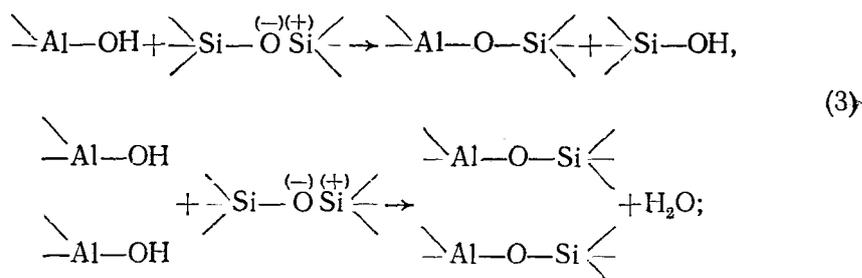
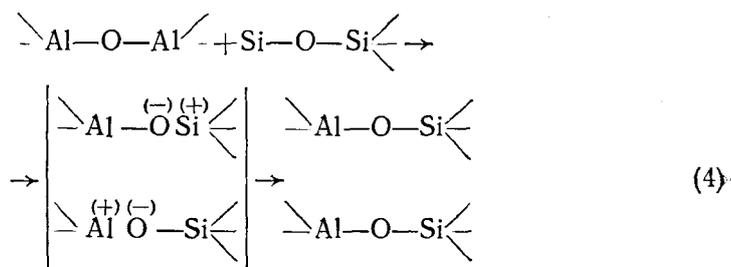


взаимодействие между реакционноспособными группами и разорванными цепями полиметилфенилсилоксана:



взаимодействие между активными центрами оксида алюминия и разорванными фрагментами полиметилфенилсилоксановой цепи, образовавшимися в процессе механо-химической обработки:



Представленные реакции взаимодействия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с полиметилфенилсилоксаном в значительной степени предопределяются условиями самого процесса (временем диспергирования, pH среды, энергозатратами на процесс измельчения и т. д.) и позволяют на различных этапах дать представление о механизме взаимодействия наполнителей с кремнийорганическим полимером в процессе механо-химического диспергирования.

1. *Органические защитные покрытия* / Пер. с англ. под ред. Е. С. Гуревича.— Л.: Машгиз, 1959.— 352 с.
2. *Пашенко А. А., Воронков М. Г.* Гидрофобизация.— Киев: Наук. думка, 1973.— 239 с.
3. *Руководство по анализу кремнийорганических соединений* / А. П. Крешков, В. А. Борк, Е. А. Бондаревская и др.— М.: Госхимиздат, 1962.— 344 с.
4. *Гидрофобный вспученный перлит* / А. А. Пашенко, М. Г. Воронков, А. А. Крупа, В. А. Свицерский.— Киев: Наук. думка, 1977.— 204 с.
5. *Харитонов И. П., Веселов П. А., Козинец А. С.* Вакуумноплотные композиционные материалы на основе полиорганосилоксанов.— Л.: Наука, 1976.— 194 с.

Киевский  
политехнический институт

Поступила:  
17 сентября 1981 г.

УДК 541.183+542.952.1

## ПРИМЕНЕНИЕ МОНТМОРИЛЛОНИТА В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРА ИЗОМЕРИЗАЦИИ $\alpha$ - И $\beta$ -ПИНЕНОВ В КАМФЕН

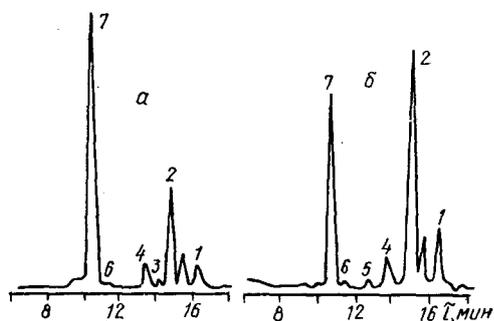
Ф. Д. Овчаренко, И. Я. Димов, Ю. И. Тарасевич

Терпены широко применяются в химической, парфюмерной, лакокрасочной и других отраслях промышленности [1]. В частности, камфен является важнейшим промежуточным продуктом при синтезе камфары. В настоящее время его получают в основном каталитической изомеризацией  $\alpha$ - и  $\beta$ -пиненов, содержащихся в скипидаре. В качестве катализатора реакции изомеризации используют  $\text{TiO}_2$  [2]. Однако было по-

казано [3], что активными катализаторами изомеризации пиненов в камфен могут служить природные алюмосиликаты. К сожалению, большинство работ в этом направлении было выполнено с применением низкоактивных глин типа часов-ярской, используемых в керамическом производстве [4, 5], но не в качестве эффективных сорбентов и катализаторов.

В данной работе в качестве катализатора реакции изомеризации пиненов в камфен был взят очищенный от примесей и включений монтмориллонит из месторождения Кырджали (НРБ), имеющий следующий химический состав, %:  $\text{SiO}_2$  51,64;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  13,57;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  5,42;  $\text{CaO}$

Рис. 1. Хроматограммы разделения изомеризатов, полученных при использовании в качестве катализатора монтмориллонита, активированного при 95–98° в течение 6 ч 5 (а) и 15 %-ной (б)  $\text{HCl}$ : 1 —  $\alpha$ -пинен; 2 — камфен; 3 —  $\beta$ -пинен; 4 — сабинен; 5 —  $\beta$ -мирцен +  $\Delta^3$ -карен; 6 — цинеол; 7 — *n*-цимол +  $\gamma$ -терпинен. (Температура изомеризации — 125–135°, время контакта скипидар—катализатор — 6 ч, количество катализатора — 5 мас. %.)



6,91;  $\text{MgO}$  2,56;  $\text{K}_2\text{O}$  1,87;  $\text{Na}_2\text{O}$  0,85;  $\text{H}_2\text{O}$  8,29. Потери при прокаливании составляют 8,84; сумма — 99,91; суммарная емкость катионного обмена образца  $E=0,67$  мг·экв/г; удельная поверхность  $S$ , определенная по низкотемпературной адсорбции азота, —  $94 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Перед использованием монтмориллонита в качестве катализатора изомеризации его предварительно обрабатывали соляной кислотой различной концентрации в течение различного времени при 25° и 95–98°. Обработка при комнатной температуре даже 20 %-ной  $\text{HCl}$  в течение 6 ч приводит лишь к незначительному разрушению структуры минерала: в маточном растворе обнаружено 0,58 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 0,06 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Однако при этой обработке наблюдается заметное увеличение удельной поверхности сорбента ( $S=141 \text{ м}^2/\text{г}$ ), растворение карбонатов, содержащихся в исходном образце, и, самое главное, замена его природного, в основном кальциевого, обменного комплекса на катионы  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{H}^+$ . Результаты кондуктометрического титрования  $\text{H}$ ,  $\text{Al}$ -образцов щелочью [6] показывают, что из 0,67 мг·экв/г обменной емкости 0,22–0,23 мг·экв/г приходится на ионы  $\text{Al}^{3+}$ , остальные 0,45–0,44 мг·экв/г — на ионы  $\text{H}^+$ . По мере «старения» кислых форм содержание  $\text{Al}^{3+}$  на их обменных центрах растет, а протонов уменьшается [7]. Каталитическая активность  $\text{H}$ ,  $\text{Al}$ -форм слоистых силикатов существенно выше таковой у природных натриево-кальциевых образцов этих материалов [8, 9].

При обработке горячей 10–20 %-ной соляной кислотой, как и другими горячими кислотами, происходит разрушение исходного минерала и образование каталитически активного продукта, обогащенного аморфным  $\text{SiO}_2$  с примесями  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . По данным химического анализа, в результате активации кырджалийского монтмориллонита 20 %-ной  $\text{HCl}$  в течение 6 ч при 98° получается продукт, содержащий 76 %  $\text{SiO}_2$ , 7 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1,6 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Его удельная поверхность составляет  $200 \text{ м}^2/\text{г}$ . На обменных центрах активированного образца ( $E \approx 0,45$  мг·экв/г) находятся ионы  $\text{Al}^{3+}$ . Это совпадает с результатами, полученными ранее [10]. Титрование бутиламином в неводной среде показывает, что активированный горячими минеральными кислотами монтмориллонит обладает повышенной, по сравнению с исходными образцами минерала, кислотностью [11].

В качестве катализируемого вещества использовали болгарский бальзамовый скипидар, содержащий, %:  $\alpha$ -пинена 64,  $\beta$ -пинена 24, дипентена 5, камфена 1 и небольшие количества *n*-цимола,  $\gamma$ -терпинена,

$\beta$ -мирцена,  $\Delta^3$ -карена и других терпенов. Таким образом, скипидар характеризуется высоким содержанием пиненов (до 90%), что делает его особенно перспективным сырьем для получения камфена.

Каталитическую изомеризацию проводили при 125—135 и 155—165°, различном расходе предварительно высушенного катализатора и различном времени контакта скипидар—катализатор. Реакционную смесь непрерывно перемешивали магнитной мешалкой в колбе, снабженной обратным холодильником. Определенную температуру поддер-

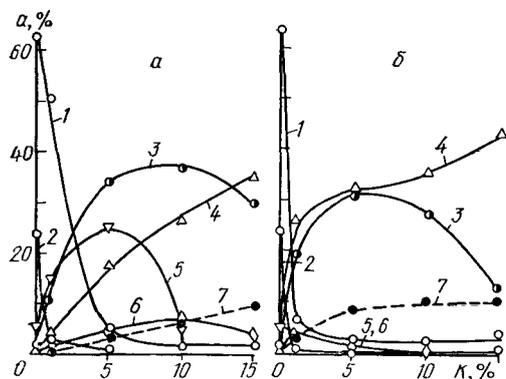
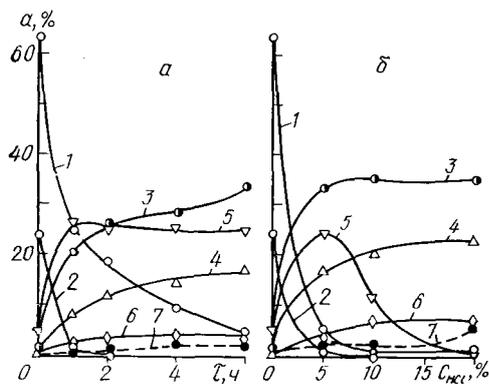


Рис. 2. Изменение содержания компонентов скипидара после его каталитической изомеризации при 125—135° (а) и 155—165° (б) в течение 2 ч в присутствии различных количеств (K, мас.%) H, Al-формы монтмориллонита, полученной обработкой исходного минерала 5%-ной HCl при 25°: 1 —  $\alpha$ -пинен; 2 —  $\beta$ -пинен; 3 — камфен; 4 — *p*-цимол +  $\gamma$ -терпинен; 6 — цинеол; 7 — сабинен.

живали электронагревателем, снабженным контактными термометром. После окончания процесса изомеризат отделяли от катализатора фильтрованием. Состав изомеризата определяли методом газо-жидкостной хроматографии [12, 13] на хроматографе «Фрактован GV-200» фирмы «Карло-Эрба» (Италия) с пламенно-ионизационным детектором. Идентификацию компонентов хроматографируемой смеси проводили путем

Рис. 3. Изменение содержания компонентов скипидара после его изомеризации при 125—135° в присутствии 5 мас.% H, Al-формы монтмориллонита, полученной обработкой исходного минерала HCl при 25°: а — при различном времени изомеризации, минерал обработан 5%-ной HCl; б — H, Al-форма минерала получена его обработкой HCl различной концентрации, время изомеризации 6 ч. (Обозначения кривых те же, что и на рис. 2.)



сравнения времен удерживания эталонных и идентифицируемых веществ (метод метки [13]). Для определения содержания компонентов в смеси применяли метод внутренней нормализации [12]. Процентное содержание *i*-го компонента находили по формуле

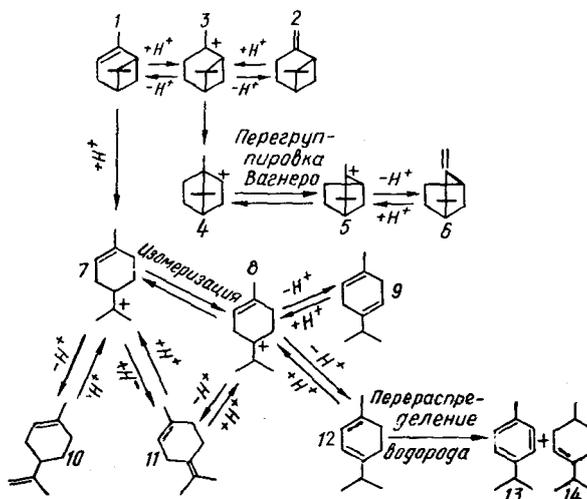
$$a_i = \frac{S_i}{\sum_{i=1}^n S_i} \cdot 100 \%,$$

где  $S_i$  — площадь пика *i*-го компонента, а  $\sum_{i=1}^n S_i$  — сумма площадей всех пиков хроматограммы. Для определения площадей отдельных пиков и всей хроматограммы использовали интегратор.

Из рис. 1—3 и данных таблицы видно, что выход тех или иных продуктов изомеризации зависит от типа используемого катализатора, его количества, времени и температуры изомеризации. При использо-

вании в качестве катализатора изомеризации активированного горячей соляной кислотой монтмориллонита максимальный выход наиболее ценных изомеризатов камфена и *n*-цимола наблюдается на образцах, полученных обработкой исходного минерала разбавленной (2—5 %-ной) HCl. Разрушение структуры монтмориллонита при воздействии на минерал кислоты такой концентрации еще невелико, и на обменных центрах конечного продукта наряду с ионами Al<sup>3+</sup> присутствуют протоны. Однако по мере повышения концентрации обрабатывающей кислоты

Рис. 4. Схема изомеризации  $\alpha$ - и  $\beta$ -пинена в камфен и *n*-цимол: 1 —  $\alpha$ -пинен; 2 —  $\beta$ -пинен; 3 — пинилкарбониевый катион; 4 — борнилкарбониевый катион; 5 — изокамфилкарбониевый катион; 6 — камфен; 7 —  $\alpha$ -терпенилкарбониевый катион; 8 — карбониевый катион; 9 —  $\gamma$ -терпинен; 10 — дипентен; 11 — терпинолен; 12 —  $\alpha$ -терпинен; 13 — *n*-цимол; 14 —  $\Delta^3$ -*n*-ментен.



кислотность конечного продукта все в большей степени определяется апротонными обменными и координационно насыщенными Al<sup>3+</sup>-центрами. Использование этих образцов в качестве катализаторов реакции изомеризации скипидара приводит к пониженному выходу камфена и *n*-цимола несмотря на увеличение удельной поверхности катализатора до 200 м<sup>2</sup>/г. Этот факт служит доказательством того, что каталитическое превращение  $\alpha$ - и  $\beta$ -пиненов в камфен и *n*-цимол происходит на протонных кислых центрах поверхности алюмосиликатов.

Следовательно, для большего выхода целевых продуктов камфена и *n*-цимола каталитическую изомеризацию скипидара рационально проводить на H, Al-образцах монтмориллонита, полученных обработкой исходного минерала кислотой при комнатной температуре. Действительно, данные рис. 2, 3 показывают, что в зависимости от условий проведения процесса с применением H, Al-монтмориллонита выход камфена достигает 35—38 %, а *n*-цимола — свыше 40 %. При 125—135° реакция изомеризации идет преимущественно с образованием камфена, при 155—165° — с образованием *n*-цимола (см. рис. 2). Для достижения максимального выхода камфена при минимальном содержа-

Состав изомеризатов, полученных в результате 6-часового контакта скипидара с 5 мас. % монтмориллонита, активированного HCl при 95—98° (температура изомеризации 125—135°)

| Концентрация HCl, % | Время активации, ч | Компонент, мас. % |                |        |          |                                      |        |                                     |         |                     |  |
|---------------------|--------------------|-------------------|----------------|--------|----------|--------------------------------------|--------|-------------------------------------|---------|---------------------|--|
|                     |                    | $\alpha$ -Пинен   | $\beta$ -Пинен | Камфен | Дипентен | <i>n</i> -Цимол + $\gamma$ -терпинен | Цинеол | $\beta$ -Мирцен + $\Delta^8$ -карен | Сабинен | $\beta$ -Фелландрен |  |
| 2                   | 0,5                | 6,45              | 0,15           | 36,60  | 12,90    | 17,35                                | 4,60   | 1,75                                | —       | 0,35                |  |
| 2                   | 6,0                | 1,20              | —              | 39,20  | 0,50     | 20,60                                | 2,90   | —                                   | 5,80    | —                   |  |
| 5                   | 6,0                | 0,85              | 0,50           | 34,00  | 0,90     | 25,75                                | 2,55   | —                                   | 6,15    | —                   |  |
| 10                  | 1,0                | 6,85              | 0,60           | 24,55  | 4,00     | 16,90                                | 3,70   | 0,45                                | 3,60    | 1,05                |  |
| 10                  | 3,0                | 7,90              | 0,70           | 24,55  | 0,70     | 18,20                                | 4,00   | —                                   | 4,15    | 0,45                |  |
| 10                  | 6,0                | 8,30              | 0,55           | 24,35  | 2,30     | 18,00                                | 6,15   | —                                   | 3,35    | 0,40                |  |
| 20                  | 6,0                | 6,82              | 0,35           | 33,45  | 22,65    | 10,85                                | 2,90   | 1,65                                | —       | 0,65                |  |

нии в изомеризате *n*-цимола монтмориллонит следует обрабатывать 5 %-ной HCl, добавлять полученный катализатор в скипидар в количестве 5 мас. % и реакционную смесь нагревать 6 ч при 125—135°.

Механизм реакций изомеризации  $\alpha$ - и  $\beta$ -пиненов [3] схематически представлен на рис. 4. Присоединением протона по двойной связи оба пинена превращаются в пинилкарбониевый катион. Последний необратимо переходит в борнилкарбониевый катион, затем, претерпевая перегруппировку Вагнера, он превращается в изокамфилкарбониевый катион, который, отщепляя протон, переходит в камфен.

Если каталитическое превращение  $\alpha$ -пинена начинается с присоединения протона к четырехчленному циклу, то образуется  $\alpha$ -терпинилкарбониевый катион. Отщепляя протон, он превращается в смесь дипентена (лимонена) и терпинолена. Последний в результате вторичных реакций переходит в  $\alpha$ - и  $\gamma$ -терпинены. Реакция перераспределения водорода в  $\alpha$ -терпинене приводит к образованию *n*-цимола и  $\Delta^3$ -*n*-ментена.

1. *Краткая химическая энциклопедия*: В 5-ти т.— М.: Сов. энциклопедия, 1967.— Т. 5, с. 110—114.
2. *Справочник лесохимика* / М. И. Глухарева, Н. П. Дроздов, Л. А. Ермакова и др.— М.: Лесная промышленность, 1974.— 372 с.
3. *Рудаков Г. А.* Химия и технология камфары.— М.; Л.: Гослесбумиздат, 1961.— 224 с.
4. *Овчаренко Ф. Д.* Гидрофильность глин и глинистых минералов.— Киев: Изв-во АН УССР, 1961.— 292 с.
5. *Мороз И. И., Комская М. С., Сивчиков М. Г.* Справочник по фарфоро-фаянсовой промышленности.— М.: Легкая индустрия, 1976.— 296 с.
6. *Васильев Н. Г.* Интерпретация кривых кондуктометрического титрования кислых форм каолинита.— Коллоид. журн., 1972, 34, № 4, с. 601—603.
7. *Васильев Н. Г., Овчаренко Ф. Д.* Химия поверхности кислых форм природных слоистых силикатов.— Успехи химии, 1977, 46, № 8, с. 1488—1511.
8. *Hawthorne D. G., Solomon D. H.* Catalytic activity of sodium kaolinites.— Clays and Clay Miner., 1972, 20, N 2, p. 75—78.
9. *Брык М. Т.* Полимеризация на твердой поверхности неорганических веществ.— Киев: Наук. думка, 1981.— 288 с.
10. *Тарасевич Ю. И., Васильев Н. Г., Годованая О. Н.* О природе обменной кислотности активированного минеральными кислотами монтмориллонита.— Коллоид. журн., 1973, 35, № 3, с. 595—598.
11. *Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф. Д.* Адсорбция на глинистых минералах.— Киев: Наук. думка, 1975.— 351 с.
12. *Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии* / Под ред. А. В. Киселева и В. П. Древинга.— М.: Изд-во МГУ, 1973.— 447 с.
13. *Холькин Ю. И.* Хроматография в химии древесины.— М.: Лесная промышленность, 1976.— 288 с.

Институт коллоидной химии и химии воды  
им. А. В. Думанского АН УССР  
Высший институт народного хозяйства им. Д. Благоева (НРБ)

Поступила  
11 мая 1982 г.

УДК 546.882.65:541.454:54—161

## ОСОБЕННОСТИ СОСТОЯНИЯ ВОДЫ В СОВМЕСТНООСАЖДЕННЫХ ГИДРОКСИДАХ РЗЭ И НИОБИЯ

А. М. Сыч, Р. В. Максакова, А. М. Калиниченко

Использование совместноосажденных гидроксидов (СОГ) при синтезе оксидных соединений с особыми свойствами имеет ряд преимуществ перед обычным керамическим методом. Кроме снижения энергетических затрат указанный вариант синтеза позволяет значительно улучшить гомогенность конечного продукта и обеспечивает хорошую воспроизводимость заданных свойств. Особенности строения СОГ в основном зависят от двух факторов: высокого диспергирования исходных компонентов на ионно-молекулярном уровне и глубокого химического взаимодействия между компонентами на различных уровнях в процессе формирования СОГ [1].