

УДК: 661.183.541.667.622

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРНЫХ ЦЕНТРОВ ЗЫХСКОГО КАОЛИНИТА И ЕГО МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФОРМ

А.И.Ягубов, С.А.Мамедова, А.Н.Нуриев, И.Я.Гасанов, В.А.Исмайлова,  
Н.Г.Эфендиева, Г.М.Гейдарзаде, С.Б.Асланова

*Институт химических проблем им.М.Ф.Нагиева Национальной АН Азербайджана  
AZ 1143 Баку, пр.Г.Джавида, 29; e-mail: b\_leyla@mail.ru*

*Исследование природы и количества электроноакцепторных центров на поверхности каолинита и его модифицированных форм при адсорбции ацетона методом дериватографии позволило обобщить данные о содержании активных центров на поверхности исследуемых дисперсных систем в зависимости от типа октаэдрического катиона, связанного с наружным  $\text{SiO}_3(\text{OH})$ -тетраэдром. Установлено, что кислотность обычных и поляризованных  $\text{SiOH}$ -групп может изменяться в значительных пределах в зависимости от природы обменных катионов.*

**Ключевые слова:** каолинит, адсорбция, катион, активные центры, адсорбент

Как известно, базальные грани кристаллитов каолинита имеют разную природу: одна из них тетраэдрическая кремнекислородная, другая – октаэдрическая алюмогидроксильная. Боковые грани каолинита в зависимости от дисперсности его частиц составляют 9-12% суммарной поверхности. Примерно 45% общей поверхности каолинита покрыто  $\text{AlOH}$ -гидроксильными группами.

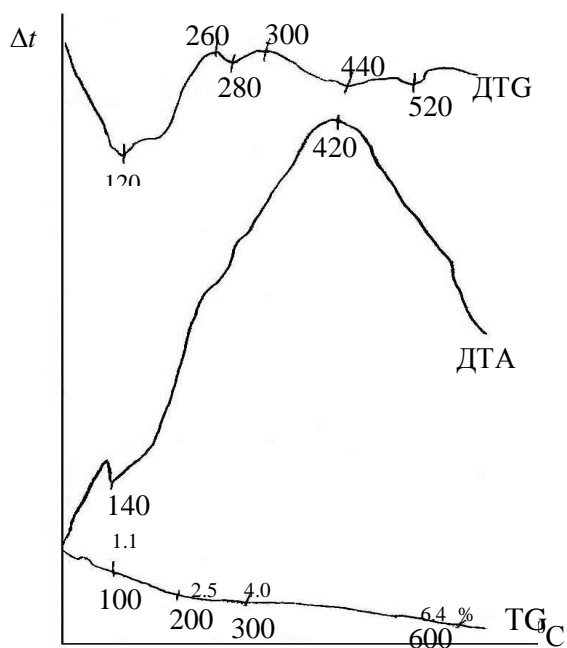
В работах [1-5] отмечается, что величина положительного заряда каолинита (обычно 0.2-1.0 мг-экв/100 г) столь мала, что он легко геометрически может быть размещен на боковых гранях кристаллов минерала без привлечения для этой цели базальных гиббситоподобных граней. Если базальные грани каолинита и несут положительный заряд, то намного меньше, чем заряд базальных граней гиббсита. Однако можно полагать, что сочетание гиббситовой октаэдрической сетки с  $\text{SiO}_4$ -тетраэдрической сеткой в каолините приводит к некоторой поляризации  $\text{OH}$ -групп, связанных с октаэдрическими катионами  $\text{Al}^{3+}$ . Обращает на то внимание, что гидроксильные группы базальной поверхности каолинита являются типичными  $\text{OH}$ -группами, которые, как известно [4,5], почти полностью лишены свойств основания.

Следует отметить, что наличие в структурно несовершенных образцах каолинита гетеровалентного изоморфизма

$\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$  в поверхностных и приповерхностных октаэдрических  $\text{AlO}(\text{OH})$ -сетках приводит к более выраженной поляризации гидроксильных групп, одновременно связанных с октаэдрическими катионами  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , и изменению их свойств с основными на кислые. Тем самым подтверждается сосуществование кислых и основных центров, так называемый принцип мозаичности поверхности граней кристаллов слоистых силикатов. Что касается базальных кремнекислородных граней, то в случае низкозарядных силикатов типа монтмориллонита или структурно несовершенного каолинита, они имеют ярко выраженные кислотные центры льюисовского типа – обменные катионы, взаимодействующие с основными центрами кислорода  $\text{AlO}_4$ -тетраэдров или тетраэдров  $\text{SiO}_4$ , непосредственно связанных с  $\text{MgO}_4(\text{OH})_2$  октаэдрами в целом диоктаэдрической  $\text{AlO}(\text{OH})$ -сетки.

В связи с вышеизложенным, для изучения природы активных центров на поверхности Зыхского каолинита и его монокатионных форм использовали в качестве молекулярного зонда ацетон. Ацетон является индикатором только одного вида центров, и он взаимодействует с электроноакцепторными центрами, существующими на поверхности каолинита и его монокатионных форм.

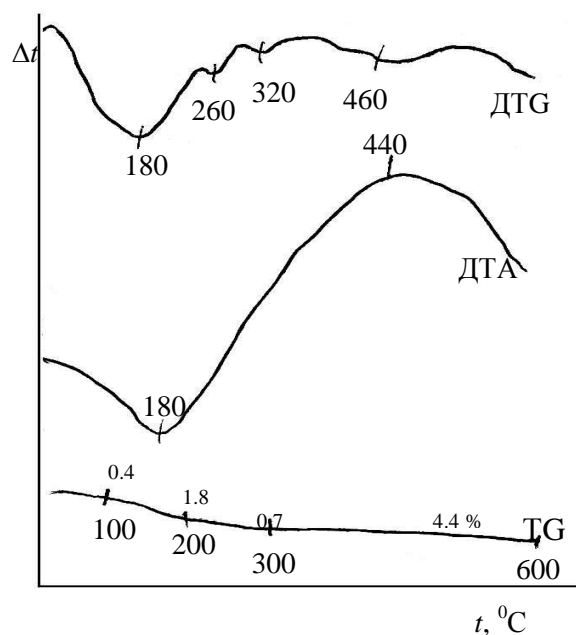
На рис. 1 представлена дериватограмма природного каолинита после адсорбции ацетона. Как видно, на ДТА наблюдается один слабый эндотермический эффект с максимумом при  $180^{\circ}\text{C}$  и один экзотермический - с максимумом при  $420^{\circ}\text{C}$ , а на кривой DTG – четыре эндотермических эффекта с максимумами при  $120$ ,  $280$ ,  $440$  и  $520^{\circ}\text{C}$ .



**Рис.1.** Дериватограмма природного каолинита с адсорбированным ацетоном.

На рис. 3 представлена дериватограмма Mg-формы каолинита, адсорбировавшего на своей поверхности молекулярные зонды ацетона. Как видно из дериватограммы, при нагревании образца с адсорбированным ацетоном на ДТА наблюдаются два эндотермических эффекта с максимумами при температурах  $180$  и  $280^{\circ}\text{C}$ , а на кривой DTG – один эндотермический эффект с максимумом  $160^{\circ}\text{C}$ .

После обработки каолинита шестикратно  $0.1\text{N}$  водным раствором хлористого натрия при температуре  $90^{\circ}\text{C}$  в течение 6ч и адсорбции на его поверхности ацетона (рис. 2) на ДТА появляются один эндотермический эффект с максимумом при  $180^{\circ}\text{C}$  и один экзотермический с максимумом при  $340^{\circ}\text{C}$  и на кривой DTG возникают эндотермические эффекты при  $180$ ,  $260$ ,  $320$  и  $460^{\circ}\text{C}$ .



**Рис.2.** Дериватограмма Na-каолинита с адсорбированным ацетоном.

После обработки каолинитового образца водным раствором хлоридной соли кальция и адсорбции на его поверхности молекулярного зонда – ацетона на ДТА наблюдается эндотермический эффект с максимумом при  $180^{\circ}\text{C}$ , кроме того на кривой DTG появляются дополнительные эндотермические эффекты с максимумами  $100$ ,  $160$ ,  $320$ ,  $360$ ,  $440$  и  $480^{\circ}\text{C}$  (рис.4).

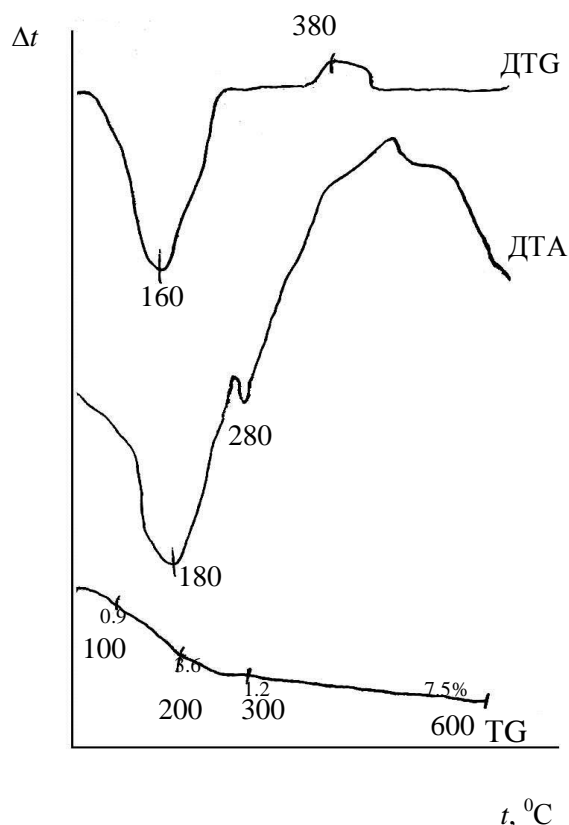


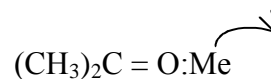
Рис. 3. Дериватограмма Mg-каолинита с адсорбированным ацетоном.

Появление дополнительных эндотермических эффектов на кривой DTG показывает, что в Са-форме каолинита возникают новые активные центры по отношению к молекулам ацетона.

После обработки каолинита хлоридной солью железа (III) и адсорбции на его поверхности ацетона на DTA появляются два эндотермических эффекта с максимумами при 240 и 420<sup>0</sup>С и два экзотермических эффекта с максимумами при 380 и 500<sup>0</sup>С, а на кривой DTG возникают эндотермические эффекты с максимумами при температурах 240, 280, 420, 520 и 580<sup>0</sup>С (рис.5). Критический диаметр молекул ацетона ( $d_{кр} = 5.6\text{Å}$ ) дает возможность его молекулам взаимодействовать с кислотными центрами, находящимися на внешней поверхности каолининовых образцов и не проникать во внутреннюю полость микропористых сорбентов, где диаметр входных окон ниже 5Å, т.е. адсорбция происходит на внешней поверхности.

Имеются два типа сильных апротонных центров, которые при адсорбции ацетона (как и в случае бентонитовых об-

разцов) образуют карбонильную и карбо-натно-карбоксылную структуру:



Донорно-акцепторный механизм ковалентной связи адсорбированного ацетона с апротонным центром сорбента образуется вследствие взаимодействия неподеленной пары электронов атомов кислорода карбонильной группы со свободной орбиталью атомов алюминия. На каолининовых сорбентах существуют сильные электроноакцепторные центры, на которых при адсорбции ацетона образуется ковалентная связь по донорно-акцепторному механизму, переходящая при термодесорбции в карбо-натно-карбонильную структуру с выделением протона.

Появление десорбционных пиков при низких температурах (120-260<sup>0</sup>С) следует связать с десорбцией ацетона со слабых электроноакцепторных центров.

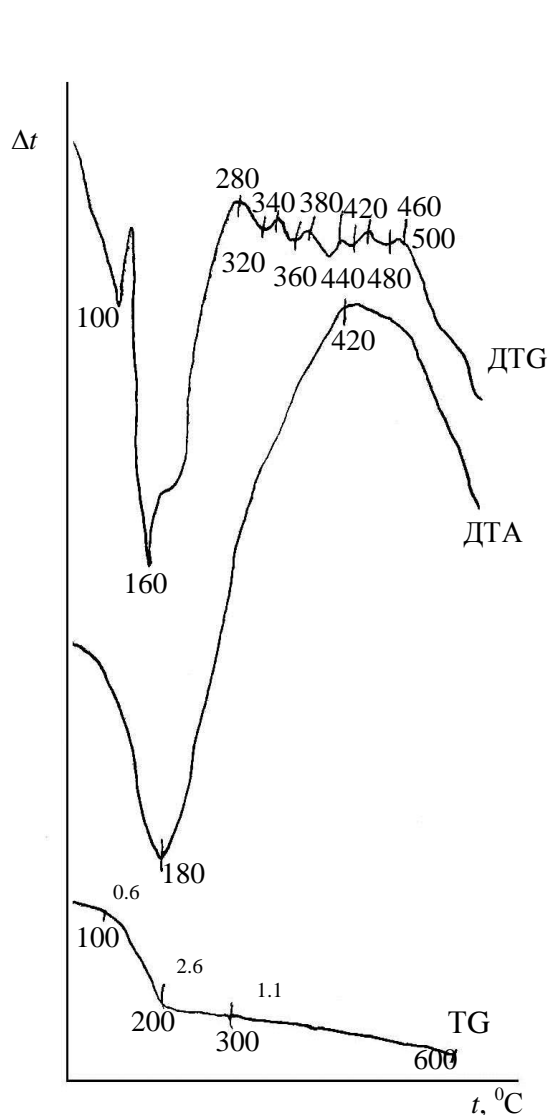


Рис.4. Дериватограмма Са-каолинита с адсорбированным ацетоном.

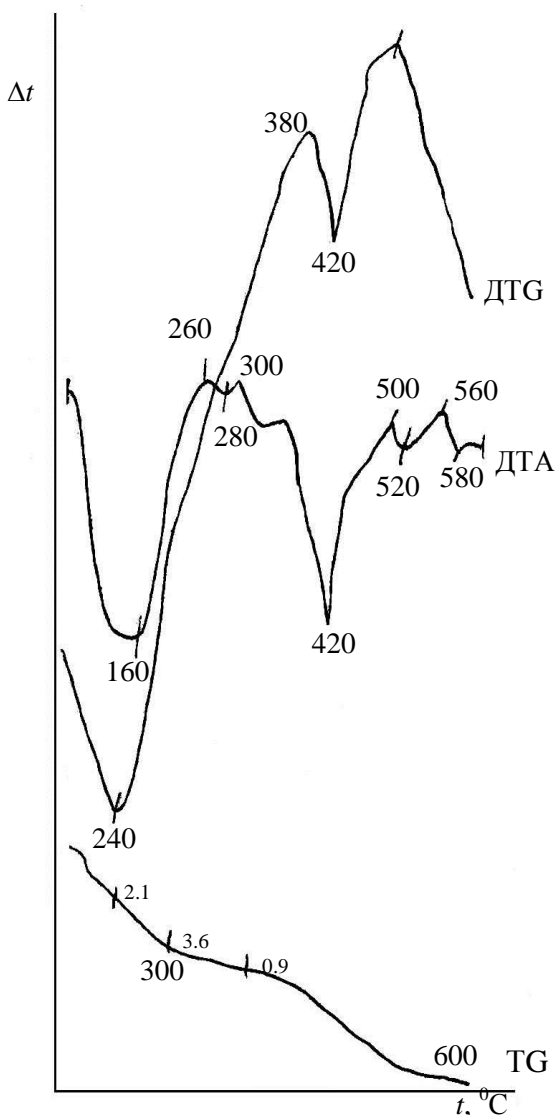


Рис.5. Дериватограмма Fe(III)- каолинита с адсорбированным ацетоном.

Эндотермические эффекты, появляющиеся при более высоких температурах, связаны с десорбцией ацетона из сильных центров.

Таким образом, при изучении природы кислотных центров поверхности каолиновых сорбентов при десорбции аце-

тона методом дериватографии кривые DTA и DTG термодесорбции ацетона из образцов характеризуют распределение кислотных центров по силе в виде эндотермических эффектов при различных температурах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Аннагиев М.Х. Исследование термостабильности клиноптилолита и мordenита методами дериватографии, рентгенодифрактометрии и ИК-спектроскопии. // Азербайджанский химический журнал. 1960. № 1. С.36-41.
2. Вивалов Е.Г., Васильев Н.Г., Овчаренко Ф.Д. Исследование поверхностной кислотности катионо-замещенных форм слоистых силикатов методом оптической спектроскопии. // Кинетика и катализ. 1981. т. 22. вып. 6. С.1590-1593.
3. Курбанотаева Т.К. Регулирование кислотно-основных свойств и пористой

структуры бентонитовой и каолиновой глин методами комбинированной активации: Дисс. ... канд. хим. наук. Ташкент. 1990.

4. Тарасевич Ю.И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов. Киев: Наукова Думка. 1988. С. 99.
5. Тарасевич Ю.И., Брутко В.В., Бонда-

ренко С.В. и др. Модифицированный сорбент на основе природного каолинита для извлечения органических соединений из воды /Международная конференция "Функционалізовані матеріали: синтез, властивості та застосування", Київ: Вуд, Київ. Нац. Ун-та. 2002. С.299-300.

### **ZIĞ KAOLİNİTİNİN VƏ ONUN MODİFİKASIYA OLUNMUŞ FORMALARININ ELEKTRONOAKSEPTOR MƏRKƏZLƏRİNİN TƏDQIQI**

**Ə.İ.Yaqubov, S.A.Məmmədova, Ə.N.Nuriyev, İ.Y.Həsənov, V.Ə.İsmayılova, N.H.Əfəndiyeva, G.M.Heydərzadə, S.B.Aslanova**

*Kaolinitin və onun modifikasiya olunmuş formalarının elektronoakseptor mərkəzlərinin təbiətinin və miqdarının tədqiqi derivatografiya metodu ilə asetonun adsorbsiyası vasitəsi ilə öyrənilib. Alınan nəticələr  $\text{SiO}_3(\text{OH})$ - tetraedri ilə əlaqəli oktaedrik kationun tipindən asılı olaraq tədqiq olunan dispers sistemlərin səthindəki aktiv mərkəzlərin tutumu haqqında məlumatları ümumiləşdirməyə imkan verir. Müəyyən edilib ki, adi və polyarlaşmış  $\text{SiOH}$ -qruplarının turşuluğu mübadilə kationlarının təbiətindən asılı olaraq əhəmiyyətli dərəcədə dəyişilə bilər.*

**Acar sözlər:** kaolinit, adsorbsiya, kation, aktiv mərkəzlər, adsorbent

### **RESEAUCH INTO ELECTRON-ACCEPTING CENTRES OF ZYKH KAOLİN AND ITS MODİFİED FORMS**

**A.İ.Yagubov, S.A.Mamedova, A.N.Nuriyev, İ.Y.Gasanov, V.A.İsmailova, N.G.Efendiyeva, G.M.Geydarzade, S.B.Aslanova**

*The nature and the quantity of electron-accepting centres on the surface of kaolin and its modified forms at adsorption of acetone by means of derivatography made it possible to summarize the data about the content of active centres on the surface of analysed dispersive systems dependent on the type of octahedral cations, connected with outward  $\text{SiO}_3(\text{OH})$ - tetrahedre. It's been established that acidity of usual and polarized  $\text{SiOH}$ - groups can change significantly.*

**Keywords:** kaolin, adsorbtion, cation, aktive centres, adsorbent

*Поступила в редакцию 29.05.2011*