

Одновременно с уменьшением электросопротивления при замещении лантана в  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  на щелочноземельные металлы резко уменьшается и коэффициент термоэдс. Например, при замещении 10 ат. %  $\text{La}^{3+}$  на  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  коэффициент термоэдс при комнатной температуре снижался с +450  $\mu\text{В/град}$  до  $\sim$  +60, +10, +30  $\mu\text{В/град}$  соответственно. Последнее, видимо, указывает на увеличение электронной составляющей проводимости сложных оксидов.

Коэффициент температурного расширения (КТР)  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  найден равным  $(8-9) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  в области температур от 20—200 °С и  $(12-14) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  в области более высоких температур (300—600 °С). Полученные значения КТР согласуются с вычисленными из температурной зависимости параметров решетку  $a$  и  $c$  в области температур от комнатной до 990 °С: КТР ( $a$ ) =  $12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , КТР ( $c$ ) =  $16 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [6].

Таким образом, полученные результаты показывают, что плотная и механически прочная керамика  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  может быть получена путем спекания в течение нескольких часов на воздухе при 1200 °С. Удельное сопротивление такой керамики при комнатной температуре составляет  $(8 \pm 1) \cdot 10^{-4} \text{ Ом} \cdot \text{м}$ , коэффициент термоэдс +  $(450 \pm 30) \mu\text{В/град}$ , температурный коэффициент сопротивления около +  $(1-2) \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ . Частичное замещение лантана в  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  на щелочноземельные металлы снижает удельное сопротивление и коэффициент термоэдс на 1—2 порядка.

Авторы выражают благодарность инженеру кафедры физической химии БГУ имени В. И. Ленина А. С. Собескому за снятие рентгенограмм.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Foëx M.—Bull. Sos. ch'м. Franc. 1961, № 1, p. 109.
2. Ganguly P., Rao C. N. R.—Mater. Res. Bull. 1973, v. 8, № 4, p. 405.
3. Kenjo T., Yajima S.—Bull. Chem. Soc. Japan, 1973, v. 46, № 5, p. 1329.
4. Kenjo T., Yajima S.—Bull. Chem. Soc. Japan, 1977, v. 50, № 11, p. 2847.
5. Шапльгин И. С., Кахан Б. Г., Лазарев В. Б.—ЖНХ, 1979, т. 24, № 6, с. 1478.
6. Longo J. M., Rassaiah P. M.—J. Solid State Chem. 1973, v. 6, № 4, p. 526.
7. Кононюк И. Ф., Тихонова Л. А., Махнач Л. В.—Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1981, т. 17, № 1, с. 161.
8. Nguyen N., Choisset J., Hervien M.—J. Solid State Chem, 1981, v. 39, № 1, p. 120.

Поступила в редакцию  
02.12.81.

НИИ ФХП

УДК 541.183.12

М. Л. ПАВЛОВИЧ, О. Р. СКОРОХОД, В. И. КОРЗУН

### МОЛЕКУЛЯРНАЯ И ЛИГАНДНАЯ СОРБЦИЯ АМИНОБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ СУЛЬФОКАТИОНИТОМ КУ-2×8 В МЕДНОЙ ФОРМЕ ИЗ СМЕШАННЫХ ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Дальнейшее развитие теории и практики сорбционных процессов требует детального изучения поглощения, связанного как с неспецифическим взаимодействием сорбата и сорбента (молекулярная сорбция), так и со специфическим взаимодействием за счет донорно-акцепторной связи (лигандная сорбция), из смешанных водно-органических растворителей, широко применяющихся в лабораторной и промышленной практике.

Практическое исследование процесса комплексообразования в фазе нонита необходимо и для развития теоретических представлений химии координационных соединений о строении и устойчивости комплексных соединений, а также метода лиганднообменной хроматографии, обладающего рядом преимуществ перед другими хроматографическими методами.

Настоящая работа посвящена изучению поглощения орто- и мета-изомеров аминобензойной кислоты сульфополистирольным нонитом

КУ-2×8 в медной форме из смешанных водно-этанольного, водно-пропанольного и водно-диоксанового растворов с мольной долей органического растворителя  $N_0=0,04-0,7$ . При изучении процесса поглощения учитывалось общее и парциальное набухание ионита в изученных растворителях. Путем исследования фазы равновесного раствора и фазы ионита оценен вклад величин молекулярной и лигандной сорбции в общее поглощение и выявлено влияние ряда факторов на оба процесса.

Как показали результаты исследования, процесс неинообменного поглощения аминокислот на ионите КУ-2×8 в медной форме из изученных водно-органических растворов осуществляется по типу как ван-дер-ваальсовой (молекулярной), так и лигандной сорбции в результате комплексобразования сорбируемых молекул с противоионом ионита (рис. 1, 2). Доля лигандной сорбции в общем процессе поглощения меняется в зависимости от состава и природы растворителя. При сорбции из воды основным в общем процессе поглощения является специфическое взаимодействие с ионогенными группами ионита. Добавление к воде небольших количеств диоксана ( $N_0 \leq 0,2$ ), растворителя аполлярного, наиболее сильно влияет на изменение молекулярной сорбции изученных кислот, уменьшая ее, поэтому в этой области составов лигандная сорбция вносит основной вклад в общее поглощение, как и при сорбции из воды.

Дальнейшее увеличение содержания диоксана в смешанном растворителе неоднозначно влияет на величину молекулярной сорбции и значительно уменьшает поглощение по типу лигандной сорбции. Поэтому в области составов смешанного растворителя вода — диоксан  $N_0 > 0,2$  величины лигандной и молекулярной сорбции становятся соизмеримыми.

При поглощении из водно-органических растворителей с полярным органическим компонентом (этанол, пропанол) величины сорбции по молекулярному и лигандному механизму соизмеримы уже при небольших содержаниях органического растворителя, так как его влияние на уменьшение молекулярной сорбции проявляется слабее.

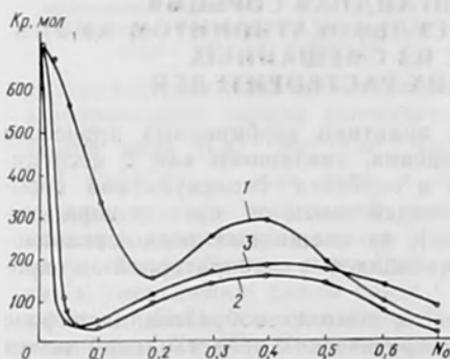


Рис. 1. Зависимость коэффициентов распределения молекулярной сорбции метаминобензойной (1, 2) и ортоаминобензойной кислот (3) от мольной доли этанола (1) и диоксана (2, 3) из смешанных водно-органических растворителей на ионите КУ-2×8 в Си-форме ( $Cp=0,001$  моль/л)

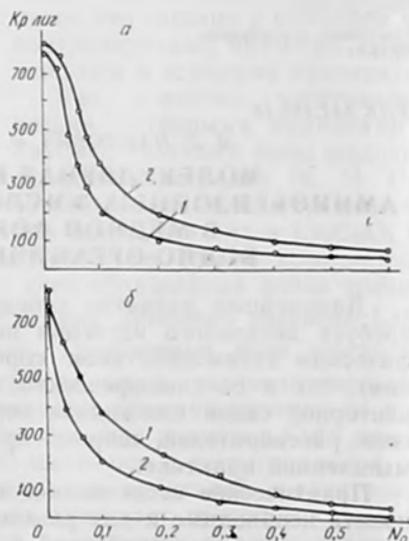


Рис. 2. Зависимость коэффициентов распределения лигандной сорбции орто- (1) и метаминобензойной (2) кислот от мольной доли этанола (а) и диоксана (б) на ионите КУ-2×8 в Си-форме ( $Cp=0,001$  моль/л)

Вклад ионообменного поглощения из водно-органических растворителей пренебрежимо мал по сравнению с водными растворами, что обусловлено уменьшением степени ионизации функциональных групп кислоты и ионита при переходе к менее полярным растворителям.

Как следует из результатов данной работы, молекулярная сорбция слабых электролитов из растворов является сложным процессом и может быть осуществлена в результате проявления определенных сил взаимодействия молекул сорбата с сорбентом, а также распределения их между растворителем фазы ионита и внешним раствором.

Исследование закономерностей влияния природы и состава смешанных водно-органических растворителей на молекулярную сорбцию аминокислот на ионите КУ-2×8 в медной форме подтверждает развиваемые в [1—3] представления о механизме молекулярной сорбции и позволяет сделать вывод, что наряду с ван-дер-ваальсовым взаимодействием молекул сорбата с углеводородной матрицей ионита, фиксированными ионами и противоионами, значительное влияние на процесс молекулярной сорбции оказывают распределение молекул сорбата между внешним раствором и растворителем набухшего ионита, а также эффект высаливания.

Кривая зависимости коэффициентов распределения молекулярной сорбции аминокислот от мольной доли органического растворителя на ионите КУ-2×8 в медной форме, как и в случае молекулярной сорбции жирных кислот на ионите КУ-2×8 в водородной форме [4], характеризуется наличием минимума и максимума (см. рис. 1), положение которых для изученных кислот устанавливается, как правило, при одном и том же составе смешанного растворителя (min при  $N_0=0,1-0,2$  и max при  $N_0=0,4-0,5$ ). Это свидетельствует о связи появления экстремумов с изменением структуры растворителя от структуры воды до структуры органического растворителя.

В зависимости от состава и структуры смешанного растворителя основное влияние на изменение молекулярной сорбции оказывает растворение сорбируемых кислот либо в воде, либо в органическом растворителе фазы набухшего ионита, что и приводит к сложному характеру изменения коэффициентов распределения.

При небольшом содержании органического компонента ( $N_0 < 0,1-0,2$ ) в смешанном растворителе определяющее влияние на сорбцию должно оказывать растворение кислот в воде набухшего ионита, так как, согласно [5—8], в этой области составов смешанный растворитель имеет структуру воды и сольватные оболочки молекул сорбируемых

Общая, г/г, и парциальная, моль/г-экв, сорбция смешанных растворителей ионитом КУ-2×8 в Си-форме

N <sub>0</sub>	Вода-этанол			Вода-и-пропанол		
	Общая сорбция	Парциальная сорбция		Общая сорбция	Парциальная сорбция	
		вода	этанол		вода	и-пропанол
0,04	0,88	10,63	0,23	0,88	10,62	0,28
0,06	0,83	9,71	0,46	0,85	9,50	0,51
0,08	0,82	9,54	0,49	0,86	9,05	0,66
0,10	0,85	8,77	0,95	0,85	8,77	0,73
0,20	0,81	7,09	1,40	0,83	7,76	0,84
0,30	0,79	7,18	1,27	0,80	6,23	1,38
0,40	0,73	4,03	2,19	0,78	6,83	1,11
0,50	0,75	4,27	2,19	0,78	4,19	1,71
0,60	0,73	4,09	2,20	0,73	3,29	1,62
0,70	0,69	1,99	2,80	0,71	2,87	1,92

кислот и ионогенных групп ионита состоят главным образом из воды. Это приводит к первоначальному уменьшению молекулярной сорбции с увеличением мольной доли органического растворителя в результате уменьшения парциальной сорбции воды (см. таблицу).

Ионогенные группы ионита обладают большим сродством к воде, а фаза внешнего раствора обогащается органическим растворителем (рис. 3). Уменьшение сорбции при небольших добавках органического растворителя может быть связано также с уменьшением эффективной концентрации кислоты во внешнем растворе в результате увеличения ее растворимости.

Дальнейшее возрастание молекулярной сорбции с повышением содержания органического компонента в смешанных растворителях, появление минимума на кривой  $Kp-N_0$  (см. рис. 1), обусловлено, вероятно, тем, что поглощение начинает определяться растворением кислот в органическом растворителе набухшего ионита в результате разрушения структуры воды и образования структуры смешанного растворителя, что приводит к пересольватации сорбируемых молекул.

Уменьшение ионизации функциональных групп ионита и полярных групп кислоты в связи с уменьшением диэлектрической проницаемости внешнего и внутреннего растворов при относительно большом содержании органического растворителя облегчает проникновение молекул сорбата в ионит в результате ослабления электростатического отталкивания полярных групп, что также способствует увеличению молекулярной сорбции.

Окончание перестройки структуры растворителя и образование структуры чистого органического растворителя приводит к появлению второй экстремальной точки на кривой  $Kp-N_0$  и к уменьшению коэффициентов распределения молекулярной сорбции. Это происходит в результате значительного возрастания растворимости и уменьшения эффективной концентрации кислот, сольватные оболочки которых в данной области составов ( $N_0 > 0,4-0,5$ ) состоят в основном из молекул органического растворителя.

С увеличением содержания органического компонента растворимость кислот возрастает как в фазе внешнего раствора, так и в фазе ионита, но растворимость во внешнем растворе имеет большее значение. Это связано с тем, что во всей изученной области составов более избирательно сорбируется ионитом вода, как более полярный компонент смешанного растворителя (см. рис. 3), а сольватные оболочки фиксированных ионов и противоионов в области структуры органического растворителя состоят преимущественно из молекул органического растворителя.

Уменьшение сорбции аминокислот с увеличением мольной доли органического компонента в растворе в области структуры органического растворителя может быть связано также с возрастанием стерических препятствий для проникновения сорбируемых молекул ионита в связи с довольно значительным уменьшением набухания ионита в этой области составов (см. таблицу).

Меньшая сорбция изученных кислот, наблюдаемая, как правило,

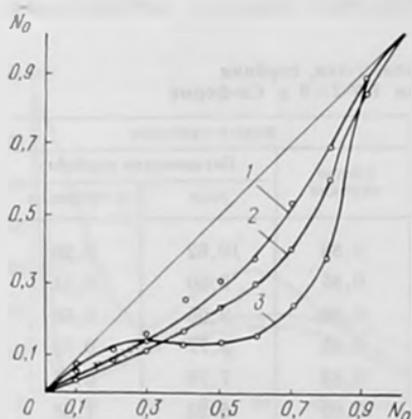


Рис. 3. Кривые избирательности сорбции смешанных водно-этанольных (1), водно-и-пропанольных (2) и водно-диоксидных (3) растворителей на ионите КУ-2×8 в Си-форме

из растворителей с меньшим значением диэлектрической проницаемости (см. рис. 1) во всей области составов, связана, очевидно, с более сильным уменьшением эффективной концентрации кислоты во внешнем растворе.

Наиболее сильное влияние природы растворителя на величину молекулярной сорбции наблюдается в области структуры чистой воды и структуры смешанного растворителя.

Влияние изомерии положения аминокислотных групп на молекулярную сорбцию неоднозначно, так как в зависимости от состава и структуры растворителя определяющим может быть растворение либо в воде, либо в органическом растворителе набухшего ионита.

В области составов раствора, соответствующих структуре воды, сорбция м-изомера больше сорбции о-изомера в связи с его большей растворимостью в воде. Незначительное уменьшение эффективной концентрации кислоты с более полярной карбоксильной группой при небольших добавках органического растворителя также способствует большему ее поглощению.

В области растворов со смешанной структурой и структурой чистого органического растворителя молекулярное поглощение начинает определяться растворением кислот в органическом растворителе, поэтому сорбция молекул о-изомера, менее полярных и обладающих большим сродством к органическому растворителю, больше сорбции м-изомера.

Величина лигандной сорбции с увеличением доли органического растворителя во всей области составов ( $N_0=0,04-0,7$ ) уменьшается, особенно сильно при небольших его добавках (см. рис. 2). Ослабление процесса комплексообразования молекул сорбата с противоионом нонита при увеличении мольной доли органического растворителя в растворе может быть связано с влиянием диэлектрической проницаемости раствора на парационное образование: фиксированный ион — противоион [9], что приведет к понижению эффективного заряда противоиона и величины лигандной сорбции в связи с уменьшением устойчивости комплекса и числа координированных противоионом молекул кислот.

Более слабое влияние мольной доли органического растворителя на величину лигандной сорбции в области составов смешанного растворителя, где он обладает промежуточной структурой и структурой органического растворителя ( $N_0>0,4-0,5$ ), можно объяснить изменением состава сольватной оболочки противоиона. Процесс комплексообразования, который можно рассматривать как лигандный обмен молекул сольватной оболочки противоиона на молекулы кислоты, в этой области составов протекает легче, так как молекулы органического растворителя обладают меньшим сродством к ионогенным группам нонита, поэтому влияние эффективного заряда противоиона на изменение величины лигандной сорбции сказывается в меньшей степени.

Изменение лигандной сорбции в зависимости от состава смешанного растворителя связано как с уменьшением эффективного заряда противоиона, так и с изменением состава его сольватной оболочки, поэтому влияние природы растворителя на величину лигандной сорбции неоднозначно и зависит от изомерии положения сорбируемой кислоты (см. рис. 2). Более полярный изомер (метааминобензойная кислота) сорбируется по лигандному механизму в большей степени из более полярных растворителей (вода — этанол), и наоборот: ортоаминобензойная кислота, с менее полярной карбоксильной группой, лучше сорбируется из менее полярного растворителя (вода — диоксан). Следовательно, в случае м-изомера сорбируемой кислоты на величине лигандной сорбции сильнее сказывается уменьшение эффективного заряда противоиона в связи с изменением природы органического компонента смешанного растворителя, в случае о-изомера — сильнее влияние изменения состава сольватной оболочки противоиона.

Таким образом, сложный характер влияния состава смешанного

растворителя на изменение молекулярной сорбции аминобензойных кислот, более сильное изменение лигандной сорбции в области составов с небольшой мольной долей органического растворителя, а также неоднозначное влияние изомерии положения сорбата на величину молекулярной и лигандной сорбции в зависимости от состава и природы растворителя свидетельствуют в пользу представлений об определяющем влиянии на величину поглощения сорбируемых кислот изменения структуры смешанного растворителя и состава сольватных оболочек.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Скороход О. Р., Табуло М. Л.—В сб.: Ионообменная технология. М., 1964, с. 186.
2. Павлович М. Л., Скороход О. Р., Головки М. С.—Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геол., геогр., 1972, № 2, с. 14.
3. Павлович М. Л., Скороход О. Р.—Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геол., геогр., 1975, № 1, с. 16.
4. Павлович М. Л., Скороход О. Р.—Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геол., геогр., 1979, № 1, с. 31.
5. Михайлов В. Н.—ЖСХ, 1961, т. 2, с. 667.
6. Алцыбева А. И., Белоусов В. П., Морачевский А. Г.—В сб.: Химия и термодинамика растворов. Л., 1964, с. 145.
7. Маркова В. А., Карапетьянц М. Х.—Труды МХТИ имени Д. И. Менделеева, 1970, № 67, с. 25.
8. Григорьева А. А., Спивак Л. Л.—В сб.: Физическая химия растворов. М., 1972, с. 159.
9. Трёмийон Б. Разделение на ионообменных смолах.— М., 1967, с. 139.

Поступила в редакцию  
06.04.81.

*Кафедра общей химии и методики преподавания химии*

УДК 541.183 : 661.183.2

Т. Г. ИВАНОВА, Г. А. ЛАЗЕРКО, И. Н. ЕРМОЛЕНКО

### ПОГЛОЩЕНИЕ ОСНОВНЫХ И КИСЛЫХ АГРЕССИВНЫХ ГАЗОВ ВОЛОКНИСТЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ СОРБЕНТАМИ

В работах [1, 2] нами указывалось на возможность использования волокнистых активированных углей (ВАУ) для поглощения аммиака. Представляло интерес изучить сорбцию ВАУ других газов основного характера (метиламин, диметиламин), а также кислых газов (двуокись углерода, сероводород). Исследования в этом направлении представляют большой практический интерес в связи с проблемами защиты окружающей среды, очистки технологических газов и т. п. Литература по использованию ВАУ в качестве специфических поглотителей вредных газов и паров немногочисленна [3—5], между тем эта область исследования весьма перспективна, поскольку ВАУ обладают рядом преимуществ перед зернистыми углями и синтетическими сорбентами [6]. Они характеризуются термической, химической стойкостью, хорошими кинетическими параметрами сорбции, удобны в аппаратурном оформлении.

В качестве сорбента использовались ВАУ, полученные в результате активирования водяным паром при 850—900 °С карбонизованного гидратцеллюлозного волокна. На основании изотерм поглощения бензола установлено, что исследуемые ВАУ характеризуются развитой микро- и переходной пористостью с суммарным объемом пор 0,380 см<sup>3</sup>/г. Исследовались также сорбционные свойства ВАУ, модифицированных по методике [1] хлоридом меди (II) в количестве 22 вес. %. Кинетика поглощения изучалась в вакуумной установке в статических условиях с использованием весов Мак-Бена — Бакра. Образцы волокон предварительно вакуумировались (10<sup>-4</sup> гПа) при 150 °С. Амины получали действием щелочи на концентрированные растворы CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>·HCl и (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH·HCl, двуокись углерода и сероводород — действием разбавленной соляной кислоты на мрамор и сульфид алюминия соответственно. Исследуемые газы тщательно осушались и очищались от примесей. Процессы сорбции изучались при температуре 20 °С.