

ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ДЕКАНОАТА СВИНЦА В СМЕСЯХ С ДЕКАНОАТАМИ ОДНОВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Методами дифференциального термического анализа и поляризационной микроскопии исследованы фазовые равновесия при температурах от 20 до 400 °С и определены концентрационно-температурные интервалы существования жидких кристаллов в бинарных системах, образованных деканоатом свинца с деканоатами лития, натрия и таллия.

Гомологическая серия алканоатов свинца $(C_nH_{2n+1}COO)_2Pb$ изучена в ряде работ [1–3], где установлено образование смектической А мезофазы, начиная с $n=5$. Однако жидкокристаллическое поведение алканоатов свинца в смесях с другими компонентами до сих пор изучено не было. Особый интерес представляют системы алканоатов свинца и одновалентных металлов с общим анионом, особенно в случае двух мезоморфных компонентов. В системах мезогенных алканоатов одновалентных металлов с общим анионом, как правило, наблюдается увеличение термостабильности мезофазы при образовании смеси [4]. Особенности мезофазообразования в смесях индивидуально мезоморфных алканоатов одно- и двухвалентных металлов в литературе не известны.

В настоящей работе изучено влияние катионов свинца на существование жидкокристаллического упорядочения в алканоатных расплавах бинарных смесей одно- и двухвалентных металлов на примере систем деканоатов свинца, лития, натрия и таллия.

Деканоаты лития, натрия и таллия синтезировали согласно методике [5] из карбоната металла и декановой кислоты в метаноле, а деканоат свинца получали метатезисом по методике [2] при добавлении насыщенного водного раствора нитрата свинца к раствору деканоата натрия в метаноле. Деканоаты одновалентных металлов перекристаллизовывали из метанола, а деканоат свинца из горячего бензола. Соли сушили в вакуумном нагревательном шкафу при температурах ниже температур плавления солей. Данные ИК-спектров синтезированных солей свидетельствовали об отсутствии в них воды и кислоты. Образцы готовили в атмосфере очищенного аргона.

Температуры фазовых равновесий в бинарных системах изучали методами политермической поляризационной микроскопии и ДТА. Использовали дериватограф "Паулик–Паулик–Эрдей Q-1500 D" (Венгрия) с платина-платинородиевой термопарой, стандартное вещество Al_2O_3 . Скорость нагрева во всех экспериментах 2.5 град/мин. Измерения проводили в атмосфере аргона.

Поляризационный микроскоп "Ампливал" с нагревательным столиком использовали для идентификации возможной мезофазы, а также для оценки температур фазовых равновесий изотропная

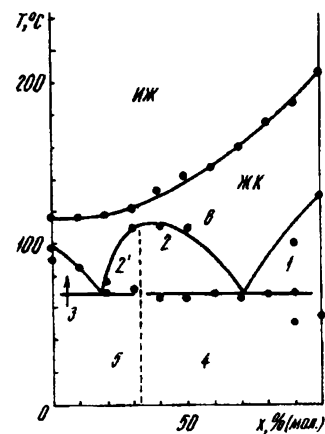
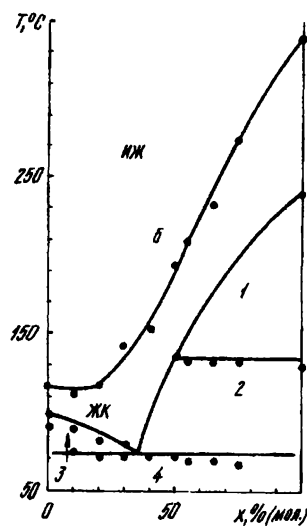
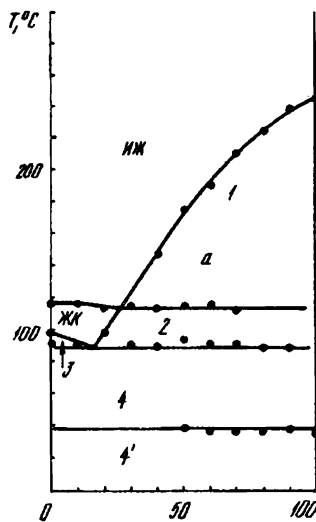
жидкость—кристалл ($T_{пл}$) и изотропная жидкость—мезофаза ($T_{пр}$).

Температуры твердофазных переходов, плавления и просветления синтезированных индивидуальных солей находятся в хорошем соответствии с литературными данными ($\pm 1^\circ$) [2, 6, 7]. Так, деканоат свинца обнаруживает твердофазный переход при 91 °С, плавится с образованием смектической А фазы при 98 °С, которая имеет температуру просветления 116 °С. Деканоат лития имеет один твердофазный переход при 35 °С и плавится без образования мезофазы при 244 °С. Деканоат натрия имеет твердофазный переход при 130 °С, плавится с образованием смектической А мезофазы при 240 °С и переходит в изотропный расплав при 340 °С. Температура просветления смектической А мезофазы деканоата таллия — 207 °С, температура его плавления — 130 °С, один твердофазный переход зафиксирован при 55 °С.

На рисунке приведены диаграммы состояния изученных систем. Во всех случаях наблюдали образование жидкокристаллического раствора (непрерывного или граничного), который при микроскопическом наблюдении имел конфокально-коническую текстуру, характерную для смектика А [8].

Система $\{xC_9H_{19}COOLi + (100-x)(C_9H_{19}COO)_2Pb\}$. Диаграмма состояния системы деканоатов свинца и лития представлена на рисунке, а. В системе образуется граничный жидкокристаллический раствор (смектик А) по эвтектической реакции между твердыми фазами исходных компонентов при 90 °С. Замена катионов свинца на катионы лития вплоть до $x=30\%$ (мол.) очень слабо изменяет термостабильность мезофазы. Метатектическая инвариантная точка, где сосуществуют две жидкие фазы, изотропная и мезоморфная, с твердой фазой, приходится на 113 °С, $x=28\%$ (мол.). Область сосуществования изотропной жидкости и мезофазы менее 1 °С и на диаграмме не указана.

Система $\{xC_9H_{19}COONa + (100-x)(C_9H_{19}COO)_2Pb\}$. Как видно из рисунка, б, непрерывный жидкокристаллический раствор смектической А модификации образуется во всей концентрационной области системы по эвтектической реакции между твердыми фазами исходных компонентов при 73 °С. Значения $T_{пр}$ лежат на линии, которая имеет отрицательные отклонения от аддитивной прямой.



Диаграммы фазовых состояний бинарных систем $\{x\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COOLi} + (100-x)(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO})_2\text{Pb}\}$: 1 — (ИЖ+K_{Li}); 2 — (ЖК+K_{Li}); 3 — (ЖК+K_{рb}); 4, 4' — (K_{Li}+K_{рb}), где K_{Li} и K_{рb} — твердые фазы декааноатов лития и свинца соответственно (а); $\{x\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COONa} + (100-x)(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO})_2\text{Pb}\}$: 1 — (ЖК+K_{Na1}); 2 — (ЖК+K_{Na2}); 3 — (ЖК+K_{рb}); 4 — (K_{Na2}+K_{рb}), где K_{рb} — твердая фаза декааноата свинца, K_{Na1} и K_{Na2} — полиморфные модификации твердой фазы декааноата натрия (б); $\{x\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COOTl} + (100-x)(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO})_2\text{Pb}\}$: 1 — (ЖК+K_{тl}); 2, 2' — (ЖК+K_D); 3 — (ЖК+K_{рb}); 4 — (K_D+K_{тl}); 5 — (K_D+K_{рb}), где K_{тl}, K_{рb} и K_D — твердые фазы декааноатов таллия и свинца, а также конгруэнтно плавящегося соединения D, соответственно (в).

Две ветви кривой плавкости пересекаются в эвтектической точке при 73 °С, $x=35\%$ (мол.). Имеется переходная точка при 133 °С, $x=48\%$ (мол.), где две твердые полиморфные модификации сосуществуют с жидкокристаллическим раствором.

Система $\{x\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COOTl} + (100-x)(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO})_2\text{Pb}\}$. Диаграмма состояния бинарной системы декааноатов таллия и свинца (рисунок, в) свидетельствует об образовании конгруэнтно плавящегося соединения D при вероятном мольном соотношении декааноатов таллия и свинца 1:2. Три ветви кривой плавкости пересекаются в двух эвтектических точках при 69 °С, $x=28\%$ (мол.) и при 66 °С, $x=72\%$ (мол.).

Жидкокристаллический раствор (смектик А) образуется во всей концентрационной области системы. Значения $T_{\text{пр}}$ мезофазы обнаруживают отрицательные отклонения от аддитивной прямой, соединяющей значения $T_{\text{пр}}$ исходных компонентов.

Таким образом, общей закономерностью мезофазаобразования в бинарных системах декааноата свинца с декааноатами одновалентных металлов является отрицательное отклонение $T_{\text{пр}}$ мезофазы от аддитивных значений в случае двух мезоморфных компонентов или постепенное исчезновение жидкокристаллического упорядочения в случае систем с одним мезоморфным компонентом.

Сравнение изученных систем, содержащих декааноаты свинца, с другими системами алканоатов одно- и двухвалентных металлов, например бутиратов щелочноземельных металлов и одновалентных металлов [9, 10], показывает, что все они

подчиняются общей закономерности дестабилизации жидкокристаллического упорядочения, существующего в алканоатах одновалентных металлов, при введении катионов двухвалентного металла. Это приводит к исчезновению мезофазы в системах с одним мезогенным компонентом — алканоатом одновалентного металла [9, 10], либо к отрицательному отклонению $T_{\text{пр}}$ мезофазы от аддитивных значений в системах с двумя мезогенными компонентами — декааноатами свинца и натрия или таллия.

РЕЗЮМЕ. За допомогою методів диференційного термічного аналізу та політермічної поляризаційної мікроскопії досліджені фазові рівноваги в інтервалі температур від 20 до 300 °С і визначені концентраційно-температурні інтервали існування рідких кристалів в бінарних сумішах декааноату свинцю з декааноатами літію, натрію та талію.

SUMMARY. Phase transitions in the temperature interval 20—300 °C and the temperature-composition ranges of liquid crystal formation in binary systems of lead decanoate with lithium, sodium and thallium decanoate have been studied by differential thermal analysis and hot-stage polarization microscopy techniques.

1. Ellis H. A. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. -1986. -139. -P. 281—290.
2. Sanchez Arenas A., Garcia M. V., Redondo M. I., Cheda J. A. R. // Liquid Crystals. -1995. -18. -P. 431—441.
3. Adeosun S. O., Sime S. J. // Thermochim. Acta. -1976. -17. -P. 351—359.
4. Mirnaya T. A., Volkov S. V. // Liquid Crystals. -1994. -16, № 4. -P. 687—692.
5. Labban A. K., Lopez de la Fuente F. L., Cheda J. A. R. et al. // J. Chem. Thermodynamics. -1989. -21. -P. 375—384.

6. Lopez de la Fuente F. L., Cheda J. A. R., Fernandez-Martin F., Westrum E. F. // *J. Chem. Thermodynamics*. -1988. -20. -P. 1137—1148.
7. *Thermodynamic and Transport Properties of Organic Salts*. IUPAC Chemical Data Series N 28/Eds. P.Franzosini, M.Sanesi. -Oxford: Pergamon Press, 1980.
8. Demus D., Richter L. Textures of liquid crystals. -Leipzig: Dt. Verl. fur Grundstoff-industrie, 1980.
9. Mirnaya T. A., Polishchuk A. P., Bereznitski Y. V., Ferloni P. // *J. Chem. Eng. Data*. -1996. -41, № 6. -P. 1337—1339.
10. Mirnaya T. A., Bereznitski Y. V., Volkov S. V. // *Z. Naturforsch.* A. -1996. -51. -P. 867—870.

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

Поступила 27.11.98

УДК 541.138.3

В. С. Кублановский, С. Я. Обловатная

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ СИНТЕТИЧЕСКИХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ УГЛЕЙ В РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

Изучена каталитическая активность синтетических углей, содержащих различное количество азота (1.0—6.0 %) в реакции разложения пероксида водорода. Определены эффективная, адсорбционная константы и скорости реакции. Вычислены величины энергии активации. Высказано предположение о механизме реакции. Показано, что синтетические угли, содержащие 1.2—1.5 % азота, перспективны как матрицы в реакции восстановления молекулярного кислорода в щелочных растворах.

При создании кислородных электродов для электрохимических источников тока в качестве электродных масс или носителей электродных масс и носителей катализаторов широко используют различные углеродные материалы [1]. Обусловлено это тем, что последние, являясь катализаторами реакции восстановления кислорода и имея высокоразвитую поверхность, обладают возможностью модифицирования ее металлами или их координационными соединениями. Это позволяет создавать различные каталитические конструкции на их основе.

Известно, что существует корреляция между активностью катализатора в реакции электрохимического восстановления кислорода и каталитического разложения пероксида водорода [3]. Объясняется это тем, что реакция электрохимического восстановления кислорода протекает через стадию образования и каталитического разложения пероксида водорода на электроде [2]. Поэтому часто применяют эту реакцию как модельную для подбора и оценки катализаторов электрохимического восстановления кислорода.

В работе [4] отмечается каталитическая активность угля СКН-М, содержащего 2.1 % азота, в реакции разложения пероксида водорода, но не определены кинетические параметры процесса.

Целью данной работы было изучение каталитической активности синтетических углей СКН, полученных карбонизацией с последующим активированием азотсодержащего пористого сополимера [5] и содержащих различное количество азота.

Номер катализатора	1	2	3	4	5	6
Содержание азота, %	1.0	1.2—1.5	1.5—2.0	2.0—3.0	3.0—5.0	6.0

Основные характеристики всех катализаторов были одинаковы: насыпная плотность 400—500 г/см³; объем пор 0.55—0.65 см³/г; удельная поверхность 550—600 м²/г.

С целью удаления воздуха из пор перед испытанием навеску катализатора (0.2 г) кипятили в дистиллированной воде в течение 30 мин. Для исследования применяли 6%-й пероксид водорода квалификации "х. ч.", концентрацию которого определяли методом перманганатометрии [6]. Объем раствора в каждом опыте составлял 2 см³. Реакцию разложения осуществляли в 50 см³ 6М раствора КОН.

Каталитическую активность образцов определяли газометрическим методом в термостатируемой ячейке специальной конструкции, что позволяло одновременно с измерением объема выделившегося кислорода измерять потенциал образца относительно насыщенного хлорсеребряного электрода. Процесс каталитического разложения пероксида водорода исследовали в диапазоне температур 20—60 °С.

Скорость реакции разложения пероксида водорода определяли измерением объема выделившегося кислорода во времени. Результаты измерения объемов кислорода приводили к нормальным условиям с учетом парциального давления насыщенного пара. Объем выделившегося газа первоначально замеряли через каждые 15 с, а по истечении 1.5 мин — через 60 с. Процесс проводили при непрерывном перемешивании раствора магнитной мешалкой. Эксперимент считали законченным, когда объем выделившегося кислорода составлял несколько больше половины объема, который может выделиться при полном разложении Н₂О₂.