

3. Галинский А. А., Самченко Н. П., Галич П. Н. Исследование закономерностей адсорбции и карбонила никеля на различных носителях.— В кн.: Катализ и катализаторы. Киев : Наук. думка, 1976, с. 61—65.
4. Галинский А. А., Самченко Н. П., Галич П. Н. Разложение карбонила никеля, адсорбированного на катионных формах цеолита типа X.— Укр. хим. журн., 1977, 43, № 1, с. 32—34.
5. Стукалова М. М. Анализ минерального сырья.— Л. : Изд-во хим. литературы, 1959.— 1055 с.
6. Раздельное определение поверхности сложных катализаторов хроматографическим методом / Н. Е. Буянова, А. П. Карнаухов, Л. М. Кефели и др. — Кинетика и катализ, 1967, 8, вып. 4, с. 868—877.
7. Власенко В. М. Каталитическая очистка газов.— Киев : Техника, 1973.—199 с.
8. Миначев Х. М., Исаков Я. И. Металлсодержащие цеолиты в катализе.— М. : Наука, 1976.—111 с.
9. Галинский А. А. Влияние условий восстановления никельсодержащих цеолитов на формирование поверхности никеля и его каталитическую активность.— Докл. АН УССР. Сер. Б, 1978, № 9, с. 806—809.

Отделение нефтехимии  
Института физико-органической химии  
и углехимии АН УССР, Киев

Поступила 18.01.83

УДК 541.183

## ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ АДСОРБЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ОРГАНОЗАМЕЩЕННОМ ВЕРМИКУЛИТЕ

С. В. Бондаренко, А. И. Жукова, Ю. И. Тарасевич

В работах [1, 2] показано, что селективность органопроизводных минералов с повышенной плотностью слоевого заряда (бейделлит, нонтронит, вермикулит) по отношению к гомологам и изомерам углеводородов выше, чем у органомонтмориллонита. В связи с этим интересно было изучить природу селективности названных сорбентов и количественно оценить ее с помощью термодинамических параметров адсорбции. Термодинамические параметры адсорбции углеводородов достаточно информативны и при сопоставительном анализе образцов с различной степенью химического модифицирования поверхности, так как позволяют оценить роль базальных и боковых граней кристаллов минерала в процессах разделения. Вермикулит в этом плане является удобным объектом, поскольку органические катионы в межслоевых промежутках минерала располагаются наклонно, и увеличение доли боковых граней в суммарной внешней поверхности вермикулита за счет внедрения органических катионов особенно значительно.

В настоящей работе газохроматографическим методом исследована термодинамика адсорбции *n*-, *изо*- и циклопарафинов на образцах природного и модифицированного длинноцепочечными органическими катионами вермикулита Ковдорского месторождения.

Условия проведения газохроматографического эксперимента следующие: размер колонки 60×0,6 см, объемная скорость газа-носителя (азот) 30—55 мл/мин, величина газовой пробы 0,1—0,2 мл, жидкой — 0,04—0,1 мкл, интервал рабочих температур 100—220±0,1°. Удельную поверхность сорбентов по аргону определяли методом тепловой десорбции. Количество сорбированного модификатора находили методом сжигания.

Термодинамические функции адсорбции рассчитывали, исходя из определяемого экспериментально удельного объема удерживания углеводородов  $V_s$ . Вычисленный для нулевой пробы значение  $V_s$  в принципе не зависит ни от условий эксперимента, ни от количества сорбента или его поверхности, а определяется лишь природой взаимодействия между адсорбентом и адсорбатом и может рассматриваться как константа в

области соблюдения закона Генри. Изостерические теплоты адсорбции  $\bar{Q}_a$  при предельно малом заполнении поверхности определяли графически по углу наклона прямой, выражающей зависимость  $\lg(V_s/T)$  от  $1/T$  в исследуемом температурном интервале [3].

Вычисленные значения  $\bar{Q}_a$  не зависят от способа выражения константы Генри ( $K_{Гс1}$ ), тогда как значения энтропии адсорбции зависят от того, какова размерность используемых в расчетах объемов удерживания или константы Генри. Обычно применяемое выражение  $K_{Гс1}$  в  $\text{см}^3/\text{м}^2$  (мкм) дает возможность определять изменения энтропии адсорбции и сопоставлять их в ряду хроматографических экспериментов. Однако сравнивать эти значения с данными, полученными в условиях статического адсорбционного эксперимента, нельзя, так как указанный способ выражения  $K_{Гс1}$  делает неопределенным нахождение стандартного состояния адсорбата.

Для получения из объема удерживания  $V_s$  ( $\text{см}^3/\text{м}^2$ ) безразмерной константы Генри, которая определялась бы через объемные концентрации в адсорбционном слое и в равновесном газе, значение  $V_s$  необходимо относить к толщине адсорбционного слоя  $\tau$  [4]. Величину  $\tau$  принимали равной средней эффективной толщине молекул адсорбатов:  $4,2 \cdot 10^{-8}$  см для парафинов и изопарафинов,  $4,9 \cdot 10^{-8}$  см для циклогексана [5].

Зная константу равновесия Генри, можно найти стандартное изменение химического потенциала адсорбата  $\Delta\mu^0$  (стандартное изменение дифференциальной свободной энергии) при адсорбции [6]:

$$\Delta\mu^0 = -RT \ln K_{Гс1} + RT \ln \frac{\Gamma^0}{c^0} = -RT \ln \left( \frac{K_{Гс1}}{\Gamma^0/c^0} \right),$$

где  $\Gamma^0$  и  $c^0$  — соответственно величины адсорбции и концентрации вещества в газовой фазе в стандартных состояниях. За стандартные состояния в объеме газа и в адсорбционном объеме принимали равные концентрации  $\Gamma^0 = c^0$ , соответствующие давлению в объеме газа в 1 атм [4]. В этом случае  $\Delta\mu^0 = -RT \ln K_{Гс1} = -RT \ln \frac{V_s}{\tau}$ . Энтропию адсорбции (изменение дифференциальной молярной энтропии при адсорбции) для

средней температуры эксперимента  $150^\circ$  рассчитывали по уравнению

$$\Delta\bar{S}_a = \frac{\Delta H - \Delta\mu^0}{T} = \frac{-\bar{Q}_a - \Delta\mu^0}{T},$$

учитывая, что изменение энтальпии  $\Delta H$  численно равно теплоте адсорбции  $\bar{Q}_a$ .

Непосредственное определение дифференциальных термодинамических характеристик проводили только для гексана, принятого в качестве стандартного вещества. Для всех остальных сорбатов значения  $\bar{Q}_a$ ,  $\Delta\mu^0$  и  $-\Delta\bar{S}$  рассчитывали, исходя из относительных теплот адсорбции  $\Delta\bar{Q}_a$  и относительных объемов удерживания  $V_{отн}$ , полученных при сравнении с теплотами адсорбции и объемами удерживания гексана. Значения  $\Delta\bar{Q}_a$  находили из графика зависимости относительных объемов удерживания  $V_{отн} = V'_R/V_R^{ст}$  от обратной температуры, где  $V'_R$  — объем удерживания исследуемого сорбата;  $V_R^{ст}$  — объем удерживания стандарта при одинаковых условиях эксперимента.

Органоамещенные образцы вермикулита получали двумя несколькими отличающимися способами. Для приготовления цетиламмониевого ( $a=1,24$  мг·экв/г) и дицетилдиметиламмониевого ( $a=1,08$  мг·экв/г) образцов использовали растворы соответствующих органических солей с начальной концентрацией  $(1-5) \cdot 10^{-3}$  моль/л и содержанием катиона-модификатора, эквивалентным емкости обмена навески минерала. Суспензию вермикулита и растворы солей нагревали до  $70^\circ$  и приводили в контакт. Время установления ионообменного равновесия в системе составляло около 50 сут. Осадок модифицированного минерала отделяли от маточного раствора, промывали на фильтре сначала водой, а затем

Таблица 1

Удельный объем удерживания ( $\text{см}^3/\text{м}^2$ ), дифференциальная теплота (кДж/моль) и энтропия при  $150^\circ$ 

Адсорбат						
	Природный			[ $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{NH}_2$ ] $a^*=1,24$		
	$V_s$	$\bar{Q}_a$	$-\Delta\bar{S}_a$	$V_s$	$\bar{Q}_a$	$-\Delta\bar{S}_a$
Пентан	0,25	55	117	0,33	26	4
Гексан	1,25	68	145	0,69	31	5
Гептан	5,40	81	173	1,25	38	7
Октан	24,1	94	201	2,31	42	8
Нонан	125	106	226	4,06	48	9
Декал	500	119	254	7,28	53	10
2-Метилбутан	0,20	50	106	0,33	23	4
2-Метилпентан	0,55	60	128	0,56	29	5
2,4-Диметилпентан	1,05	67	143	0,78	34	6
2,2,4-Триметилпентан	2,65	73	155	1,19	36	6
Циклогексан	0,50	55	116	1,51	31	5

\*  $a$ —Величина адсорбции модификатора в мг·эquiv/г.

нагретой до  $60^\circ$  водно-этанольной смесью (1:1) до отрицательной реакции на ион хлора и высушивали в сушильном шкафу при  $80^\circ$ .

Особенность способа получения цетиламмониевого ( $a=1,25$  мг·эquiv/г) и цетилпиридиниевого ( $a=1,34$  мг·эquiv/г) образцов вермикулита состояла в том, что количество модификатора, находившегося в контакте с минералом, в три раза превышало его суммарную емкость обмена, однако концентрация растворов была ниже критической концентрации мицеллообразования. После отделения маточного раствора от осадка проводили 7—8-кратную отмывку последнего нагретой водно-этанольной смесью. Осадок отделяли от промывной жидкости центрифугированием после 1,5—2-часового нахождения органозамещенного образца в водно-этанольной среде.

Ранее нами было показано [7], что адсорбция и разделение предельных углеводородов при малых степенях заполнения происходят только на внешней поверхности монтмориллонита, содержащего длинноцепочечные органические катионы в обменном комплексе. Это положение тем более справедливо для случая адсорбции на поверхности вермикулита, обладающего более жесткой структурой вследствие повышенного по сравнению с монтмориллонитом слоевого заряда.

Модифицирование природного вермикулита длинноцепочечными органическими катионами приводит к уменьшению значений удельных объемов удерживания  $V_s$ , дифференциальных теплот  $\bar{Q}_a$  и энтропий  $-\Delta\bar{S}_a$  адсорбции парафинов с числом атомов углерода 7—11, а также самых больших молекул из исследованных нами изопарафинов (табл. 1). Иная картина наблюдается при сорбции молекул пентана, гексана, циклогексана и изопарафинов с числом атомов углерода 5—7: значения  $\bar{Q}_a$  и  $-\Delta\bar{S}_a$  для этих сорбатов меньше, а  $V_s$  — больше, чем на природном вермикулите. Такой характер изменения термодинамических характеристик может быть связан с повышением роли энтропийного фактора в адсорбции молекул названных веществ на цетиламмониевом, цетилпиридиниевом и дицетилдиметиламмониевом вермикулите и, видимо, обусловлен особенностями структуры предсорбированного слоя органических катионов на поверхности минерала.

Сопоставление молекулярных площадок цетил- и дицетилдиметиламмония [8] с величиной поверхности, приходящейся на единицу заряда ковдорского вермикулита [9], показывает, что эти катионы и в межслоевых промежутках, и на его внешней поверхности должны ориенти-

[C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> NH <sub>3</sub> ] a=1,25			[C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] a=1,34			[(C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> ) <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] a=1,08		
V <sub>s</sub>	Q <sub>a</sub>	-ΔS <sub>a</sub>	V <sub>s</sub>	Q <sub>a</sub>	-ΔS <sub>a</sub>	V <sub>s</sub>	Q <sub>a</sub>	-ΔS <sub>a</sub>
—	—	—	—	—	—	0,80	25	44
,90	31	57	2,30	32	59	1,50	29	52
—	—	—	—	—	—	2,70	34	63
,20	41	78	—	—	—	4,50	38	71
,8	45	86	14,2	45	86	7,80	43	82
—	—	—	—	—	—	13,0	47	91
—	—	—	—	—	—	0,70	24	42
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	1,70	30	54
—	—	—	—	—	—	2,50	33	61
,00	29	51	4,80	31	55	2,90	31	56

роваться под углом к ней, причем для катиона [(C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>)<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> из-за его большого размера можно предположить ориентацию под более крутым углом, чем для катиона [C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>NH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>.

Наклонное расположение органических катионов вследствие стерических факторов и различных конформаций алифатических цепей обуславливает наличие определенного количества микрополостей в структуре модифицирующего органического слоя на внешней поверхности минерала. Проникновение в эти микрополости небольших молекул *n*- и изопарафинов, проявляющееся на опыте в возрастании их объемов удерживания, по-видимому, по своей природе ближе к процессу окклюзии, чем межмицеллярному растворению в модифицирующем слое, как считают авторы [1, 10]. Описанный механизм удерживания небольших молекул углеводородов поверхностным модифицирующим слоем характерен для всех типов слоистых силикатов, но является преобладающим в случае минералов с жесткой структурой.

В случае же минералов с расширяющейся структурной ячейкой наряду с окклюзией небольших молекул углеводородов в микрополостях модифицирующего слоя на внешней поверхности должен, по-видимому, одновременно протекать процесс сорбции этих молекул в поверхностных микропорах на боковых гранях кристаллов, образующихся в результате расширения пакетов минерала под влиянием межслоевого модификатора. Экспериментально это подтверждается более высокими значениями V<sub>s</sub> для гексана на цетиламмониевом вермикулите с a=1,25 мг·эquiv/г по сравнению с аналогичными характеристиками на цетиламмониевом вермикулите с a=1,24 мг·эquiv/г и дицетилдиметиламмониевом вермикулите (см. табл. 1). Действительно, отличия в методике подготовки упомянутых образцов обуславливают в случае цетиламмониевого вермикулита с a=1,25 мг·эquiv/г наибольшее количество пакетов, заселенных органическими катионами и, следовательно, наибольшее количество микропор на боковых гранях его кристаллов и наиболее высокие значения V<sub>s</sub> для углеводородов на этом образце.

Увеличение в равной степени удельных объемов удерживания легких (гексан) и тяжелых (нонан) линейных и циклических (циклогексан) углеводородов на цетиламмониевом вермикулите с a=1,25 мг·эquiv/г указывает на то, что сорбция в микропорах одновременно сопровождается и процессом растворения углеводородов в периферийных частях внутренних модифицирующих слоев.

Известно, что селективность адсорбентов обусловлена в первую очередь химической и геометрической природой сорбирующей поверхности. Сопоставление значений относительных объемов удерживания и теплот адсорбции алканов на природном и органоамещенных образцах вермикулита показывает (табл. 2), что предсорбированный органический слой снижает влияние геометрического фактора на процесс разделения. Об этом свидетельствует уменьшение различий в удельных объемах удерживания и теплотах адсорбции *n*- и изопарафинов на модифицированных образцах по сравнению с исходным. Модифицирующий слой ослабляет также влияние энергетического фактора в адсорбционно-разделительных процессах: уменьшаются различия в объемах удерживания гомологов *n*-алканов и снижается инкремент теплоты адсорбции на —СН<sub>2</sub>-группу. Однако различия в геометрическом строении гомологов и изомеров алканов обеспечивают заметные отличия в теплотах адсорбции и объемах удерживания названных веществ на модифицированных адсорбентах (табл. 2). Данные работы [11] показывают, что при полученных значениях  $V_{отн}$  можно отделить циклогексан от гексана, изомеры гептана и октана от соответствующих соединений нормального строения, практически полностью разделить гомологи парафинов на колонках небольшой длины. Высокая эффективность разделения достигается именно в результате снижения геометрической и энергетической неоднородности поверхности адсорбентов при их модифицировании.

Таблица 2

Относительные объемы удерживания и теплоты адсорбции (кДж/моль) углеводородов на природном и органоамещенном вермикулите при 150°

Адсорбаты	Вермикулит					
	Природный		[C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> NH <sub>2</sub> ] a=1,24		[(C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> ) <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] a=1,08	
	V <sub>отн</sub>	ΔQ <sub>a</sub>	V <sub>отн</sub>	ΔQ <sub>a</sub>	V <sub>отн</sub>	ΔQ <sub>a</sub>
Гексан						
Пентан	5,00	13	2,09	5	1,88	4
Гептан						
Гексан	4,32	13	1,81	7	1,80	5
Октан						
Гептан	4,46	13	1,85	4	1,67	4
Нонан						
Октан	5,19	12	1,76	6	1,73	5
Декан						
Нонан	4,00	13	1,79	5	1,67	4
Гексан						
Циклогексан	2,50	13	0,46	0	0,52	-2
Пентан						
2-Метилбутан	1,25	5	1,00	3	1,14	1
Гексан						
2-Метилпентан	2,27		1,23	2	—	—
Гептан						
2,4-Диметилпентан	5,14	14	1,60	4	1,59	4
Октан						
2,2,4-Триметилпентан	9,09	21	1,94	6	1,80	5

Основной причиной избирательности органокомплексов слоистых силикатов к гомологам *n*-алканов можно считать различия в величинах теплот адсорбции. При разделении систем, компоненты которых содержат одинаковое число углеродных атомов в цепи, но отличаются геометрической структурой молекул, отчетливо проявляется определяющая

роль энтропийного фактора в избирательности. В частности, это относится к разделению гексана и циклогексана, которые характеризуются близкими теплотами адсорбции, но существенно различными (в два раза) объемами удерживания при адсорбции на цетиламмониевом и дигетилдиметиламмониевом образцах вермикулита.

1. *Taramasso M., Veniale F.* Gas chromatographic performance of long-chain alkylammonium complexes with «Beidellite Type» clay minerals. — *Chromatographia*, 1969, 2, N 6, p. 239—242.
2. *Тарамассо М.* Алкиламмониевые производные различных глинистых минералов и их газохроматографические свойства. — В кн.: Газовая хроматография. — М.: НИИТЭХИМ, 1969, вып. 10, с. 49—55.
3. *Курс физической химии:* В 2-х т. / Под ред. Я. И. Герасимова. — М.; Л.: Химия, 1964. — Т. 1. 624 с.
4. *Киселев А. В., Яшин Я. И.* Газо-адсорбционная хроматография. — М.: Наука, 1967. — 256 с.
5. *Barrer R. M., Kelsey K. E.* Thermodynamics of interlamellar complexes. Part II. Sorption by dimethyldioctadecylammonium bentonite. — *Trans. Faraday Soc.*, 1961, 57, N 4, p. 625—640.
6. *Физико-химическое применение газовой хроматографии / А. В. Киселев, А. В. Иогансен, К. И. Сакодынский и др.* — М.: Химия, 1973. — 255 с.
7. *Газохроматографическое изучение термодинамики адсорбции углеводов на органоомториллоните / С. В. Бондаренко, А. И. Жукова, Н. В. Вдовенко, Ю. И. Тарасевич.* — *Коллоид. журн.*, 1974, 36, № 5, с. 845—849.
8. *Taramasso M., Lagaly G., Weiss A.* Gaschromatographische Verwendung und Oberflächeneigenschaften von Dimethyldioctadecylammonium-Derivaten quellungsfähiger glimmerartiger Schichtsilicate. — *Kolloid Z. u. Z. Polym.*, 1971, 245, N 2, S. 508—518.
9. *Шаркина Э. В.* Строение и свойства органоминеральных соединений. — Киев: Наук. думка, 1976. — 91 с.
10. *Taramasso M., Veniale F.* Gas chromatographic investigations on dimethyldioctadecylammonium derivatives of different clay minerals. — *Control. Mineral. Petrol.*, 1969, 21, N 1, p. 53—62.
11. *Гольберт К. А., Вигдергауз М. С.* Курс газовой хроматографии. — М.: Химия, 1974. — 375 с.

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

Поступила 04.08.82

УДК 541.22

## ТЕПЛОТЫ ОБРАЗОВАНИЯ ЖИДКИХ СПЛАВОВ СИСТЕМ Si—Fe, Mn

Г. И. Баталин, Т. П. Бондаренко, В. С. Судавцова

Сплавы систем Si—Fe и Si—Mn находят широкое применение в металлургии и сварке, поэтому изучение их термодинамических свойств имеет важное практическое и теоретическое значение. Поскольку свойства системы Fe—Si изучали неоднократно и они обобщены в работах [1, 2], на этой системе целесообразно проверять работу установки и методику эксперимента.

Теплоты смешения системы Mn—Si определены в работах [3, 4], однако результаты их противоречивы, поэтому необходимо дальнейшее изучение этой системы для уточнения термодинамических параметров.

Свойства жидких сплавов систем Si—Mn, Si—Fe исследовали в изотермическом калориметре, где температура оболочки поддерживается постоянной, а изменение температуры ячейки вследствие изучаемого теплового процесса приводит к возникновению теплообмена. Постоянство температуры оболочки достигается использованием массивного молибденового блока, теплоемкость которого значительно больше, чем внутренней части калориметра. Исходными материалами служили марганец МРОО (99,98%), железо карбонильное «ос. ч.» и кремний монокристаллический КПС-3 (99,998%). Калориметрическая ванна со-