

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 Cu^{2+} -, Ni^{2+} - И Co^{2+} -ФОРМЕ

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

Изучению сорбции паров воды карбоксилсодержащим ионообменным волокном на основе полиакрилонитрила в H^+ -, Li^+ -, Na^+ -, K^+ -, Ca^{2+} - и 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 (Cu^{2+} , Ni^{2+} , 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 Na^+ -форме 5—7 %-ным водным раствором CuSO_4 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ или $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ до вырав-

нивания концентраций ионов соответствующего металла в исходном растворе и фильтрате. Полученные после промывки дистиллированной водой образцы ионообменного волокна в Cu^{2+} -, Ni^{2+} - или Co^{2+} -форме переводили в соответствующую металламмиачную форму путем насыщения 7—10 %-ным водным раствором NH_4OH . Содержание меди в полученных образцах определяли иодометрически [3], никеля и кобальта — трилонометрически [4], аммиака — по методу Кьельдаля [5]. Статическая обменная емкость исходного волокна по 0,1 н. раствору NaOH равнялась 5,2 мг·экв/г, содержание ионов переходных металлов и NH_3 указано в таблице. Приведенные величины содержания ионов металлов в Cu^{2+} -, Ni^{2+} -, Co^{2+} -формах ионообменного волокна хорошо соответствуют известному ряду сродства двухвалентных металлов к слабокислотным катионитам при сорбции из нейтральных и слабокислых растворов, а обработка раствором NH_4OH приводит к закономерному снижению содержания иона металла в соответствующей аммиачной форме. При этом необходимо иметь в виду, что приведенные в таблице результаты анализа отражают лишь валовое соотношение $\text{Me}^{2+} : \text{NH}_3$, в то время как в фазе ионита могут одновременно присутствовать различные по составу акваамминокомплексы, включая симметричные тетрааммины меди и тетра- и гексааммины никеля и кобальта [6].

Гидратация карбоксилсодержащего ионообменного волокна ВИОН КН-1 в различных ионных формах

Противоион	Ионная форма		Количество поглощенной воды, ммоль/г		
	Ион металла мг·экв/г	NH_3 , ммоль/г	a_m	a_B	a_n
Cu^{2+}	4,1	—	5,20	9,6	21,6
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$	3,6	3,0	5,25	9,6	18,7
Ni^{2+}	4,1	—	4,80	11,0	22,6
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$	3,8	2,1	5,25	11,0	20,0
Co^{2+}	3,7	—	4,50	12,6	22,8
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$	1,7	6,2	5,55	12,6	20,4

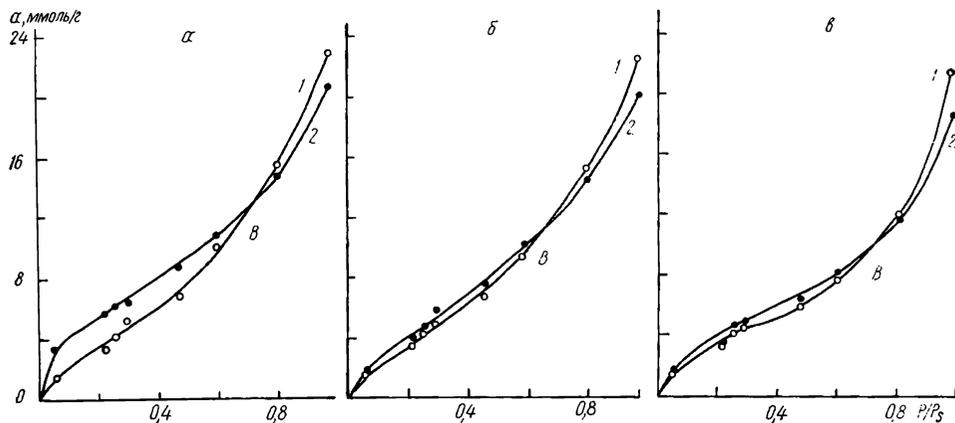
Изотермы сорбции снимали на вакуумной адсорбционной установке с кварцевыми пружинными весами Мак-Бэна-Бахра при температуре 293 К. Для опытов использовали полоски ионообменного волокнистого материала, полученного из исследуемого волокна иглопробивным способом. Указанные полоски размером примерно $50 \times 6 \times 6$ мм и массой 0,3—0,4 г подвешивали непосредственно к пружинам весов и после откачки при 323 К и остаточном давлении около 1 Па использовали для снятия изотерм сорбции паров по методике, описанной в [7].

Приведенные на рисунке изотермы сорбции паров воды исследуемыми образцами независимо от природы противоиона имеют S-образную форму, характерную для полимолекулярной адсорбции, и удовлетворительно спрямляются в координатах уравнения БЭТ [8]. Хотя применение этого уравнения в данном случае, как и для всех набухающих сорбентов, носит формальный характер, рассчитанные с его помощью и приведенные в таблице величины емкости условного монослоя a_m можно использовать для качественного описания данного процесса.

Неожиданным является тот факт, что изотермы сорбции незакомплексованной и закомплексованной ионных форм для одного и того же металла во всех случаях пересекаются в точке В, расположенной в области 0,65—0,75 P/P_S и отвечающей указанному в таблице количеству поглощенной воды a_B . Сама по себе указанная точка не имеет особого физического смысла, поскольку пересечение одинаковых по форме S-образных изотерм вызвано неодинаковой крутизной начального и конечного участков соответствующих пар кривых и может быть объяснено

разнонаправленным воздействием координированных молекул NH_3 на отдельных стадиях процесса гидратации ионообменного волокна.

Согласно существующим представлениям, адсорбция воды на ионитах в начальной области изотермы протекает преимущественно на ионогенных группах [9]. Величина силовых полей этих центров уменьшается в случае упрочнения химической связи между противоионом и активной группой смолы. Такое упрочнение химической связи катионов переходных металлов с карбоксильными группами ионообменного волокна объясняется описанным в [10] для слабокислотных катионитов образованием наряду с ионными ковалентных связей, препятствующих



Изотермы сорбции паров воды ионообменным волокном ВИОН КН-1 в различных ионных формах. а: 1 — Co^{2+} ; 2 — $[\text{Co}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$; б: 1 — Ni^{2+} ; 2 — $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$; в: 1 — Cu^{2+} ; 2 — $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$.

вхождению молекул воды во внутреннюю координационную сферу катионов меди, никеля и кобальта. Поскольку аммиак как более сильный лиганд препятствует образованию координационных связей ионов металлов с карбонильными группами ионита, конкурируя с этими группами за внутреннюю координационную сферу металлов-комплексобразователей, ковалентная составляющая связи металл-карбоксильная группа ионита нарушается, и связь их становится преимущественно ионной.

Вторую часть изотермы, близкую к линейной, принято рассматривать как переходную область, в которой начинается образование следующих адсорбционных слоев, отвечающих окончанию полной гидратации активных групп смолы и противоионов [11]. Таким образом, сорбционная способность различных ионных форм ионообменного волокна в этой области определяется числом свободных противоионов, концентрация которых для каждой солевой формы данного слабокислотного катионита определяется степенью его диссоциации, как это было отмечено ранее для карбоксилсодержащей ионообменной смолы КБ-4 [12].

Из сказанного выше понятно, что наличие координированных молекул NH_3 приводит к повышению степени диссоциации ионитных комплексов по сравнению с исходными солевыми формами, благодаря чему сорбционная способность исследованных образцов продолжает аномально изменяться в порядке $[\text{Me}(\text{NH}_3)_n]^{2+} > \text{Me}^{2+}$. Координированные молекулы NH_3 занимают часть вакантных мест во внутренней координационной сфере металлов-комплексобразователей, препятствуя вхождению в нее молекул воды. По мере завершения полной гидратации противоионов этот фактор начинает играть все большую роль, так что изотермы сорбции закомплексованных и незакомплексованных ионных форм пересекаются (рисунок, точка В). Приведенные в таблице величины α_B , которые отвечают влагосодержанию ионита в указанной точке, составляют 9,6; 11,0 и 12,6 ммоль/г для Cu^{2+} -, Ni^{2+} - и Co^{2+} -формы, соответственно.

В дальнейшем из-за более слабых кислотных свойств протонов аммиака амминоккомплексы взаимодействуют с молекулами воды также сильно, как акваионы, чем и объясняется изменение взаимного порядка расположения сорбционных изотерм для закомплексованной и соответствующей незакомплексованной ионной форм после их пересечения.

С учетом приведенных в [1] и полученных в настоящей работе данных для Ag^+ -формы предельная сорбционная способность a_p (при $P/P_S \rightarrow 1$) ионных форм карбоксилсодержащего волокна ВИОН КН-1 убывает в ряду $K^+ > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Na^+ > Li^+ > H^+ > Co^{2+} > Ni^{2+} > Cu^{2+} > [Co(NH_3)_n]^{2+} > [Ni(NH_3)_n]^{2+} > [Cu(NH_3)_n]^{2+} > Ag^+$. Этот ряд совпадает с порядком изменения сорбционной способности по отношению к парам воды гранулированных карбоксилсодержащих ионитов [12], а ионитные комплексы закономерно располагаются в самом конце ряда между Cu^{2+} -формой и слабодиссоциированной Ag^+ -формой исследованного ионообменного волокна.

1. *Евенко Г. Н., Кац Б. М., Малиновский Е. К.* Гидратация карбоксилсодержащего ионообменного волокна на основе полиакрилонитрила.— Укр. хим. журн., 1977, 43, № 12, с. 1266—1267.
2. *Заверев М. П.* Хемосорбционные волокна.— М.: Химия, 1981.— 192 с.
3. *Бабко А. К., Пятницкий И. В.* Количественный анализ.— М.: Высш. школа, 1968.— 415 с.
4. *Конкин В. Д., Жихарева В. И.* Комплексометрический анализ.— К.: Гостехиздат, 1962.— 78 с.
5. *Климова В. А.* Основные микрометоды анализа органических соединений.— М.: Химия, 1975.— 178 с.
6. *Влияние аммиака на сорбцию ионов двухвалентных металлов катионитами и полиамфолитами различного типа / А. А. Блохин, В. П. Таушканов, Т. С. Мельникова, В. А. Курчатова.*— Журн. прикл. химии, 1982, 55, № 5, с. 1017—1023.
7. *Евенко Г. Н., Кац Б. М., Малиновский Е. К.* Сорбция водяного пара ионообменными смолами в гидроксильной форме.— Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1977, 20, № 3, с. 454—455.
8. *Брунауэр С.* Адсорбция газов и паров.— М.: Изд-во иностр. лит., 1948.— Т. 1. 781 с.
9. *Глиескауф Е., Китт Г. П.* A theoretical treatment of cation exchangers. 3. The hydration of cations in polystyrene sulphonates.— Proc. Roy. Soc., 1955, 228, № 1174, p. 322—341.
10. *Херинг Р.* Хелатообразующие ионообменники.— М.: Мир, 1971.— 279 с.
11. *Boyd G. E., Soldano V. A.* Osmotik free energies of Ion exchangers.— Z. Elektrochem., 1953, 57, N 3, S. 162—172.
12. *Гидратация слабокислотного катионита КБ-4 / Е. Ф. Некряч, Н. В. Гороховатская, Л. П. Аврамчук, О. Д. Куриленко.*— Укр. хим. журн., 1968, 34, № 12, с. 1245—1250.

Научно-исследовательский институт физики
Одесского государственного университета

Поступила 25.04.83

УДК 541.183+546.287

АДСОРБЦИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ КРАСИТЕЛЕЙ НА СИЛИКО-ПОЛИВИНИЛСИЛОКСАНЕ

Ф. Г. Лупашку, Т. И. Денисова, В. М. Ропот

Синтетические адсорбенты на основе силикагеля и органокремнезема перспективны для изучения адсорбции органических красителей из растворов. Они являются новым классом адсорбентов с развитой удельной поверхностью, с чередующимися гидрофильными и гидрофобными участками поверхности [1, 2] и представляют интерес как модельные системы для изучения различных взаимодействий (специфических, неспецифических, их комбинаций) органических красителей, содержащих функциональные группировки, с поверхностью адсорбентов.

В литературе практически отсутствуют сведения об адсорбции анионных красителей на силико-полиорганосилоксане за исключением работы [3], в которой исследовалось влияние различных факторов на