

ми $Tl_2GeSe_3-Tl_4Ge_xSn_{1-x}Se_4-Tl_2SnSe_3$, наведено в таблиці.

Утворення нових проміжних тетраарних сполук у системі $Tl_2GeSe_3-Tl_4Ge_xSn_{1-x}Se_4-Tl_2SnSe_3$ не зафіксовано.

РЕЗЮМЕ. Классическими методами физико-химического анализа (ДТА, РФА) с использованием математического моделирования на ЭВМ изучен характер фазовых равновесий в системе $Tl_2GeSe_3-Tl_4Ge_xSn_{1-x}Se_4-Tl_2SnSe_3$ і построена соответствующая пространственная диаграмма состояния.

SUMMARY. The binary Tl_2Se , $GeSe_2$, $SnSe_2$ compounds and ternary alloys which formed on the base of them were obtained and investigated by DTA, X-ray diffraction methods. The phase diagrams of $Tl_2SnSe_3-Tl_2GeSe_3$ quasibinary system, $e_3-Tl_2SnSe_3$ polythermal section and the space diagram of $Tl_2GeSe_3-Tl_4Ge_xSn_{1-x}Se_4-Tl_2SnSe_3$ quasiternary system were plotted on the base of experimental temperature data and calculated results by simplex method.

Ужгородський національний університет

Надійшла 05.03.2005

УДК 544.726+541.183

Т.В. Яценко, Т.В. Мальцева, А.В. Пальчик, В.Ю. Атаманюк, В.Н.Беляков

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ОКСИГИДРАТОВ ЭЛЕМЕНТОВ Ш-IV ГРУПП ПО ДАННЫМ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

Для оксигидратов Al (III), Ti (IV), Zr (IV) и Sn (IV), синтезированных с использованием золь-гель методики, с помощью метода Парсонса-Зобеля рассчитаны величины удельной поверхности (S). Эти данные сопоставлены с аналогичными, полученными методом тепловой десорбции азота. Найдено, что расхождение значений S находится в пределах погрешности методов и составляет не более 10 %. Показана возможность применения метода Парсонса-Зобеля для определения удельной поверхности и максимальной сорбции в растворах для мезопористых аморфных оксигидратных сорбентов.

Оксиды алюминия, титана, циркония и олова весьма перспективны в качестве сорбентов, ионообменников, материалов для хроматографии и изготовления мембран [1—3]. Они применяются как катализаторы и носители катализаторов [4] во многих каталитических процессах органического и нефтехимического синтеза. В частности, эти оксиды эффективны в процессах дегидрирования углеводов, дециклизации, получения нитрилов, конверсии сульфоксидов и многих других [4].

В последнее время наблюдается повышенный интерес к использованию указанных оксидов и композиционных материалов на их основе в элект-

1. *Бабанлы М.Б., Кулиев Н.А.* // Журн. неорган. химии. -1983. -**28**, № 6. -С. 1557—1560.
2. *Переш Е.Ю. и др.* // Там же. -1982. -**27**, № 2. -С. 473—476.
3. *Переш Е.Ю., Лазарев В.Б., Староста В.И.* // Неорган. материалы. -1986. -**22**, № 12. -С. 1967—1971.
4. *Али Аларик Готук, Бабанлы М.Б., Кулиев А.А.* // Азерб. хим. журн. -1977. -№ 6. -С. 128—130.
5. *Фам Вам Нъеу, Бабанлы М.Б., Кулиев А.А.* // Неорган. материалы. -1985. -**21**, № 12. -С. 1961—1963.
6. *Ритан Р., Читяну И.* Неорганическая химия. -М.: Мир, 1971. -Т. 1. -С. 560.
7. *Карбанов С.Г., Зломанов В.П., Новоселова А.В.* // Вестн. МГУ. Химия. -1968. -№ 3. -С. 96—98.
8. *Караханова М.И., Пашикин А.С., Новоселова А.В.* // Неорган. материалы. -1966. -**2**, № 7. -С. 1186—1189.
9. *Берг Л.Г.* Введение в термографию. -М.: Наука, 1969. -С. 395.
10. *Литсон Г., Стилл Г.* Интерпретация порошковых рентгенограмм. -М.: Мир, 1972. -С. 384.
11. *Барчий І.Є.* // Укр. хим. журн. -2001. -**67**, № 11. -С. 18—23.

рохимических и электрокаталитических процессах, перспективных для решения задач охраны окружающей среды [5, 6]. Практически все указанные процессы с участием дисперсных оксидов сопровождаются адсорбцией реагента, которая зависит от текстуры пористости и количества активных центров, приходящихся на единицу поверхности. Поэтому во всех случаях при изучении указанных реакций необходимо принимать во внимание параметры, характеризующие поверхность.

Недавно разработанный метод определения удельной поверхности (S) оксидов [7], получивший название метод Парсонса-Зобеля и основан-

ный на использовании данных потенциометрического титрования, отличается от традиционных методов — ртутной порометрии, термической десорбции азота (ТДА), электронной микроскопии, малоуглового рассеяния излучений — тем, что он доступен и прост. Достоверность полученных с использованием этого метода результатов уже показана для ряда дисперсных кристаллических оксидов. Целью настоящей работы было исследование возможности применения этого метода для определения удельной поверхности пористых аморфных оксигидратных сорбентов на основании сравнения с данными, полученными методом тепловой десорбции азота.

Оксигидратные сорбенты получали осаждением гидроксидов из растворов солей через стадию гелеобразования. Основные сведения о методах синтеза приведены в табл. 1. Гели формировали в течение 3—7 сут. После декантации гели разламывали на куски, отфильтровывали на воронке Бюхнера, промывали дистиллированной водой до нейтральных значений рН промывной воды и сушили на воздухе до постоянного веса. В некоторых случаях для ускорения сушки использовали азеотропную отгонку воды с бензолом. После синтеза оксигидраты отмывали в 0.1 М растворе HCl и дистиллированной водой для удаления адсорбированных катионов.

Параметры пористой структуры находили из изотерм адсорбции паров азота при 77 К (газомер ГХ-1). Удельную поверхность рассчитывали по методу БЭТ [8], по пяти точкам. Средние размеры (радиусы) пор определяли в предположении, что они имеют цилиндрическую форму.

Для получения зависимостей заряда поверхности от рН методом потенциометрического титрования навески сорбентов по 0.5 г заливали 50 см³ раствора KNO₃ заданной концентрации (0.005, 0.05 и 0.12 М). Начальные значения рН растворов задавали добавлением небольших (до 0.5 см³) количеств 0.05 М HNO₃ или 0.05 М КОН.

Точку нулевого заряда определяли как значение рН раствора, не изменяющееся при добавлении навески оксигидрата.

Значения электрической емкости двойного электрического слоя (ДЭС) C рассчитывали из наклона линейных участков полученных зависимостей в соответствии с формулой:

$$C = \frac{d\sigma}{dpH \cdot 0.059}, \quad (1)$$

где σ — заряд поверхности оксида, рассчитанный из данных потенциометрического титрования как концентрация поглощенной кислоты (щелочи), выраженная в электрических единицах:

$$X = (10^{-pH_1} - 10^{-pH_2}) \cdot V/G;$$

$$X = (10^{-pOH_1} - 10^{-pOH_2}) \cdot V/G;$$

$$\sigma = F \cdot X,$$

где рН₁ (рОН₁) — исходное и рН₂ (рОН₂) — конечное (равновесное) значения рН (рОН) раствора; G — навеска адсорбента; V — объем раствора; F — число Фарадея.

Удельную поверхность (S) рассчитывали по наклону графиков зависимости C^{-1} от C_d^{-1} (графиков Парсонса–Зобеля) в соответствии с уравнением:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_i} + \frac{S}{C_d}, \quad (2)$$

где C — экспериментально полученное значение емкости ДЭС; C_d — значение емкости диффузной части ДЭС, рассчитанное с использованием модели Грема–Парсонса; C_i — емкость "внутреннего" слоя, соответствующая максимальной, не зависящей от потенциала поверхности адсорбционной емкости.

Для сравнения значений емкости "внутреннего" слоя C_i полученных экстраполяцией графиков Парсонса–Зобеля на нулевое значение C_d со значениями максимальной адсорбции снимали

Т а б л и ц а 1
Условия синтеза сорбентов

Оксигидрат	Исходный раствор, C	Осадитель	Гелеобразующие добавки	Условия сушки
ZrO ₂ · n H ₂ O	Zr(NO ₃) ₂ , 1 М	Водный аммиак, 10 %	Лимонная кислота	Сушка на воздухе
TiO ₂ · n H ₂ O	TiCl ₄ , 1 М	"	"	"
SnO ₂ · n H ₂ O	SnCl ₄ , 1 М	Уротропин, 2 М	—	"
Al ₂ O ₃ · n H ₂ O	AlCl ₃ , 1 М	Уротропин, 2 М + мочевины, 6 М	—	Азеотропная сушка (бензол)

изотермы адсорбции различных ионов (K^+ , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}) из растворов соответствующих солей в диапазоне концентраций 0.0025—0.5 моль/л. Концентрацию ионов K^+ в растворе определяли фотометрическим методом, ионов Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} — атомно-адсорбционным. Математической обработкой полученных кривых находили значения COE_{max} . Емкость C_i рассчитывали как $F \cdot COE_{max}$.

Следует отметить, что для всех изученных оксигидратов изменение концентрации электролита вызывало очень незначительное изменение значения точки нулевого заряда, что свидетельствует о неспецифическом характере взаимодействия ионов K^+ и NO_3^- с поверхностными группами оксигидратов. Однако при титровании $TiO_2 \cdot nH_2O$ в 0.12 М растворе линейные участки были получены только в очень узком диапазоне значений рН. На рис. 1. приведены кривые потенциометрического титрования оксигидрата $TiO_2 \cdot nH_2O$ и линейные участки зависимостей заряда поверхности от рН в растворах различных концентраций. Можно полагать, что отклонения от прямолинейности были вызваны влиянием

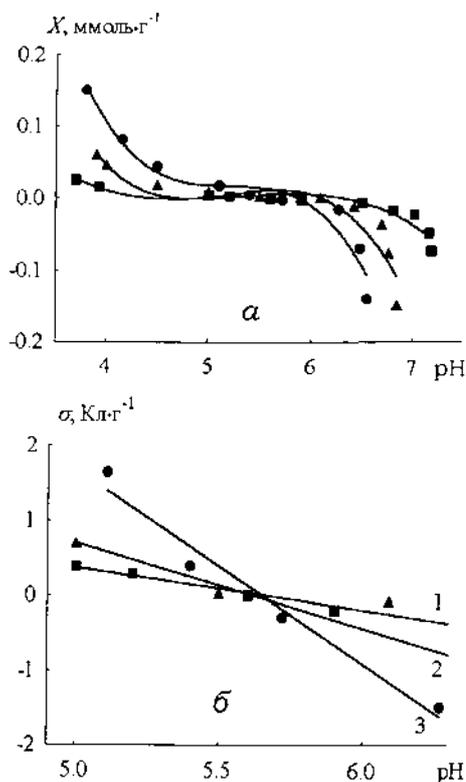


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования (а) и заряд поверхности в области ТНЗ (б) оксигидрата $TiO_2 \cdot nH_2O$: 1 — 0.005; 2 — 0.05; 3 — 0.12 М раствор KNO_3 .

Т а б л и ц а 2

ТНЗ, концентрации обменных групп и емкости диффузного ДЭС оксигидратных сорбентов

Сорбент	ТНЗ ± 0.2	$X \pm 10 \%$, ммоль·г ⁻¹		$C_{dif} \pm 5 \%$, Кл·г ⁻¹ при концентрации KNO_3 , М		
		ОН ⁻	Н ⁺	0.005	0.05	0.12
$Al_2O_3 \cdot nH_2O$	6.5	0.83	0.33	13.2	32.7	45.5
$SnO_2 \cdot nH_2O$	3.7	0.53	0.26	11.8	27.0	43.5
$ZrO_2 \cdot nH_2O$	5.6	0.43	0.21	7.7	18.5	28.6
$TiO_2 \cdot nH_2O$	6.4	1.35	0.72	30.3	76.9	125.0

емкости "внутреннего" слоя, связанной главным образом с концентрацией поверхностных обменных групп X , а не с потенциалом поверхности ϕpH . Очевидно, что в случае высоководных гелевых оксигидратов, отличающихся повышенной концентрацией поверхностных ОН-групп, диапазон прямолинейности должен быть намного уже, чем для кристаллических оксидов. Значения емкости ДЭС изучаемых оксигидратов, рассчитанные для линейных участков кривых потенциометрического титрования, приведены в табл. 2.

Графики Парсонса—Зобеля, полученные для всех изучаемых оксигидратов (рис. 2) носят линейный характер, следовательно, критерий применимости данного метода выполняется. Экстраполяцией зависимостей Парсонса—Зобеля на нулевое значение теоретической обратной емкос-

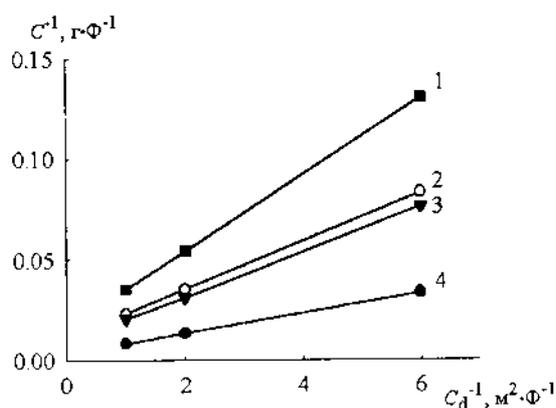


Рис. 2. Графики Парсонса—Зобеля для оксигидратных сорбентов: 1 — $ZrO_2 \cdot nH_2O$; 2 — $SnO_2 \cdot nH_2O$; 3 — $Al_2O_3 \cdot nH_2O$; 4 — $TiO_2 \cdot nH_2O$.

Т а б л и ц а 3

Емкости слоя Штерна и величины удельной поверхности оксигидратных сорбентов

Сорбент	$C_{St} \pm 7\%$	$COE_{max} \cdot F \pm 5\%$	$S \pm 8\%$ (метод ПЗ)	$S \pm 5\%$ (метод ТДА)
	Кл·г ⁻¹		м ² ·г ⁻¹	
ZrO ₂ ·nH ₂ O	60	58	53	47
TiO ₂ ·nH ₂ O	340	310	196	187
SnO ₂ ·nH ₂ O	102	116	82	94
Al ₂ O ₃ ·nH ₂ O	128	139	88	93

ти были получены значения емкости "внутреннего" слоя. Максимальные значения сорбционной емкости COE_{max} приведены в табл. 3 в электрических единицах. Сходимость представленных данных можно считать удовлетворительной. Сравнение значений удельной поверхности, полученных с использованием метода Парсонса–Зобеля с аналогичными значениями, полученными методом ТДА (табл. 3), показывает, что расхождение значений S находится в пределах погрешности методов и составляет не более 10%. Одна-

ко следует отметить, что применимость метода Парсонса–Зобеля может лимитироваться размером пор оксидного материала, поскольку образование ДЭС в порах, радиус которых меньше 1 нм, является проблематичным [9].

Толщину слоя экранирования ДЭС в растворе I-I зарядного электролита можно приблизительно рассчитать по формуле Дебая:

$$\chi^{-1} = \frac{1}{zF} \sqrt{\frac{\epsilon RT}{8\pi c}} \approx \frac{3 \cdot 10^{-8}}{\sqrt{c}}. \quad (5)$$

Для растворов с концентрацией 0.12, 0.05 и 0.005 М дебаевский радиус равен соответственно 0.87, 1.3 и 4.2 нм. Таким образом, для объектов, основной размер (радиус) пор которых ниже 4.2 нм, метод Парсонса–Зобеля может быть применен только в определенном диапазоне концентраций электролита. В общем случае метод требует корректировки по концентрации электролита для титрования, если нарушается прямолинейность графиков Парсонса–Зобеля. Анализ распределения пор по размерам изучаемых адсорбентов (рис. 3) показывает, что некоторая

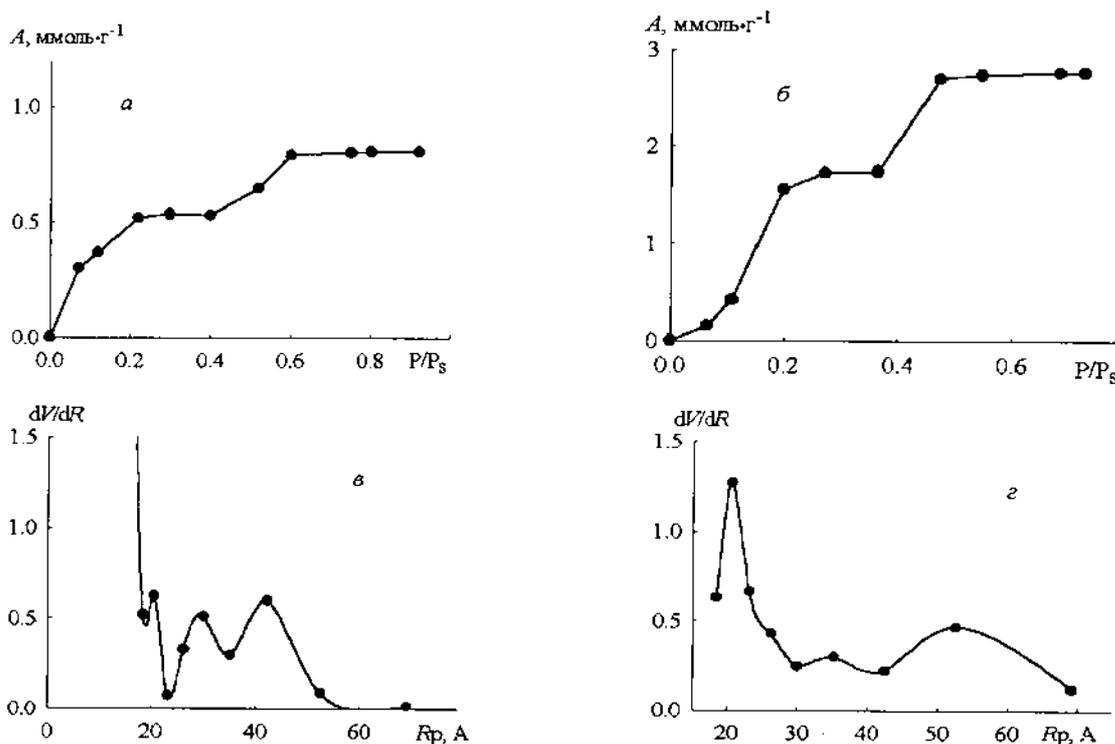


Рис. 3. Изотермы адсорбции азота (а, б) и распределение пор по размерам (в, г), рассчитанное по уравнению Кельвина для адсорбентов ZrO₂·nH₂O (а, в) и Al₂O₃·nH₂O (б, г).

часть удельной поверхности, приходящаяся на поры с радиусом ниже 4 нм, вероятно, не учитывается в рассчитанной величине. В то же время маловероятно, чтобы эта доля поверхности была практически значимой, так как все процессы с применением оксигидратных адсорбентов требуют достаточно быстрой кинетики. Известно, что скорость процессов обмена и переноса резко снижается при приближении размера пор к размерам ионов и ДЭС. Таким образом, результаты проведенного исследования позволяют сделать вывод о том, что метод Парсонса–Зобеля в принципе применим для определения удельной поверхности гидратированных оксидов многовалентных элементов, но в каждом конкретном случае может потребоваться корректировка метода по концентрациям электролита.

РЕЗЮМЕ. Для оксигидратів Al (III), Ti (IV), Zr (IV) і Sn (IV), що синтезовані з використанням золь–гель методики, за допомогою методу Парсонса–Зобеля розраховані величини питомої поверхні (S). Ці дані співставлені з аналогічними, отриманими методом теплової десорбції азоту. Знайдено, що розходження значень S знаходиться в межах похибки методів і складає не більше 10 %. Показана можливість застосування методу Парсонса–Зобеля для визначення питомої поверхні та максимальної сорбції в розчинах для мезопористих аморфних оксигидратних сорбентів.

Институт общей и неорганической химии НАН Украины им. В.И.Вернадского, Киев

SUMMARY. The specific surface values (S) of Al (III), Ti (IV), Zr (IV) and Sn (IV) (hydr)oxides, which were synthesized by sol-gel technology, were calculated with Parsonse–Zobel method. This date were compared with analogous, which obtain with help of method of thermal desorbtion of nitrogen. It has been found, that difference of values S is comparable to error of methods and doesn't exceed 10 %. It has been shown possibility of apply method Parsonse–Zobel for determination of specific surface and maximum sorbtion in solutions for mezopore amorphous hydrated sorbents.

1. Джейкоб М., Парфит Дж. Химия поверхностей раздела фаз. -М.: Мир, 1984.
2. Амфлетт Ч. Неорганические иониты. -М.: Мир, 1966.
3. Bhave R. R. Inorganic membranes. Synthesis, characteristics and applications. -New York: Van Nosttrand Reinhold, 1991.
4. Бремер Г., Вендландт К.П. Введение в гетерогенный катализ. -М.: Мир, 1981.
5. Comninellis Cli., Pulgarin C. // J. Appl. Electroc. -1993. -23. -P. 108—112.
6. Царев Ю.В., Соколова Е.В., Костров В.В. // Журн. прикл. химии. -2000. -73, № 1. -С. 88—90.
7. Adrizzone S., Spinolo G., Trasatti S. // Electrochim. Acta. -1995. -40, № 16. -P. 2683—2686.
8. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность и пористость. -М.: Мир, 1984.
9. Духин С.С., Сидорова М.П., Ярошук А.Э. Электрохимия мембран и обратный осмос. -Л.: Химия, 1991.

Поступила 23.03.2005

УДК 541.135

В.И. Булавин, И.Н. Вьюнник

ТЕРМОДИНАМИКА КОНВЕРСИИ ИОННЫХ ПАР В СПИРТОВЫХ РАСТВОРАХ HCl

Проведен расчет термодинамических характеристик (ΔG^0 , ΔH^0 , ΔS^0) стадий конверсии контактных ионных пар (КИП) в разделенные растворителем ионные пары (РИП), диссоциации КИП и РИП на ионы многостадийного процесса ионизации HCl в n -спиртах от метилового до октилового при 278.15—328.15 К по данным о константах равновесия. Рассмотрено влияние природы растворителя, ионов электролита и температуры на указанные характеристики.

Ранее [1] нами выполнен расчет констант равновесия многостадийного процесса ионизации HCl в n -спиртах (от метилового до октилового) при 298.15 К и показано, что в равновесной смеси больше частиц продукта присоединения молекул спирта (М), хлороводорода HClM_n и ионных пар, причем среди последних в равновесной смеси

преобладают разделенные молекулой растворителя ионные пары (РИП). Закономерности изменения констант равновесия в ряду спиртов объяснены влиянием особенностей структуры спиртов. Для выяснения влияния температуры на ионизацию HCl в n -спиртах нами по методике, описанной в работе [1], проведен расчет констант

© В.И. Булавин, И.Н. Вьюнник, 2006