

1. Козлов Ю. С. Очистка автомобилей при ремонте.— М.: Транспорт, 1975.—216 с.
2. Очистка алюминиевых отливок от остатков оболочки в расплаве щелочи / В. К. Доценко, В. А. Марченко, Ю. В. Польшев и др.— Литейное производство, 1979, № 4, с. 25—27.
3. Tyler E. S. Salt versus atmosphere annealing.— Wire and wire products. 1953, 28, N 2, p. 36—50.
4. Кузнецов С. И., Щербаков В. К., Фокин В. В. Взаимодействие алюминия с расплавленным едким натром.— Журн. прикл. химии, 1967, 40, № 8, с. 1820—1824.
5. Щербаков В. К., Кузнецов С. И. Самопроизвольное диспергирование металлов в расплавленных щелочах.— В кн.: Поверхностные явления в расплавах. Киев: Наук. думка, 1968, с. 441—445.
6. Le polymorphisme de la potasse. Incidence du monohydrate / С. Bec, J.-J. Coupioux, G. Papin, A. Sebaoun.— С. r. Acad. sci., 1974, C278, N 19, p. 1193—1196.
7. Dauby C., Glibert J. and Claes P. Electrical conductivity and specific mass of the molten NaOH—KOH eutectic mixture.— Electrochim. acta, 1979, 24, N 1, p. 35—39.
8. Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия: В 2-х т.— М.: Мир, 1971.— Т. 1. 560 с.

Институт общей и неорганической химии  
АН УССР, Киев

Поступила  
5.08.82

УДК 541.083

## ПОДВИЖНОСТЬ ОБМЕННЫХ ИОНОВ МАРГАНЦА НА ПОВЕРХНОСТИ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ

В. В. Манк

С помощью ЯМР протонов воды и ядер  ${}^7\text{Li}$ , а также ЭПР обменных ионов меди нами было показано, что в результате адсорбции воды на поверхности слоистых минералов и других ионообменников происходит гидратация обменных ионов [1]. Обнаружена их высокая подвижность вдоль поверхности дисперсных частиц совместно с молекулами воды. На основании этих исследований предложена модель анизотропной подвижности, согласно которой движение обменных ионов со связанными с ними молекулами воды представляется в виде активированных скачков. Учитывая то, что форма спектров ЭПР ионов  $\text{Mn}^{2+}$  очень чувствительна к локальным искажениям симметрии окружения этих ионов, возникающим в процессе движения, в данной работе метод ЭПР  $\text{Mn}^{2+}$  использован для подтверждения развиваемых представлений об анизотропной подвижности адсорбированной фазы.

Исследования проведены на пыжевском монтмориллоните и глуховском каолините, предварительно очищенных, отмученных, переведенных в  $\text{Mn}$ -форму и многократно отмытых дистиллированной водой по методикам, описанным в работе [2]. Для получения заданной влажности, которую контролировали термовесовым способом, оводненные дисперсии минералов (пасты) постепенно высушивали при разных температурах. Спектры ЭПР снимали в X-диапазоне в интервале температур от комнатной до  $-150^\circ$ . Истинную ширину линии компонент сверхтонкой структуры (СТС) определяли с помощью номограмм [3] из расчета соотношения интенсивностей первой и последующих компонент СТС или отношения расстояния между максимумами первой и шестой компонент к постоянной СТС для слабо разрешенных спектров. Точность разделенных спектров по первому способу составляет  $\sim 2\%$ , а по второму —  $\sim 10\%$ . Величину межслоевого расширения решетки монтмориллонита контролировали с помощью анализа рентгеновских дифрактограмм на установке УРС-50ИМ.

В спектрах ЭПР увлажненных образцов монтмориллонита и каолинита ( $W > 30\%$ ) регистрируется хорошо разрешенный секстет (рис. 1), характерный для ионов  $\text{Mn}^{2+}$ , с  $g = 2,003$  и постоянной СТС, равной  $96,4\mu\text{A}/1000$  А/м. При сравнении спектров этих силикатов с различным замещением  $\text{Na}^+$  на  $\text{Mn}^{2+}$  существенных различий в форме и положении спектров не обнаруживается. Наблюдается лишь незначи-

тельное уширение компонент СТС с увеличением содержания ионов  $Mn^{2+}$  на поверхности минерала. Параметры полученных спектров свидетельствуют об октаэдрическом окружении ионов  $Mn^{2+}$  [4].

При удалении воды с поверхности силикатов происходит резкое уменьшение общей интенсивности сигнала ЭПР и значительное уширение линий поглощения, вследствие чего сверхтонкая структура полностью смазывается. Такие изменения в спектрах могут быть обусловлены усилением дипольных взаимодействий, нарушением октаэдрической симметрии кристаллического поля вокруг ионов, проявлением не-

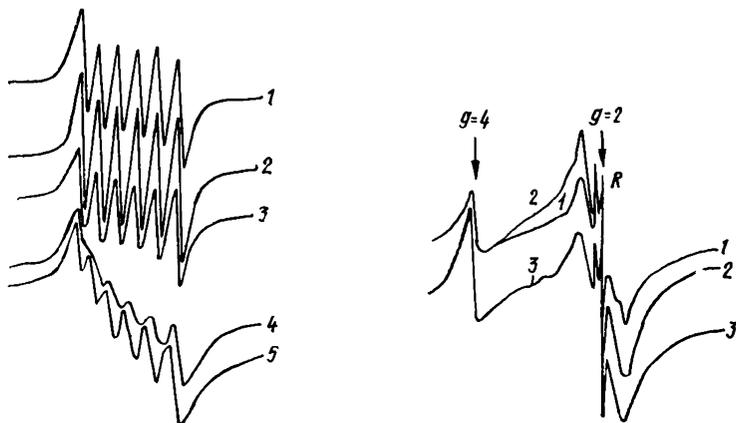


Рис. 1. Спектры ЭПР обменных ионов  $Mn^{2+}$  в монтмориллоните при различных температурах, °С: 1 — 20; 2 — -5; 3 — -5; 4 — -55; 5 — -85. Влажность 35 мас. %.

Рис. 2. Спектры ЭПР обменных ионов  $Mn^{2+}$  в дегидратированном при 150° в течение 6 ч глуховском каолините с разной степенью обмена  $Na^+$  на  $Mn^{2+}$ : 1 — 4; 2 — 18; 3 — 32 % полной обменной емкости.

однородности ионообменных позиций либо релаксационными эффектами. Проведем оценку каждого из этих вкладов в уширение спектров ЭПР.

Дипольное уширение должно быть наиболее существенным для образцов с большой концентрацией обменных ионов  $Mn^{2+}$  на поверхности. В предположении их равномерного распределения по поверхности и полного замещения  $Na^+$  на  $Mn^{2+}$  минимальное расстояние между обменными ионами в каолините составляет  $\sim 8$ , а в монтмориллоните —  $\sim 10$  Å. При исследовании дипольных взаимодействий в карбонатах с изоморфными замещениями  $Ca^{2+}$  на  $Mn^{2+}$  установлено, что сверхтонкая структура полностью смазывается при расстоянии между ионами  $Mn^{2+} \sim 9,6$  Å [5]. Следовательно, для исследованных силикатов дипольные взаимодействия должны быть определяющими в уширении спектров. Однако такое уширение в спектрах ЭПР наблюдается и для силикатов с малым замещением  $Na^+$  на  $Mn^{2+}$  ( $\sim 4$  % полной обменной емкости). Вклад релаксационных эффектов в уширение не должен быть существенным, так как ионы  $Mn^{2+}$  в обезвоженных образцах прочно связаны с поверхностью и их кристаллическое окружение не меняется со временем.

Деформация октаэдрического окружения ионов  $Mn^{2+}$  до осевого и ниже также приводит к уширению и смещению компонент СТС, причем их ширина возрастает от низко- к высокополевой компоненте. Разность между ширинами первой и шестой компонент предложено [6] использовать для расчета параметра осевого искажения кристаллического поля  $D$ . Показано, что при  $D > 150 = 4\pi/10^3$  А/м спектры ЭПР  $Mn^{2+}$  уширяются настолько, что их невозможно наблюдать в X-диапазоне. Поскольку регистрируемые нами спектры  $Mn^{2+}$  в обезвоженных силикатах являются практически симметричными, этот эффект не должен быть доминирующим в определении уширения. Таким образом, остается предположить неравномерное замещение обменных ионов на

поверхности силикатов, характеризующихся различными параметрами спектров.

Дополнительное подтверждение этого вывода следует из анализа формы и интенсивности спектров ЭПР практически обезвоженных каолинитов (температура дегидратации  $150^\circ$  в течение 6 ч) с разной степенью обмена  $\text{Na}^+$  на  $\text{Mn}^{2+}$  (рис. 2). В спектре силиката с наименьшим содержанием марганца на поверхности видна широкая полоса при  $g=2$  ( $\Delta h=570 \cdot 4\pi/10^3$  А/м) и более узкая при  $g=4$ . Последняя относится в основном к ионам  $\text{Fe}^{3+}$  в кристаллической структуре каолинита [7]. При увеличении содержания ионов  $\text{Mn}^{2+}$  на поверхности силиката с 4 до 18 % ПОЕ наряду с ростом интенсивной полосы при  $g=2$  появляется более широкий сигнал поглощения в этой области спектра. Форма и интенсивность полосы при  $g=4$  практически не меняется.

Увеличение концентрации  $\text{Mn}^{2+}$  на поверхности до 32 % ПОЕ приводит к росту интенсивности сигнала поглощения при  $g=4$ , а полоса при  $g=2$  незначительно расширяется без заметного изменения ее интенсивности (рис. 2, спектр 3). Такие изменения в спектрах ЭПР можно объяснить неравноценным обменом ионов  $\text{Na}^+$  на  $\text{Mn}^{2+}$ , находящихся не менее чем в трех неэквивалентных положениях на поверхности каолинита и отличающихся величиной и симметрией окружающего кристаллического поля. Согласно полученным данным, ионный обмен, по-видимому, в первую очередь идет на базопинакоидных плоскостях минерала, где присутствие обменных ионов обусловлено нестехиометрическими замещениями в кристаллической решетке силиката. Затем происходит замещение ионов в позициях с более низкой симметрией кристаллического поля, например на разорванных связях или сколах кристаллитов. Здесь симметрия окружения ионов может понижаться до ромбической, о чем свидетельствует рост интенсивности сигнала поглощения при  $g=4$ .

При адсорбции небольших количеств влаги ( $\sim 0,3$  %) в спектре каолинита с малым содержанием  $\text{Mn}^{2+}$  на поверхности происходит резкое сужение компонент СТС, вследствие чего они хорошо разрешаются. Для минерала с большим содержанием  $\text{Mn}^{2+}$  при адсорбции воды сначала наблюдается уменьшение интенсивности сигнала при  $g=4$  до исходной величины, характерной для сигнала ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в кристаллической решетке каолинита. При этом растет интенсивность полосы ионов  $\text{Mn}^{2+}$  при  $g=2$ , однако СТС здесь еще не разрешается при равных количествах адсорбированной воды. Эти результаты показывают, что при поглощении каолинитами воды в первую очередь значительно изменяется окружение обменных ионов, что указывает на их непосредственное взаимодействие с адсорбированными молекулами.

Сужение компонент СТС в спектрах ЭПР обменных ионов  $\text{Mn}^{2+}$  наблюдается до влажности каолинита  $\sim 10$  %, что соответствует заполнению 4—5 условных монослоев. Выше этой влажности параметры спектров ЭПР практически не меняются, но минимальная ширина компонент СТС остается значительно большей, чем для ионов в разбавленных растворах солей марганца. Такое поведение ширины линии можно объяснить тем, что обменные ионы распределяются в адсорбционном слое толщиной 10—15 Å и на большие расстояния от поверхности не удаляются при увеличении количества воды в дисперсии каолинита.

Аналогичные заключения следуют из анализа изменений в спектре ЭПР ионов  $\text{Mn}^{2+}$  с вариациями влажности дисперсий монтмориллонита (рис. 3). Сужение полос поглощения наблюдается при увлажнении минерала до  $\sim 24$  %, что соответствует двухслойному расширению решетки монтмориллонита. Выше этой влажности параметры спектров ЭПР меняются слабо. Это подтверждает, что в дисперсиях слоистых силикатов двухзарядные ионы сосредоточены в основном в их межслоевом пространстве или, находясь в гидратированном состоянии, способствуют образованию прочных связей между соседними дисперсными частицами. В результате таких взаимодействий ионный обмен на

многозарядные катионы приводит к сильной агрегации дисперсных частиц силикатов.

При снижении температуры дисперсий монтмориллонита и каолинита характер спектров ЭПР ионов  $Mn^{2+}$  меняется сложным образом (рис. 4, а, б). Для монтмориллонита с малым содержанием марганца на поверхности сигнал ЭПР сначала сужается при охлаждении образца от 20 до 5° и возрастает вследствие этого по интенсивности (см. рис. 1). При дальнейшем снижении температуры для всех исследован-

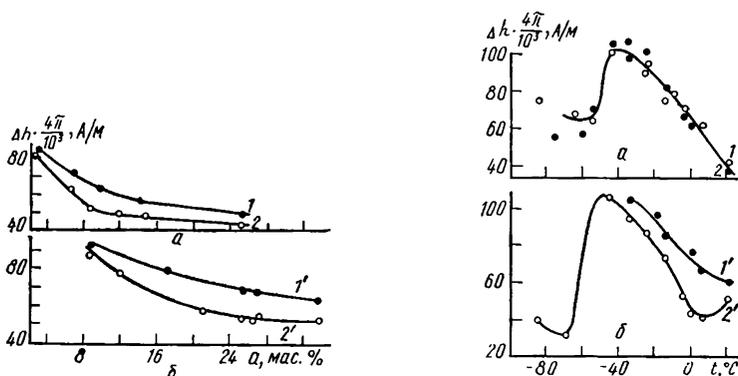


Рис. 3. Зависимость ширины компонент СТС обменных ионов  $Mn^{2+}$  в каолините (а) и монтмориллоните (б) от влажности при различном содержании ПОЕ, %: 1—32; 2—4; 1'—80; 2'—8.

Рис. 4. Зависимость ширины компонент СТС обменных ионов  $Mn^{2+}$  в каолините (а) и монтмориллоните (б) от температуры при различном содержании ПОЕ, %: 1—32; 2—4; 1'—80; 2'—8. Влажность 25 и 35 мас. % соответственно.

ных силикатов компоненты СТС расширяются и их интенсивности сильно уменьшаются. При температуре от  $-40$  до  $-50^\circ$  расширение компонент СТС достигает максимальной величины, вследствие чего сверхтонкая структура почти полностью смазывается. Ниже этой температуры снова наблюдается сужение компонент СТС и улучшение их разрешения в спектрах ЭПР. Форма спектров становится асимметричной и не претерпевает существенных изменений ниже  $-100^\circ$ .

Сложный характер низкотемпературных спектров ЭПР обусловлен суперпозицией нескольких сигналов ионов  $Mn^{2+}$ , находящихся в различных ионообменных позициях на поверхности и отличающихся соответствующими параметрами спектров, а также искажениями октаэдрического окружения этих ионов до осевого. На последнее указывает значительно большая ширина шестой компоненты СТС по сравнению с первой. Параметр осевого искажения  $D$ , рассчитанный из разности ширин этих компонент [6], составляет примерно 500 мГц. Наличие широких крыльев на краях спектра свидетельствует о том, что происходит распределение параметров  $D$  в широком диапазоне частот. К такому же выводу приходит автор [8] при анализе низкотемпературных спектров ЭПР ионов  $Mn^{2+}$  в дисперсиях оксида алюминия.

Таким образом, ниже  $-100^\circ$  молекулярное окружение вокруг ионов марганца на поверхности силикатов не меняется со временем, то есть характеризуется жесткой решеткой. Согласно данным ЯМР [1], при этой температуре прекращается подвижность адсорбированных молекул воды. Данные ЯМР и ЭПР показывают, что выше  $-100^\circ$  в адсорбированной фазе появляется молекулярная подвижность, что и обуславливает изменение формы спектров в зависимости от температуры.

Теория релаксационного уширения спектров ЭПР подвижных ионов  $Mn^{2+}$  описана в работах [9, 10]. В термах кратковременных флуктуаций симметрии распределения электрического поля — вокруг ионов, что приводит к модуляции энергии расщепления в нулевом поле; либо это расщепление модулируется броуновским вращением аква-

комплексов. По-видимому, оба эффекта имеют место в каждом конкретном случае, однако в зависимости от температуры их вклад в уширение спектров может быть разным.

Рассмотрим температурные изменения в спектрах ЭПР  $Mn^{2+}$  в слоистых силикатах с точки зрения предложенной нами модели анизотропной подвижности воды [1]. Согласно этой модели, обменные ионы движутся по поверхности дисперсных частиц совместно с молекулами воды. Часть времени они локализованы на ионообменных центрах и вокруг них устанавливается упорядоченное движение молекул воды. Такое движение приводит к модуляции анизотропного тензора расщепления в нулевом поле за счет изменения положения молекул воды вокруг ионов и его усреднению. Вторую часть времени обменные ионы перемещаются вместе с молекулами воды между центрами их локализации на поверхности. При этом модуляция энергии расщепления нулевого поля происходит вследствие вращения комплекса. Наблюдается усредненный сигнал от двух типов усреднений, дающих разный вклад в ширину компонент СТС. При понижении температуры растет время локализации обменных ионов на поверхности и, соответственно, вклад первого релаксационного эффекта, который достигает максимальной ширины при  $-50^\circ$ .

Как установлено на основании анализа спектров ЯМР воды и ЭПР обменных ионов меди [1], при температуре от  $-40$  до  $-50^\circ$  на поверхности слоистых силикатов прекращается подвижность обменных ионов, вокруг которых продолжают упорядоченные движения молекулы воды. В этом же диапазоне температур проявляется максимум ширины линий ЭПР обменных ионов  $Mn^{2+}$ , что соответствует случаю  $\omega_A \tau_c = 1$ , где  $\omega_A$  — резонансная частота ЭПР, равная  $5,8 \cdot 10^{10}$  рад $^{-1}$ ;  $\tau_c = 1,75 \cdot 10^{-11}$  с $^{-1}$  — время модуляции энергии расщепления в нулевом поле или время вращательной корреляции молекул воды в окрестности ионов. В работах [8, 11] максимум ширины компонент СТС в спектрах ЭПР отмечен для ионов  $Mn^{2+}$  в дисперсиях оксида алюминия и кремния примерно в том же интервале температур, что и для монтмориллонита и каолинита.

В результате таких вращательных движений молекул воды межмолекулярные магнитные дипольные взаимодействия между ними должны усредняться до величины, которая обуславливает следующее значение ширины компонент дублета в спектрах ЯМР [12]:  $\delta\nu = 2\alpha S_2 (\nu_c)^{-1}$ , где  $\alpha \approx 1$ ;  $S_2$  — второй момент спектра ЯМР жесткой решетки молекул воды. Подстановка  $\nu_c = (2\pi\tau_c)^{-1}$  и значения  $S_2 \approx 30 \cdot (1000/4\pi)^2$  А $^2$ /м $^2$  даст  $\delta\nu \approx 3-5$  Гц. Это значительно меньше наблюдаемой ширины компонент дублета молекул воды (менее 100 Гц) в спектре ЯМР слоистого Са-силиката [1], которая сильно завышена из-за неоднородного уширения, характерного для дисперсных систем [13]. Расширение линий поглощения в спектрах ЯМР воды наблюдается лишь ниже  $-55^\circ$  [1], когда в спектрах ЭПР  $Mn^{2+}$  компоненты СТС начинают сужаться. Таким образом, между изменениями в спектрах ЯМР и ЭПР отмечается полная корреляция, что позволило нам с разных позиций объяснить модель анизотропной подвижности межслоевого адсорбата. Выше  $5^\circ$  в спектрах ЭПР ионов  $Mn^{2+}$  в монтмориллоните наблюдается некоторое уширение компонент СТС (рис. 4, б), характерное для этих ионов в растворах солей при повышенных температурах [9]. В спектрах ЯМР адсорбированной Са-силикатом воды тоже наблюдается уширение компонент дублета в этой области температур (рис. 4, см. также [1]). Эти эффекты можно объяснить по аналогии с [9] усилением обмена молекулами воды между внутренней и внешней координационной сферами обменных ионов при высоких температурах.

1. Манк В. В. Радиоспектроскопические исследования гидрофильности дисперсных минералов.— Физ.-хим. механика и лиофильность дисперсных систем, 1979, вып. 11, с. 91—102.

2. Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф. Д. Адсорбция на глинистых минералах.— Киев : Наук. думка, 1975.— 352 с.
3. Воеводский В. В. Физика и химия элементарных химических процессов.— М. : Наука, 1969.— 414 с.
4. *Electron spin relaxation studies of manganese (II) complexes in acetonitrile* / L. Linds, J. F. Grawford, R. M. Lynden-Bell, S. I. Chan.— *J. Chem. Phys.*, 1972, 57, N 12, p. 5216—5230.
5. Fujiwara S. Investigation of trace impurities in solids by electron paramagnetic resonance.— *Anal. Chem.*, 1964, 36, N 1, p. 2259—2261.
6. Tikhomirova N. N., Dobryakov S. N., Nikolaeva I. V. Calculation of EPR spectra of manganese ions in the polycrystall powder.— *Phys. stat. sol. A*, 1972, 10, N 5, p. 593—599.
7. Манк В. В., Овчаренко Ф. Д., Сонкин Л. С. Изучение состояния железа в каолинах методом ЭПР.— Докл. АН СССР, 1977, 233, № 4, с. 675—678.
8. Burlamacchi L. Electron spin resonance study of the freezing properties of water adsorbed on  $\gamma$ -alumina.— *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 2, 1975, N 1, p. 54—61.
9. Burlamacchi L., Martini G., Tierrri E. Solvent and ligand dependence of electron relaxation of manganese (II) in solution.— *J. Phys. Chem.*, 1970, 74, N 22, p. 3980—3987.
10. Reed G. H., Leich J. S., Pearson J. E. Electron paramagnetic relaxation and EPR line shapes of manganese ion complexes in aqueous solutions. Frequency and ligand dependence.— *J. Chem. Phys.*, 1971, 55, N 7, p. 3311—3316.
11. Martini G. The state of water adsorbed on silica gel as determined by ESR of transition metal ion probe.— *J. Coll. Interf. Sci.*, 1981, 80, N 1, p. 39—48.
12. Габуда С. П., Ржавин А. Ф. Ядерный магнитный резонанс в кристаллогидратах и гидратированных белках.— Новосибирск : Наука, 1978.— 160 с.
13. Манк В. В. Особенности спектров ЯМР молекул в гетерогенных системах.— *Укр. хим. журн.*, 1978, 43, № 9, с. 911—918.

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

Поступила  
2.02.82

УДК 541.18.016

## КИНЕТИКА СТАБИЛИЗАЦИИ И ФЛОКУЛЯЦИИ ДИСПЕРСИЙ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТАМИ

З. М. Яремко, И. Г. Успенская

Исследованию стабилизирующего и флокулирующего действия полиэлектролитов на дисперсии посвящено множество работ. Однако вопросы кинетики стабилизации и флокуляции, позволяющие более полно раскрыть механизм процесса, изучены мало. Механизм стабилизации и флокуляции дисперсий полиэлектролитами обсуждается в рамках теории ДЛФО и образования мостиков. С образованием мостиков связывают, необъяснимое в рамках теории ДЛФО, наличие флокуляции дисперсий при незначительной концентрации полимера.

Рассмотрим устойчивую дисперсную систему, в которую вводится противоположно заряженный полиэлектролит, способный при полной адсорбции к перезарядке частиц дисперсии, что часто наблюдается экспериментально. Естественно предположить, что в процессе адсорбции полиэлектролит не на всех частицах адсорбируется одновременно и равномерно. Это особенно характерно для незначительных концентраций полиэлектролита. В результате адсорбции образуются частицы различной степени модифицирования — от исходных немодифицированных до полностью модифицированных частиц, несущих противоположный заряд к исходным частицам. В системе, первоначально содержащей частицы одинаковой агрегативной устойчивости, образовались частицы различной агрегативной устойчивости — от устойчивых немодифицированных частиц до устойчивых полностью модифицированных частиц, через область неустойчивых частиц промежуточного модифицирования. Взаимодействие модифицированных и немодифицированных частиц будет вызывать немедленную флокуляцию, так как частицы противоположно заряжены. Таким образом, адсорбция полиэлектролита идет одновременно с коагуляцией, и соотношение этих процессов