

Анализ полученных данных показывает, что несмотря на определенный параллелизм между увеличением пористости углей (удельной поверхности, общего объема пор и других характеристик) и их селективностью по отношению к золоту, размеры пор не являются определяющим фактором. Действительно, внутрь зерна сорбента проникают анионы цианистых комплексов практически всех исследованных металлов. При развитии пористости улучшаются кинетические характеристики сорбентов, максимальная емкость угля по сумме всех металлов и по золоту. В условиях, близких к насыщению, происходит перераспределение селективности — анионы цианистого комплекса золота частично вытесняют ранее поглощенные ионы цианидов других металлов. Все это свидетельствует о том, что фактором, определяющим избирательность углей, является взаимодействие поглощенных ионов с углеродной решеткой.

По-видимому, при описанной активирующей термообработке помимо развития пористости получается углеродная поверхность, более чистая, свободная от поверхностных соединений с кислородом, от аморфного углерода. Тем самым увеличивается доступность π -электронов графитоподобных сеток кристаллитов угля к донорно-акцепторному взаимодействию с ионами металлов. Поскольку золотоцианистые анионы из исследованных комплексов наиболее склонны к такому взаимодействию [5], то по отношению к ним наблюдается высокая сорбционная избирательность.

1. *Исследование пористой структуры неактивированных углеродных адсорбентов из промышленных типов фенолформальдегидных смол* / Т. Г. Плаченков, Л. Б. Севрюгов, М. Я. Пулеревич, В. Ф. Карельская.— Журн. прикл. химии, 1970, 43, № 1, с. 97—101.
2. *Дрожалина Н. Д., Булгакова Н. О.* Пористая структура торфяных активированных углей, полученных методом активирования парогазовой смесью.— Там же, 1974, 47, № 1, с. 162—166.
3. *Бутырин Г. М.* Высокопористые углеродные материалы.— М.: Химия, 1967.— 190 с.
4. *Исследование процесса сорбции золота и серебра из цианистых растворов на активированных углях* / А. И. Грабовский, Л. С. Иванова, Е. С. Мацкевич и др.— Журн. прикл. химии, 1978, 51, № 7, с. 1515—1519.
5. *Иванова Л. С., Грабовский А. И., Сторожук Р. К.* Сорбция тяжелых металлов из цианистых растворов.— Адсорбция и адсорбенты, 1980, вып. 8, с. 65—68.

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

Поступила
26.02.82

УДК 541.183.541.128.13

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ОКИСЛЕННЫХ УГЛЕЙ И ИХ СОРБЦИОННЫЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

И. А. Тарковская, С. С. Ставицкая, Г. М. Козуб, В. Е. Гоба,
А. Н. Завьялов, Б. И. Колодуша, Т. П. Петренко

Окисленные угли (ОУ) известны как избирательные катионообменники и эффективные катализаторы ряда реакций [1]. Многие характерные свойства ОУ связаны с тем, что их поверхностные кислородсодержащие группы присоединены к проводящему угольному каркасу — графитоподобной системе конденсированных ароматических колец, содержащих делокализованные π -электроны [2]. Такое строение углеродного каркаса обуславливает своеобразные электрофизические свойства активных углей [3], представляющих собой обычно дырочные или смешанные электронодырочные полупроводники с малой шириной запрещенной зоны. Естественно было полагать, что легкость перемещения электронов по цепи полисопряжения углей определяет не только высокую электропроводность, но и другие свойства, связанные с переносом электронов.

В работе [4] установлена прямая связь между проводимостью различных окисленных углей и их ионообменными, электронообменными и каталитическими свойствами в реакции разложения H_2O_2 и синтеза уксуснобутилового эфира. При исследованиях были использованы окисленные угли с примерно одинаковым количеством отдельных типов кислотных функциональных групп (со сходной химической природой поверх-

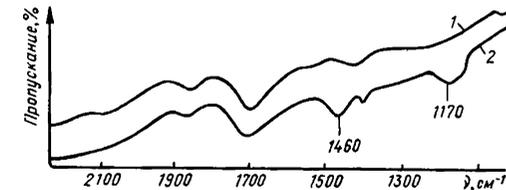
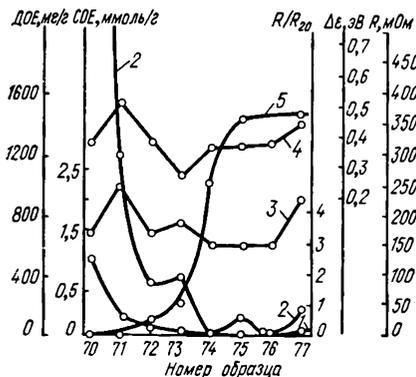


Рис. 2. ИК-спектры углей ДОУ (1) и ФОУ (2).

Рис. 1. Электрофизические и ионообменные характеристики технических окисленных углей ДОУ 70—77: 1 — R_n/R_{20} ; 2 — R ; 3 — COE при 0,1 н. $NaOH$; 4 — $\Delta\epsilon$; 5 — DOE при сорбции меди из раствора $NaCl$.

ности), но приготовленные из разных материалов, то есть имеющие различную исходную структуру.

Цель настоящей работы — проверить наличие такой связи между проводимостью и каталитическим действием тех же образцов углей в других реакциях, а также со способностью к образованию поверхностных комплексов ионов металлов с функциональными группами; кроме того, представлялось интересным исследовать влияние проводимости на свойства серии углей, приготовленных из одного и того же исходного материала и окисленных одинаковым способом. Для этого были изучены свойства серии технических окисленных углей типа ДОУ, по-разному термообработанных перед окислением (чтобы придать им различную проводимость).

Нами было измерено общее электросопротивление R_n (R_{20} — сопротивление на частоте 20 МГц, отношение R_n/R_{20} характеризует от-

Таблица 1

Каталитические свойства углей ДОУ различной электропроводности в реакциях разложения перекиси водорода и окисления кумола

Образец	СОЕ, ммоль/г (по 0,1 н. NaOH)	Количество групп, ммоль/г			DOE, мг/г (при сорбции меди из раствора NaCl)	Избирательность к ионам меди, %	R^* , МОМ	Количество ионов Fe (III), ммоль/г	Разложение H_2O_2 за 1 ч, %	Скорость окисления кумола по O_2 , мм ³ /мин	Адсорбция паров бензола, ммоль/г
		кислотных карбоксильных		фенольных							
		сильно-	слабо-								
ДОУ-70	1,4	0,2	0,5	0,7	0	28,1	—	0,06	2,8	4,5	1,2
ДОУ-71	2,2	0,6	0,7	0,8	0	19,3	300	0,04	8,5	12,5	1,7
ДОУ-72	1,4	0,2	0,4	0,8	100	49,4	75	0,06	12,7	14,5	2,3
ДОУ-72	1,4	0,2	0,4	0,8	100	49,4	75	0,12	12,3	18,0	—
ДОУ-73	1,6	0,6	0,2	0,8	200	52,2	85	0,13	—	20,0	—
ДОУ-74	1,2	0,2	0,3	0,7	1000	80,2	10	0,16	24,0	53,5	2,2
ДОУ-75	1,5	—	—	—	—	80,8	25	0,16	22,5	—	2,7
ДОУ-76	1,2	0,6	0,4	0,2	1450	99,1	10	0,16	48,6	69,5	3,3
ДОУ-77	2,0	0,7	0,7	0,6	1400	98,1	30	0,10	43,7	54,0	3,5

* Опыт проводили при комнатной температуре.

носительный вклад поверхностного сопротивления и $\Delta\epsilon$ — энергия активации проводимости — рис. 1, табл. 1). Методика измерения этих величин и способы исследования химической природы поверхности серии углей ДОУ, а также измерения их катионообменной избирательности и каталитической активности в реакции разложения перекиси водорода такие же, как в работе [4]. Пористую структуру углей характеризовали по изотермам сорбции паров бензола, которые определяли на сорбционных кварцевых пружинных весах [5].

Была проверена каталитическая активность катионзамещенных форм окисленных углей в реакции окисления кумола кислородом. Опыты проводили при соотношении 0,02 кг катализатора и 0,03 л кумола и температуре 343 К. Скорость реакции определяли по объему израсходованного кислорода в определенные промежутки времени [6].

Изучено действие различных окисленных углей и их катионзамещенных (Ni-, Co-) форм на разложение кислородных анионов хлора (ClO^- и ClO_3^-). Опыты проходили при комнатной температуре в сосудах, защищенных от действия света. Концентрацию ClO^- и ClO_3^- -ионов измеряли объемным методом [7].

Опыты показали, что при использовании образцов углей, частично исследованных в работе [4], наблюдается явная связь между проводимостью и другими свойствами этих углей, так или иначе связанными с переносом электронов. Действительно, Fe-формы углей на основе БАУ, имеющих высокую электропроводность, проявляют весьма значительное каталитическое действие в реакции окисления кумола (табл. 2). Окисленный уголь в Н-форме ингибирует этот процесс [6]. Намного меньшей активностью обладают образцы на основе ДОУ-62 с существенно (более чем на порядок) большим электросопротивлением. Практически отсутствует каталитическое действие у малопроводящих образцов ДОУ-44.

В такой же последовательности $\text{FOY} > \text{BAU}_{\text{о.возд}} > \text{DOY-62} > \text{DOY-44}$ уменьшалась способность углей и их катионзамещенных форм к разложению кислородных анионов хлора, а также и к образованию поверхностных комплексов с ионами Fe (III).

Аналогичные закономерности отмечали и при исследовании серии углей ДОУ с различной электропроводностью. Как видно из табл. 1 и рис. 1, наблюдается явный параллелизм между величиной электросопротивления и катионообменной избирательностью, а также каталитической активностью в реакциях разложения перекиси водорода и окисления кумола (табл. 1). При этом величины общей обменной емкости (количество кислотных функциональных групп) для этой серии углей отличались друг от друга незначительно. Близкими (в пределах 0,3—

Таблица 2
Каталитическое действие различных углей в Fe-форме

Образец	Количество сорбированного Fe^{3+} , ммоль/г	Скорость окисления кумола, мм ³ /мин поглощенного O_2	Разложение H_2O_2 за 15 мин, %	R, Ом·см	W, см ² /г
FOY _{о.возд}	0,23	700	100,0	30	0,66
BAU _{о.возд}	0,29	616	100,0	50	0,41
	0,18	596	100,0	50	0,41
	0,14	588	96,0	50	0,41
	0,07	512	69,5	50	0,41
DOY-62	0,14	276	37,8	730	0,21
	0,08	312	30,6	730	0,21
	0,07	163	15,3	730	0,21
DOY-44	0,13	0	5,7	125·10 ⁶	0,13
	0,06	9	4,9	125·10 ⁶	0,13

0,5 эВ) были также и величины $\Delta\epsilon$ (рис. 1). Изменение отношения R_n/R_{20} , характеризующего вклад поверхностного сопротивления, было подобным изменению общего сопротивления.

Исследованные угли обладают различной пористой структурой. Окисленные угли из фенолальдегидной смолы (ФОУ) и БАУ_{о.возд} имеют более высокий общий объем пор, большее количество микро- и супермикропор, чем угли ДОУ [1]. В ряду ДОУ-71 — ДОУ-77 сорбционные характеристики улучшаются (табл. 1). Эти факторы, а также общая обменная емкость, распределение функциональных групп по кислотности, содержание модифицирующих катионов тоже сказываются на протекании отдельных изученных ионообменных или каталитических реакций. Однако тот факт, что проводимость сильно влияет (причем в одном направлении) на ход разнообразных процессов — ионный обмен, поверхностное комплексобразование, окисление-восстановление, ускорение различных реакций электронного типа, в том числе и те, на кинетике которых пористость вряд ли может существенно сказываться, — свидетельствует о том, что способность к перемещению электронов в поверхностном слое является одним из основных факторов, определяющих свойства углей как сорбентов, ионообменников и катализаторов.

В этой связи важное значение имеют и места расположения функциональных групп на поверхности. Действительно, делокализация электронной плотности, изменение эффективного заряда кислорода функциональных групп, влияющие на их реакционную способность, степень ионизации, прочность связей с катионами, облегчение переноса электронов в поверхностных комплексах (ПК) и др., происходят тогда, когда функциональные группы присоединены непосредственно к решетке кристаллитов угля [2]. Если же такие группы расположены, например, на более или менее длинных неароматических цепочках, что характерно, в частности, для использованных малозлектропроводных углей, способность к образованию ПК и ускорению реакций будет уже иной.

Качественным доказательством наличия на поверхности углей типа ДОУ алифатических групп служит выделение при термическом разложении их большого количества водорода [8] и наличие соответствующих полос в ИК-спектрах. На спектре угля ДОУ имеются четкие полосы при 1170 см⁻¹ и 1460 см⁻¹ (рис. 2), которые можно отнести к колебаниям метиленовых (CH₂-) групп [9]. В соответствующих спектрах углей БАУ_{о.возд} и ФОУ_{возд} такие полосы практически отсутствуют.

Полученные данные позволяют понять часто наблюдавшиеся различия в свойствах углей с близкой природой поверхности, но полученных из разных исходных материалов. В зависимости от условий предварительной обработки (активации) и окисления углей относительные количества по разному расположенных (на решетке угля или на боковых цепочках) групп могут значительно отличаться, что ведет к различиям в свойствах получаемых сорбентов.

Результаты данной работы еще раз подтверждают также высказанную в работе [4] мысль о том, что измерение электросопротивления может служить удобной и весьма важной характеристикой, определяющей возможности использования технических окисленных углей.

1. Тарковская И. А. Окисленный уголь.— Киев : Наук. думка, 1981.— 197 с.
2. О факторах, влияющих на образование поверхностных комплексов на окисленных углях и на их ионообменные и каталитические свойства / И. А. Тарковская, Д. Н. Стражеско, В. Е. Гоба и др.— Адсорбция и адсорбенты, 1977, вып. 5, с. 3—11.
3. Стражеско Д. Н. Электрофизические свойства активных углей и механизм процессов, происходящих на их поверхности.— Адсорбция и адсорбенты, 1976, вып. 4, с. 3—14.
4. Влияние проводимости на катионообменные и каталитические свойства окисленных углей / И. А. Тарковская, Г. М. Козуб, В. Е. Гоба, С. С. Ставицкая.— Укр. хим. журн., 1978, 44, № 5, с. 489—493.
5. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров.— М. : Изд-во иностр. лит., 1948.— Т. 1. 781 с.
6. Catalytic action of cation—substituted form of oxidized charcoal in the liquid phase oxidation of cumene / Ja. B. Gorokhovatskij, B. I. Kolotusha, I. A. Tarkovskay, D. N. Strazhesko.— Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 1976, vol. 4, p. 49—55.

7. Тарковская И. А., Ставицкая С. С., Петренко Г. П. Исследование каталитической активности окисленных углей различного происхождения в окислительно-восстановительных реакциях.— Адсорбция и адсорбенты, 1979, вып. 7, с. 3—7.
8. Исследование свойств окисленных углей из древесины/И. А. Тарковская, А. Н. Завьялов, В. Е. Гоба и др.— Там же, 1976, вып. 4, с. 19—24.
9. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул.— М.: Изд-во иностр. лит., 1963.— 590 с.

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

Поступила
9.03.82

ВДК 541.127.541.12.038

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АРИЛАММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ИЗОПРОПИЛИРОВАНИИ

О. И. Качурин, З. А. Охрименко, В. Г. Чехута

Ранее были изучены состав продуктов и кинетика изопропилирования ряда ариламмониевых ионов, в различной степени метилированных по атому азота и содержащих в ядре алкильные группы [1—3], а также таких субстратов этого же класса, в которых конформация аммониевого полюса жестко закреплена с помощью углеводородных мостиков [4, 5]. В данной работе обобщены результаты этих исследований. Цель работы — выявить закономерности влияния аммониевой группы как заместителя на реакционную способность ароматического ядра, что помимо теоретического интереса (см., например, [6—9] и цитированную литературу) имеет значение для предсказания и априорного расчета скоростей алкилирования широкого класса азотистых оснований, структурно сходных с ариламинами.

В табл. 1 представлены позиционные константы скорости изопропилирования, полученные в стандартных условиях: при 60° в среде, содержащей 1,33 моля изопропанола на 1 л 90 %-ной серной кислоты, и мольном соотношении субстрат-изопропанол, равном 1 : 4. Большинство констант относится к замещению в *m*-положение к неалкилированному или алкилированному аммониевому заместителю. Для дальнейшего анализа из этой группы данных исключим скорости замещения в *o*-положение к имеющейся в ядре изопропильной группе (позиции 15, 17, 21, 22, 27, 29) или к метильной, если последняя расположена между аммониевым полюсом и замещаемым положением (позиции 12, 16, 20), и скорости замещения в α -арильное, 5-е положение катиона 1,2,3,4-тетрагидрохинолина (23, 28), поскольку в каждом из этих случаев реакционная способность ниже ожидаемой при учете только электронных эффектов заместителей [2, 3, 5]. Для изучения реакционной способности остальных позиций был применен σ — ρ -подход. Поскольку значения σ^+ констант заместителей — NR₃⁺ (R=H, CH₃) неизвестны и являются, видимо, функциями состава среды*, в основе использованного здесь корреляционного подхода лежит уравнение Гаммета — Брауна в форме

$$\lg k - \lg k_0^i = \rho \Sigma \sigma_{\text{алк}}^+, \quad (1)$$

где k — позиционная (парциальная) константа скорости; k_0^i — то же для субстрата, не содержащего иных заместителей, кроме аммониевой группы; i — число метильных групп при атоме азота; $\sigma_{\text{алк}}^+$ — электрофильные константы алкильных заместителей в ядре.

Для осуществления анализа уравнения (1) следует представить в виде

$$\lg k = \rho (\Sigma \sigma_{\text{алк}}^+ + \Delta \sigma_i^+) + \lg k_0^i, \quad (2)$$

* Факторы парциальных скоростей нитрования ариламмониевых ионов зависят от характера реакционной среды (концентрации серной кислоты или природы органического растворителя [6]).