

4. Дрожалина Н. Д., Булгакова Н. О. Пористая структура торфяных активированных углей, полученных методом активирования парогазовой смесью.— Журн. прикл. химии, 1974, 47, № 1, с. 162—166.
5. Федосеев С. Д. Кинетика параллельно-последовательных реакций процесса взаимодействия углерода с водяным паром и двуокисью углерода.— Химия твердого топлива, 1972, № 5, с. 70—76.
6. Справочник химика.— М.; Л.: Химия, 1964.— Т. 2. 1100 с.

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского АН УССР, Киев

Поступила 09.03.83

УДК 541.183.5

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ Со-ФОРМЫ РАЗЛИЧНЫХ СУЛЬФОКАТИОНИТОВ С ПАРАМИ ВОДЫ

Н. В. Гороховатская, И. Д. Атаманенко, Е. Г. Сивалов

Одной из важных задач при изучении связи между ионообменными и сорбционными свойствами ионитов является выяснение характера взаимодействия их с молекулами растворителя. Количественной мерой его поглощения служат изотермы сорбции. Использование спектроскопических и радиоспектроскопических методов при изучении сорбционных процессов дает возможность установить природу взаимодействия сорбирующихся молекул с сорбентом.

В настоящей работе при исследовании взаимодействия паров воды с ионообменными смолами помимо сорбционного были использованы методы колебательной и электронной спектроскопии.

Объектами исследования были кобальтовые формы гелевых сульфокатионитов с 4 и 20 % дивинилбензола (ДВБ) (КУ-2-4, КУ-2-20) и макропористых КУ-23 (20/50) и КУ-23 (15/100), содержащих соответственно 20 и 15 % ДВБ и синтезируемых в присутствии 50 и 100 % *n*-гептана от веса стирола. Исследуемые солевые формы готовили исходя из водородных, способ получения которых описан в [1]. Изотермы сорбции снимали при 293 К на весовой сорбционной установке по методике, описанной в [2, 3]. Вакуумирование образцов перед началом сорбции проводили при температуре 373 К в течение 45—50 ч до установления постоянства их массы. Для всех образцов была определена удельная поверхность в сухом состоянии по тепловой десорбции азота [4], значения которой для Со-формы КУ-2-4, КУ-2-20, КУ-23 (20/50) и КУ-23 (15/100) соответственно равны 0,2, 0,3, 0,5 и 37,0 м²/г.

На рис. 1 приведены изотермы сорбции паров воды Со-формой сульфокатионитов, вид которых указывает на полимолекулярный характер сорбции. Наиболее крутой подъем изотермы при низких относительных давлениях наблюдается для образца КУ-23 (15/100). Величина сорбции на гелевом катионите КУ-2-4 и макропористом КУ-23 (20/50) до $P/P_S \approx 0,2$ практически одинакова. С повышением давления величина сорбции на слабосшитом гелевом катионите КУ-2-4 возрастает сильнее, чем на КУ-23 (20/50).

По количеству поглощенных паров воды изотермы при различных относительных давлениях располагаются в следующем порядке:

$$P/P_S < 0,2 \text{ — КУ-23 (15/100) } > \text{ КУ-2-4 } \approx \text{ КУ-23 (20/50) } > \text{ КУ-2-20;}$$

$$P/P_S = 0,2 \text{—} 0,55 \text{ — КУ-23 (15/100) } > \text{ КУ-2-4 } > \text{ КУ-23 (20/50) } > \text{ КУ-2-20;}$$

$$P/P_S > 0,55 \text{ — КУ-2-4 } > \text{ КУ-23 (15/100) } \geq \text{ КУ-23 (20/50) } > \text{ КУ-2-20.}$$

Максимальное количество воды, поглощенной катионитами КУ-23 (15/100), КУ-2-4, КУ-23 (20/50) и КУ-2-20 при давлении насыщения, соответственно равно 65,98; 63,73; 49,81 и 20,99 ммоль/г или 16,61; 14,87; 12,42 и 5,59 г·моль/г·экв.

Сорбция молекул воды происходит на активных центрах смолы — сульфогруппах и зависит от их доступности. Поэтому на макропористой смоле КУ-23 (15/100), обладающей наибольшей удельной поверхностью (наличие пор в сухом состоянии), наблюдается резкий подъем изотермы с самого начала координат, в то время как подъем изотермы для

q , г·моль/г·экв

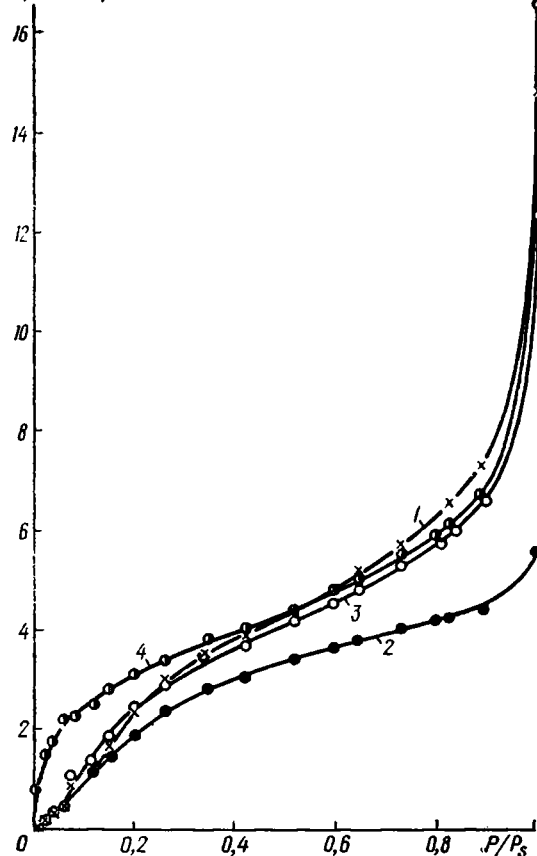
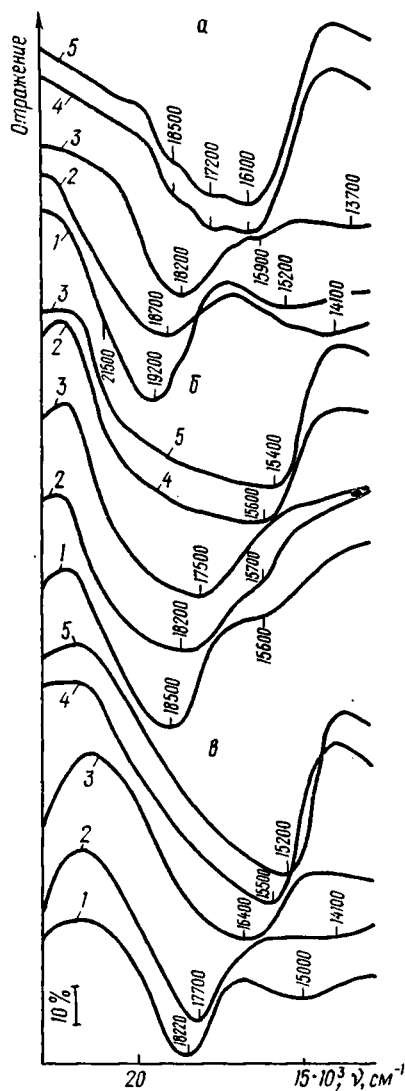


Рис. 1. Изотермы сорбции паров воды Со-формой сульфокатионитов: 1 — КУ-2-4; 2 — КУ-2-20; 3 — КУ-23(20/50); 4 — КУ-23(15/100).

Рис. 2. Спектры диффузного отражения в видимой области ионов Co^{2+} в катионитах КУ-23(15/100) (а); КУ-2-4 (б); КУ-2-20 (в): 1 — полностью насыщенный водой катионит; 2 — воздушно-сухой; 3, 4 — дегидратированный при 323 и 353 К соответственно; 5 — высушенный до постоянного веса.



остальных исследуемых катионитов, поверхность которых не превышает $0,5 \text{ м}^2/\text{г}$, при низких относительных давлениях сравнительно невелик.

Формальное применение уравнения БЭТ [5] для анализа полученных изотерм дало возможность определить объем монослоя V_m , энергию его образования $-\Delta\varepsilon$, значение константы C , а также найти приближенное значение теплового эффекта сорбции первых молекул воды — $n\Delta\varepsilon$ [6]. Из табл. 1 видно, что в момент образования условного монослоя или монослоя активных центров, наступающего для каждого катионита при определенном относительном давлении (в зависимости от жесткости каркаса, см. рис. 1), функциональная группа удерживает в среднем по 2 молекулы воды.

Таблица 1

Объем монослоя, энергия его образования, константа и тепловой эффект сорбции первых молекул воды

Сульфокатионит в Со-форме	V_m			$-\Delta\varepsilon$ Дж/моль	С	$-n\Delta\varepsilon$	$-n(\Delta\varepsilon+1200)$
	см ³ /г	ммоль/г	$\frac{\text{г}\cdot\text{моль}}{\text{г}\cdot\text{экв}}$				
КУ-2-4	254,6	10,6	2,5	6904	17	17259	22280
КУ-2-20	201,5	8,4	2,2	6431	14	14146	19167
КУ-23(20/50)	219,0	9,1	2,3	8518	33	19590	24610
КУ-23(15/100)	234,5	9,8	2,4	10552	76	25326	30347

Величины энергии образования монослоя, теплового эффекта сорбции первых молекул воды и константы С наибольшие для макропористого образца КУ-23 (15/100) и наименьшие в случае жесткоштитого гелевого катионита.

Значения теплового эффекта сорбции первых молекул воды близки к энергии образования водородной связи, что указывает на одинаковый характер их присоединения к сульфокатионитам. Ранее было показано [7, 8], что функциональная группа сульфокатионита удерживает одну молекулу воды посредством водородной связи.

Ограниченное число сорбирующихся молекул к моменту образования монослоя, равное двум, обусловлено, по-видимому, структурой смол. Так, среднее расстояние r между фиксированными ионами в высушенных образцах, рассчитанное по формуле $r=13,6 v_c^{1/2}$ [9], где v_c — объем сухой смолы (или набухшей), значения которого определялись по методике [10], колеблется в пределах 0,53—0,56 нм. В табл. 2 приведены значения r для сухих и набухших катионитов (соответственно r_c , r_n), а также величины объемного набухания их в воде и максимальные значения количества воды, поглощенной из жидкой и парообразной фазы ($a_{ж}$ и $a_{п}$). Следует заметить, что найденные значения r носят качественный характер и приводятся для сравнительной характеристики катионитов. Для высушенных образцов величина r мало меняется с изменением числа поперечных связей и пористости ионита.

Таблица 2

Значения r , величины объемного набухания смол и максимального количества воды, поглощенной из жидкой и парообразной фазы

Сульфокатионит	r_c	r_n	Набухание, %	$a_{ж}$	$a_{п}$
	нм			г·моль/г·экв	
КУ-2-4	0,53	0,87	166	15,46	14,87
КУ-2-20	0,56	0,64	25	4,91	5,59
КУ-23(20/50)	0,54	0,82	114	12,12	12,42
КУ-23(15/100)	0,53	0,95	100	18,82	16,61

Таким образом, на первом этапе сорбции, когда смола практически еще не набухает, между фиксированными ионами возможно размещение не более двух молекул воды (диаметр одной молекулы H_2O равен 0,28 нм [11]), что хорошо согласуется с величиной монослоя, найденной по БЭТ. При набухании катионитов в воде на изменение среднего расстояния между фиксированными ионами влияет структура каркаса, и величина его находится в обратной зависимости от изменения количества сшивающего агента. В такой же зависимости находится объемное набухание катионитов и максимальное поглощение воды из жидкой и парообразной фаз.

Сорбция воды с повышением давления в системе на Со-форме сульфокатионитов сопровождается гидратацией противоионов, поглощением сорбата вследствие капиллярной конденсации, как и в случае других солевых форм. Разница заключается лишь в возможности образования координационных соединений воды с ионом Co^{2+} . Из рис. 1 следует, что в области средних относительных давлений наблюдающееся различие в величинах сорбции на катионитах КУ-2-4, КУ-23 (20/50) и КУ-23 (15%100) не столь значительно, и в среднем на ион Co^{2+} приходится около 6 молекул воды. Увеличение количества сшивающего агента в гелевом катионите КУ-2-20, приводящее к жесткости каркаса, значительно уменьшает его сорбционную способность по сравнению с остальными смолами, особенно в области высоких давлений. В области средних давлений на ион Co^{2+} приходится около 4 молекул воды.

Судить об образовании аквакомплексов Co^{2+} в фазе сульфокатионитов на основании ИК-спектров практически не возможно из-за наложения полос, принадлежащих структурным единицам каркаса и аквакомплексам Co^{2+} .

Представляет интерес анализ изменения расщепления дублета антисимметричного валентного колебания иона $-SO_3^-$ в процессе сорбции воды. Результаты, полученные на основании ИК-спектров обезвоженных и насыщенных водой при различных P/P_S образцов, снятых на приборе UR-20 по методике, приведенной в работах [12, 13], даны в табл. 3. Для отнесения наблюдающихся на спектре полос использованы данные работы [14].

Таблица 3

Полосы валентных колебаний ν иона $-SO_3^-$ Со-формы сульфокатионитов

Сульфокатионит	P/P_S	ν_s	ν_{as}	$\Delta\nu_{as}$
		см ⁻¹		
КУ-2-4	Обезвоженный образец	1042	1160 1255	95
	0,2—0,3	1040	1165 1225	63
	0,5—0,7	1039	1172 1212	40
КУ-2-20	Обезвоженный образец	1040	1160 1263	103
	0,2—0,3	1040	1162 1030	68
	0,5—0,7	1040	1170 1018	48
КУ-23(20/50)	Обезвоженный образец	1040	1162 1260	98
	0,25—0,35	1040	1172 1218	46
	0,5—0,6	1040	1175 1215	40
КУ-23(15/100)	Обезвоженный образец	1040	1162 1220	58
	0,25—0,35	1040	1170 1215	45
	0,5—0,7	1041	1177 1210	33

Согласно литературным данным [14] и ранее выполненным нами работам [13, 15], в спектрах солевых форм сульфокатионитов в области 1200 см⁻¹ вместо полосы дважды вырожденных антисимметричных валентных колебаний иона $-SO_3^-$ наблюдается дублет. Причиной снятия вырождения этой полосы и появления дублета является влияние электростатического поля катиона на анион, в результате которого нарушается локальная симметрия [14]. С увеличением этого воздействия величина расщепления растет. Наличие d -электронов в случае ионов переходных металлов приводит к сильному взаимодействию ковалентного характера между противоионом и $-SO_3^-$ -ионом, вследствие чего расщепление полос антисимметричных колебаний увеличивается по сравнению с ионами щелочных и щелочноземельных металлов [14]. Значительно меньшая величина расщепления в случае обезвоженного образца КУ-23 (15/100) по сравнению с КУ-2-4, КУ-2-20 и КУ-23 (20/50)

(см. табл. 3) обусловлена наличием в нем некоторого количества воды, не удалившейся при обезвоживании.

Величина расщепления значительно уменьшается при сорбции паров воды для всех катионитов, кроме КУ-23 (15/100), на изменение величины расщепления которого влияет остаточная влага и значительная сорбция в порах ионита. Уменьшение расщепления дублета в процессе сорбции свидетельствует об ослаблении взаимодействия между ионом Co^{2+} и фиксированным анионом. Последнее обусловлено взаимодействием противоиона с молекулами воды. Связывающие орбитали катионов, образующихся при участии d -электронов, вступают во взаимодействие с неподеленной парой электронов молекул воды, образуя связь, близкую по характеру к ковалентной. Это в свою очередь повышает донорную способность ОН-групп молекул воды к образованию водородной связи и смещению полосы ОН-валентных колебаний воды в область меньших волновых чисел [14]. Из табл. 4 видно, что на смещение полосы ОН-валентных колебаний воды влияет структура каркаса смолы и количество воды, поглощенное катионитом.

Ряд устойчивости комплексов в зависимости от природы катиона совпадает с рядом изменения положения полосы ОН-валентных колебаний гидратной воды [14], которая смещается в сторону меньших волновых чисел с увеличением устойчивости комплекса, и, следовательно, по сдвигу полосы можно судить о величине ковалентной составляющей связи катион — вода. Согласно табл. 4 наименьшую величину ковалентной составляющей

Таблица 4
Положение полос ОН-валентных колебаний молекул воды, см^{-1}

Сульфокатионит в Со-форме	Воздушно-сухой образец	Образец, насыщенный при $P/P_S \approx 0,25 - 0,35$
КУ-2-4	3440	3435
КУ-2-20	3470	3440
КУ-23(20/50)	3430	3425
КУ-23(15/100)	3430	3425

катион — вода должен иметь жестко-сшитый катионит КУ-2-20. Это является, по-видимому, следствием большего значения ковалентной составляющей связи — SO_3^- и Co^{2+} -иона в сульфокатионите КУ-2-20 по сравнению с КУ-2-4 и КУ-23, как и в случае Си-формы сульфокатионита [16]. Таким образом, приведенные ИК-спектроскопические результаты могут служить косвенным доказательством образования комплексов иона Co^{2+} с водой в фазе катионитов.

Более полная информация о состоянии обменных катионов с незавершенной $3d$ -оболочкой в фазе сульфокатионитов получена при использовании метода оптической электронной спектроскопии.

Спектры диффузного отражения в видимой области снимали на спектрофотометре СФ-10. В качестве образца сравнения использовали Mg-форму соответствующего катионита. Спектры ионов Co^{2+} в катионитах КУ-2-4, КУ-2-20 и КУ-23 (15/100), полностью насыщенных водой, воздушно-сухих, дегидратированных при 323 К и 353 К, а также высушенных до постоянного веса, приведены на рис. 2. Спектры образцов, насыщенных водой, характеризуются наличием двух максимумов в интервале частот 15600—15000 и 19200—18200 см^{-1} . В последнем случае наблюдается плечо, сдвинутое в высокочастотную область, наиболее четко проявляющееся в случае макропористого катионита КУ-23 (15/100) — 21500 см^{-1} (рис. 2).

Согласно работе [17], полоса поглощения 19400 см^{-1} принадлежит гексааквакобальту (II) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ в растворе и обусловлена переходом ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$. Высокочастотное плечо этой полосы возникает в результате спин-орбитального взаимодействия в состоянии ${}^4T_{1g}(P)$. Сопоставление этих данных с полученными экспериментально дает основание считать, что ионы Co^{2+} в фазе оводненных сульфокатионитов находятся в основном в октаэдрическом окружении. Наиболее правильное окружение наблюдается в случае макропористого катионита, структура

матрицы которого благоприятствует образованию гексааквакомплекса Co^{2+} .

В случае гелевых катионитов КУ-2-4 и КУ-2-20 изменение структуры матрицы приводит к некоторому искажению октаэдрического окружения, и в спектрах (см. рис. 2) наблюдается bathochromный сдвиг указанных максимумов по сравнению с полосой поглощения $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ в растворе. Величина сдвига при этом растет с увеличением содержания ДВБ в катионите. Для гидратированного КУ-2-4 сдвиг полосы составляет 900 см^{-1} ($\Delta_1=19400-18500 \text{ см}^{-1}$), для КУ-2-20 — 1200 см^{-1} ($\Delta_2=19400-18200 \text{ см}^{-1}$).

Таким образом, основной вклад в искажение октаэдрического окружения иона Co^{2+} вносит, по-видимому, увеличение количества ДВБ, способствующее увеличению жесткости каркаса и затрудняющее размещение гексааквакатиона. Так, больший диаметр $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ равен $0,48 \text{ нм}$ [18], диаметр молекулы воды $0,28 \text{ нм}$, а среднее расстояние между фиксированными ионами r в случае Со-формы КУ-2-20 составляет $0,64 \text{ нм}$ (см. табл.2). Искажение октаэдрического окружения можно объяснить влиянием атомов кислорода сульфогрупп, входящих в первую координационную сферу ионов Co^{2+} и понижающих симметрию его окружения [14]. На спектрах оводненных образцов наблюдается второй максимум ($15600-15000 \text{ см}^{-1}$), более слабый, чем описанный выше. Он характерен [17] для тетраэдрических комплексов Co^{2+} и соответствует переходу из основного состояния 4A_2 в состояние ${}^4T_1(P)$. Судя по величине максимума, количество тетраэдрических комплексов значительно меньше октаэдрических. Присутствие различных видов комплексов в фазе катионитов, по-видимому, обусловлено нерегулярной структурой матрицы ионита и наличием участков с большим или меньшим содержанием ДВБ. Характерно, что в случае катионита КУ-2-20 этот максимум выражен наиболее четко. С уменьшением содержания воды в образцах (дегидратация при 323 , 353 и 373 К) смещаются и исчезают максимумы, характеризующие октаэдрическое окружение, и появляются более четкие, относящиеся к тетраэдрическому окружению.

Следует отметить, что спектры, принадлежащие макропористому катиониту, несколько отличаются от спектров для гелевых образцов. Полосы поглощения, появляющиеся в спектре воздушно-сухого и дегидратированного при 323 К катионита КУ-2-3, не исключают возможности образования комплекса Co^{2+} с координационным числом 5. Можно предположить, что в образовавшемся комплексе ионы Co^{2+} окружены тремя молекулами воды и атомами кислорода сульфогрупп, расположенными по обе стороны от плоскости, в которой находятся ионы кобальта и молекулы воды. При дегидратации 353 и 373 К до постоянного веса в спектре КУ-2-3 помимо полосы поглощения 16100 см^{-1} наблюдается два более коротковолновых максимума 17200 и 18500 см^{-1} (см. рис. 2). Появление тонкой структуры обусловлено спин-орбитальным взаимодействием, которое приводит к расщеплению уровня ${}^4T_1(P)$ и снятию вырождения с близлежащего 2G -терма [17]. Таким образом, ион Co^{2+} в фазе макропористого катионита КУ-2-3, дегидратированного при 353 и 373 К , практически находится в правильном тетраэдрическом окружении атомов кислорода подобно тому, как и ионы Co^{2+} в структуре кварца [19], для которых характерна симметрия T_d .

В случае гелеобразных катионитов КУ-2-4 и КУ-2-20, дегидратированных до постоянного веса при аналогичных условиях, наблюдается спектральная картина, характерная для искаженного тетраэдрического окружения ионов Co^{2+} [19]. Последнее можно отнести за счет разнолигандности тетраэдрического комплекса и стерических факторов, связанных со строением каркаса.

Таким образом, результаты, полученные при исследовании взаимодействия Со-формы различных сульфокатионитов с парами воды сорбционным, ИК-спектроскопическим и методом оптической электронной спектроскопии, находятся в хорошем соответствии, дополняют друг дру-

га и дают наиболее полную информацию о состоянии ионов Co^{2+} в фазе сульфокатионитов, показывая влияние структуры матрицы на окружение ионов Co^{2+} .

1. Салдадзе К. М., Пашков А. Б., Титов В. С. Ионнообменные высокомолекулярные соединения.— М.: Госхимиздат, 1960.—286 с.
2. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров.— М.: Изд-во иностр. лит., 1948.—781 с.
3. Гороховатская Н. В., Некряч Е. Ф., Куриленко О. Д. Сорбция водяных паров макропористым сульфокатионитом КУ-23.— Укр. хим. журн., 1972, 38, № 4, с. 338—342.
4. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. А. В. Киселева, В. П. Древинга.— М.: Изд-во Моск. ун-та, 1973.—447 с.
5. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость.— М.: Мир, 1970.—408 с.
6. Архангельский Л. К., Матерова Е. А. Взаимодействие ионнообменных смол с водой.— В кн.: Физико-химические свойства растворов. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1964, с. 163—187.
7. Glueckauf E., Kitt G. P. A theoretical treatment of cation exchangers. III. The hydration of cations in polystyrene sulphonates.— Proc. Roy. Soc. Ser. A., 1955, 228, N 1174, p. 322—341.
8. Сорбция водяных паров и теплоты смачивания сульфостирольного катионита КУ-2/ Е. Ф. Некряч, Н. В. Гороховатская, Л. П. Аврамчук, О. Д. Куриленко.— В кн.: Иониты и ионный обмен. М.: Наука, 1965, с. 40—46.
9. Кисельгоф Г. В., Архангельский Л. К., Матерова Е. А. Влияние емкости на ионнообменные и водосорбционные свойства сульфокатионитов. I. Синтез и некоторые характеристики сульфокатионитов с переменной обменной емкостью.— М., 1977.—11 с.— Рукопись деп. в ВИНТИ 18.11.77, № 4450-77 Деп.
10. Полянский Н. Г., Горбунов Г. В., Полянская Н. А. Методы исследования ионитов.— М.: Химия, 1976.—207 с.
11. Хилле Б. Ионные каналы в возбудимых мембранах.— В кн.: Мембраны: ионные каналы. М.: Мир, 1981, с. 9—21.
12. Исследование сорбции паров метанола Н-формой катионитов методом ИК-спектроскопии / Н. В. Гороховатская, И. Д. Атаманенко, С. В. Герсй, О. Д. Куриленко.— Укр. хим. журн., 1977, 43, № 12, с. 131—135.
13. Гороховатская Н. В., Атаманенко И. Д., Куриленко О. Д. Исследование сорбции паров метанола соевыми формами сульфокатионитов методом ИК-спектроскопии.— Там же, 1979, 45, № 6, с. 534—538.
14. Цундель Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие.— М.: Мир, 1972.—230 с.
15. Гороховатская Н. В., Атаманенко И. Д., Куриленко О. Д. Сорбция паров метанола гелевыми и макропористыми сульфокатионитами в Мп-форме.— Укр. хим. журн., 1978, 43, № 3, с. 259—263.
16. Сорбция спиртов сульфосмолы КУ-2 в Си-форме / В. В. Манк, Н. В. Гороховатская, И. Д. Атаманенко, О. Д. Куриленко.— Коллоид журн., 1976, 38, № 3, с. 467—473.
17. Lover A. B. Inorganic electronic spectroscopy.— Amsterdam London; New York: Elsevier Publishing Co., 1968.—416 p.
18. Яцимирский К. Б. Термохимия комплексных соединений.— М.: Изд-во АН СССР, 1951.—152 с.
19. Оптический спектр Co^{2+} в кварце и стеклообразном кремнеземе / А. В. Амосов, А. М. Бокин, И. М. Вассерман и др.— В кн.: Спектроскопия кристаллов. Л.: Химия, 1973, с. 305—308.

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А. В. Думанского АН УССР, Киев

Поступила 28.01.83

УДК 54—148

ПРОЦЕССЫ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛИЕВОГО АЭРОСИЛА В АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДАХ

Н. Н. Круглицкий, А. С. Макаров, А. В. Гамера, И. А. Андреева

В различных смазках, загущенных высокодисперсным кремнеземом, возможно присутствие ароматических углеводородов. Поэтому необходимо знать реологическое поведение органодисперсий аэросила на основе