

Ю.И. Тарасевич

## КОМПЕНСАЦИОННЫЙ ЭФФЕКТ ПРИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМ ИССЛЕДОВАНИИ ТЕРМОДИНАМИКИ АДСОРБЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ПРИРОДНЫХ И ГИДРОФОБИЗОВАННЫХ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТАХ

Изучены теплоты и энтропии адсорбции гексана, циклогексана, бензола, сорбированных на исходных и гидрофобизованных силохроме и слоистых силикатах с жесткой структурной ячейкой. Показано наличие линейной корреляционной зависимости (компенсационного эффекта) между энтальпией (теплотой) и энтропией адсорбции. Подчеркнуто, что главным условием проявления компенсационного эффекта является одинаковый ван-дер-ваальсовый характер взаимодействия адсорбат—адсорбент.

**ВВЕДЕНИЕ.** В работах [1, 2] показано, что для однотипных физических и химических процессов наблюдается линейная корреляция между энтальпией  $\Delta H$  и энтропией  $\Delta S$ . Природа такой корреляции в самом общем виде связана с тем, что с изменением энергии взаимодействия между частицами в ходе процесса изменяется упорядоченность в их распределении. Это делает адсорбционные процессы наиболее пригодными для выявления такой  $\Delta H$ — $\Delta S$  корреляции.

В ряде наших публикаций (см., например, [3]) показано, что теплота адсорбции непосредственно влияет на ее энтропию и в конечном счете характер адсорбции является локализованным, нелокализованным, псевдолокализованным, сверхподвижным и др. Таким образом, существует четкая связь между энтальпией (теплотой) и энтропией адсорбции. На эту связь впервые обратил внимание Д. Эверетт [4], подчеркнув линейное соотношение между  $\Delta H$  и  $\Delta S$  адсорбции. Он же отметил, что трансляционная и вращательная подвижность адсорбированных молекул и соответствующие вклады энтропии в ее суммарное значение зависят от энергии адсорбции.

Параллелизм между ходом зависимостей  $\Delta H(a)$  и  $\Delta S(a)$  отмечен при исследовании адсорбции воды на диоксиде германия [5] и слоистых силикатах [6].

Наиболее наглядно линейное соотношение между энтальпией и энтропией адсорбции проявляется при низких степенях заполнения поверхности, когда реализуется прямая пропорциональность между величиной адсорбции и давлением насыщающих газов или паров. Такой адсорбционный эксперимент выполнен в работе [7]. Ее авторы для случая адсорбции различных газов в

области Генри на пористом стекле, пористом углероде, алюмосиликатном катализаторе крекинга продемонстрировали линейное соотношение между энергией адсорбции и энтропией.

Линейное соотношение между  $\Delta H$  и  $\Delta S$  для различных химических процессов принято называть энтропийно-энтальпийной компенсацией:  $\delta\Delta H = T\delta\Delta S$ . Ее анализ облегчается в хроматографических экспериментах, когда исследования проводятся в области Генри при дополнительном условии очень малых заполнений поверхности. Это обеспечивает столь малое изменение свободной энергии адсорбции, что величину  $\Delta G$  можно считать примерно постоянной для различных адсорбционных систем с близким механизмом адсорбции.

Поэтому хроматографический эксперимент стал основным при изучении компенсационного эффекта в адсорбции. В монографии [8] приведен график  $\Delta S(Q)$  ( $Q$  — дифференциальная теплота адсорбции), который показывает, что соответствующие точки для различных нормальных алканов и некоторых их производных при дисперсионном взаимодействии с графитированной термической сажей ложатся на одну прямую. Компенсационный эффект наблюдался при хроматографическом исследовании термодинамики адсорбции насыщенных углеводородов на синтетических цеолитах [9]. Дисперсионное взаимодействие ряда кислородсодержащих соединений с фторированным углеродом [10] также обеспечивает линейную зависимость  $T\Delta S(Q)$ , полученную методом газовой хроматографии.

**ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** Нами выполнен ряд работ по термодинамике адсорбции углеводородов на природных и гидрофобизованных слоистых силикатах. В данном

сообщении ограничимся результатами, полученными для природных и гидрофобизованных сорбентов с жесткой структурной ячейкой — глуховском каолините и черкасской гидрослюде [11, 12]. Их гидрофобизацию проводили хлоридом октадециламмония (далее ОДАХ-образцы) и бромистым цетилпиридинием (ЦПБ-образцы). В табл. 1 даны физико-химические характеристики исследуемых хроматографических сорбентов. В качестве объектов сравнения использовали широкопористый силохром С-2 Ставропольского химического завода (Россия) с радиусом пор  $r = 57$  нм и его модифицированную полиэтилгидридсилоксаном форму (далее ПЭГС-силохром) с количеством привитого модификатора  $2.5 \text{ мг/м}^2$ . Из табл. 1 видно, что модифицирование сорбентов вследствие агрегации их частиц приводит к уменьшению удельной поверхности исследуемых материалов.

В табл. 2 приведены изостерические теплоты адсорбции  $Q_a$ , рассчитанные из начальных участков хроматографических изотерм, измеренных при 3—5 различных температурах, и энтропии адсорбции. Для расчета энтропий адсорбции углеводов на исходных и ЦПБ-образцах каолинита и гидрослюды использовали изотермы адсорбции, измеренные при  $130^\circ\text{C}$ , для ОДАХ-каолинита — при  $100^\circ\text{C}$ , для силохромов — при  $73$  и  $76^\circ\text{C}$ . В табл. 2 даны также калориметрические теплоты и энтропии адсорбции бензола на ПЭГС-силохроме С-2 при степени заполнения поверхности  $\theta = 0.1$  [13] и температуре калориметрического эксперимента  $t = 31^\circ\text{C}$  [14].

При анализе данных в табл. 2 обращают на себя внимание близкие значения хроматографических теплот и энтропий адсорбции бензола, взаимодействующего в довольно широком интервале повышенных температур  $130$ — $76^\circ\text{C}$  со слоистыми силикатами, модифицированными октадециламмонием, цетилпиридинием и ПЭГС-силохромом С-2. Однако в условиях калориметрического эксперимента зафиксированная при  $t = 31^\circ\text{C}$  теплота и энтропия существенно ниже (табл. 2). Это позволяет сделать однозначный вывод, что повышенные температуры, в том числе не только  $130$ — $100^\circ\text{C}$ , но и  $76^\circ\text{C}$ , приводят к ин-

тенсификации взаимодействия молекул бензола с элементами структуры модифицирующего слоя.

Т а б л и ц а 1

Физико-химические характеристики исследуемых сорбентов ( $E$  — емкость катионного обмена,  $n$  — количество привитого катионного модификатора)

Сорбент	$E$	$n$	$S, \text{ м}^2/\text{г}$
	мг-экв/г		
Каолинит природный	0.25	—	69
ОДАХ-каолинит	—	0.26	41
ОДАХ-каолинит	—	0.50	39
ЦПБ-каолинит	—	0.30	39
Гидрослюда природная	0.275	—	160
ЦПБ-гидрослюда	—	0.27	69
Силохром С-2	—	—	44
ПЭГС-силохром С-2	—	—	33

Т а б л и ц а 2

Теплоты и энтропии адсорбции для различных хроматографических систем

№ п/п	Система	$Q_a,$ кДж/моль	$-\Delta S,$ Дж/(моль·К)
1	Каолинит природный—гексан	48	64
2	Каолинит природный—циклогексан	41	53
3	Гидрослюда природная—гексан	48	63
4	Гидрослюда природная—циклогексан	41	52
5	ЦПБ каолинит—гексан	31	35
6	ЦПБ-каолинит—циклогексан	30	34
7	ЦПБ-каолинит—бензол	37	45
8	ЦПБ-гидрослюда—гексан	33	40
9	ЦПБ-гидрослюда—циклогексан	31	35
10	ЦПБ-гидрослюда—бензол	44	53
11	ОДАХ-каолинит (1)—гексан *	29	39
12	ОДАХ-каолинит (2)—гексан	28	36
13	ОДАХ-каолинит (1)—бензол	47	66
14	ОДАХ-каолинит (2)—бензол	36	47
15	Силохром исходный—гексан	32	42
16	ПЭГС-силохром—гексан ** ( $73^\circ\text{C}$ )	27	31
17	ПЭГС-силохром—бензол ** ( $76^\circ\text{C}$ )	34	44
18	ПЭГС-силохром—бензол ** ( $31^\circ\text{C}$ )	21.3	24

\* В скобках указано количество привитого модификатора, эквивалентное одинарной (1) и удвоенной (2) емкости катионного обмена; \*\* в скобках — температуры хроматографического ( $73$  и  $76^\circ\text{C}$ ) и калориметрического ( $31^\circ\text{C}$ ) экспериментов.

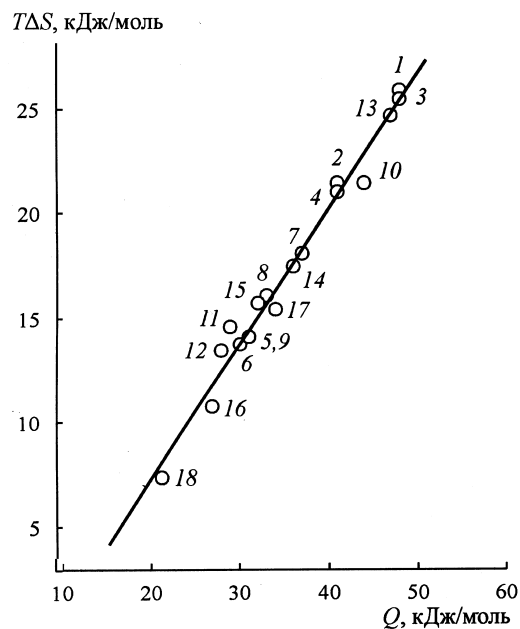
При этом имеет место микронабухание элементов модификатора в парах бензола, так называемое "поверхностное растворение". В результате образуются своего рода молекулярные комплексы: модификатор — бензол с характерными для таких комплексов теплотами  $Q_a = 34\text{—}36$  кДж/моль и энтропиями  $-(46\text{—}47)$  Дж/(моль·К) адсорбции.

При комнатной температуре модифицирующий ПЭГС-слой на поверхности кремнезема выполняет свою основную функцию — предохраняет активные центры исходной поверхности от взаимодействия с молекулами бензола. При начальных степенях заполнения молекулы бензола взаимодействуют с модифицирующим слоем только по дисперсионному механизму. Однако при увеличении заполнения до  $\theta = 0.5\text{—}0.7$  калориметрически измеренная теплота и рассчитанная энтропия адсорбции  $Q_a = 31$  кДж/моль и  $-\Delta S = 67\text{—}77$  Дж/(моль·К) [13] становятся близкими к значениям, полученным при повышенных температурах в хроматографическом эксперименте (табл. 2). Это свидетельствует об активном микронабухании модификатора в парах бензола.

По полученным в работе данным был построен корреляционный (компенсационный) график  $T\Delta S(Q_a)$ . Выбор при построении рисунка по оси ординат энтропийного члена  $T\Delta S$ , а не энтропии  $\Delta S$ , как это сделано, например, в книге [8], дает возможность получить безразмерный тангенс угла наклона  $\text{tg}\alpha$  корреляционного графика. Значение  $\text{tg}\alpha$  в принципе позволяет определить энтропию адсорбции по найденной из эксперимента теплоте  $Q_a$  для системы с ван-дер-ваальсовым характером взаимодействия.

Из представленного рисунка следует, что точки, характеризующие разные по своей природе системы, хорошо ложатся на корреляционную прямую. Единственное и главное условие — одинаковый ван-дер-ваальсовый характер взаимодействия между адсорбатом и адсорбентом. Это относится и к системам, в которых в качестве адсорбата выступает бензол. По-видимому, специфические теплоты взаимодействия его молекул с модификатором при его набухании компенсируются в полной мере эндотермическими затратами на изменение элементов структуры модифицирующего слоя в результате микронабухания.

Ранее исследователи в области адсорбции [8—10] наблюдали компенсационные эффекты с использованием одного адсорбента и различных адсорбатов. Нам впервые удалось продемонстриро-



Корреляционный график между теплотой  $Q_a$  и энтропийным членом  $T\Delta S$  адсорбции для различных адсорбционных систем. Цифры у точек на графике соответствуют номерам адсорбционных систем, приведенным в табл. 2.

вать проявление корреляционной зависимости  $\Delta S(Q_a)$  с использованием различных адсорбентов и нескольких адсорбатов. Подчеркнем, что главное условие — проявление компенсационного эффекта, это одинаковый, в рассматриваемом случае ван-дер-ваальсовый, характер взаимодействия адсорбат—адсорбент.

В заключение автор выражает благодарность А.И.Жуковой за любезно предоставленные данные по термодинамике адсорбции гексана и бензола на исходном и модифицированном силохроме, полученные хроматографическим методом.

**РЕЗЮМЕ.** Вивчено теплоти та ентропії адсорбції гексану, циклогексану і бензолу, сорбованих на початкових та гідрофобізованих силохромі та шаруватих силікатах з жорсткою структурною коміркою. Показано наявність лінійної кореляційної залежності (компенсаційного ефекту) між ентальпією (теплотою) і ентропією адсорбції. Підкреслено, що головною умовою проявлення компенсаційного ефекту є однаковий ван-дер-ваальсовий характер взаємодії адсорбат—адсорбент.

**SUMMARY.** The heats and entropies of adsorption of hexane, cyclohexane and benzene on the initial and hydrophobised silochrom and layer silicates with rigid structu-

ral cell are studied. It is shown that linear correlation dependence (compensation effect) exists between the enthalpy (heat) and entropy of adsorption. It is stressed that the main prerequisite for the existence of compensation effect is the similarity of the van-der-waalsian character of the interaction between the adsorbate and adsorbent.

1. Лесникович А.И., Левчик С.В. Корреляции в современной химии. -Минск: Изд-во Университетское, 1989.
2. Карапетьянц М.Х. // Журн. физ. химии. -1966. -**40**, № 11. -С. 2805—2812.
3. Тарасевич Ю.И. // Укр. хим. журн. -1995. -**61**, № 12. -С. 89—102.
4. Everett D.H. // Trans. Faraday Soc. -1950. -**46**, № 11. -Р. 957—969.
5. Low J.T. // J. Phys. Chem. -1955. -**59**, № 1. -Р. 67—71.
6. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. -Киев: Наук. думка, 1975.

7. Barrer R.M., Rees L.V.C. // Trans. Faraday Soc. -1961. -**57**, № 6. -Р. 999—1007.
8. Киселев А.В., Яшин Я.И. Газо-адсорбционная хроматография. -М.: Наука, 1967.
9. Atkinson D., Curthoys G. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. -1981. -**77**, № 4. -Р. 897—907.
10. Рощина Т.М., Глазкова С.В., Зубарева Н.А., Хрычева А.Д. // Журн. физ. химии. -2007. -**81**, № 2. -С. 340—346.
11. Жукова А.И., Тарасевич Ю.И., Бондаренко С.В. // Укр. хим. журн. -1990. -**56**, № 9. -С. 923—930.
12. Тарасевич Ю.И., Бондаренко С.В., Жукова А.И. // Там же. -2009. -**75**, № 10. -С. 72—77.
13. Tarasevich Yu.I., Polyakov V.E., Bondarenko S.V., Akseenko E.V. // Colloids and Surf. A. -2004. -**245**, № 1—3. -Р. 169—176.
14. Бондаренко С.В., Тарасевич Ю.И., Штах Х., Аксенько Е.В. // Журн. физ. химии. -1990. -**64**, № 5. -С. 1309—1316.

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

Поступила 07.06.2011

УДК 546.386+541.49:652

**А.К. Трофимчук, В.Н. Лосев, Н.В. Гудыма**

## **ОСОБЕННОСТИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ПАЛЛАДИЯ (II) НА ПОВЕРХНОСТИ ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ**

Вопреки доминирующему в литературе мнению об образовании на поверхности химически модифицированных кремнеземов (ХМК) только комплексов  $J-L_nM$  с  $n = 1$  либо 2, показано, что Pd(II) в области Генри может образовывать с привитыми аминопропильными и меркаптопропильными группами и комплексы более сложного состава ( $n > 2$ ). Вероятность образования таких комплексов, вплоть до координационно насыщенных, возрастает с увеличением поверхностной концентрации привитых лигандов, что обуславливает плохую воспроизводимость сорбционных свойств различных партий ХМК, а также сорбционно-фотометрических характеристик в случае образования окрашенных поверхностных комплексов.

**ВВЕДЕНИЕ.** Среди большого разнообразия сорбентов, предлагаемых для концентрирования микроколичеств элементов, особого внимания заслуживают химически модифицированные кремнеземы (ХМК), так как они обеспечивают высокие скорости установления сорбционного равновесия и легкость элюирования сорбированных элементов. Немаловажную роль играет также отсутствие набухания, собственной окраски и люминесценции. Благодаря этому на основе комплексообразующих и ионообменных ХМК создано значительное количество методик определения элементов гибридными либо комбинированными методами. Многие из

них являются уникальными по своей селективности и чувствительности. Вместе с тем существенным недостатком ХМК является плохая воспроизводимость их сорбционных свойств от партии к партии, даже в том случае, когда процесс химического модифицирования кремнеземов одностадийно и не сопровождается образованием побочных продуктов на поверхности. Известны случаи, когда на ХМК с однотипными комплексообразующими функциональными группами, привитыми к поверхности, получены противоположные результаты по закономерностям сорбционного концентрирования [1—4].

Большинство исследователей высказывает мне-

© А.К. Трофимчук, В.Н. Лосев, Н.В. Гудыма, 2011