

10. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. Основы. Техника. Аналитическое применение.— М.: Мир, 1982.— 272 с.
11. Brandes R. G., Francois E. E., Shankoff T. A. Preparation of dichromated gelatin films for holography.— Applied optics., 1969, 8, N 11, p. 2346—2348.
12. Исследование изменений оптических характеристик слоев бихромированной желатины при голографической записи. Стадия скрытого изображения / В. Ю. Баженов, Н. М. Бурькин, М. В. Васнецов и др.— Укр. физ. журн., 1982, 27. № 7, с. 1018—1022.

Институт общей и неорганической химии АН УССР,  
Киев

Поступила 18.04.83

УДК 541.183:541.422.4

## ИССЛЕДОВАНИЕ УГОЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

А. А. Ларина, И. А. Тарковская, К. Ю. Чотий

В работах [1—3] показано, что, несмотря на принципиальные трудности, связанные с применением ИК-спектроскопии для изучения поверхности углеродных материалов (оптическая непрозрачность во всей инфракрасной области спектра, значительные потери ИК-радиации из-за сплошного фона поглощения), указанным методом в ряде случаев удалось обнаружить или подтвердить присутствие на окисленной углеродной поверхности кислотных карбоксильных, лактонных, гидроксильных и других кислородсодержащих групп для углей различного происхождения, углеродных волокон и саж [2—9].

Поскольку каталитические свойства углей, особенно в реакциях кислотно-основного типа, определяются присутствием на их поверхности протоногенных кислородсодержащих групп [10, 11], подробное исследование поверхности угольных контактов различных составов и каталитической активности методом ИК-спектроскопии представляет значительный интерес.

В нашей работе определены ИК-спектры углей различного полимерного состава и химической природы поверхности на приборе фирмы «Перкин-Элмер 180», обладающем хорошей стабильностью электронной системы и высокой разрешающей способностью. Образцы готовили длительным механическим диспергированием тонких порошков углей в КВг. Были изучены угли на основе стиролдивинилбензольного сополимера (СДВБ), окисленные разными окислителями —  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NaClO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  и кислородом воздуха (маркировку образцов проводили по окислителю, например:  $\text{СДВБ}_0\text{—HNO}_3$ ,  $\text{СДВБ}_0\text{—NaClO}$  и т. д.). Характеристики этих контактов и их свойства подробно обсуждаются в работе [10]. Уголь из фенолформальдегидной смолы, окисленный концентрированной азотной кислотой ( $\text{ФФОУ}_4\text{—3HNO}_3$ ), подвергали термообработке в течение двух часов в атмосфере аргона при температурах 200, 400, 600° с получением образцов 2, 3, 4, соответственно (рис. 1). Спектральные характеристики этих углей сопоставляли с химическим анализом содержания отдельных типов протоногенных групп [12], элементарным анализом (процентным содержанием водорода, кислорода и углерода [13]). О каталитических свойствах исследованных угольных катализаторов судили по их способности ускорять типичные протолитические реакции — инверсии сахарозы и гидролиза этилацетата [10].

При интерпретации полученных в настоящей работе спектров руководствовались данными работ [2—9, 14—17] по ИК-спектроскопии углеродных материалов. Полосы 1410, 1070  $\text{см}^{-1}$ , а также проявляющиеся в области 1400—1250  $\text{см}^{-1}$ , обнаруженные для углей и саж [3, 14], авторы относят к плоским деформационным колебаниям  $\text{COOH}$ -групп и валентным колебаниям связей  $\text{C—OH}$  [3, 15]. В ИК-спектрах углей из поливинилиденхлорида и полифурфуроливого спирта, окисленных атомарным кислородом и прогретых при температурах 200—600°, были за-

фиксированы характеристические частоты лактоновых, карбоксильных, кетонных группировок и образование дикарбонильных структур, в частности, енольной группы 1,3-дикетона [8].

Взаимодействие функциональных групп друг с другом создает особые трудности в интерпретации их ИК-спектров. Так, изменения, наблюдаемые в ИК-спектрах углей в интервале  $1510\text{--}1625\text{ см}^{-1}$ , по мнению Матсона [5], связаны с сильным взаимодействием между карбоксильной и карбонильной группами вдоль ребер базальных плоскостей.

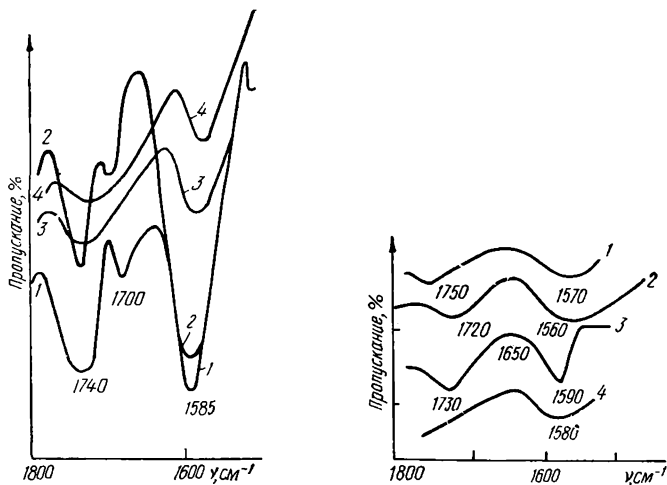


Рис. 1. Спектральные характеристики фенолформальдегидных окисленных углей, термообработанных при разных температурах: 1 — исходный ФФОУ<sub>4</sub>—HNO<sub>3</sub>; 2, 3, 4 — модификации того же угля, обработанного при 200, 400, 600°, соответственно.

Рис. 2. ИК-спектры окисленных углей из стиролдивинилбензольного сополимера: 1 — СДВБ<sub>0</sub>—H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; 2 — СДВБ<sub>0</sub> — воздух; 3 — СДВБ<sub>0</sub> — NaClO; 4 — СДВБ<sub>0</sub> — HNO<sub>3</sub>.

Автор работ [16, 17], изучая кислородные соединения на углеродной поверхности и ионный обмен на углеродных пленках методом ИК-спектроскопии, на основании большого экспериментального материала показал, что из-за взаимодействия протоногенных групп с поверхностью и друг с другом их сила изменяется в широких пределах, а адсорбция даже небольших количеств паров воды вызывает внутримолекулярные перегруппировки функциональных групп лактоновых структур и гидролиз их [6], что сказывается при их количественном определении.

Отнесение полосы  $1585\text{ см}^{-1}$  ранее было предметом дискуссии. По [3], появление этой полосы свидетельствует о наличии водородной связи между карбонильной и гидроксильными группами, лежащими в одной плоскости гексагональных колец углерода, в результате чего уменьшается интенсивность полос  $1070$  и  $1750\text{ см}^{-1}$ , относящихся к валентным колебаниям свободных карбонил карбоксильных групп. По данным химического анализа на исследованных нами образцах окисленных и термообработанных углей находятся различные протоногенные группы (таблица). Полосы, проявляющиеся в спектре окисленного ФФОУ<sub>4</sub>—3HNO<sub>3</sub> угля (см. рис. 1) в интервале  $1700\text{--}1740\text{ см}^{-1}$ , можно отнести, в соответствии с работами [2, 3, 4, 9], к валентным колебаниям карбонил карбоксильных групп, а полосы  $1520\text{ см}^{-1}$  — к карбонилам, связанным с соседними группировками водородной связью.

В работах [2, 3, 14] отмечалось, что возрастание интенсивности отдельных полос в образцах окисленных саж, по сравнению с исходными, связано с возрастанием числа поверхностных функциональных групп. В частности, увеличение оптической плотности полосы  $1730\text{--}1750\text{ см}^{-1}$ , принадлежащей карбонилам карбоксильных групп [15], связано с возрастанием общего количества кислорода, в том числе и кислорода карбоксильных групп саж [2, 14]. Прогрев окисленного

угля  $\text{ФФОУ}_4\text{—ЗННО}_3$  при  $200^\circ$  (образец 2) приводит к резкому падению содержания кислорода (от 22 до 15 %) с одновременным уменьшением содержания всех типов протоногенных групп. Соответственно, резко уменьшается и каталитическая активность этого образца в изученных реакциях. При дальнейшем повышении температуры термообработки общее количество кислорода практически не меняется, однако сокращается количество поверхностных протоногенных групп и падает каталитическая активность (образец 3). При максимальном нагреве до  $600^\circ$  наблюдается общее падение активности для образца 4 по сравнению с окисленным углем приблизительно в 49 раз в реакции инверсии сахарозы и приблизительно в 27 раз — гидролиза этилацетата. Эту же зависимость в изменении химической природы поверхности можно проследить по ИК-спектрам этих углей (см. рис. 1). Интенсивность полосы  $1740\text{ см}^{-1}$ , относящейся, как отмечалось выше, к валентным колебаниям карбониллов карбоксильных групп [2, 3, 4, 9], тем меньше, чем выше температура прогрева образца в токе аргона.

#### Характеристика различных окисленных углеродных контактов

Образец угля	T, °C	СОЕ, ммоль/г	Количество отдельных типов протоногенных групп, ммоль/г				Элементный анализ, %			Константа скорости, $k \cdot 10^8, \text{с}^{-1}$	
			сильнокислотные карбоксильные	слабокислотные карбоксильные	фенольные	Н	С	О	гидролиз этилацетата	инверсия сахарозы	
$\text{ФФОУ}_4\text{—ЗННО}_3$	—	2,03	1,03	0,23	0,77	2,2	75,8	22,0	22,1	93,4	
$\text{ФФОУ}_4\text{—ЗННО}_3$ образец 2	200	1,50	0,80	0,10	0,60	2,1	82,9	15,0	9,7	29,8	
образец 3	400	1,10	0,60	0,10	0,40	1,6	83,7	14,7	1,2	7,3	
образец 4	600	0,60	0,30	—	0,30	2,2	84,4	13,4	0,8	1,9	
$\text{СДВБ}_0\text{—ННО}_3$	—	0,90	0,55	0,09	0,27	3,6	83,2	13,3	20,7	69,0	
$\text{СДВБ}_0\text{—Н}_2\text{О}_2$	—	1,10	0,22	0,14	0,75	2,1	81,7	16,3	7,9	41,8	
$\text{СДВБ}_0\text{—NaClO}$	—	0,90	0,53	0,19	0,18	2,9	84,8	12,3	7,7	34,0	
$\text{СДВБ}_0\text{—воздух}$	—	1,20	0,36	0,17	0,47	1,8	81,9	16,3	7,2	11,4	

Приведенные на рис. 2 ИК-спектры углей из стиролдивинилбензольного сополимера ( $\text{СДВБ}_0$ ), окисленных разными окислителями, оказались очень похожими на спектр окисленного угля  $\text{ФФОУ}_4\text{—ЗННО}_3$ , который был описан выше. Однако для углей  $\text{СДВБ}_0$  несколько сдвинуты линии  $1720\text{—}1750$  и  $1560\text{—}1590\text{ см}^{-1}$ , относящиеся к валентным колебаниям карбониллов карбоксильных групп и карбонильных групп, участвующих в водородных связях, что, соответственно, можно объяснить взаимодействием групп друг с другом и с поверхностью. Несмотря на близкую катионообменную емкость, они все же отличаются распределением функциональных групп по кислотности, каталитической активностью (см. таблицу) и своими структурными характеристиками [10].

Проведенные исследования показали, что окисленные угли неодинакового происхождения и полученные различными способами содержат на своей поверхности разнообразные типы поверхностных протоногенных групп: карбоксильных, лактонных, гидроксильных и прочих. В ИК-спектрах исследованных углей довольно четко проявились полосы, соответствующие этим функциональным группам. Данные ИК-спектроскопии позволяют судить не только о качественном составе поверхностных кислородсодержащих групп, но в ряде случаев и об их количестве. Каталитические свойства окисленных углей в протолитических реакциях прямо связаны с количеством протоногенных групп, находящихся на их поверхности.

1. Киселев А. В., Козлов Г. А., Лыгин В. И. Инфракрасные спектры и спектры электронного парамагнитного резонанса канальных саж.— Журн. физ. химии, 1965, 39, № 11, с. 2773—2778.
2. Киселев А. В., Лыгин В. И. Применение инфракрасной спектроскопии для исследования строения поверхностных химических соединений и адсорбции.— Успехи химии, 1962, 31, № 3, с. 351—364.
3. Адсорбционные свойства и инфракрасные спектры саж / В. И. Лыгин, Н. В. Ковалева, Н. Н. Кавтарадзе, А. В. Киселев.— Коллоид. журн., 1960, 22, № 3, с. 334—339.
4. Mattson J. S., Mark H. B. Infrared internal reflectance spectroscopic determination of surface functional groups on carbon.— J. Colloid and Interface Sci., 1969, 31, N 1, p. 131—144.
5. Surface oxides of activated carbon internal reflectance spectroscopic examination of activated sugar carbons / J. S. Mattson, L. Lee, H. B. Mark, W. J. Weber.— J. Colloid and Interface Sci., 1970, 33, N 2, p. 284—293.
6. Zawadski J. IR spectral studies on effect of surface functional groups on water vapour adsorption.— Pol. J. Chem., 1980, 54, N 5, p. 979—989.
7. Лихтенштейн В. И., Попов В. К. ИКС ископаемых углей. Влияние наполнителей на характер ИК-спектров.— Химия тверд. топлива, 1980, № 5, с. 40—41.
8. Surface oxygen complexes on carbons from atomic oxygen: an infrared (IRS), high-energy photoelectron spectroscopic (XPS), and thermal stability study / H. Marsh, A. D. Foord, J. S. Mattson, J. H. Thomas, E. V. Evans.— J. Colloid and Interface Sci., 1974, 49, N 3, p. 368—382.
9. Исследование химической природы поверхности активных углей методом ИК-спектроскопии / И. А. Тарковская, А. Н. Томашевская, В. И. Рыбаченко, К. Ю. Чотий.— Адсорбция и адсорбенты, 1980, вып. 8, с. 43—48.
10. Ларина А. А., Стражеско Д. Н. О каталитическом действии окисленных углей в реакции гидролиза.— Катализ и катализаторы, 1981, вып. 19, с. 79—84.
11. Тарковская И. А. Окисленный уголь.— Киев: Наук. думка, 1981.— 197 с.
12. Boehm H. P. Chemical identification of surface groups.— Advances Catal. and Relat. Subj., 1966, 16, p. 179—274.
13. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений.— М.: Химия, 1967.— 208 с.
14. Etude physique de l'action sur le noir de carbone / J. B. Donnet, F. Hueber, N. Perol, J. Jager.— J. Chem. Phys., 1963, 60, N 3, p. 426—432.
15. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений.— М.: Мир, 1965.— 216 с.
16. Zawadski J. IR-spectral studies on ion-exchange process on surface of carbon films.— Pol. J. Chem., 1979, 53, N 11, p. 2289—2297.
17. Zawadski J. IR-spectroscopy studies of oxygen surface compounds on carbon.— Carbon, 1978, 16, N 6, p. 491—499.

Физико-химический институт АН УССР,  
Одесса

Поступила 21.06.83

УДК 541.183:66—48:546.212—134

## СОРБЦИЯ ПАРОВ ВОДЫ КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИМ ИОНООБМЕННЫМ ВОЛОКНОМ В $\text{Cu}^{2+}$ -, $\text{Ni}^{2+}$ - И $\text{Co}^{2+}$ -ФОРМЕ

Б. М. Кац, Л. М. Кутовая, М. Ю. Лазарев

Изучению сорбции паров воды карбоксилсодержащим ионообменным волокном на основе полиакрилонитрила в  $\text{H}^+$ -,  $\text{Li}^+$ -,  $\text{Na}^+$ -,  $\text{K}^+$ -,  $\text{Ca}^{2+}$ - и  $\text{Sr}^{2+}$ -формах посвящена работа [1]. Данные о гидратации такого волокна в форме катионов переходных металлов или их катионных комплексов в литературе отсутствуют.

Мы получили образцы карбоксилсодержащего ионообменного волокна в форме двухвалентных катионов переходных металлов ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ) и их аминокомплексов и исследовали их гидратацию.

Синтез и основные характеристики карбоксилсодержащего ионообменного волокна ВИОН КН-1, полученного омылением сшитого гидразингидратом полиакрилонитрильного волокна нитрон, описаны в монографии [2]. Различные солевые формы исследуемого волокна с максимальным содержанием переходного металла получали в динамических условиях путем обработки исходного образца в  $\text{Na}^+$ -форме 5—7 %-ным водным раствором  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  или  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  до вырав-