

сти и каталитической активности отсутствует. Это видно при сравнении данных, приведенных в таблице. Наличие определенной взаимосвязи обусловлено тем, что процессы переноса заряда и катализа протекают с участием дефектов в шпинельной структуре, возникающих при введении 3-го компонента.

Приведенные экспериментальные данные показывают, что частичная замена атомов кобальта другими атомами переходных металлов приводит к получению катализаторов, каталитическая активность которых выше активности исходной системы.

1. *Фундаментальные исследования*. Химические науки / Под ред. Г. К. Борескова.— Новосибирск : Наука, 1977.
2. *Боресков Г. К., Поповский В. В., Сазонов В. А.*— В кн.: Основы предвидения каталитического действия. М. : Наука, 1970, т. 1, с. 343—354.
3. *Тарасевич М. Р., Хрущева Е. И.* Прямое преобразование тепловой энергии в электрическую и топливные элементы.— Информ. бюллетень, 1973, вып. 7, с. 127—166.
4. *Макрокинетика* процессов в пористых средах / Ю. А. Чизмаджев, В. С. Маркин, М. Р. Тарасевич, Ю. Г. Чирков.— М. : Наука, 1971.—363 с.
5. *Мень А. Н.* и др.— В кн.: Состав — дефектность — свойство твердых фаз. М. : Наука, 1977, с. 80.
6. *Лазарев В. Б., Красов В. Г., Шаплыгин И. С.* Электропроводность окисных систем и пленочных структур.— М. : Наука, 1979.—168 с.

Одесский  
государственный университет

Поступила 07.09.82

УДК 511.183.5—546.287

## КИНЕТИКА АДСОРБЦИИ КИСЛОТНОГО ЗЕЛЕННОГО АНТРАХИНОНОВОГО СИЛИКО-ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНАМИ

Т. И. Денисова, С. И. Мелешевич, И. А. Шека

Особенности кинетики адсорбции анионных органических красителей на твердой поверхности адсорбентов на основе оксидов металлов и силикагеля изучены мало. В литературе отсутствуют систематические исследования влияния таких факторов, как состав адсорбентов, природа поверхностных групп, температура, природа растворителя, рН растворов красителя на скорость его сорбции. Отсутствие этих сведений часто не позволяет объективно оценить механизм сорбционного процесса с целью управления им.

Нами была исследована кинетика взаимодействия анионного металлохромного индикатора арсеназо III с поверхностью силико-полиорганосилоксанов и высказано предположение о локальном характере взаимодействия на поверхности этих адсорбентов [1]. Представляло интерес проверить влияние различных факторов на кинетику адсорбции другого по своей природе органического красителя в водных и водно-органических растворах. Максимальная адсорбция кислотного зеленого антрахинонового (КЗА) из водного раствора увеличивается с ростом содержания гидрофобной компоненты в силико-полиорганосилоксанах [2]. Для более детального исследования реакционной способности поверхностных групп органомремнеземных адсорбентов в настоящей статье приведены результаты изучения кинетики адсорбции КЗА силико-полиорганосилоксанами различного состава из водных и водно-спиртовых растворов.

В качестве объектов исследования применяли силико-полиметилсилоксан (СГ-ПМС) и силико-поливинилсилоксан (СГ-ПВС) с соотношением гидроксильных и органических групп на поверхности 30 : 70, 50 : 50 и 75 : 25, а также КЗА — анионный органический краситель, в молекуле которого имеются две ионогенные группы  $-\text{SO}_3\text{H}$  [3], обуславливающие его растворимость в воде. Чтобы избежать образования

ассоциатов красителя в растворе, мы применяли разбавленные растворы КЗА в пределах концентраций  $2 \cdot 10^{-5}$ — $8 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Адсорбцию проводили из водных и водно-этанольных растворов с содержанием этанола 10 об. %. Термостатированный раствор органического красителя с навеской сорбента ( $T:Ж=1:800$ ) перемешивали в течение определенного времени, отделяли твердую фазу от жидкой и определяли содержание КЗА колориметрическим методом. Влияние температуры

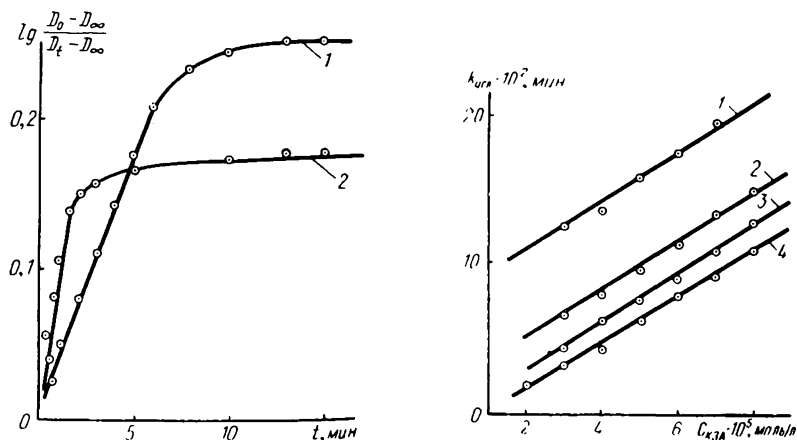


Рис. 1. Кинетические кривые адсорбции КЗА силико-полиорганосилоксанами при 18°: 1 — СГ-ПМС 75 : 25,  $C_{\text{КЗА}} = 6 \cdot 10^{-5}$  моль/л; 2 — СГ-ПВС 50 : 50,  $C_{\text{КЗА}} = 5 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

Рис. 2. Влияние концентрации КЗА на условные константы скорости адсорбции его силико-полиорганосилоксанами из водных растворов при 18°: 1 — СГ-ПВС 30 : 70; 2 — СГ-ПВС 50 : 50; 3 — СГ-ПМС 50 : 50; 4 — СГ-ПМС 75 : 25.

на кинетику сорбции КЗА СГ-ПМС и СГ-ПВС различного состава из водных растворов исследовали в интервале температур 25—40°, а в случае водно-этанольных растворов — при 20—35°. Кинетические кривые строили в координатах  $\lg D_0 - D_\infty / D_t - D_\infty - t$ , где  $D_0$ ,  $D_t$  — оптическая плотность исходного раствора КЗА в начальный момент времени и в момент времени  $t$  соответственно;  $D_\infty$  — оптическая плотность раствора красителя после достижения равновесия. По тангенсу угла наклона прямолинейных участков кинетических кривых определяли условную константу скорости адсорбции КЗА органометаллическими адсорбентами; рН растворов КЗА измеряли на регистрирующем рН-метре ОР-207.

Исследование кинетики адсорбции КЗА силико-полиорганосилоксанами показало, что кинетические кривые имеют один восходящий участок как в водных, так и в водно-этанольных растворах (рис. 1), свидетельствующий о том, что адсорбция анионного красителя не осложняется другими процессами в изучаемом интервале времени. Из рис. 2 видно, что с увеличением концентрации красителя скорость сорбции линейно повышается (в пределах изученных концентраций КЗА). Наклон кривых зависимости условной константы скорости от концентрации красителя постоянный при изменении соотношения гидроксильных и органических групп на поверхности адсорбентов, а также при замене метильной группы на винильную. Это свидетельствует в пользу единого механизма адсорбции кислотного зеленого антрахинонового силико-полиорганосилоксанами различного состава.

Влияние этилового спирта на условные константы скорости адсорбции КЗА СГ-ПМС и СГ-ПВС с различным содержанием гидроксильных и органических групп на поверхности показано в табл. 1, из которой видно, что условная константа скорости адсорбции увеличивается в водно-спиртовых растворах по сравнению с водными. Такая зависимость скорости адсорбции от спирта сохраняется для всех исследуемых концентраций КЗА, при замене метильных групп на поверхности

на винильные и свидетельствует о повышенной адсорбционной активности поверхностных силанольных групп силико-полиорганосилоксанов к спирту.

Исследование температурной зависимости констант скоростей адсорбции КЗА СГ-ПВС различного состава из водных и водно-спиртовых растворов позволило определить энергию активации и энтропию активации сорбционного процесса. Из табл. 2 видно, что энергия активации адсорбции КЗА из водных растворов практически не меняется при изменении состава сорбентов и составляет 38—42 кДж/моль. Такие значения энергии активации свидетельствуют о протекании адсорбции в области химической кинетики. Энтропия активации отрицательна и по абсолютной величине достаточно велика, что указывает на значительную упорядоченность системы в переходном состоянии. В случае взаимодействия синей формы арсеназо III с поверхностью СГ-ПВС [1] и при сорбции анионного красителя КЗА этими адсорбентами условная константа скорости адсорбции минимальна при соотношении гидроксильных и винильных групп 50 : 50. Такой нелинейный ход зависимости влияния состава поверхностных групп на скорость адсорбции КЗА косвенно может свидетельствовать в пользу локального взаимодействия красителя с активными поверхностными центрами.

Влияние этилового спирта на кинетику адсорбции КЗА силико-полиорганосилоксанами проявляется в увеличении энергии активации и энтропии активации адсорбции в водно-этанольных растворах по

Таблица 1

Влияние органического растворителя на условную константу скорости адсорбции КЗА органокремнеземными адсорбентами\*

Адсорбент	С <sub>КЗА</sub> · 10 <sup>5</sup> , моль/л	k <sub>усл</sub> · 10 <sup>2</sup> , мин <sup>-1</sup>	
		Водный раствор	Водно-спиртовой раствор
СГ-ПМС (50 : 50)	4	6,14	11,53
	6	9,12	15,66
	8	13,21	23,03
СГ-ПВС (30 : 70)	4	13,20	39,85
	6	17,27	48,32
	8	21,24	57,02
СГ-ПВС (75 : 25)	6	20,13	23,42

\* Содержание спирта в водно-спиртовых растворах 10 об. %; температура 18°.

Таблица 2

Кинетические данные сорбции КЗА силико-поливинилсилоксанами в водных и водно-спиртовых растворах\*

Сорбент	Раствор	k <sub>усл</sub> <sup>25</sup> · 10 <sup>2</sup> , мин <sup>-1</sup>	E <sub>≠</sub> , кДж/моль	ΔS <sub>≠</sub> , Дж/моль · К
СГ-ПВС 30 : 70	Водный	26,2	37,8	-176
		17,9	38,2	-176
		27,3	44,1	-145
СГ-ПВС 30 : 70	Водно-спиртовой	73,7	53,00	-118
		36,8	45,6	-143
		38,9	62,3	-88

\* Концентрация КЗА 6 · 10<sup>-5</sup> моль/л; содержание спирта в водно-спиртовом растворе 10 об. %.

сравнению с водными растворами (см. табл. 2). Это вызвано тем, что молекулы спирта могут образовывать водородные связи с поверхностными гидроксильными группами [4], и на разрыв этих связей и освобождение реакционноспособных поверхностных центров необходимо затратить дополнительную энергию. Вся система в переходном состоянии становится более разрыхленной, что обуславливает увеличение энтропии активации. Это служит косвенным подтверждением того, что гидроксильные группы являются активными центрами на поверхности органокремнеземных адсорбентов.

Для силикагеля при увеличении кислотности среды больше рН 1—2 вследствие протонного переноса на поверхности увеличивается количество поверхностных  $\equiv\text{SiOH}_2^+$ -групп [5—7]. В связи с тем, что на поверхности силико-полиорганосилоксана гидроксильные группы чередуются с органическими, можно было предположить, что точка нулевого заряда поверхности органокремнеземных адсорбентов сдвигается в сторону больших значений рН. Для подтверждения этого предположения нами было проведено определение точки нулевого заряда поверхности СГ-ПВС 50 : 50 при комнатной температуре в 0,1 М растворе хлорида калия методом подбора рН, которое остается постоянным при внесении в раствор хлорида калия навески сорбента [8]. Для СГ-ПВС 50 : 50 точка нулевого заряда лежит в области рН 4,5—4,8. Таким образом, при уменьшении рН от 4 до 1 на поверхности силико-полиорганосилоксанов, вероятно, увеличивается число групп  $\equiv\text{SiOH}_2^+$ , которые могут вступать в реакцию взаимодействия с анионом красителя.

Т а б л и ц а 3

Влияние рН на кинетические данные сорбции КЗА СГ-ПВС 50 : 50 в водном растворе\*

рН	$k_{\text{усл}} \cdot 10^2, \text{ мин}^{-1}$	$E_{\neq}, \text{ кДж/моль}$	$\Delta S_{\neq}, \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$
5,6	17,9	38,1	—176
2,7	27,4	42,3	—160
1,2	119,7	41,9	—147

\* Концентрация КЗА  $6 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

Влияние температуры на условную константу скорости адсорбции КЗА из водных растворов СГ-ПВС 50 : 50 при различных рН исследовали в интервале температур 25—40°. Из табл. 3 видно, что уменьшение рН не оказывает заметного влияния на энергию активации. Однако с уменьшением рН скорость процесса увеличивается, энтропия активации при этом возрастает, что свидетельствует о специфическом взаимодействии  $\equiv\text{SiOH}_2^+$ -групп с анионным красителем. Таким образом, анализ полученных данных о влиянии различных факторов на кинетику адсорбции КЗА силико-полиорганосилоксанами показывает, что адсорбция протекает в области химической кинетики; механизм адсорбции анионного красителя остается одинаковым при изменении состава сорбентов, природы органической группы на их поверхности, концентрации красителя, как и в случае взаимодействия арсеназо III с поверхностью исследуемых адсорбентов (несмотря на то, что изучение кинетики взаимодействия арсеназо III с поверхностью органокремнеземных адсорбентов проводили другим методом, заключающимся в измерении интенсивности отраженного света от поверхности адсорбентов во времени [9]). Такой методический подход позволяет выяснить характер кинетики адсорбции органических красителей поверхностью силико-полиорганосилоксанами. Особенностью последней является, с одной стороны, специфическое влияние на скорость адсорбции внешних факторов (растворитель, рН среды), изменяющих состояние поверхности и реакционную способность поверхностных гидроксильных групп,

и, с другой — влияние факторов, обуславливающих адсорбционную активность твердой поверхности (состав адсорбента и природа химических групп на его поверхности). Как показывают данные табл. 2, 3, на энергию активации и энтропию активации адсорбции КЗА органомеземными адсорбентами большее влияние оказывают изменение рН и полярный растворитель, чем состав и природа органических групп на поверхности адсорбента.

Полученные нами кинетические данные и тот факт, что с увеличением содержания гидрофобной органосилильной компоненты в составе адсорбента увеличивается максимальная адсорбция КЗА [2], свидетельствуют о сложном механизме адсорбции, которая является суммарным эффектом адсорбционного взаимодействия различных групп на поверхности адсорбента. Так, наряду с дисперсионным взаимодействием имеют место специфические (образование водородных связей, донорно-акцепторное взаимодействие, взаимодействие  $\equiv\text{SiOH}_2^+$ -групп с анионным красителем). Сравнивая кинетические данные для СГ-ПМС 50 : 50 и СГ-ПВС 50 : 50 (табл. 1, 2), видно, что скорость адсорбции КЗА из водных и водно-спиртовых растворов больше в случае адсорбента, содержащего на поверхности винильные группы. Аналогичное увеличение мы наблюдали и для величины максимальной адсорбции КЗА при замене в составе адсорбента метильных групп на винильные [2].

Таким образом, наличие на поверхности гидрофобной винильной группы с  $\pi$ -связями способствует избирательной адсорбции и увеличению скорости суммарного процесса. Такое симбатное изменение кинетических и равновесных характеристик адсорбции свидетельствует о специфическом взаимодействии красителя с поверхностными винильными группами.

1. Исследование кинетики взаимодействия металлохромного индикатора с поверхностью силико-полиорганосилоксанов / Т. И. Денисова, И. А. Шека, Л. И. Бударин и др. — Журн. физ. химии, 1981, 55, № 10, с. 2632—2635.
2. Адсорбция кислотного зеленого антрахинонового органомеземными сорбентами из водных и водно-спиртовых растворов / Т. И. Денисова, С. И. Мелешевич, И. А. Шека, В. Н. Мищенко. — Там же, 1983, 57, № 1, с. 191—193.
3. Степанов Б. И. Введение в химию и технологию органических красителей. — М.: Химия, 1977. — 189 с.
4. Айлер Р. Химия кремнезема. — М.: Мир, 1982. — Т. 2. 1127 с.
5. Ahrlund W., Grenthe I., Noren B. The ion exchange properties of silica gel. — Acta chem. scand., 1960, 14, N 5, p. 1059—1076.
6. Stumm W., Hohl H., Dalang F. Interaction of metal ions with hydross oxide surfaces. — Croat. Chem. acta, 1976, 48, p. 491—504.
7. Климентова Ю. П., Кириченко Л. Ф., Высоцкий З. З. Синергизм и изоэлектрическая точка кислых гидрогелей поликремневой кислоты. — Укр. хим. журн., 1971, 36, № 1, с. 56—58.
8. Нечаев Е. А., Смирнова Л. М. Адсорбция метиленового синего на окислах из водных растворов. — Коллоид журн., 1977, 39, № 1, с. 186—189.
9. Денисова Т. И., Шека И. А., Бударин Л. И. Спектрофотометрическое исследование взаимодействия арсеназо III с органомеземными адсорбентами. — Журн. физ. химии, 1979, 53, № 11, с. 2882—2884.

Институт общей и неорганической химии  
АН УССР, Киев

Поступила 25.11.82

УДК 541.128.13

## ОКИСЛЕНИЕ ВТОРИЧНОГО БУТИЛОВОГО СПИРТА НА Fe—Te—Mo—O КАТАЛИЗАТОРЕ

В. А. Кожарский, В. М. Жизневский, Е. Н. Мокрый

При возрастающем использовании в процессах крекинга высших фракций углеводородов все заметнее становится избыток бутан-бутиленовой фракции. В процессах переработки данной фракции образуются побоч-