

К. Г. МИЕССЕРОВ

К ВОПРОСУ О ПРИРОДЕ КИСЛОТНОСТИ АЛЮМОСИЛИКАТОВ

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 21 III 1952)

Вопрос о природе кислотности алюмосиликатов имеет исключительно большое теоретическое и практическое значение. Кислые алюмосиликаты как естественные, так и синтетические являются самыми распространенными катализаторами в нефтеперерабатывающей промышленности, а кислые почвы занимают значительные пространства на земном шаре.

Ряд исследователей объясняет кислые свойства алюмосиликатов исключительно тем, что на их поверхности находятся обменные ионы водорода, которые, по их мнению, и обуславливают каталитическую активность алюмосиликатов (1-7). В вопросе о природе почвенной кислотности существуют две точки зрения: одна из них объясняет кислотность почв и глин наличием на их поверхности ионов водорода, другая — ионов алюминия (8, 9).

Согласно гипотезе обменного водорода, взаимодействие кислой почвы или глины с раствором нейтральной соли сопровождается поглощением катионов соли и вытеснением в раствор эквивалентного количества ионов водорода, в результате чего в равновесном растворе образуется кислота. Появление алюминия в солевом растворе объясняется вторичной химической реакцией между образовавшейся кислотой и минеральной частью почвы. Согласно гипотезе обменного алюминия, происходит прямой обмен ионов алюминия на катионы соли, кислая же реакция солевой вытяжки обуславливается гидролизом образовавшейся соли алюминия.

Сторонники гипотезы обменного водорода в подтверждение своей точки зрения приводят ряд доводов, из которых, однако, ни один не дает основания утверждать, что кислотность алюмосиликатов обуславливается наличием на их поверхности именно ионов водорода. Например, способностью разлагать карбонатные растворы с выделением CO_2 может обладать и алюмосиликат, содержащий в качестве обменного катиона ион алюминия. Углекислая соль алюминия, образующаяся в результате вытеснения обменного алюминия катионом углекислой соли, вследствие высокого значения рН раствора, окажется полностью гидролизованной, а CO_2 выделится из раствора.

Б. Брунсом, Р. Бурштейном и др. (10) было показано, что способностью к инверсии тростникового сахара обладают не только алюмосиликаты, но и силикагель, в котором, как известно, отсутствуют кислые свойства. Ряд доводов в защиту той и другой гипотезы изложен в монографии В. А. Чернова (8), где автор показывает недостаточность доказательств, приводимых в защиту гипотезы обменного водорода.

Таким образом, несмотря на то, что выяснению природы почвенной кислотности посвящены многочисленные работы, вопрос этот продолжает оставаться дискуссионным.

Нами природа кислотности алюмосиликатов была установлена косвенным путем. Мы показали, что Н-алюмосиликаты вследствие своей неустойчивости не могут существовать в природе в свободном состоянии и переходят в Al-алюмосиликаты.

В качестве образцов для исследования были взяты: природный бентонит, прошедший кислотную активацию, промышленный синтетический алюмосиликат и силикагель, активированный окисью алюминия.

Образцы подвергались многократной обработке нормальным раствором соляной кислоты до практически полного удаления из них растворимого в кислоте алюминия, после чего они быстро отмывались от кислоты. Порции образцов обрабатывались затем параллельно нормальным раствором NaCl и слабым раствором соляной кислоты. Концентрация последней в растворе была близка к общей кислотности NaCl-вытяжки данного образца.

Обработка производилась непосредственно после отмывки от кислоты и через различные промежутки времени, а также после высушивания и прокаливания. В растворах после обработки определялась общая кислотность и содержание алюминия.

Общая кислотность растворов определялась титрованием щелочью с фенолфталеином, а содержание алюминия — по разности между общей кислотностью и содержанием свободной кислоты. Количество последней устанавливалось титрованием щелочью с добавлением раствора фтористого натрия. Фтористый натрий связывал алюминий в комплекс Na_3AlF_6 , который не обладал кислыми свойствами и не титровался щелочью. Результаты опытов приведены в табл. 1.

Из полученных данных видно, что обработка обоими растворами, произведенная непосредственно после отмывки образцов от 1 N HCl, практически не сопровождалась выделением алюминия в раствор кислоты, а для активированного бентонита — и в раствор хлористого натрия. Количество алюминия, выделившееся в раствор NaCl, составило для этого образца всего 0,14 м-экв/100 г при общей появившейся кислотности раствора 9,22 м-экв/100 г.

Таким образом, кислотность этого образца практически обуславливалась только ионами водорода. Количество алюминия, выделившееся в раствор хлористого натрия для других образцов, было несколько больше, но все же во много раз меньше общей кислотности раствора.

Обработка раствором NaCl образцов, простоявших с водой некоторое время, сопровождалась выделением более значительных количеств алюминия. Для активированного бентонита это количество через 2 часа составило 2 м-экв/100 г при неизменившейся общей кислотности раствора. Через сутки в раствор выделилось уже 6,05 м-экв/100 г алюминия, через трое суток — 7,63 м-экв/100 г.

Появление алюминия в NaCl-вытяжке не могло объясняться растворяющим действием кислоты, так как обработка тех же образцов раствором кислоты не сопровождалась выделением алюминия. Следовательно, появление алюминия в растворе хлористого натрия могло обуславливаться только тем, что полученные Н-алюмосиликаты были неустойчивы и самопроизвольно с течением времени переходили в Al-замещенные алюмосиликаты.

Повышение температуры ускоряло этот процесс.

Неустойчивость Н-алюмосиликатов и переход их в Al-алюмосиликаты, который осуществляется за счет алюминия, содержащегося в самом алюмосиликате, позволяет сделать заключение о том, что кислотность как естественных, так и синтетических алюмосиликатов обуславливает-

Таблица 1

Обработка 1 N NaCl и раствором HCl слабой концентрации алюмосиликатов, из которых предварительной обработкой 1 N HCl был удален почти весь растворимый в кислоте алюминий (5 г измельченного образца взбалтывались с 60 мл раствора в течение 15 мин.)

Образец алюмосиликата	Когда произведена обработка растворами	Обработка слабым раствором HCl		Обработка раствором NaCl	
		общая кислотность раствора после обработки	колич. выделивш. алюминия	общая кислотность раствора после обработки	колич. выделивш. алюминия
Активированный бентонит	Непосредственно после отмывки от кислоты	8,78	0,14	9,22	0,14
	Через 2 часа	8,78	0,07	9,36	2,02
	„ 3 „	8,78	0,07	9,43	2,09
	„ 1 сутки	8,57	0,0	9,36	6,05
	„ 3 суток	8,21	0,14	9,22	7,63
	После высушивания	7,78	0,22	8,06	5,04
	После прокаливания	7,13	1,22	9,36	8,21
Синтетический алюмосиликат	Непосредственно после отмывки от кислоты	8,49	0,14	5,11	0,65
	Через 3 часа	8,35	0,07	5,18	2,16
	„ 2 суток	8,35	1,15	6,19	5,4
	После высушивания	8,35	3,82	6,19	5,62
	После прокаливания	8,28	3,17	6,41	5,83
Силикагель, активированный окисью алюминия	Непосредственно после отмывки от кислоты	7,63	0,00	4,32	0,29
	Через 1 сутки	7,63	0,07	4,39	2,59
	„ 3 суток	7,63	0,43	4,32	3,60

Примечание. Результаты опытов выражены в м-экв/100 г.

ся наличием на их поверхности исключительно обменных ионов алюминия.

В. И. Вернадский⁽¹¹⁾ дал представление об алюмосиликатах как о сильных алюмокремневых кислотах. С этой точки зрения кислые алюмосиликаты должны рассматриваться как алюминиевые соли алюмокремневой кислоты.

Поступило
21 III 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Ю. А. Битепаж, ЖОХ, 17, 199 (1947). ² Б. Л. Молдавский и Л. С. Бездель, ЖОХ, 16, 1638 (1946). ³ А. П. Баллоди и К. В. Топчиева, Усп. хим., 20, 161 (1951). ⁴ R. Hansford, Ind. Eng. Chem., 39, 849 (1947). ⁵ A. Grenall, ibid., 40, 2148 (1948). ⁶ Ch. Thomas, ibid., 41, 2564 (1949). ⁷ G. Mills, E. Wodeker and A. Oblod, J. Am. Chem. Soc., 72, 1554 (1950). ⁸ В. А. Чернов, О природе почвенной кислотности, изд. АН СССР, 1947. ⁹ К. К. Гедройц, Учение о поглотительной способности почв, 1932. ¹⁰ Б. Брунс, Р. Бурштейн, Н. Федотов и М. Лившиц, ЖФХ, 11, 7 (1938). ¹¹ В. И. Вернадский и С. И. Курбатов, Земные силикаты, алюмосиликаты и их аналоги, 1937.