [90, 91] и различным состоянием адсорбированных ионов в межпакетном пространстве — они могут принадлежать одной или двум плоскостям.

В оптическом спектре воздушно-сухого  $\text{Cu}$ -образца (рис. 21, спектр 1) наблюдаются две полосы поглощения при 13 800 и 10 400  $\text{см}^{-1}$ , которые, по нашему мнению, можно отнести к переходам  ${}^2\beta_{1g} \rightarrow {}^2E_{2g}$  и  ${}^2\beta_{1g} \rightarrow {}^2\beta_{2g}$  соответственно. Исходя из анализа результатов работы [92], данные переходы характерны для ионов меди в октаэдрическом окружении с тетрагональным искажением (вытянутый октаэдр). Спектр ЭПР образцов с ионами  $\text{Cu}^{2+}$ , адсорбированными на боковых гранях кристаллов (см. рис. 20, спектр 1), свидетельствует о наличии здесь двух типов фиксированных ионов, так как он является суперпозицией двух линий: ранее рассмотренной и дополнительной линии меньшей интенсивности. В оптическом спектре этих образцов наблюдается широкая полоса поглощения с максимумом при 12 600  $\text{см}^{-1}$  (рис. 21, спектр 2). Ее положение характерно для гексааквакомплексов  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6$  [92]. Однако выделить составляющие из указанной полосы поглощения невозможно.

В отличие от ионов меди ионы  $\text{Mn}^{2+}$ , адсорбированные на различных центрах, образуют на поверхности только шестикоординированные аквакомплексы (см. рис. 20, спектры 3, 4) [89].

Для количественного определения параметров спектров ЭПР адсорбированных комплексов меди на базальной поверхности нами использовано выражение [89]

$$I(H) = \frac{2H_{\perp}^2}{H_{\parallel} \sqrt{(H_{\perp}^2 - H_{\parallel}^2)(H_{\perp} + H')}} \int_{H_{\parallel}}^{H_{\perp}} \frac{e^{-\frac{(H-H')^2}{\delta}} dH'}{\sqrt{H_{\perp} - H'}}.$$

При этом полагали, что форма каждой линии спектра является гауссовой. Как показали вычисления, это выражение хорошо описывает экспериментальные кривые, если принять  $H_{\parallel} = 0,283$  Тл,  $H_{\perp} = 0,314$  Тл,  $\sigma = 0,001$  Тл. В этих условиях получаем  $g_{\perp} = 2,083$ ,  $g_{\parallel} = 2,306$ . Найденная величина хорошо согласуется с параметрами спектров ЭПР для комплексов, где характер окружения и симметрия поли-

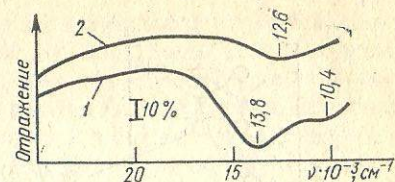


Рис. 21. Спектры диффузного отражения ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , расположенных на базальной поверхности (1) и на боковых гранях минерала (2)



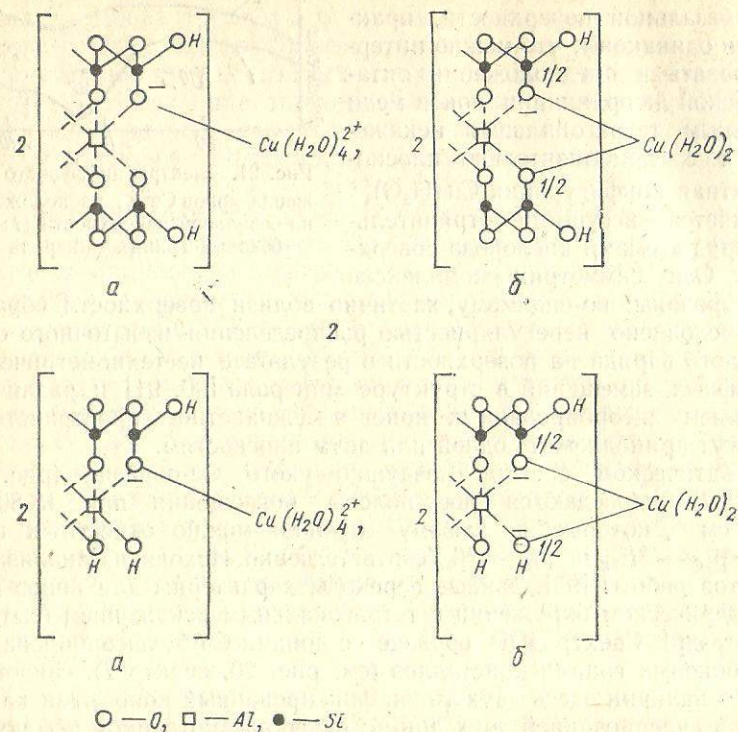


Рис. 22. Активные центры боковых граней монтмориллонита (1) и каолинита (2) с адсорбированными ионами меди (II)

эдры координационной сферы меди аналогичны [89]. Следует отметить, что значения  $g_{\parallel}$  и  $g_{\perp}$  можно получить в рамках теории кристаллического поля для ионов с электронной конфигурацией  $3d^9$  и имеющих тетрагонально искаженное октаэдрическое окружение [89]. В этом случае необходимо принять  $\Delta \sim 12\,000\text{ см}^{-1}$  и  $\lambda = 500\text{ см}^{-1}$ , тогда существенное отличие принятого значения  $\lambda$  свободного иона ( $830\text{ см}^{-1}$ ) можно объяснить эффектом ковалентности.

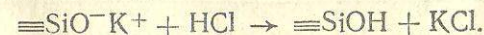
Обработка спектров комплексов меди, адсорбированных на боковых гранях минерала, с использованием приведенного выше выражения привела к следующим параметрам:  $g_{\parallel} = 2,099$ ;  $g_{\perp} = 2,05$ ;  $\sigma = 0,001\text{ Тл}$ . Представляет интерес меньшее различие значений  $g_{\parallel}$  и  $g_{\perp}$  по сравнению с аналогичными величинами для обнаруженной ранее формы. Это свидетельствует, что ионы меди (II) на боковых гранях находятся в двух состояниях, причем в последнем симметрия окружения иона более высокая. Полученные результаты можно объяснить, исходя из анализа данных о природе катионообменных центров боковых граней монтмориллонита [68]. Сорбция ионов меди здесь обусловлена избыточными отрицательными зарядами апикальных атомов кислорода вследствие их валентной ненасыщенности на краях частиц минерала.

На рис. 22 приведена схема расположения активных центров боковых граней монтмориллонита, адсорбировавших ионы меди [II]. В одном состоянии адсорбированные ионы меди, как и в случае базальной поверхности, связаны с двумя апикальными атомами кислорода, которые несут отрицательный заряд, что приводит к искажению октаэдрической координации (см. рис. 22, схема 1а). В другом образуется октаэдрический поверхностный комплекс меди (рис. 22, схема 1б). Показано, что последовательное снижение влажности образцов при их нагревании приводит к замещению молекул воды в координационной сфере изучаемых ионов атомами кислорода поверхности. В месте конечной локализации катионов атомы кислорода поверхности составляют приблизительно тетраэдрическое окружение ионов, так как в спектрах ЭПР термообработанных образцов наблюдаются широкие сигналы.

При исследовании механизма адсорбции ионов меди (II) на боковых гранях глуховецкого каолинита установлено, что только 5 % емкости обмена поглощается с образованием октаэдрических комплексов, а остальное количество образует тетраэдрические комплексы. Найдено также, что активные центры боковых граней силикатов обладают восстановительной способностью по отношению к некоторым катионам тяжелых металлов. Из анализа рассмотренных экспериментов вытекает, что катионообменные центры, локализованные на боковых гранях слоистых силикатов, проявляют специфические свойства.

#### 2.4. Поверхностные гидроксильные группы минералов

Поверхностные силанольные группы природных силикатов расположены главным образом на боковых гранях кристаллов (см. рис. 6). Атом кремния может нести одну или две силанольные группы. Для их количественного определения берут К-форму силикатов [61, 68, 93]. Ее выбор обусловлен тем, что обменные ионы  $K^+$  прочно связаны с поверхностью [68] и слабо поглощаются силанольными группами [94]. Методика анализа силанольных групп заключается в следующем [68]. К суспензии силиката с известной навеской прибавляют определенный объем раствора КОН с концентрацией 0,1 моль/л. При постоянном перемешивании магнитной мешалкой проводят кондуктометрическое титрование суспензии раствором HCl с концентрацией 0,1 моль/л. На рис. 23, а для примера приведены результаты титрования К-формы глуховского каолинита. Участок кривой I соответствует нейтрализации кислоты избытка прибавленной щелочи. Отрезок II относится к титрованию кислотой образовавшихся в щелочной среде  $\equiv SiO^-M^+$  групп в соответствии со схемой



Зная навеску минерала и расход соляной кислоты на титрование (отрезок на кривой II), нетрудно вычислить количество искомых силанольных групп. Справедливость такой интерпретации подтверждается анализом щелочного интермицеллярного раствора после отделения осадка центрифугированием. После реакции обмена сверхэквивалент-



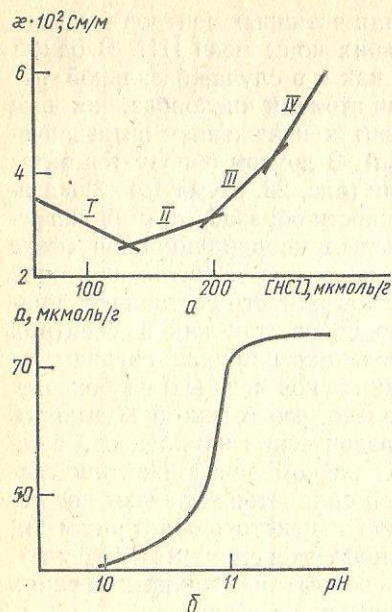


Рис. 23. Кривая обратного кондуктометрического титрования К-формы глуховского каолинита ( $m = 0,5$  г) (а) и влияние рН среды на количество силанольных групп, вступивших в реакцию нейтрализации (б)

ты можно получить и при работе в атмосфере воздуха. Небольшие примеси поликремниевых кислот в минерале не влияют на количественное определение его силанольных групп, так как в указанных пределах рН они интенсивно растворяются с образованием анионов  $H_3SiO_4^-$ , которые при добавлении в суспензии кислоты оттитровываются так же, как и содержащиеся в ней  $OH^-$ -ионы [94]. Количество силанольных групп на поверхности различных природных силикатов приведено в табл. 7.

Таблица 7. Содержание поверхностных гидроксильных групп, на К-форме силикатов, прогретых при разной температуре в течение 1 ч, мкмоль/г

Силикат	T, К	$\equiv SiOH; \equiv Si(OH)_2$	$\equiv Al(Fe)OH$
Каолинит глуховский	298—573	75	50
	673	120	100
	773	190	210
просьяновский	298—573	34	20
	673	67	50
	773	92	110

ное поглощение HCl обусловлено прямым титрованием OH-групп основного характера (отрезок III). Затем электропроводность суспензии увеличивается за счет накопления в ней свободной соляной кислоты (отрезок IV).

Для правильного выбора количества разбавленного раствора щелочи было выяснено влияние рН интермицеллярного раствора на количество силанольных групп, вступивших в реакцию нейтрализации [61, 68, 93]. Из рис. 23, б видно, что объем прибавляемой к суспензии щелочи был таким, чтобы рН интермицеллярного раствора находился в пределах 11,0—11,5. В отличие от кремнезема [95] в этих пределах рН не наблюдается растворение минералов, так как количество прибавленного раствора щелочи оттитровывается раствором HCl в эквивалентных количествах [68].

Описанное обратное кондуктометрическое титрование суспензий лучше вести в инертной атмосфере, чтобы избежать поглощения  $CO_2$  из воздуха. Поскольку время титрования, как правило, не превышает 15—20 мин, вполне удовлетворительные результа-

Продолжение табл. 7.

Силикат	T, К	$\equiv SiOH; \equiv Si(OH)_2$	$\equiv Al(Fe)OH$
глуховецкий	298—573	22	12
	673	46	30
	773	60	85
Монтмориллонит пыжевский	298—573	170	30
	673	175	30
	773	180	35
черкасский	298—573	180	40
	673	170	40
	773	175	50
Побужский нонтронит	298—573	180	50
	673	170	50
	773	160	40
Черкасский палыгорскит	298—573	410	90
	673	540	150
	773	560	160

Для исследования химической природы и термической устойчивости поверхностных силанольных групп силикатов использован метод ИК-спектроскопии [82]. Для сравнения взят аэросил фирмы Дегусса ( $S = 180$  м<sup>2</sup>/г). Чтобы исключить разрушение образцов с прибавлением раствора КОН для нейтрализации силанольных групп, их суспензии замораживали в жидком азоте, а затем сублимировали в вакууме. Полученные сухие образцы растирали 2—3 мин в агатовой ступке, прессовали под давлением 80 кг/мм<sup>2</sup> в прямоугольные пластинки (15 кг/см<sup>2</sup>) и помещали в вакуумную кювету из нержавеющей стали. Конструкция кюветы позволила проводить термообработку силикатов до 1273 К в вакууме  $1,33 \cdot 10^{-1}$ — $1,33 \cdot 10^{-2}$  Па.

Изучение поверхностных силанольных групп природных силикатов методом ИК-спектроскопии существенно затруднено из-за маскирующего наложения интенсивных полос поглощения внутримолекулярных гидроксильных групп и возмущения их адсорбированными молекулами воды. В результате этого искомая полоса или не наблюдается в спектре [63] или обнаруживается в виде слабо выраженного плеча 3730 см<sup>-1</sup> [96]. Поэтому для полного удаления адсорбированных молекул воды и объемных OH-групп образцы предварительно нагревали в вакууме в течение 2 ч при температуре 923 К. Полосы поглощения силанольных групп исследуемых минералов в области валентных колебаний 3750 см<sup>-1</sup>, приведенные на рис. 24, имеют одинаковую, несколько асимметричную форму и занимают одно и то же положение в спектре. Они различаются лишь интенсивностью, что свидетельствует об одинаковой природе силанольных групп на поверхности различных силикатов.

Следует отметить, что полоса поглощения 3750 см<sup>-1</sup> во взятых силикатах полностью исчезает после нагрева в течение 1 ч при 1073 К. В сепиолите силанольные группы выдерживают нагревание в течение 1 ч при 1103 К [97]. В связи с тем что силанольные группы кремнезема



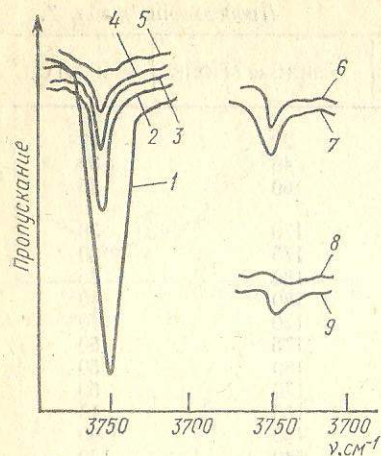


Рис. 24. Спектры поглощения валентных колебаний силанольных групп:

1 — аэросил; 2 — палыгорскит; 3 — палыгорскит, обработанный раствором КОН; 4 — палыгорскит, предварительно прогретый при 823 К 3 ч и обработанный КОН; 5 — аэросил, обработанный КОН; 6 — исходный каолинит; 7 — каолинит, обработанный КОН; 8 — исходный монтмориллонит; 9 — монтмориллонит, обработанный КОН

чество его силанольных групп снижается на  $0,6 \text{ мкмоль/м}^2$  (см. рис. 24, спектр 3), что соответствует их концентрации на поверхности исходного непрогретого образца. Наблюдаемая здесь полоса обусловлена, по-видимому, образованием новых силанольных групп в процессе перехода палыгорскита в метасостояние. Интенсивность полосы поглощения силанольных групп палыгорскита еще более уменьшается, если образец предварительно прогрет на воздухе при 823 К в течение 3 ч, а затем к его суспензии прибавлено определенное количество раствора КОН (см. рис. 24, спектр 4). Ее полному исчезновению также препятствует образование новых силанольных групп в процессе термовакуумной обработки силиката.

Полученные результаты качественно согласуются с данными электрохимических определений силанольных групп [61, 68, 93]. Однако их содержание, оцененное методом ИК-спектроскопии, приблизительно в 2 раза меньше, чем следует из кондуктометрических измерений. Такое различие связано, по-видимому, с тем, что электрохимическим методом определяется суммарное количество ОН-групп, свободных и возмущенных соседними гидроксильными. Последние удаляются с поверхности при термовакуумировании образцов, хотя и неполностью, о чем свидетельствует асимметричность полос поглощения силанольных групп.

Оценить содержание групп на поверхности каолинита и монтмориллонита описанным выше путем невозможно вследствие значительного

устойчивы до 1273 [98], вытекает весьма важный вывод, что в приготовленных образцах отсутствовали примеси кремнезема. Поэтому метод ИК-спектроскопии может служить одним из способов контроля примесей кремнезема в природных минералах.

Так как пластинки палыгорскита и аэросила обладали почти одинаковым рассеянием ИК-излучения при равной их толщине и площади, возникает возможность оценить содержание силанольных групп на поверхности природного силиката по соотношению оптических плотностей полосы  $3750 \text{ см}^{-1}$  [99]. Если полагать, что концентрация групп ОН аэросила при указанных выше условиях термовакуумирования составляет  $2,5 \text{ мкмоль/м}^2$  [98], то их содержание на поверхности палыгорскита равно  $1,2 \text{ мкмоль/м}^2$  (см. рис. 24, спектр 2). После прибавления к суспензии К-палыгорскита определенного количества раствора КОН, последующей сушки и термообработки в вакуумной кювете коли-

расстояния ИК-излучения таблетками этих минералов. После замещения протонов силанольных групп исходного каолинита на  $\text{K}^+$ -ионы интенсивность полосы поглощения  $3750 \text{ см}^{-1}$  в его спектре уменьшается в 2 раза (см. рис. 24, спектры 6, 7). Как и в случае палыгорскита, это вызвано его переходом в метасостояние и образованием новых силанольных групп. После указанных обработок аналогичная картина наблюдается и в спектрах монтмориллонита (см. рис. 24, спектры 8 и 9). Поскольку структура аэросила не претерпевает существенных изменений по сравнению с природными силикатами, после нейтрализации его силанольных групп раствором КОН, последующей сушки и термовакуумной обработки полоса поглощения ОН-групп практически не наблюдается (см. рис. 24, спектр 5). Таким образом, полученные результаты показывают, что использование метода ИК-спектроскопии перспективно при изучении свойств силанольных групп природных силикатов.

В табл. 7 приведены результаты определения количества силанольных групп после предварительного прогрева К-форм образцов и их гидратации. Боковые грани каолинита и палыгорскита претерпевают изменения после прогрева при 673—773 К. Как указывалось, это связано с тем, что при данных температурах оба минерала претерпевают структурные изменения: каолинит начинает переходить в мета-форму, а палыгорскит — в палыгорскит II [3, 73]. Из этих данных следует, что метод термообработки некоторых силикатов и последующей их гидратации можно использовать для увеличения адсорбированных свойств их поверхности.

Гидроксильные группы основного характера также находятся на боковых гранях кристаллов у ионов алюминия (железа, магния) (см. рис. 6). Их необходимо отличать от объемных ОН-групп, выполняющих роль мостика между двумя атомами алюминия в октаэдрической сетке минералов [100].

Количественное определение ОН-групп основного характера ведут методом обратного кондуктометрического титрования [93, 101]. В отличие от силанольных групп их анализ этим способом осложнен взаимодействием минерала с кислотой [71]. Как установлено, при добавлении к суспензиям глуховского каолинита и пыжевского монтмориллонита раствора кислоты на их боковых гранях обнаруживаются обменные ионы алюминия. Их количество составляет для каолинита 25, для монтмориллонита 40  $\text{мкмоль/г}$  при рН интермицеллярного раствора 3—2. С понижением рН это количество увеличивается в результате разрушения минералов. Появление обменных ионов алюминия связано главным образом со взаимодействием центров  $g$  с кислотой (см. рис. 6). Вследствие нейтрализации двух ОН-групп протонами возникает ион  $\text{Al}^+$ , который адсорбируется на боковых гранях, вытесняя два иона калия. Аналогичная картина будет наблюдаться, если недостаточно очищенный материал содержит гидроксиды алюминия или железа. Поэтому количество ОН-групп, определенное по описанному методу, всегда завышено.

Для каолинита, например, удобным и хорошо воспроизводимым методом является способ одновременного определения количества сила-



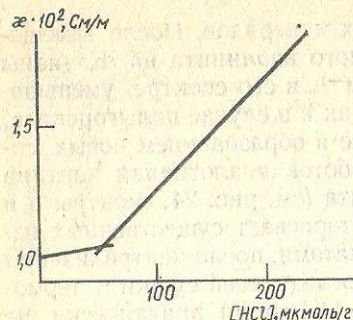
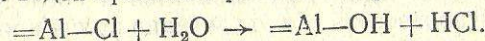


Рис. 25. Кондуктометрическое титрование суспензии К-формы глуховского каолинита в растворе KCl с концентрацией 0,01 моль/л раствором HCl концентрации 0,1 моль/л

онзамещенных форм обработкой растворами хлоридов металлов OH-группы обмениваются на ионы  $Cl^-$ :



Как отмечалось, в процессе отмывки образцов от электролитов дистиллированной водой протекает реакция гидролиза



Следует отметить, что использование ИК-спектроскопии для изучения гидроксильных групп основного типа не принесло успеха. Это связано с отсутствием существенных различий между ними и структурными OH-группами, а также низкой их термостойкостью. Последняя была оценена химическим способом — метоксилированием поверхности диазометаном. Найдено, что после обработки минералов в диапазоне температур 573—673 К общее количество поверхностных OH-групп снижается в 1,5—2,0 раза. Поскольку, как установлено, силанольные группы устойчивы до 1073 К, найденное снижение связано, по-видимому, с удалением с поверхности OH-групп основного характера.

После термической обработки силикатов и последующей их гидратации количество основных OH-групп у каолинита и палыгорскита увеличивается (табл. 8). Это связано, как упоминалось, с переходом каолинита в метасостояние, а палыгорскита — в палыгорскит II.

Таблица 8. Концентрация активных центров на боковой поверхности кристаллов каолинита

Каолинит	K*	$S_{уд}$ , м²/г	$S_{бок}:$ : $S_{уд}$	$a$ , ммоль/м² боковых граней	$\equiv SiOH$ , ммоль/м²	$\equiv AlOH$ , ммоль/м²
Глуховский	1,2	10	0,164	11,0	12	7,3
Просняновский	1,0	20	0,159	9,5	11	8,2
Глуховский	0,3	70	0,089	11,0	12	10,0

\* K — константа кристалличности по Д. Хинкли [20].

В работе [102] сделана попытка оценить концентрацию различных центров на боковой поверхности каолинита. Средние размеры частиц минералов определены методом электронной микроскопии [103]. При этом вычисленная удельная поверхность силиката по данным электронной микроскопии хорошо совпадала с экспериментально установленной [103]. Если отношение боковой поверхности частиц минерала ( $S_{бок}$ ) к удельной поверхности ( $S_{уд}$ ) равно отношению боковой к суммарной поверхности усредненной частицы, то можно найти величины боковой поверхности частиц взятых силикатов и вычислить концентрацию на ней активных центров [103].

Как видно из табл. 8, концентрация активных центров различной природы на боковых гранях кристаллов каолинита практически не зависит от степени совершенства структуры минералов. Отметим также, что их плотность весьма велика: на площади размером  $1,5 \times 2,0 \text{ нм}^2$  сосредоточено одновременно три центра различной природы. Эти данные свидетельствуют, что следует ожидать высокой реакционной способности боковых граней минералов в различных химических процессах с участием природных силикатов. Полученные экспериментальные результаты хорошо согласуются с теоретическими расчетами [13, 63].

## 2.5. Изучение кислотных центров катионзамещенных форм силикатов методом спектрофотометрии

Экспериментальным подходом для установления природы кислотных центров силикатов является использование молекул-зондов — индикаторов Гаммета [104]. В отличие от индикаторного титрования для оценки природы кислотно-основных центров наиболее распространенное получил метод электронной спектроскопии адсорбированных молекул красителей, существенно изменяющих свои оптические свойства при взаимодействии с активными центрами поверхности [105—110]. Однако в последнее время основной принцип метода — перенос свойств индикатора из растворов на поверхность — начинает вызывать сомнения, в связи с его невыполнением [111]. Это обусловлено тем, что на поверхности твердых тел молекулы-зонды, кроме взаимодействия с кислотно-основными центрами, подвергаются влиянию других факторов, таких, как неоднородное электростатическое поле поверхности, возмущающее действие обменных катионов, энергия адсорбции и количество центров и др. [112—117]. Наряду с этим установлено [111], что спектры комплексов азосоединений с апротонными кислотными центрами часто имеют полосы поглощения, совпадающие с таковыми для протонированных форм красителей. Поэтому для получения правильной информации о кислотно-основных свойствах твердой поверхности с использованием этого метода необходимы предварительные сведения о природе ее активных центров и их химической устойчивости в условиях эксперимента. Например, квантовохимические расчеты кластеров каолинита показали [63], что на его боковых гранях локализован



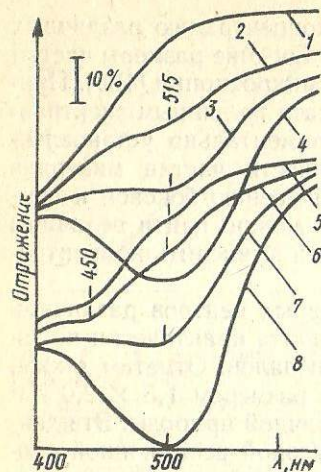


Рис. 26. Электронные спектры ААБ, сорбированного на Na- (1), K- (2), Ca- (3), Mg-фторгекторите (4); K- (5), Rb- (6), Na- (7), Zr-каолините (8). Температура предварительного вакуумирования 443 К

Раствор ААБ в гексане характеризуется полосой поглощения с максимумом 385 нм. В кислой среде в зависимости от концентрации кислоты существуют три таутомерные формы, известные в литературе под названием хиноидной (или бензоидной) и аммонийной. Каждая из таутомерных форм характеризуется одной полосой поглощения: хиноидная — 495, аммонийная — 325 нм [121]. Увеличение концентрации кислоты ( $H_2SO_4$ ) до 5 % приводит к появлению нового максимума 430 нм (третья таутомерная форма), характерного для двухзарядной формы индикатора. Последняя образуется присоединением протонов к азо- и аминогруппе индикатора [126].

На рис. 26—28 представлены спектры ААБ, сорбированного на катионзамещенных формах фторгекторита и каолинита. Из них следует, что на поверхности всех образцов, за исключением Na-фторгекторита, взятого для сравнения, наблюдаются полосы поглощения однопротонированного индикатора в области 510—515 нм. Наблюдаемый некоторый bathochromic сдвиг указанного максимума по сравнению с раствором (495 нм) объясняется влиянием поля поверхности сорбентов на молекулы адсорбированного индикатора. В случае Na-фторгекторита отсутствие поглощения в области 500 нм можно объяснить тем, что данный образец, полученный спеканием оксидов, не содержит активных центров, кроме обменных ионов  $Na^+$ . Показано [109], что ионы щелочных металлов могут образовывать координационную связь с молекулами адсорбированного индикатора, но не могут вызывать диссоциацию молекул воды с образованием бренстедовских кислотных центров. Именно наличием последних можно объяснить протонизацию мо-

широкий спектр кислотных и основных центров, большинство которых можно определить опытным путем [68]. Для экспериментального подтверждения таких теоретически установленных активных центров поверхности, как координационно связанные с алюминием (железом, магнием) молекулы воды, перспективным методом является электронная спектроскопия.

В работах [118—120] в качестве индикатора для изучения кислотных центров катионзамещенных форм природных силикатов выбран *n*-аминоазобензол (ААБ) с  $pK_a + 2,8$  [104]. Для спектральных исследований порошки слоистых силикатов вакуумировали в течение 7 ч при 343—513 К и остаточном давлении  $10^{-2}$  Па. Насыщение образцов индикатором, чистоту которого устанавливали хроматографически, проводили из паровой фазы при 333 К в течение 24 ч. Спектры диффузного отражения регистрировали на спектрофотометре СФ-10 и Spesord с использованием стандартных кювет толщиной 1 см.

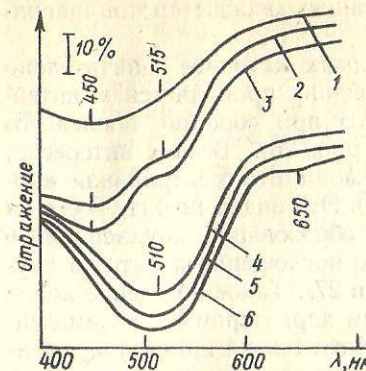


Рис. 27. Электронные спектры ААБ, сорбированного на H- (1), Ca- (2), Ba- (3), Sr- (4), Mg- (5), Al-каолините (6). Температура предварительного вакуумирования H-формы 373 К

Рис. 28. Электронные спектры ААБ, сорбированного на предварительно дегидратированном при 343 (1), 443 К (2, 3) Sr-каолините. В образце 3 обменные катионы расположены только на боковых гранях минерала. Спектр 4 — образец 2 после насыщения его парами воды при  $P/P_s \approx 1,0$ ; спектр 5 — образец 2 после насыщения парами воды при  $P/P_s \approx 1,0$  и нагревании при 333 К

лекул ААБ при его адсорбции на Na-каолините. Бренстедовские кислотные центры образуются в данном случае на боковых гранях кристаллов каолинита [118]. Источником их могут быть силанольные группы кислотного характера и молекулы воды, связанные со структурными ионами алюминия. Отметим также, что при отмывке Na-форм сорбентов от избытка электролита на их боковых гранях проходит гидролиз [68].

Образовавшиеся в результате этого процесса ионы алюминия переходят в обменное положение и экранируются гидроксильными группами основного характера. Однако такие центры не могут вызывать ионизацию молекул индикатора. Вследствие того, что процесс гидролиза протекает не до конца (см. табл. 6), ААБ может протонироваться на неразрушенных центрах. Появление поглощения в области 510 нм для K-фторгекторита можно объяснить образованием  $[Mg(H_2O)_n]^{2+}$ -центров, способных протонизировать молекулы ААБ. В K-каолините, наряду с полосой поглощения протонированного индикатора, наблюдается поглощение в области 450 нм, которое можно отнести по аналогии с растворами ААБ в  $H_2SO_4$  к дважды протонированному на поверхности ААБ.

Образование двухзарядных катионов ААБ объясняется химической устойчивостью K-формы, а также Rb- и Cs-форм по сравнению с Li- и Na-формами каолинита. При подготовке таких катионзамещенных форм процесс гидролиза практически не наблюдается (см. табл. 6), что, в свою очередь, способствует сохранению на боковых гранях ионов алюминия и связанных с ними молекул воды.

Очевидно, концентрация протонов, образовавшихся вследствие диссоциации молекул воды в поле структурных ионов алюминия, здесь



весьма высока, что и приводит к образованию дважды протонированной формы индикатора.

Поляризуемая способность двухзарядных катионов значительно выше, чем однозарядных, и это соответственно проявляется в интенсивности однопротонированных форм ААБ при сорбции последнего на Са- и Mg-образцах фторгекторита (см. рис. 26). Весьма интересно, что при сорбции ААБ на Са- и Mg-формах каолинита спектральная картина существенно изменяется (см. рис. 27). Это видно прежде всего из того, что для Са-каолинита наблюдается образование двухзарядного катиона индикатора (450 нм). Аналогичное поглощение имеется в случае Sr- и Ba-форм каолинита (см. рис. 26 и 27). Такое поведение ионов  $Mg^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  можно объяснить различным характером их взаимодействия боковыми гранями. Ион магния имеет малый кристаллографический радиус и поэтому может легко замещать структурные ионы алюминия, расположенные на боковых гранях минерала. Данное предположение подтверждается экспериментально [120]. Таким образом, при получении Mg-форм каолинита разрушаются активные центры, связанные со структурными ионами алюминия на боковых гранях минерала. Ионы кальция не могут изоморфно замещать ион  $Al^{3+}$ , поэтому активные центры на боковых гранях в случае Са-форм каолинита сохраняются.

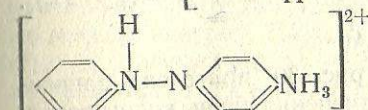
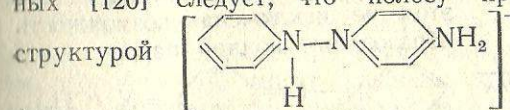
Интересно также отметить, что при повышении температуры вакуумирования Са-, Sr- и Ba-форм каолинита интенсивность полосы поглощения при 450 нм становится доминирующей в спектре (см. рис. 28). Это свидетельствует о дополнительном образовании протонов, которые и вносят существенный вклад в образование дважды протонированных форм индикатора.

При исследовании образцов каолинита, у которых обменные катионы адсорбированы только на его боковых гранях, интенсивность однозарядного катиона (510 нм) резко возрастает. Особенно это хорошо заметно в случае Са-, Sr- и Ba-форм (рис. 27). Вероятно, подобное явление обусловлено изменением топохимии боковых граней каолинита после миграции в его структуру ионов  $Li^{+}$  с образованием подвижных протонов.

Отметим также, что при адсорбции ААБ на Al-форме каолинита наблюдалось лишь поглощение однопротонированной формы индикатора (рис. 27). Подобная спектральная картина наблюдалась при изучении состояния ААБ на кислотно-активированных образцах монтмориллонита [122]. Это позволило предположить, что в процессе кислотной активации можно приготовить Al-форму минерала, а не H-форму, поскольку для последней характерно наличие двух полос поглощения — 450 и 510 нм (см. рис. 27). На Al- и кислотно-активированных образцах слоистых силикатов с адсорбированных ААБ протекают и вторичные процессы, которые обнаруживаются по поглощению в области 650 нм (см. рис. 27). Поглощение в данной области мы наблюдаем и в других катионзамещенных формах каолинита, однако после насыщения образцов парами воды при  $P/P_s = 1,0$  с последующим нагреванием при 333 К (см. рис. 28).

Как отмечалось, применение метода электронной спектроскопии

часто ограничивается трудностями однозначной интерпретации наблюдаемых полос адсорбированных красителей. Поэтому в настоящее время возрастает роль квантовой химии, которая, исходя из экспериментальных данных, может более точно описать элементарные стадии адсорбции индикаторов [123]. В работе [124] выполнены квантовохимические расчеты различных моделей взаимодействия красителей с кислотными центрами, в частности с протонами различного типа. Из сравнения вычисленных [124] и экспериментальных данных [120] следует, что полосу при 510 нм можно описать структурой

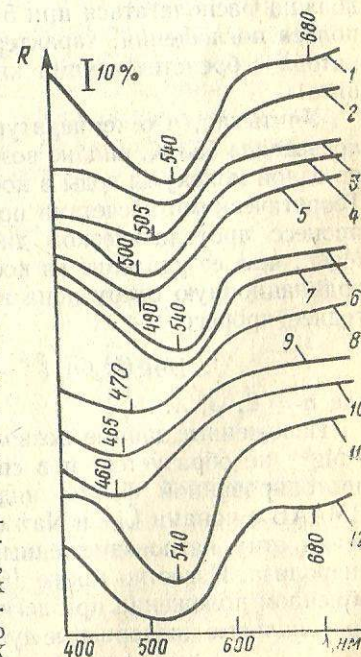


Кроме предложенного выше отнесения полосы при 650 нм, ее можно объяснить образованием трижды протонированной формы красителя [124].

В работе [125] в качестве индикатора активных центров каолинита выбран *n*-диметиламиноазобензол (ДМААБ),  $pK_a$  которого составляет 3,3. В видимой области спектра раствор ДМААБ в нейтральных растворителях характеризуется дублетной полосой поглощения 395 и 410 нм, которая относится к  $\pi\pi^*$ -переходу в системе сопряженных  $\pi$ -связей таутомерных форм. При растворении в кислоте индикатор может присоединять протон к диметиламино- или азогруппе. В первом случае наблюдается коротковолновой сдвиг  $\pi\pi^*$ -перехода (325 нм), во втором — длинноволновой (дублетная полоса 515 и 540 нм).

При адсорбции ДМААБ на образцах каолинита с ионами щелочных и щелочноземельных металлов в обменном комплексе в видимой области спектра наблюдаются две полосы поглощения (рис. 29). Положение более коротковолновой полосы поглощения изменяется от 460 нм для Cs-формы до 510 нм для Са-формы. В то же время положение второй полосы поглощения в области 540 нм остается неизменным для всех исследуемых образцов и характеризует взаимодействие молекул индикатора с брэнстедовскими кислотными центрами каолинита [125].

Рис. 29. Электронные спектры ДМААБ, сорбированного на Al- (1), Mg- (2), Са- (3), Sr- (4), Ba- (5), Li- (6), Na- (7), K- (8), Rb- (9), Cs-формам (10) каолинита. Спектр 11 — образец 10 после насыщения парами воды при  $P/P_s \approx 1,0$ ; спектр 12 — образец 11 после термообработки при 323 К





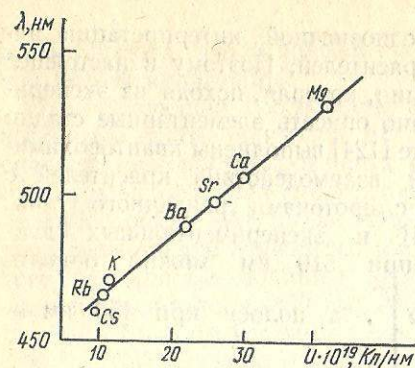
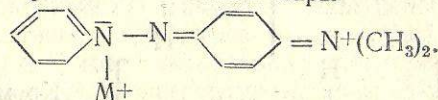


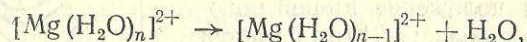
Рис. 30. Зависимость положения длин волн ( $\lambda$ ) комплекса ДМААБ ·  $M^{n+}$  от электростатического потенциала

Зависимость положения коротковолнового максимума индикатора от поляризующей способности обменных катионов позволяет предположить образование ассоциата ДМААБ ·  $M^{n+}$ , где  $n = 1, 2$ . Связь в комплексе осуществляется за счет взаимодействия обменных катионов с азогруппой индикатора. При этом не исключена возможность образования ионной пары



На рис. 30 приведена зависимость изменения длины волны коротковолнового максимума полосы поглощения комплексов ДМААБ с различными обменными катионами от электростатического потенциала катионов  $u = Ze/g$ . Как видно, эта зависимость прямолинейна для ионов щелочных металлов больших размеров и ионов щелочноземельных металлов. Особый интерес представляет возможность образования комплекса ДМААБ ·  $Mg^{2+}$ . Известно, что он  $Mg^{2+}$  обладает наибольшей поляризующей способностью в ряду  $Mg^{2+} > Ca^{2+} > Sr^{2+} > Ba^{2+}$ . Поэтому полоса поглощения, характерная для комплекса ДМААБ ·  $Mg^{2+}$ , исходя из построенной зависимости (см. рис. 30), должна располагаться при 540 нм. Однако в этой области размещена полоса поглощения, характеризующая взаимодействие молекул индикатора с бренстедовскими кислотными центрами поверхности каолинита.

Учитывая, что температура дегидратации Mg-формы минерала не превышала 553 К, вполне возможно допустить наличие по крайней мере одной молекулы воды в координационной сфере обменного катиона. Теоретическими расчетами показано, что энергетически более выгоден процесс протолитической диссоциации молекулы воды в поле иона  $Mg^{2+}$ , чем ее удаление из координационной сферы [126]. Если в координационную сферу иона входят две и более молекул воды, то выгоднее процесс



где  $n = 2, 3, \dots$

Изложенные данные позволяют утверждать, что ассоциат ДМААБ ·  $Mg^{2+}$  не образуется, и в спектре наблюдается полоса поглощения протонированной формы индикатора. Не формируются комплексы ДМААБ с ионами  $Li^+$  и  $Na^+$  (см. рис. 29). Как отмечалось, при получении этих катионзамещенных форм каолинита протекают процессы гидролиза. Известно также [68], что ионы  $Li^+$  и  $Na^+$ , находящиеся в обменном положении при дегидратации минерала, углубляются в дитригональные кислородные лунки и поэтому не могут взаимодействовать

с молекулами индикатора. Полосы поглощения, наблюдающиеся в спектре (см. рис. 29) при адсорбции ДМААБ на Li- и Na-формах каолинита, характеризуют протонированную форму индикатора. Ее образование можно объяснить взаимодействием ДМААБ с протонами диссоциированных молекул воды, входящих в координационную сферу структурного иона  $Al^{3+}$ , расположенного на боковых гранях каолинита. Данное предположение подтверждается результатами, полученными при адсорбции ДМААБ на Al-форме минерала: в спектре наблюдается лишь поглощение в области 540 нм (см. рис. 29).

Предложенная интерпретация сдвига полос поглощения не однозначна. При низких температурах нагрева образцов обменные катионы второй группы могут содержать координационно связанные молекулы воды, способные поляризоваться с образованием бренстедовских кислотных центров. Поэтому можно предположить, что полосы поглощения, приведенные на рис. 29 и отнесенные к молекуле красителя, которые поляризованы в поле обменных катионов, могут быть обусловлены образованием водородных связей между азокрасителем и поляризованными молекулами воды координационной сферы обменных катионов [127]. На рис. 31 приведена зависимость  $\lambda_{\max}$  для n-ДМААБ от рК гидролиза аквакомплексов  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  и  $Ba^{2+}$  [127]; видна корреляция между этими величинами, свидетельствующая о справедливости сказанного. Для окончательного вывода о механизме адсорбции красителя необходимы дополнительные эксперименты.

Несколько иная спектральная картина наблюдается при адсорбции ДМААБ на образцах каолинита, у которых обменные катионы расположены в основном на боковых гранях. Как следует из рис. 32, в спектре для всех катионзамещенных форм минерала при адсорбции индикатора доминирующим становится поглощение в области 540 нм. Наиболее четко это прослеживается при сопоставлении спектров ДМААБ, адсорбированного на K-, Rb- и Cs-формах каолинита, полученных двумя способами (например, кривая 10 на рис. 29 и кривая 4 на рис. 32). Найденные результаты позволяют утверждать, что после миграции ионов  $Li^+$  в структуру минерала и нейтрализации избыточ-

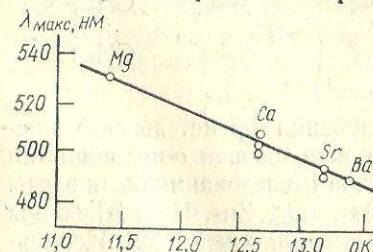


Рис. 31. Зависимость  $\lambda_{\max}$  электронных спектров поглощения адсорбированных молекул n-ДМААБ от рК гидролиза аквакомплексов обменных катионов

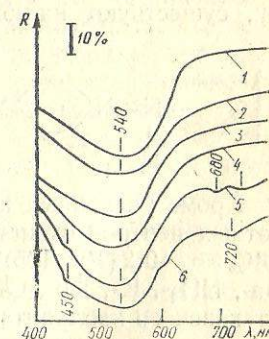


Рис. 32. Электронные спектры ДМААБ, сорбированного на Mg- (1), Ca- (2), K- (3), Cs-формах (4) каолинита, у которых обменные катионы расположены на боковых гранях. Спектр 5 — образец 4 после насыщения парами воды при  $P/P_s \approx 1,0$ ; спектр 6 — образец 5 после термообработки при 323 К



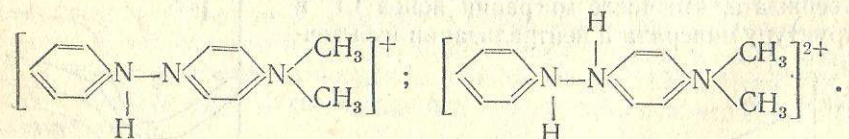
ного отрицательного заряда возрастает число бренстедовских кислотных центров. Рост бренстедовской кислотности каолинита можно объяснить изменением некоторых активных центров на боковых гранях минерала после миграции ионов  $\text{Li}^+$ .

Анализ строения боковых граней каолинита (см. рис. 6) показывает, что обменные катионы образуют прочную связь с матрицей и не должны, по-видимому, существенно влиять на адсорбированные молекулы индикатора. Действительно, в спектрах, приведенных на рис. 32, практически не наблюдается максимумов, относящихся к образованию ДМААБ ·  $\text{M}^{n+}$ .

Образование подвижного протона может быть связано с изменением центра б (см. рис. 6, схему 3) после прогрева Li-формы минерала. Это подтверждается изучением процесса полимеризации стирола на Cs-формах, приготовленных обоими способами. Известно [129], что полимеризация стирола на поверхности минералов происходит только по катионному механизму на бренстедовских кислотных центрах. Показано, что на Cs-форме, полученной по первому способу, количество образовавшегося полимера составляет 2,7 мг/г, а по второму способу — 12,2 мг/г. Это свидетельствует, что в последнем случае на боковых гранях каолинита образовались новые кислотные центры, которые мы относим к подвижным ионам  $\text{H}^+$ .

Необходимо отметить, что при насыщении K-, Rb- и Cs-форм каолинита, полученных после миграции обменных ионов  $\text{Li}^+$ , парами воды при  $P/P_s \approx 1,0$  наряду с поглощением в области 660 нм, которое, как показано [130], характеризует образование 1,4 бис-(4-диметиламинофенилазо)бифенила, появляется полоса поглощения в области 600 нм (см. рис. 32). Наблюдаемое поглощение свидетельствует об образовании на поверхности этих солевых форм минерала радикальных форм красителя, природа которого пока не выяснена.

Согласно теоретическим расчетам [131], полосу поглощения в области 540 нм [125] следует отнести к структурам, которые, по-видимому, существуют на поверхности совместно:



Кроме указанных красителей, для изучения бренстедовских кислотных центров слоистых силикатов был использован о-нитроанилин ( $\text{pK}_a = -0,2$  (104, 105)). В качестве объектов исследования были взяты Na-,  $\text{NH}_4$ -, K-, Rb-, Cs-, Mg-, Ca-, Sr-, Ba-, Cd-, Zn-, H- и Al-формы глуховского каолинита и пыжевского монтмориллонита [132]. Использован также алюмосиликатный катализатор (АСК) с содержанием алюминия в пересчете на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  12 % ( $S \approx 200 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $S \approx 60 \text{ м}^2/\text{г}$ ).

Для спектральных исследований образцы слоистых силикатов предварительно вакуумировали в специальных бесшмазочных стеклянных кюветах в течение 7 ч при 473—553 К до остаточного давления  $10^{-2}$  Па (для H-форм термовакuumная обработка проводилась при 353 К), АСК

и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  предварительно прогревали на воздухе при 773—973 К на протяжении 2 ч, затем вакуумировали при 553 К.

Адсорбцию хроматографически чистого о-нитроанилина проводили из паровой фазы при комнатной температуре. Адсорбцию паров воды осуществляли при атмосферном давлении.

Молекула о-нитроанилина содержит электроноакцепторную ( $-\text{NO}_2$ ) и электронодонорную ( $-\text{NH}_2$ ) группы. Спектр индикатора в неполярных растворителях (гексан, гептан, циклогексан) состоит из трех полос поглощения — 382, 273 и 234 нм, которые характеризуют соответственно переходы  $n_{\text{NH}_2} \rightarrow \pi_{\text{NO}_2}^*$ ,  $\pi_K \rightarrow \pi_{\text{NO}_2}^*$  и  $n_{\text{NH}_2} \rightarrow \pi_K^*$  [133]. Большой интерес с экспериментальной точки зрения представляет поведение наиболее длинноволновой полосы поглощения (382 нм), обусловленной переносом заряда с несвязывающей орбитали атома аминогруппы на вакантную орбиталь нитрогруппы. Поведение такой полосы поглощения в различных растворителях обсуждено в работах [133, 134]. По мнению авторов [134], батохромный сдвиг данной полосы при переходе от неполярных к гидроксилсодержащим растворителям обусловлен взаимодействием молекул растворителя с атомами кислорода нитрогруппы о-нитроанилина.

Наличие внутримолекулярной водородной связи в молекуле о-нитроанилина приводит к *цис*-конфигурации в расположении  $\text{NH}_2$ - и  $\text{NO}_2$ -групп относительно плоскости бензольного кольца, что, в свою очередь, оказывает наиболее благоприятные условия для переноса заряда [135]. При добавлении индикатора в водные растворы  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HCl}$  в спектре отсутствует длинноволновая полоса поглощения и наблюдается поглощение в области 280 нм, характерное для нитробензола. Это свидетельствует о присоединении протона к атому азота аминогруппы и исключении неподеленной пары электронов из цепи сопряжения.

На рис. 33 и 34 представлены спектры диффузного отражения о-нитроанилина, сорбированного на различных катионзамещенных формах каолинита. Аналогичные результаты получены и для катионзамещенных форм монтмориллонита, позволяющие предположить, что основную роль при взаимодействии с молекулами индикатора играет валентное состояние обменного катиона, а не его поляризующая способность. Действительно, в зависимости от положения полосы поглощения в области 440—475 нм катионзамещенные формы минерала можно разделить на три группы. К первой относятся образцы каолинита и монтмориллонита с одновалентными обменными катионами  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  и  $\text{NH}_4^+$ . Для данных образцов полоса поглощения расположена при 440 нм. Если в обменном комплексе минералов находятся ионы  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$  (вторая группа), то полоса наблюдается и при сорбции о-нитроанилина на смешанных  $\text{MO} \cdot \text{SiO}_2$  катализаторах ( $\text{M} = \text{Mg}, \text{Zn}$ ) [136], тогда как на чистом она расположена при 430 нм [137].

К третьей группе относятся образцы каолинита и монтмориллонита с  $\text{NH}_4^+$ -,  $\text{H}^+$ - и  $\text{Al}^{3+}$ -ионами в обменном комплексе. Указанные катионзамещенные формы при сорбции о-нитроанилина наряду с поглощением в коротковолновой области спектра (440—460 нм) содержат и



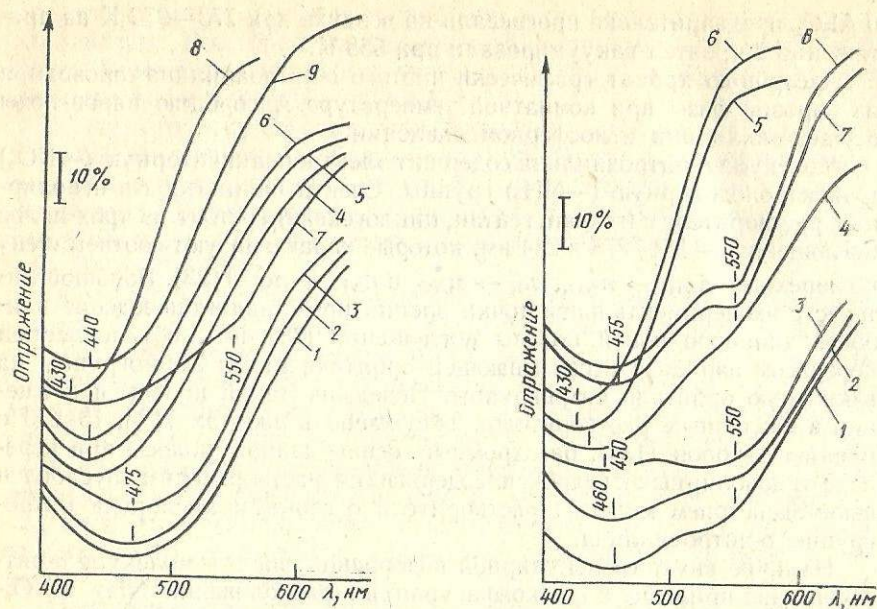
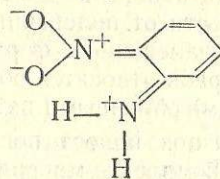


Рис. 33. Электронные спектры *o*-нитроанилина, сорбированного на Mg- (1), Ca- (2), Ba- (3), Na- (4), K- (5), Cs- (6) и  $\text{NH}_4$ -формах (7) каолинита. Спектр 8 — образец 7 после насыщения парами воды при  $P/P_s \approx 1,0$ ; спектр 9 — образец 8 после термообработки при 333 К

Рис. 34. Электронные спектры *o*-нитроанилина, сорбированного на H- (1), Al-формах (2) каолинита, алюмосиликатного катализатора (3) и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (4). Спектры 5, 6 — образцы 1 и 2 после насыщения парами воды при  $P/P_s \approx 1,0$ ; спектры 7, 8 — образцы 5 и 6 после термообработки при 333 К

полосу поглощения с максимумом 550 нм (рис. 34). Аналогичные полосы поглощения наблюдались и при сорбции индикатора на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и АСК (рис. 34). Появление длинноволновой полосы поглощения можно объяснить стабилизацией хиноидной формы молекулы *o*-нитроанилина:



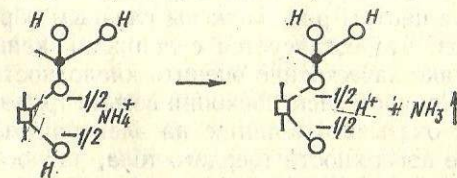
Необходимо отметить, что важное значение имеет внутримолекулярная водородная связь, поскольку возрастает ее роль в формировании хиноидной структуры в возбужденном состоянии [135, 138].

Особенностью слоистых силикатов является существование двух типов поверхности — базальной и боковой [68], отличающихся природой и концентрацией активных центров. В отличие от базальной поверхности, боковые грани, наряду с обменными катионами, содержат брэнстедовские кислотные центры. Это позволяет предположить, что

взаимодействие молекул индикатора с катионзамещенными формами минералов происходит главным образом на их боковых гранях. Брэнстедовская кислотность кластера *b* (см. рис. 6) обусловлена протонизацией координационно связанных с алюминием молекул воды.

Катионзамещенные формы с обменными щелочными и щелочноземельными металлами содержат небольшое количество таких центров [68]. Взаимодействие *o*-нитроанилина с ними, как и в растворах кислот, протекает в результате присоединения протона к аминогруппе индикатора, что приводит к появлению полос поглощения в УФ-области. Иная картина наблюдается в случае

$\text{NH}_4$ -,  $\text{H}^+$ - и  $\text{Al}^{3+}$ -форм минералов. Адсорбированные водородные и алюминиевые ионы на обеих поверхностях значительно увеличивают количество брэнстедовских центров. Их возрастание в случае  $\text{NH}_4$ -форм минералов происходит вследствие разложения аммониевых ионов на боковых гранях при термообработке образцов (см. табл. 9) по схеме



Повышенная плотность брэнстедовских центров указанных образцов создает условие для взаимодействия близко расположенных протонов с отрицательно заряженными атомами кислорода нитрогрупп красителя. Такое взаимодействие и обуславливает, вероятно, появление полосы поглощения с максимумом 550 нм в электронных спектрах диффузного отражения образцов алюмосиликатов. Из полученных нами данных следует, что интенсивность указанной полосы поглощения для АСК больше, а для  $\text{Al}_2\text{O}_3$  меньше по сравнению с каолинитом и монтмориллонитом. Это связано с тем, что концентрация брэнстедовских кислотных центров у АСК выше, чем у  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [132].

Интересно отметить, что адсорбция паров воды при  $P/P_s \approx 1,0$  на  $\text{NH}_4$ -,  $\text{H}^+$ - и  $\text{Al}^{3+}$ -формах минералов с преадсорбированным *o*-нитроанилином приводит к исчезновению полосы поглощения 550 нм (см. рис. 34). Однако в результате термической обработки  $\text{H}^+$ - и  $\text{Al}^{3+}$ -форм минералов при 333—353 К она вновь восстанавливается. Это свидетельствует о том, что индикатор непрочно фиксируется водородными свя-

Таблица 9. Содержание  $\text{NH}_4$ -ионов, адсорбированных на боковых гранях слоистых силикатов, прогретых при различных температурах в течение 3 ч

Температура, К	Содержание $\text{NH}_4$ -ионов, мкмоль/г	
	Каолинит	
298	85	
323	75	
373	40	
423	40	
473	30	
573	20	
	Монтмориллонит	
298	105	
323	90	
373	60	
423	60	
473	50	
573	30	



зиями с бренстедовскими центрами — гидратация легко разрушает эту связь. В случае  $\text{NH}_4$ -форм минералов, АСК и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  после гидратации и последующего прогрева образцов восстановления полосы поглощения 550 нм не наблюдалось. Это свидетельствует о том, что гидратация кислотных центров таких образцов приводит к существенным изменениям их поверхности.

Таким образом, для катионзамещенных форм минералов с обменными щелочными металлами характерна полоса поглощения 440 нм адсорбированного индикатора, которая относится к переходу  $\pi_{\text{NH}_2} \rightarrow \pi_{\text{NO}_2}$ . Сдвиг такой полосы до 475 нм для образцов с щелочно-земельными металлами в обменном комплексе обусловлен в первую очередь возрастанием заряда последних. Наряду с этим *o*-нитроанилин взаимодействует с боковыми гранями указанных выше образцов, где имеются бренстедовские центры, с присоединением протона к аминогруппе индикатора. При увеличении концентрации бренстедовских кислотных центров в образцах алюмосиликатов в спектрах адсорбированного индикатора наблюдается полоса поглощения 550 нм, которую можно отнести ко взаимодействию близко расположенных протонов с отрицательно заряженными кислородными атомами нитрогрупп *o*-нитроанилина. В отличие от других рассмотренных ранее индикаторов *o*-нитроанилин проявляет специфичность при изучении бренстедовской кислотности природных силикатов.

Из приведенных результатов следует, что изучение электронных спектров адсорбированных на поверхности силикатов основных красителей позволяет качественно выявить бренстедовские кислые центры, которые экспериментально установить другими методами невозможно. Наиболее активные центры расположены главным образом на боковых гранях кристаллов, что согласуется с данными квантовохимических расчетов [63]. Однако качественно оценить кислотность активных центров методами электронной спектроскопии весьма трудно, так как в данном случае могут оказывать влияние на электронные спектры такие факторы, как поле поверхности твердого тела, разнообразие центров, их природа и плотность, а также изменение свойств красителей при их сорбции и др. Отметим, что проведенные измерения характеризуют реакционную способность кислотных центров поверхности силикатов.

## 2.6. Активные центры поверхности и структура связанных силикатами молекул воды

В связывании молекул воды природными слоистыми силикатами принимают участие все активные центры их поверхности, рассмотренные в этой главе. Однако очень трудно количественно разделить адсорбцию молекул воды на тех или иных активных центрах, так как содержание некоторых из них невелико и молекулы могут взаимодействовать одновременно с несколькими функциональными группами поверхности.

Изучению молекулярной структуры воды, адсорбированной слоистыми силикатами, посвящен ряд обзоров [139—142 и др.]. В недавно опубликованной работе [143] весьма подробно проанализированы дан-

ные, полученные с использованием современных физических методов исследования, о связанной смектитами воде. По результатам ИК-спектроскопии, рассеяния нейтронов и ЯМР авторы [143] рассмотрели структуру адсорбированной воды V, которая включала только эффекты колебательного движения. Другая структура Д, исследованная методами нейтронной и рентгеновской дифракции, включала эффекты колебательные, вращательные и трансляционные адсорбированных молекул воды.

Из полученных результатов по изучению структуры воды V сделаны следующие выводы. При низком ее содержании (меньше, чем три слоя) на поверхности смектитов обменные катионы трансляционно стационарны ( $\tau < 10^{-8}$  с), могут служить фиксированными гидрофильными центрами и играют главную роль в организации структуры V в смектитах. Эта структура обусловлена в первую очередь сольватацией обменных катионов. Найдено, что время жизни молекул воды в первой гидратной сфере однозарядных катионов намного ниже, чем двухзарядных, т. е. в первом случае происходит более быстрый обмен молекул воды в гидратной сфере с ее соседними молекулами. Установлено, что поверхность силиката также влияет на структуру воды — ее молекулы в адсорбированном состоянии сохраняют предпочтительную ориентацию относительно противоположных плоскостей. Природа взаимодействия кислородных атомов поверхности и молекул воды в структуре V зависит от локализации дефицита заряда, вызванного изоморфными замещениями в смектитах. Если дефицит создается в октаэдрической сетке, то избыточный отрицательный заряд имеет тенденцию делокализоваться вокруг кислородных атомов, формирующих дитригональные лунки на поверхности, и молекулы воды образуют протонные связи с таким распределением зарядов. Когда дефицит наблюдается в тетраэдрической сетке, то избыток отрицательного заряда локализуется в основном на единственном кислородном атоме и возможно возникновение прочных водородных связей между молекулами воды и поверхностью. Следовательно, структуру адсорбированной воды смектитами можно оценить как результат суперпозиции электрических полей, создаваемых силикатной поверхностью и обменными катионами [143].

Данные по исследованию структуры Д показали, что она не подобна жидкой воде до влажности 80 %. Главные различия заключаются в колебательных, вращательных, трансляционных движениях адсорбированной и жидкой воды. Принципиальная картина различий заключается в близости обменных катионов, которые находятся около поверхности. Сравнение адсорбированной воды со свойствами водных растворов электролитов также показало, что отличия наблюдаются в первом слое поверхности смектита, когда пленка воды еще не сформировалась. При высоких содержаниях влаги межслоевое пространство содержит главным образом водный раствор обменных катионов, т. е. образуется классический двойной слой. Отметим также, что водородные связи адсорбированной воды на Na-монтмориллоните более обширны, чем в объемной воде [143].

Еще в ранних работах по изучению адсорбированной воды в вермикулите указано [20], что молекулы воды и катионы во внутрислоевом



пространстве минерала занимают определенное положение. В случае Mg-формы вермикулита удалось установить, что расстояние Mg — OH<sub>2</sub> составляет 0,211 нм, а расстояние H<sub>2</sub>O — O<sub>пов</sub> равно 0,287 нм. Дальнейшее решение этого вопроса представлено в работах [144—148]. Методом дифракции рентгеновских лучей найдено, что в насыщенных водой образцах (два слоя) обменные катионы магния окружены 12 молекулами воды. Каждый катион образует октаэдр Mg (H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>2+</sup>, который связан со второй гидратной сферой, состоящей из шести молекул воды [144]. С понижением влажности до монослоя ( $d_{002} = 1,22—1,145$  нм) для Ва-формы силиката установлено, что катион, окруженный 5—6 молекулами H<sub>2</sub>O, сдвинут на 0,1 нм от плоскости симметрии межслоевого пространства и взаимодействует с гидроксильной группой, расположенной в центре гексагональной лунки. Для этой формы установлено двухмерное упорядочение молекул воды, напоминающее сетку их поверхностных атомов кислорода. Этот вывод подтвержден методом ИК-спектроскопии дейтерированных образцов вермикулита [148]. Обменные катионы магния, кальция и стронция с 4 H<sub>2</sub>O располагаются точно в плоскости симметрии межслоевого пространства, а в обезвоженных образцах они взаимодействуют также с двумя гидроксильными группами прилежащих слоев [145, 146]. Главным фактором, влияющим на упорядочение молекул воды в межслоевом пространстве этого минерала, является природа обменного катиона (размер, гидратируемость), а слоевой заряд оказывает второстепенное влияние.

При исследовании механизма адсорбции молекул воды с поверхностью каолинита установлено [149], что обменные катионы не являются единственными центрами их поглощения. Сделано заключение, что первые порции воды на сухих образцах связываются координационно с атомами алюминия и кремния, расположенными на боковых гранях минерала. В дальнейшем поглощение воды проходит на поверхностных OH-группах с образованием водородных связей.

При использовании малоуглового рассеяния нейтронов в разбавленных суспензиях (0,8 %) Li-, K- и Cs-монтмориллонита с различным составом H<sub>2</sub>O и D<sub>2</sub>O показано, что Li-форма монтмориллонита в разбавленных суспензиях образует одиночные пластинки, в то время как K- и Cs-формы находились в агрегированном состоянии с двумя и тремя пластинками соответственно [143]. Между каждой парой пластинок в агрегате найдено два слоя молекул воды. Последние не обменивались с окружающим агрегат растворителем в течение 1 ч. Структура агрегатов монтмориллонита определяется обменными катионами, причем барьер к диффузии молекул воды в межслоевое пространство частиц обусловлен электрическим зарядом на их боковых гранях.

Для изучения Li-сметитовых суспензий применено также малоугловое рентгеновское рассеяние [125]. Концентрация твердой фазы здесь была высокой 20 %. Найдено, что гель монтмориллонита при комнатной температуре содержал изолированные пластинки и агрегаты с 4—5 пластинками, прилежащими друг к другу. Внутри квазикристаллов находились два слоя молекул воды. Аналогичные эксперименты выполнены с K-, Cs- и Са-формами монтмориллонита. Оказалось, что суспензии K- и Cs-монтмориллонита включают агрегаты как с водны-

ми слоями, так и без таковых. Квазикристаллы Са-формы минерала содержали агрегаты с 4—5 пластинками и тремя слоями воды между ними.

В работе [150] излагаются представления, согласно которым решающим фактором в образовании пленки, связанной силикатами воды, считается явление поверхностного псевдоморфизма. Его суть заключается в приспособлении структуры воды к структуре минерала в результате последовательных трансформаций водородных связей. Возникающие на границе силикат — вода напряжения распространяются внутрь взаимодействующих фаз, вызывают объемную модификацию структуры воды и минерала. Последнее обстоятельство позволяет проводить изучение гидратации природных силикатов не путем наблюдения за изменениями свойств связанной воды, а по данным структурных изменений самих минералов.

Как известно [2, 20, 68], почти все природные силикаты содержат парамагнитные центры, затрудняющие правильную интерпретацию радиоспектроскопических данных. Поэтому в работе [151] для изучения структуры воды адсорбированной поверхностью, был выбран синтетический минерал фторгекторит, не содержащий парамагнитных примесей. В качестве катионзамещенных образцов этого силиката взяты его Na-, K- и Са-формы. Полученные спектры ЯМР протонов адсорбированных молекул воды на этих формах приведены на рис. 35. Как видно, спектр K-формы фторсиликата состоит из одной узкой линии, относящейся к адсорбированным молекулам воды с хаотичной подвижностью на поверхности. В спектрах ЯМР протонов воды на поверхности Na- и Са-форм минерала наблюдаются узкая линия и один—три дублета с различным расщеплением. Из представленных спектров также следует, что при изменении влажности образцов меняется соотношение интенсивности центральной линии и дублетов без изменения величины их расщепления. Если интенсивность одних дублетов уменьшается, то появляются другие дублетные полосы с различным дублетным расщеплением, отличным от предыдущих. Эти данные согласуются с установленными рефлексами  $d_{001}$  на дифрактограммах, относящихся к одному, двум и полислоям воды в межслоевом пространстве силиката. Каждому рефлексу на дифрактограмме соответствует свой дублет с определенной величиной расщепления. При одинаковом расширении решетки величина дублетного расщепления в спектрах протонов воды зависит от природы обменного катиона. Отметим также, что при понижении температуры образцов центральный синглет перераспределяется в дублет без изменения расщепления последнего. При температуре 223 К и ниже в спектре обнаруживается только один дублет, причем ширина составляющих его вследствие молекулярного вклада увеличивается.

Обнаружение узкого пейковского дублета в спектрах свидетельствует об анизотропной подвижности адсорбированных молекул воды. Это объясняется тем, что в процессе перемещения по поверхности для молекул воды имеется конечное число ориентаций, которые они занимают в местах локализации. Такой набор возможных ориентаций и определяется величиной дублетных расщеплений в спектрах ЯМР. Из анализа спектров также следует, что при содержании в межслоевом



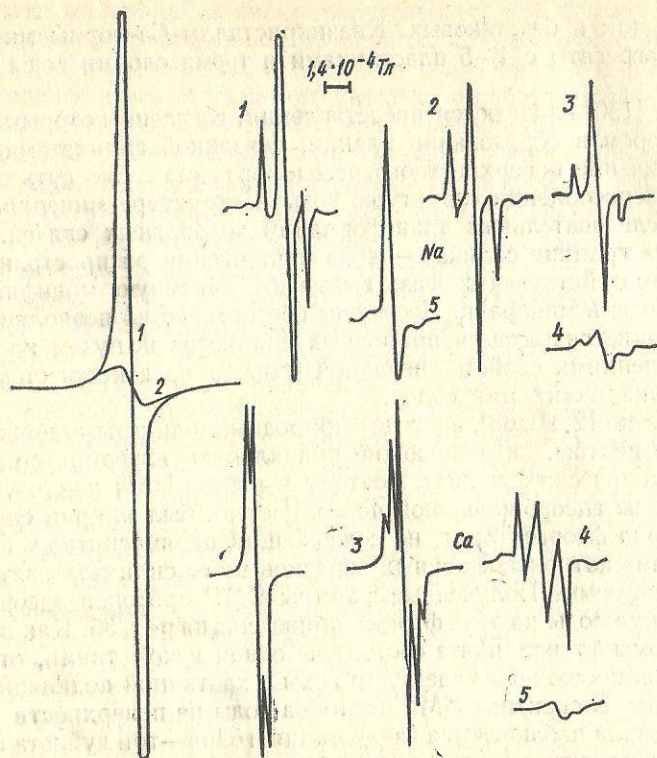


Рис. 35. Спектры ЯМР протонов воды, адсорбированной на поверхности воздушно-сухого фторсиликата (1) в K-, Na- и Ca- формах и дегидратированных при 378 (2), 393 (3), 423 (4) и 523 К (5)

пространстве силиката монослоя воды ее молекулы образуют связи с обменными катионами и поверхностными атомами кислорода, а также под влиянием обменных катионов располагаются в равновесных положениях, что межпротонный вектор в молекуле воды ориентируется под углом  $35^\circ$  к нормали поверхности. В предложенной модели молекулы воды образуют две неравноценные водородные связи. В случае адсорбции двух слоев молекул воды набор возможных ее ориентаций изменяется. Уменьшение дублетного расщепления в спектрах свидетельствует, что угол наклона межпротонного вектора к нормали поверхности увеличивается. При удалении от поверхности величина дублетного расщепления адсорбированной воды уменьшается.

На основании данных спектров ЯМР обменных ионов лития и натрия, а также ЭПР обменных ионов меди и марганца [85] сделан вывод, что на анизотропную подвижность адсорбированных молекул воды влияет подвижность обменных катионов. Как и в цеолитах [152], первые порции воды взаимодействуют с обменными катионами, которые при влажности выше 30 % могут совершать активированные скачки из одного положения в другое.

Из рассмотрения всей совокупности экспериментальных данных можно предположить следующий механизм взаимодействия молекул воды с поверхностью слоистых силикатов. Первичным активным центром адсорбции молекул воды является кластер, состоящий из обменного катиона и атомов кислорода поверхности с избыточными отрицательными зарядами. Такие кластеры расположены на базальной поверхности и на боковых гранях кристаллов. Вторичными центрами могут быть кислородные атомы решетки, не имеющие близко расположенных обменных катионов, но адсорбирующие молекулы воды при образовании пленки.

Природа обменного катиона (его заряд, размер, гидратируемость) влияет на структуру адсорбированной воды. Однозарядные обменные катионы, такие, как  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ , отрицательно гидратируемы, т. е. молекулы воды в их координационных сферах более подвижны, чем в жидкой воде [153]. Такие катионы нарушают водородные связи адсорбированных молекул воды с поверхностными атомами кислорода. В спектрах ЯМР протонов воды это проявляется в хаотичности ее движения на поверхности минералов.

Иная картина наблюдается, когда однозарядные обменные катионы, такие, как  $H^+$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$ , обладают положительной гидратацией. Молекулы воды в гидратной сфере таких катионов ориентированы в поле иона. Это способствует образованию водородных связей молекул воды с поверхностными атомами кислорода. Трансляционное движение этих катионов по поверхности осуществляется активированными скачками из одного положения равновесия в другое без гидратной оболочки, не нарушая, таким образом, образовавшуюся структуру воды (два слоя). В спектрах ЯМР протонов адсорбированной воды наблюдаются дублеты, вызванные образованием неравноценных водородных связей с поверхностными атомами кислорода. Приведенные выше соображения применимы и к многозарядным обменным катионам. В данном случае для катионов с положительной гидратацией молекулы воды (два слоя) более жестко ориентированы в поле иона и мало подвижны в гидратной сфере. Это способствует стабилизации структуры адсорбированной воды с образованием более обширных ее водородных связей с атомами кислорода поверхности. Кроме того, необходимо учитывать, что координационно связанные с катионами молекулы воды в межслоевом пространстве частично протонизированы [154, 155] и их диффузия вдоль поверхности может быть выше, чем перпендикулярно к ней [142].

При увеличении количества адсорбированной воды до образования ее пленки на поверхности возникает водный раствор обменных катионов с формированием двойного электрического слоя. На рис. 36 приведена схема строения двойного электрического слоя и структуры воды для обменных катионов с положительной гидратацией, в том числе и многозарядных. В последнем случае три-четыре слоя воды зажаты в межслоевом пространстве между двумя базальными поверхностями. Ближайшие к поверхности два слоя воды, гидратирующие обменные катионы и образующие водородные связи с атомами кислорода поверхности, достаточно прочно удерживаются на ней. Вследствие высокой



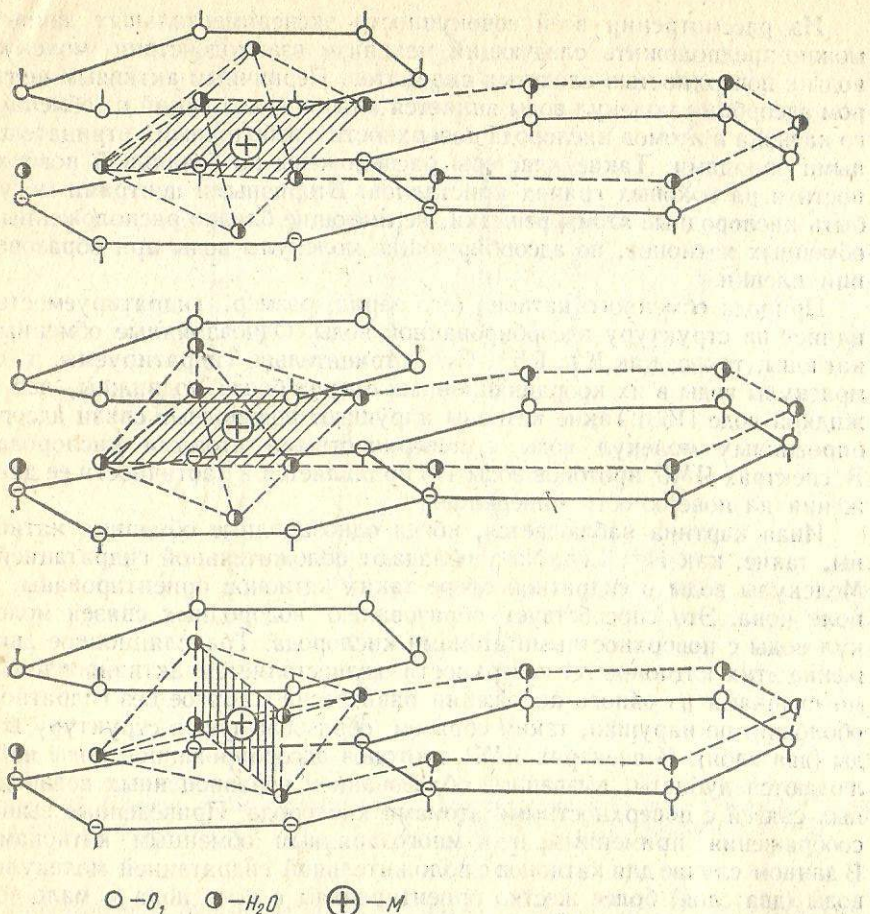


Рис. 36. Схема строения адсорбированной воды на поверхности силикатов с положительно гидратированными обменными катионами

концентрации в ней обменных катионов и ее связи с поверхностными атомами кислорода такая вода обладает повышенной вязкостью (нерастворяющий объем воды). Далее от поверхности следует осмотическая влага, которая практически не отличается от свободной воды и представляет собой раствор электролита, состоящий из обменных катионов диффузного слоя.

Отметим также, что исходя из строения двойного электрического слоя на поверхности дисперсных силикатов, нетрудно объяснить их агрегацию в водной среде. Установлено, например, что некоторые силикаты в суспензиях образуют агрегаты частиц типа сложенных карт, а другие — типа «карточного домика». Причем агрегаты первого типа возникают с обменными многозарядными катионами, а второго — с одновалентными катионами с положительной гидратацией. Это обусловлено тем, что в первом случае образцы минералов имеют сжатый

двойной слой и их пластинки укладываются друг на друга. Этому способствует также связывание многозарядными катионами одновременно двух противоположных базальных плоскостей частиц. У минералов с одновалентными катионами, такими, как  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ , диффузные слои сильно развиты, в результате чего происходит отталкивание соседних частиц друг от друга. Поскольку на боковых гранях минералов всегда присутствует положительный заряд [68], возникает электростатическое взаимодействие отрицательно заряженных базальных плоскостей с боковыми. Вследствие этого индивидуальные пластинки ориентируются по типу «карточного домика». С увеличением дисперсной фазы в системе (например, пасты) двойной электрический слой частиц сжимается, объем осмотической воды снижается, и она может проявлять свойства концентрированных растворов электролита.



## ПРИРОДА ОБМЕННОЙ КИСЛОТНОСТИ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ

Выяснение природы обменной кислотности слоистых алюмосиликатов весьма актуальная проблема, решение которой открывает большие перспективы широкого использования их в различных отраслях промышленности. Например, кислые формы природных минералов можно с успехом применить в качестве катализаторов большого числа химических реакций, активных наполнителей полимерных сред, неподвижных фаз в газодсорбционной хроматографии и т. д. [156]. Кроме того, изучение этого вопроса имеет немаловажное значение для почвоведения, поскольку оно способствует правильному пониманию процессов генезиса при антропогенных подкислениях почв, а также для разработки и обоснования практических мероприятий по повышению плодородия кислых земель.

Первыми исследователями природы обменной кислотности природных минералов были почвоведы. Их многочисленные работы, выполненные в основном на кислых почвах, сыграли немалую роль в развитии данного вопроса [18, 157]. Причем одни исследователи полагали, что кислотность почвенных суспензий обусловлена адсорбированными на поверхности частиц ионами водорода, а другие — обменноспособными ионами алюминия. Несмотря на достигнутые ранее успехи, вопрос о природе обменной кислотности слоистых силикатов еще долгое время оставался нерешенным. В последнее время получены новые экспериментальные результаты, позволившие правильно понять химию поверхности кислых форм минералов.

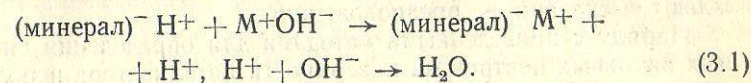
### 3.1. Методы исследования обменной кислотности минералов

Для выяснения природы кислотности слоистых силикатов важное значение имеет способ определения поверхностных кислотных центров. Это вызвано тем, что все природные минералы являются гидрофильными сорбентами и выбранная методика должна отражать прежде всего их естественную кислотность. Только после количественного установления всех активных центров в водной среде можно проследить их поведение в других условиях.

Наиболее распространенными в лабораторной практике методами изучения обменной кислотности минералов являются потенциометри-

ческое и кондуктометрическое титрование их водных суспензий растворами щелочей или органических оснований [18, 158—160]. Их использование оправдано тем, что согласно определению кислот и оснований по Бренстеду [161] кислотно-основные свойства системы не связаны с агрегатным состоянием вещества. Поэтому в частном случае кислотой или основанием может быть и поверхность твердого тела. Кроме того, большинство природных минералов устойчивы в разбавленных растворах щелочей [162]. Следовательно, титрование кислых суспензий такими растворами не приводит к каким-либо необратимым процессам.

Из изложенного выше следует, что при электрохимическом титровании кислых форм суспензий природных алюмосиликатов растворами щелочей они ведут себя подобно истинным кислотам. Хотя такие кислоты нерастворимы, они находятся в равновесии с раствором. При титровании, например, суспензии Н-формы силиката раствором NaOH происходит ионный обмен:



Поскольку ионы водорода связываются  $\text{OH}^-$ -ионами прибавляемой щелочи в воду, равновесие обмена сдвигается вправо. Поэтому вводимые в суспензию ионы  $\text{M}^+$  будут полностью поглощаться минералом до тех пор, пока он будет содержать ионы водорода. Как только эти ионы будут нейтрализованы основанием, pH или электропроводность системы резко повысится. Как и при титровании растворимой кислоты, по расходу щелочи до точки эквивалентности легко вычислить количество обменных кислых ионов, а по характеру кривых титрования можно определить их природу [18, 159, 160].

Иным, тоже распространенным методом изучения кислотности дисперсных фаз является титрование их поверхности органическими основаниями в неводных средах в присутствии индикаторов и адсорбции индикаторов на поверхности [104, 163—165]. Этот способ основан на анализе адсорбционного кислотно-основного взаимодействия с кислотными центрами поверхности.

Наряду с приведенными методами для определения кислотности поверхности применяется адсорбция оснований из газовой фазы [166]. В данном случае по количеству адсорбированного основания судят о числе кислотных центров на поверхности, а по прочности связи оснований с поверхностью — об их силе. Для получения дополнительной информации здесь можно использовать оптическую спектроскопию и газовую хроматографию.

В работе [167] рассмотрены результаты спектральных исследований *n*-аминоазобензола (ААБ), адсорбированного на поверхности кислых форм каолинита и монтмориллонита.

Интересно отметить, что результаты спектральных исследований ААБ на поверхности кислотоактивированных образцов монтмориллонита аналогичны данным, полученным для Al-формы каолинита. Полученные результаты еще раз подтверждают, что в процессе кислотной



Таблица 10. Общая  $H_0$  ( $\leq 3,3$ ) и обменная  $q$  кислотность природного и активированных образцов монтмориллонита

Образец	$H_0$ , мкмоль/г	$q$ , мкмоль/г	
		$H^+$	$Al^{3+}$
Природный	530	—	—
Активированный $H_2SO_4$ , %			
5	730	160	160
10	870	60	170
15	620	30	120
20	360	20	67
25	270	20	67

активации минералов можно приготовить главным образом  $Al$ -, а не  $H$ -форму [71]. Данные, приведенные в табл. 10, по определению кислотности активированных образцов монтмориллонита также подтверждают высказанные предположения.

Наряду с приведенными методами для определения числа кислотных активных центров на поверхности катализатора используется метод импульсного отравления [168—172].

В работах [168, 172] определено число активных центров поверхности природных дисперсных минералов (каолинит, монтмориллонит, гидрослюда, глауконит), отличающихся кристаллохимическим строением, степенью кристалличности, фазовым состоянием, природой обменного катиона, а также изучено влияние химической природы активных центров на каталитическую активность в реакциях дегидратации изопропанола и дезалкилирования кумола. Объектами исследования служили монокатионные формы упомянутых выше минералов, приготовленные по методике [68]. Метаформы каолина получали прокаливанием исходных кристаллических монокатионных форм при температуре 923 К в течение 20 ч. Определение числа кислотных центров, находящихся на поверхности, проводили в импульсном микрореакторе в температурном диапазоне 373—673 К, используя в качестве яда растворы пиридина в бензоле с молярной концентрацией 0,05 и 0,5 моль/л. Навеска минерала составляла 0,06—0,1 г.

Результаты кинетических исследований, полученных в импульсном режиме, обрабатывали по уравнению Бассета — Хебгуда [173]. Количество кислотных центров рассчитывали с помощью изотерм отравления по методике [174], предполагая, что отношение количества адсорбированного пиридина на каталитических и адсорбированных центрах близко к единице [175].

Для всех исследованных образцов, независимо от их структуры, кристаллохимического строения и природы обменного катиона количество активных центров, приблизительно одинаково и составляет  $(2—5) \cdot 10^{12}$  активных центров/см<sup>2</sup>. Аналогичный результат получен также для синтетических алюмосиликатов [175, 176] методом отравления пиридином и расчетным путем. Это свидетельствует, что независимо от температуры проведения реакции (423—673 К), типа исследуемых реак-

ций и катализаторов количество активных в кислотно-основном катализе центров на алюмосиликатах приблизительно постоянно и составляет  $3 \cdot 10^{12}$  активных центров/см<sup>2</sup>.

Анализ рассмотренных способов определения поверхностных кислотных центров силикатов приводит к следующим выводам. Кондуктометрическое и потенциометрическое титрование водных и неводных суспензий кислых форм алюмосиликатов растворами щелочей и оснований дают качественную и количественную характеристику кислотных центров. Полученные величины можно использовать при изучении химических реакций с участием кислых форм силикатов в суспензиях и низких температур проведения процесса (298—373 К).

При исследовании реакционной способности порошкообразных образцов минералов при высоких температурах (373—673 К) установление количества их кислотных центров, непосредственно взаимодействующих с реагентом, существенно усложняется. Это обусловлено тем, что при термообработке образцов происходят необратимые процессы, связанные с изменением текстуры минералов: уменьшается удельная поверхность образцов, формируется их пористая структура, модифицируется их химия поверхности и др. Поэтому для анализа кислотных центров таких образцов необходимо использовать несколько методов, таких, как импульсное отравление, адсорбция органических оснований из жидкой и паровой фаз и др. Весьма полезную информацию о механизме сорбции оснований на кислых центрах алюмосиликатов можно получить из оптических спектров [112—116], анализ которых часто приводит и к количественным данным [166].

### 3.2. Нестехиометрические замещения в структуре силикатов и природа обменной кислотности

При исследовании природы кислотности алюмосиликатов, а также химической устойчивости их родородных форм всегда приходится учитывать кристаллическую структуру этих алюмосиликатов и связанные с ней причины, обуславливающие 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. Такой способ предложен в работе [72]. Он основан, как упоминалось, на различном поведении обменных  $Li^+$ -ионов при нагревании слоистых силикатов при температуре 473—573 К (см. табл. 3). Если нестехиометрические изоморфные замещения в минералах с диоктаэдрической структурой находятся в октаэдрической сетке, то под влиянием температуры  $Li^+$ -ионы мигрируют в вакантные позиции силиката или междоузлия [71]. Происходит нейтрализация избыточного отрицательного заряда слоя, и минерал утрачивает способность к ионному обмену. Когда нестехиометрические замещения расположены в тетраэдрической сетке,  $Li$ -форма полностью сохраняет после нагрева свои ионообменные свойства. Найденная закономерность сохраняется и при наличии изоморфных замещений одновременно в тетраэдрических и октаэдрических сетках.



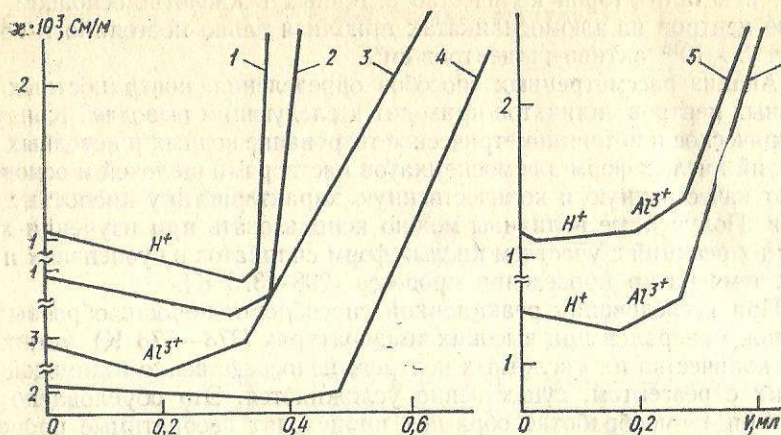


Рис. 37. Кривые кондуктометрического титрования кислых форм слоистых силикатов раствором щелочи (0,095 моль/л):

1 — монтмориллонит (0,027 г); 2 — нонтронит (0,037 г); 3 — палыгорскит (0,22 г); 4 — каолинит (0,19 г); 5 — вермикулит (0,024 г); 6 — бейделлит (0,025 г)

Исходя из сказанного, рассмотрено влияние расположения нестехиометрических замещений в структурах слоистых силикатов на природу их обменной кислотности [177]. В качестве объектов исследования были взяты пыжеский монтмориллонит, побужский нонтронит, ковдорский вермикулит (размер частиц меньше 40 мкм), горбский бейделлит, черкасский палыгорскит и глуховский каолинит.

Кислые формы указанных алюмосиликатов готовили из Na-формы ионообменным способом в статических условиях [71]. Содержание и природу обменных кислых ионов на поверхности контролировали электрохимическим методом [178], а также анализом равновесного раствора после обработки кислых форм минералов раствором 0,25 моль/л  $\text{BaCl}_2$ .

На рис. 37 представлены кривые кондуктометрического титрования водных суспензий свежеприготовленных кислых форм слоистых силикатов. Из него следует, что когда нестехиометрические замещения полностью или частично расположены в октаэдрической сетке (монтмориллонит, нонтронит, палыгорскит, каолинит, бейделлит (см. табл. 3), H-форма такого минерала обладает сильнокислотными свойствами и содержит на поверхности легко подвижные обменные ионы водорода (см. рис. 37, кривые 1—4, 6).

Совершенно иная картина наблюдается при титровании кислых форм вермикулита, для которого нестехиометрические изоморфные замещения полностью расположены в тетраэдрической сетке. Кривая титрования вермикулита аналогична кривой титрования слабой кислоты раствором гидроксида натрия (см. рис. 37, кривую 5). Причем ионами водорода насыщается только примерно половина катионообменных центров.

Это обусловлено различным распределением электронной плотности в алюмоокислородных тетраэдрах вермикулита [80].

Как отмечалось, при взаимодействии водородных форм силикатов с растворами щелочей протекает обычная реакция нейтрализации. При добавлении к суспензии H-формы минерала растворов  $\text{LiOH}$  или  $\text{NaOH}$  при кондуктометрическом титровании наблюдается линейное понижение электропроводности системы (рис. 38). В отличие от этого при прибавлении к суспензии H-силикатов растворов гидроксидов других металлов кондуктометрические кривые имеют аномальный характер — сначала происходит повышение электрической проводимости суспензии, а затем ее понижение [179]. Особенно ярко эта аномалия выражена в случае титрования H-минерала растворами  $\text{RbOH}$  и  $\text{CsOH}$  (см. рис. 38, а, кривые 4, 5).

Установленное влияние катиона щелочи, его природы на электропроводность суспензии H-силикатов можно объяснить следующим образом. Поскольку в суспензиях практически отсутствует свободный электролит, изменение электрической проводимости системы обусловлено только изменением поверхностной проводимости дисперсных частиц (режим сверхпроводимости [180]). Известно также [178], что обменные  $\text{H}^+$ ,  $\text{Li}^+$  и  $\text{Na}^+$ -ионы примерно одинаково связаны с поверхностью минералов. Поэтому добавление к суспензии H-силиката раствора  $\text{LiOH}$  или  $\text{NaOH}$  не вызывает существенного изменения в строении электрического слоя частиц. Происходит лишь установление нового равновесия, в результате которого часть  $\text{H}^+$ -ионов из пристенного слоя переходит в диффузный слой, а на их место проскакивают ионы  $\text{Li}^+$  или  $\text{Na}^+$  без гидратных оболочек [179]. В данном случае приповерхностный слой из молекул воды не разрушается. Содержание высокоподвижных  $\text{H}^+$ -ионов в диффузной части двойного электрического слоя при титровании будет снижаться пропорционально введению в него малоподвижных ионов  $\text{Li}^+$  или  $\text{Na}^+$ . Это и обуславливает линейное понижение электрической проводимости суспензии.

В отличие от сильногидратированных ионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{Na}^+$ , катионам  $\text{Rb}^+$  и  $\text{Cs}^+$  свойственна отрицательная гидратация, заключающаяся в том, что под воздействием этих ионов молекулы воды как бы становятся подвижнее, чем в чистом растворителе [179]. Вследствие их большой поляризуемости они сильнее, чем катионы  $\text{Li}^+$  и  $\text{Na}^+$ , притягиваются к поверхности [178, 179]. Поэтому при добавлении раствора  $\text{RbOH}$  или  $\text{CsOH}$  к суспензии H-минерала катионы  $\text{Rb}^+$  и  $\text{Cs}^+$  благодаря избирательной адсорбции заменяют  $\text{H}^+$ -ионы прежде всего в слое Гельмголь-

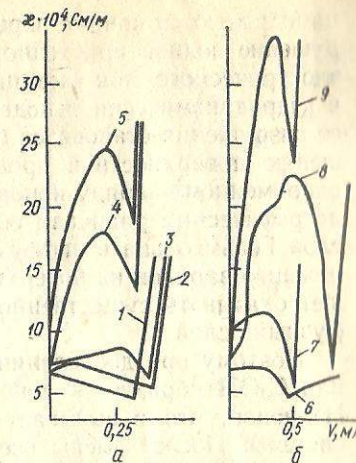


Рис. 38. Кривые кондуктометрического титрования H-формы монтмориллонита растворами гидроксидов металлов (а) и органических оснований (б) ( $V_{\text{сусп}} = 15$  мл;  $m = 0,036$  г;  $T = 298$  К):

1 — 0,1 моль/л  $\text{LiOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ; 2 — 0,085 моль/л  $\text{KOH}$ ; 3 — 0,045 моль/л  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ; 4 — 0,1 моль/л  $\text{RbOH}$ ; 5 — 0,1 моль/л  $\text{CsOH}$ ; 6 — 0,07 моль/л пиперидина; 7 — 0,066 моль/л бутилпиперидина; 8 — 0,041 моль/л триэтиламина; 9 — 0,067 моль/л пиперидина



ца (образуются ионные пары [181]). Это, в свою очередь, вызывает разрушение водной пристенной жидкости и перестройку всего двойного электрического слоя частицы. Обменные протоны, ранее находившиеся в гидродинамически неподвижной пристенной жидкости, в результате ее разрушения становятся более подвижными, что и приводит к повышению поверхностной проводимости частиц. Кроме того, благодаря одноименному заряду ионов  $Rb^+$  и  $Cs^+$ , а также их большим кристаллографическим радиусам обменные  $H^+$ -ионы могут выталкиваться из слоя Гельмгольца в диффузный слой. Учитывая неравномерную локализацию зарядов на поверхности минералов [90, 91], этот фактор может оказывать существенное влияние на миграцию  $H^+$ -ионов в диффузный слой.

Поэтому при добавлении к суспензии Н-минерала раствора  $RbOH$  или  $CsOH$  образуется дополнительное количество высокоподвижных  $H^+$ -ионов, что и вызывает повышение электрической проводимости системы. После замены всех обменных протонов в плоском двойном слое на ионы  $Rb^+$  или  $Cs^+$ , понижение электрической проводимости связано с нейтрализацией протонов в диффузной его части.

Менее выраженные аномалии электрической проводимости наблюдаются при титровании суспензий Н-силикатов растворами  $KOH$  и  $Ba(OH)_2$  (см. рис. 38, а, кривые 2, 3). Ионам  $K^+$  также свойственна отрицательная гидратация. Однако они обладают меньшими размерами, поляризуемостью и значительно слабее, чем катионы  $Rb^+$  и  $Cs^+$ , притягиваются к поверхности [178, 179]. По-видимому, только небольшая часть наиболее активных центров поверхности силиката избирательно поглощает ионы  $K^+$ , что и приводит согласно изложенному выше к незначительному повышению электрической проводимости суспензии вначале титрования. Последующее добавление раствора  $KOH$  к суспензии не вызывает разрушения пристенной жидкости и их распределение в двойном электрическом слое становится похожим на ионы  $Na^+$ .

Ионы  $Ba^{2+}$  благодаря их сродству с поверхностью [178, 179] при добавлении раствора  $Ba(OH)_2$  к суспензии Н-силиката сразу внедряются в слой Гельмгольца. В отличие от ионов  $Rb^+$  и  $Cs^+$  они обладают положительной гидратацией. Поэтому, проскакивая в пристенную жидкость без гидратной оболочки и там гидратируясь, они лишь незначительно ее нарушают, что и обуславливает небольшой подъем кривой титрования. Резкое понижение электрической проводимости суспензии в конце реакции нейтрализации связано с заменой  $H^+$ -ионов в диффузной части двойного слоя катионами  $Ba^{2+}$ .

Высказанные соображения справедливы и при интерпретации кривых титрования суспензий Н-минералов водными растворами органических оснований (см. рис. 38, б). Чем выше основность органического соединения [181], а следовательно, и его адсорбируемость на поверхности Н-силиката, тем заметнее аномальное изменение электрической проводимости при титровании ими Н-минерала. Органические катионы, которые избирательно поглощаются поверхностью (см. рис. 38, б, кривые 3, 4), внедряясь в пристенный слой, более интенсивно его разрушают и вытесняют большее количество высокоподвижных  $H^+$ -ионов.

Кроме сильнокислотного действия, обменные  $H^+$ -ионы проявляют еще одно интересное свойство — оказывают влияние на характер спектров протонного магнитного резонанса. Проведен [182] анализ спектров ПМР воды, находящейся в ориентированных препаратах Н-, Li- и Н—Li-форм монтмориллонита. Показано, 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. 39, кривая 2) четко выделяется дублет, расстояние между пиками которого хорошо описывается зависимостью  $3 \cos \theta - 1$  (где  $\theta$  — угол между нормалью к плоскости алюмосиликатных пакетов и приложенным внешним магнитным полем  $H_0$ ). Эти данные свидетельствуют об анизотропном движении молекул  $H_2O$  в межслоевом пространстве Li-монтмориллонита, полученном при изучении порошкообразных образцов [182]. Максимальное расщепление дублета в ориентированном препарате при ориентации магнитного поля перпендикулярно к плоскости пленки ( $\theta = 0$ , рис. 39, кривая 2) составляет примерно  $4 \cdot 10^{-4}$  Тл, что более чем в 2 раза превышает это значение для порошкообразных образцов с той же влажностью. Используя вычисленное значение второго момента дублета ( $6 \cdot 10^{-4}$  Тл), определен угол  $\gamma_{ik}$  между межпротонным вектором и нормалью к плоскости пакетов, который оказался равным примерно  $38^\circ$ .

В спектре ПМР воды в Н-форме монтмориллонита наблюдается одиночная узкая линия независимо от ориентации пленок в магнитном поле (см. рис. 39, кривую 1). Отсутствие дублета в спектре можно объяснить различным состоянием молекул воды в межслоевом пространстве Н-монтмориллонита и специфическим влиянием подвижных обменных  $H^+$ -ионов на форму спектров ПМР. Характер подвижности воды в Li- и Н-формах не должен существенно различаться.

Показано [182], что введение даже незначительного количества (1—2 % емкости обмена минерала) обменных ионов водорода приводит к исчезновению дублета в Li-форме алюмосиликата. Поэтому можно полагать, что внесение малых количеств ионов водорода в минерал ускоряет лишь протонный обмен в системе. Роль этого фактора в исчезновении дублетной структуры спектра ПМР воды в гелях монтмориллонита была отмечена ранее в работе [183] при сопоставлении импульсных сигналов протонного и дейтронного магнитного резонансов. Из приведенных результатов также следует, что более вероятен механизм «эстафетного» протонного обмена, так как для образования

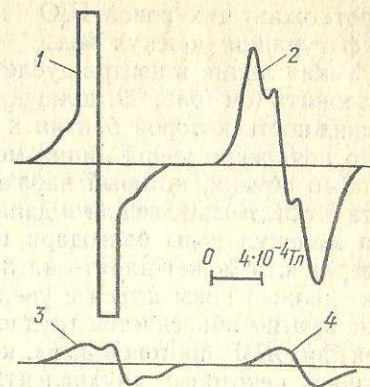


Рис. 39. Спектры ПМР ориентированных образцов:

1 — воздушно-сухой Н-монтмориллонит; 2 — воздушно-сухой Li-монтмориллонит; 3 — Н-монтмориллонит, дегидратированный при 773 К; 4 — Li-монтмориллонит, дегидратированный при 773 К



короткоживущих ионов  $H_3O^+$  необходима перестройка электронной конфигурации молекул воды.

Узкая линия в центре дублетного спектра ПМР Li-формы монтмориллонита (см. рис. 39, кривую 2) отнесена нами к состоянию воды, подвижность которой близка к подвижности изотропной воды. Однако появление узкой линии можно объяснить также влиянием протонного обмена, который наблюдается при гидратации монтмориллонита [182]. Возникающая в данном случае протолитическая диссоциация молекул воды благодаря поляризующему действию катионов и поверхности может влиять на протонный обмен в системе. Такой эффект должен повышаться с увеличением ионной силы катионов. Возможно, этим объясняется трудность наблюдения дублетной структуры спектров ЯМР протонов воды, когда в обменном комплексе находятся катионы некоторых двухвалентных металлов.

### 3.3. Механизмы самопроизвольного превращения водородной формы минералов в Al(Fe, Mg)-форму

Водородную форму минерала можно приготовить двумя способами — обработкой его Na-формы концентрированным раствором минеральной кислоты или взаимодействием этой же формы с сильнокислотным ионообменником в H-форме. Согласно первой методике в разбавленную суспензию (0,5—1 %) вносят раствор кислоты с концентрацией 1,0 моль/л (как правило, HCl и  $H_2SO_4$ ), а затем быстро на центрифуге отмывают от избытка электролита охлажденной (~278—283 K) дистиллированной водой. Для получения порошкообразных образцов паста обезвоживается в вакуумном сушильном шкафу при комнатной температуре или путем вымораживания влаги в высоковакуумной установке. Такие H-формы силикатов, содержащие, кроме  $H^+$ -ионов, 10—20 % обменных ионов алюминия, хранятся в запаянных ампулах или других герметичных сосудах.

Более широкое распространение получил в лабораторной практике ионообменный способ приготовления водородных форм минералов [71]. Это объясняется тем, что данный метод позволяет избежать разрушения кристаллической решетки силикатов. Гомеонную водородную форму можно приготовить в статических и динамических условиях. В последнем случае разбавленная суспензия минерала пропускается с небольшой скоростью (200—300 мл/ч) через заполненные катионитом в H-форме колонки. После центрифугирования пасты обезвоживаются способами, описанными выше, и хранятся без доступа воздуха.

Известно [18, 71, 178], что H-форма слоистых силикатов химически неустойчива и самопроизвольно во времени превращается в Al-, Fe-, Mg-форму (старее). Изучено [71, 178, 184—186] влияние различных факторов на процесс старения H-минералов. Для предотвращения влияния диффузионных факторов кинетические опыты проводились с разбавленными суспензиями H-форм при постоянном перемешивании. Показано, что с повышением температуры скорость старения

резко увеличивается. На рис. 40 изображена зависимость процесса старения H-монтмориллонита от температуры. Для других минералов получены аналогичные результаты [71, 184—186]. При изучении скорости старения H-силикатов в метиловом, этиловом, *n*-пропиловом спиртах и в *n*-диоксане найдено [71, 178], что в чистых органических растворителях старение не наблюдается, тогда как в смесях с водой скорость этого процесса зависит от содержания органического компонента (рис. 41). По сравнению со спиртами диоксан оказывает более сильное влияние.

Изучено также влияние содержания дисперсной фазы в суспензиях на процесс старения H-минералов. Показано, что с повышением твердой фазы скорость старения падает, особенно если она находится в виде плотного осадка. Непрерывное перемешивание суспензии несколько ускоряло старение образца [71, 178].

Механизму старения водородной формы природных алюмосиликатов посвящено лишь несколько работ. Например, согласно данным [187], старение H-монтмориллонита происходит благодаря обмену ионов водорода, расположенных на базальных плоскостях глинистых частиц, на ионы алюминия, которые находятся 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.

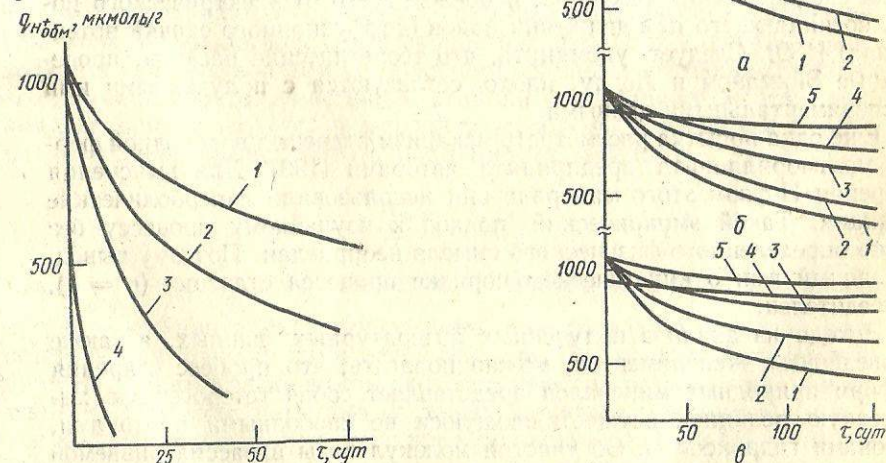


Рис. 40. Влияние температуры на скорость старения 0,3 % суспензии пухжевского H-монтмориллонита:  
1 — 298 K; 2 — 308; 3 — 318; 4 — 338 K

Рис. 41. Зависимость скорости старения 0,3 % суспензии H-монтмориллонита при 298 K от различного содержания этилового (а), пропилового (б) и *n*-диоксана (в) в интерицеллярной среде:

1 — 10; 2 — 30; 3 — 60; 4 — 90; 5 — 100 %



Авторы работы [188] установили, что скорость старения водородного монтмориллонита описывается эмпирическим уравнением параболы. Они предположили, что механизм старения заключается во взаимодействии  $H^+$ - и  $Al^{3+}$ -ионов. Ионы алюминия диффундируют на поверхности частиц от граней кристалла к центру, а навстречу им движется поток ионов водорода. Как только ионы водорода достигнут граней кристалла, они сразу взаимодействуют с решеткой, в результате, чего на боковой поверхности всегда поддерживается постоянная концентрация  $Al^{3+}$ -ионов. По их мнению, скорость старения определяется только диффузией ионов  $H^+$  и  $Al^{3+}$ .

Для проверки предложенного диффузионного механизма старения они применили такой прием. Считая, что выведенное ими эмпирическое уравнение параболы эквивалентно второму закону Фика, они после некоторых математических преобразований получили выражение, которое доступно опытной проверке. Эти авторы вычислили значение коэффициента взаимодиффузии  $H^+$ - и  $Al^{3+}$ -ионов в процессе старения Н-монтмориллонита, который оказался весьма малым —  $10^{-24} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ .

Сопоставляя основные результаты применения диффузионного механизма для описания старения Н-монтмориллонита, нетрудно убедиться, что эти представления имеют существенные недостатки. Так, совершенно неоправданно использование второго закона Фика для характеристики диффузии ионов  $H^+$  и  $Al^{3+}$  при старении. Известно, что законы Фика неудовлетворительно описывают диффузию заряженных частиц, поскольку в данном случае прохождение процесса зависит от ряда специфических факторов, и прежде всего от электрического поля, возникающего при движении ионов (диффузионного скачка потенциала) [189]. Следует упомянуть, что теоретические расчеты, проведенные Эйкманом и Лодлу, плохо согласуются с полученными ими экспериментальными данными.

Еще одна попытка рассмотреть механизм старения водородной формы монтмориллонита предпринята авторами [190]. Для выяснения старения Н-форм этого минерала они использовали гиперболические функции. Такой эмпирический подход к изучаемому процессу без четко определенного физического смысла неоправдан. Поэтому вывод, сделанный ими о кинетическом порядке процесса старения ( $n = 1$ ), неубедителен.

Исходя из анализа полученных литературных данных, а также проведенных экспериментов, можно полагать, что процесс старения Н-форм природных минералов представляет собой гетерогенную химическую реакцию, осуществляющуюся не свободными протонами, а ионами гидроксония. Об участии молекул воды в рассматриваемой реакции свидетельствуют результаты, приведенные на рис. 41. Из этих данных следует, что при добавлении органического растворителя в интермицеллярную воду скорость старения Н-формы слоистого силиката падает. Это связано с тем, что в водно-органической смеси  $H^+$ -ионы минералов сольватируются с образованием не гидроксониевых, а лиониевых ионов, например,  $C_2H_5OH_2^+$ , образующихся в тем большей степени, чем выше содержание органического компонента в сме-

си, которое и приводит к замедлению процесса старения. В абсолютно неводных средах, где ионы гидроксония отсутствуют, старение полностью прекращается. Наряду с указанными причинами на скорость старения Н-силикатов в водно-органических смесях может влиять ассоциация органических растворителей с водой, в результате которой понижается активность молекул воды [191].

Убедительным подтверждением правильности изложенных представлений об определяющей роли воды в этой реакции служат результаты, представленные на рис. 42. Они показывают, что воздушно-сухие образцы водородных форм алюмосиликатов, которые еще содержали, некоторое количество воды, постепенно старели. В то же время Н-формы, которые дополнительно обезвоживались в вакууме с одновременным вымораживанием воды жидким азотом и хранились в запаянных ампулах, не обнаруживали признаков старения.

Как упоминалось (см. рис. 40), скорость старения Н-форм силикатов, как и любой другой химической реакции, резко повышается с ростом температуры. Это является существенным доказательством химической природы изучаемого явления. Для математического описания данной реакции использовано общее кинетическое уравнение. При этом предполагалось, что скорость старения Н-минералов определяется главным образом содержанием обменных  $H^+$ -ионов, так как концентрация других участников реакции — алюминия (железа, магния), которые находятся в твердой фазе, и воды, имеющейся в системе в избытке, можно считать постоянными. Поэтому

$$-\frac{dq_{H^+_{обм}}}{dt} = kq_{H^+_{обм}}^n, \quad (3.2)$$

где  $q_{H^+_{обм}}$  — содержание обменных  $H^+$ -ионов, мкмоль/г;  $t$  — время, сут;  $k$  — 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 к оси координат определить порядки химических реакций [71, 178]. Результаты вычислений показали, что в начале процесса старения наблюдается третий порядок, а затем происходит понижение порядка до двух и ниже. Отдельно для реакций второго и третьего порядков рассчитаны величины энергий активации в результате построения зависимости логарифма константы скорости реакций от обратной температуры. Полученные значения ложатся на параллельные прямые, которым соответствуют следующие энергии активации: при старении

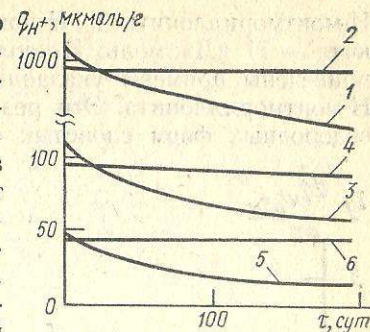


Рис. 42. Кинетика старения водородно-сухих (1, 3, 5) и полностью высушенных (2, 4, 6) образцов Н-монтмориллонита (1, 2), Н-пальгорскита (3, 4) и Н-каолинита (5, 6) ( $T = 298 \text{ K}$ )



Н-монтмориллонита и Н-нонтронита — 84 кДж/моль; Н-пальгорскита — 71 кДж/моль; Н-каолинита — 105 кДж/моль. На рис. 43, 44 приведены примеры указанных определений для процесса старения Н-монтмориллонита. Эти результаты свидетельствуют, что старение водородных форм слоистых силикатов действительно, является гетерогенной химической реакцией.

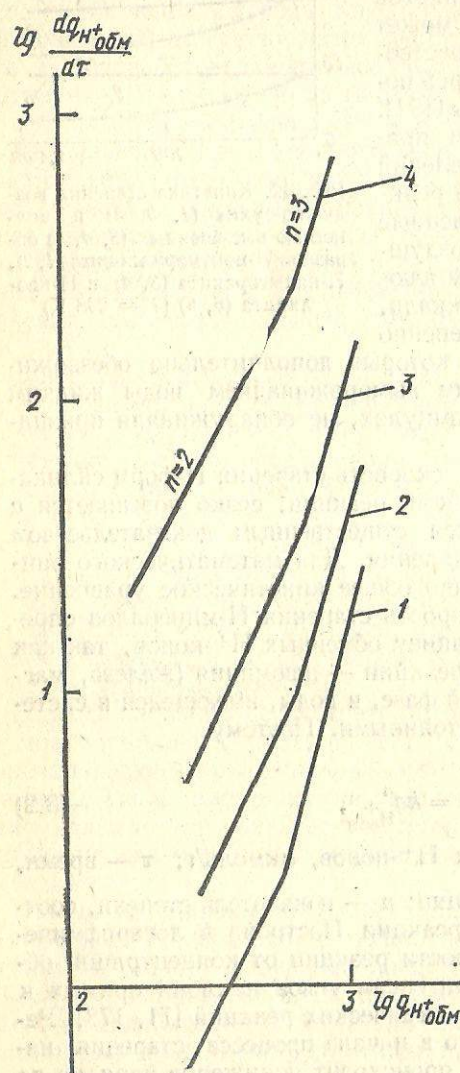


Рис. 43. Зависимость скорости старения 0,3 % суспензии Н-монтмориллонита в воде от содержания в нем обменных  $H^+$ -ионов при разных температурах: 1 — 298; 2 — 308; 3 — 318; 4 — 338 К

Рис. 44. Зависимость логарифма констант скорости реакций второго (1) и третьего порядков (2) от обратной температуры 0,3 % суспензии Н-монтмориллонита в воде

На рис. 45 представлена предложенная нами модель разрушения обменными протонами и молекулами воды кристаллической структуры монтмориллонита. Из него видно, что в элементарном акте участвуют три обменных  $H^+$ -иона. Один протон (рис. 45, а) реагирует с ОН-группой основного характера ( $=Al-OH$ ) и образует молекулу воды. Одновременно два других протона по электрофильному механизму атакуют связи  $\equiv Si-O-Al=$ , вследствие чего они разрываются с образованием двух силанольных групп и выделения иона  $Al^{3+}$ . Выход иона алюминия из октаэдрической сетки нарушает устойчивость кремнекислородных тетраэдров. Наличие молекулы воды в системе, а также каталитическое действие обменных  $H^+$ - и  $Al^{3+}$ -ионов [192]

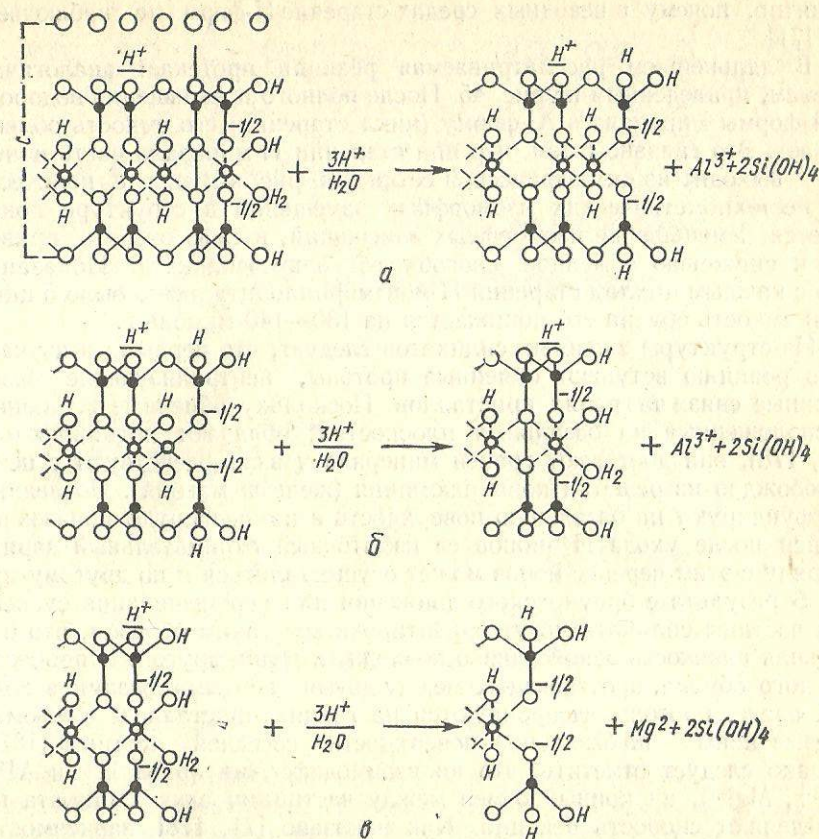
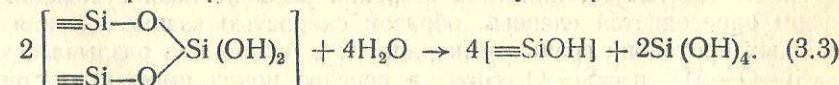


Рис. 45. Схема разрушения протонами кристаллической структуры монтмориллонита

приводят к разрыву связей  $\equiv Si-O-Si \equiv$ . В результате этого в равновесный раствор выделяются две молекулы кремнекислоты:



При взаимодействии следующих трех обменных протонов получаются те же продукты (см. рис. 45). Разрыв силанольных связей протекает здесь по уравнению



В отличие от первого акта реакции (см. рис. 45) в данном случае сначала происходит, по-видимому, разрушение двумя обменными  $H^+$ -ионами связей  $\equiv Si-O-Al=$ , а затем один протон реагирует с гидроксильной группой алюминия.

Из уравнений (3.3) и (3.4) следует, что вода действительно является одним из компонентов процесса старения Н-силикатов. Теперь



понятно, почему в неводных средах старение Н-форм не наблюдается [71].

В дальнейшем рассматриваемая реакция протекает аналогично схемам, приведенным на рис. 45. После полного превращения водородной формы минерала в АI-форму (цикл старения) его емкость обмена падает. Это связано с тем, что при старении Н-минерала часть ионов  $Mg^{2+}$  выходит из октаэдрической сетки (см. рис. 45, в), т. е. количество нестехиометрических изоморфных замещений в структуре понижается. Уменьшение изоморфных замещений, в свою очередь, приводит к снижению обменной способности алюмосиликата. Показано, что с каждым циклом старения Н-монтмориллонита (всего было 5 циклов) емкость обмена его понижается на 130—140 мкмоль/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 подвижностью [71, 178], они достигают граней минерала и взаимодействуют с ней, освобождая из решетки ионы алюминия (железа, магния). Последние диффундируют на базальную поверхность и компенсируют образовавшийся после ухода  $H^+$ -ионов ее избыточный отрицательный заряд. 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 частицы [187]. Однако следует отметить, что ни взаимодиффузия ионов  $H^+$  и  $Al^{3+}$  ( $Fe^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ), ни ионный обмен между частицами алюмосиликата не определяют скорость реакции. Как показано [71, 178], зависимость логарифма константы скорости старения Н-силикатов от обратной температуры выражается прямой линией (без изломов на ней). Эти данные, а также высокие значения энергий активации показывают, что рассматриваемый процесс протекает только в кинетическом режиме [71]. Следовательно, кинетика старения разбавленных суспензий Н-форм определяется главным образом скоростью взаимодействия обменных протонов с гранью минерала, т. е. скоростью разрыва связей  $\equiv Si-O-Al \equiv$  и  $\equiv Si-O-Si \equiv$ , а перенос ионов имеет второстепенное значение. Важную роль в данном процессе играют гидроксильные группы основного характера [68]. Только в случае старения пастообразных и воздушно-сухих образцов Н-форм взаимодиффузия ионов может оказывать некоторое влияние на скорость процесса.

Как 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 на рис. 45). Найденное понижение порядка реакций вызвано главным образом уменьшением концентрации об-

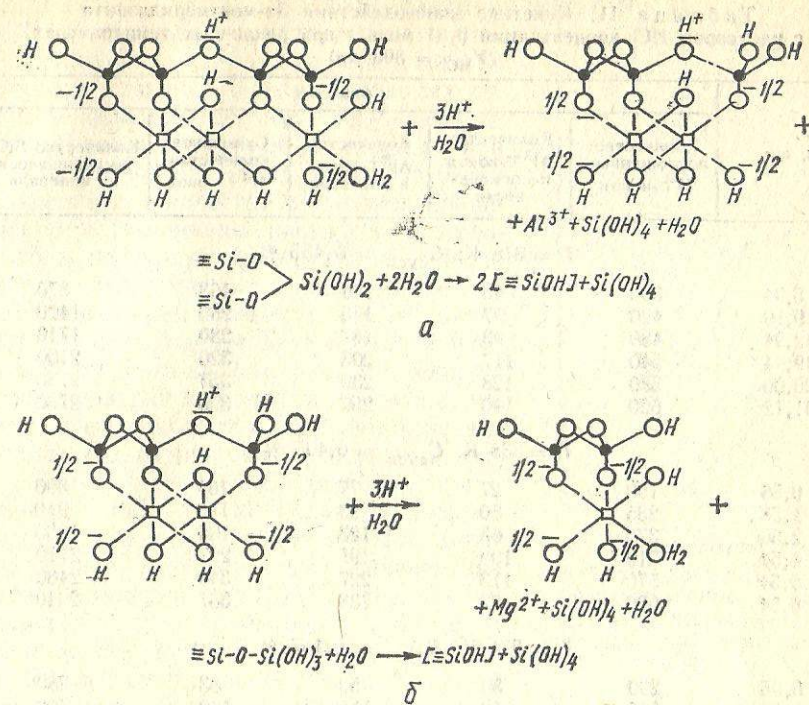


Рис. 46. Модель разрушения протонами кристаллической решетки каолинита

менных  $H^+$ -ионов при старении. Только в начале процесса, когда поверхностная концентрация  $H^+$ -ионов велика, создаются необходимые условия для протекания реакций третьего порядка. С понижением их содержания скорость разрыва алюмосилоксановых связей снижается. Наряду с этим затрудняется замещение ионами гидроксония обменных  $Al^{3+}$ -ионов, расположенных на боковых гранях силиката. Справедливость такого рассуждения подтверждается данными, приведенными в работах [71, 178]. 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, образование агрегатов частиц и др.

Молекулы воды, кроме непосредственного участия в реакции растворения алюмосиликата, выполняют дополнительные функции. 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 интермицеллярную среду спиртов или *n*-диоксана, как упоминалось выше, приводит к появлению лиониевых ионов, образующихся в тем большей степени,



Таблица 11. Кинетика взаимодействия Ва-монтмориллонита с раствором HCl концентрации 0,01 моль/л при различных температурах ( $V_{HCl} = 300$  мл)

$\tau$ , сут	$a$ , мкмоль/г				
	Количество поглощенных $H^+$ -ионов	Количество $Al^{3+}$ -ионов на поверхности	Количество $Al^{3+}$ -ионов в растворе	Суммарное количество $Al^{3+}$ -ионов	Количество $SiO_2$ , выделившееся из минерала
$T = 318$ К; $C_{сусп} = 0,455$ %					
5,94	380	43	120	163	870
9,10	420	77	173	250	1420
12,94	480	93	187	280	1710
19,94	540	117	203	320	2100
30,00	580	128	230	357	2180
41,12	620	140	250	390	2760
$T = 338$ К; $C_{сусп} = 0,405$ %					
0,56	150	27	77	104	390
1,58	285	50	93	143	910
2,50	370	63	123	186	1230
4,54	510	100	197	297	2110
5,54	570	113	227	340	2480
6,54	620	137	233	367	2640
$T = 371$ К; $C_{сусп} = 0,467$ %					
0,05	200	30	53	83	280
0,10	305	43	117	160	790
0,125	340	50	130	180	1120
0,167	390	63	160	223	1590
0,25	450	77	170	247	1710
0,37	520	80	173	253	1920
0,46	560	83	183	266	2030

чем выше содержание органического компонента в смеси. В результате этого уменьшается подвижность протонов и, следовательно, замедляется процесс старения. Высказанные соображения справедливы и для механизма старения водородной формы каолинита (рис. 46).

Как показали исследования [71], аналогичная картина разрушения структуры силиката происходит при его контакте с минеральной кислотой (табл. 11). При взаимодействии Ва-формы монтмориллонита с раствором соляной кислоты с концентрацией 0,01 моль/л (при постоянном перемешивании суспензии) в равновесный раствор выделяются ионы алюминия и кремнекислота. Причем, как и в случае обменных  $H^+$ -ионов, скорость взаимодействия протонов из раствора увеличивается с ростом температуры. Поэтому для математического описания этого процесса также использовано общее кинетическое уравнение. Как видно из рис. 47, зависимость скорости реакции от концентрации прореагировавших  $H^+$ -ионов изображается в логарифмических координатах кривой, состоящей из двух прямолинейных участков. Из наклона этих участков к оси ординат 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 сюда поступают молекулы кремневой кислоты, это приводит к образованию силиката алюминия с выделением  $H^+$ -ионов [193]. В элементарном акте процесса участвуют три протона (см. рис. 45). Однако после выделения из решетки  $Al^{3+}$ -иона, молекул кремнекислоты и их взаимодействия протоны возвращаются в равновесный раствор. Это подтверждается данными, приведенными в табл. 11. Из нее видно, что количество выделившихся из решетки минерала ионов алюминия в эквивалентных массах примерно на 1/3 больше, чем поглощенных ионов водорода. Кроме того, на снижение порядка изучаемой реакции влияет уменьшение концентрации  $H^+$ -ионов в результате их взаимодействия с гранями кристаллов монтмориллонита. Для вычисления энергии активации процесса растворения минерала в кислоте построена зависимость логарифма константы скорости реакции от обратной температуры. Определенные для реакций первого и второго порядков данные ложатся на параллельные прямые, которым и соответствует значение энергии активации 100 кДж/моль. Эта величина близка к полученной ранее для разрушения структуры монтмориллонита обменными протонами.

Предложенный механизм разрушения  $H^+$ -ионами природных силикатов справедлив для всех минералов, для которых нестехиометрические замещения или другие дефекты, обуславливающие их обменную способность, расположены в октаэдрической сетке. Отличие может наблюдаться только в количественном выходе в равновесный раствор кремнекислоты в зависимости от кристаллохимического типа минерала. В случае взаимодействия слоистых силикатов с минеральными кислотами необходимо иметь в виду, что в интермицеллярном растворе ионы алюминия могут существовать как катионы алюмокремневой кислоты. Эти катионы могут адсорбироваться на поверхности природного алюмосиликата вместе с  $Al^{3+}$ -ионами [194]. Интересно также отметить, что при взаимодействии минералов с более концентрированными растворами соляной кислоты (0,05 и 0,1 моль/л) заметного поглощения протонов не наблюдается. Это связано, по-видимому, с образованием в определенных условиях алюмокремневых кислот различного состава и выделением в равновесный раствор  $H^+$ -ионов.

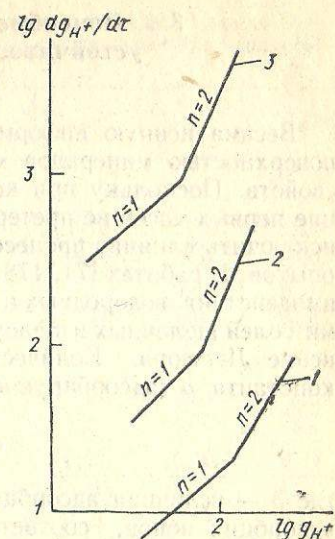


Рис. 47. Зависимость скорости взаимодействия  $H^+$ -ионов с монтмориллонитом от количества вступивших в реакцию протонов при температурах 318 (1), 338 (2) и 371 К (3)



### 3.4. Ионообменные свойства и термическая устойчивость кислых форм слоистых силикатов

Весьма ценную информацию о прочности связи кислых ионов с поверхностью минералов можно получить из анализа их обменных свойств. Поскольку при комнатной температуре Н-силикаты в течение первых часов не претерпевают заметных изменений, это позволяет исключить влияние процесса старения при проведении адсорбционных опытов. В работах [71, 178, 195, 196] для описания ионообменного взаимодействия водородных и алюминиевых форм силикатов с растворами солей щелочных и щелочноземельных металлов использовано уравнение Ленгмюра. Количественной характеристикой здесь служит константа  $b$  (адсорбируемость) этого уравнения:

$$a = a_{\infty} \frac{bc_p}{1 - bc_p}, \quad (3.5)$$

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

Полученные изотермы сорбции взятых катионов на обеих кислых формах глинистых минералов хорошо описываются уравнением Ленгмюра. Экспериментальные точки в координатах приведенного уравнения ложатся на одну прямую. По этим прямым графическим методом [197] находились константы  $a_{\infty}$  и  $b$ , значения которых приведены в табл. 12. Как видно,  $a_{\infty}$  остается в пределах погрешности опытов постоянной и равной содержанию в исходных образцах обмениваемых на катионы солей водородных и алюминиевых ионов. Эти результаты указывают на независимость емкости обмена (обусловленной изоморфизмом) минералов от природы адсорбируемого катиона. Константа  $b$ , характеризующая адсорбируемость исследованных катионов, изменяется в зависимости от свойств катиона соли и от природы обменного иона кислой формы силиката. Последнее проявляется в том, что адсорбируемость катионов щелочных и щелочно-земельных металлов на Н-форме минералов на один порядок выше, чем на алюминиевой форме. Следовательно, связь обменных ионов водорода с силикатной поверхностью частицы значительно слабее, чем у обменных  $Al^{3+}$ -ионов.

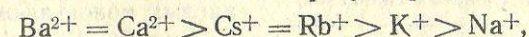
Известно, что ионы алюминия в растворах сильно гидратированы и мало подвижны [71], в то время как протон кислоты даже не закреплен за определенной молекулой воды, с которой он образует ион гидроксония, а непрерывно перемещается от одной молекулы воды к другой [198]. Можно полагать, что  $H^+$ - и  $Al^{3+}$ -ионы сохраняют свои свойства и в адсорбированном состоянии. Этим и объясняется большая адсорбируемость катионов на водородной, чем на алюминиевой форме минералов. Таким образом, из приведенных данных следует, что обменные  $H^+$ -ионы обладают высокой подвижностью и ведут себя подобно одновалентным катионам [199]. Наблюдавшееся ранее [71] аномальное поведение ионов водорода объясняется тем, что предыдущие

Таблица 12. Константы уравнения Ленгмюра, характеризующие адсорбцию катионов на водородной (числитель) и алюминиевой (знаменатель) формах минералов

Константа	$Ba^{2+}$	$Ca^{2+}$	$Cs^+$	$Rb^+$	$K^+$	$Na^+$
Монтмориллонит						
$a_{\infty}$ , мкмоль/г	$\frac{575}{400}$	$\frac{575}{410}$	$\frac{1170}{800}$	$\frac{1170}{800}$	$\frac{1150}{860}$	$\frac{1200}{800}$
$b$ , мл/мкмоль	$\frac{1,8}{0,064}$	$\frac{1,8}{0,062}$	$\frac{1,5}{0,104}$	$\frac{1,5}{0,100}$	$\frac{0,50}{0,018}$	$\frac{0,10}{0,005}$
Палыгорскит						
$a_{\infty}$ , мкмоль/г	$\frac{75}{40}$	$\frac{75}{40}$	$\frac{145}{80}$	$\frac{145}{80}$	$\frac{140}{75}$	$\frac{140}{85}$
$b$ , мл/мкмоль	$\frac{0,25}{0,035}$	$\frac{0,25}{0,033}$	$\frac{0,20}{0,048}$	$\frac{0,20}{0,043}$	$\frac{0,16}{0,017}$	$\frac{0,14}{0,011}$
Каолинит						
$a_{\infty}$ , мкмоль/г	$\frac{27}{23}$	$\frac{26}{24}$	$\frac{53}{46}$	$\frac{52}{47}$	$\frac{53}{47}$	$\frac{55}{48}$
$b$ , мл/мкмоль	$\frac{1,5}{0,06}$	$\frac{1,5}{0,05}$	$\frac{0,36}{0,15}$	$\frac{0,36}{0,10}$	$\frac{0,12}{0,023}$	$\frac{0,06}{0,007}$

исследователи изучали не водородные, а алюминиевые формы минералов.

Различия свойств 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 Н-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 представлений о поведении электролитов в растворе. Согласно этим представлениям, ионы водорода, а также катионы щелочных и щелочноземельных металлов перемещаются в растворе без гидратной оболочки [198]. Для ионов алюминия такие данные отсутствуют, но по аналогии с поведением ионов бериллия можно полагать, что  $Al^{3+}$ -ионы перемещаются вместе с молекулами воды [71]. В процессах ионного обмена элементарный акт замещения одних ионов другими 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 Н- 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. 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 минералов ионы  $Al^{3+}$ , вероятно, участвуют вместе со своей гидратной оболочкой. Их замещение могло бы быть облегчено, если бы оболочка каким-либо образом была нарушена. Это, по-видимому, и происходит при обмене ионов  $Al^{3+}$  катионами  $Rb^{+}$  и  $Cs^{+}$ , которым свойственна отрицательная гидратация, заключающаяся в том, что под действием этих ионов молекулы воды как бы становятся подвижнее, чем в чистом растворителе [198]. Поэтому адсорбируемость ионов  $Rb^{+}$  и  $Cs^{+}$  на алюминиевой форме минералов выше, чем у остальных исследованных катионов, в том числе и двухвалентных.

Таким образом, показано, что обменные  $H^{+}$ -ионы природных минералов не проявляют каких-то аномальных свойств, а сохраняют особенности, характерные для них в водных растворах электролитов [199].

Как отмечалось, водородные формы слоистых силикатов химически неустойчивы и подвергаются процессу старения. Поэтому для выяс-

Таблица 13. Влияние температуры и времени прогрева на содержание обменных  $Al^{3+}$ -ионов (мкмоль/г) на поверхности слоистых силикатов

t, ч	Температура, К		
	298—673	773	873
Al-монтмориллонит			
1,0	365	250	33
2,0	365	227	30
3,0—4,0	365	200	30
Al-палыгорскит			
1,0	50	47	23
2,0—4,0	50	47	20
Al-каолинит просьяновский			
1,0	18	18	10
2,0	18	15	5
3,0—4,0	15	15	5

нения механизма химических превращений в определенных условиях необходимо учитывать состав и состояние поверхности кислых ионов алюмосиликата.

В табл. 13 и 14 приведены результаты по влиянию температуры и времени прогрева на содержание обменных  $Al^{3+}$ - и  $H^{+}$ -ионов, находящихся на поверхности воздушно-сухих образцов минералов.

Как видно, алюминиевая форма химически устойчива к достаточно высоким температурам, в то время как водородная форма минералов химически неустойчива, и в зависимости от температуры механизм ее старения существенно изменяется [200].

Таблица 14. Содержание обменных кислых ионов на поверхности водородных форм слоистых силикатов при различных температурах и времени прогрева, мкмоль/г

t, ч	298 К		373 К		473 К		573 К		673 К	
	$H^{+}$	$Al^{3+}$	$H^{+}$	$Al^{3+}$	$H^{+}$	$Al^{3+}$	$H^{+}$	$Al^{3+}$	$H^{+}$	$Al^{3+}$
Н-монтмориллонит										
1,0	890	87	760	100	550	85	80	83	0	83
2,0	890	87	720	100	480	85	40	83	0	83
3,0	890	87	720	100	470	85	0	83	0	83
6,0	890	87	720	100	400	85	0	83	0	83
2,0 *	900	83	630	83	300	85	0	83	0	83
Н-палыгорскит										
1,0	105	12	62	15	36	13	10	12	0	11
2,0	102	12	53	15	27	13	0	12	0	11
3,0	102	12	41	16	19	13	0	12	0	11
6,0	102	12	40	16	18	13	0	12	0	11
2,0 *	105	12	30	13	16	12	0	12	0	12
Н-каолинит										
1,0	49	3	28	6	16	5	0	3	0	3
2,0	45	4	20	6	9	5	0	3	0	2
3,0	45	4	20	7	8	4	0	3	0	2
6,0	44	4	20	7	8	4	0	3	0	2
7,0 *	49	3	20	3	5	4	0	3	0	2

\* Образцы нагреты в вакууме.

При температурах ниже 473 К старение воздушно-сухих образцов Н-силикатов 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 Н-формы минерала в алюминиевую и процессом испарения воды с поверхности силикатных частиц [71]. После удаления воды процесс старения прекращается. Подтверждением этого является изучение полностью высушенного образца Н-минерала — даже при температуре 473 К он практически не превращается в алюминиевую форму (см. табл. 14).

Совершенно иная картина наблюдается в случае старения Н-форм при температурах выше 473 К. В отличие от известного механизма старения обменные  $H^{+}$ -ионы полностью исчезают здесь с поверхности без удаления из структуры минерала стехиометрического количества  $Al^{3+}$ -ионов. После прогрева Н-форм минералов в течение 1 ч при температуре 573—673 К емкость обмена минерала необратимо падала на величину, равную количеству обменных ионов водорода. Обнаруженное явление аналогично ранее отмеченному процессу миграции ионов  $Li^{+}$  в октаэдрический слой природного минерала.

Для выяснения причин потери обменной способности Н-монтмориллонитом при нагревании до 573—673 К изучены спектры ЯМР обеих кислых форм [200]. Обнаружено, что в спектрах ЯМР исходных



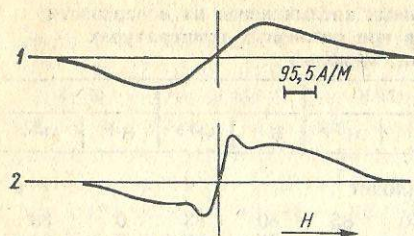


Рис. 48. Спектры ЯМР протонов дегидратированных при 473 К образцов Al- (1) и H-форм (2) монтмориллонита

воздушно-сухих образцов H- и Al-форм наблюдается интенсивная узкая полоса, обусловленная адсорбированными молекулами воды и ионами водорода. Различие спектров ЯМР водородной и алюминиевой форм наблюдается только после удаления поглощенных молекул  $H_2O$ . Например, в случае Al-формы, прогретой в течение 1 ч при 473 К (рис. 48, кривая 1), в спектре ЯМР присутствует широкая по-

лоса гидроксильных групп. Вычисленная величина второго момента для рассматриваемой полосы, равная около  $25 \text{ (кА/м)}^2$ , хорошо согласуется с данными для OH-групп, полученными для других катионзамещенных форм монтмориллонита [71].

В отличие от Al-формы, в спектре ЯМР H-монтмориллонита, прогретого до 473 К, на фоне гидроксильных групп отчетливо проявляется узкая линия с  $\Delta H \approx 39,8 \text{ А/м}$  (см. рис. 48, кривую 2), которая относится к подвижным обменным ионам водорода. Из качественного рассмотрения форм 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 такого сдвига произвести трудно. Если полагать, что с повышением температуры до 573 К водородные ионы локализуются на обменных центрах алюмосиликата, то в спектре ЯМР наблюдали бы уширение полосы гидроксильных групп в результате увеличения плотности протонов. Так, узкая линия протонов наблюдается даже при температуре обработки 773 К и их содержание понижается при более высокой температуре, когда происходит потеря структурных гидроксильных групп минерала. Поскольку при температуре 573 К и выше обменные протоны отсутствуют на поверхности монтмориллонита (см. табл. 14), можно предположить, что они мигрируют в его кристаллическую структуру. Из полученных данных также следует, что захваченные решеткой протоны не локализованы на определенных электронно-донорных центрах, а диффундируют по всей кристаллической структуре.

Результаты рентгенографических исследований H-формы монтмориллонита, прогретой при различных температурах (298–725 К), показали, что его кристаллическая решетка после миграции протонов не претерпевает заметных изменений. Небазальные рефлексы (0,439; 0,312; 0,248; 0,166; 0,148; 0,127 нм и др.) обеих кислых форм минерала в исследованном диапазоне температур характерны и для других катионзамещенных форм монтмориллонита [20].

Таким образом, полученные данные свидетельствуют, 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 надо иметь в виду понижение содержания обменных  $Al^{3+}$ -ионов монтмориллонита при температурах выше 773 К. С еще большей осторожностью надо подходить к изучению механизма каталитических превращений на водородной форме минералов. Выяснение истинного механизма катализа осложнено здесь процессами старения водородной формы. В условиях, когда в системе абсолютно отсутствует вода, H-форма является химически устойчивым комплексом вплоть до 473 К. При более высокой температуре обменные протоны самопроизвольно мигрируют в кристаллическую структуру минерала, что отражается на его каталитической активности. Наблюдаемая активность в таких условиях проявляется благодаря наличию функциональных групп на боковых гранях силикатов.

### 3.5. Обменная кислотность активированных минеральными кислотами и электродиализированных силикатов

В настоящее время достигнуты значительные успехи в изучении адсорбционно-структурных и физико-химических свойств активированных кислотами минералов [65, 156]. Установлено, что полученные таким путем сорбенты и катализаторы обладают повышенными адсорбционными, отбеливающими и каталитическими свойствами. В то же время вопрос о природе их кислотности оставался еще не выясненным.

Результаты исследований показали [71, 178, 201], что состав и емкость обмена монтмориллонита зависят от времени активации (табл. 15). С увеличением времени активации содержание обменных ионов водорода на поверхности минерала понижается, а ионов алюминия возрастает. При обработке сорбента 20 %-м горячим раствором  $H_2SO_4$  в течение 6 ч образуется практически его гомоионная алюминиевая форма.

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

Таблица 15. Содержание обменных  $H^+$  и  $Al^{3+}$ -ионов на поверхности монтмориллонита и ионов  $Al^{3+}$  в маточном растворе при различном времени активации<sup>1</sup>

Время обработки, ч	Емкость обмена по $H^+$ -ионам, мкмоль/г	Отмычка без охлаждения		Отмычка после охлаждения		$[Al^{3+}]$ в маточном растворе, моль/л
		$H^+$	$Al^{3+}$	$H^+$	$Al^{3+}$	
1	960	350	205	500	155	0,02
2	880	300	193	390	163	0,023
3	790	190	202	310	162	0,033
4	780	80	237	180	203	0,04
5	700	50	218	100	202	0,057
6	650	40	220	40	220	0,07
8	630	30	213	30	213	0,073

<sup>1</sup> Температура активации 371 К.



серной кислоты с минералом растворяются боковые грани алюмосиликата, в результате чего в маточном растворе со временем накапливаются ионы алюминия и кремниевая кислота. При отмывке образца в результате избирательной адсорбции ионов  $Al^{3+}$  (или алюмокремниевых ионов [194]) 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 отмывки горячих образцов. Об этом свидетельствует зависимость состава обменных катионов активированного минерала от условий отмывки — пробы, которые без охлаждения отмывались от избытка электролита, содержат меньше обменных ионов водорода по сравнению с пробами, предварительно охлажденными в течение 1 сут, а затем отмывыми (см. табл. 15). 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 отмывки 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 минералов, зависит от содержания дисперсной фазы в системе, состава интермицеллярной 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 проявляли признаков старения. С ростом температуры кинетика старения образцов в водной суспензии резко увеличивается. Эти результаты свидетельствуют, что процесс старения активированного минерала аналогичен старению гомоионных Н-форм слоистых силикатов, описанных выше, и представляет гетерогенную химическую реакцию обменных протонов с гранями алюмосиликата. Необходимым условием для протекания такой реакции является наличие молекул воды в системе. Вычисленное значение энергии активации старения Н—Al-формы (88 кДж/моль) близка к величине для старения гомоионной Н-формы этого минерала.

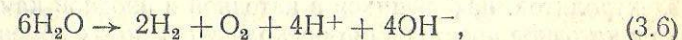
Как показано в табл. 15, емкость обмена силиката после 6 ч активирования изменяется незначительно. Это связано с тем, что в маточном растворе накапливается определенное количество ионов алюминия и кремниевой кислоты, в результате чего в системе устанавливается химическое равновесие. На торможение реакции растворения минералов могут оказывать влияние также процессы полимеризации указанных соединений. Образовавшиеся аморфные полиалюмокремниевые и поликремниевые кислоты могут блокировать боковые грани силикатов и препятствовать взаимодействию с ними гидроксониевых ионов.

Из анализа литературных данных по кислотной активации мине-

ралов следует, что для этого процесса используются, как правило, растворы концентрированных кислот (от 5 до 20 %) [65, 156]. 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 оксиды, карбонаты, органические вещества и др., которые всегда присутствуют в природных образцах.

Электродиализ водных суспензий минералов является весьма удобным способом получения их кислых форм [18]. Его преимущество обусловлено тем, что этот метод, в отличие от кислотной активации, не требует дополнительных операций по отмывке дисперсного силиката от электролитов. Тем более оба способа часто приводят к алюминиевой (Fe, Mg)-форме минерала [18].

Электродиализ суспензий алюмосиликатов вызывает разрушение их кристаллической решетки. Механизм растворения аналогичен описанному выше и заключается в следующем. При наложении постоянного электрического поля к суспензии обменные катионы движутся к катоду и накапливаются в катодном пространстве. Отрицательно заряженные частицы силиката диффундируют к аноду, концентрируясь около целлофановой перегородки. Как известно, в процессе электролиза молекулы воды разлагаются с образованием таких продуктов реакции:



причем у катода накапливаются  $OH^-$ -группы, а у анода  $H^+$ -ионы. При промывке катодного пространства дистиллированной водой обменные катионы удаляются в виде гидроксидов металлов. Избыточный отрицательный заряд индивидуальных частиц минерала компенсируется водородными ионами. Полученная таким путем Н—Al-форма природного алюмосиликата химически неустойчива и превращается в Al-, Fe-, Mg-форму. Поскольку электродиализ практически всегда сопровождается повышением температуры, реакция старения протекает с высокой скоростью. В результате этого боковые грани минерала разрушаются с выделением кремневой кислоты, которая всегда обнаруживается в анодном пространстве [71].

Следует также отметить, что интенсивность рассмотренного явления зависит от природы обменного катиона и 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 десорбировать 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 электролиза водных суспензий необходимо осуществлять тщательный контроль за протеканием процесса. Он заключается в анализе



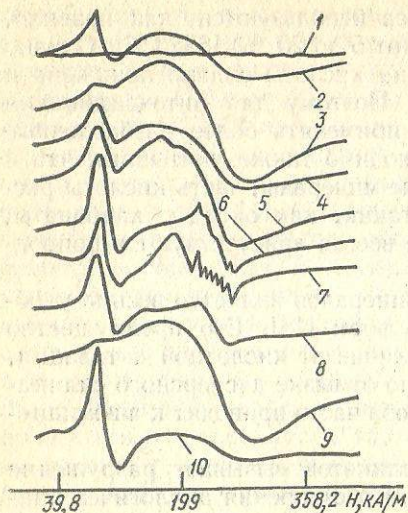
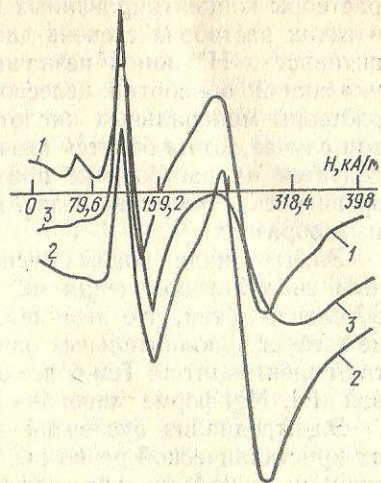


Рис. 49. Спектры ЭПР искусственного (1) и природных минералов пыхжевского (2), черкасского (3), саригюкского (4), барцраванского (5), ноемберянского (6), огланлинского (7), акбурунского (8), акзамарского (9) и асканского (10) месторождений

Рис. 50. Спектры ЭПР ориентированных препаратов в перпендикулярной (1) и параллельной (2) ориентациях относительно магнитного поля и тонкодисперсного образца (3) монтмориллонита



электролитов, находящихся в катодной и анодной камерах. Как только в катодное пространство прекращается поток обменных катионов, а в анодном появляется кремнекислота (в виде  $\text{SiO}_3^{2-}$ -ионов), электролиз прекращается. Параллельно с этим определяется состав и количество обменных кислых ионов на поверхности силикатов.

Весьма ценную информацию о механизме разрушения слоистых силикатов растворами минеральных кислот и в процессе электролиза можно получить из анализа спектров ЭПР. В качестве индикаторов используют ионы железа, которые часто присутствуют в структуре природных силикатов [68]. Поскольку основные результаты по исследованию деструкции минерала при его активации растворами  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и электролизе аналогичны, рассмотрим только первый случай [202]. В опытах использованы высокодисперсные порошки и ориентированные пленки монтмориллонита [85].

Предварительно проанализированы спектры ЭПР порошкообразных образцов монтмориллонитов различных месторождений, не подвергнутых кислотному активированию (рис. 49), и отмечены их характерные особенности. Последние заключаются в наличии относительно узкой полосы в магнитном поле  $H = 111,44$  кА/м и широкой интенсивной полосы в поле  $H = 262,68$  кА/м ( $g \approx 2$ ). Интенсивность наблюдаемых полос хорошо согласуется с количеством оксида  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в образцах: чем больше его в минерале, тем интенсивнее сигналы ЭПР. Отметим также, что полосы поглощения ионов  $\text{Fe}^{2+}$ , которые часто содержатся в слоистых силикатах, не обнаруживаются в спектрах

ЭПР при 77 К и выше из-за короткого времени релаксации электронов этих катионов [203]. Известно [22, 68], что ионы  $\text{Fe}^{3+}$  изоморфно замещают ионы алюминия в октаэдрической, а иногда кремния в тетраэдрической сетке силиката. Поскольку положение полос поглощения ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в спектрах ЭПР чувствительно к симметрии и величине окружающего кристаллического поля, то весьма трудно однозначно отнести наблюдаемые полосы к ионам железа, находящимся в октаэдрической или тетраэдрической сетках минерала.

Рассмотрение низкополевых линий поглощения в спектрах ЭПР ориентированных пленок монтмориллонита (рис. 50) приводит к выводу, что в минерале имеются два типа ионов железа с различным окружением. Положение полосы при  $g \approx 4,3$  не зависит от ориентации пленки силиката в магнитном поле. Поэтому эту полосу можно отнести к ионам  $\text{Fe}^{3+}$  с расположением соседних гидроксильных групп в *цис*-позиции. Так как форма этой полосы незначительно меняется при разных ориентациях пленки, это говорит о том, что имеет место набор различных окружений ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , немного отличающихся симметрией и величиной кристаллического поля. Наблюдаемая полоса поглощения в поле  $H = 71,64$  кА/м зависит от ориентации пленки силиката в магнитном поле. Эта полоса видна в спектре (см. рис. 50) при направлении магнитного поля перпендикулярно плоскости пленки и не наблюдается в параллельной ориентации. Согласно теоретическим представлениям [202] рассматриваемую линию следует отнести к ионам  $\text{Fe}^{3+}$  в кристаллическом поле осевой симметрии или близкой к ней.

Из анализа структуры октаэдрической сетки мусковита [46] следует, что при расположении гидроксильных групп в *транс*-позициях расстояние от центра октаэдра до вершин четырех атомов кислорода почти одинаково и составляет 0,271—0,274 нм. При локализации ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в таком октаэдре их окружение может быть близко к осевому. Следовательно, результаты опытов с ориентированными препаратами монтмориллонита показывают, что ионы  $\text{Fe}^{3+}$  в октаэдрической сетке минералов находятся в кристаллических полях различной симметрии с расположением гидроксильных групп в *цис*- и *транс*-положениях. Из оценки интенсивностей полос поглощения следует, что группы ОН в монтмориллоните располагаются главным образом в *транс*-позициях октаэдрической сетки. Форма широкой полосы поглощения в поле 262,68 кА/м мало зависит от ориентации пленки и при переходе к порошкообразному образцу.

При кислотном активировании монтмориллонита следует ожидать растворения и удаления примесей оксидов и гидроксидов железа. Это подтверждается результатами, представленными на рис. 51. Из него видно, как снижается интенсивность широкой полосы в спектрах ЭПР в первые часы обработки силиката раствором серной кислоты. Форма и интенсивность сигнала ионов железа в октаэдрической сетке минерала ( $g = 4,3$ ) при этом существенно не меняются. Как следует из табл. 15, обработка пыхжевского монтмориллонита раствором серной кислоты приводит к частичному его растворению и снижению обменной способности. На рис. 52 сопоставлены уменьшения обменной емкости силиката и интенсивности широкой полосы в спектрах ЭПР. Амплитуда



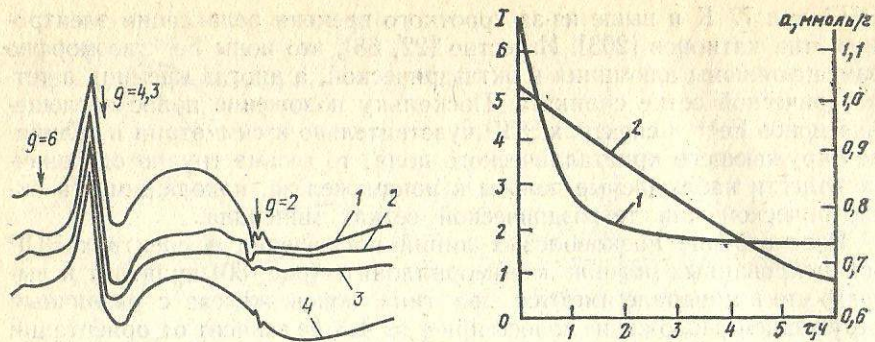


Рис. 51. Спектры ЭПР пыжевого монтмориллонита: 1 — исходный образец; 2, 3 — образец, обработанный 20 %  $H_2SO_4$  в течение 1 и 4 ч; 4 — образец 3 после контакта с раствором  $FeCl_3$  при pH 2

Рис. 52. Зависимость интенсивности  $I$  сигнала ЭПР при  $g = 2$  и полной обменной емкости (2) монтмориллонита, обработанного 20 %  $H_2SO_4$  при 371 K от времени

сигнала октаэдрического железа, отнесенная к единице массы отмытых от электролитов после кислотной обработки образцов, оставалась практически постоянной. Как видно из рис. 52, интенсивность широкой полосы заметно снижается только в первый час активирования минерала, а затем ее форма и интенсивность мало изменяются, тогда как емкость обмена постепенно уменьшается.

Полученные результаты объясняются следующим образом. В начальный период кислотного активирования минерала происходит интенсивное растворение примесного и десорбция с поверхности обменного железа, а затем его удаление в процессе отмытки образцов. Наряду с этим протекает процесс постепенного растворения силиката по рассмотренному выше механизму и переход структурных ионов алюминия и железа в интермицеллярный раствор. После первых часов активирования монтмориллонита раствором серной кислоты наступает химическое равновесие (см. рис. 52). При увеличении времени контакта минерала с  $H_2SO_4$  интенсивность широкой линии в спектре ЭПР практически не изменяется.

Приведенные данные изменения спектров ЭПР монтмориллонита после его активирования кислотой свидетельствуют, что полоса в области  $g = 4,3$  относится к ионам железа с октаэдрической симметрией. Интересно также отметить, что введение в обменное положение монтмориллонита ионов  $Fe^{3+}$  (1 % емкости обмена) приводит к заметному увеличению интенсивности сигнала широкой линии ( $g \approx 2$ ), практически не изменяя полосу октаэдрического железа (см. рис. 51). Это также подтверждает высказанные соображения [202] по отнесению широкой полосы к ионам железа, адсорбированным на поверхности силиката.

### 3.6. Природа обменной кислотности каркасных силикатов

Нестехиометрические изоморфные замещения в структуре вермикулита расположены главным образом в его тетраэдрической сетке (кремний замещен алюминием или трехзарядным железом [22]). Аналогичные изоморфные замещения наблюдаются в каркасных алюмосиликатах — цеолитах [204]. Поэтому для правильного понимания формирования обменной кислотности этого слоистого силиката необходимо располагать достоверными сведениями о характере кислотности модельных систем — цеолитов. Кроме того, решение данного вопроса для каркасных алюмосиликатов имеет большое прикладное значение, так как они часто используются в технологических процессах в качестве катализаторов для многих химических реакций, и знание природы их кислотных центров позволяет применять их более эффективно и целенаправленно [204, 205].

В связи с изложенным рассмотрено влияние обработки Na-форм цеолитов растворами соляной кислоты на устойчивость их алюмоокислородных тетраэдров и состав обменных кислотных катионов. Сделана попытка объяснить стабильность алюмоокислородных тетраэдров на основе представлений о различном распределении в них электронной плотности.

В качестве объектов исследования выбраны синтетические цеолиты NaX, NaY, Na-морденит (NaM) и природный алюмосиликат — клиноптилолит (NaK). Для удаления окклюзированной щелочи и предотвращения гидролиза Na-формы синтетических цеолитов 3 раза (равновесие устанавливалось 4 сут) обрабатывали раствором NaCl с концентрацией 2 моль/л, а затем отмывали от электролита до отрицательной реакции на ион  $Cl^-$  по  $AgNO_3$ . Насыщение ионами натрия природного цеолита после его измельчения до 100 мкм и очистки осуществляли аналогичным путем. Емкость обмена по ионам  $Na^+$  определяли анализом равновесного раствора после контакта образцов с раствором  $NH_4Cl$  с концентрацией 0,5 моль/л на пламенном фотометре (табл. 16).

Таблица 16. Влияние обработки Na-форм цеолитов растворами HCl на их устойчивость и состав обменных катионов

Цеолит	Количество ионов $Na^+$ , ммоль/г	$C_{HCl}$ , моль/л	Остаточная емкость, ммоль/г			Выделено ионов $Al^{3+}$ , ммоль/г	Разрушено тетраэдров, %
			$H^+$	$Al^{3+}$	$Na^+$		
NaX	5,0	0,01	0	0,23	0,8	2,97	70
	5,0	0,05	0	0,17	0,3	4,00	85
NaY	4,3	0,01	0	0,43	0,8	2,10	50
	4,3	0,05	0	0,30	0,2	2,87	75
NaM	1,85	0,01	0,90	0,08	0,4	0,217	16
	1,85	0,50	1,35	0,05	0	0,297	18
	1,85	1,00	1,40	0,033	0	0,330	18
NaK	1,60	0,01	0,80	0,05	0,40	0,207	16
	1,60	0,50	1,20	0,033	0	0,27	19
	1,60	1,00	1,30	0	0	0,307	19



Методика обработки алюмосиликатов растворами HCl заключалась в следующем. Навески цеолита (2 г на сухую массу) помещали в колбы с притертой пробкой, добавляли 1 л раствора кислоты определенной концентрации и оставляли для установления равновесия в течение 4 сут. Периодически колбы встряхивали. Затем равновесные растворы, промывные воды, равновесные растворы с 0,5 моль/л  $\text{NH}_4\text{Cl}$  анализировали на содержание в них  $\text{H}^+$ -,  $\text{Al}^{3+}$ - и  $\text{Na}^+$ -ионов физико-химическими методами [71]. Определив остаточную емкость обмена и количество выделенных в равновесный раствор ионов  $\text{Al}^{3+}$ , нетрудно вычислить степень разрушения алюмокислородных тетраэдров (см. табл. 16).

Кроме физико-химических способов, для наблюдения разрушения алюмокислородных тетраэдров цеолитов использован метод ЯМР. Спектры ЯМР образцов цеолитов ( $m = 1$  г) до и после обработки их кислотой на ядрах  $^{27}\text{Al}$  и  $^1\text{H}$  записывали на радиоспектрометрах широких линий BS-487С и РЯ-2301. В отличие от протона ядро алюминия обладает квадрупольным электрическим моментом, что делает его ЯМР-спектры чувствительными к симметрии электрического поля в месте локализации ядра алюминия. Это позволяет использовать данные ЯМР для сопоставления степени искажения алюмокислородных тетраэдров в различных структурах цеолитов. Отметим, что для каждого типа цеолитов до и после их обработки растворами HCl влажность образцов была близка и составляла для цеолита X — 24—28 %; Y — 22—24 %; M — 19—20 %; K — 17—18 %.

Регистрируемые спектры ЯМР  $^{27}\text{Al}$  представляли собой одиночные линии (соответствующие переходу  $\pm 1/2$ ) с шириной  $\Delta H \sim 4 \cdot 10^{-4}$  Тл (резонансная частота 20 мГц). Спектры ЯМР воздушно-сухих образцов алюмосиликатов записывали при температуре 77 К, что позволило определить количество OH-групп в различных типах цеолитов до и после их контакта с растворами HCl. Интенсивности линий ЯМР  $^{27}\text{Al}$  и  $^1\text{H}$  (рис. 53) нормировали сравнением их с интегральной интенсивностью соответствующих спектров в цеолите NaY.

Из табл. 16 следует, что при обработке цеолитов NaX и NaY разбавленной кислотой нельзя получить их H-форму. В этом случае происходит разрушение протонами (ионами гидроксония) алюмокислородных тетраэдров по предложенному механизму [81]. Степень разрушения тетраэдров весьма велика и составляет для NaX 85, а для NaY 75 % (см. табл. 16). Отрицательные заряды неразрушенных алюмокислородных тетраэдров компенсируются ионами натрия и алюминия. Последние, по-видимому, и обуславливают каталитическую активность этих алюмосиликатов.

Несмотря на то что в исходном NaX содержание алюминия выше, чем в NaY (см. табл. 16), количество регистрируемых ядер  $^{27}\text{Al}$  с помощью ЯМР в нем меньше (см. рис. 53, а). Поскольку влажность образцов и их дисперсность практически одинаковы, такое явление можно объяснить лишь различным количеством искаженных алюмокислородных тетраэдров. В исходном цеолите NaY имеется, по-видимому, больше ионов алюминия с симметрией окружения, близкой к тетраэдрической, чем в NaX. По данным авторов [206], в NaY вклад в сигнал ЯМР дают примерно 25 % ядер  $^{27}\text{Al}$ , что удовлетворительно согласуется

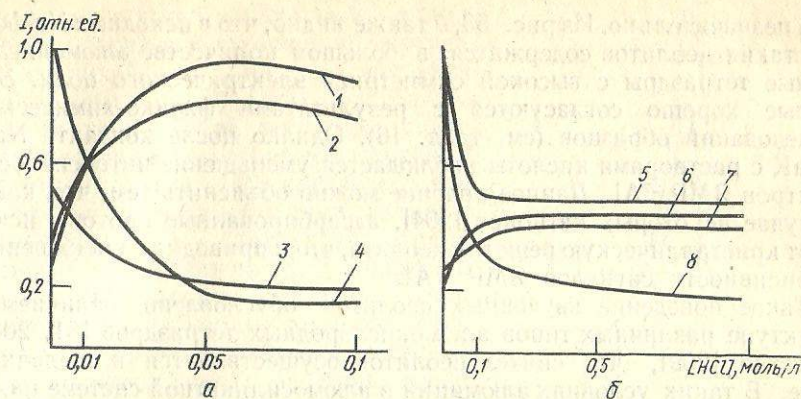


Рис. 53. Зависимость интенсивности линий ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{27}\text{Al}$  в цеолитах от концентрации HCl:

1 — NaX ( $^1\text{H}$ ); 2 — NaY ( $^1\text{H}$ ); 3 — NaX ( $^{27}\text{Al}$ ); 4 — NaY ( $^{27}\text{Al}$ ); 5 — NaM ( $^{27}\text{Al}$ ); 6 — NaM ( $^1\text{H}$ ); 7 — NaK ( $^1\text{H}$ ); 8 — NaK ( $^{27}\text{Al}$ )

с полученными результатами. После контакта алюмосиликатов с растворами кислоты интенсивность сигнала ЯМР  $^{27}\text{Al}$  снижается, что свидетельствует о разрушении алюмокислородных тетраэдров. Однако в структуре этих цеолитов имеется небольшое количество алюмокислородных тетраэдров, не разрушающихся раствором кислоты.

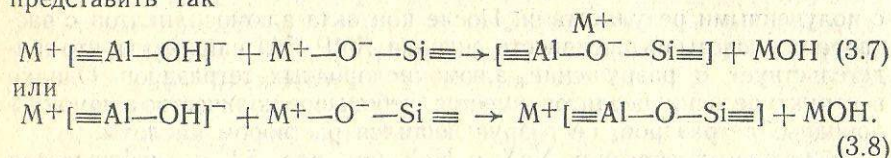
В исходных образцах NaX и NaY (см. рис. 53, а) наблюдается спектр ЯМР от небольшого количества гидроксильных групп. Их появление вызвано частичным гидролизом Na-форм цеолитов при отмывке от электролитов [207]. После контакта алюмосиликатов с растворами кислоты количество гидроксильных групп увеличивается (см. рис. 53, а). Данные результаты также подтверждают представления, что при обработке цеолитов кислотой разрушаются алюмокислородные тетраэдры с выходом ионов алюминия и образованием силанольных групп [81]. Небольшой рост OH-групп с увеличением концентрации кислоты обусловлен частичным растворением каркаса цеолитов с выделением алюмокремниевых соединений. Это подтверждается тем, что после упаривания равновесного раствора алюмокремниевые соединения разлагаются с выделением ионов  $\text{Al}^{3+}$  (в спектре ЯМР раствора наблюдается узкая линия  $^{27}\text{Al}$  —  $\Delta H$  около  $10^{-4}$  Тл и силикагеля).

В отличие от указанных цеолитов обработка Na-форм морденита и клиноптилолита растворами кислоты приводит к замещению обменных ионов  $\text{Na}^+$  протонами (см. табл. 16). Однако гомеоионной H-формы здесь также получить не удастся. Как следует из табл. 16, после обработки этих цеолитов даже разбавленными растворами HCl в обменном положении обнаруживаются катионы алюминия. Такие данные свидетельствуют, что структуры морденита и клиноптилолита содержат небольшое количество ( $\sim 18$  %) алюмокислородных тетраэдров, неустойчивых в кислой среде. Это подтверждают и спектры ЯМР (см. рис. 53, б). В отличие от NaX и NaY, после обработки цеолитов NaM и NaK растворами кислоты количество силанольных групп увеличи-



лось незначительно. Из рис. 53, б также видно, что в исходных Na-формах таких цеолитов содержатся в большом количестве алюмоокислородные тетраэдры с высокой симметрией электрического поля. Эти данные хорошо согласуются с результатами физико-химических исследований образцов (см. табл. 16). Однако после контакта NaM и NaK с растворами кислоты наблюдается уменьшение интенсивности спектров ЯМР  $^{27}\text{Al}$ . Данное явление можно объяснить тем, что, как и в случае некоторых катионов [204], адсорбированные протоны искажают кристаллическую решетку цеолита, что и приводит к уменьшению интенсивности сигналов ЯМР  $^{27}\text{Al}$ .

Такое поведение изученных цеолитов обусловлено наличием в структуре различных типов алюмоокислородных тетраэдров [81, 208]. Известно [209], что синтез цеолитов осуществляется в щелочной среде. В таких условиях алюминий в алюмосиликатной системе находится главным образом в виде алюмината [209]:  $\text{Al}(\text{OH})_4^- \text{M}^+$ , а водород силанольных групп замещен металлом щелочи. Сополимеризацию, а затем и кристаллизацию алюмосиликатной системы можно представить так



Следует отметить, что аналогичные процессы могут протекать и в том случае, если с алюминатом взаимодействуют силанольные группы. Здесь в результате реакции поликонденсации выделяются молекулы воды. Кроме того, указанные реакции могут осуществляться и в алюмосиликатных расплавах.

Когда реакция сополимеризации протекает по схеме (3.7), алюминий образует с кислородом главным образом ионно-ковалентные связи с преобладанием ионной связи. Тогда избыточная электронная плотность будет сосредоточена на кислороде — тетраэдры первого типа. Такие связи образуются в цеолитах с большим содержанием алюминия в их структурах, таких, как NaX и NaY. При их контакте с разбавленными растворами кислот, после замещения обменных катионов протонами, последние по электрофильному механизму легко разрывают связи  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Al} \equiv$  с образованием силанольных групп и выделением в равновесный раствор ионов алюминия или его соединений с кремниевой кислотой. Частично ионы алюминия сорбируются цеолитом. Об этом свидетельствуют также спектры ЯМР  $^{27}\text{Al}$  обработанных кислотой цеолитов, записанных на спектрометре СХР-200. Для всех кислых образцов зарегистрированы линии  $^{27}\text{Al}$  с четверной и шестерной координацией и химическим сдвигом 60 и 3 м. д. соответственно по отношению к  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ . Для примера на рис. 54 приведены спектры  $^{27}\text{Al}$  для морденита.

По схеме (3.8) пара электронов кислорода, связанного с кремнием, образует также ионно-ковалентную связь, но с большей степенью ковалентности. Вследствие этого возникает алюмоокислородный тет-

раэдр, в котором избыточный отрицательный заряд сосредоточен на внутренних связях  $\text{Al}-\text{O}$  и представляет собой комплексный анион [181] — тетраэдры второго типа. Такие тетраэдры синтезируются главным образом в мордените и клиноптилолите. При контакте с раствором кислоты их обменные катионы, компенсирующие избыточный отрицательный заряд, замещаются ионами водорода. Поскольку возникающая связь более прочна, обменные протоны не могут непосредственно взаимодействовать с кислородом. Только растворы кислот высокой концентрации ( $\geq 2$  моль/л [204]) разрушают такие алюмоокислородные тетраэдры.

Можно полагать, что в зависимости от природы химической связи размеры алюмоокислородных тетраэдров должны различаться. В цеолитах с небольшим содержанием изоморфного алюминия, где химическая связь является главным образом ковалентной, алюмоокислородные тетраэдры приближаются по размеру к кремнекислородным. Когда же связь носит преимущественно ионный характер, как в цеолитах с большим содержанием алюминия, возникают алюмоокислородные тетраэдры большого размера. Экспериментальные данные, подтверждающие эти выводы, имеются в литературе. Например, показано [210], что в зависимости от содержания алюминия наблюдаются тетраэдры большего размера.

Таким образом, установлено, что химическая устойчивость цеолитов зависит от характера химической связи в их алюмоокислородных тетраэдрах. Если связь в таких тетраэдрах имеет преимущественно ковалентный характер, то в кислой среде они являются устойчивыми комплексами. Эти алюмосиликаты можно приготовить в водородной форме с образованием, по-видимому, мостиковых групп [211]. Когда в алюмоокислородных тетраэдрах цеолитов связь главным образом ионная, в кислой среде они легко разрушаются и приготовить их водородную форму невозможно. Неразрушенные центры сорбируют ионы алюминия и его основные катионы, такие, как  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3^+$  и др. Количество тетраэдров различных типов зависит от содержания алюминия в структуре цеолитов — с его увеличением существует, по-видимому, постепенный переход от тетраэдров первого типа ко второму.

Наряду с описанными экспериментами методом ЯМР высокого разрешения на ядрах  $^{29}\text{Si}$  изучено влияние обработки Na-форм цеолитов растворами  $\text{HCl}$  и термической обработки их  $\text{NH}_4$ -форм на устойчивость алюмоокислородных тетраэдров [212]. Аммониевую форму гото-

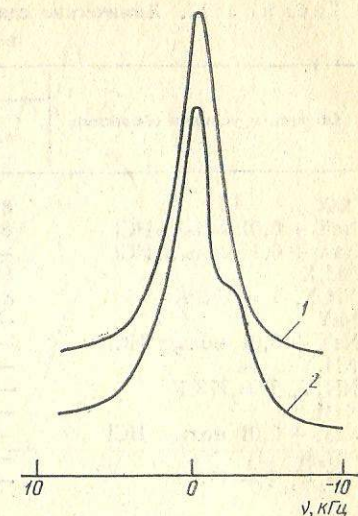


Рис. 54. Спектры ЯМР на ядрах  $^{27}\text{Al}$  в мордените:  
1 — Na-морденит; 2 — Na-морденит, обработанный раствором  $\text{HCl}$  с концентрацией 0,5 моль/л



Таблица 17. Химические сдвиги ЯМР  $^{29}\text{Si}$  (относительно тетраметилена в цеолитах,  $\text{млн}^{-1}$ )

Образец и условия обработки	$\theta$ (Al)				
	4Al	3Al	2Al	1Al	0Al
NaX	85	89	95	99 *	—
NaX + 0,01 моль/л HCl	85 *	89	96 *	—	—
NaX + 0,1 моль/л HCl	—	90	—	—	—
$\text{NH}_4\text{X}$	86	90	95	99 *	—
$\text{NH}_4\text{X}$ , T = 773 K	84 *	91 *	97 *	104 *	112 *
NaY	—	89	95	100	—
NaY + 0,01 моль/л HCl	—	—	96	103 *	—
$\text{NH}_4\text{Y}$	—	91	96	101	—
$\text{NH}_4\text{Y}$ , T = 773 K	—	—	97 *	102	112 *
NaM	—	—	—	106	112
NaM + 0,01 моль/л HCl	—	—	—	106	112
$\text{NH}_4\text{M}$	—	—	—	106	112
$\text{NH}_4\text{M}$ , T = 773 K	—	—	—	107 *	112

\* Линии слабой интенсивности.

вили из очищенной Na-формы двукратной обработкой последней по указанной выше методике раствором  $\text{NH}_4\text{Cl}$  с концентрацией 0,5 моль/л и последующей отмывкой дистиллированной водой. Во избежание разложения  $\text{NH}_4$ -формы цеолиты сушили при комнатной температуре. Спектры ЯМР  $^{29}\text{Si}$  высокого разрешения поликристаллических образцов регистрировали на спектрометре СХР-200 со сверхпроводящим механическим вращением (3 кГц) образца под магнитическим углом ко внешнему магнитному полю. Полученные результаты приведены на рис. 55—57 и в табл. 17.

Первые спектры ЯМР  $^{29}\text{Si}$  высокого разрешения в исходных цеолитах NaX и NaY приведены в работе [213]. Показано, что присутствие алюминия в кристаллической решетке цеолитов вызывает химические сдвиги в слабом поле. Предложены области наблюдения величин химических сдвигов  $^{29}\text{Si}$  в зависимости от количества алюминия, локализованного в соседних с кремнием позициях.

Из рис. 55 видно, что в цеолите X в Na- и  $\text{NH}_4$ -формах наиболее четко проявляются линии ЯМР  $^{29}\text{Si}$ , соответствующие химическим сдвигам относительно тетраметилсилана (TMS) — 85—86; — 89—90, —95  $\text{млн}^{-1}$  и согласующиеся с результатами работы [213]. Линии —99 и —103  $\text{млн}^{-1}$  сильно ослаблены, что связано с дополнительной очисткой образцов. Обработка Na-цеолита разбавленным раствором HCl приводит к резкому уменьшению интенсивностей линий с  $\sigma = -85$  и —95  $\text{млн}^{-1}$  и к их почти полному исчезновению после контакта цеолита с раствором HCl с концентрацией 0,1 моль/л. Общий вид спектров после обработки растворами кислоты уширяется, появляются «плечи» в сторону больших по абсолютной величине химических сдвигов. Из полученных данных следует (см. рис. 55, табл. 17), что кластеры этого цеолита, состоящие из кремнекислород-

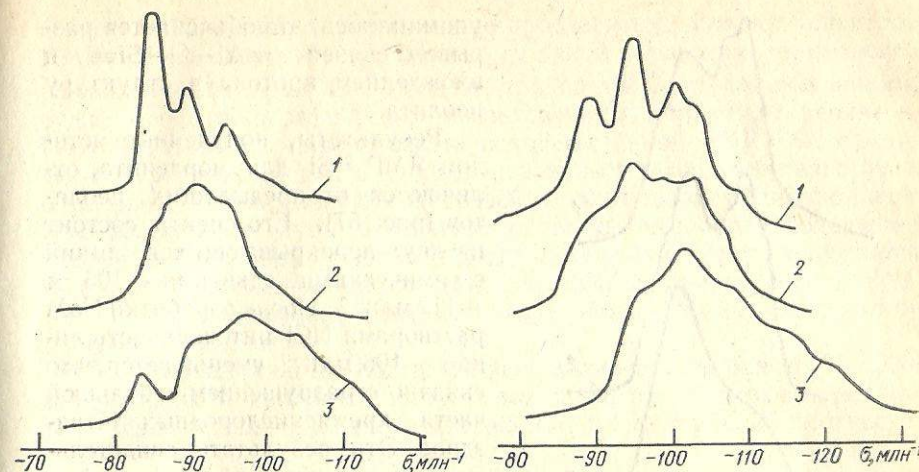


Рис. 55. Спектры ЯМР  $^{29}\text{Si}$  цеолита X:

1 — NaX; 2 — NaX, обработанный раствором HCl с концентрацией 0,1 моль/л; 3 —  $\text{NH}_4\text{X}$ , прогретый при 773 K в течение 2 ч

Рис. 56. Спектры ЯМР  $^{29}\text{Si}$  цеолита Y:

1 — NaY; 2 — NaY, обработанный раствором HCl с концентрацией 0,01 моль/л; 3 —  $\text{NH}_4\text{Y}$ , прогретый при 773 K в течение 2 ч

ного тетраэдра, окруженного с четырех ( $\theta$  (4Al)) и двух ( $\theta$  (2Al)) сторон алюмокислородными тетраэдрами, в кислой среде могут быть разрушены. Более устойчивы кластеры, в которых кремний контактирует через кислород с алюминием с трех сторон ( $\sigma = -90$   $\text{млн}^{-1}$ ).

Прогрев  $\text{NH}_4$ -формы цеолита X при 773 K в течение 2 ч также приводит к существенному изменению формы и положения линий ЯМР  $^{29}\text{Si}$  (см. рис. 55). Здесь также наблюдается заметное уширение и смещение центра тяжести линий в направлении больших химических сдвигов. В отличие от кислотообработанных образцов в данном случае наиболее устойчивы кластеры, кремний которых окружен алюминием с четырех сторон. Причиной изменений в спектрах служит разрыв химических связей между алюминием и кремнием по схеме



и образование более искаженной структуры цеолита. Это и приводит к смещению линии ЯМР  $^{29}\text{Si}$  в сторону больших химических сдвигов.

В цеолите Y в Na- и  $\text{NH}_4$ -формах хорошо проявляются линии с  $\sigma = -89$  — 91; —95—96; —100—103  $\text{млн}^{-1}$  (рис. 56). После обработки NaY раствором HCl спектр ЯМР  $^{29}\text{Si}$  уширяется и снижается его разрешение. В этом цеолите в первую очередь разрушаются кластеры, кремний которых окружен алюминием с трех сторон (см. табл. 17). Терморазложение сорбированных ионов  $\text{NH}_4^+$ , как и в случае цеолита X, существенно изменяет спектр ЯМР  $^{29}\text{Si}$  — центр тяжести спектра смещается в сторону больших химических сдвигов. Как



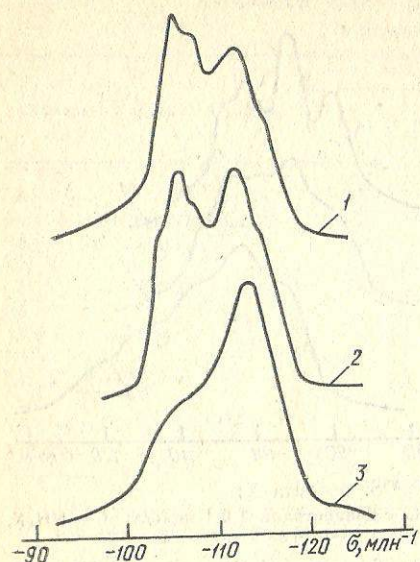


Рис. 57. Спектры ЯМР  $^{29}\text{Si}$  морденита: 1 — NaM; 2 — NaM, обработанный раствором HCl с концентрацией 0,01 моль/л; 3 —  $\text{NH}_4\text{M}$ , прогретый при 773 К в течение 2 ч

кти исчезает, а линия  $-112 \text{ млн}^{-1}$  изменяется (см. рис. 57). Как и в случае цеолитов X и Y, изменение интенсивности линии  $-106 \text{ млн}^{-1}$  обусловлено разрывом алюмосилоксановых связей и образованием силанольных групп после термического разложения обменных  $\text{NH}_4$ -ионов.

Смещение полосы в спектре ЯМР  $^{29}\text{Si}$  морденита с  $-100$  до  $-106 \text{ млн}^{-1}$  обусловлено тем, что в его состав входит небольшое количество (5 : 1) изоморфного алюминия. Из табл. 17 следует, что чем меньше содержание алюминия в цеолитах, тем больше смещение ЯМР  $^{29}\text{Si}$  в направлении больших химических сдвигов. Удаление алюминия из структуры цеолитов X и Y обработкой раствором HCl и разрыв связей  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Al}\equiv$  в процессе термического разложения обменных  $\text{NH}_4$ -ионов показывает аналогичное смещение. Поэтому можно полагать, что полосу  $-106 \text{ млн}^{-1}$  в спектре ЯМР  $^{29}\text{Si}$  в мордените следует отнести к кремнию, который контактирует через кислород с одним алюминием, а линия  $-112 \text{ млн}^{-1}$  соответствует кремнию, не имеющему соседнего алюминия. Расширение области наблюдения линий ЯМР  $^{29}\text{Si}$  в цеолитах от  $-99$  до  $-107 \text{ млн}^{-1}$  вызвано общим содержанием в них алюминия, оказывающего воздействие на связи  $\text{Si}-\text{O}$ . С уменьшением такого влияния и более равномерного распределения алюминия по структуре химический сдвиг в спектрах ЯМР  $^{29}\text{Si}$ , контактирующего с одним алюминием, должен смещаться в сторону больших по абсолютной величине значений.

На основании полученных данных можно сделать следующие выводы. Разрушение алюмоокислородных тетраэдров в цеолитах при обра-

упоминалось, это объясняется разрывом связей  $\equiv\text{Al}-\text{O}-\text{Si}\equiv$  и вхождением протона в структуру цеолита.

Результаты, полученные методом ЯМР  $^{29}\text{Si}$  для морденита, отличаются от предыдущих цеолитов (рис. 57). Его спектр состоит из двух перекрывающихся линий с химическими сдвигами  $-106$  и  $-112 \text{ млн}^{-1}$ . После обработки NaM растворами HCl интенсивность линии  $-106 \text{ млн}^{-1}$  уменьшается, что связано с разрушением небольшой части кремнекислородных тетраэдров. Эти результаты свидетельствуют, что кремний в тетраэдрах имеет контакт с алюминием, химический сдвиг которого несколько больше ( $-106 \text{ млн}^{-1}$ ) ожидаемого ( $-100 \text{ млн}^{-1}$  [213]). В результате прогрева  $\text{NH}_4$ -формы этого цеолита при 773 К в течение 2 ч в спектре ЯМР  $^{29}\text{Si}$  линия  $-106 \text{ млн}^{-1}$  почти

ботке их растворами кислоты можно проследить по анализу спектров ЯМР  $^{29}\text{Si}$  их структуры. В отличие от такой обработки термическое разложение обменных  $\text{NH}_4^+$ -ионов не приводит к заметным изменениям, судя по рентгенографическим исследованиям, структуры цеолитов. Поэтому снижение интенсивности исходных линий ЯМР  $^{29}\text{Si}$ , увеличение химического сдвига и появление новых полос свидетельствуют о разрыве алюмосилоксановых связей с образованием силанольных или мостиковых групп. Интересно отметить, что после помещения прогретых  $\text{NH}_4$ -форм цеолитов в дистиллированную воду наблюдается выход в раствор алюмокремниевых соединений, причем спектр ЯМР  $^{29}\text{Si}$  в них напоминает картину после обработки алюмосиликатов растворами кислоты.

Полученные данные подтверждают высказанные ранее [81, 208] соображения о наличии в структурах цеолитов алюмоокислородных тетраэдров с различным распределением в них электронной плотности.

### 3.7. Механизм взаимодействия ионов водорода с поверхностью вермикулита

Как и в цеолитах, структуре вермикулита присущи нестехиометрические изоморфные замещения в тетраэдрической сетке, обуславливающие его катионообменную способность [22]. Для предотвращения интенсивного растворения этого минерала приготовление кислой формы проводят в результате контакта его Na-формы с сильноокислотным ионообменником КУ-2-8 в Н-норме в статических условиях [71, 214].

Объектами исследования взяты вермикулит ковдорского месторождения и вермикулит из Кении (африканский). Na-форму силикатов готовили из фракции 40—70 мкм тщательно отобранных образцов вермикулита путем трехкратной обработки раствором NaCl с концентрацией 2 моль/л в течение 3 сут. Содержание обменных ионов  $\text{Na}^+$  на поверхности отмытых от электролита минералов определяли при анализе раствора после обработки силикатов 0,5 моль/л  $\text{NH}_4\text{Cl}$  на пламенном фотометре. Емкость обмена ковдорского вермикулита составила 2420, а африканского — 2400 мкмоль/г.

Методика обработки Na-формы силикатов Н-катионом заключалась в следующем. Готовили 1 %-ю суспензию минералов на бидистиллированной воде в колбе с притертой пробкой. Затем в нее вносили очищенный, набухший и освобожденный от мелких фракций катионит КУ-2-8 в Н-форме ( $V_{\text{сусп}} = 0,4 \text{ л}$ ;  $V_{\text{смоля}} = 0,4 \text{ л}$ ). Колбу ставили на встряхивающий аппарат и систему перемешивали в течение 1—10 ч. Через определенные промежутки времени отбирали пробы, фильтровали их через капроновую ткань для отделения минерала от зерен смолы и анализировали содержание обменных ионов. Результаты измерений pH интермицеллярных растворов в процессе обработки минералов смолой показали, что он был в пределах 5,0—5,5. Порошкообразные образцы готовили из паст, полученных после центрифугирования суспензий и их сушки при 378 К. Рентгенографические исследования проведены на дифрактометре УРС ИМ с медным излучением и Ni-фильтром. Скорость съемки была 2 и 1/2 град/мин с применением



порошкообразных и ориентированных препаратов. ИК-спектры образцов, запрессованных в таблетки (5 мг минерала + 150 мг KBr) снимали на спектрометре ИР-20.

Следует отметить, что анализ состава обменных катионов на поверхности после контакта Na-формы вермикулита со смолой КУ-2-8 в Н-форме представляет весьма сложную задачу. Результаты предварительных исследований показали, например, что Al-форма вермикулита, приготовленная обработкой его Na-формы раствором хлорида алюминия с концентрацией 0,2 моль/л (рН 3) не титруется раствором щелочи. Это обусловлено высокой прочностью связи многозарядных катионов в межслоевом пространстве силиката и его ограниченной набухаемостью. Кроме того, для вытеснения с поверхности обменных кислых ионов растворами нейтральных солей необходимо установить равновесие в системе минерал — раствор в течение 3—5 сут. За это время обменные протоны, оказавшиеся в растворе, вступают во взаимодействие с боковыми гранями вермикулита с выделением ионов магния и кремнекислоты. Поэтому определение обменных ионов водорода осуществляли кондуктометрическим титрованием суспензий кислой формы минерала раствором щелочи.

Для анализа обменных ионов натрия и магния к суспензии кислой формы вермикулита сначала добавляли рассчитанное количество раствора LiOH для нейтрализации обменных протонов. После центрифугирования суспензии осадок обрабатывали раствором  $\text{NH}_4\text{Cl}$  с концентрацией 1 моль/л (равновесие устанавливалось в течение 3 сут). Содержание искомых катионов в равновесном растворе находили атомно-абсорбционным способом. Соединения алюминия извлекали с поверхности силиката обработкой его раствором NaOH с концентрацией 0,01 моль/л (равновесие устанавливалось в течение 3 сут), а затем равновесный раствор на алюминий анализировали на атомно-абсорбционном спектрометре.

Для определения железа образцы кислой формы вермикулита заливали на 3 сут раствором сульфосалициловой кислоты с концентрацией 0,01 моль/л, а затем его количество анализировали колориметрически. Полученные результаты приведены в табл. 18. Замещение ионов натрия протонами на поверхности вермикулита происходит с невысокой скоростью — для ионного обмена необходимо 10 ч непрерывного перемешивания системы на встряхивающем аппарате. С увеличением времени контакта Na-силиката с Н-катионитом наблюдается снижение количества обменных протонов (ионов гидроксония), что обусловлено процессом самопроизвольного превращения Н-формы вермикулита в Mg-форму (см. табл. 18). Наряду с этим обнаружено снижение емкости обмена этого минерала.

Для выявления структурных изменений вермикулита в результате обработки его Na-формы Н-катионитом в течение 10 ч были сняты дифрактограммы. Дифрактограмма высокодисперсной фракции образца ковдорского вермикулита, обработанного смолой 10 ч и затем насыщенного ионами магния, сходна с таковой необработанного Mg-вермикулита и характеризуется наличием интенсивного рефлекса 1,44 нм, а также целочисленной серии базальных отражений 0 0 1 более высоких по-

Таблица 18. Влияние времени контакта Na-формы вермикулита с катионитом КУ-2-8 в Н-форме на состав обменных катионов

Время контакта, ч	a, мкмоль/г				
	Na <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Al (Fe) <sup>3+</sup>	Емкость обмена по ионам Na <sup>+</sup>
1	650	750	150	233	2400
2	430	670	200	300	2400
3	200	700	225	350	2350
5	120	700	240	333	2300
8	20	500	325	300	2070
10	5	400	375	280	2000

рядков. Известно, что важным диагностическим признаком, позволяющим отличать вермикулит от монтмориллонита, образование которого возможно при обработке вермикулита смолой в более жестких условиях при низких значениях рН [214], является меньшая способность его к набуханию в полярных неорганических и органических жидкостях даже при уменьшении их частиц до коллоидных размеров. Обычно с этой целью применяют обработку с глицирином или этиленгликолем Mg-формы минералов, так как при нахождении в обменных позициях некоторых других катионов (например,  $\text{Ca}^{2+}$  или  $\text{Ba}^{2+}$ ) возможно расширение межслоевого пространства и у вермикулитов [20]. Дифрактограммы образцов ковдорского вермикулита, обработанных смолой 10 ч и затем насыщенными этиленгликолем, незначительно отличаются от дифрактограмм ненасыщенных образцов, что свидетельствует о сохранении структуры вермикулита в процессе его обработки смолой.

Уменьшение базального рефлекса до 1,04 нм после насыщения образца ионами калия свидетельствует о полном замещении находящихся в обменных положениях ионов  $\text{H}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  и отсутствии межпакетных прослоек, состоящих из ионов алюминия, ассоциированных с группами  $\text{OH}^-$  и молекулами  $\text{H}_2\text{O}$ , образование которых может происходить при некоторых видах обработки вермикулита или монтмориллонита и которые не удаляются при обработке минералов растворами солей калия [215]. Интересно также отметить набухание после насыщения этиленгликолем Ва-формы обработанного смолой вермикулита (табл. 19).

После нагрева при 673 К в течение 2 ч Mg-формы обработанного смолой вермикулита интенсивность и положение базального рефлекса на дифрактограмме заметно не изменяется для воздушно-сухих и насыщенных этиленгликолем образцов. При повышении температуры нагрева до 823 К на дифрактограмме регистрируются два уширенных рефлекса малой интенсивности при 1,00 и 1,38 нм, соответствующих образованию сжатой и дегидратированной структур.

Дифрактограммы продуктов взаимодействия африканского вермикулита с катионитом незначительно отличаются от дифрактограмм соответствующих образцов ковдорского вермикулита. Так, Mg-форма обработанного смолой в течение 10 ч вермикулита не набухает при



Таблица 19. Базальные межплоскостные расстояния ( $d_{002}$ , нм) образцов, обработанных катионитом в течение 10 ч

Образец	Состояние	Ковдорский вермикулит	Вермикулит из Кении
Mg-форма	C *	1,44	1,45
	Э **	1,44	1,44
Ва-форма	C	1,25	1,26
	Э	1,66	1,63
К-форма	C	1,06	1,06
	Э	1,06	1,07
Mg-форма, нагретая до 673 К	C	1,44	1,44
	Э	1,45	1,44
Mg-форма, нагретая до 823 К	C	1,38; 1,00	1,34; 1,02
	Э	1,36; 0,98	1,38; 0,99

\* С — образец находится в воздушно-сухом состоянии.  
 \*\* Э — образец насыщен этиленгликолем.

насыщении этиленгликолем, а при насыщении ионами калия его межплоскостное расстояние уменьшается до 1,06 нм. Поведение этого вермикулита при нагреве также аналогично таковому ковдорского вермикулита. Таким образом, установленные свойства продуктов взаимодействия вермикулита с сильнокислотным катионитом в Н-форме указывают на сохранение вермикулитоподобной структуры в таких условиях. Анализ ИК-спектра образца, обработанного Н-катионитом (рис. 58), подтверждает рентгенографические исследования. Наличие различных типов адсорбированных кислых ионов (см. табл. 18) свидетельствует об энергетической неоднородности поверхности вермикулита, которую можно охарактеризовать, основываясь на представлениях о существовании в вермикулите двух типов алюмокислородных тетраэдров, различающихся распределением в них электронной плотности. Существование таких двух типов дефектных тетраэдров в вермикулите было показано ранее [80]. Как и в цеолитах, в одних тетраэдрах алюминий (железо) образует с кислородом кремния главным образом ионно-ковалентные (с преобладанием ионной) связи. Тогда избыточная электронная плотность в них будет сосредоточена на атомах кислорода. Катионы натрия компенсируют образовавшиеся заряды анионов кислорода. В обезвоженных образцах ( $T = 473$  К,  $\tau = 6$  ч) они погружены в гексагональные лунки в тетраэдрической сетке минералов. В водной среде катионы натрия гидратируются, выходят из гексагональных лунок и поэтому легко обмениваются на другие катионы. Механизм взаимодействия протонов (ионов гидроксония) с такими тетраэдрами заключается в следующем. После замещения обменных ионов натрия на  $H^+$ -ионы смолы немедленно происходит химическое взаимодействие обменных протонов с дефектными тетраэдрами.

Согласно экспериментальным данным (см. табл. 18) предложена модель разрушения таких тетраэдров протонами (рис. 59). Три обменных протона (ионов гидроксония) разрывают связи  $\equiv Si-O-Al(Fe) \equiv$  с образованием трех силанольных групп и катиона  $Al^{3+}$  или  $Fe^{3+}$ . Последние нейтрализуют образовавшийся заряд у апикального кисло-

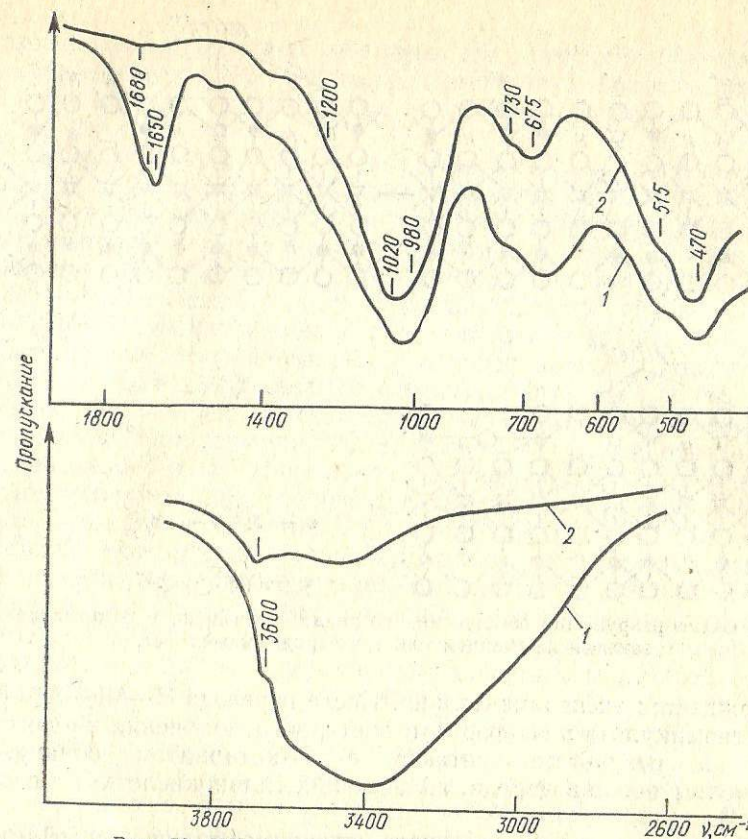


Рис. 58. ИК-спектры кислой формы вермикулита:  
 1 — кислая форма после 10 ч контакта со смолы; 2 — то же, после прогрева при 973 К в течение 3 ч

рода и два заряда неразрушенных железо- или алюмокислородных тетраэдров. Причем ионы алюминия или железа могут компенсировать отрицательные заряды на соседней базальной поверхности. Возможен также механизм разрушения дефектного тетраэдра одним протоном и двумя молекулами воды. В этом случае однозарядный катион  $Al(OH)_2^+$  или  $Fe(OH)_2^+$  нейтрализует только один заряд у апикального кислорода разрушенного тетраэдра. В дальнейшем соседние ионы водорода взаимодействуют с основными катионами алюминия или железа с образованием трехзарядных катионов. Отметим также, что катионы на поверхности минерала могут оказаться полимеризованными с кремниевой кислотой и существовать в виде небольших по размеру положительно заряженных коллоидных оксидных частиц или многоатомных катионов [193]. Одновременное разрушение всех дефектных тетраэдров первого типа не происходит благодаря экранированию их обменными ионами алюминия (железа) и магния. Переход заряда силиката из тетраэдрической сетки в октаэдрическую



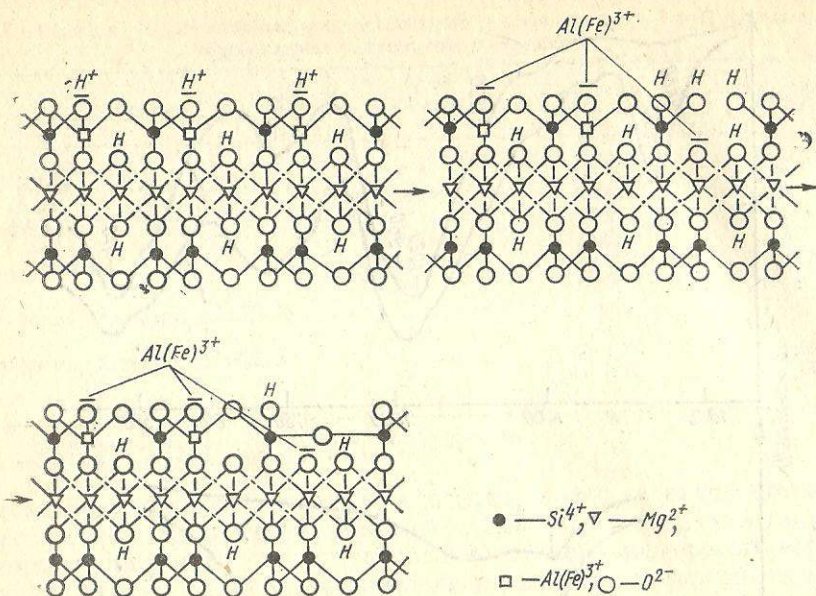


Рис. 59. Схема разрушения обменными протонами тетраэдров, в которых кремний замещен алюминием или трехзарядным железом

подтверждается экспериментально. После перевода  $\text{H-Mg-Al-Fe}$  формы вермикулита в  $\text{Na}$ -форму и повторного получения кислого минерала в результате контакта с  $\text{H}$ -катионитом обнаружено 410 мкмоль/г ионов водорода, обладающих сильнокислотными свойствами [71].

Подтверждением рассмотренного механизма разрушения дефектных тетраэдров первого типа протонами являются результаты ИК-спектроскопических исследований (см. рис. 58). Таким способом можно зафиксировать образовавшиеся на поверхности вермикулита силанольные группы. Их выявление существенно затруднено из-за маскирующего наложения интенсивных полос поглощения структурных гидроксильных групп и возмущения их адсорбированными молекулами воды. Поэтому для удаления адсорбированных молекул воды и структурных гидроксильных групп образцы предварительно прогревали при 973 К в течение 3 ч. Полосы поглощений силанольных групп вермикулита в области валентных ( $3660 \text{ см}^{-1}$ ) и деформационных ( $1680 \text{ см}^{-1}$ ) колебаний представлены на рис. 58. Такое отнесение полос поглощения оправдано тем, что только силанольные группы в слоистых силикатах выдерживают столь высокую температуру нагрева [86]. Смещение полосы силанольных групп  $3750 \text{ см}^{-1}$  в низкочастотную область до  $3600 \text{ см}^{-1}$  в нашем случае обусловлено главным образом их взаимодействием с соседними атомами кислорода в тетраэдрах. Следует добавить, что наблюдаются в ИК-спектре силанольные группы, возмущенные соседними атомами кислорода, так как при нагреве образцов происходит конденсация двух силанольных групп с

образованием силанольных мостиков (см. рис. 59). Причем связь здесь образует угол  $180^\circ$ . Об этом свидетельствует полоса поглощения в области  $1200 \text{ см}^{-1}$  в ИК-спектре прогретого образца (см. рис. 57, кривую 2).

В тетраэдрах второго типа между атомами алюминия (железа) и кислорода также возникает ионно-ковалентная связь, но с более высокой степенью ковалентности. Не исключено, что в образовании такой связи принимают участие  $d$ -орбитали алюминия (железа). Избыточный отрицательный заряд здесь сосредоточен на внутренних связях  $\text{Al(Fe)-O}$  [81]. Поэтому такие тетраэдры более устойчивы в кислой среде [215]. Ионы натрия, компенсирующие эти заряды, так же, как и ионы натрия, локализованные у центров первого типа, гидратируются, приводя к образованию структуры с  $d_{002} = 1,48 \text{ нм}$ , и, следовательно, к наличию двух молекулярных слоев воды в межпакетном пространстве. При удалении лигандной воды сушкой образцов при 378 К в течение 6 ч поведение ионов  $\text{Na}^+$ , адсорбированных на центрах первого и второго типов, различается. На дифрактограммах воздушно-сухих образцов наблюдаются два отражения  $d_{002} = 0,96$  и  $1,18 \text{ нм}$ , свидетельствующих о частичной дегидратации минерала с сохранением в ряде межслоевых промежутков однослойного комплекса. Такое поведение при сушке можно объяснить существованием пакетов с преимущественным содержанием алюмоокислородных тетраэдров того или иного типа: в пакетах с преобладанием тетраэдров второго типа удаление воды будет облегчено.

После обработки  $\text{Na}$ -вермикулита  $\text{H}$ -катионитом на дифрактограммах воздушно-сухих образцов после сушки при 378 К наряду с рефлексом  $d_{002} = 1,40 \text{ нм}$ , обусловленным наличием гидратированных ионов алюминия, железа и магния, всегда наблюдается рефлекс  $0,96 \text{ нм}$ , характерный для воздушно-сухих образцов  $\text{Na}$ -формы. Это обусловлено тем, что ионы водорода, адсорбированные на центрах второго типа, как и катионы  $\text{Na}^+$ , погружены в гексагональные лунки вермикулита. Разрушения алюмоокислородных тетраэдров здесь не происходит.

Следует отметить, что ионы водорода, адсорбированные на центрах второго типа, обладают достаточно высокой подвижностью. Об этом свидетельствуют данные табл. 18, из которой видно, что со временем количество обменных протонов уменьшается, а ионов магния увеличивается. Это свидетельствует, что, как и в случае  $\text{H}$ -монтмориллонита, происходит самопроизвольное превращение водородной формы вермикулита в магниевую. Модель разрушения обменными протонами структуры вермикулита приведена на рис. 60. В отличие от  $\text{H}$ -форм диоктаэдрических минералов процесс старения водородной формы вермикулита протекает с более высокой скоростью. Это объясняется тем, что связи  $\text{Mg-O}$  в октаэдрической сетке этого силиката менее прочны, чем  $\text{Al-O}$  [65]. Результаты изучения влияния различных факторов на самопроизвольное превращение  $\text{H}$ -формы вермикулита в магниевую показало, что этот процесс ускоряется с повышением температуры и полностью прекращается в неводных растворителях. Оценочные вычисления показали, что порядок такой гетерогенной



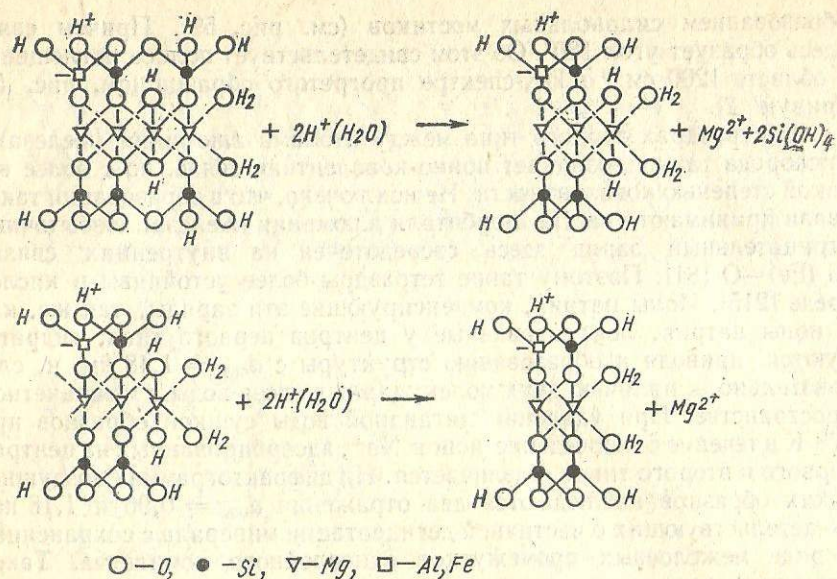


Рис. 60. Схема разрушения обменными протонами структуры вермикулита

реакции равен двум, а энергия активации составляет примерно 35 кДж/моль.

Снижение емкости обмена Na-вермикулита с увеличением времени его контакта со смолой (см. табл. 18) обусловлено частичным растворением силиката по описанному механизму и накоплением кремниевой кислоты, которая вносит вклад в массу образца. Кроме того, при разрушении алюмо- или железокислородных тетраэдров возможно образование гидроксида железа и нейтрализация протонов заряда у апикального кислорода, что также может служить причиной снижения емкости обмена.

Следует отметить, что количественно точно определить центры первого и второго типов, а также закономерность их распределения на базальных поверхностях ковдорского вермикулита весьма сложно. Результаты рентгенографических исследований показывают, что существуют пакеты с преимуществом тех или иных тетраэдров. Поэтому выделенные после разрушения дефектных тетраэдров ионы  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , а также  $\text{Mg}^{2+}$  могут вытеснять натрий с обоих центров. Исходя из данных табл. 18, количество центров первого и второго типа примерно одинаково. Аналогичные оценки проведены и для африканского вермикулита, которые дали такие же результаты.

Для выяснения структурных изменений Na-вермикулита после его контакта с Н-смолой использован также метод ЯМР, который все чаще применяется для изучения слоистых силикатов [84, 216]. Спектры образцов вермикулита на ядрах  $^{27}\text{Al}$  снимали на радиоспектрометре СХР-200. Полученные результаты представлены на рис. 61. Из него видно, что ширина линий спектров ЯМР  $^{27}\text{Al}$  для всех исследуемых образцов большая (27—32 кГц), что обусловлено влиянием тетраэдрического железа. Эти парамагнитные центры препятствуют также наблюдению в спектрах ЯМР  $^{27}\text{Al}$  обменного алюминия (рис. 61).

В вермикулите большая часть ионов  $\text{Fe}^{3+}$  находится в виде изоморфного замещения в тетраэдрической сетке [22]. Обменные катионы, расположенные непосредственно около железокислородных тетраэдров, сильно понижают симметрию кристаллического окружения вокруг ионов  $\text{Fe}^{3+}$  до ромбической и ниже. В приближении кристаллического поля ромбической симметрии или близкой к ней решение гамильтониана [214] сводится к поглощению ЭПР в области  $g \approx 4,3$ . Следовательно, интенсивную полосу в спектре ЭПР вермикулита необходимо отнести главным образом к ионам  $\text{Fe}^{3+}$  в тетраэдрической сетке. Некоторый вклад в эту полосу могут давать также ионы  $\text{Fe}^{3+}$  в октаэдрической сетке вермикулита и находящиеся в обменном комплексе. Адсорбированная вода находится в непосредственном окружении ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и оказывает существенное влияние на форму спектра ЭПР.

При обработке вермикулита кислотой основное изменение в спектре ЭПР наблюдается в уменьшении полосы при  $g \approx 4,3$ . Это связано с удалением части тетраэдрического и ионообменного железа. Рентгенофазовый анализ указывает на появление на дифрактограмме обработанного смолой вермикулита четких отражений, характерных для монтмориллонита [217]. Механизм такого превращения заключается в следующем. После разрушения алюмо(железо)-кислородных тетраэдров первого типа ионы  $\text{H}^+$  «атакуют» оказавшиеся доступными с базальной поверхности ионы  $\text{Mg}^{2+}$  в октаэдрической сетке, которые переходят в обменное положение, а затем в катионит. При удалении ионов  $\text{Mg}^{2+}$  из октаэдрической сетки существенно снижается интенсивность полосы  $450 \text{ см}^{-1}$  в ИК-спектре, относящейся к деформационным колебаниям  $\text{Si}-\text{O}-\text{Mg}$  и отражающей количество связей  $\text{Mg}^{\text{VI}}-\text{O}$  [218]. Некоторые вакантные октаэдрические позиции могут занимать ионы  $\text{Al}^{3+}$  или  $\text{Fe}^{3+}$  [3] с образованием монтмориллонита. Нескомпенсированный отрицательный заряд переходит в октаэдрическую сетку образовавшегося минерала.

Таким образом, при контакте Na-вермикулита с катионитом в Н-форме при pH интермицеллярного раствора, равного 3, после замены  $\text{Na}^+$ -ионов на ионы водорода происходит разрыв кислородных мостиков, соединяющих алюмо- и железокислородные тетраэдры с соседними кремнекислородными тетраэдрами и октаэдрами, в результате чего структурные ионы  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  переходят в обменное

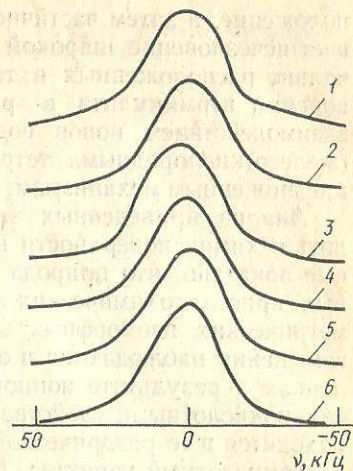


Рис. 61. Спектры ЯМР  $^{27}\text{Al}$  в вермикулите:

1 — Na-форма; 2 — Al-форма; 3 — Na-форма; 4 — 4 ч контакта с Н-катионитом; 5 — 8 ч; 6 — 10 ч; 7 — 17 ч



положение, а затем частично в смолу. В спектре ЭПР это обуславливает исчезновение широкой полосы при  $g \approx 4,3$  ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , первоначально расположенных в тетраэдрической сетке. Интенсивное растворение вермикулита в растворах минеральных кислот вызвано взаимодействием ионов водорода с его боковыми гранями и алюмо-(железо)кислородными тетраэдрами базальной поверхности согласно предложенным механизмам.

Анализ приведенных экспериментальных данных позволяет судить о химии поверхности кислых форм природных силикатов. Впервые показано, что природа обменной кислотности минералов различных кристаллохимических типов зависит от локализации нестехиометрических изоморфных замещений в их структурах. Когда такие замещения наблюдаются в октаэдрической сетке силикатов, приготовленная в результате ионного обмена их водородная форма обладает сильнокислотными свойствами. Если нестехиометрические замещения находятся в тетраэдрической сетке, то полученная кислая форма носит слабокислотный характер. Причем ионами водорода насыщается только часть катионообменных центров базальной поверхности, а на других центрах адсорбируются ионы алюминия или же железа вследствие разрушения дефектных тетраэдров. Водородные формы силикатов химически неустойчивы и во времени самопроизвольно превращаются в  $\text{Al}-(\text{Fe}, \text{Mg})$ -форму (стареют). С повышением температуры скорость старения  $\text{H}$ -форм увеличивается, а в чистых органических растворителях этот процесс полностью прекращается.

### 3.8. Механизм адсорбции катионов тяжелых металлов на поверхности природных минералов

Объектами исследования служили  $\text{Ca}$ -формы просьяновского каолинита, огланлинского монтмориллонита, ковдорского вермикулита, гидрослюда и палыгорскита черкасского месторождения. Анализ изотерм адсорбции показал, что замещение ионов кальция на исследуемые катионы происходит при низких концентрациях взятых солей переходных металлов в растворе. Экспериментальные точки для меди и никеля располагаются несколько выше остальных ионов. Полученные изотермы сорбции взятых катионов удовлетворительно описываются уравнением Ленгмюра — экспериментальные точки в координатах приведенного уравнения [197] ложатся на одну прямую. По этим прямым графически находили константы  $a_\infty$  и  $b$  уравнения Ленгмюра, значения которых приведены в табл. 20. Как видим,  $a_\infty$  остается в пределах погрешности определенных постоянной, равной содержанию обменных кальциевых ионов в исходных образцах.

Константа  $b$ , характеризующая адсорбируемость исследованных катионов, изменяется в зависимости от свойств катиона соли. По способности входить в обменный комплекс  $\text{Ca}$ -форм минералов исследованные катионы образуют ряд  $\text{Cu}^{2+} \gg \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ .

Из результатов исследований поведения тяжелых металлов на поверхности минералов можно сделать следующие выводы. Адсорбированные базальной поверхностью силикатов катионы тяжелых металлов

Таблица 20. Константы уравнения Ленгмюра, характеризующие адсорбцию катионов тяжелых металлов на  $\text{Ca}$ -формах минералов

Минерал	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Cd}^{2+}$
Каолинит	$\frac{0,70}{28}$	$\frac{0,65}{26}$	$\frac{0,60}{27}$	$\frac{0,53}{27}$	$\frac{0,47}{26}$
Монтмориллонит	$\frac{0,65}{500}$	$\frac{0,60}{490}$	$\frac{0,50}{490}$	$\frac{0,45}{495}$	$\frac{0,42}{485}$
Вермикулит	$\frac{0,50}{675}$	$\frac{0,50}{665}$	$\frac{0,45}{680}$	$\frac{0,40}{700}$	$\frac{0,33}{650}$
Гидрослюда	$\frac{0,65}{125}$	$\frac{0,65}{125}$	$\frac{0,55}{125}$	$\frac{0,53}{130}$	$\frac{0,50}{115}$
Палыгорскит	$\frac{0,75}{75}$	$\frac{0,70}{73}$	$\frac{0,70}{75}$	$\frac{0,60}{73}$	$\frac{0,56}{70}$

Примечание. В числителе приведены значения константы  $b$  (мл/мкмоль), в знаменателе — константы  $a_\infty$  (мкмоль/г).

связываются электростатическими силами. В почвенной среде они могут вытесняться ионами калия, магния и кальция. В связи с этим они накапливаются в растениях и через продукты питания попадают в организм человека. Активные центры минералов, расположенные на боковых гранях, проявляют к катионам избирательность, что приводит к образованию поверхностных комплексных соединений [85, 302]. Благодаря большому сродству с поверхностью они не участвуют в кругообороте питательных веществ растений и не представляют непосредственной опасности для животных и человека.

Из приведенных данных следует, что обменные катионы тяжелых металлов, адсорбированные на базальной поверхности минералов, сохраняют свойства, присущие им в водных растворах электролитов. Переходные металлы в растворах, как известно [303], образуют различные комплексные соединения с электронодонорными лигандами. Аналогичные комплексные соединения могут возникать и на поверхности минералов. В связи с этим изучены процессы комплексообразования, протекающие с участием мочевины на катионзамещенных формах монтмориллонита [304]. Адсорбцию мочевины проводили из водных растворов различной концентрации на  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^+$ ,  $\text{Cd}^+$ ,  $\text{Zn}^+$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ -формах минерала. Из рис. 62 видно, что характер изотерм адсорбции мочевины зависит от природы обменного катиона. На изотермах для образцов, в обменном состоянии которых находятся типичные ионы-комплексообразователи  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , отчетливо обнаруживаются три участка. Первый соответствует адсорбции мочевины на внешней поверхности минерала, второй — образованию межслоевых комплексов типа

$\text{M} \left( \text{CO} \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{array} \right)_9^{2+}$ , третий — дальнейшей межслоевой сорбции моче-



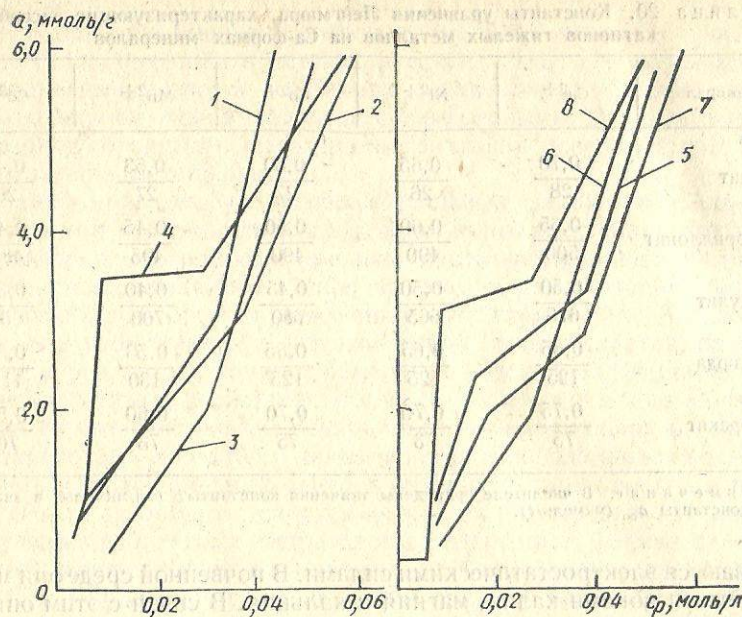


Рис. 62. Изотермы адсорбции мочевины из водных растворов на Ni- (1); Fe- (2); Na- (3); Zn- (4); Co- (5); Ca- (6); Cd- (7) и Cu-формах (8) монтмориллонита (время контакта минерал — раствор мочевины 24 ч)

вины, сопровождающейся увеличением межпакетного расстояния  $d_{001}$  (табл. 21). Причем Cu- и Zn-формы монтмориллонита характеризуются наибольшим поглощением мочевины на втором участке изотермы адсорбции. Обменные ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$  образуют, по-видимому, непрочные соединения в процессе адсорбции мочевины на таких образцах монтмориллонита (время установления равновесия 24 ч). На изотермах отсутствует участок, соответствующий процессу поверхностного комплексообразования, хотя рентгенографические данные (см. табл. 21) свидетельствуют о внедрении молекул мочевины в межпакетное пространство минерала. Межплоскостные расстояния для Na- и Ca-форм, так же, как и для Cu- и Co-форм минерала, имеют

Таблица 21. Межплоскостные расстояния  $d_{001}$  (нм) и количества молекул мочевины на обменный катион ( $n$ ) для катионзамещенных форм монтмориллонита, насыщенных различным количеством мочевины ( $a$ , ммоль/г)

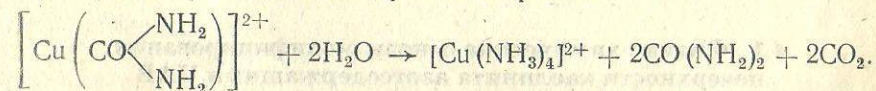
Na <sup>+</sup>			Ca <sup>2+</sup>			Cu <sup>2+</sup>			Co <sup>2+</sup>		
$a$	$n$	$d_{001}$	$a$	$n$	$d_{001}$	$a$	$n$	$d_{001}$	$a$	$n$	$d_{001}$
0	0	1,26	0	0	1,56	0	0	1,22	0	0	1,49
21,6	2	1,43	22,0	4	1,51	34	8	1,26	23,2	6	1,47
36,0	4	1,45	36,0	8	1,51	36	8	1,45	24,9	6	1,47
60,0	7	1,45	59,9	14	1,56	56,5	14	1,76	61,6	14	1,47

значения  $d_{001} = 1,47$  нм, характерные для однослойной структуры внедрения. Следовательно, в средней части изотерм в межпакетном пространстве монтмориллонита с переходными обменными катионами образуются плоские комплексы типа  $\left[ \text{Cu} \left( \text{CO} \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix} \right) \right]^{2+}$ . Остальные

2—4 адсорбированные молекулы мочевины не связаны с обменными катионами и фиксируются на поверхности за счет образования водородных связей. При больших величинах адсорбции мочевины ( $a = 60$  ммоль/г) найденные значения межплоскостных расстояний ( $d_{001} = 1,65—1,76$  нм) указывают на возможность образования межслоевых октаэдрических комплексов.

Результаты исследований влияния времени контакта на поглощение мочевины монтмориллонитом показали, что оно не зависит от времени для Cd-, Co-, Ni- и Fe-форм минерала. Для Na- и Ca-монтмориллонита с увеличением времени контакта от 0,5 ч до 5 сут наблюдается повышение адсорбции мочевины. На изотерме адсорбции также обнаруживается участок, характерный для процесса межслоевой полимолекулярной сорбции.

Весьма интересно обнаруженное снижение адсорбции мочевины на Cu- и Zn-формах минерала при увеличении времени контакта образцов с водным раствором мочевины от 1 до 5 сут. Известно, что мочевина — соединение непрочное и в водном растворе или в почве медленно превращается в углекислый аммоний [305]. Поэтому наблюдаемое явление можно объяснить разрушением во времени межслоевых комплексных катионов и десорбцией части азотсодержащего соединения в раствор. Это оправдано тем, что обменные  $\text{Cu}^{2+}$ -ионы катализируют разложение различных органических веществ на поверхности монтмориллонита [306]. В связи с тем что после контакта Cu- и Zn-образцов с раствором мочевины в последнем среда становится кислой, разложение межслоевых комплексов с мочевиной при комнатной температуре можно представить следующим образом:



Согласно предложенной схеме половина молекул мочевины освобождается из координационной сферы обменных  $\text{Cu}^{2+}$  (или  $\text{Zn}^{2+}$ ) ионов и часть ее безусловно должна десорбироваться в раствор. Одновременно в растворе накапливается угольная кислота. При повышенных температурах процесс разложения мочевиновых комплексов протекает более глубоко с образованием обменных  $\text{NH}_4^+$ -ионов и  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ .

Из приведенных данных следует, что адсорбированные на поверхности минералов катионы тяжелых металлов играют роль не только комплексообразователей, но и активных катализаторов разрушения органических компонентов почв.



## РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ПРИРОДНЫХ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ

Выяснение реакционной способности поверхности слоистых силикатов весьма актуальная проблема, которая в настоящее время широко изучается в нашей стране и за рубежом [219—249 и др.]. Особенно большое внимание уделяется влиянию обменных катионов базальной поверхности на протекание различных химических реакций [219, 223, 227, 232—235, 237, 239, 242—246, 249 и др.]. Такие исследования позволяют разработать новые материалы на основе дешевого природного сырья [65, 156, 250, 251].

Весьма существенный пробел в изучении реакционной способности дисперсных силикатов состоит в том, что исследователи не уделяли серьезного внимания активным центрам боковых граней. Между тем боковые грани минералов несут широкий спектр активных центров (см. главы 1 и 2), которые могут вступать во взаимодействие с различными органическими веществами. В настоящей главе изложены результаты экспериментов, из которых следует перспективность проведения различных реакций с такими центрами. Кратко рассмотрена также каталитическая активность кислых и катионзамещенных форм минералов в реакциях дегидратации изопропанола и превращения октаметилциклотетрасилоксана.

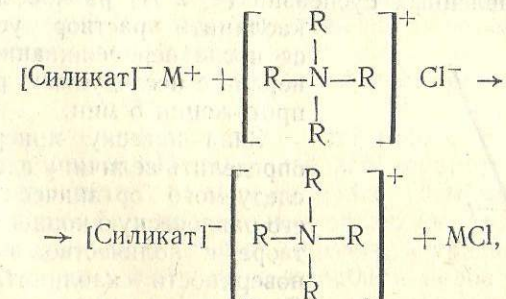
### 4.1. Физико-химические основы модифицирования поверхности каолинита азотсодержащими ПАВ в водной среде

Следует отметить, что в настоящее время подробно изучены условия модифицирования поверхности монтмориллонита и вермикулита [252]. Эти природные силикаты обладают значительной емкостью катионного обмена, что существенно облегчает контроль за степенью замещения в водной среде неорганических катионов на органические. Установлено, например, что при оптимальном покрытии поверхности органическими катионами резко изменяются гидрофильные свойства частиц. Сорбированные органические катионы, вытеснив неорганические ионы, блокируют центры адсорбции молекул воды, в результате чего уменьшается ее адсорбция и тепловой эффект при смачивании [252]. Особенно это резко выражено при увеличении степени модифицирования поверхности и длины углеводородного радикала органического катиона.

В неполярных средах такие органосиликаты легко распределяются и повышают прочностные характеристики наполненных ими полимеров.

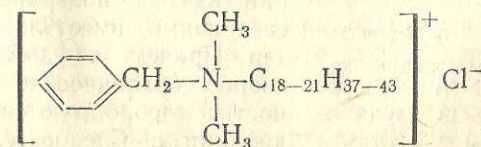
Отметим, что на таком широко распространенном минерале, как каолинит, условия модифицирования его поверхности недостаточно выяснены. Между тем каолинит является наиболее перспективным материалом для получения новых наполнителей полимерных сред. Это объясняется тем, что в нашей стране налажен промышленный выпуск обогащенных каолинитов и есть возможность получать его фракции с размером частиц 5—10 мкм и меньше. Кроме того, такой минерал обладает более низкой, по сравнению с монтмориллонитом, емкостью катионного обмена, что обуславливает существенное снижение расхода ряда модификаторов для получения органокаолинита. Это, в свою очередь, позволяет получить готовый наполнитель с низкой себестоимостью.

Боковые грани каолинита содержат обменные катионы, гидроксильные группы и координационно связанные с алюминием молекулы воды [68]. Поэтому модифицирование боковой поверхности каолинита можно осуществить заменой неорганических катионов на органические. В качестве последних обычно используют поверхностно-активные вещества катионного типа — водные растворы солей алкиламмониевых оснований с различной длиной цепи углеводородного радикала [253—256]:



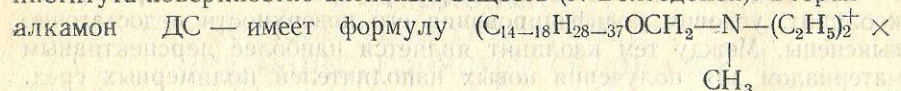
(R — углеводородный радикал).

Если природный силикат обладает небольшой емкостью обмена (например, глуховецкий каолинит), то его модифицирование целесообразно вести в слабощелочной среде [254]. В данном случае адсорбция катионов четвертичных алкиламмониевых соединений протекает за счет вовлечения в ионный обмен водорода поверхностных силанольных групп. При оптимальном покрытии поверхности силиката органическими ионами резко изменяются его гидрофильные свойства [255]. Для модифицирования поверхности глуховецкого каолинита выбраны две соли четвертичных алкиламмониевых оснований. Первая из них — алкилбензилдиметиламмоний хлорид (АБДМ) — имеет формулу





со средней молекулярной массой 445. Она выпускается в полупромышленных масштабах в филиале Всесоюзного научно-исследовательского института поверхностно-активных веществ (г. Волгодонск). Вторая — алкамон ДС — имеет формулу



$\times (\text{CH}_3\text{O}_4)^-$  со средней молекулярной массой 420. Ее промышленное производство налажено в г. Березники.

Методика адсорбционных опытов заключалась в следующем. Навеску К-формы каолинита ( $m = 10$  г) тщательно перемешивали в центрифужном стакане с определенным объемом ( $V = 500$  мл) исследуемого раствора с известной начальной концентрацией  $c_0$ . После установления равновесия осадок отделяли центрифугированием и в равновесном растворе определяли содержание вытесненных с поверхности ионов  $\text{K}^+$  и количество катионных поверхностно-активных веществ. Анализ ионов  $\text{K}^+$  в равновесном растворе вели на пламенном фотометре, а поверхностно-активных веществ — методом двухфазного титрования [255] и кондуктометрическим способом [257]. В последнем случае раствор катионоактивного вещества титруется анионоактивным соединением с заранее определенной концентрацией.

Результаты предварительных опытов показали, что при модифицировании разбавленных суспензий ( $\leq 2\%$ ) равновесие в системе каолинит — раствор устанавливается после перемешивания осадка минерала с исследуемым раствором на протяжении 5 мин.

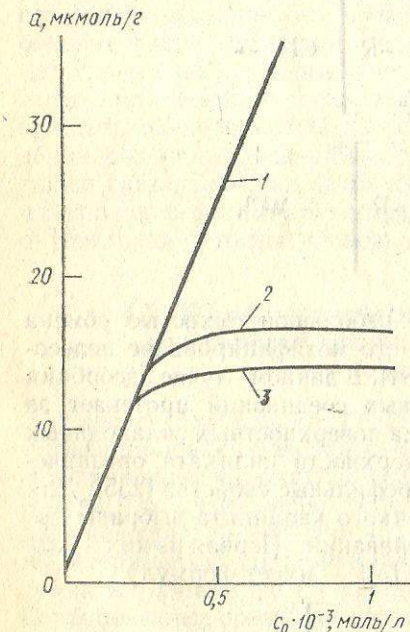


Рис. 63. Изотермы адсорбции катионов АБДМ и ДС (1) и десорбции  $\text{K}^+$  АБДМ (2) и ДС (3) ( $T = 298$  К,  $c_{\text{сусп}} = 2\%$ )

Зная навеску минерала, можно определить величину адсорбции  $a$  исследуемого органического катиона, его равновесную концентрацию в растворе и количество вытесненных с поверхности каолинита ионов  $\text{K}^+$ . Для построения изотерм адсорбции ставили серию опытов с растворами различной концентрации, причем навеску каолинита  $m$  и объем раствора  $V$  оставляли неизменными [255].

На рис. 63 приведены изотермы адсорбции органических катионов АБДМ и алкамона ДС на К-форме каолинита, а также данные по десорбции ионов  $\text{K}^+$  указанными веществами. Как видно, изотерма адсорбции взятых поверхностно-активных соединений имеет линейный характер. Причем из добавленных растворов органические катионы полностью адсорбируются поверхностью каолинита. Следовательно, исследу-

емые органические катионы адсорбируются не только по ионообменному механизму. О количестве их ионообменной адсорбции можно судить из представленных кривых по вытеснению ионов  $\text{K}^+$  (см. рис. 63). Эти данные подтверждаются анализом органокаолинита после трехкратной промывки его водно-спиртовой смесью (1 : 1). Определение осуществляли по методике [255]. Сущность предложенного способа заключается в следующем. После добавления к навеске органокаолинита раствора анионоактивного соединения органический катион десорбируется с поверхности и связывается в прочном комплексе с органическим анионом. Отрицательный заряд минерала нейтрализуется ионами натрия анионоактивного вещества. Частицы каолинита и органические комплексы отделяются от равновесного раствора центрифугированием. Поскольку количество прибавляемого раствора анионоактивного вещества берут с избытком, его остаток в равновесном растворе оттитровывают по описанной выше методике.

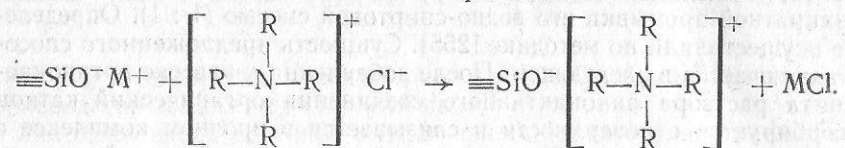
Сверхэквивалентная адсорбция органических катионов на поверхности силиката может быть обусловлена двумя причинами. Анализ литературных данных показывает [255, 256], что такое явление обусловлено главным образом процессом поверхностного мицеллообразования. Кроме этого, в данном случае возможна их адсорбция на поверхности в результате образования водородных связей полярных группировок с активными центрами боковых граней каолинита. Причиной неполного замещения обменных неорганических ионов органическими является геометрический фактор, в результате чего несколько ионообменных центров покрываются одним большим органическим радикалом [252, 255].

В связи с тем что каолинит имеет энергетически неоднородную поверхность [68], уравнение Никольского [256] непригодно для описания ионообменных равновесий на этом минерале. Поэтому для оценки адсорбционной способности исследуемых органических катионов на его поверхности предпринята попытка применить уравнение Ленгмюра. Обработка полученных изотерм (по десорбции ионов  $\text{K}^+$ ) в координатах линейного уравнения [197] показала, что экспериментальные точки удовлетворительно ложатся на одну прямую. По этим прямым графическим методом [197] находились константы  $a_\infty$  и  $b$  уравнения Ленгмюра. Константа  $a_\infty$  оказалась равной при адсорбции катионов алкилбензилдиметиламмония 14, а для алкамона ДС — 11 мкмоль/г. Константа  $b$ , характеризующая адсорбируемость исследуемых катионов на поверхности каолинита, составляет для иона АБДМ — 28, а для алкамона ДС — 17 мл/мкмоль. Эти результаты качественно свидетельствуют о том, что адсорбируемость катионов алкилбензилдиметиламмония значительно выше, чем алкамона ДС. Причиной более низкой его адсорбируемости может быть низкая степень диссоциации в растворе и повышенная способность к мицеллообразованию.

Результаты проведенных исследований рН суспензий на адсорбцию органических катионов показали, что в кислой среде (рН 2—4) их поглощение несколько понижено. Это обусловлено тем, что в данной среде на боковых гранях кристаллов происходит десорбция обменных катионов и образуются силанольные группы [68]. В отличие от кислой



в щелочной среде, наоборот, адсорбция взятых органических катионов увеличивается (рис. 64). Это связано с тем, что в щелочной среде протекает реакция нейтрализации с образованием  $\equiv\text{SiO}^-\text{M}^+$ -групп [68], в которых металл легко замещается органическим катионом:



Следовательно, адсорбционное модифицирование силикатов с небольшой емкостью обмена целесообразно вести в щелочной среде. Таким путем достигается дополнительная гидрофобизация их поверхности и, естественно, лучшее распределение в неполярных полимерных средах. Как видно из рис. 64, при  $\text{pH} \leq 12$  наблюдается небольшое снижение адсорбции органических катионов. Оно вызвано, по-видимому, частичным разрушением боковых граней кристаллов каолинита, когда происходит длительный его контакт с раствором щелочи высокой концентрации.

Результаты изучения концентрации твердой фазы в суспензиях каолинита на адсорбцию органических катионов представлены на рис. 65. Предварительно установлено, что время установления равновесия в системе каолинит — раствор катионоактивных веществ зависит от концентрации суспензии. При модифицировании 10 % суспензии оно равно 8, а 20 % — 20 мин. Наиболее полное поглощение исследуемых органических катионов наблюдается только в разбавленных суспензиях. С повышением концентрации суспензии адсорбция на поверхности силиката падает. Это можно объяснить тем, что в суспензиях и пастах на поверхности частиц каолинита образуется пленка воды. В отличие от свободной воды такая пленка обладает пониженной растворяющей способностью [141]. Поэтому можно полагать, что и алкиламмониевые катионы также будут с трудом диффундировать через

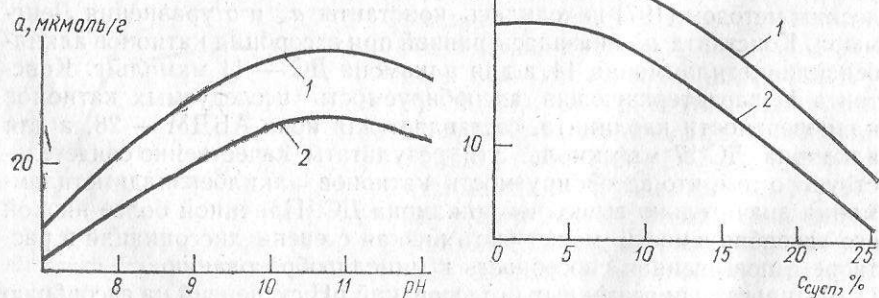


Рис. 64. Влияние pH суспензии на адсорбцию ионов АБДМ (1) и алкамона ДС (2) ( $c_{\text{сусп}} = 2\%$ )

Рис. 65. Влияние концентрации твердой фазы в суспензии на адсорбцию ионов АБДМ (1) и алкамона ДС (2)

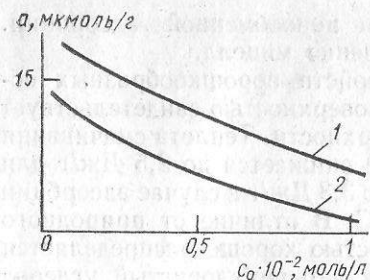
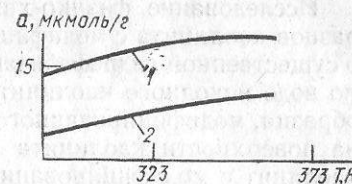


Рис. 66. Влияние концентрации растворов АБДМ (1) и алкамона ДС (2) на их ионообменную адсорбцию ( $c_{\text{сусп}} = 2\%$ )

Рис. 67. Влияние температуры на ионообменную адсорбцию АБДМ (1) и алкамона ДС (2) ( $c_{\text{сусп}} = 10\%$ )



пленку воды. Кроме этого, в концентрированных суспензиях, по-видимому, часть поверхности частиц закрыта друг другом [259], что также осложняет диффузию больших катионов к ионообменным центрам. Наряду с этим немаловажное значение имеет и понижение количества свободной воды в концентрированных суспензиях и пастах.

Концентрация органических катионов в свободной воде увеличивается, что приводит к мицеллообразованию в системе и, естественно, к снижению их адсорбции по ионообменному механизму. После центрифугирования суспензий и паст мицеллярный раствор удаляется, и при анализе органокаолинита обнаруживается лишь незначительная адсорбция органических катионов.

Подтверждением высказанных соображений являются результаты, приведенные на рис. 66. Как видно, с увеличением концентрации органического катиона в исходном растворе его адсорбция на поверхности каолинита снижается. Известно [260], что с повышением концентрации поверхностно-активных веществ в водном растворе растет содержание мицелл. Последние, адсорбируясь на поверхности, могут экранировать несколько ее активных центров и таким путем снижать ионообменное поглощение отдельных органических ионов. К сказанному добавим, что обработка суспензий каолинита концентрированными растворами (0,01 моль/л) модификаторов в вихревом аппарате ВА-100 [261] в течение 5 мин приводит к полной ионообменной адсорбции их на поверхности. Это еще раз свидетельствует о том, что ионообменному поглощению органических веществ препятствует процесс мицеллообразования в растворе и на поверхности частиц. Если приложить к системе с мицеллами достаточную энергию для их разрушения, то модифицирование протекает без осложнений даже из достаточно концентрированных растворов солей алкиламмониевых оснований. К аналогичному результату можно прийти, если система каолинита с раствором модификатора подогревается. Например, при модифицировании 10 % суспензии каолинита разбавленными растворами солей алкиламмониевых оснований наблюдается снижение их ионообменного поглощения (рис. 67). Как видно из рис. 67, нагрев таких суспензий до 343—353 К



способствует максимально возможной ионообменной адсорбции. В этом случае тоже происходит разрушение мицелл.

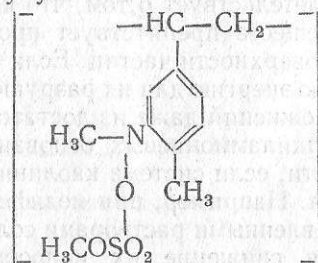
Исследование физико-химических свойств порошкообразных образцов каолинита с модифицированной поверхностью свидетельствует о существенной гидрофобизации его поверхности. Теплота смачивания по воде исходного каолинита (5,9 Дж/г) снижается до 2,5 Дж/г для образца, модифицированного АБДМ, и до 3,3 Дж/г в случае адсорбции на поверхности каолинита алкамона ДС. В отличие от природного каолинита с модифицированной поверхностью хорошо распределяется в таких неполярных растворителях, как четыреххлористый углерод и толуол. Анализ подогретых образцов органокаолинитов в течение 3 ч показал, что привитые органические катионы устойчивы на поверхности до 423 К.

#### 4.2. Модифицирование поверхности каолинита путем адсорбции водорастворимых полимеров

Высокомолекулярные органические вещества могут адсорбироваться на боковых гранях силикатов в результате образования водородных связей. Адсорбция может осуществляться тремя способами: а) возникновением водородной связи между лигандными молекулами воды, непосредственно связанными с обменными катионами, и полярными функциональными группами полимера; б) образованием водородной связи между поверхностными активными центрами, например, ОН-группами, и функциональными группами полимера; в) образованием межмолекулярных водородных связей между двумя макромолекулами, адсорбированными на поверхности минерала. Подробно вопросы взаимодействия полимеров с поверхностью дисперсных минералов рассмотрены в монографиях [229, 262, 263].

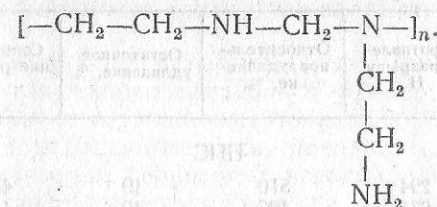
Кроме научного интереса, выяснение закономерностей адсорбции водорастворимых полимеров имеет большое прикладное значение. Таким способом на основе природных дисперсных минералов можно создать новые материалы: наполнители полимерных сред, адсорбенты, катализаторы, неподвижные фазы в хроматографии и др.

Для модифицирования поверхности глуховецкого каолинита ( $S = 9,0 \text{ м}^2/\text{г}$ ) были взяты два водорастворимых полимера — полимер пиридиновой соли (ППС) и полиэтиленимин (ПЭИ). Полимер пиридиновой соли — поли-1,2-диметил-5-винилпиридиний метилсульфат имеет следующую формулу:



Его молекулярная масса составляет  $(2-8) \cdot 10^5$ .

Химическая формула полиэтиленимина имеет вид



Молекулярная масса этого полимера составляет  $1 \cdot 10^4$ .

Исследование адсорбции указанных водорастворимых полимеров на поверхности вели следующим образом. Время, за которое устанавливалось равновесие, для разбавленных суспензий (1—3 %) составляло 0,5 ч, для концентрированных (5—15 %) — 3 ч при интенсивном перемешивании навески минерала с раствором полимера. Содержание полимеров в равновесном растворе анализировали по азоту [264]. Исходя из изотерм адсорбции рассчитывали количество полимера, необходимое для покрытия условным монослоем поверхности каолинита. Оно составляло в случае разбавленных суспензий для ППС — 7, для ПЭИ — 12 мг/г. В концентрированных суспензиях эти величины были в 2 раза ниже. Снижение адсорбции полимеров в концентрированных дисперсиях каолинита вызвано образованием в них пространственной сетки или ее фрагментов, что приводит к увеличению числа контактов между частицами на единицу массы минерала и, как следствие, к уменьшению адсорбции полимеров [265]. Механизм адсорбции изученных полимеров заключается в образовании главным образом водородных связей между полярными группировками полимеров и активными центрами боковых граней каолинита. Наряду с этим в водной среде эти макромолекулы могут находиться в виде катионов и частично поглощаться по ионообменному механизму.

Изучено также влияние добавок водорастворимых полимеров на устойчивость суспензии глуховецкого каолинита при различных рН среды. Выяснение этого вопроса имеет большое практическое значение. При жидкофазном способе модифицирования поверхности дисперсных систем возникает проблема их сгущения, так как экономически невыгодно сушить разбавленные суспензии готового продукта. Поэтому при получении минералов с модифицированной поверхностью целесообразно осуществлять технологический процесс так, чтобы интермицеллярный раствор легко удалялся декантацией либо фильтрованием. При этом количество прибавленного полимера необходимо подбирать с таким расчетом (исходя из начального участка изотермы адсорбции), чтобы он практически полностью поглощался силикатными частицами. Это позволяет избежать дополнительных затрат на очистку отработанных вод. Результаты экспериментов показали, что при добавлении к 10 % суспензии 3 мг/г ППС и 6 мг/г ПЭИ осуществляется седиментация частиц минерала, а в интермицеллярной жидкости содержатся следы полимеров. Изменение рН среды от 3 до 11 не оказывало существенного влияния на скорость седиментации, которая составляла 1 ч.



Таблица 22. Физико-механические свойства резин, наполненных модифицированным каолинитом и белой сажой БС-100

Время вулканизации, мин	Сопротивление разрыву, Н	Относительное удлинение, %	Остаточное удлинение, %	Сопротивление раздиру, Н	Твердость по ТМ-2
ППС					
20	294	510	19	44,2	44
30	275	423	19	41,2	44
60	304	445	20	47,1	44
ПЭИ					
20	353	466	9	46,1	46
30	343	440	13	42,2	46
60	392	536	20	39,2	44
БС-100					
20	343	645	42	30,4	42
30	372	700	28	84,4	44
60	294	370	16	67,7	44

Полученные данные послужили основой для приготовления наполнителей резиновых смесей. После фильтрования пасты модифицированного полимерами каолинита сушили при температуре 373—378 К до влажности примерно 1 %. Сухие порошки были испытаны в качестве наполнителей резиновых смесей на основе каучука СКМС-30РМ. Рецептура смесей была стандартной. В резиновые смеси разработанные наполнители вводили взамен синтетической белой сажи БС-100. Как и в случае производственного рецепта, количество нового наполнителя в смесях составляло 20 мас. частей.

В табл. 22 приведены результаты испытания наполненных резиновых смесей. Из нее видно, что физико-механические свойства вулканизаторов, наполненных модифицированным ПЭИ каолинитом не уступают образцу с синтетической белой сажой БС-100. Предложенный наполнитель позволяет снизить время вулканизации резин с 60 до 20 мин. Наполнитель, содержащий на поверхности ППС, менее эффективен. Учитывая, однако, дефицит белых саж, такой наполнитель также можно использовать в резиновых смесях.

Полученные данные свидетельствуют, что способ модифицирования поверхности боковых граней минералов растворами полимеров весьма перспективен. Он достаточно прост для технологического оформления, а расход модификаторов минимален. Этот способ может найти широкое применение для производства новых светлых минеральных наполнителей на каолиновых комбинатах страны.

#### 4.3. Механохимический способ модифицирования поверхности природных силикатов

Измельчение твердых тел до частиц малых размеров широко применяется в различных технологиях [266]. Например, диспергирование материалов используют в таких многотоннажных отраслях промышленности, как горнорудная, цементная, стекольная, пищевая, в производстве металлокерамики, ферритовых изделий, твердых топлив для реактивных двигателей, взрывчатых веществ, ядерных, тепловыделяющих элементов, лекарственных порошков, ядов и др. [266]. Целью научных работ в области измельчения твердых тел является определение условий и разработка способов их рационального диспергирования и исследование физико-химических свойств новых продуктов.

В процессе диспергирования материалов наблюдаются два основных этапа. Один из них — разрушение частиц приложенной энергией; второй — агрегация частиц, как самопроизвольная, так и вызванная внешними сжимающими усилиями. Поэтому изучение процесса измельчения связано с проблемами прочности твердого тела и агрегативной устойчивостью, рассматриваемой одной из областей коллоидной химии — физико-химической механикой дисперсных систем. Здесь достигнуты значительные успехи [267—279]. Отметим, что к механохимии относят процессы, происходящие как в момент механической обработки материала, так и в результате активации: разложения и синтеза веществ, ускорения химических реакций, увеличения скорости растворения, усиления каталитических свойств, изменения структуры и физико-химических свойств вещества, понижения температуры, необходимой для протекания реакций и спекания и др. [273]. Объектом механохимии как области коллоидной науки являются исследования, направленные на выяснение вопросов, каким путем механическая энергия переходит в химическую. Достигнутые к настоящему времени успехи позволяют решать следующие задачи [273]: 1) с помощью механических методов активации можно радикально влиять на реакционную способность твердых тел, ускорять гетерогенные процессы; 2) механохимической активацией можно направленно регулировать физико-химические свойства твердого тела; 3) под влиянием механической обработки можно изменять характер химической связи и химический состав твердого тела; 4) с помощью кинетической модели механохимических реакций в смесях твердых тел можно проводить расчеты времени пребывания систем в диспергирующем аппарате при заданной степени превращения.

Из анализа литературных данных следует, что еще мало изучены такие важные вопросы механохимии, как количественное определение полученных активных центров твердых тел после их диспергирования, а также условия модифицирования их поверхности путем добавок к измельченной системе различных неорганических и органических веществ. Несомненно, выяснение этих вопросов приведет к созданию новых материалов, таких, как адсорбенты, катализаторы, носители в газоадсорбционной хроматографии, наполнители полимерных сред и др.



Таблица 23. Влияние механического активирования глуховецкого каолинита на содержание его активных центров

Время измельчения, ч	а, мкмоль/г			S, м <sup>2</sup> /г
	Емкость обмена	≡Si—OH	=Al—OH	
0	18	20	12	9
0,25	10	450	350	41
0,5	10	500	420	45
3,0	2	630	490	37
4,5	0	750	530	36

Для выяснения изменений химии поверхности и структуры при диспергировании был взят каолинит глуховецкого месторождения, содержащий активные центры только на боковых гранях [68]. Активацию воздушно-сухих образцов проводили в механической агатовой ступке при экспозициях от 5 мин до 4,5 ч. Рентгенографические исследования показали, что уже после пятиминутного диспергирования каолинита обнаруживается заметное уменьшение интенсивности линий на дифрактограммах. С увеличением продолжительности измельчения наблюдается дальнейшее разупорядочение структуры с возникновением рентгеноаморфной фазы. Зависимость значений удельной поверхности, измеренных методом тепловой десорбции аргона, от продолжительности измельчения имеет экстремальный характер с ярко выраженным максимумом и спадом (табл. 23), вызванными агрегацией первичных частиц [266, 279].

Анализ активных центров после измельчения каолинита (см. табл. 23), проведенный по методике [68], показывает, что с увеличением времени активации его емкость обмена падает, а количество гидроксильных групп кислотного и основного характера растет. Из приведенных данных также следует, что активация минерала в механической агатовой ступке приводит к нарушению тетраэдрической и октаэдрической сеток. Эти результаты согласуются с выводами авторов [280], согласно которым разрушение связей Al — O — Si в структуре каолинита приводит к образованию смеси аморфных оксидов алюминия и кремния. Несовпадение положения максимумов поглощения в ИК-спектрах механически активированных образцов силиката с искусственной смесью оксидов Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub> [59] объясняется тем, что в продукте измельчения имеются кластеры алюминия с кремнием, сохраняющие элементы некоторой упорядоченности. Об этом свидетельствуют данные ЯМР: на ядрах <sup>27</sup>Al образцов каолинита, подвергнутых механической активации [279] — рентгеноаморфных образцах, — всегда обнаруживается небольшой интенсивности линия поглощения электромагнитного поля, аналогичная для алюминия в исходном минерале. Эти данные свидетельствуют, что метод радиоспектроскопии более информативен при исследовании структурных изменений в твердом теле, чем рентгенографический. Результаты экспериментов показывают, что при диспергировании силикатов получают материалы с повы-

шенным содержанием активных центров, которые можно использовать для прививки различных органических функциональных групп.

В других опытах по механохимической активации каолинита и бульерного песка использовали промышленный аппарат с вихревым слоем ферромагнитных частиц [261]. Для изучения процесса модифицирования поверхности указанных силикатов в таком аппарате применяли добавки АБДМ, алкамона ОС-2 и гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости ГКЖ-94 [281]. Количество прибавленных к воздушно-сухим образцам модификаторов составляло 1—5 %, а время измельчения — 7 мин. О содержании привитых к поверхности органических веществ после механического активирования и отмывки образцов дистиллированной водой судили по СО<sub>2</sub> после окисления органосиликатов кислородом [282]. В табл. 24 представлены полученные результаты. Величина удельной поверхности приведена в ней только для образцов, к которым до измельчения прибавляли 2 % модификатора. При увеличении содержания в смеси органических веществ удельная поверхность после диспергирования растет незначительно. Отметим также, что эта величина для исходного каолинита составляла 9 м<sup>2</sup>/г, а после измельчения без добавок модификатора повышалась до 16 м<sup>2</sup>/г. У исходного образца бульерного песка удельная поверхность составляла примерно 1 м<sup>2</sup>/г, а после его диспергирования без модификатора увеличилась до 5 м<sup>2</sup>/г.

Из табл. 24 видно, что количество связанных с поверхностью модификаторов зависит от его природы. Механизм их прививки заключается в следующем. При диспергировании смеси высокая химическая активность поверхности обусловлена прежде всего образованием свободных радикалов при разрушении структуры силикатов и органических веществ. В процессе контакта минеральных и органических компонентов проходит рекомбинация радикалов с образованием органосиликата. Одной из причин возникновения радикалов при диспергирова-

Таблица 24. Содержание привитых модификаторов при измельчении каолинита и бульерного песка в аппарате ВА-100, %

Силикат	Добавлено модификатора, %				S, м <sup>2</sup> /г
	1	2	3	5	
АБДМ					
Каолинит	0,3	0,5	0,6	0,5	20
Песок	0,1	0,2	0,2	0,2	11
Алкамон ОС-2					
Каолинит	0,3	0,6	0,9	0,7	21
Песок	0,1	0,2	0,3	0,2	11
ГКЖ-94					
Каолинит	0,4	0,8	1,2	1,2	25
Песок	0,2	0,3	0,5	0,7	12



нии силикатов служит тепло, в которое переходит потребляемая компонентами энергия. В местах контакта трущихся частиц локальный рост температуры может достигать 1273 К [266]. Показано [56], что для образования поверхностных радикалов в каолините достаточно его нагрева до 673 К. Немаловажное значение при трении частиц имеет электризация их поверхности. Вследствие этого возникает эмиссия электронов, что также может привести к высоким температурам и разрушению силикатных частиц и органических молекул. Более высокая эффективность прививки к поверхности силикатов олигоорганогидридсилоксана (ГКЖ-94) обусловлена повышенной реакционной способностью присутствующих в нем связей Si—H [281]. Благодаря наличию активного водорода у атома кремния этот модификатор легко вступает в реакции с гидроксильными группами каолинита и песка. Полученный продукт почти не смачивается водой и хорошо распределяется в органических растворителях.

Наиболее подробно процесс механохимического модифицирования поверхности каолинита и бульерного песка изучен при их измельчении в шаровой мельнице. Известно [266], что при помоле абразивных материалов, таких, как бульерный песок, вращающаяся шаровая мельница наиболее экономична и позволяет получить продукт такой же тонкости, как и струйная. Кроме того, как показали результаты опытов по модифицированию поверхности силикатов в вихревом аппарате ВА-100, при его интенсивных нагрузках часть модификаторов окисляется в воздушной среде до  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и других продуктов. Следует ожидать, что при диспергировании смесей в шаровой мельнице потери дефицитных модификаторов будут меньше.

В качестве модификаторов поверхности силикатов при измельче-

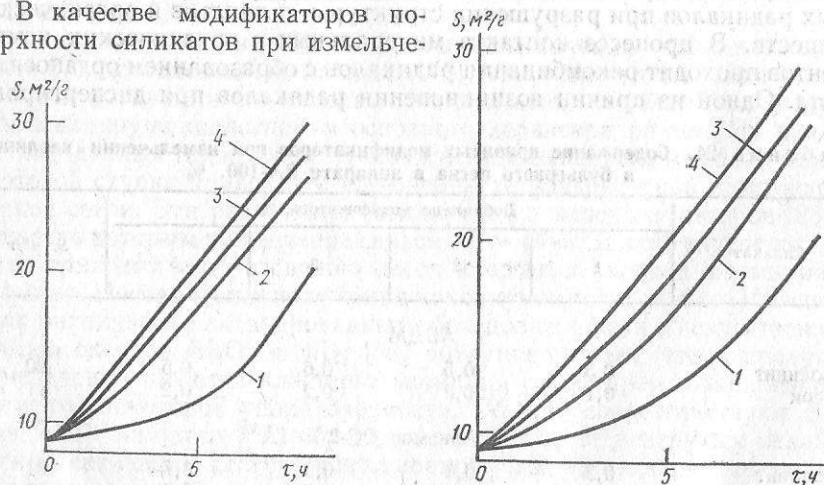


Рис. 68. Зависимость удельной поверхности каолинита от времени измельчения и количества прибавленного алкамона ОС-2:

1 — исходный каолинит; 2 — добавлено 1 % модификатора; 3 — 2 %; 4 — 3 и 5 %

Рис. 69. Зависимость удельной поверхности каолинита от времени измельчения и количества прибавленной ГКЖ-94:

1 — исходный каолинит; 2 — добавлено 1 % модификатора; 3 — 2 %; 4 — 3 и 5 %

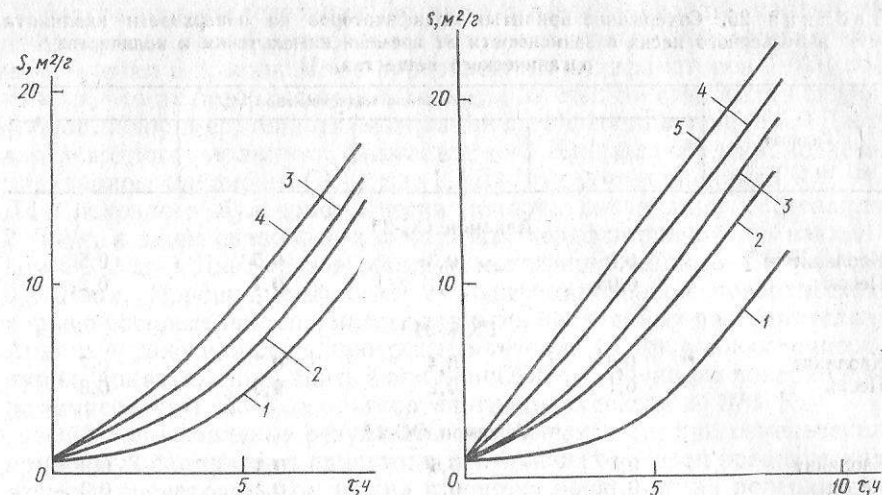


Рис. 70. Зависимость удельной поверхности бульерного песка (фракция < 70 мкм) от времени измельчения и количества прибавленного алкамона ОС-2:

1 — исходный песок; 2 — 1 % модификатора; 3 — 2 %; 4 — 3 и 5 %

Рис. 71. Зависимость удельной поверхности бульерного песка (фракция < 70 мкм) от времени измельчения и количества прибавленной ГКЖ-94:

1 — исходный песок; 2 — добавлено 1 % модификатора; 3 — 2 %; 4 — 3 %; 5 — 5 %

нии смесей в шаровой мельнице выбраны алкамон ОС-2 и ГКЖ-94. Количество прибавленных к воздушно-сухим образцам органических веществ составляло 1—5 %, а время измельчения изменялось от 1 до 8 ч. В связи с тем, что для получения высокодисперсного материала из всей массы бульерного песка требуется более длительное диспергирование, для исследований в опытах с экспозициями 1—8 ч через сито отбирали фракцию с размером зерен менее 70 мкм. Содержание привитых модификаторов после диспергирования смесей и отмывки образцов водой анализировали по  $\text{CO}_2$  после окисления органических веществ кислородом [282]. Как и в ранее описанных опытах, удельную поверхность образцов определяли газохроматографическим методом по десорбции аргона.

На рис. 68—71 приведены результаты экспериментов по влиянию времени измельчения и количества добавленного модификатора на удельную поверхность каолинита и бульерного песка. Из анализа представленных данных можно сделать следующие выводы. Добавка модификаторов к образцу силиката приводит к ускорению процесса диспергирования. Об этом свидетельствуют данные по изменению удельной поверхности образцов после измельчения — она быстрее растет при диспергировании материала в присутствии органических добавок. Увеличение количества прибавленного модификатора с 1 до 5 % оказывает небольшое влияние на процесс диспергирования обоих силикатов. Наиболее эффективным из двух изученных модификаторов при измельчении является гидрофобизирующая кремнийорганическая



Таблица 25. Содержание привитых модификаторов на поверхности каолинита и бульерного песка в зависимости от времени измельчения и количества органического вещества, %

Силикат	Добавлено модификатора, %			
	1	2	3	5
Алкамон ОС-2 <sup>1</sup>				
Каолинит	0,2	0,3	0,5	0,5
Песок	0,05	0,1	0,1	0,2
ГКЖ-94 <sup>1</sup>				
Каолинит	0,3	0,4	0,7	0,7
Песок	0,1	0,2	0,3	0,3
Алкамон ОС-2 <sup>2</sup>				
Каолинит	0,3	0,6	0,8	0,9
Песок	0,1	0,2	0,2	0,3
ГКЖ-94 <sup>2</sup>				
Каолинит	0,5	0,8	1,0	1,0
Песок	0,15	0,3	0,4	0,5
Алкамон-ОС-2 <sup>3</sup>				
Каолинит	0,4	0,8	1,2	1,3
Песок	0,2	0,4	0,5	0,6
ГКЖ-94 <sup>3</sup>				
Каолинит	0,6	0,9	1,3	1,5
Песок	0,3	0,4	0,6	0,8

<sup>1</sup> Время измельчения 2 ч.

<sup>2</sup> Время измельчения 4 ч.

<sup>3</sup> Время измельчения 6 ч.

жидкость ГКЖ-94. За время измельчения силикатов в течение 8 ч агрегирование первичных частиц не наблюдается.

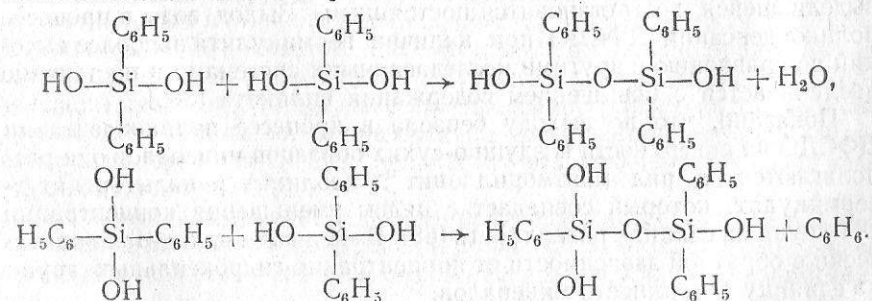
Из табл. 25 видно, что наибольшая прививка органических веществ обнаруживается при измельчении смеси в течение 2 ч. Она существенно повышается при длительном диспергировании и увеличении добавок модификаторов. Гидрофобизирующая жидкость ГКЖ-94 взаимодействует с активными центрами силикатов интенсивнее, чем алкамон ОС-2. Как и в случае других аппаратов, при измельчении образцов с добавками модификаторов в шаровой мельнице наблюдаются аналогичные эффекты: электризация свежееобразованной поверхности в результате трения и разьединения зарядов при раскалывании частиц, эмиссия механоэлектронов, образование свободных радикалов и выделение небольшого количества газообразных продуктов. При этом снижается поверхностная энергия частиц вследствие адсорбции и прививки органических молекул и групп.

Результаты исследования физико-химических свойств каолинита и бульерного песка, активированных механическим способом (время измельчения 6 ч, количество прибавленных модификаторов 1 %), показали, что их поверхность в значительной степени становится гидрофобной. Например, теплота смачивания водой, составляющая 5,9 Дж/г для исходного каолинита, снижается до 3 Дж/г для образца, модифицированного алкамоном ОС-2, и до 1,5 Дж/г в случае прививки ГКЖ-94. Для исходного бульерного песка теплота смачивания составляла 2 Дж/г, а затем снизилась для образца, модифицированного алкамоном ОС-2 до 1 Дж/г, а для образца, модифицированного ГКЖ-94 до 0,5 Дж/г. Порошки силикатов с модифицированной поверхностью хорошо распределяются в малополярных и неполярных растворителях. Анализ органосиликатов, прогретых в течение 3 ч при разных температурах, показал, что привитый алкамон ОС-2 устойчив на поверхности до температуры 453 К, а олигоорганогидридсилоксан до 573 К.

Экспериментальные результаты показывают, что при измельчении природных силикатов в присутствии небольших добавок органических веществ происходит химическая прививка последних на поверхности дисперсных частиц. Следовательно, с помощью механической активации можно регулировать химию поверхности силикатов и создавать новые материалы с заданными свойствами.

#### 4.4. Реакционная способность гидроксильных групп поверхности силикатов

Реакционная способность гидроксильных групп боковых граней минералов подробно изучена [283—285] на примере процесса термической поликонденсации дифенилсиландиола (ДФСДО):



Промышленный ДФСДО является кристаллическим продуктом с температурой плавления 418 К. При использовании воздушно-сухих образцов минералов их обрабатывали определенным объемом (10 %) раствора ДФСДО в ацетоне, а затем при непрерывном перемешивании испаряли растворитель при комнатной температуре. Степень прививки полимера на поверхности образцов анализировали по их привесу после экстракции бензолом в аппарате Сокслета в течение 30 ч по сравнению с экстрагированными образцами силикатов, на поверхности которых не проводилась поликонденсация ДФСДО. Молекулярную массу полимера определяли эбулиоскопически; растворителем служил бензол.



При введении в ДФСДО небольших количеств минералов (до 10 %) выход бензола резко увеличивается, а выход воды уменьшается [283, 284] по сравнению с поликонденсацией чистого мономера. Значительные изменения механизма поликонденсации ДФСДО вызваны адсорбционным взаимодействием его молекул с активными центрами поверхности минералов. Адсорбция молекул ДФСДО может осуществляться в результате образования водородных связей между его гидроксильными группами и ОН-группами силикатов,  $\pi$ -взаимодействия  $C_6H_5$ -групп ДФСДО с протонами поверхностных гидроксильных групп, а также с протонами молекул воды, поляризованных в поле обменного катиона или структурного алюминия. Количество выделившегося бензола зависит от концентрации поверхностных ОН-групп минералов и его структуры. При введении в мономер небольших количеств монтмориллонита и каолинита ( $\sim 9\%$ ) выход бензола существенно увеличивается по сравнению с чистым ДФСДО (от 0,05 до 0,3—0,5 моль). В случае палыгорскита рост выхода бензола меньше. С увеличением ОН-групп минералов (увеличение навески), приходящихся на 1 моль ДФСДО, для монтмориллонита и каолинита наблюдается незначительный прирост выхода бензола, тогда как для палыгорскита он сохраняется значительным. Введение малых количеств вермикулита ( $\sim 9\%$ ) в ДФСДО способствует повышению выхода бензола. Однако при дальнейшем увеличении содержания силиката его выход снижается [285].

Количество выделившейся воды с повышением содержания в мономере монтмориллонита, каолинита и палыгорскита снижается в различной степени: в присутствии каолинита и монтмориллонита оно более существенно (2—3 раза), чем в присутствии палыгорскита (1,5 раза). При повышенных содержаниях этих минералов (30—50 %) количество выделившейся воды становится постоянным. Выход воды в процессе поликонденсации ДФСДО при наличии вермикулита наиболее высокий по сравнению с другими исследованными системами и постепенно увеличивается с повышением содержания силиката [285].

Показано, что по выходу бензола в процессе поликонденсации ДФСДО на поверхности воздушно-сухих образцов минералов они располагаются в ряд монтмориллонит  $\geq$  каолинит  $>$  палыгорскит  $>$  вермикулит, который совпадает с рядом уменьшения концентрации ОН-групп на единицу поверхности [68]. Выход воды находится практически в обратной зависимости от концентрации гидроксильных групп на единицу поверхности минералов.

На основании проведенных экспериментов [283—285] можно судить о природе адсорбции молекул ДФСДО на поверхности силикатов. При малых концентрациях ОН-групп на поверхности адсорбция молекул ДФСДО происходит предпочтительно ОН-группами с образованием водородной связи [243]. Вследствие этого поликонденсация на палыгорските, содержащем наименьшее количество ОН-групп на единицу поверхности, протекает преимущественно с выделением молекул воды. С увеличением плотности гидроксильных групп поверхность становится геометрически более однородной, в результате чего молекулы ДФСДО располагаются по отношению к ОН-группам поверхности фе-

нильными группами и адсорбируются ими, что обеспечивает большую энергию специфического взаимодействия [99]. Такое взаимодействие фенильных групп с ОН-группами поверхности минералов способствует ослаблению связи  $Si-C_6H_5$  и облегчает поликонденсацию мономера с выделением бензола. Следует также отметить, что процесс поликонденсации ДФСДО определяется не только концентрацией ОН-групп на единицу поверхности, но и их природой.

На боковой поверхности монтмориллонита и каолинита, содержащих главным образом группы  $\equiv Si-OH$  и  $\equiv Al-OH$  и протоны воды, суммарная концентрация которых велика на единицу поверхности, адсорбция молекул ДФСДО осуществляется преимущественно за счет  $\pi$ -взаимодействия фенильных групп с протонами ОН-групп и координационно связанной воды. Подобный характер адсорбции молекул мономера способствует его поликонденсации на поверхности этих минералов в основном с выделением бензола. В случае палыгорскита и особенно вермикулита, содержащих группы —  $MgOH$ , адсорбция ДФСДО осуществляется на этих центрах ОН-группами с образованием водородных связей. Возможно также взаимодействие магния, расположенного на боковых гранях, с молекулами ДФСДО, в результате образуются силанолаты. Поликонденсация мономера, адсорбированного на группах —  $MgOH$ , проходит с выделением молекул воды.

При проведении поликонденсации ДФСДО на слоистых силикатах, содержащих различные обменные катионы, в том числе и ионы алюминия, установлено, что адсорбированные катионы практически не влияют на кинетику поликонденсации и количество выделяющихся молекул бензола и воды. Термическая обработка образцов минералов при различных температурах с целью их частичного или полного дегидроксилирования должна привести к проявлению роли структурных металлов, расположенных на боковых гранях кристаллов, в процессе поликонденсации ДФСДО. С ростом температуры обработки минералов выход бензола снижается (табл. 26), но он намного выше, чем при поликонденсации чистого ДФСДО даже при введении полностью дегидроксилированных силикатов. С повышением содержания дегидроксилированных минералов в ДФСДО количество выделяющегося бензола также снижается (табл. 27).

Из анализа полученных данных при поликонденсации ДФСДО на частично и полностью дегидроксилированных минералах можно полагать, что в процессе реакции выделившиеся молекулы воды взаимодей-

Таблица 26. Количество выделившегося бензола при разной температуре обработки Na-форм минералов в течение 2 ч, моль/моль мономера

Минерал	Т. К			
	298	453	773	973
Черкасский монтмориллонит	0,65	0,56	0,45	0,40
Глуховецкий каолинит	0,55	0,50	0,40	0,36
Ковдорский вермикулит	0,40	0,39	0,25	0,20



Таблица 27. Количество выделившегося бензола (числитель) и воды (знаменатель) при разном содержании дегидроксилированных минералов в мономере, %

Минерал	Содержание минерала, %			
	9,0	16,16	28,6	54,5
Черкасский монтмориллонит	0,50	0,40	—	0,30
	0,50	0,30	—	0,25
Глуховецкий каолинит	0,40	—	0,30	0,25
	0,30	—	0,20	0,05
Ковдорский вермикулит	0,20	0,18	0,13	0,05
	0,60	0,60	0,28	0,05

ствуют с поверхностью и вновь восстанавливают гидроксильный покров. Кроме того, силанольные группы минералов при указанных температурах обработки не удаляются с поверхности [82]. Следовательно, механизм поликонденсации ДФСДО на дегидроксилированных образцах силикатов аналогичен описанному выше. Отметим, что в этих условиях возможно также взаимодействие фенильных групп мономера с атомами алюминия боковой поверхности минералов, которое наблюдается на некоторых участках, не содержащих гидроксильных групп основного характера и молекул воды [285].

О прививке полимера на ОН-группах поверхности силикатов свидетельствуют данные ИК-спектроскопии экстрагированных образцов (рис. 72). Появление в спектрах минералов, на поверхности которых проводили поликонденсацию ДФСДО, полос поглощения в области

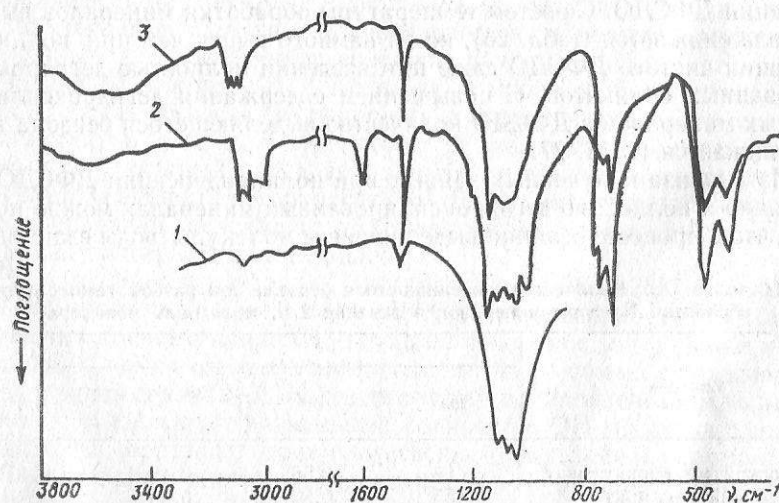


Рис. 72. ИК-спектры привитого (1), исходного полимера (2) и полимера, экстрагированного от глинистых минералов (3)

1430  $\text{см}^{-1}$ , относящихся к валентным колебаниям  $\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5$ -связи, и в области 1600  $\text{см}^{-1}$  колебаний бензольного кольца [244], указывает на прививку полимера к поверхности силикатов. Судя по увеличению относительной интенсивности полос поглощения в области 1080—1090  $\text{см}^{-1}$ , характеризующих валентные колебания  $\text{Si}-\text{O}$ -связей в открытых полимерных цепях и уменьшение интенсивности полос 1000, 1020 и 1050  $\text{см}^{-1}$ , относящихся к колебаниям  $\text{Si}-\text{O}$ -связей в трехчленных циклах [286], молекулы привитого полимера имеют линейное или разветвленное (но не циклическое) строение. Уменьшение относительной интенсивности полос в области 3600—3200  $\text{см}^{-1}$  ОН-групп по сравнению с интенсивностью аналогичных полос в полимере (см. рис. 72, кривая 2), полученного без присутствия минералов, свидетельствует, что привитый полимер содержит меньше  $\text{C}_6\text{H}_5$ -групп и больше ОН-групп, чем исходный.

Исследованные минералы влияют на структуру и величину молекулярной массы полимера — доля линейных макромолекул возрастает (см. рис. 72, кривую 3), а молекулярная масса полимера увеличивается (см. табл. 28). С повышением содержания минералов в ДФСДО такая тенденция усиливается, что можно объяснить влиянием ориентации физически адсорбированных молекул мономера и растущих макромолекул полимера на процесс поликонденсации.

Поскольку на поверхности дисперсных минералов имеются гидроксильные группы основного характера [68], модифицирование поверхности боковых граней кристаллов можно осуществлять в результате прививки анионоактивных ПАВ:



Этот способ изменения свойств поверхности силикатов был использован для разработки и внедрения в промышленность состава для определения поверхностных несплошностей металлических деталей и сплавов люминесцентным методом [287].

#### 4.5. Активность поверхности слоистых силикатов в каталитических процессах

Природные силикаты сравнительно давно используются в качестве катализаторов различных химических процессов [79, 288, 289]. Их активность обусловлена прежде всего кислотным характером поверхностных центров, подробно рассмотренных в главах 2 и 3. Катали-

Таблица 28. Влияние содержания минерала в ДФСДО и его природы на молекулярную массу полимера

Минерал	Содержание минералов, %	Молекулярная масса
Черкасский монтмориллонит	9,0	3000
	44,0	3400
Глуховецкий каолинит	9,0	1600
	44,4	3000
Черкасский палыгорскит	9,0	1300
	44,4	1800
Ковдорский вермикулит	9,0	2100
	44,4	2600



ческую активность катионзамещенных форм минералов изучали на примере реакции дегидратации пропанола-2 [290]:



Для сравнения активности ряда катализаторов константу скорости реакции относили к одному активному центру на поверхности. Это позволяет оценить атомную активность различных катализаторов и целенаправленно решать проблему их приготовления. Для определения числа активных центров на поверхности катализаторов использован метод импульсного отравления [168—170].

Кинетику реакции дегидратации изопропилового спирта исследовали в проточно-циркуляционном режиме в температурном диапазоне 573—503 К и давлениях спирта 267—1333 Па. Наблюдаемые различия значений констант скорости связаны, вероятно, только с разной природой обменного катиона. Атомная каталитическая активность уменьшается в ряду  $\text{Al}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Li}^+ > \text{K}^+$ . Этот ряд активности сохраняется независимо от структуры минерала, которая, в свою очередь, существенно влияет на абсолютные величины энергий и энтропий активации реакции. Последнее свидетельствует о различном состоянии обменного катиона на поверхности минералов, отличающихся кристаллохимическим строением, а также об участии катионов в формировании кислотных центров [118—120, 125, 132, 291].

Полагая, что все обменные катионы принимают участие в катализе, их количество можно определить из емкости обмена минерала по формуле

$$Z_{\text{обм.кат}} = \frac{A \cdot a}{S},$$

где  $Z_{\text{обм.кат}}$  — число обменных катионов;  $S$  — удельная поверхность,  $\text{м}^2/\text{г}$ ;  $A$  — число Авогадро;  $a$  — емкость обмена минерала,  $\text{моль}/\text{г}$ . Подставив в это выражение величины емкости обмена, полученные кондуктометрическим титрованием водной суспензии алюмосиликатов раствором щелочи, получаем величину порядка  $10^{14}$ — $10^{15}$  обменных катионов/ $\text{см}^2$ . Эта величина на два порядка превышает число активных центров в катализе, полученное импульсным методом при высоких температурах. Для объяснения такого расхождения было принято во внимание, что в водной среде происходит сильное диспергирование частиц минерала, в связи с чем молекулы щелочи взаимодействуют со всеми кислыми центрами. При термической обработке образцов и удалении молекул воды образуются макроагрегаты, затрудняющие доступ к поверхности молекул реактанта. Некоторые обменные катионы могут углубляться в гексагональные лунки структуры и часть из них может не участвовать в каталитическом процессе. Подтверждением высказанного предположения служит приведенное определение количества обменных катионов методом неводного кондуктометрического титрования образцов катионзамещенных форм пыжевского монтмориллонита, суспендированных в осушенном бензоле раствором пиридина (0,05 моль/л в бензоле) [292]. Установлено [290], что для воздушно-сухих образцов, на поверхности которых обменные катионы находятся в

гидратированном состоянии, получены данные, аналогичные результатам водного титрования:  $10^{14}$ — $10^{15}$  обменных центров/ $\text{см}^2$ . Если образцы предварительно обезвоживаются прогреванием при 453 К, то количество доступных обменных катионов уменьшается на порядок. В условиях проведения каталитической реакции количество доступных обменных катионов уменьшается еще на порядок, о чем свидетельствуют результаты по импульсному отравлению активных центров пиридином [168].

Определение каталитической активности вели также в импульсном микрореакторе в температурном диапазоне 363—523 К с хроматографическим анализом продуктов дегидратации изопропанола.

С целью выбора условий подготовки образцов для исследования проведен термографический анализ катионзамещенных форм минералов. Установлено, что основное количество воды из межслоевого пространства удаляется при 423—443 К и зависит от природы обменного катиона. Образцы тренировали в токе гелия при 473 К в течение 90 мин. Для определения влияния миграции протона в глубь кристаллической решетки минералов [71] на каталитическую активность образцы Н-форм прогревали при 383 и 473 К. Обработку полученных экспериментальных результатов осуществляли с помощью уравнения Хебгуда — Баскета [173].

Атомная активность (скорость реакции, отнесенная к одному активному центру) зависит от природы обменного катиона и уменьшается примерно на три порядка при переходе от Al- к Ва-форме минералов. Подобная зависимость наблюдалась и при определении каталитической активности катионзамещенных форм монтмориллонита в проточно-циркуляционном режиме. Константа скорости реакции, энергия активации на Al- и Ва-формах монтмориллонита для нулевого порядка составили соответственно  $2,9 \cdot 10^{-5}$  молекул/ак. ц. с · Па, 39 кДж/моль и  $1,37 \cdot 10^{-7}$  молекул/ак. ц. с · Па, 103 кДж/моль. Аналогичный ряд активности получен при исследовании влияния природы обменных катионов на каталитическую активность каолинита в реакции дегидратации изопропилового спирта [291].

Сопоставление атомной активности соответствующих монокатионных форм слоистых силикатов показывает ее уменьшение в ряду монтмориллонит > гидрослюда > глауконит.

Влияние алюмосиликатного каркаса на каталитическую активность обменных катионов, по-видимому, обусловлено тем, что последние имеют различную энергию взаимодействия с поверхностью минералов [75]. Обменные катионы монтмориллонита связаны с поверхностью непрочно, так как избыточный отрицательный заряд у него сосредоточен в октаэдрической сетке. В слоистых минералах отрицательный заряд локализован непосредственно на поверхности в тетраэдрической сетке, что вызывает прочную фиксацию обменных катионов. В результате этого поляризуемая способность катионов по отношению к молекулам воды снижается, так как уменьшается их эффективный положительный заряд. Наиболее активны Al- и Mg-формы минералов; в случае других катионов второй группы наблюдается незначительное изменение энергии активации.



Наряду с определением каталитической активности минералов, замещенных катионами второй группы и алюминием, представляло интерес изучить кинетические характеристики их водородных форм. При этом учитывали невысокую устойчивость обменных  $H^+$ -ионов на поверхности алюмосиликатов при повышенных температурах и в присутствии паров воды [71]. Установлено, что увеличение температуры прогрева образцов до 453 К приводит к уменьшению содержания обменных  $H^+$ -ионов [71]. Изменение характера кислотности поверхности, в свою очередь, влияет на каталитическую активность катионзамещенных форм слоистых алюмосиликатов. Наиболее существенно температура прогрева воздействует на каталитическую активность водородной формы монтмориллонита, значительно возрастает энергия активации, константа скорости реакции примерно на порядок меньше, чем на Al-форме минерала.

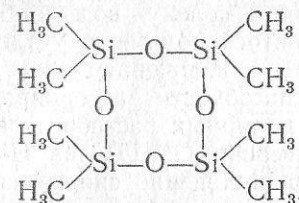
Очевидно, в этом случае сказывается не только миграция протона вглубь кристаллической решетки, но и сокращение межслоевого пространства алюмосиликата до размера, затрудняющего проникновение в него молекул изопропанола. Таким образом, происходит уменьшение участвующей в реакции поверхности катализатора, что и приводит к значительному снижению активности. Зависимость скорости реакции от температуры на водородных формах минералов, предварительно прогретых при 378 К, показала, что в отличие от H-форм гидрослюды и глауконита активность H-формы монтмориллонита не увеличивается в диапазоне температур 413—443 К. Последний соответствует максимальному выделению воды из структуры минерала и резкому сокращению размера межслоевого пространства. Подобная зависимость скорости реакции от температуры не наблюдается на других гомоионных формах монтмориллонита. Это можно объяснить тем, что часть воды, координированной катионами, локализованными в межслоевом пространстве, не удаляется при термической обработке минерала, оно все же доступно для молекул реагента — изопропанола.

Водородная форма глауконита сохраняет активность почти неизменной. Это может быть объяснено высокой стабильностью H-формы этого минерала.

Из анализа результатов следует, что величины констант скоростей, энергий и энтропий активации реакции существенно изменяются в ряду изученных катионзамещенных форм минералов. Это свидетельствует о наличии четко выраженного компенсационного эффекта, не связанного с изменением ни вида кинетического уравнения [293], ни числа активных центров. Наблюдаемый здесь компенсационный эффект является довольно редким в химической кинетике и обусловлен, по-видимому, изменениями энтропии адсорбированных молекул реагента [290]. Каталитическая активность минералов обусловлена в первую очередь обменными кислотными ионами, такими, как  $H^+$ ,  $Al^{3+}$ , а в случае других катионзамещенных форм — активными центрами, расположенными главным образом на боковых гранях кристаллов. К ним относятся прежде всего кислотные центры, обусловленные сильной поляризацией молекул воды у структурных и обменных ионов алюминия и у некоторых других обменных катионов, а также протоны, адсорбиро-

ванные на апикальных кислородах, и др. [118—120, 125, 132].

Еще одним весьма интересным низкотемпературным процессом на поверхности слоистых силикатов является каталитическое превращение октаметилциклотетrasilоксана (ОМЦТС):



Реакцию дециклизации ОМЦТС вели на кислых и катионзамещенных формах минералов в сухой инертной атмосфере с перемешиванием реакционной системы, содержащей разное количество силикатов в температурном диапазоне 343—413 К [294—300]. Глубину конверсии ОМЦТС определяли методом отбора проб на определенных стадиях процесса, а молекулярная масса полимера — вискозиметрически. Исползованный в экспериментах ОМЦТС был предварительно высушен и перегнан в вакууме и имел  $T_{\text{кип}}$  448 К.

Для предотвращения старения [71] пасты H-форм минералов обезвоживали в вакууме ( $P \approx 1,3 \cdot 10^{-1}$  Па) при комнатной температуре с параллельным вымораживанием влаги жидким азотом. Приготовленные образцы содержали 2 молекулы  $H_2O$  на один протон. Введение таких образцов минералов (1—20 %) в реактор с мономером приводит к немедленной полимеризации последнего уже при комнатной температуре с образованием линейного полимера молекулярной массой  $5 \cdot 10^5$  и глубиной конверсии ОМЦТС до 90—95 %. Это свидетельствует о высокой подвижности и доступности обменных протонов для больших молекул циклосилоксанов. Увеличение содержания связанной с силикатом воды более существенно влияет на молекулярную массу образующегося полимера, чем на конверсию ОМЦТС (см. рис. 73). Например, если при 8 % влажности каолинита глубина конверсии (A) мономера снижается от 92 до 80 %, то молекулярная масса — почти в 3 раза: от  $4,8 \cdot 10^5$  до  $1,8 \cdot 10^5$ .

Вычисленная эффективная энергия активации полимеризации ОМЦТС на поверхности H-минерала равна 29,3 кДж/моль, что ниже ее значений для гомогенного процесса [301]. Это свидетельствует, что полимеризация происходит не в кинетической, а в диффузионной области. Лимитирующей стадией роста полимерных цепей является, по-видимому, диффузия молекул циклосилоксана к активным центрам на поверхности минерала. Обрыв растущих цепей в катионной полимеризации

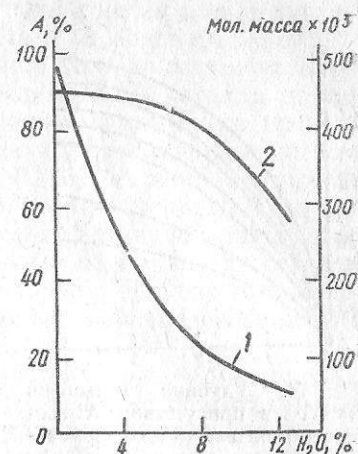


Рис. 73. Зависимость глубины конверсии ОМЦТС (1) и молекулярной массы полимера (2) от влажности  $H^+$ -каолинита. Продолжительность полимеризации 5 ч, температура 363 К, концентрация каолинита 5 %



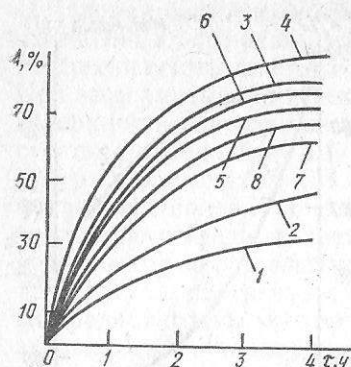


Рис. 74. Глубина конверсии ОМЦТС в присутствии Al-каолинита, подвергнутого термовакuumной обработке при 693 К. Концентрация Al-каолинита: 1 (1, 2); 5 (3, 4); 10 (5, 6) и 20 % (7, 8). Температура полимеризации 353 (1, 3, 5, 7) и 373 К (2, 4, 6, 8)

разованием ассоциатов между ними и обменными протонами.

Наряду с водородными изучено также каталитическое превращение ОМЦТС на поверхности алюминиевых форм слоистых силикатов [296—298]. Как и в случае Н-форм, существенную роль в процессе полимеризации на Al-формах минералов играют адсорбированные молекулы воды. При всех концентрациях добавленного катализатора (1—20 %) скорость и глубина конверсии ОМЦТС значительно возрастают с уменьшением содержания воды и с повышением температуры полимеризации (рис. 74). Удаление при прогреве образцов слабо связанных молекул воды приводит к повышению каталитической активности Al-форм минералов, так как в этом случае в реакции полимеризации участвуют только сильнокислотные центры, которыми являются протоны молекул воды, поляризованных в координационной сфере ионов алюминия. С увеличением содержания Al-формы минерала в реакционной системе наблюдается тенденция к росту молекулярной массы полимера, что связано с параллельным протеканием процесса конденсации с концевыми силанольными группами полимера и поверхностными ОН-группами минерала [299]. Отметим, что для полимеризации ОМЦТС на поверхности Al-форм минералов на глубоких стадиях превращения характерны процессы деполимеризации и гелеобразования полимера, которые инициируются брэнстедовскими кислотными центрами силиката. Найденное низкое значение эффективной энергии активации полимеризации ОМЦТС на поверхности Al-форм минералов (12,6 кДж/моль) свидетельствует, что здесь лимитирующей стадией процесса является диффузия.

Проведены также исследования каталитического превращения ОМЦТС на солевых формах каолинита из паровой фазы. Полимеризацию вели при температуре 383 К в ампулах, обеспечивающих кон-

зации ОМЦТС на поверхности водородных форм минералов протекает при взаимодействии адсорбированных молекул воды с образованием концевых силанольных групп, вступающих в реакцию гомоконденсации между собой и с поверхностными ОН-группами минерала с выделением молекул воды и образованием привитого полимера. Установлено также, что с увеличением электронодонорной способности адсорбированных молекул полярных растворителей глубина конверсии ОМЦТС на Н-формах минералов постепенно снижается, а молекулярная масса полимера повышается [295]. Снижение выхода полимера, а также скорости конверсии ОМЦТС на поверхности дегидратированного и воздушно-сухого Н-минерала, содержащего адсорбированные молекулы электронодонорных растворителей, вызвано об-

такт навески дисперсной фазы (0,1 г), находящейся в виде тонкого слоя в чашечках с парами ОМЦТС [300]. Ампулы, содержащие ОМЦТС и навески силиката, перед опытом вакуумировали до остаточного давления 1,33 Па и запаивали. О полимеризации ОМЦТС судили по привесу образцов минерала через определенные промежутки времени. Установлено, что гидратированные двухзарядные обменные катионы катализируют процесс полимеризации ОМЦТС. Скорость полимеризации и выход полимера определяются природой обменного иона и их количеством на поверхности. Иницирование катионной полимеризации осуществляется протонами молекул воды, поляризованных в поле обменных  $\text{Ca}^{2+}$ -,  $\text{Mg}^{2+}$ -,  $\text{Cu}^{2+}$ - и  $\text{Ni}^{2+}$ -катионов. Наблюдается также прививка полидиметилсилоксана вследствие гомоконденсации ОН-групп полимера и минерала [300].

Изучена реакционная способность боковых граней минералов в процессе полимеризации ОМЦТС [299]. В качестве объектов исследования взяты каолиниты глуховского, просяновского, глуховецкого месторождения и пыжевский монтмориллонит. Образцы с активными центрами, расположенными только на боковых гранях, готовили по методике [52, 68]. Для получения кислых форм минералы дважды обрабатывали на центрифуге раствором HCl с концентрацией 0,1 моль/л, промывали дистиллированной водой, а затем сушили при 378 К. Результаты экспериментов приведены в табл. 29. Из нее видно, что введение 1—10 % воздушно-сухих образцов силикатов в реактор с мономером приводит к полимеризации ОМЦТС, глубина конверсии которого достигает 83—95 % за 3 ч реакции при 363 К. Причем глубина конверсии ОМЦТС мало зависит от концентрации минералов и их физико-химических свойств. Молекулярная масса полиметилсилоксана, образовавшегося на поверхности каолинита и монтмориллонита, находится в пределах 300—500 тыс. Из рассмотренных данных вытекает, что кислотные центры, находящиеся на боковых гранях кристал-

Таблица 29. Степень превращения ОМЦТС и молекулярная масса ПДМС, образующегося на поверхности боковых граней минералов

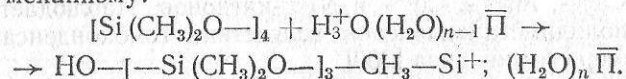
Минерал	Концентрация минерала в ОМЦТС, %	Степень превращения ОМЦТС, %	Молекулярная масса ПДМС, тыс.
Каолинит	3	95,7	600
	5	95,6	730
	10	93,3	470
просяновский	3	83,3	300
	5	94,0	660
	10	94,3	420
глуховский	3	94,0	360
	5	95,5	300
	10	92,4	370
Монтмориллонит	1	83,4	310
	3	91,4	340
	5	93,6	360
	10	93,4	270



лов, наиболее доступны для неполярных молекул ОМЦТС и обладают высокой каталитической активностью при ионной полимеризации.

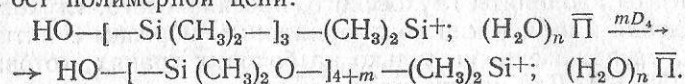
Полученные результаты свидетельствуют, что бренстедовские кислотные центры, расположенные на базальной поверхности и на боковых гранях слоистых силикатов, служат индикаторами полимеризации. Следовательно, процесс каталитического превращения ОМЦТС на поверхности катионзамещенных форм минералов можно представить следующими стадиями и реакциями, в которых элементарным активным центром выступает ион гидроксония ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ).

1. Дециклизация и инициирование полимеризации ОМЦТС по катионному механизму:

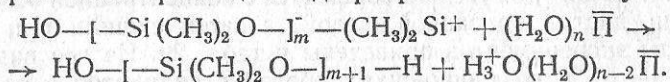


где  $\bar{\text{P}}$  — отрицательно заряженная поверхность.

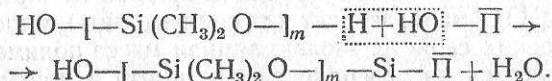
2. Рост полимерной цепи:



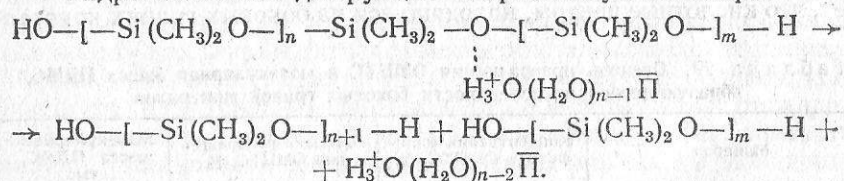
3. Обрыв полимерной цепи адсорбированными молекулами воды:



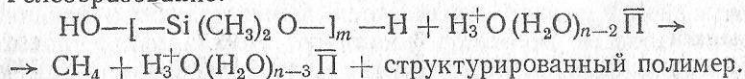
4. Привитая поликонденсация макромолекул на поверхности минерала:



5. Гидролитическая деструкция макромолекул полимера:



6. Гелеобразование:



Как следует из приведенных схем, адсорбированные молекулы воды участвуют в реакциях. Регулируя ее содержание на поверхности наряду с протонами, можно управлять процессом полимеризации на поверхности и получать продукты с заданными свойствами. Следовательно использование катионзамещенных форм слоистых силикатов весьма перспективно для реакций, протекающих при сравнительно низких температурах. В этом случае не происходит разрушение или изменение структуры силикатов, что позволяет получить достоверные кинетические данные и количественно их обработать.

## РАЗРАБОТКА НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ СИЛИКАТОВ

Природные дисперсные силикаты давно нашли практическое применение в различных отраслях промышленности [307, 308]. Интерес к ним не ослабевает и области их использования расширяются [309—326 и др.]. Успехи, достигнутые в последнее время в изучении химии поверхности слоистых силикатов, позволяют целенаправленно изменять их поверхностные свойства и создавать новые эффективные материалы. Эта глава и посвящена рассмотрению разработок новых материалов на основе природных силикатов, защищенных авторскими свидетельствами и патентами, а также их внедрению в народное хозяйство [287, 289, 327—343 и др.].

### 5.1. Определение поверхностных несплошностей люминесцентным методом

Одной из главных причин, снижающих качество готовой продукции, являются скрытые дефекты, т. е. дефекты, которые трудно обнаружить при контрольных проверках на предприятиях. Поэтому в проблеме повышения качества и надежности изготовленных материалов важная роль принадлежит неразрушающему контролю — дефектоскопии — науке о принципах, методах и средствах обнаружения и измерения дефектов. В настоящее время техника неразрушающего контроля является одним из быстро развивающихся направлений в прикладной науке, для которой характерно использование новейших достижений теории и экспериментальной техники, заимствованной во многих смежных отраслях. Например, для этих целей применяются метод акустической эмиссии, ультразвуковая спектроскопия, ультразвуковая голография, методы оптической голографии и когерентной оптики, рентгеновские и гамма-излучения, нейтронная радиография, контроль методом вихревых потоков, радиотехнические СВЧ-методы, инфракрасное излучение и др.

Несмотря на разработку новых физических методов [344] не потеряла своей важной роли в определении поверхностных несплошностей капиллярные способы [345]. Их совершенствование направлено главным образом на повышение чувствительности и экономичности. Следует отметить, что при капиллярных способах дефектоскопии, к которым, кроме люминесцентного, относятся цветной и люминесцентно-цветной, большое значение приобретает жидкий проявитель. Недостатками многих проявителей являются неравномерность покрытия



деталей и длительность сушки. Поэтому был разработан новый жидкий проявитель [287], который не имеет упомянутых недостатков. Он готовится на основе суспензии бентонита в Na-форме введением в нее воздушно-сухого порошка каолина марки «Экстра» с высокой дисперсностью (размер частиц  $\leq 5$  мкм), спиртового раствора поверхностно-активного вещества ОП-7 или ОП-10 и нитрита натрия. Кроме указанного класса ПАВ, можно использовать другие неионогенные или анионоактивные соединения, такие, как алкиларилсульфонат, превоцел и др. [287].

## 5.2. Применение каолинита с модифицированной поверхностью и его свойства как наполнителя

Из работы [255] вытекает, что соли четвертичных алкиламмониевых оснований можно с успехом использовать для гидрофобизации поверхности совершенного глуховецкого каолинита. Результаты исследований послужили основой для разработки технологии получения органophilного силиката на глуховецком каолиновом комбинате [325, 333, 346].

Наиболее полное изучение свойств резиновых смесей, наполненных модифицированным каолином, представлено в работах [346, 347].

Показано, что применение модифицированного каолина наиболее эффективно в резинах на основе каучука СКМС-30АРК. Зависимость прочности вулканизатора от содержания органокаолинита носит экстремальный характер (рис. 75). Максимум на кривой свидетельствует, что оптимальное количество введенного органокаолинита составляет 70—80 мас. ч. на 100 частей каучука.

Интересно также отметить, что органокаолинит существенно влияет на кинетику вулканизации резин, что вызвано поверхностно-активным

веществом, адсорбированным на его поверхности. Время вулканизации с 40 мин для исходного каолинита снижается до 10—15 мин в случае наполнения резиновых смесей органокаолином. Представленные в табл. 30 экспериментальные данные свидетельствуют о высокой усиливающей способности органокаолинита, содержащего на поверхности 1 % АБДМ. Такое усиление вызвано главным образом образованием межмолекулярных связей в системе полимер — наполнитель.

Это вытекает из сравнительно низкой температуростойкости исследованных резин, наполненных органокаолином. При температуре 323 К сопротивление разрыву вулканизаторов, наполненных органокаолинита-

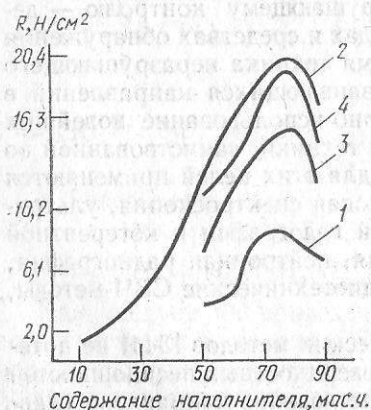


Рис. 75. Влияние количества введенного органокаолинита на свойства резин на основе СКМС-30АРК (1, 2) и СКЭПТ (3, 4):

1, 3 — исходный каолинит; 2, 4 — органокаолинит, содержащий 1 % АБДМ

Таблица 30. Физико-механические показатели вулканизаторов на основе СКМС-30АРК, наполненных органокаолином

Наполнитель	Сопротивление разрыву, Н/см²	Условное напряжение при 300 %-м удлинении, Н/см²	Относительное удлинение, %	Остаточное удлинение, %
Исходный каолинит	804	255	660	42
Органокаолинит +1 % АБДМ	1913	363	650	55
Органокаолинит +0,6 % АБДМ	1472	392	610	52

ми, снижается в 2 раза, а при 373 К — в 3 раза. Однако прочность изученных резин находится на уровне образцов с исходным каолином при нормальных условиях.

Из табл. 30 видно, что вулканизаторы, наполненные органокаолином, имеют высокое остаточное удлинение. С помощью математического метода планирования эксперимента по схеме центральных композиционных ортогональных планов в работе [347] была поставлена задача понизить остаточное удлинение, сохранив при этом высокую прочность вулканизаторов. В качестве изменяющихся ингредиентов были взяты сера, алтакс, органокаолинит.

Применение модифицированных наполнителей в резиновых смесях на основе фторкаучука СКФ-26 экономически целесообразно. Экономическая эффективность составит 1660 руб на 1 т резиновых смесей за счет низкой цены органокаолинита.

## 5.3. Механохимический способ получения активных наполнителей полимерных сред на основе природных силикатов

Проведенные научно-исследовательские работы послужили основой для разработки механохимического способа получения наполнителей полимерных сред на основе силикатного сырья [334].

Полученные механохимическим способом органосиликаты были испытаны в лабораторных условиях в качестве наполнителя в композициях на основе поливинилхлорида. Сделаны следующие выводы. Введение в состав композиций до 40 % органосиликатов снижает расход полимера, увеличивает термостойкость готового материала и его прочность. Поэтому можно полагать, что дальнейшие испытания разработанных наполнителей приведут к их широкому внедрению на предприятиях по переработке различных пластических масс.

Весьма ценные результаты получены при испытании органокаолинита, механически активированного в шаровой мельнице с добавками ГКЖ-136-41 в качестве наполнителя резин на основе фтористых каучуков. На резиновых заводах в настоящее время в качестве наполнителя используется технический углерод, производство которого постоянно снижается. Поэтому в нашей стране проводится широкий поиск наполнителей для фтористых каучуков — заменителей технического



Таблица 31. Физико-механические показатели резиновых смесей на основе каучука СКФ-32, наполненных механически активированным органокаолинитом

Наполнитель	Содержание модификатора, %	Введено наполнителя, мас. ч.	Прочность на разрыв, Н	Относительное удлинение, %	Остаточное удлинение, %
Техуглерод ПГМ-33	—	30	1960	90	10
Органокаолинит	3,0	50	1880	124	8
	5,0	50	2020	98	4
Органокаолинит + ПГМ-33	1,0	15+15	1900	160	4
	1,0	25+15	2260	95	4
	3,0	15+15	1920	177	8
	3,0	25+15	2280	112	4
	5,0	15+15	2000	165	8

углерода. Результаты испытаний приведены в табл. 31, из которой видно, что разработанный наполнитель с успехом заменяет дефицитный углерод. Особенно высокие физико-механические характеристики резин получены при введении 25 мас. ч. органокаолинита и 15 мас. ч. технического углерода.

Таким образом, применение наполнителей разработанных механо-химическим способом в различных резиновых смесях свидетельствует, что они являются весьма эффективными ингредиентами. Их использование в резинотехнической промышленности позволит решить проблему обеспечения потребности народного хозяйства светлыми активными наполнителями, снизить расход каучука за счет улучшения свойств резиновых изделий.

#### 5.4. Органокаолинит — активный компонент для изготовления абразивного инструмента, гидроизоляционного материала и фотополимеризующейся композиции

Каолинит с модифицированной поверхностью используется в народном хозяйстве в качестве эффективного наполнителя резиновых смесей. Он является также активным компонентом при изготовлении абразивного инструмента для обработки различных металлов [332]. Абразивные инструменты, полученные по известным способам [332], обладают низкой износостойкостью, особенно при резке легированных сталей. Многие из этих составов содержат токсичные соединения с гидрофильными функциональными группами, которые легко агломерируются, ухудшая качество изделий [332].

Для повышения качества абразивного инструмента и снижения токсичности разработана новая масса для его производства [333].

Абразивный инструмент, полученный из предложенной массы, испытывался при резке трубы 57 × 4 мм из легированной стали Х18Н10Т. Результаты испытаний свидетельствуют, что износостойкость кругов из этой массы без изменения существующего технологического регламента примерно на 40 % выше, чем у кругов, изготовленных из ранее

использованной массы [332]. Наблюдаемое улучшение материала объясняется тем, что модифицированный каолинит является активной структурообразующей добавкой. Даже при малых наполнениях (0,5—2,5 мас. ч.) он создает пространственный каркас в объеме массы, упрочняет ее, повышает твердость и в значительной степени увеличивает износостойкость инструмента по сравнению с известной массой [332]. Присутствие на поверхности высокодисперсного каолинита модификатора приводит к образованию дополнительных пространственных связей между поверхностью наполнителя и бакелитовой смеси, что также способствует ее упрочнению и увеличению износостойкости инструмента.

Следует также отметить, что предложенная масса [333] более технологична, так как модифицированный каолинит менее токсичен, негидрофилен, не слеживается, а также равномерно распределяется в объеме массы при смешивании. Это тоже повышает качество абразивного инструмента.

Каолинит с модифицированной поверхностью был введен также в состав для приготовления гидроизоляционного материала. Он применяется для герметизации емкостей в химической, лакокрасочной и других отраслях промышленности, например для герметизации составных частей сосудов, работающих под давлением и без него [325]. Используемые в настоящее время составы недостаточно жизнеспособны (агрегативная устойчивость 310 моль/л) и обладают пониженными физико-химическими показателями — равновесное набухание в препарате «Тайга» составляет 311 %, а в препарате «Дихлофос» — 64 % [335]. Поэтому в промышленности назрела необходимость повышения агрегативной устойчивости состава и стойкости полученных из него материалов к агрессивным средам.

Состав с применением органокаолинита обладает повышенной агрегативной устойчивостью по сравнению с применяемой в настоящее время композицией [335] в 1,5 раза, химической стойкостью в препарате «Дихлофос» в 1,8 раза, а в препарате «Тайга» в 2,1 раза (30 % органокаолинита). Кроме того, разработанный герметизирующий состав позволяет увеличить срок хранения и транспортировки композиции. После вулканизации пленка обладает повышенной стойкостью к агрессивным средам. Технология приготовления композиции несложна и ее можно осуществлять на действующих заводах по производству подобных материалов или на оборудовании действующих лакокрасочных производств.

Еще одно весьма важное применение органокаолинита нашел в технологии приготовления печатных форм, плат печатного монтажа и в фотолитографии [330]. Используемые ранее [330] фотополимеризующиеся композиции обладали некоторыми недостатками, основным из которых является то, что копируемые слои на ее основе слишком липки и не обеспечивают четкости края печатных элементов трафаретных форм, что сужает сферу их промышленного использования. Поэтому была разработана новая фотополимеризующаяся композиция, в состав которой дополнительно введен органокаолинит, позволивший снизить липкость копируемых слоев, улучшить репродукционно-графические характеристики трафаретных печатных форм на ее основе.



Трафаретные печатные формы, изготовленные на основе данной композиции, обладают хорошими печатно-техническими показателями и отличаются повышенной четкостью края печатных элементов. Это существенно улучшает качество художественно-полиграфического оформления готовых товаров бытового назначения, а также расширяет сферы практического применения разработанной композиции благодаря использованию ее в тех технологических процессах, где требуется повышенная точность передачи изображения того или иного назначения. К ним можно отнести, например, технологию растровой многоцветной печати, производство плат печатного монтажа с высокой плотностью пассивных элементов и др.

Трафаретные формы, изготовленные с применением разработанной композиции, обеспечивают высокую четкость края отпечатываемых изображений.

Установлено также, что копируемые слои на основе разработанной композиции «Фотосет» отличаются от базовых практически полным отсутствием липкости, отрицательное влияние которой выражается в повышенном расходе фотоформ (фотошаблонов) при изготовлении трафаретных печатных форм в производственных условиях.

Разработанная фотополимеризующая композиция широко используется на различных предприятиях нашей страны для изготовления трафаретных печатных форм.

Таким образом, успехи, достигнутые в изучении химии поверхности природных силикатов и реакционной способности их активных центров, позволяют целенаправленно создавать новые эффективные материалы для народного хозяйства.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Без глубокого и всестороннего исследования химической природы активных центров алюмосиликатов, определения их количества, устойчивости в различных процессах невозможна разработка методов целенаправленного регулирования свойств поверхности в нужном направлении. Разрешение этих вопросов в настоящее время существенно облегчено в связи с развитием новых способов очистки дисперсных минералов от примесей [52, 68], а также с успехами в изучении их кристаллохимии с применением современных физических и квантовохимических методов исследования. Квантовохимические расчеты кластерных моделей каолинита [13] позволили, например, получить объективную информацию не только о величинах электронной плотности на составляющих его атомах, но и судить о природе и прочности химической связи в кристалле — в природных слоистых силикатах она носит полярный ковалентно-координационный характер. С привлечением метода ЯМР на ядрах алюминия и кремния для монтмориллонитов разных месторождений установлено, что природа обменного катиона и содержание влаги в образцах не оказывают существенного влияния на состояние этих атомов в структуре минералов. Миграция обменных ионов лития в диоктаэдрические пустоты или междуузлия решетки монтмориллонита изменяют параметры спектров кремния и алюминия [51], что свидетельствует о перераспределении электронной плотности около этих атомов.

Различные типы активных центров поверхности природных силикатов можно качественно установить из анализа их кристаллохимической структуры [61, 68]. Из рассмотренных в работе схем вытекает, что активными центрами могут быть обменные катионы, адсорбированные на разных поверхностях, поверхностные и внутримолекулярные гидроксильные группы, атомы кислорода тетраэдрической сетки, координационно связанные со структурным алюминием (железом, магнием) молекулы воды. На боковых гранях силикатов выявлен дополнительный ряд активных центров различной природы [68].

В отличие от качественного количественный анализ активных центров природных минералов представляет более сложную задачу вследствие большого их разнообразия и малого содержания некоторых из них на поверхности. Применяя очищенные препараты и физико-химические методы изучения (электрохимический, атомно-абсорбционный, газохроматографический, радиоспектроскопический, рентгенографи-



ческий, оптической спектрофотометрии и т. д.), большинство активных центров поверхности можно количественно установить с относительной погрешностью 5—10 % [68]. К ним относятся прежде всего обменные катионы, локализованные на базальной поверхности и боковых гранях кристаллов, гидроксильные группы кислотного и основного характера. Используя способность обменных ионов лития мигрировать в структуру монтмориллонита при температурах нагрева образца 473—573 К, разработана расширенная методика [52, 61, 71—74], позволяющая количественно определить катионообменные центры, обусловленные нестехиометрическими изоморфными замещениями в октаэдрической и тетраэдрической сетках других слоистых силикатов.

При исследовании химической устойчивости  $\text{NH}_4^+$ -ионов, адсорбированных на базальной поверхности вермикулита, физическими и физико-химическими методами найдены два типа алюмоокислородных тетраэдров с различным распределением в них электронной плотности [80]. Как и в цеолитах [81], в одних тетраэдрах алюминий (железо) образует с атомами кислорода кремния ионно-ковалентные связи с преобладанием ионной связи. Адсорбированные на таких центрах аммониевые ионы вступают в контакт с атомами кислорода, несущими избыточный отрицательный заряд, и при температуре выше 298 К разлагаются с образованием мостиковых гидроксильных групп и аммиака. В тетраэдрах второго типа наблюдается также ионно-ковалентная связь между атомами алюминия и кислорода, но с большей степенью ковалентности. На этих центрах разложение аммониевых ионов на протон и аммиак обнаруживается при температуре 973 К с возникновением силанольных групп.

Весьма интересные результаты получены при изучении химии поверхности боковых граней силикатных кристаллов [52, 61, 68, 73, 348]. Наличие здесь различных активных центров обусловлено несовершенством кристаллов природных силикатов и разрывом на их краях химических связей. Катионообменная способность боковых граней вызвана избыточным отрицательным зарядом на кислородах или гидроксильных группах, который образуется, например, при расколе кристалла. В отличие от базальной поверхности локализованные на таких центрах катионы проявляют необычные свойства. Установлено [52, 61, 68], что при отмывке силикатов водой количество адсорбированных катионов зависит от их природы. Это объясняется тем, что при освобождении минерала от электролитов Li- и Na-формы подвергаются гидролизу. Если на боковых гранях адсорбированы катионы  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  и  $\text{Ba}^{2+}$ , то заметной реакции гидролиза не наблюдается. Данное явление связано с тем, что благодаря значительной поляризуемости и менее выраженной их гидролизуемости указанные катионы более прочно связаны с поверхностью боковых граней. Представляет интерес, что ионы рубидия и цезия сорбируются на этой поверхности в большем количестве, чем остальные одно- и двухзарядные катионы. Это вызвано тем, что в нейтральной среде такие катионы частично вытесняют протоны силанольных групп поверхности силикатов с образованием прочных связей  $\text{Si} - \text{O}^- \text{M}^+$ . Иное поведение катионообмен-

ных центров боковых граней наблюдается при адсорбции на них ионов некоторых переходных металлов [85]. Методами ЭПР и оптической спектроскопии установлено, что в данном случае возникают октаэдрические поверхностные комплексы ионов меди и марганца. Экспериментальные данные подтверждены теоретическим расчетом. По ионам бария катионообменная способность боковых граней слоистых силикатов изменяется в ряду монтмориллонит  $\gg$  палыгорскит  $\gg$  нонтронит  $\gg$  гидрослюда  $\gg$  глауконит  $\gg$  каолинит.

С помощью кондуктометрического титрования суспензий К-форм силикатов растворами кислоты или щелочи [61, 68, 93] установлены на их боковой поверхности гидроксильные группы кислотного и основного характера. Количество силанольных групп на поверхности минералов уменьшается в ряду палыгорскит  $\gg$  монтмориллонит  $\gg$  нонтронит  $\gg$  каолинит. В случае гидроксильных групп основного характера наблюдается другой ряд: палыгорскит  $\gg$  нонтронит  $\gg$  каолинит  $\gg$  монтмориллонит.

На основе анализа литературных данных, а также проведенных методом ЯМР исследований [151] предложен механизм взаимодействия молекул воды с поверхностью слоистых силикатов. Первичным активным центром адсорбции  $\text{H}_2\text{O}$  является кластер, состоящий из обменного катиона и кислорода поверхности с избыточным отрицательным зарядом. Такие кластеры расположены на базальной поверхности и на боковых гранях кристаллов. Вторичными центрами служат кислородные атомы решетки или гидроксильные группы, не имеющие рядом обменных катионов, но адсорбирующие молекулы воды при образовании пленки воды. Природа обменного катиона (его заряд, размер, гидратируемость) определяют структуру поглощенной воды. Если на поверхности силиката адсорбированы катионы  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ , которым свойственна отрицательная гидратация, то молекулы воды в их координационных сферах более подвижны, чем в жидкой воде. Такие катионы нарушают водородные связи молекул воды с поверхностными кислородами минерала. В спектрах ЯМР протонов молекул воды это проявляется в хаотичности ее движения на поверхности и наличие одной линии в спектре. Иная картина наблюдается, когда однозарядные обменные катионы, такие, как  $\text{H}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ , которым свойственна положительная гидратация, находятся на поверхности. Молекулы воды в гидратной сфере таких катионов ориентированы в поле иона. Это способствует образованию водородных связей молекул воды с поверхностными кислородами. Трансляционное движение ионов лития и натрия по поверхности осуществляется в результате активированных скачков из одного положения равновесия в другое без гидратной оболочки, что приводит к нарушению образовавшейся структуры из двух слоев воды. В спектрах ЯМР протонов воды в данном случае наблюдаются дублеты, обусловленные образованием неравноценных водородных связей с поверхностными кислородами. Такие соображения применимы и к многозарядным обменным катионам с тем отличием, что у катионов с положительной гидратацией молекулы воды (два слоя) более жестко ориентированы в поле иона и менее подвижны в гидратной сфере. Это способствует стабилизации структуры адсорбированной воды с



возникновением обширных водородных связей с атомами кислорода поверхности, что хорошо иллюстрируется спектрами ПМР [151]. При увеличении количества адсорбированной воды до образования ее пленки ( $\geq 30\%$ ) на поверхности образуется водный раствор обменных катионов с формированием двойного электрического слоя. Ближайшие к поверхности два слоя воды с катионами, обладающими положительной гидратацией, достаточно прочно удерживаются поверхностью. Вследствие высокой концентрации в ней обменных катионов и ее связи с поверхностными атомами кислорода такая вода обладает нерастворяющими свойствами. Дальше от поверхности в пастах и суспензиях следует осмотическая вода, которая практически не отличается от раствора электролита, включающего обменные катионы диффузного слоя.

Выяснена природа обменной кислотности природных слоистых силикатов различных кристаллохимических типов [71, 157, 160, 167, 177—179, 182, 184—186, 195, 196]. Установлено, что она зависит от локализации нестехиометрических изоморфных замещений в структуре минералов. Когда такие замещения происходят в октаэдрической сетке диоктаэдрических силикатов в результате ионного обмена, можно приготовить водородную форму, обладающую сильнокислотными свойствами. Если нестехиометрические замещения находятся в тетраэдрической сетке минералов, то приготовленная кислая форма носит слабобазический характер. Причем ионами водорода насыщается только часть катионообменных центров, а на остальных центрах адсорбируются ионы алюминия или железа вследствие разрушения дефектных тетраэдров [71, 177].

Еще одним весьма интересным свойством обладает водородная форма силиката — она химически неустойчива и во времени самопроизвольно превращается в  $Al(Fe, Mg)$ -форму (старее). Подробно изучено влияние различных факторов на процесс старения  $H$ -форм минералов. Найден, что с повышением температуры скорость их старения резко увеличивается, в чистых полярных органических растворителях старение не наблюдается, тогда как в их смесях с водой скорость этого процесса зависит от содержания органического компонента в смеси, с повышением твердой фазы в суспензии скорость старения падает [71, 178, 184—186].

Предложенная модель разрушения обменными протонами и молекулами воды кристаллической решетки минералов хорошо согласуется с полученными экспериментальными результатами. Гетерогенная химическая реакция протекает главным образом на боковых гранях силикатов [71, 186].

При исследовании термической устойчивости кислых форм слоистых силикатов установлено явление миграции обменных протонов в диоктаэдрическую структуру силикатов [71, 200]. При температурах нагрева образцов в диапазоне 473—573 К обменные  $H^+$ -ионы полностью исчезают с поверхности без выделения из структуры силикатор ионов алюминия или железа. Для выяснения механизма миграции был использован метод ПМР. Установлено, что захваченные решеткой протоны не локализованы на электродонорных центрах, а диффундируют по всей кристаллической структуре силиката.

На основании выяснения химии поверхности кислых форм слоистых минералов и механизма их старения установлена природа обменной кислотности активированных минеральными кислотами и электролизированных образцов [71, 178, 201]. Решение этого вопроса имеет большое прикладное значение. Найден, что состав обменных кислых ионов и емкость обмена силиката зависят от времени кислотной активации. С увеличением времени содержание обменных ионов водорода на поверхности минерала понижается, а алюминия или железа увеличивается. Приготовленная водородно-алюминиевая форма активированного минерала химически неустойчива и во времени стареет, превращаясь в  $Al(Fe)$ -форму.

Знание природы и количества активных центров на поверхности природных силикатов, а также их поведения в различных условиях существенно облегчает проведение химических реакций с их участием. Это относится прежде всего к активным центрам минералов, локализованным на их боковых гранях. Исследования ионообменного взаимодействия катионообменных центров боковых граней глуховецкого каолинита с азотсодержащими ПАВ позволили установить влияние на рассматриваемый процесс pH интермицеллярного раствора, концентрации твердой фазы в суспензии и ПАВ, температуры [254, 255]. На основании полученных результатов выбраны оптимальные условия модифицирования поверхности силиката растворами ПАВ. Показана возможность модифицирования поверхности глуховецкого каолинита при адсорбции на его гранях водорастворимых полимеров. Весьма перспективным методом изучения реакционной способности боковых граней силикатов является их механическое диспергирование в присутствии органических веществ. При измельчении, наряду с увеличением содержания активных центров [279], наблюдается прививка различных функциональных групп. Их количество зависит от природы силиката и модификатора, содержания последнего в смеси и времени диспергирования. Реакционная способность гидроксильных групп боковых граней слоистых силикатов рассмотрена на примере процесса термической поликонденсации дифенилсиландиола (ДФСДО) [283—285]. Показано, что на боковых гранях монтмориллонита и каолинита, содержащих главным образом группы  $\equiv Si-OH$ ,  $=Al-OH$  и молекулы воды, координационно связанные с алюминием, адсорбция молекул ДФСДО на этих центрах осуществляется преимущественно за счет  $\pi$ -взаимодействия фенильных групп мономера с протонами. Это способствует его поликонденсации на поверхности таких минералов в основном с выделением бензола. В случае палыгорскита и вермикулита, содержащих на боковых гранях группы  $-Mg-OH$ , адсорбция протекает с образованием водородных связей. Вследствие этого поликонденсация здесь идет с выделением молекул воды. Прививка образующихся полимеров к поверхностным гидроксильным группам силикатов подтверждена методом ИК-спектроскопии.

Рассмотрена каталитическая активность катионзамещенных центров слоистых силикатов в реакции дегидратации пропанола-2. Найден, что атомная каталитическая активность образцов для данной реакции уменьшается в ряду  $Al > Mg > Ca > Sr > Ba > Li > K$ .



Вычислены кинетические характеристики изученного процесса. Другим важным низкотемпературным процессом на поверхности слоистых силикатов является каталитическое превращение октаметилциклотетrasilоксана (ОМЦТС) [294—300]. Установлено, что при введении в мономер воздушно-сухой водородной формы силикатов (1—20 %) даже при комнатной температуре протекает реакция полимеризации с глубиной конверсии до 90—95 % и молекулярной массой  $5 \times 10^5$  усл. ед. На А1-форме минералов скорость и глубина конверсии ОМЦТС значительно возрастают с уменьшением содержания влаги и с повышением температуры. Здесь активными центрами полимеризации являются протоны молекул воды, поляризованные в координационной сфере ионов алюминия. Проанализированы стадии и реакции каталитического превращения ОМЦТС на поверхности слоистых силикатов с участием их брэнстедовских кислотных центров.

Успехи, достигнутые в изучении химии поверхности природных силикатов, позволили целенаправленно изменять их поверхностные свойства и создавать новые эффективные материалы для народного хозяйства [287, 289, 327—343]. К ним относится прежде всего разработанный состав для определения поверхностных несплошностей деталей люминесцентным методом, широко использующийся в авиационной и автомобильной промышленности. Методом адсорбционного модифицирования поверхности боковых граней каолинита разработан светлый минеральный наполнитель резиновых смесей. Кроме применения в резинах, каолинит с модифицированной поверхностью является активным компонентом при изготовлении абразивного инструмента для обработки металлов, гидроизоляционного материала, а также в технологии приготовления печатных форм, плат печатного монтажа и в фотолитографии. Копировальные слои на основе разработанной композиции «Фотосет» отличаются от базовых отсутствием липкости, отрицательное влияние которой выражается в повышенном расходе фотошаблонов при изготовлении трафаретных печатных форм в производственных условиях. Эта фотополимеризующая композиция широко применяется на различных предприятиях нашей страны.

В настоящее время достигнуты большие успехи в познании химии поверхности природных силикатов. Это позволяет сделать новые шаги в развитии реакционной способности активных центров минералов. Например, можно решить вопрос о химической прививке по их гидроксильным группам различных органических радикалов и функциональных групп с приданием поверхности специфических свойств. Наряду с этим можно осуществить реакции, в которых гидроксильные группы боковых граней проявляют нуклеофильные свойства (реакции с галогенидами металлов, с хлорсиланами и др.), электрофильные (реакции галогенирования, хлорирования с помощью  $\text{SOCl}_2$  и др.) свойства. Перспективны также реакции электрофильной и нуклеофильной атаки на водорода ОН-групп, например метилирование поверхности силикатов диазометаном. Проведение таких реакций на синтетических оксидных сорбентах привело к созданию новых материалов. Весьма важным с теоретической и прикладной точек зрения является осуществление с использованием кислых форм силикатов тонкого химического синтеза

органических и биологических веществ из паровой и жидкой фаз, а также полимеризационных процессов. Выяснение механизма взаимодействия различных загрязнителей биосферы с активными центрами силикатов несомненно приведет к разработке мероприятий по ее охране. Дальнейшие исследования в этом направлении позволят, кроме решения прикладных вопросов, построить количественную теорию химического взаимодействия с поверхностью этих объектов различных модифицирующих реагентов.



# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пенкаля Т. Очерки кристаллохимии.— Л.: Химия, 1974.— 496 с.
2. Грим Р. Е. Минералогия глин.— М.: Изд-во иностр. лит., 1959.— 452 с.
3. Куковский Е. Г. Особенности строения и физико-химические свойства глинистых минералов.— Киев: Наук. думка, 1966.— 132 с.
4. Хедвиг П. Прикладная квантовая химия.— М.: Мир, 1977.— 596 с.
5. Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел: Физика химической связи.— М.: Мир, 1983.— Т. 1.— 382 с.
6. Шаркин О. П., Степченко С. Б., Наседкина Р. Ф. // Конструкция и свойства минералов.— 1976.— Вып. 10.— С. 18—26.
7. Марфуни А. С. Введение в физику минералов.— М.: Недра, 1974.— 324 с.
8. Гончаров Г. Н., Зорина М. Л., Сухаржевский С. М. Спектроскопические методы в геохимии.— Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1982.— 292 с.
9. Жидомиров Г. М., Багатурьянц А. А., Абронин И. А. Прикладная квантовая химия.— М.: Химия, 1979.— 296 с.
10. Губанов В. А., Бурмаев Э. В., Ивановский А. Л. Квантовая химия твердого тела.— М.: Наука, 1984.— 304 с.
11. Жидомиров Г. М., Михайкин И. Д. Кластерное приближение в квантовохимических исследованиях хемосорбции и поверхностных структур.— М.: ВИНТИ, 1984.— 161 с.— (Итоги науки и техники: Сер. Строение молекул и химическая связь; Т. 9).
12. Rople J. A., Segal G. A. // J. Chem. Phys.— 1965.— 43, N 10, pt 2.— P. 136—150.
13. Гончарук В. В., Гребенюк А. Г., Васильев Н. Г. // Докл. АН УССР. Сер. Б.— 1984.— № 3.— С. 36—38.
14. Маслов В. Г. // Журн. структур. химии.— 1977.— 18, № 2.— С. 414—415.
15. Барановский В. И., Иванова Е. А., Блюстин А. А. и др. // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы.— 1974.— 10, № 11.— С. 2064—2067.
16. Маслов В. Г. // Журн. структур. химии.— 1979.— 20, № 4.— С. 761—763.
17. Wiberg K. B. // Tetrahedron.— 1968.— 24, N 3.— P. 1083—1096.
18. Васильев Н. Г. Водородная форма каолинита и некоторые закономерности самопроизвольного превращения ее в алюминиевую форму: Автореф. дис. ... канд. хим. наук.— Киев, 1967.— 28 с.
19. Тарасевич Ю. И. // Физ.-хим. механика и лиофильность дисперс. систем.— 1985.— № 17.— С. 26—36.
20. Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов / Под ред. Г. Брауна.— М.: Мир, 1965.— 600 с.
21. Поваренных А. С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов.— Киев: Наук. думка, 1966.— 548 с.
22. Дриц В. А., Коссовская А. Г. // Литология и полез. ископаемые.— 1984.— № 6.— С. 3—23.
23. Дриц В. А. // Кристаллохимия минералов и геологические проблемы.— М.: Наука, 1975.— С. 35—51.
24. Дриц В. А., Коцаев А. А. // Кристаллография.— 1960.— 3, № 2.— С. 224—227.
25. Букин А. С., Дриц В. А. // Минерал. журн.— 1983.— 5, № 3.— С. 49—54.
26. Букин А. С. // Там же.— № 4.— С. 22—27.
27. Пластинина М. А., Куковский Е. Г. // Там же.— 1979.— 1, № 2.— С. 67—72.
28. Ledoux R. L., White J. L. // Science.— 1964.— 145.— P. 47—54.
29. Fermer V. C., Russell J. D. // Spectrochim. acta.— 1964.— 20, N 10.— P. 1149—1162.
30. The infrared Spectra of minerals / Ed. V. C. Farmer.— London: Miner. Soc., 1974.— Vol. X.— 539 p.
31. Koukhet P. G., Samudacheata M., Jacobs H., Auton O. // Clay Miner.— 1977.— 12, N 3.— P. 171—185.
32. Giese R. F., Datta P. // Amer. Miner.— 1973.— 58, N 3/4.— P. 471—479.
33. Букин А. С., Дриц В. А., Рождественский И. В. и др. // Минерал. журн.— 1982.— 4, № 3.— С. 29—34.
34. Adams J. M. // Clays and Clay Miner.— 1983.— 31, N 5.— P. 352—356.
35. Косоруков А. А., Овчаренко Ф. Д., Васильев Н. Г. // Докл. АН СССР.— 1980.— 225, № 1.— С. 187—190.
36. Дриц В. А., Сахаров Б. А. Рентгеноструктурный анализ смешанослойных минералов.— М.: Наука, 1976.— 262 с.
37. Ципурский С. И., Дриц В. А. // Минерал. журн.— 1985.— 6, № 1.— С. 3—16.
38. Лазаренко Е. К. Курс минералогии.— Киев: Вища шк., 1970.— 600 с.
39. Vedder W., Wilkins R. W. T. // Amer. Miner.— 1969.— 54, N 3.— P. 482—509.
40. Яковлев Б. Г., Карпенко А. А. Вермикулиты и гидробиотиты Украинского шиста.— Киев: Наук. думка, 1976.— 160 с.
41. Calle C., Pezerat H., Craspin M. // J. Phys.— 1977.— 38, N 7.— P. 128—133.
42. Calle C., Dubernat J., Suguet H., Pezerat H. // Bull. Miner.— 1980.— 103, N 3.— P. 419—428.
43. Suguet H., Mallard E., Querton M. et al. // Clay Miner.— 1984.— 19, N 2.— P. 217—227.
44. Звягин Б. Б., Мищенко К. С., Житов В. А. // Кристаллохимия. 1963.— 8, вып. 2.— С. 201—206.
45. Дир У. А., Хаун Р. А., Зусман Дж. Пороодообразующие минералы.— М.: Мир, 1966.— 318 с.
46. Калинин А. М., Литовченко А. С., Матяш И. В. и др. Особенности кристаллохимии слоистых алюмосиликатов по данным радиоспектроскопии.— Киев: Наук. думка, 1973.— 108 с.
47. Матяш И. В., Калинин А. М., Литовченко А. С. Радиоспектроскопия слюд и амфиболов.— Киев: Наук. думка, 1980.— 188 с.
48. Матяш И. В., Литовченко А. С., Багмут Н. Н. и др. Радиоспектроскопия полевых шпатов.— Киев: Наук. думка, 1981.— 112 с.
49. Litovchenko A. S., Brodovoi A. V., Melnikov A. A. // Phys. Status Solidi(a).— 1982.— 73.— P. K79—K82.
50. Shulepov Yu. V., Litovchenko A. S., Melnikov A. A. et al. // J. Magn. Reson.— 1983.— 53.— P. 178—186.
51. Матяш И. В., Литовченко А. С., Гончарук В. В., Васильев Н. Г. и др. // Докл. АН УССР. Сер. Б.— 1984.— № 9.— С. 14—17.
52. Васильев Н. Г., Голово Л. В., Овчаренко Ф. Д. и др. // Коллоид. журн.— 1976.— 38, № 6.— С. 847—852.
53. Васильев Н. Г., Голово Л. В., Савкин А. Г. и др. // Там же.— 1977.— 39, № 4.— С. 657—663.
54. Литовченко А. С. // Поверхностные явления в дисперсных системах.— 1974.— № 3.— С. 175—176.
55. Бриндли Г. В., Накахира М. // Вопросы минералогии глин.— М.: Изд-во иностр. лит., 1962.— С. 90—136.
56. Манк В. В., Овчаренко Ф. Д., Голово Л. В., Васильев Н. Г. и др. // Докл. АН СССР.— 1975.— 223, № 2.— С. 389—392.
57. Angel B. R., Jones J. P. E., Hall P. L. // Clay Miner.— 1974.— 10, N 3.— P. 247—270.
58. Манк В. В. // Укр. хим. журн.— 1976.— 42, № 12.— С. 1249—1251.
59. Лаптева Е. С., Юсупов Т. С., Бергер А. С. Физико-химические изменения слоистых силикатов в процессе механической активации.— Новосибирск: Наука, 1981.— 88 с.
60. Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела.— М.: Мир, 1980.— 488 с.



61. Vasiljev N. G., Ovcharenko F. D. // Proc. Int. Conf. on Colloid and Surface Sci.— Budapest : S. I., 1975.— Vol. 1.— P. 19—26.
62. Aronowitz S., Coyne L., Lawless J. et al. // Inorg. Chem.— 1982.— 21, N 10.— P. 3589—3593.
63. Гончарук В. В., Гребенюк А. Г., Васильев Н. Г. // Докл. АН УССР. Сер. Б.— 1984.— № 9.— С. 31—34.
64. Литовченко А. С., Ишутина О. Д., Матяш И. В. и др. // Современные методы ЯМР и ЭПР в химии твердого тела : Сб. науч. ст. IV Всесоюз. совещ.— Черноголовка : Б. и., 1985.— С. 122—124.
65. Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф. Д. Адсорбция на глинистых минералах.— Киев : Наук. думка, 1975.— 352 с.
66. Bain J. A., Morgan D. J. // Clay Miner.— 1983.— 18, N 1.— P. 33—47.
67. Манк В. В., Карушкина А. Я., Васильев Н. Г. и др. // Докл. АН СССР.— 1974.— 218, № 6.— С. 921—923.
68. Васильев Н. Г., Гончарук В. В. // Синтез и физико-химические свойства неорганических и углеродных сорбентов.— Киев : Наук. думка, 1986.— С. 55—72.
69. Зонн С. В., Рукака А. Н. // Почвоведение.— 1978.— № 2.— С. 89—101.
70. Бабанин В. Ф., Верховцева Н. В., Воронин Л. Д. и др. // Там же.— С. 102—106.
71. Васильев Н. Г., Овчаренко Ф. Д. // Успехи химии.— 1977.— 46, № 8.— С. 1488—1511.
72. Васильев Н. Г., Овчаренко Ф. Д., Бунтова М. А. // Докл. АН СССР.— 1973.— 213, № 5.— С. 1113—1116.
73. Васильев Н. Г., Головкин Л. В., Овчаренко Ф. Д. и др. // Укр. хим. журн.— 1976.— 42, № 10.— С. 1014—1019.
74. Васильев Н. Г., Головкин Л. В., Овчаренко Ф. Д. // Там же.— № 11.— С. 1206—1208.
75. Тарасевич Ю. И. // Там же.— 1977.— 44, № 11.— С. 1123—1136.
76. Матяш И. В., Литовченко А. С., Васильев Н. Г. // Коллоид. журн.— 1974.— 36, № 3.— С. 576—578.
77. Мищенко К. П., Полторацкий Г. П. Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов.— М. : Химия, 1976.— 72 с.
78. Матяш И. В. Вода в неконденсированных средах.— Киев : Наук. думка, 1971.— 75 с.
79. Томас И. Промышленные каталитические процессы и эффективные катализаторы.— М. : Мир, 1973.— 385 с.
80. Васильев Н. Г., Савкин А. Г., Сулейманов С. П. // Теорет. и эксперим. химия.— 1982.— 18, № 5.— С. 632—635.
81. Васильев Н. Г. // Докл. АН УССР. Сер. Б.— 1980.— № 12.— С. 42—44.
82. Головкин Л. В., Васильев Н. Г., Овчаренко Ф. Д. и др. // Докл. АН СССР.— 1977.— 232, № 3.— С. 611—613.
83. Sanz J., Serratesa J. M. // Clay Miner.— 1984.— 19, N 1.— P. 113—115.
84. Thompson J. G. // Ibid.— N 2.— P. 229—236.
85. Пилипенко А. Т., Васильев Н. Г., Травецкий В. В. и др. // Докл. АН УССР. Сер. Б.— 1984.— № 6.— С. 43—45.
86. Clementz D. M., Mortland M. M., Pinnavaia T. J. // Clays and Clay Miner.— 1974.— 22, N 1.— P. 49—57.
87. McBride M. B. // Ibid.— 1976.— 24, N 1.— P. 88—92.
88. Пафомов Н. Н., Тарасевич Ю. И., Сивалов Е. Г. и др. // Докл. АН УССР. Сер. Б.— 1979.— № 8.— С. 645—648.
89. Абрахам А., Блини Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов.— М. : Мир, 1972.— Т. 1.— 652 с.
90. Besson G., Mesud A., Temoutmar C. // Clays and Clay Miner.— 1977.— 22, N 3.— P. 379—384.
91. Stul M. S., Mortier M. I. // Ibid.— 1974.— 22, N 3.— P. 391—396.
92. Lever A. B. P. Inorganic electronic spectroscopy.— Amsterdam. etc : Elsevier Publ. Comp., 1968.— 416 p.
93. Васильев Н. Г., Головкин Л. В., Овчаренко Ф. Д. // Коллоид. журн.— 1976.— 38, № 5.— С. 342—346.
94. Стрелко В. В., Беляков В. Н., Руданик С. К. и др. // Адсорбция и адсорбенты.— 1975.— № 3.— С. 64—69.

95. Тертых В. А., Янишпольский В. В., Котляр С. С. // Докл. АН УССР. Сер. Б.— 1981.— № 11.— С. 52—55.
96. Mendelouici E. // Clays and Clay Miner.— 1973.— 21, N 1.— P. 71—77.
97. Ahlrichs J. L., Serna C., Serratos J. M. // Ibid.— 1975.— 23, N 1.— P. 119—124.
98. Чуйко А. А., Огенько В. М., Тертых В. А. и др. // Адсорбция и адсорбенты.— 1975.— № 3.— С. 69—73.
99. Киселев А. В., Лыгин В. И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений.— М. : Наука, 1972.— 460 с.
100. Черкинский Ю. С. Химия полимерных неорганических вяжущих веществ.— Л. : Химия, 1967.— 312 с.
101. Васильев Н. Г., Овчаренко Ф. Д., Головкин Л. В. // Докл. АН СССР.— 1974.— 217, № 4.— С. 830—832.
102. Головкин Л. В., Васильев Н. Г., Гончарук В. В. // Докл. АН УССР. Сер. Б.— 1978.— № 8.— С. 716—717.
103. Русько Ю. А. Каолинизация и каолины Украинского щита.— Киев : Наук. думка, 1976.— 160 с.
104. Танабе К. Твердые кислоты и основания.— М. : Мир, 1973.— 184 с.
105. Лефтин Х. Ф., Хобсон М. К. // Успехи химии.— 1966.— 35, № 5.— С. 938—975.
106. Бахшиев Н. Г. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий.— Л. : Наука, 1972.— 264 с.
107. Сивалов Е. Г., Тарасевич Ю. И., Годованная О. Н. // Укр. хим. журн.— 1978.— 44, № 5.— С. 482—488.
108. Тарасевич Ю. И., Сивалов Е. Г. // Журн. прикл. спектроскопии.— 1979.— 30, № 6.— С. 1031—1036.
109. Сивалов Е. Г., Тарасевич Ю. И. // Теорет. и эксперим. химия.— 1980.— 16, № 1.— С. 81—87.
110. Сивалов Е. Г., Тарасевич Ю. И. // Адсорбция и адсорбенты.— 1982.— № 10.— С. 49—58.
111. Гребенюк А. Г., Гончарук В. В., Ильченко Н. Н. // Тез. докл. на IX Всесоюз. совещ. по квантовой химии.— Иваново : Б. и., 1985.— Ч. 2.— С. 44—45.
112. Гончарук В. В., Горчев В. Ф. // Докл. АН СССР.— 1979.— 244, № 6.— С. 1384—1387.
113. Гребенюк А. Г., Гончарук В. В. // Кинетика и катализ.— 1983.— 24, № 6.— С. 1361—1365.
114. Гончарук В. В., Горчев В. Ф., Чернега А. Н. // Теорет. и эксперим. химия.— 1980.— 16, № 3.— С. 428—432.
115. Гончарук В. В., Горчев В. Ф., Таранухина Л. Д. и др. // Докл. АН УССР. Сер. Б.— 1985.— № 5.— С. 44—47.
116. Горчев В. Ф., Гончарук В. В., Таранухина Л. Д. и др. // Теорет. и эксперим. химия.— 1985.— 21, № 4.— С. 475—479.
117. Лыгин В. И., Лыгина И. А. // Оптические методы в адсорбции и катализе.— Иркутск : Изд-во Иркут. ун-та, 1980.— С. 6—34.
118. Сивалов Е. Г., Васильев Н. Г., Овчаренко Ф. Д. // Докл. АН СССР.— 1980.— 253, № 5.— С. 1176—1179.
119. Сивалов Е. Г., Васильев Н. Г., Овчаренко Ф. Д. // Докл. АН УССР. Сер. Б.— 1981.— № 1.— С. 73—76.
120. Сивалов Е. Г., Васильев Н. Г., Овчаренко Ф. Д. // Кинетика и катализ.— 1981.— 23, № 6.— С. 1590—1594.
121. Каминский Ю. Л., Берштейн И. Я., Гинзбург О. Ф. // Докл. АН СССР.— 1962.— 145, № 2.— С. 330—333.
122. Сивалов Е. Г., Васильев Н. Г., Овчаренко Ф. Д. // Коллоид. журн.— 1981.— 43, № 4.— С. 792—794.
123. Дункен Х., Лыгин В. И. Квантовая химия адсорбции на поверхности твердых тел.— М. : Мир, 1980.— 288 с.
124. Гончарук В. В., Гребенюк А. Г., Савранский Л. И. // Журн. прикл. спектроскопии.— 1982.— 37, № 4.— С. 607—613.
125. Сивалов Е. Г., Васильев Н. Г., Савкин А. Г. // Кинетика и катализ.— 1983.— 24, № 5.— С. 1510—1513.
126. Blanc I. O., Les A., del Cunde P. G. // J. Chem. Phys.— 1980.— 73, N 11.— P. 5698—5701.



127. Гребенюк А. Г., Гончарук В. В. // Кинетика и катализ.— 1983.— 24, № 6.— С. 1361—1365.
128. Яцимирский К. Б., Васильев В. П. Константы нестойкости комплексных соединений : Справ.— М. : Изд-во АН СССР, 1959.— 88 с.
129. Савкин А. Г., Овчаренко Ф. Д., Брык М. Т., Васильев Н. Г. // Докл. АН СССР.— 1979.— 247, № 4.— С. 884—887.
130. Сивалов Е. Г. // Тр. XIII Укр. конф. по физ. химии.— Одесса : Б. и., 1980.— С. 438—441.
131. Гончарук В. В., Гребенюк А. Г., Сазранский Л. И. и др. // Журн. прикл. спектроскопии.— 1981.— 35, № 1.— С. 74—78.
132. Сивалов Е. Г., Васильев Н. Г. // Теорет. и эксперим. химия.— 1985.— 21, № 2.— С. 240—244.
133. Луцкий А. Е., Горохова Н. И. // Оптика и спектроскопия.— 1969.— 27, № 6.— С. 907—922.
134. Химия нитро- и нитрозогрупп / Под ред. Р. Т. Фойера.— М. : Мир, 1972.— 60 с.
135. Луцкий А. Е., Алексеева В. Т. // Журн. общ. химии.— 1959.— 29, № 9.— С. 2992—2998.
136. Кепаренко Н. С., Каракишев Л. Г., Дзисько В. А. // Кинетика и катализ.— 1968.— 9, № 1.— С. 158—166.
137. Зубарева Н. А., Киселев А. В., Лыгин В. И. // Там же.— 1974.— 15, № 2.— С. 483—487.
138. Валькенштейн М. В., Грибов Л. А., Ельяшевич М. А. и др. Колебания молекул.— М. : Наука, 1972.— 560 с.
139. Forslind F., Jacobsson A. // Water Accomprehensie treatise 1975.— 5.— Р. 175—252.
140. Тарасевич Ю. И. // Химия и технология воды.— 1980.— 2, № 2.— С. 99—107.
141. Дерягин Б. В., Чураев Н. В., Зорин З. М. // Изв. АН СССР. Сер. хим.— 1982.— № 8.— С. 1698—1710.
142. Манк В. В., Лебова Н. И. // Физ.-хим. механика и лиофильность дисперсных систем.— 1984.— № 16.— С. 38—45.
143. Sposito G., Prest R. // Chem. rev.— 1982.— 82, N 6.— Р. 553—573.
144. Alcouer J. F., Gatinneau L. // Clay Miner.— 1980.— 15, N 1.— Р. 25—35.
145. Rausell-Colom I. A., Fernandez M., Serratos J. M. // Ibid.— Р. 37—58.
146. Alcouer J. F., Gatinneau L. // Ibid.— N 2.— Р. 193—203.
147. Alcouer J. F., Gatinneau L. // Ibid.— N 3.— Р. 239—248.
148. Forms V., Dela Calle C., Suguet H. // Ibid.— N 4.— Р. 399—411.
149. Склянкин А. А., Киреев К. Б. // Связанная вода в дисперсных системах.— 1972.— № 2.— С. 86—96.
150. Осипов В. И. // Там же.— 1980.— № 5.— С. 177—197.
151. Манк В. В., Сулейманов С. П., Овчаренко Ф. Д., Васильев Н. Г. // Докл. АН СССР.— 1975.— 224, № 5.— С. 1111—1114.
152. Манк В. В., Васильев Н. Г., Овчаренко Ф. Д. и др. // Там же.— 1972.— 207, № 1.— С. 133—136.
153. Гордон Дж. Органическая химия растворов электролитов.— М. : Мир, 1979.— 712 с.
154. Mortland M. M., Raman K. V. // Clays and Clay Miner.— 1968.— 16, N 3.— Р. 393—398.
155. McBride M. B., Rannavaia T. Y., Mortland M. M. // Ibid.— 1975.— 23, N 1.— Р. 103—107.
156. Комаров В. С. Адсорбционно-структурные, физико-химические и каталитические свойства глин Белоруссии.— Минск : Наука и техника, 1970.— 317 с.
157. Васильев Н. Г., Бунтова М. А., Демко В. П. // Почвоведение.— 1982.— № 6.— С. 145—149.
158. Усков И. А., Ускова Е. Т. // Коллоид. журн.— 1959.— 21, № 4.— С. 492—498.
159. Васильев Н. Г., Ускова Е. Т. // Там же.— 1972.— 34, № 2.— С. 176—179.
160. Васильев Н. Г. // Там же.— С. 601—603.
161. Шатенштейн А. И. Теория кислот и оснований.— М. : Госхимиздат, 1949.— 272 с.
162. Мдиенишвили О. М. Кристаллохимические основы регулирования свойств природных сорбентов.— Тбилиси : Мецниереба, 1983.— 268 с.

163. Годованная О. Н., Тарасевич Ю. И. // Укр. хим. журн.— 1976.— 42, № 8.— С. 823—824.
164. Benesi H. A., Winquist B. H. C. // Adv. Catal.— 1978.— 27.— Р. 97—182.
165. Тарасевич Ю. И., Теличкун В. П. // Физико-химические аспекты реакции водных систем на физические воздействия.— Л. : Наука, 1979.— С. 75—81.
166. Комаров В. С., Акулич Н. А., Степанова Е. А. // Адсорбция и адсорбенты.— 1981.— № 9.— С. 3—9.
167. Сивалов Е. Г. // Докл. АН УССР. Сер. Б.— 1980.— № 12.— С. 52—55.
168. Сычев М. В., Лукашевич М. А., Гончарук В. В., Васильев Н. Г. // Укр. хим. журн.— 1985.— 51, № 3.— С. 256—260.
169. Романовский В. В., Хо Ши Тхоанг, Топчиева К. В. // Кинетика и катализ.— 1966.— 7.— С. 179—181.
170. Спозжакина А. А., Московская И. Т., Топчиева К. В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. хим.— 1967.— № 3.— С. 13—16.
171. Хо Ши Тхоанг, Романовский В. В., Топчиева К. В. // Там же.— С. 17—21.
172. Гончарук В. В. // Укр. хим. журн.— 1978.— 44, № 12.— С. 1251—1254.
173. Bassett D. W., Habgood H. W. // J. Phys. Chem.— 1960.— 64, N 6.— Р. 769—773.
174. Филиппов Н. В., Лебедев В. П. // Журн. физ. химии.— 1966.— 40, № 8.— С. 1846—1853.
175. Претер Ч. Д., Лего Р. М. // Катализ. Некоторые вопросы теории и технологии органических реакций.— М. : Изд-во иностр. лит., 1959.— С. 315—363.
176. Топчиева К. В., Московская И. Ф., Спозжакина А. А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. хим.— 1967.— № 4.— С. 3—7.
177. Васильев Н. Г., Овчаренко Ф. Д., Бунтова М. А. // Докл. АН СССР.— 1973.— 216, № 5.— С. 1048—1050.
178. Овчаренко Ф. Д., Васильев Н. Г. // Висн. АН УРСР.— 1973.— № 12.— С. 38—52.
179. Васильев Н. Г., Овчаренко Ф. Д., Савкин А. Г. // Докл. АН СССР.— 1976.— 226, № 3.— С. 612—614.
180. Фридрихсберг Д. А., Большаков Ю. С., Липиц Т. С. // Коллоид. журн.— 1960.— 22, № 3.— С. 357—364.
181. Цундель Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие.— М. : Мир, 1972.— 404 с.
182. Манк В. В., Васильев Н. Г., Овчаренко Ф. Д. и др. // Теорет. и эксперим. химия.— 1974.— N 2.— С. 261—263.
183. Woessner D. E., Snowden J. R. // J. Colloid Interface Sci.— 1969.— 30, N 1.— Р. 54—68.
184. Васильев Н. Г., Овчаренко Ф. Д., Бунтова М. А. // Коллоид. журн.— 1974.— 36, № 1.— С. 26—30.
185. Васильев Н. Г., Бунтова М. А. // Укр. хим. журн.— 1974.— 40, № 9.— С. 933—937.
186. Васильев Н. Г., Бунтова М. А., Овчаренко Ф. Д. // Коллоид. журн.— 1975.— 37, № 1.— С. 16—22.
187. Mitra R. P., Singh H. // Naturwissenschaften.— 1959.— 46, N 2.— S. 319—320.
188. Eechman J. P., Leudelaui H. // Kolloid-Z.— 1961.— 178, N 1.— S. 99—107.
189. Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия.— М. : Высш. шк., 1969.— 510 с.
190. Кушнищина Т. А., Курочкина О. В., Островская И. К. // Коллоид. журн.— 1967.— 29, № 2.— С. 210—218.
191. Измаилов Н. А. Электрохимия растворов.— Харьков : Изд-во Харьк. ун-та, 1959.— 960 с.
192. Андрианов К. А. Полимеры с неорганическими главными цепями молекул.— М. : Изд-во АН СССР, 1962.— 171 с.
193. Айлер Р. Химия кремнезема.— М. : Мир, 1982.— Т. 1.— 263 с.
194. Степанова Е. А. Влияние природы поверхности алюмосиликатного катализатора на его каталитическую активность : Автореф. дис. ... канд. хим. наук.— Минск, 1973.— 22 с.
195. Васильев Н. Г., Овчаренко Ф. Д., Бунтова М. А. // Коллоид. журн. 1973.— 35, № 6.— С. 1046—1049.
196. Васильев Н. Г., Бунтова М. А. // Укр. хим. журн.— 1974.— 40, № 6.— С. 600—603.



197. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров.— М.: Изд-во иностр. лит., 1948.— Т. 1.— 728 с.
198. Самойлов О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов.— М.: Изд-во АН СССР, 1957.— 182 с.
199. Белл Р. Протон в химии.— М.: Мир, 1977.— 382 с.
200. Васильев Н. Г., Овчаренко Ф. Д., Манк В. В. и др.// Кинетика и катализ.— 1974.— 15, № 3.— С. 773—776.
201. Тарасевич Ю. И., Васильев Н. Г., Годованная О. Н.// Коллоид. журн.— 1973.— 35, № 3.— С. 595—598.
202. Манк В. В., Овчаренко Ф. Д., Карушкина А. Я., Васильев Н. Г.// Там же.— 1975.— 37, № 4.— С. 651—658.
203. Альтшулер С. А., Козырев Б. М. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп.— М.: Наука, 1972.— 672 с.
204. Топчиева К. В., Хо Ши Тхоанг. Активность и физико-химические свойства высококремнистых цеолитов и цеолитсодержащих катализаторов.— М.; Изд-во Моск. ун-та, 1976.— 167 с.
205. Топчиева К. В., Романовский Б. В.// Физическая химия: Современ. пробл.— М.: Химия, 1982.— С. 38—67.
206. Ионе К. Г., Мاستихин В. М., Ануфриев Д. М. и др.// 5 Сов.-Япон. семинар по катализу.— Ташкент: Б. и., 1979.— С. 192—194.
207. Resing H. A., Rubinstein M.// J. Colloid and Surface Sci.— 1978.— 64, N 1.— P. 48—56.
208. Васильев Н. Г., Мельников А. А., Матяш И. В. и др.// Теорет. и эксперим. химия.— 1982.— 18, № 5.— С. 628—631.
209. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита.— М.: Мир, 1976.— 782 с.
210. Физика минералов / Под ред. А. С. Марфунина.— М.: Мир, 1964.— 436 с.
211. Казанский В. Б.// Кинетика и катализ.— 1982.— 23, № 6.— С. 1334—1348.
212. Пилипенко А. Т., Васильев Н. Г., Литовченко А. С. и др.// Докл. АН СССР.— 1986.— 288, № 6.— С. 1425—1428.
213. Мясин М. Я., Самосон А. Б., Тормак М. Х. и др.// Там же.— 1981.— 261, № 5.— С. 1169—1174.
214. Манк В. В., Васильев Н. Г., Овчаренко Ф. Д. и др.// Коллоид. журн.— 1974.— 36, № 5.— С. 879—882.
215. Васильев Н. Г., Бунтова М. А., Корнилович Б. Ю. и др.// Ионный обмен и хроматография.— Л.: Наука, 1984.— С. 70—75.
216. Sang J., Serratos J. M.// Clay Miner.— 1984.— 19, N 1.— P. 113—115.
217. Овчаренко Ф. Д., Манк В. В., Васильев Н. Г. и др.// Физ.-хим. механика и люфилность дисперс. систем.— 1973.— № 5.— С. 3—6.
218. Плюсина И. И. Инфракрасные спектры минералов.— М.: Изд-во Моск. ун-та, 1976.— 175 с.
219. Theng B. K. G. The chemistry of clay-organic reactions.— Bristol: Halated, 1974.— 343 p.
220. Ruiz-Hitzky F., Fripiat J. J.// Clay and Clay Miner.— 1976.— 24, N 1.— P. 25—30.
221. Mortland M. J., Berkheiser V.// Ibid.— N 2.— P. 60—63.
222. Mendelivici E., Portillo D. C.// Ibid.— N 4.— P. 177—182.
223. Rozenson I., Heller-Kallai L.// Ibid.— N 6.— P. 271—282.
224. Siffert B., Biava H.// Ibid.— P. 303—311.
225. Maes A., Marynen P., Cremers A.// Ibid.— 1977.— 25, N 4.— P. 309—310.
226. Stutzmann Th., Siffert B.// Ibid.— N 6.— P. 392—406.
227. Stoessel F., Guth J. L., Wey R.// Clay Miner.— 1977.— 12, N 3.— P. 255—259.
228. McBride M. B.// Ibid.— P. 273—277.
229. Theng B. K. G. Formation and properties of clay-polymer complexes.— Amsterdam etc.: Elsev. Sci. Publish. Comp., 1979.— 362 p.
230. Lagaly G.// Clay Miner.— 1981.— 16, N 1.— P. 1—21.
231. Ениколюян Н. С., Дьяковский Ф. С., Черная Л. И. и др.// Докл. АН СССР.— 1981.— 257, № 3.— С. 633—636.
232. Рак В. С., Тарасевич Ю. И., Закревская Л. В.// Теорет. и эксперим. химия.— 1981.— 17, № 5.— С. 611—619.
233. Брык М. Т. Полимеризация на твердой поверхности неорганических веществ.— Киев: Наук. думка, 1981.— 288 с.
234. Brugue S., Moreno-Real L., Mozas T.// Clay Miner.— 1982.— 17, N 2.— P. 201—208.
235. Yamagishi Akihiko// J. Phys. Chem.— 1982.— 86, N 13.— P. 2472—2479.
236. Ямагиси Акихико// Хемэн.— 1982.— 20, № 4.— С. 175—186.
237. Srivastava S. K., Agarwal R. S., Gendal A. K. et al.// Trans. and J. Brit. Ceram. Soc.— 1982.— 81, N 5.— P. 152—155.
238. Karmakar G. P., Pandey B. P.// J. Sci. and Indian Res.— 1982.— 41, N 7.— P. 425—430.
239. Isaakson P. J., Sawhney B. L.// Clay Miner.— 1983.— 18, N 3.— P. 253—265.
240. Tennakoon D. T. B., Schlöge R., Rayment T. et al.// Ibid.— N 4.— P. 357—371.
241. Burchill S., Hall P. L., Harrison R. et al.// Ibid.— P. 373—397.
242. Ballantine J. A., Purnell J. H., Thomas J. M.// Ibid.— P. 347—356.
243. Gregory R., Smith D. J. H., Westlane D. J.// Ibid.— P. 431—435.
244. Cornelis A., Laszlo P., Penneirean P.// Ibid.— P. 437—445.
245. Липатов Ю. С., Брык М. Т., Васильев Н. Г. и др.// Докл. АН СССР.— 1983.— 270, № 2.— С. 367—370.
246. Брык М. Т., Гойхман А. Ш., Васильев Н. Г. и др.// Там же.— 1984.— 275, № 3.— С. 642—645.
247. Churchman G. J., Rheng B. K. G.// Clay Miner.— 1984.— 19, N 2.— P. 161—175.
248. Thomas J. M., F. R. S.// Phil. Trans. Roy. Soc. London A.— 1984.— 311, N 1517.— P. 271—285.
249. Moreale A., Cloos P., Badot C.// Clay Miner.— 1985.— 20, N 1.— P. 29—37.
250. Сысоев В. А.// Минеральные наполнители: Тр. НИОХИМа.— 1980.— 54.— С. 3—7.
251. Батталова Ш. Б. Физико-химические и каталитические свойства вермикулита.— Алма-Ата: Наука, 1982.— 148 с.
252. Овчаренко Ф. Д., Вдовенко Н. В., Морару В. Н.// Физико-химические основы применения поверхностно-активных веществ.— Ташкент: Фан, 1977.— С. 69—73.
253. Толстая С. Н. Физико-химические основы адсорбционной активации минеральных наполнителей и пигментов в полимерных системах: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук.— М., 1970.— 23 с.
254. Овчаренко Ф. Д., Васильев Н. Г. Модифицированный каолин — активный наполнитель полимерных сред.— Киев, 1975.— [2] с.— (АН УССР. Ин-т коллоид. химии и химии воды. Инф. письмо № 441).
255. Овчаренко Ф. Д., Васильев Н. Г., Сысоев В. А. и др.// Минеральные наполнители: Тр. НИОХИМа.— 1980.— 54.— С. 44—56.
256. Клименко Н. А., Рыбакова Г. С., Когановский А. М.// Укр. хим. журн.— 1969.— 35, № 4.— С. 408—412.
257. Худякова Т. А., Крешков А. П. Теория и практика кондуктометрического анализа.— М.: Химия, 1976.— 304 с.
258. Кокотов Ю. А.// Термодинамика ионного обмена.— Минск: Наука и техника, 1968.— С. 92—98.
259. Физико-химическая механика природных дисперсных систем / Отв. ред. Е. Д. Щукин.— М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985.— 264 с.
260. Шинода К., Накагава Т., Мамануси Б. и др.// Коллоидные поверхностно-активные вещества.— М.: Мир, 1966.— 319 с.
261. Логвиненко Д. Д., Шеляков О. П. Интенсификация технологических процессов в аппаратах с вихревым слоем.— Киев: Техніка, 1976.— 144 с.
262. Ахмедов К. С., Арипов Э. А., Вирская Т. М. и др.// Водорастворимые полимеры и их взаимодействие с дисперсными системами.— Ташкент: Фан, 1969.— 262 с.
263. Липатов Ю. С., Сергеева Л. М. Адсорбция полимеров.— Киев: Наук. думка, 1973.— 196 с.
264. Волюнец В. Ф., Волюнец М. П. Аналитическая химия азота.— М.: Наука, 1977.— 308 с.
265. Панасевич А. А., Климова Г. М., Тарасевич Ю. И.// Коллоид. журн.— 1976.— 38, № 6.— С. 1188—1191.
266. Ходаков Г. С. Физика измелчения.— М.: Наука, 1972.— 308 с.
267. Булягин П. Ю.// Успехи химии.— 1977.— 40, № 11.— С. 1935—1959.
268. Болдырев В. В., Азвакумов Е. Г.// Там же.— 1971.— 40, № 10.— С. 1835—1857.



269. Болдырев В. В. // Кинетика и катализ.— 1972.— 13.— № 6.— С. 1411—1421.
270. Жирнов Е. Н. // Физико-химические исследования механически активированных веществ.— Новосибирск : Б. и., 1975.— С. 3—12.
271. Корнева Т. А., Лалухова Е. С., Юсупов Т. С. // Докл. АН СССР.— 1976.— 231, № 3.— С. 711—714.
272. Ребиндер П. Я. Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах : Физ.-хим. механика.— М. : Наука, 1979.— 382 с.
273. Аввакумов Е. Г. Механические методы активации химических процессов.— Новосибирск : Наука, 1979.— 254 с.
274. Пилипенко А. Т., Корнилович Б. Ю., Васильев Н. Г. и др. // Докл. АН СССР.— 1987.— 294, № 3.— С. 640—642.
275. Бутягин П. Ю. // Успехи химии.— 1984.— 53, № 11.— С. 1759—1789.
276. Корнилович Б. Ю., Овчаренко Ф. Д. // Докл. АН УССР. Сер. Б.— 1984.— № 1.— С. 37—39.
277. Корнилович Б. Ю., Морару В. Н., Овчаренко Ф. Д. // Докл. АН СССР.— 1984.— 275, № 3.— С. 675—677.
278. Крулицкая В. Я. // Физ.-хим. механика и лиофильность дисперсных систем.— 1985.— № 17.— С. 63—76.
279. Пилипенко А. Т., Корнилович Б. Ю., Васильев Н. Г. // Докл. АН УССР. Сер. Б.— 1985.— 9.— С. 48—50.
280. Schrader R., Katzer H., Hoffmann B. // Tonind. Zeit.— 1970.— 94, N 10.— С. 410—416.
281. Соболевский М. В., Музовская О. А., Попелева Г. С. Свойства и области применения кремнийорганических продуктов.— М. : Химия, 1975.— 296 с.
282. Дымов А. М. Технический анализ.— М. : Металлургия, 1964.— 336 с.
283. Брык М. Т., Куриленко О. Д., Васильев Н. Г. и др. // Укр. хим. журн.— 1974.— 40, № 4.— С. 387—392.
284. Брык М. Т., Куриленко О. Д., Васильев Н. Г. и др. // Там же.— С. 594—599.
285. Брык М. Т., Скобец И. Е., Васильев Н. Г. и др. // Физ.-хим. механика и лиофильность дисперс. систем.— 1976.— № 8.— С. 51—58.
286. Белаи Л. Инфракрасные спектры сложных молекул.— М. : Изд-во иностр. лит., 1963.— 590 с.
287. А. с. 315993 СССР, МКИ G 01N 21/16. Жидкий проявитель для капиллярной дефектоскопии / Н. В. Вдовенко, Ф. Д. Овчаренко, Н. В. Кузьмина, Н. Г. Васильев.— Оpubл. 01.10.71, Бюл. № 29.
288. Каталитические свойства веществ / Под ред. В. А. Ройтера.— Киев : Наук. думка, 1968.— Т. 1.— 1461 с.
289. А. с. 413983 СССР, МКИ B 01 11/40. Шихта для приготовления катализатора для крекинга нефтепродуктов / Н. Н. Круглицкий, М. В. Старченко, Э. Г. Агабальянц, Н. Г. Васильев.— Оpubл. 05.11.74, Бюл. № 5.
290. Гончарук В. В., Васильев Н. Г., Сычев М. В. и др. // Кинетика и катализ.— 1984.— 25, № 4.— С. 962—968.
291. Лукашевич М. А., Гончарук В. В. // Катализ и катализаторы.— 1983.— № 21.— С. 73—76.
292. Денеи И. Титрование в неводных средах.— М. : Мир, 1971.— 512 с.
293. Голодец Г. И., Гончарук В. В., Ройтер В. А. // Теорет. и эксперим. химия.— 1969.— 5, № 2.— С. 201—209.
294. Овчаренко Ф. Д., Брык М. И., Васильев Н. Г. и др. // Докл. АН СССР.— 1977.— 235, № 4.— С. 865—868.
295. Брык М. Т., Баглей Н. Н., Васильев Н. Г. и др. // Там же.— 1978.— 239, № 1.— С. 113—116.
296. Брык М. Т., Скобец И. Е., Васильев Н. Г. и др. // Докл. АН УССР. Сер. Б.— 1978.— № 2.— С. 124—127.
297. Брык М. Т., Скобец И. Е., Васильев Н. Г. // Кинетика и катализ.— 1978.— 29, № 4.— С. 904—910.
298. Скобец И. Е., Брык М. Т., Васильев Н. Г. и др. // Коллоид. журн.— 1979.— 41, № 3.— С. 501—506.
299. Брык М. Т., Баглей Н. Н., Васильев Н. Г. и др. // Докл. АН СССР.— 1980.— 254, № 5.— С. 1144—1146.
300. Брык М. Т., Баглей Н. Н., Васильев Н. Г. и др. // Там же.— 253, № 2.— С. 376—379.
301. Химия и технология кремнийорганических эластомеров / Под ред. В. О. Рейхсфельда.— Л. : Химия, 1973.— 175 с.
302. Пилипенко А. Т., Корнилович Б. Ю., Васильев Н. Г. и др. // Докл. АН УССР. Сер. Б.— 1987.— № 1.— С. 49—51.
303. Херберхольд М. п-комплекс металлов.— М. : Мир, 1975.— 266 с.
304. Слосарикова Х. І., Васильев М. Г., Тарасевич Ю. І. // Укр. хим. журн.— 1979.— 39, № 8.— С. 784—787.
305. Некрасов Б. В. Курс общей химии.— М. : Госхимиздат, 1964.— 974 с.
306. Тарасевич Ю. И., Говоров А. А., Теличкун В. П. и др. // Укр. хим. журн.— 1970.— 36, № 8.— С. 888—893.
307. Грим Р. Е. Минералогия и практическое использование глин.— М. : Мир, 1967.— 512 с.
308. Тарасевич Ю. И. Природные сорбенты в процессах очистки воды.— Киев : Наук. думка, 1981.— 208 с.
309. Adams J. M., Clapp T. V., Clement D. E. // J. Mol. Catal.— 1984.— 27, N 1/2.— P. 179—194.
310. Kling Lilo, Seckler Johann, Perscheid Michael // Winzer.— 1984.— 40, N 10.— S. 14—21.
311. Ни Л. Н., Халыпина О. Б., Соленко Т. В. и др. // Изв. вузов. Цв. металлургия.— 1984.— № 5.— С. 31—33.
312. Сирадзе М. Г., Вологовская С. Н., Белова А. Б. и др. // Масложир. пром-сть.— 1984.— № 12.— С. 14—16.
313. Poudrier Jean-Francois, Foucaud Andre // Tetrahedron Lett.— 1984.— 25, N 39.— P. 4375—4378.
314. Какабадзе Р. Ш., Уралский М. Л., Мейлахс Л. А. и др. // Пром-сть синтет. каучука, шин и резин. техн. изделий.— 1984.— № 12.— С. 13—15.
315. David Shelnor. // Eur. Rubber J.— 1984.— 166, N 10.— P. 33, 36—37.
316. Цицишвили Т. В., Барнабишвили Д. Н., Окropирадзе Ц. М. // Сообщ. АН ГССР.— 1984.— 115, № 2.— С. 301—304.
317. Фудзияма Йосио, Судзуки Фукудзи // Фунтай когаку кайси.— J. Soc. Powder Technol. Jap.— 1984.— 21, N 9.— P. 565—579.
318. Tatum J. P. // Polym. Paint Colour J.— 1984.— 174, N 4132.— P. 821—822, 824, 829.
319. Elecko Pavol, Toma Steian // Chem. Listy.— 1984.— 78, N 12.— С. 1277—1300.
320. Chrusatlev Tu. A., Toporov Tu. P., Barumbojm N. K. et al. // Acta polym.— 1984.— 35, N 11.— S. 708—709.
321. Occelli Mario L., Landau Steven D., Pinnavaia Thomas I. // J. Catal.— 1984.— 90, N 2.— P. 256—260.
322. Yanagishi Akihiko. // J. Chromatogr.— 1985.— 319, N 3.— P. 299—310.
323. Успенская И. Г. // Укр. хим. журн.— 1985.— 51, № 1.— С. 19—23.
324. Гитис Э. Б., Стригунов Ф. И., Васильева Л. Ф. // Хим. пром-сть.— 1985.— № 5.— С. 288—289.
325. Эйдук Ю. Я. // Неорган. стекла, покрытия и материалы.— 1985.— № 7.— С. 5—24.
326. Welch L. I., Price C. R. // TAPPY Journal.— 1984.— 67, N 12.— P. 66—70.
327. А. с. 362860 СССР, МКИ C 09 к 1/02 С. 09 к/300. Люминесцентная жидкость для дефектоскопии / Л. Я. Малкес, Н. В. Кузьмина, Б. М. Красовицкий и др.— Оpubл. 1.02.73, Бюл. № 3.
328. А. с. 475385 СССР, МКИ C 09 с 1/00. Способ активации наполнителей / Ф. Д. Овчаренко, А. С. Чугай, Н. Г. Васильев.— Оpubл. 30.06.75, Бюл. № 24.
329. А. с. 623825 СССР, МКИ C 01В 33/26//C 08 К 9/04. Способ получения модифицированного каолина / Ф. Д. Овчаренко, Н. Г. Васильев, К. Г. Богачук, В. М. Машенко и др.— Оpubл. 15.09.78, Бюл. № 34.
330. А. с. 408262 СССР, МКИ G 03 с 1/68. Способ получения фотополимеризующихся композиций / В. П. Шерстюк, А. И. Крюков, А. А. Носонович.— Оpubл. 10.12.73, Бюл. № 47.
331. Зимон А. Д. Деа активация.— М. : Атомиздат, 1975.— 279 с.
332. А. с. 887593 СССР, МКИ LC 08 61/10, C 08j5/14. Масса для изготовления абразивного инструмента / Ю. Д. Абрашкевич, Ю. И. Химченко, Н. Г. Васильев и др.— Оpubл. 07.12.81, Бюл. № 45.



333. А. с. 893855 СССР, МКИ<sup>3</sup> В 01 В 33/26. Способ получения модифицированного каолина / Ф. Д. Овчаренко, Н. Г. Васильев, А. Г. Савкин и др.— Оpubл. 30.12.81, Бюл. № 48.
334. А. с. 1011662 СССР, МКИ<sup>3</sup> С 09с3/08. Способ активирования минеральных наполнителей / Н. Г. Васильев, А. Г. Савкин, М. А. Бунтова, С. Г. Майтак, Т. Г. Блох.— Оpubл. 15.04.83, Бюл. № 14.
335. А. с. 10558992 СССР, МКИ<sup>3</sup> С 08, LC 08K9/04. Состав для получения гидро-изоляционного материала / Н. Н. Круглицкий, В. Ю. Третинник, А. С. Макаров и др.— Оpubл. 07.12.83, Бюл. № 45.
336. Пат. 2137426 Франция, МКИ В 29 1/00. Procédé d'activation de constituants pulverulents pour gomines / F. D. Ovcharenko, A. D. Chugai, N. G. Vasiliev et al.— Publ. 08.06.73.
337. Пат. 986686 ГДР, МКИ С 08 d 7/04, С 08a11/02; В 29b 1/04. Verfahren zur Aktivierung von Schüttkomponenten für Elastomere / F. D. Ovcharenko, A. D. Chugai, N. G. Vasiliev et al.— Publ. 05.07.73.
338. Пат. 38229028 США, МКИ В 02 с 19/00. Method for the Activation of Loose Ingredients of Elastomer Mixes / F. D. Ovcharenko, A. D. Chugai, N. D. Vasiliev et al.— Publ. 13.08.74.
339. Пат. 1396278 Великобритания, МКИ<sup>2</sup> G 01 N 19/08. Method of Luminescence Detection of Surface Discontinuities / N. V. Kuzmina, L. I. Vanina, N. N. Vdovenko et al.— Publ. 21.02.74.
340. Пат. 4000422 США, МКИ<sup>2</sup> G 09 K 11/06, G 01N 19/08, 21/16. Method of Luminescence Detection of Surface Discontinuities / N. V. Kuzmina, L. I. Vanina, N. V. Vdovenko et al.— Publ. 28.12.76.
341. Пат. 2262299 Франция, МКИ<sup>2</sup> G 01N 21/16 Procédé de Detection par Fluorescence de L'état D'une Surface Notamment de la Continuïte / N. V. Kuzmina, L. I. Vanina, N. V. Vdovenko et al.— Publ. 19.09.75.
342. Пат. 1004093 Канада, МКИ<sup>2</sup> G 09K 11/06. Method of Luminescence Detection of Surface Discontinuities / N. V. Kuzmina, L. I. Vanina, N. V. Vdovenko.— Publ. 25.01.77.
343. Пат. 2405707 ФРГ, МКИ<sup>2</sup> G 01N 21/16. Verfahren zur Lumineszenzenbestimmung von oberflächen-discontinuitäten / N. V. Kuzmina, L. I. Vanina, N. V. Vdovenko et al.— Publ. 13.01.77.
344. Методы неразрушающих испытаний / Под ред. Р. Шарпа.— М.: Мир, 1972.— 496 с.
345. Боровиков А. С., Прохоренко П. Н., Дежгунов Н. В. Физические основы и средства капиллярной дефектоскопии.— Минск: Наука и техника, 1983.— 256 с.
346. Васильев Н. Г., Овчаренко Ф. Д., Савкин А. Г., и др.// Минеральные наполнители: Тр. Науч.-исслед. и проект. ин-та основн. химии.— 1980.— 54.— С. 56—65.
347. Лотакова Е. К., Блох Т. А., Васильев Н. Г. и др.// Кожевенно-обувная пром-сть.— 1976.— № 5.— С. 45—50.
348. Бунтова М. А., Васильев Н. Г.// Укр. хим. журн.— 1984.— 50, № 9.— С. 932—936.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение .....	3
Глава 1. Кристаллохимия природных слоистых силикатов и активные центры поверхности .....	6
1.1. Химическая связь в минералах .....	6
1.2. Краткие сведения о кристаллохимических особенностях слоистых силикатов основных типов .....	10
1.3. Исследование структуры слоистых силикатов методами радиоспектроскопии .....	15
1.4. Активные центры поверхности слоистых силикатов .....	19
Глава 2. Экспериментальное изучение активных центров поверхности слоистых силикатов .....	23
2.1. Подготовка образцов для исследований .....	23
2.2. Катионообменные центры на базальной поверхности .....	28
2.3. Катионообменные центры на боковых гранях .....	39
2.4. Поверхностные гидроксильные группы минералов .....	45
2.5. Изучение кислотных центров катионзамещенных форм силикатов методом спектрофотометрии .....	51
2.6. Активные центры поверхности и структура связанных силикатами молекул воды .....	62
Глава 3. Природа обменной кислотности слоистых силикатов .....	70
3.1. Методы исследования обменной кислотности минералов .....	70
3.2. Нестехиометрические замещения в структуре силикатов и природа обменной кислотности .....	73
3.3. Механизм самопроизвольного превращения водородной формы минералов в Al (Fe, Mg)-форму .....	78
3.4. Ионнообменные свойства и термическая устойчивость кислых форм слоистых силикатов .....	88
3.5. Обменная кислотность активированных минеральными кислотами и электролизированных силикатов .....	93
3.6. Природа обменной кислотности каркасных силикатов .....	99
3.7. Механизм взаимодействия ионов водорода с поверхностью вермикулита .....	107
3.8. Механизм адсорбции катионов тяжелых металлов на поверхности природных минералов .....	116
Глава 4. Реакционная способность активных центров природных слоистых силикатов .....	120
4.1. Физико-химические основы модифицирования поверхности каолинита азотсодержащими ПАВ в водной среде .....	120
4.2. Модифицирование поверхности каолинита путем адсорбции водорастворимых полимеров .....	126
4.3. Механохимический способ модифицирования поверхности природных силикатов .....	129
4.4. Реакционная способность гидроксильных групп поверхности силикатов .....	135
4.5. Активность поверхности слоистых силикатов в каталитических процессах .....	139



Глава 5. Разработка новых материалов на основе природных силикатов . . .	147
5.1. Определение поверхностных несплошностей люминесцентным методом	147
5.2. Применение каолинита с модифицированной поверхностью и его свойства как наполнителя . . . . .	148
5.3. Механохимический способ получения активных наполнителей полимерных сред на основе природных силикатов . . . . .	149
5.4. Органокаолинит — активный компонент для изготовления абразивного инструмента, гидроизоляционного материала и фотополимеризующейся композиции . . . . .	150
Заключение . . . . .	153
Список литературы . . . . .	160

Научное издание

ВАСИЛЬЕВ Николай Григорьевич  
ГОНЧАРУК Владислав Владимирович

# **ПРИРОДНЫЕ СИЛИКАТЫ: СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ**

Оформление художника *А. В. Синецкой*  
Художественный редактор *Л. А. Комяхова*  
Технический редактор *Р. М. Ковалева*  
Корректоры *С. А. Доценко, А. С. Улево*

Сдано в набор 15.10.91. Подп. в печ. 13.04.92. Формат 60X90/16. Бум. тип. № 2. Лит. гарн. Вис. печ. Усл. печ. л.: 11,0. Усл. кр.-отг. 11,0. Уч.-изд. л. 13,62. Тираж 300 экз. Зак: 1—3437.

Издательство «Наукова думка». 252601  
Киев 4, ул. Репина, 3.

Отпечатано с матриц Головного ПРПО «Полиграфкина». 252057  
Киев ул. Довженко, 3 в Жовковской книжной типографии. 292310, Жовква, Львовской обл., ул. Василянская, 8. Зак. 1324.



**ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКОВА ДУМКА»  
В 1992 г. ВЫПУСТИТ В СВЕТ КНИГИ:**

*Гершкович А. А., Кибирев В. К. Химический синтез пептидов.— 20 л.— 4 р. 30 к.  
Объявлено в темплане 1992 г., поз. 279.*

В монографии рассмотрены современные методы и реагенты, используемые для синтеза пептидов и белков. Даны методики синтеза реагентов для активации карбоксильной группы, а также для защиты аминогруппы, карбоксильной и боковых функциональных групп аминокислот. Осуществлена классификация реагентов по принципу химического строения, рассмотрены механизмы активации карбоксильной группы и удаления основных защитных групп. Представлены характеристики многочисленных производных аминокислот и полупродуктов для синтеза пептидов. Приведены примеры синтеза биологически активных пептидов, методы очистки основных растворителей и системы растворителей для тонкослойной хроматографии.

Для научных и инженерно-технических работников химических и биохимических лабораторий, а также преподавателей и студентов вузов.

*Гребенюк В. Д., Пономарев М. И. Электромембранное разделение смесей.— 15 л.— 3 р. 30 к.  
Объявлено в темплане 1991 г., поз. 256.*

В монографии впервые обобщены сведения об избирательном выделении компонентов водных растворов в мембранных системах при наложении внешнего электрического поля. Рассмотрены закономерности электроосаждения на поляризованных мембранах веществ различной степени дисперсности, массоперенос через ионитовые мембраны в условиях конкурирующего транспорта ионов, методы получения избирательно проницаемых мембран и механизмы их специфической селективности. Описаны новые методы очистки воды от молекулярно растворимых органических веществ и микрочастиц, технология применения зарядселективных мембран.

Для научных и инженерно-технических работников, занятых в сфере биологии, химии и химической технологии.



Козин Л. Ф. Физикохимия и металлургия высокочистой ртути.— 32 л.— 6 р. 70 к.

Объявлено в темплане 1992 г., поз. 293.

В монографии изложены физико-химические основы получения высокочистой ртути химическими и электрохимическими методами, дистилляцией и ректификацией, зонной плавкой. Рассмотрены физические и химические свойства высокочистой ртути, ее соединений и амальгам и их применение в новейших отраслях науки, техники и промышленности. Анализируются термодинамические свойства бинарных и тройных амальгамных систем, природа металлидов в жидких сплавах ртути: константы диссоциаций и произведения растворимости металлидов, закономерности разряда и ионизации ионов ртути, коэффициенты разделения. Особое внимание уделено эффективным технологическим процессам глубокого удаления примесей и получения сверхчистой ртути, методам анализа на содержание сопутствующих примесей и технике безопасности при работе с ртутью.

Для научных и инженерно-технических работников химической промышленности и цветной металлургии, занимающихся получением сверхчистых металлов, а также аспирантов и студентов вузов.

*Предварительные заказы на эти книги принимают местные книжные магазины книготоргов и «Академкниги». Жители г. Киева могут пользоваться услугами магазина издательства «Наукова думка» (252001 Киев 1, ул. Грушевского, 4), который принимает заказы наиболее продолжительное время.*