

УДК 541.183:544.726

Сорбция катионов октил-, децил- и додецилтриметиламмония из предмицеллярных растворов на Na-форме вермикулита

Д. А. Крысенко, Ю. И. Тарасевич, С. А. Доленко

Институт коллоидной химии и химии воды им. А. В. Думанского НАН Украины
бульвар Академика Вернадского, 42, Киев 03680, Украина. E-mail: ditok@ukr.net; uitaras@ukr.net

Выявлены существенные различия в механизмах адсорбции триметилноктиламмония (ТМОА), децилтриметиламмония (ДТМА) и додецилтриметиламмония (ДДТМА) из предмицеллярных растворов их бромидов на Na-форме Ковдорского вермикулита. Установлено, что катионы ТМОА неселективно обмениваются с ионами натрия преимущественно на внешней поверхности минерала. Адсорбция ДТМА происходит по смешанному механизму: часть его катионов замещает ионы Na^+ вермикулита, другая часть сорбируется в солевой форме. Катионы ДДТМА взаимодействуют с вермикулитом по ионнообменному механизму с практически полным вытеснением ионов Na^+ из обменного комплекса минерала.

Ключевые слова: вермикулит, катионные ПАВ, ионный обмен, адсорбция.

Среди минеральных сорбентов, способных поглощать большие молекулы с размером углеродной цепи более чем C_4 , вермикулит является, на наш взгляд, наиболее удобным и перспективным объектом для изучения закономерностей ионного обмена амфифильных органических катионов. По сравнению с другими слоистыми силикатами структура и другие физико-химические свойства вермикулита [1, 2] дают ряд преимуществ в исследовании ионнообменных равновесий с участием линейных катионов поверхностно активных веществ (ПАВ) именно на этом минерале. Так, более высокая, чем у смектитов, плотность заряда внутренней поверхности силикатных слоев вермикулита позволяет довольно легко и более однозначно определять строение органо-минеральных комплексов по данным рефлексов первых порядков на дифрактограммах рентгенофазового анализа. Возможность использования в сорбционных экспериментах фракций минерала с относительно большим размером частиц, в отличие от тонкодисперсных каолинита и монтмориллонита, сводит к минимуму образование устойчивых суспензий в водных растворах ПАВ, мешающих количественному определению состава контактирующих фаз. Высокая ионнообменная емкость вермикулита по сравнению с другими минералами позволяет обмениваться большому количеству катионов на единицу массы сорбента и соответственно уменьшает погрешности химического анализа исследуемых равновесных систем.

Исходя из установленного в работах [3—5] строения первичноалкиламмониевых форм вермикулита, характеризующегося полным вытеснением неорганических катионов из обменных позиций в межслоевом пространстве органическими ионами и образованием плотных *транс*-упакованных парафиноподобных слоев за счет ван-дер-ваальсового взаимодействия углеродных цепей между собой, может сложиться впечатление об идеальности ионного обмена. Однако необходимо понимать, что приводимые структуры несколько идеализированы и являются результатом своего рода химического синтеза, направленного на полное подавление активности других конкурирующих противоионов в обменном комплексе вермикулита. Методики и условия проведения таких замещений с многократной обработкой концентрированными растворами катиона-вытеснителя при повышенных температурах, использование в качестве прекурсора моноионных форм высокозаряженных разновидностей вермикулита с катионом, к которому он наименее селективен, применение отмывки водно-спиртовыми растворами и высушивания при повышенной температуре существенно отличаются от условий изучения обычных ионнообменных равновесий. Реальные процессы сорбции катионных ПАВ на вермикулите из-за их дифильной природы довольно сложны, и помимо самого ионного обмена в зависимости от состава и концентрации равновесного раствора может происходить еще и перенос молекул растворителя, интеркаляция ионных пар (совместное

поглощение катиона ПАВ и компенсирующего его заряд аниона) [6], дополнительная адсорбция катионов ПАВ на уже сформировавшемся монослое внешней поверхности минерала с образованием геми- и адмицелл [7], прямая сорбция катионных ассоциатов из раствора и т. д.

Как показали исследования сорбции вермикулитом ионов гексадецилтриметиламмония из водных растворов в широком диапазоне концентраций [7], наименьшее число побочных процессов сопровождается ионным обменом катионов ПАВ в разбавленных домицеллярных равновесных растворах. В таких условиях нами уже изучена сорбция катионов цетилпиридиния на натрийзамещенной форме вермикулита [8] и обнаружена высокая селективность минерала к органическому катиону и одновременно неполнота замещения (~25 %) ионов Na^+ в обменном комплексе, что связано с существенными липофильными свойствами углеродной цепи C_{16} .

В продолжение начатых нами ранее исследований настоящая работа посвящена изучению ионного обмена на вермикулите наиболее короткоцепочечных и, как следствие, наименее липофильных мицеллообразующих катионов — триметилотиламмония (ТМОА), децилтриметиламмония (ДТМА) и додецилтриметиламмония (ДДТМА). Этот гомологический ряд четвертичных алкиламмониевых катионов интересен тем, что в качестве полярной части исследуемых катионов выступает триметиламмониевая группа, к которой Ковдорский вермикулит, как одна из разновидностей «высокозаряженных» вермикулитов, в обычных реакциях ионного обмена неселективен. Данные исследований [2], полученные в нашей лаборатории ранее, показывают, что наименьший ионный гомолог алкилтриметиламмониевого ряда — катион тетраметиламмония обменивается лишь на внешней поверхности Na-формы Ковдорского вермикулита и совсем не проникает в межслоевое пространство минерала. Это связано с тем, что диаметр проекции триметиламмониевой группы на равноудаленную от трех метильных радикалов плоскость составляет $\sim 4,15 \text{ \AA}$ [9], что не намного меньше локального параметра a ($5,35 \text{ \AA}$) элементарной кристаллической ячейки вермикулита, который примерно равен диаметру одного кремнийкислородного гексагонального кольца поверхности силикатного слоя, несущего локальный отрицательный заряд. Другими словами, площади, приходящейся на один заряд, достаточно для размещения одной триметиламмониевой группы. Однако в гидратированном состоянии, которое всегда имеется при обмене простых ионов в водных растворах, катионы тетраметиламмония с увеличенной проекцией за счет координированных молекул воды при плотности поверхностного

заряда Ковдорского вермикулита $0,85\text{—}0,87$ ед. э. я. просто не могут свободно разместиться на площадке, приходящейся на один заряд. Но в случае мицеллообразующих катионов, содержащих триметиламмониевую группу, при достаточно сильном ван-дер-ваальсовом взаимодействии гидрофобных частей будет происходить частичная или полная латеральная дегидратация органических катионов с соответствующим уменьшением площади их тангенциальной проекции на поверхность алюмосиликатного слоя вермикулита. Таким образом, возникает возможность для обмена простых неорганических катионов в межслоевом пространстве вермикулита на катионы ПАВ, содержащие полярную группу триметиламмония.

Экспериментальная часть

Обмен изучали на специально приготовленной Na-форме вермикулита Ковдорского месторождения (Кольский полуостров, Россия) с отобранной на лабораторных ситах фракцией $0,15\text{—}0,20$ мм с обменной емкостью по катионам натрия $E_{\text{Na}} = 1,45$ мг-экв/г воздушно-сухого образца. Способ получения Na-формы этого минерала описан в работе [8]. Для исследований сорбции на Na-вермикулите был выбран гомологический ряд ($\text{C}_8\text{-R}$, $\text{C}_{10}\text{-R}$, $\text{C}_{12}\text{-R}$) четвертичных алкиламмониевых бромидов: триметилотиламмония, децилтриметиламмония и додецилтриметиламмония с ККМ соответственно $1,3 \cdot 10^{-2}$, $6,1 \cdot 10^{-2}$ и $1,4 \cdot 10^{-2}$ М [10]. Адсорбцию указанных катионных ПАВ для исключения возможного поглощения катионных ассоциатов проводили из водных растворов с предмицеллярными концентрациями (по 10 вариантов для каждого ПАВ) при постоянном соотношении массы твердой фазы к объему жидкой фазы (Т : Ж). Для возможности корректного сопоставления полученных данных для отдельных ПАВ между собой исходные растворы готовили с одинаковыми концентрациями. Концентрация маточных растворов, использовавшихся для приготовления более разбавленных растворов для каждого ПАВ, составляла $1,0 \cdot 10^{-2}$ М. Все растворы готовили на бидистиллированной воде. Чистота используемых бромидов ТМОА («Aldrich»), ДТМА («Acros Organics») и ДДТМА («Acros Organics») была не менее 99 % и дополнительную перекристаллизацию не проводили.

При выборе соотношения Т : Ж руководствовались следующими соображениями. Стехиометрически для полного замещения ионов Na^+ в 1 г навески Na-вермикулита с емкостью $E_{\text{Na}} = 1,45$ мг-экв/г необходимо 145 см^3 исходного раствора с максимальной концентрацией ПАВ ($1,0 \cdot 10^{-2}$ М). Для уменьшения влияния дефицита замещающих катионов в растворе при неселективном обмене, учитывая удобство использования

стандартной мерной лабораторной посуды, соотношение фаз Т : Ж было увеличено до 1 : 250. Эксперимент проводили при 22 °С. Время контакта фаз при эпизодическом перемешивании составляло 14 сут.

Количество катионов ПАВ, перешедших в фазу вермикулита, определяли косвенным методом по разности концентраций в исходном и равновесном растворе. Концентрацию ионов ПАВ в исходных и равновесных растворах определяли фотоколориметрически по интенсивности окраски экстракта нерастворимого осадка в четыреххлористом углероде, образующегося при взаимодействии катионов ПАВ с бромфеноловым синим в калийдигидро-натрийгидрофосфатном буферном растворе при pH 7. Одновременно атомно-абсорбционным методом определяли количество десорбированных катионов Na^+ в равновесном растворе для установления механизма сорбции в исследуемых системах.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены изотермы адсорбции ТМОА (кривая 1) и одновременной десорбции ионов натрия (кривая 2) на Na-вермикулите. До равновесной концентрации ТМОА в растворе $\sim 3,5$ мг-экв/л ход кривых 1 и 2 практически совпадает, т. е. соблюдается эквивалентность количества поглощенного ПАВ количеству вышедших из фазы вермикулита катионов Na^+ . Таким образом, на этом участке изотермы происходит обмен ионов Na^+ на катионы ТМОА. При этом предельное количество эквивалентно замещенного Na^+ равно $\sim 0,08$ мг-экв/г, что составляет всего лишь 5,5 % от общей ионообменной емкости вермикулита. Такая малая величина степени обмена для Ковдорского вермикулита хорошо согласуется с данными работы [2] и свидетельствует о том, что катионы ТМОА обмениваются на внешней поверхности вермикулита, включающей в себя как боковые грани и краевые выступы силикатных пакетов [11], так и дефектные расщепленные межслоевые щели.

При более высоких концентрациях равновесного раствора ход изотермы сорбции ТМОА резко меняется и наблюдается существенное поглощение ПАВ вермикулитом, но при этом количество десорбированных катионов Na^+ растет незначительно и достигает максимального значения 0,12 мг-экв/г (8,4 % от общей обменной емкости вермикулита). Следовательно, в этой области зависимости $a(C)$ дополнительно происходит сорбция нейтральной ионной пары — катиона ТМОА и аниона бромида (далее — молекулярная сорбция ПАВ). А небольшой дальнейший рост десорбции катионов Na^+ связан с обменом крайних обменных позиций, находящихся в устьях межсиликатных щелей, расширенных за счет

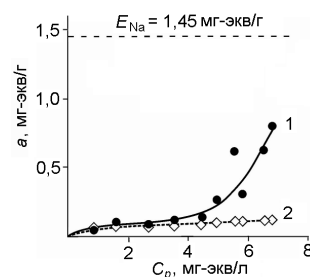


Рис. 1. Изотермы сорбции триметилоктиламмония на Na-вермикулите (1) и одновременной десорбции из него катионов Na^+ (2).

проникновения ПАВ в солевой форме в глубь межслоевого пространства.

По итогам общего максимального поглощения ТМОА вермикулитом (0,8 мг-экв/г) в нашем эксперименте, превышающего максимальную десорбцию ионов Na^+ в 8 раз, можно констатировать, что в целом ионообменная составляющая незначительна и адсорбция триметилоктиламмония бромида в фазе вермикулита происходит в основном по молекулярно-сорбционному механизму.

Несколько иные закономерности сорбции наблюдаются для системы Na-вермикулит — ДТМА (см. рис. 2). Здесь, во-первых, максимальное количество вытесненных из обменного комплекса вермикулита катионов Na^+ в условиях проведенного эксперимента уже составляет 37 %. Это свидетельствует о том, что обмен катионов происходит не только на внешней поверхности минерала, как в случае с ТМОА, но и в межслоевом пространстве вермикулита. Судя по продолжающемуся монотонному росту кривой десорбции, полная емкость обмена вермикулита по катиону ДТМА, возможно, достигается в неисследованной нами мицеллярной области концентраций равновесных растворов.

Во-вторых, почти вся изотерма сорбции ДТМА на вермикулите (рис. 2, кривая 1) расположена существенно выше изотермы десорбции катионов Na^+ (рис. 2, кривая 2), т. е. общее поглощение ДТМА вермикулитом больше, чем выход катионов Na^+ , во всем диапазоне концентраций исследуемых растворов. Этот факт дает право утверждать, что сорбция ДТМА на вермикулите происходит по смешанному механизму, т. е. параллельно в фазе вермикулита происходит два процесса — одна часть ДТМА замещает катионы Na^+ (ионообменный механизм), а другая часть ДТМА сорбируется в виде ионной пары солевой формы децилтриметиламмония бромида (молекулярно-сорбционный механизм). Причем доля каждой составляющей в общем процессе сорбции не постоянна и меняется волнообразно с ростом количества поглощенного ДТМА.

Поскольку изотерма десорбции катионов Na^+ почти линейна, то перегибы на общей изотерме поглощения ДТМА связаны с различными типами именно молекулярной сорбции — образованием адмицелл на внешней поверхности минерала и интеркаляции ионных пар в межслоевое пространство вермикулита.

В отличие от двух выше рассмотренных систем, сорбция ДДТМА на Na -форме вермикулита в изучаемом интервале предмицеллярных концентраций происходит полностью по ионообменному механизму. Об этом свидетельствует практически полное совпадение хода кривых сорбции катионов ДДТМА и десорбции ионов Na^+ (рис. 3).

Четкое установление количества ионообменно сорбированных катионов ТМОА и ДТМА по эквивалентно десорбированному количеству ионов Na^+ соответственно в рассмотренных выше сорбционных системах дает возможность выделить и проанализировать отдельно от общего процесса сорбции ПАВ ионообменную составляющую и сравнить между собой параметры селективности Na -формы вермикулита к трем исследуемым алкиламмониевым катионам.

Отсутствие проявления электрвалентного эффекта для однозарядных катионов при различных общих концентрациях раствора [12] позволяет обработать экспериментальные данные классическим способом — построением изотерм (предпочтения) ионного обмена в «квадратной» диаграмме зависимости ионной доли катиона ПАВ в обменном комплексе вермикулита от ионной доли катиона ПАВ в равновесном растворе (рис. 4). Приведенные изотермы ионного обмена намеренно не нормированы по емкостям наименее сорбируемого катиона, чтобы, с одной стороны, в целом показать различия в сродстве вермикулита к исследуемым катионам. С другой стороны, у вермикулита, как слоистого силиката, со стороны матрицы нет пространственных ограничений доступа катионов к ионообменным центрам, как, например, у цеолитов.

Для количественной оценки селективности вермикулита к катионам ПАВ для каждой экспериментальной точки рассчитывали значения фактора разделения α , совпадающего для обмена однозарядных катионов с коэффициентом селективности k и коэффициентом равновесия \tilde{K} , по формуле [13]

$$\alpha = k = \tilde{K} = \frac{\bar{N}_{\text{ПАВ}} N_{\text{Na}^+}}{N_{\text{Na}^+} N_{\text{ПАВ}}},$$

где $\bar{N}_{\text{ПАВ}}$ — эквивалентная доля катионов ПАВ в обменном комплексе вермикулита, равная количеству десорбированных катионов Na^+ ; \bar{N}_{Na^+} — эквивалентная доля катионов Na^+ в обменном комплексе вермикулита; $N_{\text{ПАВ}}$ и N_{Na^+} — соответственно эк-

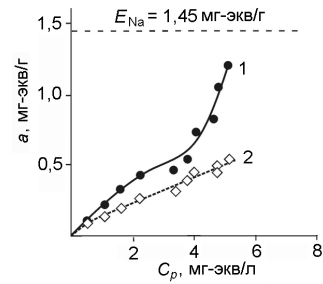


Рис. 2. Изотермы сорбции децилтриметиламмония на Na -вермикулите (1) и одновременной десорбции из него катионов Na^+ (2).

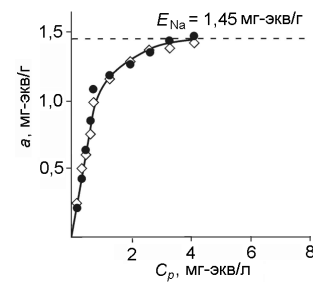


Рис. 3. Изотермы сорбции додецилтриметиламмония на Na -вермикулите (темные точки) и одновременной десорбции из него катионов Na^+ (светлые точки).

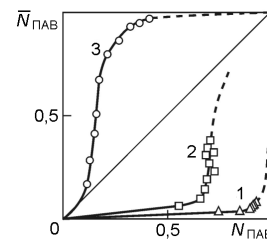


Рис. 4. Изотермы ионного обмена катионов ТМОА (1), ДТМА (2) и ДДТМА (3) на Na -форме Ковдорского вермикулита.

вивалентные доли катионов ПАВ и Na^+ в равновесном растворе.

Видно, что изотермы обмена ионов Na^+ вермикулита на катионы ТМОА и ДТМА (рис. 4, соответственно кривые 1 и 2) вогнуты и находятся ниже диагонали квадрата, что свидетельствует о неселективности минерала к этим катионам. Это подтверждают экспериментальные значения фактора разделения $\alpha < 1$ (см. таблицу).

Вермикулит проявляет более высокую избирательность к катионам ДДТМА, чем к ионам Na^+ . Изотерма ионного обмена для этой системы в основном расположена выше диагонали квадрата, а фактор разделения $\alpha > 1$ и в последней экспериментальной точке достигает 79. Но обращает внимание на себя несколько необычный J -образный ход

Значения фактора разделения α при различных степенях обмена ТМОА, ДТМА и ДДТМА на Na-форме Ковдорского вермикулита

ТМОА		ДТМА		ДДТМА	
$\bar{N}_{\text{ПАВ}}$	α	$\bar{N}_{\text{ПАВ}}$	α	$\bar{N}_{\text{ПАВ}}$	α
0,045	0,015	0,07	0,06	0,17	1,66
0,047	0,008	0,1	0,06	0,29	3,04
0,048	0,005	0,14	0,07	0,41	4,02
0,056	0,005	0,19	0,11	0,51	5,58
0,061	0,005	0,22	0,12	0,68	10,54
0,070	0,006	0,27	0,16	0,80	15,22
0,075	0,006	0,30	0,18	0,87	18,90
0,076	0,006	0,32	0,21	0,93	31,81
0,078	0,006	0,35	0,23	0,96	47,61
0,084	0,007	0,38	0,25	0,98	79,74

изотермы ионного обмена ДДТМА при малых заполнениях обменного комплекса вермикулита, несколько напоминающий характерный вид восходящих изотерм с внутрифазовыми превращениями ионитов. Вогнутая форма и близкое расположение кривой изотермы к диагонали квадрата на начальном участке указывает на то, что изначально Na-вермикулит не является достаточно селективным к катионам ДДТМА. Это связано с тем, что ширины раскрытия межсиликатных щелей исходного образца, определяемой размерами сильно гидратированных ионов Na^+ , не достаточно для беспрепятственного проникновения более габаритных катионов ДДТМА и обмен происходит на внешней поверхности минерала. Лишь после достижения в растворе некоторого избыточного количества ионов вытеснителей создается концентрационный потенциал, достаточный для раздвижения алюмосиликатных пакетов и проникновения катионов ПАВ в межслоевое пространство. Уже в расширенных промежутках возникают более благоприятные стерические условия для перемещения катионов ПАВ в глубь межслоевого пространства к обменным центрам, что и отражается на ходе изотермы ионного обмена вертикальным ростом.

Поскольку наши сорбционные исследования выполнены в довольно узком интервале домицеллярных концентраций ($1 \cdot 10^{-4}$ — $5 \cdot 10^{-3}$ М) при малой ионной силе равновесных растворов, то изменения значений среднеионных коэффициентов активности катионов невелики. Поэтому в первом приближении (для нетермодинамических расчетов) коэффициент равновесия \tilde{K} может использоваться вместо испарлен-

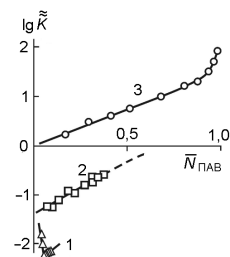


Рис. 5. Зависимости Килланда для обмена катионов ТМОА (1), ДТМА (2) и ДДТМА (3) на Na-форме Ковдорского вермикулита.

ного коэффициента равновесия \tilde{K} [13] в построении зависимости Килланда $\lg \tilde{K}(\bar{N}_{\text{ПАВ}})$ для качественной оценки химического взаимодействия катионов ПАВ в обменном комплексе вермикулита (см. рис. 5).

Хотелось бы обратить внимание именно на ход зависимостей Килланда для катионов ДДТМА и ДТМА. Как видно, особенностью обмена этих катионов в межслоевом пространстве является рост значений логарифма коэффициента равновесия с увеличением доли этих катионов в обменном комплексе вермикулита. Такой ход зависимости Килланда при ионном обмене простых ионов на ионитах встречается не часто и свидетельствует о том, что каждая новая порция сорбированных катионов создает благоприятные структурные условия для более легкого последующего замещения ионов Na^+ в расширенных межслоевых щелях на катионы ПАВ, приходящие из раствора, за счет дополнительного дисперсионного взаимодействия гидрофобных углеродных цепей.

Таким образом, в результате выполненной работы установлено, что сорбция самых короткоцепочечных мицеллообразующих алкилтриметиламмониевых катионов с длиной углеводородной цепи C_8 — C_{12} из предмицеллярных растворов на вермикулите имеет сложный характер, включающий в той или иной мере в зависимости от типа рассматриваемой системы ионный обмен на внешней поверхности минерала, замещение простых катионов в межслоевом пространстве и поглощение ионных пар.

Экспериментально доказано, что адсорбция триметилоксиламмония и децилтриметиламмония из предмицеллярных растворов на Na-форме Ковдорского вермикулита происходит по смешанному молекулярно-ионообменному механизму. Катионы додецилтриметиламмония взаимодействуют с Na-формой вермикулита исключительно по ионообменному механизму с полным вытеснением ионов Na^+ из обменного комплекса минерала.

Сопоставительный анализ ионообменной составляющей процесса сорбции исследуемых ПАВ показал, что с увеличением длины неполярной части

дифильных катионов возрастают параметры емкости и селективности ионного обмена на вермикулите.

Литература

1. Valášková M., Martynková G. S. // Clay minerals in nature — their characterization, modification and application. — Rijeka, Croatia : Intech, 2012. — P. 209—238.
2. Tarasevich Yu. I., Aksenenko E. V., Bondarenko S. V. // Adsorption on new and modified inorganic sorbents. — Elsevier Sci. B.V., 1996. — P. 539—571. — (Stud. Surf. Sci. and Catal., Vol. 99).
3. Jonns W. D., Sen Gupta P. K. // Amer. Miner. — 1967. — 52, N 11/12. — P. 1706—1724.
4. Lagaly G., Weis A. // Koll. Z. Z. Polym. — 1970. — 238, N 1/2. — P. 485—493.
5. Шаркина Э. В. Строение и свойства органоинеральных соединений. — К. : Наук. думка, 1976.
6. Lagaly G., Ogawa M., Dekany I. // Handbook of clay science / Ed. by F. Bergaya, B. K. G. Theng, G. Lagaly. — Amsterdam : Elsevier Ltd., 2006. — P. 309—377. — (Developments in Clay Science, Vol. 1).
7. Xu S., Boyd S. A. // Environ. Sci. Technol. — 1995. — 29. — P. 312—320.
8. Тарасевич Ю. И., Крысенко Д. А., Поляков В. Е., Демченко В. Я. // Коллоидн. журн. — 2013. — 75, № 5. — С. 662—666.
9. Vahedi-Faridi A., Guggenheim S. // Clays and Clay Miner. — 1997. — 45, N 6. — P. 859—866.
10. Абрамзон А. А. Поверхностно-активные вещества: свойства и применение. — Л. : Химия, 1981.
11. Lagaly G. // Clay Miner. — 1981. — 16, N 1. — P. 1—21.
12. Кокотов Ю. А., Пасечник В. А. Равновесие и кинетика ионного обмена. — Л. : Химия, 1970.
13. Harjula R., Lehto J. // React. and Funct. Polym. — 1995. — 27, N 2. — P. 147—153.

Поступила в редакцию 20 декабря 2017 г.

В окончательном варианте 22 января 2018 г.

Сорбція катіонів октил-, децил- і додецилтриметиламонію з передміцелярних розчинів на Na-формі вермікуліту

Д. А. Крысенко, Ю. И. Тарасевич, С. О. Доленко

Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А. В. Думанського НАН України

бульвар Академіка Вернадського, 42, Київ 03680, Україна. E-mail: ditok@ukr.net; yuitaras@ukr.net

Виявлено суттєві відмінності в механізмах адсорбції триметил-октиламонію (ТМОА), децил-триметиламонію (ДТМА) і додецилтриметиламонію (ДДТМА) з передміцелярних розчинів їх бромідів на Na-формі Ковдорського вермікуліту. Встановлено, що катіони ТМОА неселективно обмінюються з іонами натрію переважно на зовнішній поверхні мінералу. Адсорбція ДТМА відбувається за змішаним механізмом: частина його катіонів заміщує іони Na^+ вермікуліту, інша частина сорбується у вигляді сольової форми. Катіони ДДТМА взаємодіють з вермікулітом за іонообмінним механізмом з практично повним витісненням іонів Na^+ з обмінного комплексу мінералу.

Ключові слова: вермікуліт, катіонні ПАВ, іонний обмін, адсорбція.

Sorption of Octyl-, Decyl-, and Dodecyl Trimethyl Ammonium Cations from Their Premicellar Solutions onto the Vermiculite Na-Form

D. A. Krysenko, Yu. I. Tarasevich, S. A. Dolenko

A. V. Dumansky Institute of Colloid Chemistry and Chemistry of Water, National Academy of Sciences of Ukraine

Akademika Vernadskoho Blvd, 42, Kyiv 03680, Ukraine. E-mail: ditok@ukr.net; yuitaras@ukr.net

Essential differences are revealed in the mechanisms of adsorption of trimethyl octyl ammonium (TMOA), decyl trimethyl ammonium (DTMA), and dodecyl trimethyl ammonium (DDTMA) from the premicellar aqueous solutions of their bromides onto the Na-form of Kovdor vermiculite. It is shown that the non-selective exchange of TMOA cations with sodium ions occurs preferentially at the external surface of the mineral. The adsorption of DTMA obeys the mixed mechanism: certain fraction of its cations replaces the exchangeable Na^+ ions of the vermiculite, while the sorption of other fraction occurs in the saline form. The interaction of DDTMA cations with the vermiculite obeys the ion exchange mechanism, resulting in almost complete ousting of Na^+ ions from exchange complex of the mineral.

Key words: vermiculite, cationic surfactants, ion exchange, adsorption.