

К. Г. МИЕССЕРОВ

**ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОЙ ОБРАБОТКИ ГЛИН НА ИЗМЕНЕНИЕ  
ИХ ОБМЕННОЙ СПОСОБНОСТИ**

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 23 IX 1952)

Природные алюмосиликаты — глины — применяются в качестве катализаторов в нефтеперерабатывающей промышленности. Каталитической активностью обладают только кислые глины. Природные глины в качестве поглощенных оснований содержат обычно ионы щелочных и щелочноземельных металлов. Для замещения этих катионов на ион водорода глины обрабатывают раствором кислоты.

Обработка глин кислотой сопровождается падением их обменной способности. В. И. Парамонова (1) объясняет этот факт тем, что обработка почв и глин кислотой приводит к частичному разрушению алюмосиликата и появлению в растворе ионов алюминия. Последние адсорбируются поверхностью отрицательно заряженных частиц, а при последующей промывке водой или другим раствором с повышенным значением pH дают коллоидный гидрат окиси алюминия, который уменьшает обменную способность глин по отношению к катионам.

Е. И. Ратнер (2) снижение емкости обмена в результате обработки почв растворами кислот и солей алюминия объясняет только трудностью замещения ионов водорода и ионов алюминия катионами нейтральных солей. Томас (3) нашел, что обработка монтмориллонита горячей кислотой приводит к получению образцов с большей кислотностью, чем обработка кислотой на холоду. Автор объяснил это явление тем, что обработка монтмориллонита горячей кислотой сопровождается удалением части алюминия октаэдрического слоя и переходом остающегося алюминия в тетраэдрическую координацию. Согласно точке зрения Томаса (4), кислотность алюмосиликатов обуславливается только тетраэдрической связью алюминия с кислородными атомами, которые в свою очередь связаны с атомами кремния. По представлению Гофмана, Энделя и Вильма (5), решетка монтмориллонита состоит из двух слоев тетраэдров SiO<sub>4</sub>, между которыми находится слой алюминиевых октаэдров (см. рис. 1). Проекция этой решетки на плоскость, перпендикулярно оси *c*, представляет собой шестичленные кольца, состоящие из атомов Si и O (см. рис. 2). По мнению авторов, обменные катионы находятся на границе слоя SiO<sub>4</sub>, т. е. через кислород свя-

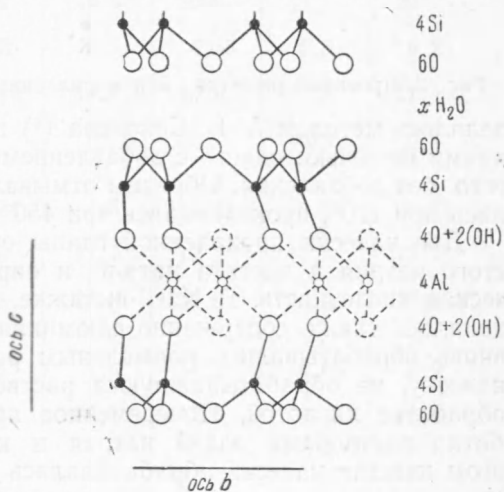


Рис. 1. Строение решетки монтмориллонита по Гофману, Энделю и Вильму

заны с атомом кремния. Данное Гофманом, Эндемем и Вильмом представление на строение решетки монтмориллонита позволило объяснить приводимые ниже результаты наших опытов, которые были поставлены с целью установить причину влияния обработки глин кислотой на изменение их обменной и гидролитической кислотности.

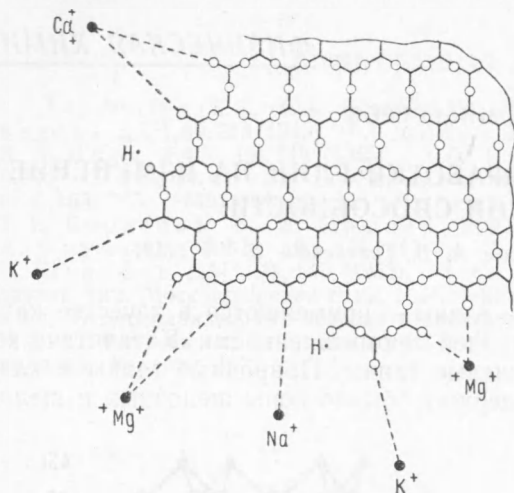


Рис. 2. Проекция решетки монтмориллонита

определялось методом А. В. Соколова (6) по разности между двумя титрованиями щелочью: одного с добавлением раствора фтористого натрия, другого без добавления. Образцы отмывались водой от иона  $Cl^-$ , высушивались при  $110^\circ$ , прокаливались при  $450^\circ$  и взвешивались.

Две навески прокаленной глины обрабатывались растворами хлористого натрия и ацетата натрия, и определялась обменная и гидролитическая кислотность. В  $NaCl$ -вытяжке, помимо общей кислотности, определялось также содержание алюминия. После отмывки от соли образцы вновь обрабатывались нормальным раствором  $HCl$  (включая и третью навеску, не обрабатывавшуюся растворами солей) аналогично первой обработке кислотой. Попеременное прокаливание образцов и их обработка растворами солей натрия и кислоты проводились 5 раз. При этом каждая навеска обрабатывалась всегда одним и тем же раствором соли, а содержание алюминия определялось в солянокислой вытяжке только для третьей навески глины.

Данные табл. 1, в которой приведены результаты опытов, показали, что каждый цикл обработки сопровождается уменьшением взятой навески вещества. Последнее обстоятельство обуславливалось разрушающим действием на глину раствора соляной кислоты, а для образца, обрабатывавшегося раствором  $CH_3COONa$ , также и разрушающим действием гидролитической щелочи. Если расчет кислотности глины велся на исходную навеску, то указанная выше обработка образцов не сопровождалась одновременным уменьшением их обменной и гидролитической кислотности. Правда, гидролитическая кислотность образца бентонита, обрабатывавшегося раствором  $CH_3COONa$ , несколько падала, но объяснялось это только тем, что щелочь, образовавшаяся в результате гидролиза, диспергировала частички, которые и уносились с раствором во взвешенном состоянии; гидролитическая кислотность образца, обрабатывавшегося только раствором соляной кислоты и рассчитанная на исходную навеску, составила после 5-го цикла обработки 28,8 мэкв/100 г, т. е. оказалась равной гидролитической кислотности исходного образца.

Результаты опытов привели нас к заключению, что убыль в весе при обработке активированного бентонита кислотой в очень незначительной степени обязана растворению содержащейся в образце свободной окиси

Методика опытов заключалась в следующем. Три навески измельченного образца активированного бентонита подвергались 10-кратной обработке нормальным раствором соляной кислоты. Растворы декантировались с остатка в мерные колбы и нейтрализовались щелочью, затем добавлялось небольшое количество концентрированной  $HCl$  с целью перевести образовавшиеся основные формы алюминия в  $AlCl_3$ .

Содержание алюминия в солянокислой вытяжке опре-

алюминия. Повидимому, большая часть свободной окиси алюминия была удалена при кислотной активации природного бентонита. В наших опытах удаление оставшейся окиси алюминия, вероятно, достигалось за первые два цикла обработки, так как, начиная с третьего цикла обработки, количество переходящего в раствор алюминия делалось постоянным и примерно равным гидролитической кислотности образца.

Таблица 1

Количество алюминия, выделяющегося в раствор HCl за одну 10-кратную обработку, и происходящее при этом изменение обменной и гидролитической кислотности. (Образец — активированный бентонит; обменная кислотность исходного образца 8,4; гидролитическая кислотность 28,2. Навески образцов в г, остальные величины в мэкв/100 г)

	Обработка 1 N растворами NaCl, CH <sub>3</sub> COONa и HCl				
	1-я	2-я	3-я	4-я	5-я
Количество алюминия, выделившееся в раствор кислоты . . . . .	68,4	46,4	30,8	33	29
Навеска, остающаяся после обработки образца раствором HCl . . . . .	4,75	4,7	4,55	4,5	4,25
Обменная кислотность, рассчит. на исходную навеску . . . . .	10,8	10,8	10,8	10,8	11,4
Содержание свободной кислоты в вытяжке . . . . .	0	0	0	0,3	0,6
Навеска, остающаяся после обработки образца растворами NaCl и HCl . . . . .	4,7	4,6	4,4	4,3	4,15
Обменная кислотность, рассчит. на оставшуюся навеску . . . . .	11,4	11,7	12,2	12,5	13,7
Гидролитич. кислотность, рассчит. на взятую навеску . . . . .	28,8	28,8	27,6	25,2	25,2
Навеска, остающаяся после обработки образца растворами CH <sub>3</sub> COONa и HCl . . . . .	4,6	4,4	4,2	4,05	3,9
Гидролитич. кислотность, рассчит. на оставшуюся навеску . . . . .	31,3	32,7	32,8	31,1	32,3

Мы предположили, что алюминий, выделявшийся в раствор, начиная с третьего цикла обработки, являлся обменным алюминием. Ранее нами было установлено (7), что H-алюмосиликаты, получаемые при обработке алюмосиликатов раствором минеральной кислоты, неустойчивы и переходят в Al-алюмосиликаты. Таким образом, очень вероятно, что в приводимых опытах высушивание и прокаливание обработанной кислотой глины приводило к замещению всех ионов водорода, обуславливающих ее гидролитическую кислотность, на ионы алюминия.

Поскольку, видимо, вся свободная окись алюминия была удалена из бентонита за первые два цикла обработки, дальнейший переход H-глины в Al-глину мог осуществляться только за счет алюминия октаэдрического слоя, т. е. происходила внутримицеллярная нейтрализация. Сделанный вывод подтверждается также тем, что NaCl-вытяжка образца, подвергнувшегося в течение 3 мес. попеременной обработке нормальным раствором соляной кислоты и прокаливанию, содержала почти исключительно ионы алюминия.

Таким образом, если убыль в весе может быть обусловлена лишь в незначительной степени растворением в кислоте свободной окиси алюминия, то остается предположить, что обработка активированного бентонита кислотой сопровождается уменьшением размеров его решетки, которое происходит за счет удаления пограничных атомов кремния.

Однако уменьшение размеров решетки, видимо, не сопровождается снижением числа пограничных атомов кремния. Следовательно, на место каждого удаленного пограничного атома кремния появляется новый. Из сказанного следует также, что обработка бентонита кислотой должна приводить к увеличению числа пограничных атомов кремния на единицу веса глины, а следовательно, и к увеличению обменной и гидролитической кислотности, рассчитываемых на остающуюся навеску.

Таким образом, увеличение кислотности глин монтмориллонитовой группы в результате обработки их кислотой определяется не удалением части алюминия октаэдрического слоя с переходом остающегося алюминия в тетраэдрическую координацию, как это считал Томас, а увеличением числа обменных центров на единицу веса глины вследствие уменьшения размеров решетки, а также замещением поглощенных оснований на ион водорода.

Нами (8) было показано, что для того, чтобы у глины появилась обменная и гидролитическая кислотность, необходимо заместить на ион водорода только те основания, которые связаны с истинными обменными центрами, т. е. центрами, обусловленными алюмосиликатом. Основания, заместившие водород в гидроксильных группах кремнезема, нельзя считать ответственными за обменную способность глин; поглощенные кремнеземом основания способны обмениваться на другие катионы только вследствие своей большей подвижности по сравнению с ионами водорода или алюминия.

Мы установили, что чистый силикагель также способен приобретать обменную способность, если его обработкой растворами с величиной  $pH > 7$  заменить содержащиеся в нем ионы водорода на ион натрия либо другой щелочной или щелочноземельный катион. На этом основании мы считаем неправильным судить о величине обменной способности природных глин по количеству содержащихся в них катионов, способных обмениваться на другие основания, так как только часть из этих катионов связана с истинными обменными центрами.

Мы предлагаем определять величину обменной способности глин (или емкость поглощения) после того, как последние предварительно обработаны слабым раствором кислоты. При такой обработке необратимо удалятся все связанные с кремнеземом катионы, и величиной появившейся гидролитической кислотности будет характеризоваться истинная обменная способность глины, так как только сильная алюмокремневая кислота (алюмосиликат) обладает подвижным ионом водорода или заместившим его ионом алюминия.

Результаты наших опытов, которые мы не приводим в настоящей работе, позволили заключить, что в природных алюмосиликатах гидролитической кислотностью не учитываются ионы H или Al, связанные с необменными центрами.

Поступило  
22 IX 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. И. Парамонова, Колл. журн., 6, 259 (1940). <sup>2</sup> Е. И. Ратнер, Из результатов вегетационных опытов и лабораторных работ, под ред. Д. Н. Прянишникова, 16, 281 (1935). <sup>3</sup> Ch. Thomas, J. Hickey, G. Stecker, Ind. Eng. Chem., 42, 866 (1950). <sup>4</sup> Ch. Thomas, *ibid.*, 41, 2564 (1949). <sup>5</sup> U. Hofmann, K. Endeil, D. Wilm, Ang. Chem., 47, 539 (1934). <sup>6</sup> А. В. Соколов, Химизация соцземледелия, 7 (1939). <sup>7</sup> К. Г. Миессеров, ДАН, 84, 1009 (1952). <sup>8</sup> К. Г. Миессеров, ДАН, 87, № 4, 627 (1952).