

Согласно термографическим исследованиям, с увеличением содержания кобальта в ортофосфате, то есть с переходом от $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ к $Zn_{2,41}Co_{0,58}(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ и $Zn_2Co(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, термическая устойчивость возрастает с 70 до 80 и 105° соответственно (см. табл. 2). Данный вывод находится в хорошем соответствии с результатом ИК-спектроскопических исследований двойных ортофосфатов цинка — кобальта. Оценка энергии водородных связей, реализуемых в структуре кристаллогидратов ортофосфатов цинка — кобальта [1] как между молекулами воды и анионом, так и между самими молекулами воды, показывает, что с увеличением содержания кобальта в координационном полиэдре значения энергии водородных связей, реализуемых в структуре, возрастают и составляют для наиболее прочной водородной связи в $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 6,36 ккал/моль, в $Zn_{2,41}Co_{0,58}(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 7,05, в $Zn_2Co(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 7,28 ккал/моль.

Таким образом, установлено, что процесс термической дегидратации ортофосфатов цинка — кобальта, представляющих твердые растворы на основе $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ [1], протекает в соответствии с обезвоживанием индивидуального $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$. Определяющим фактором химизма термолита двойных ортофосфатов цинка — кобальта является их исходная кристаллическая структура. Природа катиона сказывается лишь в изменении температурных интервалов отдельных стадий процесса.

1. Щегров Л. Н., Антратцева Н. М. Взаимодействие смеси основных карбонатов цинка и кобальта с ортофосфорной кислотой.— Укр. хим. журн., 1983, 49, № 8, с. 797—802.
2. Котлова Л. Г., Шепочкина Н. И., Кобцев Б. М. Термографическое исследование $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$.— Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1975, 11, № 8, с. 1461—1465.
3. Щегров Л. Н., Печковский В. В., Ещенко Я. С. Особенности процесса дегидратации $Co_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$.— Журн. прикл. химии, 1969, 42, № 7, с. 1451—1456.
4. Природа продуктов обезвоживания кристаллогидратов ортофосфата кобальта / Е. Д. Дзюба, Т. И. Салонец, Р. Я. Мельникова, В. В. Печковский.— Координац. химия, 1977, 3, № 11, с. 1688—1692.
5. Щегров Л. Н. О закономерностях обезвоживания кристаллогидратов на примере трехзамещенных ортофосфатов двухвалентных металлов.— Журн. неорган. химии, 1975, 20, № 4, с. 998—1001.
6. Whitaker A. The crystal structure of hopeite. $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$.— Acta Crystallogr., 1975, 31, N 8, p. 2026—2035.
7. Shannon R. D., Prewitt C. T. Revised values of effective ionic radii.— Ibid., 1970, 26, N 7, p. 1046—1048.

Украинская сельскохозяйственная академия,
Киев

Поступила 11.04.83

УДК 541.183

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ НА Li-МОНТМОРИЛЛОНИТЕ

С. В. Бондаренко, А. И. Жукова, Ю. И. Тарасевич, В. В. Ланин

Сопоставительный анализ термодинамических характеристик адсорбции углеводородов на образцах каолинита и монтмориллонита, модифицированных в различной степени солями алкиламмония, позволил выявить существенную роль поверхностных микропор на боковых гранях кристаллов органозамещенных слоистых силикатов с расширяющейся структурной ячейкой в процессах адсорбции и разделения углеводородов при очень низких степенях заполнения поверхности [1]. Чтобы подтвердить корректность сделанного вывода, следует оценить термодинамические параметры адсорбции углеводородов на идентичных в кристаллохимическом отношении образцах, но отличающихся степенью

развития их боковой поверхности. Наиболее подходящими для указанной цели объектами являются сорбенты, полученные на основе Li-монтмориллонита.

Как известно [2], термическая обработка при 250—350° Li-монтмориллонита вызывает миграцию катионов Li⁺ в вакантные октаэдрические позиции, что ликвидирует точечные дефекты, обусловленные изоморфными замещениями катионов Al³⁺ на ионы низшей валентности. В результате на основе Li-монтмориллонита может быть получен его талькоподобный аналог, в котором пакеты сомкнуты и устья их недоступны для адсорбции углеводородов. Модифицирование таких образцов органическими соединениями затрагивает лишь внешнюю поверхность минерала. Следовательно, закономерности изменения термодинамических характеристик адсорбции углеводородов в зависимости от степени модифицирования термообработанного Li-монтмориллонита должны быть аналогичны таковым для каолинита.

Исходя из вышензложенного, в качестве объекта исследования выбран монтмориллонит Пыжевского месторождения [2], из которого приготовлена Li-форма. На основе полученного Li-монтмориллонита приготовлены две серии образцов: два образца Li-монтмориллонита, модифицированного цетилпиридиний бромидом в количествах, эквивалентных одной и трем емкостям обмена минерала и два образца Li-монтмориллонита, термообработанного при 250—260° и модифицированного аналогичным образом, с учетом, что емкость обмена исходной Li-формы монтмориллонита равна 1 мг·экв/г, а термообработанного образца — ~0,15 мг·экв/г. Указанные образцы готовили по методике, описанной ниже.

Для приготовления Li-формы монтмориллонита использовали навеску монтмориллонита, полученную с помощью отмучивания и центрифугирования, как изложено в работе [2], 4 раза обрабатывали 0,75 н. раствором LiCl (ч.) при соотношении т : ж = 1 : 10, каждый раз выдерживая суспензию в течение суток. После этого отмывали образец от избытка электролита дистиллированной водой путем декантации и центрифугирования. Полученный образец использовали для приготовления органозамещенных форм, не подвергая предварительному высушиванию.

Для приготовления Li-монтмориллонита, модифицированного цетилпиридиний бромидом, суспензию Li-монтмориллонита (концентрация < 1 г/л) обрабатывали утроенным относительно емкости обмена навески количеством цетилпиридиний бромида (концентрация 2—3·10⁻³ моль/л) в течение 5 сут, периодически перемешивая. Осадок дважды промывали дистиллированной водой путем декантации при соотношении т : ж = 1 : 10. Полученный образец делили на две части: одну часть высушивали при комнатной температуре, измельчали и фракцию 0,5—0,25 мм использовали для хроматографических исследований; другую — многократно отмывали водно-этанольной смесью в аппарате Сокслета для удаления сверхэквивалентно сорбированного модификатора, затем высушивали и измельчали, как в предыдущем случае.

Для приготовления термообработанного Li-монтмориллонита, модифицированного цетилпиридиний бромидом, осадок Li-монтмориллонита, промытый дистиллированной водой, высушивали при 80—100°. Фракцию образца < 0,5 мм помещали в кварцевые тигли слоем ~3 см, которые в течение ~3 ч нагревали в керамической печи до 250—260° и выдерживали при этой температуре 6 ч по аналогии с [3]. Полученный образец измельчали в фарфоровой ступке.

Из термообработанного Li-монтмориллонита готовили суспензию (концентрация 5—6 г/л) и обрабатывали утроенным относительно емкости обмена термически обработанной Li-формы минерала (~0,15 мг·экв/г) количеством цетилпиридиний бромида (концентрация 3·10⁻³ моль/л) в течение 5 сут. Полученный осадок дважды промывали дистиллированной водой путем декантации. Одну часть промытого осадка высушивали при комнатной температуре и использовали в

дальнейших исследованиях. Другую часть многократно отмывали водно-этанольной смесью в аппарате Сокслета, затем подвергали аналогичным операциям.

В приготовленных по изложенным методикам сорбентах определяли количество сорбированного модификатора методом сжигания. Удельные поверхности образцов по аргону оценивали методом тепловой десорбции [4]. Из хроматографических данных по общепринятой методике [5] получали константы Генри (K_1) и дифференциальные теплоты адсорбции \bar{Q}_a бензола и гексана на исследуемых сорбентах. В формулы (1)—(3) из работы [5] вносили коррективы, вводя в значения $P_{изм}$ поправку на давление насыщенного пара жидкости, находящейся в расходомере: $P_{изм} = P'_{изм} - P_w$, где $P'_{изм}$ — давление газа в расходомере; P_w — давление насыщенного пара жидкости. Поправкой на сжимаемость газа пренебрегали, так как давление в колонке незначительно превышает атмосферное (на 50—60 мм рт. ст.). Хроматографические измерения проводили на приборе Хром-3а с пламенно-ионизационным детектором в интервале температур 100—150°. Применяли колонку 300×0,4 см, газ-носитель — азот. Использовали сорбент фракции 0,1—0,5 мм. Объемная скорость газа-носителя 40 см³/мин.

Изложенный выше способ получения цетилпиридиниевых образцов на основе Li-монтмориллонита, содержащих различное количество сорбированного модификатора, обеспечивает максимально возможную и равную для обоих образцов степень проработки пакетов монтмориллонита органическими катионами. Следовательно, и количество поверхностных микропор на боковых гранях кристаллов рассматриваемых сорбентов, являющихся местами локализации молекул адсорбата при очень низких давлениях, будет одинаковым. Этим объясняются близкие значения констант Генри при адсорбции бензола на обоих образцах (табл. 1).

Таблица 1

Удельные объемы удерживания, константы Генри и дифференциальные теплоты адсорбции бензола при 120° на цетилпиридиниевом монтмориллоните

Исходный образец	Количество сорбированного модификатора, мг·экв/г	S_{Ar} , м ² /г	V_m , см ³ /г	K_1 , мкм	\bar{Q}_a , кДж/моль
Li-монтмориллопит	0,90	8,3	30,8	3,71	39
	3,22	8,8	30,5	3,47	38
Термообработанный Li-монтмориллонит	0,08	13,2	27,2	2,06	50
	0,22	7,6	7,3	0,96	39

Прогревание Li-монтмориллонита при 250—260°, как было отмечено ранее, приводит к смыканию большей части элементарных слоев монтмориллонита, и в результате значительное число поверхностных микропор исключается из участия в адсорбционно-разделительном процессе. Это приводит к существенному снижению удельного объема удерживания углеводородов, отнесенного к единице массы сорбента V_m . В то же время поверхность термообработанного Li-монтмориллонита, определенная по низкотемпературной адсорбции аргона (S_{Ar}), изменяется незначительно по сравнению с исходным образцом (8,3—8,8 м²/г). Это связано с тем, что уменьшение объема поверхностных микропор, в которых сорбируются углеводороды, не отражается на количестве сорбированного в условном монослое аргона и, следовательно, на эффективной удельной поверхности термообработанного Li-монтмориллонита, определенной по адсорбции этого газа. В результате снижается расчетная величина удельного объема удерживания, отнесенного к единице поверхности сорбента V_s , и, как следствие, константы Генри при адсорбции бензола (табл. 1).

Поскольку значение теплот адсорбции не зависит от величины удельной поверхности [6], то при взаимодействии адсорбирующихся молекул с одними и теми же активными центрами или при их сорбции в одних и тех же микропорах значения теплот должны быть одинаковыми. Это и наблюдается при адсорбции бензола на обычном и термообработанном образцах Li-монтмориллонита, модифицированных цетилпиридиний бромидом в избыточных относительно емкости обмена количествах.

Таблица 2

Удельные объемы удерживания, константы Генри и дифференциальные теплоты адсорбции углеводородов при 110° на цетилпиридиниевом монтмориллоните и октадециламмониевом каолините

Исходный образец	Количество сорбированного модификатора, мг-экв/г	S _{Ag} , м ² /г	Гексан			Бензол		
			V _т , см ³ /г	K ₁ , мкм	Q _а , кДж/моль	V _т , см ³ /г	K ₁ , мкм	Q _а , кДж/моль
Термообработанный Li-монтмориллонит	0,08	13,2	6,9	0,52	41	39,6	3,00	50
	0,22	7,6	1,4	0,18	35	9,8	1,29	39
Каолинит глуховский	0,27	34,6	5,4	0,16	30	16,5	0,48	42
	0,50	31,2	4,8	0,15	28,5	14,3	0,46	38

На образце термообработанного Li-монтмориллонита, модифицированном в пределах емкости обмена, наблюдаются более высокие значения теплот адсорбции бензола и гексана в сравнении с аналогичным образцом каолинита (табл. 2). Это нужно, по-видимому, отнести за счет неравномерного покрытия внешней поверхности сорбента модифицирующим слоем. Поскольку обменная способность термообработанного Li-монтмориллонита обусловлена участием в обменной реакции группировок $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Li}^+$ на боковых гранях кристаллов [2], то вполне вероятно наличие не покрытых модификатором участков базальной поверхности, на которых и будет происходить в первую очередь адсорбция молекул углеводородов. В пользу этого объяснения свидетельствует наблюдаемое экспериментально значительное размывание хроматографической полосы при адсорбции углеводородов на рассматриваемом сорбенте, обусловленное, скорее всего, энергетической неоднородностью его поверхности.

При увеличении количества предсорбированного модификатора на поверхности прогретого Li-монтмориллонита так же, как и у каолинита (табл. 2), имеет место закономерное снижение константы Генри и дифференциальной теплоты адсорбции бензола и гексана. Это объясняется более полным покрытием поверхности сорбента предсорбированным модифицирующим слоем. Идентичный характер изменения констант Генри и дифференциальных теплот адсорбции углеводородов на модифицированных в различной степени образцах термообработанного Li-цетилпиридиниевого монтмориллонита и октадециламмониевого каолинита свидетельствует о том, что в результате термической обработки Li-монтмориллонита происходит смыкание подавляющей части межслоевых промежутков. Катионные ПАВ сорбируются в основном на внешней поверхности этого образца, селективные участки которой (устья межслоевых промежутков, заселенных органическими катионами, или поверхностные микропоры) принимают относительно меньшее участие в процессах адсорбции и разделения углеводородов. Существенное отличие в численных значениях констант Генри (в 3—6 раз) на органопроизводных термообработанного монтмориллонита и каолинита является доказательством того, что в результате термообработки Li-монтмориллонита смыкается только часть его межслоевых промежутков.

1. Tarasevich Yu. I., Bondarenko S. V., Zhukova A. I. Adsorption behaviour and chromatographic separation of hydrocarbons on organosubstituted layer silicates.— In: Adsorption of hydrocarbons in microporous adsorbents — II. Berlin : Ac. Sci., 1982, v. 1, p. 100—107.
2. Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф. Д. Адсорбция на глинистых минералах.— Киев : Наук. думка, 1975.— 351 с.
3. Панасевич А. А., Максимова В. П. Оценка энергии гидратации обменных катионов слоистых силикатов.— Укр. хим. журн., 1976, 42, № 10, с. 1106—1108.
4. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. А. В. Киселева и В. П. Древинга.— М. : Изд-во МГУ, 1973.— 447 с.
5. Физико-химическое применение газовой хроматографии / А. В. Киселев, А. В. Иогансен, К. И. Сакодынский и др.— М. : Химия, 1973.— 255 с.
6. Де Бур Я. Динамический характер адсорбции.— М. : Изд-во иностр. лит., 1962.— 282 с.

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А. В. Думанского АН УССР, Киев

Поступила 19.05.83

УДК 541.18.046

АГРЕГАТИВНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ МОНТМОРИЛЛОНИТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО НИЗКО- И ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

З. М. Яремко, И. Г. Успенская

В настоящей работе изложены результаты исследования механизма агрегативной устойчивости водных суспензий натрий-монтмориллонита, модифицированного солями анилина, бензидаина и полиэтиленimina (молекулярная масса $20 \cdot 10^3$, $58 \cdot 10^3$ и $83 \cdot 10^3$).

Процесс модифицирования заключался в следующем. К сильно разбавленной водной дисперсии натрий-монтмориллонита (обменная емкость $96 \cdot 10^{-5}$ кг-экв/кг) приливали 0,2 %-ный водный раствор соли амина. Во всех опытах концентрацию твердой фазы после добавления модификатора поддерживали постоянной (1 кг/м^3). Через 24 ч после приготвления модифицированных дисперсий по оптической плотности

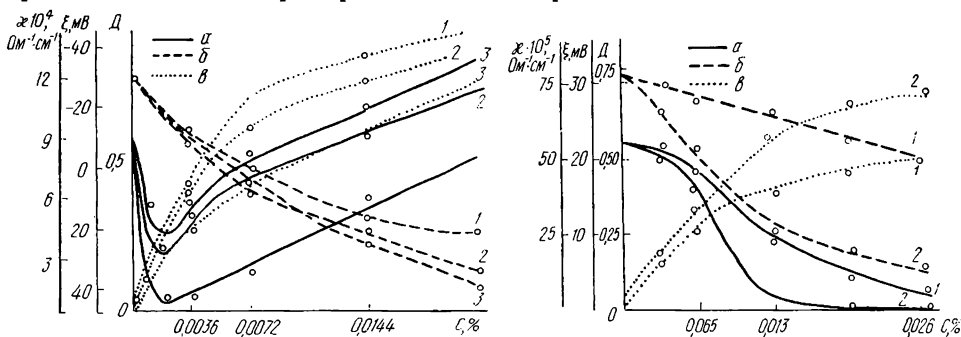


Рис. 1. Зависимость оптической плотности 0,1 %-ной суспензии монтмориллонита (а), электрокинетического потенциала (б), удельной электропроводности (в) от концентрации вводимого в систему полиэтиленimina различной молекулярной массы: 1 — 20000; 2 — 58000; 3 — 86000.

Рис. 2. Зависимость оптической плотности 0,1 %-ной суспензии монтмориллонита (а), электрокинетического потенциала (б), удельной электропроводности (в) от концентрации вводимых в систему анилина (1) и бензидаина (2) солянокислых.

оценивали их агрегативную устойчивость, известными методами измеряли электрокинетический потенциал частиц суспензий и удельной электропроводности дисперсионной среды (рис. 1, 2).

Известно, что при модифицировании монтмориллонита солями моно-, ди- и полиаминов происходит ионный обмен между межслоевыми неорганическими катионами натрия минерала и органическими, вследствие чего образуются органопроизводные минерала. Адсорбция орга-