

Поскольку стабилизирующее и флокулирующее действие полиэлектролитов определяется соотношением кинетики адсорбции и коагуляции, можно прийти к выводу, что оно будет определяться всеми факторами, влияющими на кинетику адсорбции и коагуляции: концентрацией дисперсии, концентрацией полимера в системе и в исходном растворе, способом введения полиэлектролитов в систему и др. Проанализируем известные факты с помощью уравнения (2). Предположив, что  $W_{11} \gg W_{12}$  и  $W_{22} \gg W_{12}$ , уравнение (2) можно с достаточной точностью использовать в виде

$$Q = Y_{\infty}^2 W (2\sigma_{12} Y_1 Y_2)^{-1}. \quad (3)$$

Из уравнения (3) получаем, что минимум агрегативной устойчивости наблюдается при  $Y_1 = Y_2$ , то есть при равном числе покрытых и непокрытых частиц [4, 5]. В работе [6] обнаружено неоднозначную зависимость агрегативной устойчивости от количества введенного полиэлектролита при различных концентрациях дисперсии, которую можно объяснить тем, что при низких степенях модифицирования  $Y_1 > 0,5$ , и дальнейшее увеличение  $Y_2 = (1 - Y_1)$  приводит к увеличению произведения и уменьшению агрегативной устойчивости, а при высоких степенях модифицирования, когда  $Y_1 < 0,5$ , наблюдается обратная зависимость. Скорость коагуляции будет максимальной, равной скорости коагуляции, по Смолуховскому, до тех пор, пока в системе будут исходные и модифицированные частицы. При исчезновении одних из них скорость коагуляции резко падает [5].

Таким образом, рассмотрение кинетики коагуляции и адсорбции полиэлектролитов позволяет сделать вывод, что стабилизация и флокуляция дисперсий полиэлектролитами осуществляется в рамках теории ДЛФО без привлечения концепции «мостичной связи».

1. Яремко З. М. Исследование устойчивости малоцентрированных высокодисперсных суспензий: Автореф. дис. ... канд. хим. наук.— Киев, 1978.— 22 с.
2. Ash S. G., Clayfield E. J. Effect of polymers on the stability of colloids.— J. Colloid and Interface Sci., 1976, 55, N 3, p. 645—657.
3. Ковылов А. Е., Ефремов И. Ф. Регулярная структура осадков дисперсных частиц, стабилизированных поверхностно-активными веществами.— В кн.: Тезисы докладов VII Всесоюзной конференции по коллоидной химии и физико-химической механике. Секция А—Д. Минск: Наука и техника, 1977, с. 11.
4. Изучение флокуляции гидрофобных зольей растворимыми полимерами методом поточной ультрамикроскопии. 1. Флокуляция гидрозолей золота добавками полиэлектролитов / А. А. Баран, Я. Я. Васько, Б. В. Дерягин и др.— Коллоид. журн., 1976, 38, № 1, с. 8—15.
5. Изучение флокуляции гидрофобных зольей растворимыми полимерами методом поточной ультрамикроскопии. 3. Флокуляция отрицательно заряженного золя иодистого серебра добавками катионных полиэлектролитов / А. А. Баран, Н. К. Тусупбаев, И. М. Соломенцева и др.— Там же, 1980, 42, № 1, с. 11—18.
6. Flokulacione i sedimentacione osobine suspenzija Na—koalinita / M. Gilde, M. Borbaly, F. Szanto, L. Dakovic.— Hemijska industrija, 1978, 32, N 9, s. 616—621.

Львовский государственный университет  
Львовский политехнический институт

Поступила  
19.03.80

УДК 541.183.2:543.142:628

## СОРБЦИЯ ФУКСИНА МОНТМОРИЛЛОНИТОМ

В. Е. Дорошенко, Ю. И. Тарасевич

Трифенилметановые красители были применены в качестве молекул-зондов для идентификации типа кислотных центров на поверхности слоистых силикатов, определения их силы, установления роли обменных катионов и остаточных молекул воды в формировании кислотно-

сти [1, 2]. Настоящая работа является продолжением этих исследований и посвящена изучению закономерностей и механизма сорбции трифенилметанового красителя фуксина (Ф) из водных растворов на монтмориллоните.

В качестве объекта исследования был взят очищенный от примесей природный образец монтмориллонита Огланлинского месторождения (ТССР). Его катионзамещенные (K-, Na-, Ca-, Mg- и  $Co^{2+}$ -) формы получали по методике [3]. Адсорбцию фуксина на полученных образцах изучали по [4]. Параллельно с адсорбционными измерениями в равновесном растворе определяли содержание вытесненного неорганического катиона, используя атомно-абсорбционную установку СФПА-4.

Спектры диффузного отражения получали на спектрофотометре СФ-10. Дифрактограммы образцов снимали на рентгеновской установке «Тиг М-62». Для спектральных и рентгеновских исследований готовили препараты монтмориллонита с сорбированным красителем. К навеске минерала 0,3 г приливали 60 мл раствора красителя с концентрацией 10–40 мг/л. Дисперсии встряхивали в течение 12 ч и для отделения сорбента центрифугировали при 8000 об/мин. Влажный образец минерала с сорбированным красителем помещали в специальную кювету или наносили на кварцевую подложку, затем регистрировали спектр диффузного отражения или снимали дифрактограммы. После высушивания препаратов на воздухе при 100–150° измерения повторяли.

Изотермы сорбции из водных растворов Ф различными катионзамещенными формами монтмориллонита приведены на рис. 1. Все они имеют лэнгмюровскую форму, причем начальные участки практически совпадают с осью ординат. Максимальная сорбционная емкость сорбентов по отношению к Ф достигается при малых равновесных концентрациях ( $\sim 10^{-5}$  моль/л). Это указывает на высокую избирательность монтмориллонита к данному красителю, а также на то, что при небольших концентрациях краситель полностью извлекается из воды монтмориллонитом. Наибольшей сорбционной емкостью по отношению к Ф обладает Na-монтмориллонит. Это объясняется меньшей энергией взаимодействия с поверхностью алюмосиликатных слоев гидратированных одновалентных катионов  $Na^+$  по сравнению, например, с  $Ca^{2+}$ - и  $Co^{2+}$ -катионами.

#### Количество вытесненных ионов $Co^{2+}$ из Со-монтмориллонита и сорбированного фуксина

$C_p \cdot 10^4$ , моль/л	$a$ , ммоль/г	$a'$ , мг-экв/г	$C_p \cdot 10^4$ , моль/л	$a$ , ммоль/г	$a'$ , мг-экв/г
0	0,23	0,23	22	0,62	0,41
0	0,43	0,43	31	0,65	0,43
4,1	0,55	0,42	39	0,65	0,43
12,8	0,58	0,40	49	0,65	0,43

В таблице сопоставлены количества вытесненных катионов  $Co^{2+}$  ( $a'$ ) из Со-монтмориллонита и сорбированного красителя ( $a$ ). Их анализ позволяет сделать вывод о том, что сорбция Ф происходит в основном по ионообменному механизму. Незэквивалентность количества вытесненного неорганического катиона и сорбированного красителя в области более высоких равновесных концентраций  $C_p$  можно объяснить тем, что Ф в этих условиях сорбируется из водного раствора в виде одно-, двух- и трехзарядных катионов и ассоциатов.

Краситель сорбируется не только на внешней, но и на внутренней поверхности минерала. На это указывают величины первых базальных рефлексов высушенных образцов ( $d_{001}=1,65$  и  $1,75$  нм для Na- и Ca-формы монтмориллонита соответственно). Значение первого базально-

го отражения монтмориллонита, насыщенного фуксином из водного раствора, мало зависит от рода обменных катионов и равно в среднем 1,7 нм. Следовательно, толщина межслоевого промежутка составляет  $\sim 0,76$  нм [3]. Эффективный диаметр  $\Phi$ , рассчитанный по данным молекулярной рефракции, равен 0,672 нм [5]. Мы попытались оценить толщину иона  $\Phi$ , приняв толщину и ширину бензольного кольца соответственно 0,37 и 0,64 нм [6], а также учитывая поворот бензольных колец по отношению к каждой Ph—C связи на  $18^\circ$  [7] и размеры груп-

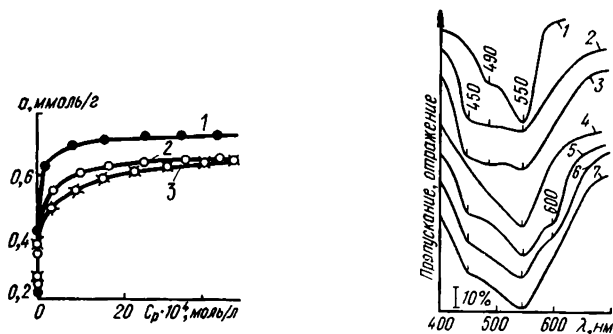


Рис. 1. Изотермы сорбции фуксина Na- (1), Ca- (2) и Со-формой монтмориллонита (3).

Рис. 2. Оптические спектры пропускания водного раствора фуксина (1) и спектры диффузного отражения фуксина, сорбированного на увлажненных Na-, К-формах (2), Ca-, Со-, Mg-формах (3) и на высушенных Na-, К-формах (4), Со- (5), Ca- (6), Mg-формах (7) монтмориллонита.

пировок, которые лежат выше плоскости бензольных колец [8]. Толщина иона  $\Phi$  была равной 0,79 нм. Сопоставление этих и приведенных ранее рентгеновских данных показывает, что в межслоевой области монтмориллонита сорбируется только один слой фуксина с ориентацией ионов, близкой к плоской.

В зависимости от кислотности среды  $\Phi$  может существовать в растворе в виде одно- (рН 3—10), двух- (рН < 3) и трехзарядных катионов (рН < 3) [7, 9], которые характеризуются полосами поглощения  $\pi$ — $\pi^*$ -переходов соответственно при 550, 630 и 440 нм. Согласно рис. 2, в воде, а также в разбавленных растворах кислот и щелочей  $\Phi$  существует в виде однозарядных катионов. Наличие в спектрах коротковолновой полосы поглощения 490 нм [10] свидетельствует о том, что в водном растворе наряду с изолированными катионами красителя имеются также довольно прочные их ассоциаты. Авторы работы [10] пришли к выводу, что в водных растворах фуксина с концентрацией от  $1,6 \cdot 10^{-6}$  до  $0,63 \cdot 10^{-2}$  моль/л кроме мономерных однозарядных катионов существует заметное количество тримеров и более крупных ассоциатов. Причиной этого является более высокая (по сравнению, например, с кристаллическим фиолетовым) способность  $\Phi$  образовывать водородные связи благодаря наличию в его структуре неметилированных аминогрупп.

В спектрах всех увлажненных образцов (рис. 2) с сорбированным красителем наблюдается полоса поглощения 490 нм, относящаяся к ассоциатам ионов красителя. Однако при высушивании образцов этот максимум из спектров исчезает. Это указывает на то, что неизменным компонентом ассоциатов ионов красителя как в водном растворе, так и на поверхности сорбента являются молекулы воды, взаимодействующие с положительно заряженными группами органических ионов, что в конечном итоге приводит к образованию ассоциатов  $\Phi^+ \dots (\text{H}_2\text{O}) \dots \Phi^+$ . Высушивание образцов вызывает удаление основной массы воды и разрушение ассоциатов.

Сопоставление спектров диффузного отражения высушенных неорганико-фуксиновых форм монтмориллонита, полученных из Na-, К-образ-

цов монтмориллонита, с одной стороны, и Са-, Mg-, Со-монтмориллонита, с другой, позволяет заключить, что на поверхности первой группы образцов Ф сорбируется в виде однозарядных катионов, а на поверхности второй — в виде одно-, двух- и трехзарядных катионов. Это явление объясняет таблица, из которой следует, что количество вытесненных неорганических катионов с обменных позиций Со-монтмориллонита составляет 53 %, а 47 % остается на поверхности минерала (величину емкости обмена образца 0,81 мг·экв/г устанавливали по количеству вытесненных ионов  $Co^{2+}$  из соответствующей формы глины при ее многократной обработке 1 н. растворами  $NH_4Cl$  или  $CaCl_2$  [3]). На рентгенограммах модифицированных образцов монтмориллонита наблюдаются отражения, характерные для органозамещенных пакетов минерала. Это связано, по-видимому, с гомогенным распределением органических и остаточных неорганических катионов в пределах одного слоя [11]. Таким образом, создаются благоприятные условия для взаимодействия катионов красителей с молекулами воды, поляризованными в поле неорганических катионов. Кислотность воды, поляризованной в поле двухзарядных катионов, соответствует или превышает кислотность 50—70 %-ной  $H_2SO_4$  [2] и достаточна для образования в межслоевых промежутках монтмориллонита двух- и трехзарядных катионов красителя. Кислотность же молекул воды поляризованных в поле однозарядных катионов недостаточна для протекания реакции типа  $[Na(H_2O)]^+ + \Phi^+ \rightarrow NaOH + \Phi^{2+}$ . Поэтому на поверхности таких препаратов Ф существует в виде однозарядных катионов. Таким образом, Ф можно использовать для оценки силы кислотных центров на поверхности монтмориллонита и других окисных сорбентов.

В результате проведенных исследований установлено, что сорбция Ф на монтмориллоните носит в основном понообменный характер. Ф сорбируется на поверхности минерала в виде одно-, двух- и трехзарядных катионов, а также их ассоциатов. В сорбционном процессе принимает участие не только внешняя, но и внутренняя поверхность минерала. Показано, что ионы Ф в межслоевом пространстве монтмориллонита имеют ориентацию, близкую к плоской. Монтмориллонит обладает большой сорбционной емкостью и высокой избирательностью по отношению к Ф.

1. Теличкун В. П., Тарасевич Ю. И. Электронные спектры арилкарбинолов, сорбированных каолинитом.— Теорет. и эксперим. химия, 1978, 14, № 3, с. 401—404.
2. Тарасевич Ю. И., Федоров В. П. Электронные спектры арилкарбинолов, сорбированных глинистыми минералами.— Коллоид. журн., 1979, 41, № 4, с. 451—453.
3. Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф. Д. Адсорбция на глинистых минералах.— Киев: Наук. думка, 1974.— 352 с.
4. Тарасевич Ю. И., Сивалов Е. Г., Рак В. С. Сорбция кристаллического фиолетового слоистыми и слоисто-ленточными силикатами.— Химия и технология воды, 1980, 2, № 2, с. 117—121.
5. Краснов К. С., Яцимирский К. Б., Каширина Ф. Д. Влияние структурных факторов на термодинамические характеристики экстракции солей основных красителей.— Радиохимия, 1962, 4, № 4, с. 148—154.
6. Barrer R. M., Perry G. S. Sorption of mixtures and selectivity in alkylamin montmorillonite.— J. Chem. Soc., 1961, N 3, p. 850—858.
7. Степанов Б. И. Введение в химию и технологию органических красителей.— М.: Химия, 1977.— 447 с.
8. Темникова Т. И. Курс теоретических основ органической химии.— Л.: Госхимиздат, 1959.— 808 с.
9. Теренин А. Н. Фотоника молекул красителей.— Л.: Наука, 1967.— 616 с.
10. Краснов К. С., Шилова Г. В. Спектрофотометрическое исследование ассоциации в водных растворах трифенилметановых красителей.— Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1965, 8, № 6, с. 915—920.
11. Тарасевич Ю. И., Бондаренко С. В., Жукова А. И. Исследование строения модифицирующих слоев катионоактивных веществ на поверхности слоистых силикатов.— Коллоид. журн., 1980, 42, № 6, с. 1128—1135.

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

Поступила  
2.03.82