

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Н. Е. ВЕДЕНЕЕВА

**СВЯЗЬ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ТИАЗИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ
С СОСТОЯНИЕМ ИХ ФИКСАЦИИ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ
ПОВЕРХНОСТИ**

(Представлено академиком А. В. Шубниковым 3 V 1954)

Настоящая работа проведена в целях выяснения природы спектрального сдвига, наблюдаемого на суспензиях монтмориллонита, окрашенных красителями группы метиленового голубого (¹). В очищенную электродиализом монтмориллонитовую глину № 1 введены были обменные катионы: Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} . Полученные образцы вместе с электродиализованной и природной глиной исследовались в виде суспензий, приготовленных и

окрашенных метиленовым голубым в идентичных условиях. Каждый образец был представлен тремя пробами: а) исходной, б) с добавкой раствора KCl и в) прогретой в течение 10 мин. в кипящей воде. Суспензии (в кюветках или в виде капель на предметных стеклах) фотометрировались в отраженном свете при помощи фотометра, снабженного интерференционными светофильтрами. Эталоном служили неокрашенные суспензии (¹). Полученные кривые сопоставлены на рис. 1. Кривые нанесены сверху вниз в порядке: природный образец, образцы с Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ и электродиализованный.

Кривые исходных суспензий (рис. 1, а) делятся на 2 группы. У четырех верхних кривых максимум расположен около $\lambda = 580$ мμ, а другой, слабый — около 670 мμ. У двух нижних сильно выражен последний максимум и слабо — коротковолновой. Неожиданным является сходство образца, насыщенного K^+ , с электродиализованным (H^+). Добавление к суспензиям ионов K^+ (рис. 1, б) уничтожает коротковолновые максимумы и делает все кривые одинаковыми.

Нагревание усиливает поглощение в области длинноволнового максимума (рис. 1, в): обе нижние кривые становятся сходными с кривыми рис. 1, б; у верхней группы кривых варьирует соотношение высот коротковолнового ($\lambda = 600$ мμ) и длинноволнового максимумов. На всех кривых имеется новый максимум ($\lambda = 650$ мμ).

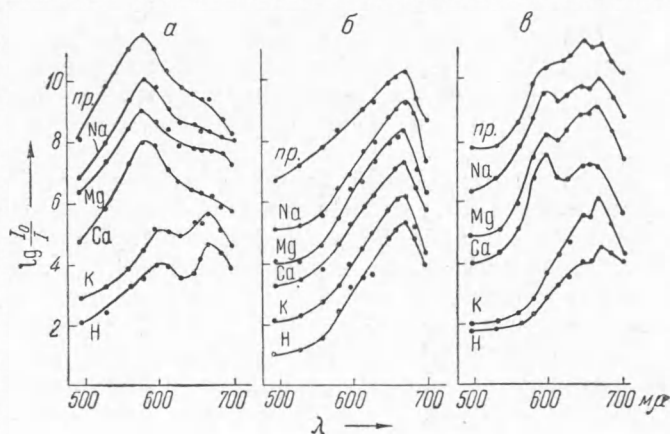


Рис. 1. Спектральные кривые метиленового голубого на глине № 1. а — исходные суспензии, б — с добавкой KCl , в — прогретые до 100 °C

У двух других монтмориллонитовых глин (№ 2 и № 3) исходные суспензии и суспензии с KCl повторяют картину рисунка 1, а и б. Кривые прогретых суспензий (образцы с ионами Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}), выглядят иначе, чем у глины № 1 (см. рис. 2б). Таким образом, результаты прогревания окрашенных суспензий более индивидуальны, чем в случае добавления к ним KCl.

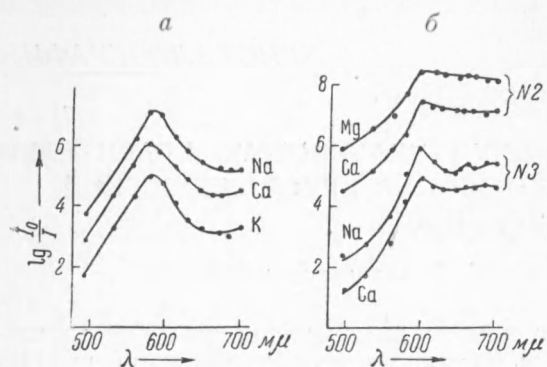


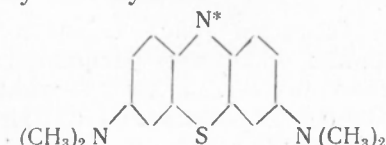
Рис. 2. а — спектральные кривые бензидина на глине № 1. б — спектральные кривые метиленового голубого: сверху — на глине № 2, внизу — на глине № 3

Крупные одновалентные ионы (например, NH_4^+ , Cs^+) меняют спектральные кривые в точности так же, как ионы K^+ . Для ионов, создающих противоположный спектральный эффект (Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}), характерна большая величина отношения eZ/r заряда к радиусу. В первом случае оно $\leq 0,8$, во втором $\geq 1,0$. Н-монтмориллонит ведет себя, как К-монтмориллонит, очевидно, потому, что обменным

катионом в нем несомненно является не H^+ , и гидроксоний H_3O^+ , по значению eZ/r относящийся к первой группе ионов. Итак, значением eZ/r обменных катионов определяется тип спектра адсорбированного на монтмориллоните метиленового голубого.

Этот неожиданный вывод и особенности поведения прогретых в окрашенном состоянии суспензий* не укладываются в рамки предположения об адсорбции метиленового голубого в двух состояниях полимеризации: моно- и димерном**. Опираясь на современные работы по гетерогенному катализу, мы будем считать, как в случае бензидина⁽²⁾, что полоса $\lambda = 580 \text{ мμ}$ создается дублетной фиксацией катиона метиленового голубого на грани (001). Полосу $\lambda = 670 \text{ мμ}$ (близкую к полосе $\lambda = 656,5 \text{ мμ}$ мономера в водном растворе⁽⁴⁾) мы отнесем за счет того же катиона в состоянии простой ионной связи с поверхностью.

При дублетной адсорбции параметры решетки катализатора имеют первостепенное значение⁽⁵⁾. Небольшие изменения их (а значит, и параметров плоских сеток адсорбирующих граней) сказываются на состоянии фиксированной молекулы. Мы можем, следовательно, ожидать того же для катиона метиленового голубого, если сетка грани (001) соответствует его геометрическим особенностям. Такое соответствие безусловно имеется, поскольку молекула



этого красителя длиной в 12,5 и шириной в 3,8 Å⁽⁶⁾ перекрывает ряд из шести смежных ионов длиной в 12,8 Å (на поверхности чешуйки монтмориллонита)***. В согласии с данными⁽⁷⁾ о состоянии метиленового

* Прогретые до окрашивания ведут себя как исходные.

** К мнению такого рода (для случая адсорбированного на $\gamma = \text{Al}_2\text{O}_3$ кристаллического фиолетового), повидимому, склоняются некоторые авторы⁽³⁾.

*** См. рис. 5 в⁽²⁾.

голубого в растворах мы будем считать активными не только аминогруппы, но и центральный атом азота N^* . Рисунок плоской сетки грани (001) допускает такое положение молекулы: закрепившись при помощи аминогруппы, она располагается над рядом из шести ионов, причем атом азота N^* связывается с одним из ионов в соседнем параллельном ряду (с вдвое большими межуатомными расстояниями⁽²⁾). В таком состоянии закрепления метиленовый голубой, по одним только соображениям симметрии, должен быть более чувствителен к искажениям плоской сетки, чем бензидин, закрепленный в более выгодных с этой точки зрения условиях⁽²⁾. Поэтому, если параметры плоской сетки грани (001) и меняются в зависимости от значения eZ/r , то можно все же ожидать, что спектр бензидина нечувствителен к составу обменных катионов. Действительно, кривые рис. 2 а для образцов глины № 1 с ионами Na^+ , Ca^{2+} и K^+ подтверждают это предсказание.

Различны не только геометрические условия дублетной адсорбции бензидина и метиленового голубого, но — по причинам химического характера — и силы, которым она обязана своим возникновением. Об этом свидетельствует направление сдвига полосы поглощения при переходе от простой к дублетной фиксации: у бензидина — в длинноволновую область, у метиленового голубого — наоборот. Это позволяет нам не придерживаться во всей строгости схемы, данной для бензидина. Мы будем в дальнейшем считать, что прочность ионной связи, которая у бензидина играет столь важную роль⁽²⁾, у метиленового голубого отступает на второй план. Тем самым определяющее значение приобретают факторы структурного порядка.

Это утверждение позволяет объяснить и предсказать многое из наблюдаемого.

а) Если дублетная фиксация имеет место и у каолинита*, несмотря на менее прочную связь с катионами, то большие размеры и лучшая кристалличность его чешуек должны благоприятствовать такой фиксации. Действительно, спектральная кривая метиленового голубого на каолините (с максимумом $\lambda = 580$ м μ) не меняется ни при нагревании, ни при добавлении KCl.

б) Противоположный случай наблюдается у «бейделлитов» (продукты преобразования гидрослюд): электронный микроскоп⁽⁸⁾ указывает на их высокую дисперсность, а электрографическое исследование⁽⁹⁾ — на меньшую упорядоченность решеток, нежели у монтмориллонита. Прочность ионной связи с катионами у «бейделлитов» того же порядка, как у последнего. «Бейделлиты» сразу дают кривые такого типа, как на рис. 1, б. Если вначале на спектральной кривой и есть коротковолновой максимум, то он через несколько часов исчезает без помощи KCl. Нагревание лишь ускоряет такой процесс.

в) Замена групп $N(CH_3)_2$ в молекуле метиленового голубого на NH_2 дает молекулу тионина с более простой конфигурацией. Можно думать, что ее двойное закрепление на поверхности монтмориллонита окажется более устойчивым. Действительно, несмотря на очень сходное в остальном поведение, тионин, в отличие от метиленового голубого, нечувствителен к нагреванию окрашенных суспензий монтмориллонита.

В итоге можно высказать утверждение, что ионы с малым значением eZ/r чем-то вредят совершенству плоской сетки грани (001).

Исследование образцов монтмориллонита с разными обменными катионами в электронном микроскопе приводит авторов работы⁽¹⁰⁾ к заключению, что ионы Na^+ , а особенно ионы Ca^{2+} , способствуют упорядоченному слипанию краев чешуек монтмориллонита, ведущему к образованию плоских агрегатов псевдогексагонального габитуса

* Ранее мы считали, ориентируясь на бензидин, что такое предположение исключается.

с отчетливо регистрируемыми на снимках углами в 120° . В случае иона O_3H^+ (который входит в группу ионов с малым значением eZ/r) эта способность отсутствует. Ясно, что при упорядоченном слипании чешуек уменьшается искажающее влияние их краевой зоны на плоскую сетку грани (001). Этот, всегда дефектный, участок любой грани у крупных чешуек составляет небольшую часть их поверхности, а у очень мелких — всю или почти всю. Сопоставление данных электронной микроскопии с нашими приводит, следовательно, к такому выводу: катионы с $eZ/r \geq 1,2$, содействуя правильному слипанию краев чешуек, увеличивают их размеры и тем способствуют дублетной адсорбции красителя.

Явления, которые обнаруживает электронный микроскоп⁽¹⁰⁾, позволяя объяснить эффект нагревания окрашенных суспензий распадом упорядоченных агрегатов и образованием при охлаждении новых, менее совершенных. Краситель играет при этом активную роль, так как в отсутствие его суспензия возвращается в исходное состояние. Эта роль принадлежит, несомненно, катиону, связанному с поверхностью простой ионной связью, ибо устойчивая дублетная связь (случай тионина) оказывает, повидимому, защитное от распада агрегированных чешуек действие.

Приношу искреннюю благодарность Л. Г. Ченцовой, выполнившей экспериментальную часть работы.

Институт кристаллографии
Академии наук СССР

Поступило
23 III 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Е. Веденеева, ЖФХ, **21**, 881 (1947). ² Н. Е. Веденеева, Колл. журн., **12**, 17 (1950). ³ Т. П. Кравец, А. Л. Песькина, З. В. Жидкова, Изв. АН СССР, сер. физ., **14**, 493 (1950). ⁴ E. Rabinowitch, L. Epstein, J. Am. Chem. Soc., **63**, 69 (1941). ⁵ А. М. Рубинштейн, Усп. химии, **21**, 1287 (1952). ⁶ W. H. Taylor, Zs. Krist., **91**, 450 (1935). ⁷ G. N. Lewis, O. Goldschmid, T. T. Magel, J. Biegeleisen, J. Am. Chem. Soc., **65**, 1150 (1943). ⁸ М. Ф. Видулова, Тр. ВСЕГЕИ, Сборн. **2,3** (1950). ⁹ Б. Б. Звягин, ДАН, **86**, 149 (1952). ¹⁰ A. Mathieu-Sigaud, J. Mering, J. Perrin-Bonnet, Bull. Soc. franç. minér., crist., **74**, 439 (1951).