

кривым титрования низкомолекулярных аминов. Начало кривых соответствует титрованию первичных и концевых групп, средний участок кривых соответствует титрованию иминогрупп [1].

Представляет интерес тот факт, что кривые потенциометрического титрования, полученные для водного раствора ПЭИ и в присутствии растворов KCl различных концентраций, пересекаются в одной точке (рис. 3). Анализируя полученные данные, можно предположить, что в исследованной системе возможно комплексобразование.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гембицкий П. А., Жук Д. С., Каргин В. А. Полиэтиленимин.— М., 1971.— 201 с.
2. Гликман С. А. Введение в физическую химию высокополимеров.— Саратов, 1959.— 187 с.
3. Тагер А. А. Растворы высокомолекулярных соединений.— М., 1951.— 156 с.
4. Бреслер С. Е. Полимерные электролиты // Успехи химии и технологии полимеров.— М., 1957.— 296 с.

УДК 661.635.5

Н. В. Гребенько, А. В. Маргулец, В. В. Печковский, Л. С. Ещенко

#### МИКРОПОРИСТЫЕ АЛЮМОФOSФАТЫ СО СВОЙСТВАМИ ЦЕОЛИТОВ

Важным направлением работ в области синтеза новых адсорбентов и катализаторов является получение цеолитных структур на основе неорганических фосфатов. Согласно литературным данным [1], путем изоморфного замещения кремния на фосфор были получены кристаллические алюмосиликофосфаты со структурой цеолитов типа А, L, P. В работе [2] показана возможность образования кристаллических алюмофосфатов со структурой цеолитов типа эрионита, содалита, а также ряда структур, не имеющих аналогов среди известных молекулярных сит. Однако многие вопросы, касающиеся получения и свойств этих соединений, изучены недостаточно.

Целью данного исследования явилось освещение результатов изучения условий образования микропористых структур на основе фосфата алюминия, а также их адсорбционной способности и термической стабильности.

Синтез кристаллических фосфатов осуществляли пу-

Условия синтеза и характеристика кристаллического продукта

№ образца	Состав исходной смеси		Условия кристаллизации		Характеристика кристаллического продукта				
	$P_2O_5 \cdot Al_2O_3$	Тип реагента	T, К	$\tau$ , ч	Состав цеолита, массовая доля, %			Тип кристаллической структуры	Адсорбционный объем, $\times 10^{-6}$ м <sup>3</sup> /кг
					$Al_2O_3$	$P_2O_5$	$NH_3$		
1	1,0	мочевина	200	30	25,4	37,6	5,3	цеолит типа А	0,27
2	0,6	этилацетат мочевины	160	78	38,9	28,4	0,7	не идентифицирован	0,21
3	1,3	этилацетат мочевины	130	30	24,3	48,3	13,9	не идентифицирован	0,09
4	1,2	бутиланилин третичный	250	100	35,1	46,6	0,9	шабазит	0,22
5	0,9	этилендиамин	200	30	37,9	44,9	2,8	не идентифицирован	0,16
6	1,1	триэтиламин	200	27	37,1	46,7	1,7	не идентифицирован	0,25
7	1,2	циклогексилламин	220	30	36,4	46,8	0,8	эрионит	0,29

тем гидротермальной обработки реакционных гелей, полученных взаимодействием активного золя гидроксида алюминия с концентрированной фосфорной кислотой [3]. Кристаллизацию гидрогеля проводили при температуре  $T=303-523$  К в присутствии органических оснований или мочевины, выполняющих структурно-направляющую роль в процессе синтеза. Кристаллический осадок отделяли от маточного раствора, промывали дистиллированной водой и сушили до достижения постоянной массы. Полученные образцы подвергали термообработке при температуре  $523-873$  К с целью удаления органических молекул из объема микропористых пор.

Идентификацию алюмофосфатов осуществляли рентгенографическим методом на установке ДРОН-3 в монохроматизированном медном излучении. Для исследуемых образцов рассчитывали межплоскостные расстояния и определяли интенсивность рефлексов. Термические превращения микропористых фосфатов алю-

миния изучали с помощью дериватографа МОМ-102 системы «Паулик»; навеска образца составляла 0,3—0,5 г; скорость нагрева 5 К/мин. Адсорбция паров воды исследовалась весовым методом на вакуумной адсорбционной установке с кварцевыми весами Мак-Бена.

Как видно из табл. 1, органические основания и мочевины, применяемые в процессе синтеза, определяют направление кристаллизации алюмофосфатного геля, что приводит к воспроизводимому формированию различных кристаллических структур с развитой системой микропор. Тип структуры исследуемых образцов обусловлен главным образом природой и свойствами структурообразующих реагентов.

В ряде случаев идентификация микропористых фосфатов алюминия как по структуре, так и по способности к поглощению газов и паров подтверждает их близость к эталонным образцам известных цеолитов. Например, в геле, содержащем циклогексилламин, образуется кристаллический алюмофосфат со структурой, близкой к эриониту (табл. 1, образец 7) [4]. При использовании в процессе кристаллизации третичного бутиланилина развитие структуры соответствует образованию шабазита (табл. 1, образец 4). Характерно, что проведение

Таблица 2

Данные рентгенофазового анализа для образцов 2, 3

Образец 2						Образец 3					
<i>d</i> , нм	<i>I</i> , %	<i>d</i> , нм	<i>I</i> , %	<i>d</i> , нм	<i>I</i> , %	<i>d</i> , нм	<i>I</i> , %	<i>d</i> , нм	<i>I</i> , %	<i>d</i> , нм	<i>I</i> , %
10,8	100	3,60	42	1,96	3	7,8	20	2,44	12	1,70	3
8,83	10	3,42	27	1,87	5	6,66	100	2,38	8	1,64	5
7,85	73	3,03	3	1,81	3	5,92	90	2,32	7	1,56	3
7,52	15	2,92	7	1,75	3	4,66	68	2,25	5		
6,66	43	2,63	8	1,73	5	4,43	24	2,16	13		
5,99	60	2,54	12	1,59	3	4,08	13	2,10	9		
5,87	10	2,20	4			3,75	18	2,06	10		
5,42	7	2,41	11			3,49	19	2,02	7		
4,86	16	2,29	7			2,95	56	1,97	4		
4,66	28	2,25	5			2,79	12	1,82	6		
4,43	15	2,16	3			2,63	45	1,80	3		
4,16	7	2,11	3			2,49	7	1,76	3		
3,75	9	2,04	9								

гидротермальной обработки исходного гидрогеля в присутствии мочевины и этилацетата способствует формированию ряда микропористых структур, отличающихся как по химическому составу, так и по свойствам. Согласно рентгенофазовому анализу, образец 1 имеет структуру, близкую к цеолиту типа А, а его адсорбционная способность и молекулярно-ситовое действие определяются размером пор, равным 0,4 нм. Следует заметить, что образованию структуры типа А в системе  $Al_2O_3-P_2O_5-CON_2H_4-C_4H_8O_2$  предшествует кристаллизация микропористых фаз, отвечающих аммонийным и основным алюмофосфатам (табл. 1, образцы 2, 3).

В табл. 2 приведены межплоскостные расстояния  $d$  и интенсивности пиков  $I$  дифрактограмм, соответствующих образцам 2, 3 (см. табл. 1).

Согласно кривым дифференциально-термического анализа (ДТА), для образцов 1, 2, 4, 6, 7 (рис. 1) нали-

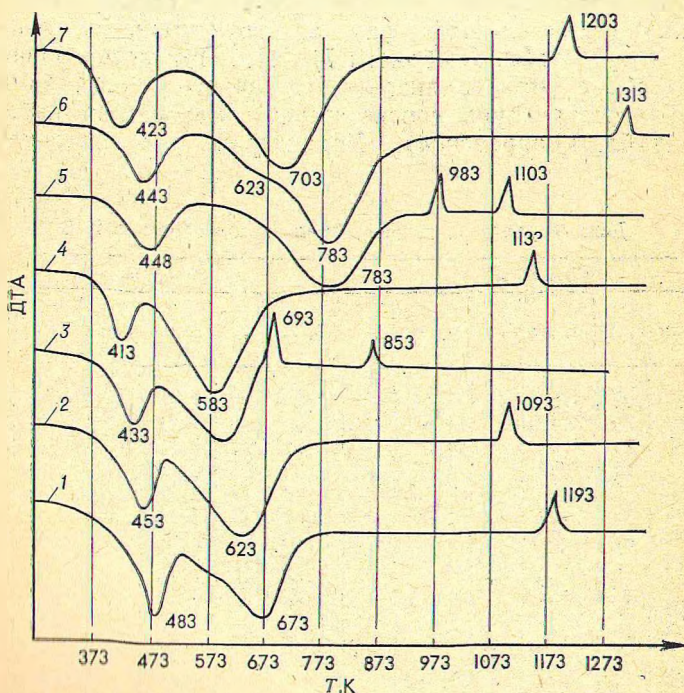


Рис. 1. Кривые ДТА микропористых алюмофосфатов. Номера кривых ДТА приведены согласно табл. 1

чие экзоэффектов, соответствующих перестройке их кристаллических структур, наблюдается в области температур 1093—1313 К. Данные рентгенофазового анализа подтверждают сохранность кристаллических структур этих образцов до температуры экзоэффектов. Изменения на дифрактограммах связаны лишь с некоторым снижением интенсивностей пиков, что, по-видимому, обусловлено их частичной аморфизацией. Для образцов 3, 5

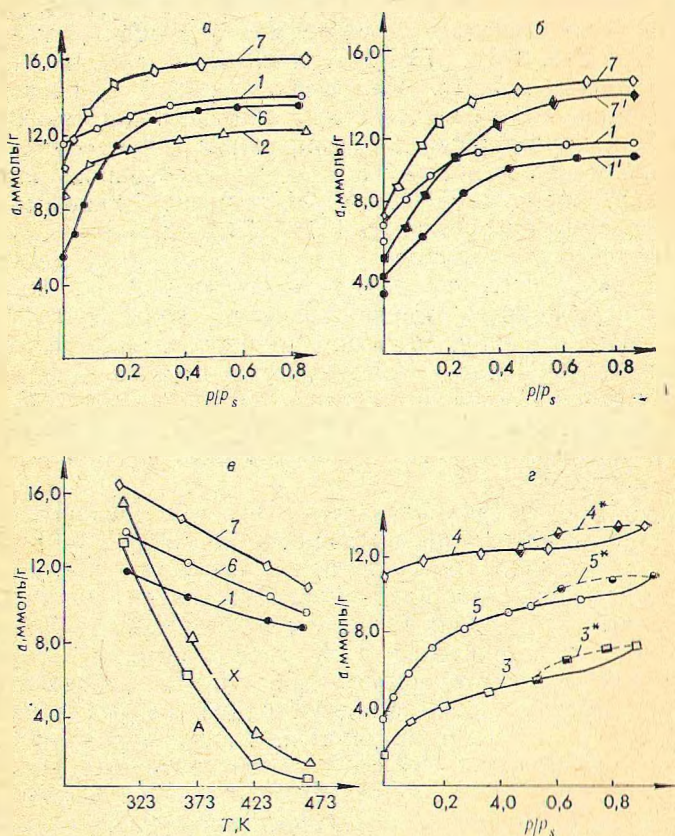


Рис. 2. Адсорбционные свойства микропористых алюмофосфатов:

*a*—изотермы адсорбции паров воды при 293 К; *б*—при 323 К (1, 7) и 373 К (1', 7'); *в*—изобары адсорбции паров воды исследуемых образцов и цеолитов NaA (A) и NaX (X); *г*—изотермы адсорбции паров воды при 293 К для микропористых алюмофосфатов; 3\*—5\*—десорбционные ветви изотерм. Номера кривых приведены согласно табл. 1; *a*—адсорбция;  $p/p_s$ —относительное давление

экзоэффекты на кривых ДТА соответствуют более низкой температурной области, что свидетельствует об их недостаточной устойчивости к действию высоких температур. Эндотермические эффекты, отраженные на кривых ДТА, связаны с процессами дегидратации, протекающими в интервале температур 413—483 К, а также с разложением и удалением органических соединений из объема микроструктурных пор в интервале 673—873 К.

Способность микропористых фосфатов к поглощению паров воды изучалась по изотермам адсорбции, измеренным при 293, 323 и 373 К. При 593 К были сняты и десорбционные кривые. Как видно из рис. 2, а, изотермы адсорбции паров воды имеют круто поднимающиеся участки, характерные для микропористых адсорбентов. Адсорбционные объемы исследуемых образцов имеют значения порядка  $(0,09 \div 0,30) \cdot 10^{-3}$  м<sup>3</sup>/кг. С повышением температуры адсорбции до 323 и 373 К начальные участки изотерм поднимаются менее круто, а предельные величины адсорбции заметно падают (рис. 2, б). Однако, согласно изобарам адсорбции паров воды (рис. 2, в), значения величин адсорбции при повышенных температурах для образцов 1, 6, 7 значительно больше аналогичных значений, полученных для цеолитов NaA и NaX, что говорит о возможности применения этих соединений в высокотемпературных адсорбционных и каталитических процессах.

Необходимо также заметить, что для образцов 3, 4, 6 изотермы адсорбции, полученные при 293 К, не совпадают с десорбционной кривой (рис. 2 г), т. е. имеет место необратимость адсорбции. При более низких относительных давлениях изотермы исследуемых образцов обратимы и характеризуются гистерезисом в области давлений, соответствующих капиллярной конденсации. Данное обстоятельство свидетельствует об удалении из образцов в процессе нагревания и вакуумирования не только адсорбированной воды, но и некоторого количества структурной воды. Из анализа повторных изотерм следует, что структурная вода восстанавливается только при высоких относительных давлениях, близких к насыщению.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Flanigen E. M., Grose R. M. Phosphorus substitution in zeolite Framework // Molec. Sieve Zeolites. — 1971. — Vol. 101. — P. 76 — 101.

2. Wilson St. T., Lok B. M. Aluminophosphate molecular sieves: a new class of microporous crystallin inorganic solids // J. Amer. Chem. Soc.—1982.— Vol. 104.— P. 1146—1147.

3. Гребенько Н. В., Ещенко Л. С., Печковский В. В. Синтез и исследование пористых алюмофосфатов // Журн. неорган. химии.— 1976.— Т. 22, № 9.— С. 2358—2362.

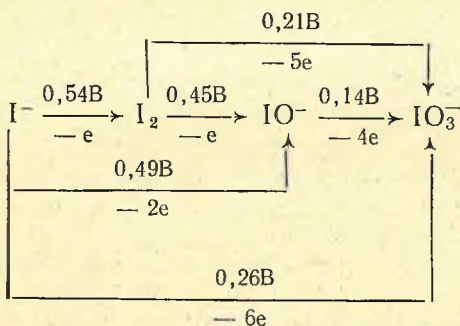
4. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита.— М., 1976.— 252 с.

УДК 541.13

В. И. Асташко, В. В. Романовский

## ОКИСЛЕНИЕ ИОДИДА В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

Существование ряда возможных электродных реакций окисления иодида до иодата в щелочных растворах обуславливает значительную сложность рассматриваемого процесса. Согласно данным работы [1], окислительную диаграмму Латимера в интересующей нас области потенциалов можно представить в виде схемы



Кроме того, в указанном интервале потенциалов окислительно-восстановительные процессы осложняются адсорбцией кислорода и наличием большого количества промежуточных химических стадий и продуктов, образующихся в результате многоступенчатого диспропорционирования иода [1—6]. Последнее может существенно влиять на адсорбционные и электрохимические свойства электродов, направление и скорость электродных реакций.

Учитывая специфические свойства системы, следует отметить, что особый интерес представляет изучение влияния рН и состава раствора на характер и особенности окислительно-восстановительных процессов в иодидных растворах в широкой области потенциалов.