

**ІОНООБМІННА ЗДАТНІСТЬ ГЛИНИСТИХ МІНЕРАЛІВ
І ВИКОРИСТАННЯ ЇЇ ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ ГЛИН
ІЗ ЗАДАНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ**

Д. П. САЛО, А. С. ЛЕХАН, Л. С. ПРОКОФ'ЄВА, І. Є. ПОСТОЛЬНИК,
А. Я. ПОГРЕБНЯК

Кафедра технології ліків Харківського фармацевтичного інституту

ПОВІДОМЛЕННЯ І

**ВПЛИВ ПРИРОДИ ОБМІННОГО КАТІОНА НА ГІДРОФІЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ
ГЛИНИСТИХ МІНЕРАЛІВ**

Глинисті мінерали мають властивість нести катіони й аніони, які можуть стехіометрично обмінюватись на інші катіони або аніони (неорганічні й органічні). Такий обмін іонів відбувається як у водному, так і в безводному середовищі (7, 20). Він являє собою оборотний процес, який не змінює структури мінералу і є дуже важливим фактором, що чинить вплив на фізико-хімічні властивості глин. Величина ємкості обміну вимірюється в міліграмеквівалентах на 1 г або частіше на 100 г глини. Ємкість обміну визначається в нейтральному середовищі, тобто при рН 7.

Відкриття властивості ґрунту до катіонного обміну зв'язано із спостереженнями, що йдуть у далеке минуле. Томпсон і Вей (6, 8) були першими вченими, що почали вивчення цього питання і показали, що катіонний обмін в ґрунтах йде завдяки глинистій фракції, зв'язаній з силікатними речовинами ґрунту. Вслід за цими роботами з'я-

вився цілий ряд досліджень (2, 3, 9—11), на основі яких нині установлено, що:

1. Обмін іонів відбувається в еквівалентних кількостях і є оборотним.
2. Вбирання катіонів тим сильніше, чим вища валентність іона; обмін катіонів одної й тої ж валентності тим інтенсивніший, чим більша їх атомна вага



3. Вбирання катіонів збільшується з ростом їх концентрації в розчині.

4. Процес обміну підсилюється також з ростом рН розчину.

5. Обмін іонів виражається рівнянням його ізотерми.

6. Величина і швидкість обміну залежить від природи тих катіонів, що обмінюються, від структури адсорбенту і його дисперсності, від концентрації солей в розчині, ступеня взаємовпливу і температури.

Хоч іонний обмін і характеризує дану групу глинистих мінералів, проте єдиною характерною для неї величиною ємкості не існує. Як зазначає Грім (10), для кожної групи мінералів повинен бути вказаний ряд ємкостей і, так як ємкість катіонного обміну для даної групи залежить від багатьох факторів, то і величини ємкості можна порівнювати тільки в тих випадках, якщо вони одержані однаковою способом на матеріалі, подібному за текстурною і структурною властивостями. Ф. Д. Овчаренко (14) вважає, що дисперсні мінерали за величиною обмінної властивості все ж можна поділити на три групи:

1. З великою обмінною властивістю, яка в середньому дорівнює 80—100 мг-екв на 100 г глини (монтморилоніт, вермикуліт).

2. З середньою обмінною властивістю (цеоліти, слюди, польові шпати, хлорити).

3. З малою ємкістю обміну, в середньому 3—15 мг-екв на 100 г глини (каолін, тальк, пірофіліт).

Дані про ємкість катіонного обміну за Овчаренком (14), Грімом (10) та іншими авторами наведені в табл. 1.

Таблиця

Ємкість катіонного обміну глин і глинистих мінералів
(в мг-екв на 100 г глини)

Глини і глинисті мінерали	Ємкість катіонного обміну	Глини і глинисті мінерали	Ємкість катіонного обміну
Аскангель (14).....	80,4	Гумбрин (14).....	100,2
Бентоніт пижевський (10)	100,3	Каолініт (10).....	3-15.
Бентоніт огланлінський (11)	62,24		
Бентоніт черкаський (10)	80,0	Каолініт глуховецький (14)	10,7
Вермикуліт (10).....	100—150	Каолініт дубровський (14) Кіл	94
Галузит 2H ₂ O (10)	5-10	кримський (14)	94,03.
Галузит маріупольський (13)	5-9	Монтморилоніт (10)	80-15
		Палигорскіт (10).....	20—30
		Палигорскіт черкаський (12)	20-30

З даних таблиці 1 видно, що за величиною іонного обміну глинисті мінерали, дійсно, можна поділити на три групи і що за ємкістю катіонного обміну вони відповідають найкращим зразкам. Це ще раз підтверджує їх високі якості.

Наведені величини ємкостей обміну можуть бути збільшені або зменшені в залежності від тих умов, в яких вони визначаються. Але ці коливання не виходять за межі, властиві даному мінералу, якщо не руйнується його структура (28). Що ж до причин, які обумовлюють іонний обмін, то на це немає єдиної точки зору. Так, на думку од-

дослідників (24), глинисті мінерали мають на зовнішній поверхні велику кількість амфотерних гідроксильних груп, що обумовлюють катіонний, так і аніонний обмін. На думку інших (10, 13), на іоні обмін впливає кілька причин. Так, а) порушення зв'язків навколо країв алюмокремнієвих одиниць дає підвищення некомпенсованих рядів, які урівноважуються адсорбованими катіонами. Ємкість катіонного обміну збільшується зменшенням скристалізованості частинок.

б) Заміщення всередині структури чотирьохвалентного кремнію трьохвалентним алюмінієм в тетраедричних шарах і трьохвалентного алюмінію іонами нижчої валентності, звичайно магнієм, приводить до скомпенсованих зарядів структурної комірки в цілому, які й урівноважуються адсорбованими катіонами.

в) Водень зовнішнього гідроксилу може заміщуватися обмінними катіонами. Деякі гідроксильні групи будуть оголюватись навколо обломлених країв усіх глинистих мінералів, і обмінні катіони, обумовлені порушеними зв'язками, частково заміщуватимуться воднем зовнішніх гідроксильних груп.

Існують і інші точки зору, які розглядають іонний обмін як хімічний процес, характерною ознакою якого є еквівалентність (6). Багато хто вважає причиною іонного обміну адсорбцію (4, 30, 31) і т. д.

Хоч питання про причини іонного обміну в даний час ще цілком не вирішені теоретично, чудова властивість глинистих мінералів, їх здатність до іонного обміну використовується в багатьох галузях народного господарства. Наприклад, у сільському господарстві для внесення в ґрунт таких елементів, як азот, фосфор та ін., в інженерно-будівельній справі для ущільнення ґрунтів перед заливкою бетону; у фармацевтичній практиці для очищення антибіотиків, вітамінів і т. д.

Метою нашої роботи було вивчити вплив природи обмінного катіона на гідрофільні властивості глинистих мінералів України. Як вже зазначалось вище, найлегше заміщуються на глинах іони натрію. Тому для одержання насичених різними катіонами глин були виготовлені (18) натрієві форми бентоніту, палигорскіту, галуазиту і каолініту, з яких потім готували (22) кальцієві, амонієві і водневі форми глин, міщення натрію органічними катіонами проводили за методикою, запропонованою Джордані (25).

При вивченні набухаючих та гелеутворюючих властивостей глинистих мінералів, насичених різними катіонами, набухання визначалось через 24 год, гелеутворення — через 48 год. За цей час зазначені процеси найбільш повно закінчуються (29). Одержані при цьому дані наведені в таблиці 2.

Таблиця 2

Зміна набухаючих та гелеутворюючих властивостей глинистих мінералів в залежності від природи обмінного катіона в різних середовищах

Найменування форми глинистого мінералу	Набухання (в см ³) 2 г глини в 100 мл				Гелеутворення (в см ³) з 2 глини в 100 мл			
	води	метанолу	хлороформу	бензолу	води	метанолу	хлороформу	бензолу
<i>Б е н т о н і т у</i>								
Натрієва.....	30,2	4,8	4,2	4,2	100,0	6,0	5,9	5,9
Кальцієва.....	5,0	3,6	4,0	3,5	8,5	5,8	5,5	4,8
Амонієва.....	8,4	4,1	4,0	4,0	12,0	5,8	5,6	5,9
Воднева.....	5,0	4,0	3,8	3,8	7,0	6,0	5,2	5,0
Тріетаноламінова.....	44,6	3,7	2,8	3,2	100,0	6,0	5,8	4,6
Моноетаноламінова.....	25,4	3,3	4,7	5,9	100,0	6,0	5,8	4,6
Гексадециламінова.....	—	9,2	26,0	18,0	—	16,0	87,0	25,3
Гептадециламінова.....	—	8,3	28,0	19,7	—	14,0	90,0	30,0
Діетанолалілгептадециламінова.....	—	3,4	17,5	16,5	—	6,2	47,0	28,0

Продовження табл.

Найменування форми глинистого мінералу	Набухання ($v \text{ см}^3$) 2 г глини в 100 мл				Гелеутворювання ($e \text{ см}^3$) 3 г глини в 100 мл			
	води	метанолу	хлороформу	бензолу	води	метанолу	хлороформу	бензолу

Палигорскіту

Натрієва.....	7,8	4,4	4,2	4,2	100	6,6	6,3	6,3
Кальцієва.....	4,2	4,9	4,2	4,8	7,0	7,0	6,6	7,0
Тріетаноламінова.....	10,3	5,7	3,4	5,0	100	8,3	8,0	8,8
Моноетаноламінова.....	6,9	5,5	5,7	5,1	100/0,9	7,7	7,8	7,7
Гептадециламінова.....	—	5,5	10,7	7,8	—	9,1	32,3	30,4
Діетанолалілгептадециламінова.....	—	4,4	12,6	10,4	—	7,0	48,0	30,0

Галуазиту

Натрієва.....	3,9	3,6	3,8	4,2	9,3	5,9	5,8	
Кальцієва.....	3,8	2,9	3,7	4,4	4,8	4,9	4,8	
Тріетаноламінова.....	4,3	3,8	3,7	5,0	9,7	5,7	5,6	5,9
Моноетаноламінова.....	4,3	3,8	3,7	5,0	9,7	5,7	5,6	4,9
Гептадециламінова.....	3,9	3,7	5,6	4,5	8,4	6,7	6,2	5,5
Діетанолалілгептадециламінова.....	—	3,0	7,4	5,8	—	4,3	18,0	6,0
	~	4,2	12,0	9,8	—	6,3	26,0	10,3
								18,0

Каоліну

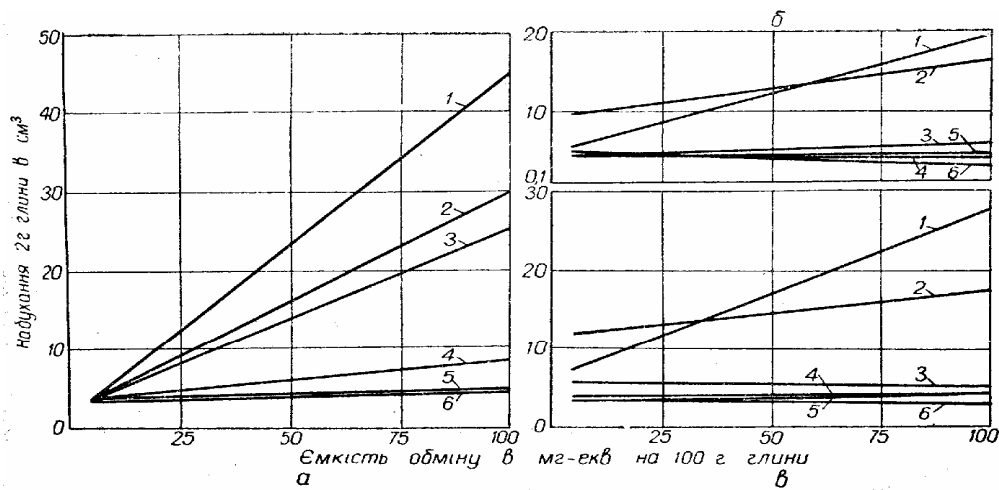
Натрієва.....	5,6	4,3	4,0	4,6	90/2,5	6,0	5,8	5,5
Кальцієва.....	4,0	4,4	3,9	4,5	6,6	6,1	5,9	6,7
Тріетаноламінова.....	6,4	5,0	4,0	5,0	90/2,3	6,8	6,9	6,1
Моноетаноламінова.....	4,7	3,9	5,5	5,0	80/3,5	6,5	7,2	7,1
Гептадециламінова.....	—	3,0	8,8	6,7	—	5,1	100/2,6	18,0
Діетанолалілгептадециламінова.....	—	4,1	12,3	10,0	—	6,2	100/2,1	26,0

Примітка. В колонках гелеутворення в чисельнику наведено висоту гелю, знаменнику — висоту осаду.

Аналіз даних таблиці 2 показує, що природа обмінного катіоні впливає на гідрофільні властивості глинистих мінералів. Особливо великий вплив обмінні катіони мають на властивості бентоніту.

Як видно з даних таблиці 2, натрієві й етаноламінові форми бентонітів мають високі структуроутворюючі властивості, тоді як бентоніт, який несе на своїй поверхні аміни з довгим вуглеводневим ланцюгом, не змочується водою, проявляє високу спорідненість до органічних рідин і є таким чином органофільною речовиною.

В палигорскіті і каолініті спостерігається та ж картина, але виражена в меншій мірі (особливо в каолініті). Природа обмінного катіона мало впливає на властивості галуазиту. Це, мабуть, можна пояснити здатністю мінералів адсорбувати різні кількості катіонів. Використані нами глинисті мінерали мали ємність катіонного обміну: бентоніт 100, палигорскіт 20, каолініт 10 і галуазит 5 мг-екв на 100 г глини. Спроба зв'язати залежність набухання глинистих мінералів з їх іонообмінною здатністю (див. рис.) привела нас до підтвердження цього припущення. По-перше, з наведеного рисунка видно, що між ліофілізуючою дією катіона і кількістю його, що припадає на одиниці поверхні мінералу, існує лінійна залежність. По-друге, ця залежність проявляється тим більше, чим більше ліофілізуючий вплив обмінного катіона, тобто природа обмінного катіона відіграє певну роль у виявленні глинистим мінералом ліофільних властивостей. Так, вплив іонів кальцію на набухаючі властивості глинистих мінералів незначний для будь-якого мінералу і мало залежить від його іонообмінної здатності і того, в якому розчиннику він визначається. Іон кальцію надає поверхні мінералу амфотерних (якщо можна так висловитись) ліофільних властивостей. Аналогічно впливають на набухаючі властивості глинистих



Залежність набухання глинистих мінералів, насичених різними катіонами, від величини їх іонообмінної здатності:

а — природа обмінного катіона у воді: 1 — тріетаноламіну, 2 — натрію, 3 — моноетаноламіну, 4 — амонію, 5 — кальцію, 6 — водню; б, в — природа обмінного катіона в бензолі та хлороформі: 1 — гептадециламіну, 2 — діетаноладілгептадециламіну, 3 — моноетаноламіну, 4 — натрію, 5 — кальцію, 6 — тріетаноламіну.

мінералів іони амонію і водню. Що ж до іонів натрію й етаноламінів, і вони проявляють пептизуючу дію, яка тим більша, чим більше їх іпадає на одиницю поверхні глинистого мінералу. Подібну дію, тільки олеофілізуючу, виявляє н-гептадециламін.

Цей вплив обмінних катіонів на властивості глинистих мінералів використано для виготовлення амінобентонітів з органофільними властивостями, так званих «бентонів» (25—27). Діетаноладілгептадециламоній виявляє значну олеофілізуючу властивість, яка мало залежить від кількості катіона, що припадає на одиницю поверхні глинистого мінералу. Такий вплив обмінного катіона на властивості глинистих мінералів дав можливість в останній час, підібравши відповідні катіони, одержати органофільні палигорскіт і каолініт, які за набуханням і гелеутворенням не поступаються органофільним бентонітам (21, 23).

Таким чином, чудова властивість глинистих мінералів змінюватись в залежності від природи обмінного катіона дозволяє одержувати глиністи мінерали з задалегідь заданими властивостями. Отже, коли мова йде про бентоніт, палигорскіт або про інший будь-який глинистий мінерал, ми повинні мати на увазі, що в залежності від форми (тобто природи обмінного катіона) він матиме ті або інші властивості.

В роботах останніх років це положення знаходить практичне підтвердження. Так, натрієві форми бентонітів, що мають високі набухаючі і гелеутворюючі властивості, запропоновані як стабілізатори в суспензіях і зубних пастах, як основи для гідрофільних мазей, емульгатори для емульсій типу о/в, як склеюючі і розпушуючі речовини в таблетках. Кальцієві і водневі форми глин, які мають високі адсорбційні властивості (1, 5, 17) й утворюють нейтральне або кисле середовище, застосовуються як активні наповнювачі в різних присипках.

Великий інтерес являють аміноглиністі комплекси, що зв'язують органічну і неорганічну хімію. Останнім часом органофільні бентоніти і палигорскіти рекомендовані як емульгатори для емульсійних основ типу в/о.

Наведені нами дані свідчать, що сполучення глинистих мінералів з амінами дозволяє одержувати солі (комплекси) глинистих мінералів з високими органо- і гідрофільними властивостями. Докладно про використання цих речовин у фармацевтичній практиці буде описано в наступних повідомленнях.

ВИСНОВКИ

1. Наведені літературні дані про природу іонного обміну в глинистих мінералах. Показано, що хоч причини іонного обміну ще цілком не встановлені, ця цінна властивість глинистих мінералів обумовлює їх широке застосування.

2. Виготовлені різні форми бентоніту, палигорскіту, галуазиту каолініту, які несуть на своїй поверхні як неорганічні, так і органічні обмінні іони, і вивчені їх гідрофільні властивості.

3. Показано, що природа обмінного катіона дуже змінює властивості глинистого мінералу і дозволяє одержувати глинисті мінерали з задалегідь заданими властивостями.

ЛІТЕРАТУРА

1. Алексеевский Е. В., Платонова Т. Г., Белоцерковский Г. М. Практические работы по химии защиты, М., Госиздат, 1940.— 2. Антипов-Каратаев И. Н. и Кадер Г. М., Колл. ж., 1947, 9, № 2, 81; № 3, 161.— 3. Антипов-Каратаев И. Н., Кадер Т. М., Филипова В. Н., там же, 1948, 10, № 2, 73.— 4. Берестнева З. Я., Каргин В. А., ЖФХ, 1936, 8, № 1, 35.— 5. Биков В. Г., Автореферат на соискание ученой степени доктора химических наук, М., 1951.— 6. Вигнер Г. Избранные работы. Физико-химические исследования почв. (перевод под редакцией Антипова-Каратаева И. Н.), М., Сельхозгиз, 1941, 312.— 7. Виноградов Г. Труды Академии бронетанковых войск, 1951, № 11—12, 88.— 8. Гедройц К. К., Учение о поглотительной способности почв, изд. 4-е, М.—Л., Сельхозгиз, 1933, 205.— 9. Горбунов Н. И., Поглотительная способность почв и ее природа, М., Сельхозгиз, 1941 10. Грим Р. Е., Минералогия глин (перевод с англ.), М., ИЛ, 1956.— 11. Ионный обмен сб. статей (перевод с английского под редакцией К.-В. Чмуртова), М., ИЛ, 1951 12. Каргин В. А., Успехи химии, 1939, 8, № 7, 998.— 13. Куковский Е. Г., Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора геол. минерал. наук, 1965.— 14. Овчаренко Ф. Д., Гидрофильность глин и глинистых минералов, Киев, Изд. АН УССР, 1961.— 15. Овчаренко Ф. Д., Куковский Е. Т., Нечипоренко С. П., Вдовенко Н. В., Третинник В. Ю., Круглицкий Н. Н., Панасевич А. А., Коллоидная химия палигорскита, Киев, Изд. АН УССР, 1963.— 16. Панасевич А. А., Овчаренко Ф. Д., Сборн. докладов «Исследование и использование бентонитовых глин Украины», Киев, Изд. АН УССР, 1965.— 17. Растриенко А. И., Бельтонитовые глины Украины, сб. 3, Киев, Изд. АН УССР, 1959.— 18. Салод П., Гриценко Е. Н., Вишневская С. И., Подлесная Т. В., Труды Харьковского Государственного фармацевтического института, вып. II, Харьков, 1962, 11.— 19. Смолина Л. Б., Сяглов В. П., Бентониты Узбекистана, Ташкент, Изд. АН Узбекской ССР 1963.— 20. Топчиев А. В., Виноградов Г. В., Кусаков М. М., Тезисы докладов на Всесоюзной конференции по коллоидной химии, Минск, 1953.— 21. Am. Pat. 2721842, 14.08.1952., ausg. 25.10.1955.— 22. Вагг М., Guth E. J. Am. Pharm. Assoc. Sci. Ed., 1951, 40, № 1, 9.— 23. Grassi S., Colori V., I minerali, 1957, 34, 273.— 24. Lewis W. K., Squires L., Thompson W. L., Tram Am. Inst. Mining Met. Engrs., 1935, 114, 38.-25. Jordan I. W., «Min. Mag», 1941, 28, 598.-26. Jordan I. W., J. Phys. and Coll. Chem., 1949, 53, 294.-27. Jordan I. W., Hook B. I., Finlayson C M., J. Phys. and Coll. Chem., 1950, 1196.— 28. Parkins A. T., Soil. Sci., 1948, 65, 185.— 29. Poca I., Burlage H. M. J. Am. Pharm. Ass. Sci. Ed., 1945, 34, 302.— 30. Rothmund V., Kognfeld G. Ztschr. Z. anorg. allgem. Chem., 1918, 103, 128.— 31. Wiegner C, J. Soc. Chem. Iml (London), 1931, 50, 65, 105.

Надійшла 1.IV 1966 р

**ИОНООБМЕННАЯ СПОСОБНОСТЬ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ И
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЕЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГЛИН С ЗАДАНЫМИ
СВОЙСТВАМИ**

*Д. П. САЛО, А. С. ЛЕХАН, Л. С. ПРОКОФЬЕВА, И. Е. ПОСТОЛЬНИК,
А. Я. ПОГРЕБНЯК*

Харьковский фармацевтический институт

Сообщение I

Влияние природы обменного катиона на гидрофильные свойства глинистых минералов

РЕЗЮМЕ

Изучено влияние обменного катиона на лиофильные свойства глинистых минералов (бентонита, палыгорскита, каолина и галлуазита). Показано, что лиофильные свойства глинистых минералов зависят в основном от природы обменного катиона, адсорбированного на поверхности глинистого минерала. Предложено все катионы по их лиофилизующей способности разделить на три группы: вызывающие гидрофилизацию или олеофилизацию поверхности глинистого минерала и не оказывающие влияние на лиофильные свойства глинистых минералов, но влияющие на другие их свойства (рН, адсорбцию). Такой подход дал возможность авторам, вводя тот или иной катион в глинистый минерал, получать глины с заданными свойствами.

ION EXCHANGE CAPACITY OF CLAY MINERALS AND ITS USE FOR GAINING
CLAYS WITH PLANNED PROPERTIES

*D. P. SALO, A. S. LEKHAN, L. S. PROKOFIEVA, I. E. POSTOLNIK,
and A. I. POGREBNIAK*

Kharkov Pharmaceutical Institute

Communication I

EFFECT OF THE NATURE OF THE EXCHANGE CATION ON HYDROPHILIC
PROPERTIES OF CLAY MINERALS

SUMMARY

The effect is studied of exchange cation on the lyophilic properties of clay minerals (bentonite, palygorskite, caoline and galluazite). It is shown that the lyophilic properties of clay minerals depend mainly on the nature of the exchange cation adsorbed on the surface of the clay mineral. It is proposed to divide into three groups all cations according to their lyophilizing properties: causing hydrophilization or oleophilization of the clay mineral surface and not influencing the lyophilic properties of clay minerals but influencing other properties (pH, adsorption). This approach allowed the authors to receive clays with planned properties by introduction of a certain cation in the clay mineral.