

## АДСОРБЦИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГЕКСИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ С КВАРЦЕМ ПРИ ДИСПЕРГИРОВАНИИ

© 2011 Г. Г. Кочегаров

*Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН,  
пр-т академика Коптюга 3, 630090 Новосибирск 90, Россия*

Поступила в редакцию: 17.09.2010 г.

**Аннотация.** Изучается механизм адсорбции гексилсульфата натрия на кварце в процессе диспергирования. Исследование проведено с учетом электронной структуры молекул адсорбата и квантовохимических особенностей кремния. Предполагается, что молекулы гексилсульфата натрия могут взаимодействовать с координационно-ненасыщенными атомами Si ювенильной поверхности SiO<sub>2</sub>.

**Ключевые слова:** гексилсульфат натрия, кварц, адсорбция, электронная структура химической связи.

Особенности гетерогенных химических процессов на поверхности твердых тел во многом определяются энергетическими характеристиками и природой активных поверхностных центров. Эти характеристики могут выступать как важный фактор во многих процессах и, в частности, при адсорбционном понижении прочности материалов.

Адсорбционное взаимодействие поверхностно-активных веществ (ПАВ) с твердым телом при механической обработке может способствовать процессу деформации и разрушения материалов при механическом воздействии. Это связано с проявлением эффекта Ребиндера: изменением механических свойств твердого тела в адсорбционно-активных средах под действием механических напряжений [1]. Ранее адсорбция анионных ПАВ на кварце изучалась во многих работах [2, 3], но механизм адсорбционного взаимодействия молекул ПАВ с учетом их электронной структуры и квантовохимических особенностей атома кремния не рассматривался. Целью работы является изучение механизма адсорбции анионного гексилсульфата натрия из водного раствора на поверхности кварца в процессе диспергирования для обоснования в дальнейших исследованиях возможного влияния адсорбционного процесса на структуру химической связи в твердом теле.

Метод инфракрасной спектроскопии позволяет получить информацию о деталях механизма адсорбционного взаимодействия различных веществ с поверхностью твердых тел. В настоящей работе

методом ИК-спектроскопии проведено исследование адсорбции анионного гексилсульфата натрия из водного раствора на кварце при диспергировании и рассматривается природа адсорбционных центров на его поверхности.

При проведении исследований образцы кристаллического кварца (стандартизированный кварцевый песок Вольского месторождения с содержанием SiO<sub>2</sub> 99,92%) обрабатывались раствором HCl (1 : 3) и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (10%) и отмывались дистиллированной водой. Затем кварц диспергировался в дистиллированной воде и в растворе гексилсульфата натрия в идентичных условиях по методике, описанной в [4]. Тонкая фракция диспергированного кварца (удельная поверхность  $S \approx 10$  м<sup>2</sup>/г) отбиралась для спектроскопического исследования и высушивалась до постоянного веса. ИК-спектры записывались на спектрометрах UR-20 (образцы в вазелиновом масле) и ИКС-14 (образцы в таблетках с KBr).

На рис. 1 приведены ИК-спектры кварца, полученного диспергированием в дистиллированной воде (*кривая 1*) и в водном растворе гексилсульфата натрия (*кривая 2*). В ИК-спектре кварца, диспергированного в дистиллированной воде, видна характерная для свободных гидроксидов полоса  $\nu_{\text{OH}} = 3749$  см<sup>-1</sup>. Наблюдаются также полоса валентных колебаний  $\nu_{\text{b}} = 3665$  см<sup>-1</sup> и полоса деформационных колебаний  $\delta = 1645$  см<sup>-1</sup> молекул воды. Наличие валентного и деформационного колебаний молекул воды позволяет сказать, что вода на по-

верхности кварца адсорбируется в молекулярной форме [5]. Полосу валентных колебаний  $\nu_{\text{в}}=3665 \text{ см}^{-1}$  при малых заполнениях ( $p/p_s$  – порядка 0,3) А. Н. Сидоров [6] относит к колебаниям мономерных молекул воды, возмущенных по кислороду валентно-ненасыщенными атомами кремния на поверхности  $\text{SiO}_2$ . В области заполнения до  $\theta \sim 0,3$  вода в молекулярной форме адсорбируется по координационному механизму (теплота адсорбции  $Q \sim 17\text{--}20$  ккал/моль) [7]. Этим можно объяснить в нашем случае сдвиг полосы  $\nu_{\text{в}}$  ( $\Delta\nu=215 \text{ см}^{-1}$ ) мономерных молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в сравнении с ассоциированными молекулами в [7].

Исследования дифференциальных теплот адсорбции [7], ИК-спектров [8] и спектров ЯМР [7, 9], проведенные на образцах  $\text{SiO}_2$ , показывают, что в области малых заполнений молекулы воды адсорбируются на координационно-ненасыщенных центрах поверхности  $\text{SiO}_2$ . На основании полученных в работах [7–9] данных сделан вывод, что основным видом взаимодействия в этой области является образование донорно-акцепторных связей между неподеленными электронами адсорбируемых молекул лигандов и свободными орбиталями координационно-ненасыщенных атомов Si на поверхности  $\text{SiO}_2$ .

Адсорбция гексилсульфата натрия из водного раствора на поверхности  $\text{SiO}_2$  в процессе диспергирования кварца приводит к значительному (в  $\sim 2$  раза) уменьшению интенсивности полосы валентных колебаний  $\nu_{\text{в}}$  молекул воды (рис. 1, кривая 2). Это свидетельствует о том, что молекулы

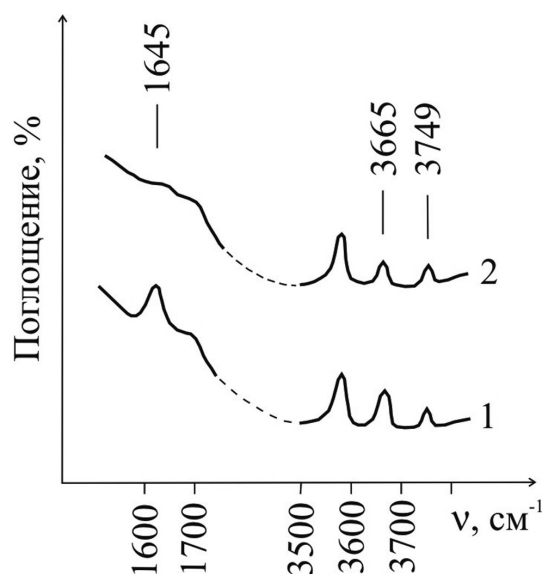


Рис. 1. ИК-спектр молекул воды на кварце, диспергированном в дистиллированной воде (1) и в растворе гексилсульфата натрия (2)

гексилсульфата натрия взаимодействуют с координационно-ненасыщенными атомами поверхности  $\text{SiO}_2$  с образованием донорно-акцепторных связей, вступая в своеобразную конкуренцию с молекулами воды при замещении адсорбционных центров. Этим можно объяснить уменьшение интенсивности полосы молекул воды, координационно-связанных с поверхностью кварца. Уменьшение интенсивности полосы  $\nu_{\text{в}}$  сопровождается практически исчезновением полосы  $\delta=1645 \text{ см}^{-1}$ , что является прямым спектральным критерием дегидратации [10]. Полоса свободных гидроксильных групп  $\nu_{\text{он}}$  при этом практически не изменяется.

Для устранения сплошного поглощения в области полос поглощения валентных колебаний связи СН молекул вазелинового масла записывался ИК-спектр адсорбента, спрессованного в таблетки с KBr, в области волновых чисел  $2700\text{--}3100 \text{ см}^{-1}$  (рис. 2). Рис. 2 отражает тот факт, что в отличие от кварца, диспергированного в дистиллированной воде (кривая 1), адсорбция гексилсульфата натрия из водного раствора на кварце в процессе диспергирования (кривая 2) приводит к появлению полос валентных колебаний связи СН адсорбированных молекул гексилсульфата натрия  $\nu_1=2845$  и  $\nu_2=2944 \text{ см}^{-1}$ . Многократная промывка в воде после просушки кварца, диспергированного в растворе гексилсульфата натрия, не меняет ни интенсивности, ни положения, ни формы полос  $\nu_1$  и  $\nu_2$ , что свидетельствует о достаточно прочной связи адсорбированных молекул гексилсульфата натрия с поверхностью  $\text{SiO}_2$ .

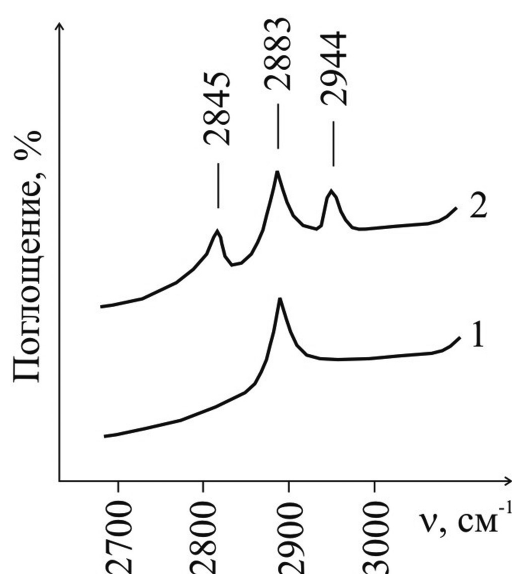


Рис. 2. ИК-спектр кварца, диспергированного в дистиллированной воде (1) и в растворе гексилсульфата натрия (2) в области  $2700\text{--}3100 \text{ см}^{-1}$

Полученные в работе данные приводят к выводу, что кроме физической адсорбции различных молекул на поверхностных гидроксильных группах кварца, отмечавшейся во многих работах, например [9], в процессе диспергирования его в растворе гексилсульфата натрия возможна адсорбция молекул последнего с образованием донорно-акцепторных связей на центрах адсорбции второго рода [6] — координационно-ненасыщенных атомах Si поверхности SiO<sub>2</sub>. Для объяснения этого положения рассмотрим подробнее механизм образования донорно-акцепторной связи адсорбируемых молекул на поверхности силикатов. Современная квантовая химия показывает, что роль внутренних орбиталей в образовании химических связей выходит за пределы типичных переходных элементов [11]. Для кремния характер химической связи определяется sp<sup>3</sup>-гибридными орбиталями. Но у Si имеются вакантные 3*d*-уровни, которые обуславливают особенности его кислородных соединений и природу многочисленного ряда силикатов [12]. Для тетраэдрических ионов кремния в его соединениях характерна большая устойчивость, что по ряду экспериментальных данных [13—15] связано с участием в образовании химической связи 3*d*-орбиталей, которые близки по энергии к *s*- и *p*-орбиталям внешней электронной оболочки и могут образовывать [(*p* → *d*)π]-дативные связи.

Вакантные 3*d*-орбитали атома кремния в кварце заселены не полностью, поэтому атом Si сохраняет акцепторную способность. На основании этого в качестве гипотезы можно предположить следующий механизм адсорбции гексилсульфата натрия из водного раствора на поверхности кварца в процессе диспергирования. Молекулы гексилсульфата натрия могут взаимодействовать с координационно-ненасыщенными атомами Si ювенильной поверхности SiO<sub>2</sub>, (раскрывающейся в процессе диспергирования). Возможно допустить при этом, что, по-видимому, может происходить смещение электронной плотности сульфогруппы

–SO<sub>3</sub><sup>–</sup>, имеющей пирамидальную структуру с локальной симметрией C<sub>3v</sub> с равноценными связями, на внешнюю *d*-орбиталь атома Si, что может обусловить образование донорно-акцепторной связи. Исходя из представлений о стерическом характере взаимодействия, гексилсульфат натрия может адсорбироваться на поверхности SiO<sub>2</sub> вследствие взаимодействия с атомом Si одним из атомов кислорода сульфогруппы с изменением ее локальной симметрии.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чувствительность механических свойств к действию среды / Под ред. Е. Д. Щукина. М.: Мир, 1969. 352 с.
2. Кравченко И. И., Бабалян Г. А. Адсорбция ПАВ в процессе добычи нефти. М.: Недра, 1971. 264 с.
3. Применение поверхностно-активных веществ в нефтяной промышленности. М.: ВНИИОЭНГ, 1966. 316 с.
4. Кочегаров Г. Г. // Коллоид. ж. 1981. Т. 43. № 1. С. 29.
5. Чукин Г. Д., Игнатьева Л. А. // ЖПС. 1968. Т. 8. Вып. 5. С. 872.
6. Сидоров А. Н. // ЖФХ. 1956. Т. 30. Вып. 5. С. 995.
7. Egorov M. M., Kvlividze W. I., Kiselev V. F. // Koll. Zs. 1966. Bd. 212. S. 1269.
8. Теренин А. Н. // Проблемы кинетики и катализа. 1960. Т. 10. С. 214.
9. Манк В. В., Баран А. А., Янковская Г. Ф. // Укр. хим. ж. 1972. Т. 38. № 9. С. 729.
10. Киселев А. В., Лыгин В. И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений. М.: Наука, 1972. 459 с.
11. Берсукер И. А., Аблов А. В. Химическая связь в комплексных соединениях. М.: Наука, 1962. 386 с.
12. Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии. М.: Недра, 1976. 344 с.
13. Ebsworth E. A. V. // Organometallic Compounds of the Group IV Elements. Ed. by A. G. MacDiarmid. V. 1. The Bond to Carbon. P. 1. New York: Dekker, 1968. P. 545.
14. Voronkov M. G., Feshin V. P. // Determination of Organic Structures by Physical Methods. New York: Acad. Press, 1973. V. 5. P. 169.
15. Ступов С. М., Белов Н. В. // Докл. АН СССР. 1962. Т. 143. № 4. С. 951.

Кочегаров Герман Гаврилович – к.х.н., с.н.с.,  
Институт нефтегазовой геологии и геофизики СО  
РАН; тел.: (383) 3303188; e-mail: ggkoch@ngs.ru

Kochegarov German G. — PhD (chemical sciences), senior researcher, Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS; tel.: (383) 3303188; e-mail: ggkoch@ngs.ru