

Л. Д. БЕЛЯКОВА, А. В. КИСЕЛЕВ, И. Е. МИХАЙЛЕНКО,
Г. А. СОЛОЯН, академик В. И. СПИЦЫН

**ГАЗО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ
РАДИОАКТИВНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ И ТЕРМООБРАБОТКИ
НА АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СУЛЬФАТА МАГНИЯ**

Сульфат магния является активным катализатором в реакциях дегидратации спиртов. Введение в него радиоактивного изотопа S^{35} влияет на каталитическую активность (^{1, 2}). При использовании катализатора каталитическая активность не менялась, однако вес катализатора увеличивался благодаря гидратации (³). Представляло интерес исследовать изменение адсорбции различных по природе веществ на поверхности нерадиоактивного и радиоактивного образцов сульфата магния в результате их выдерживания и прокаливания. Для этих целей удобен быстрый и чувствительный газо-хроматографический метод, широко применяемый в настоящее время для изучения дисперсности и адсорбционных свойств твердых тел с малыми удельными поверхностями (⁴).

Образцы сульфата магния: нерадиоактивный ($MgSO_4$) и радиоактивный ($Mg^{35}SO_4$) готовились в идентичных условиях (⁵) и прокаливались при $400^\circ C$ в течение 2 час. Определение удельной поверхности образцов

Таблица 1

| Образцы | Уд. радиоактивность, мС/г | Содержание воды, вес. % | Уд. поверхность, м ² /г |
|---------------|---------------------------|-------------------------|------------------------------------|
| $MgSO_4$ | 0 | 0,97 | 8,4 |
| $Mg^{35}SO_4$ | 46,7 | 1,0 | 9,5 |

по низкотемпературной адсорбции паров азота методом БЭТ и по низкотемпературной адсорбции воздуха (²) дало совпадающие результаты. Характеристики исходных образцов приведены в табл. 1.

Газо-хроматографическое исследование при малых заполнениях поверхности проводилось на хроматографе Хром-1 с пламенно-ионизационным детектором. Длина колонки составляла 50 см, диаметр 0,6 см, количество нерадиоактивного $MgSO_4$ 11,72 г, радиоактивного 10,34 г, скорость газаносителя азота 40—50 мл/мин, температура колонки изменялась от 160 до 245° . Газ-носитель осушался прокаленным цеолитом. В качестве адсорбатов были взяты углеводороды как неспособные к специфическому молекулярному взаимодействию (молекулы группы А — *n*-октан и *n*-нонан), так и способные к специфическому молекулярному взаимодействию (молекулы группы В — бензол) (^{4, 6}). Во всех случаях расчет удерживаемых объемов проведен из симметричных пиков (⁴).

Таблица 2

| Образцы | Уд. радиоактивность, мС/г | Поглощенная доза, эв/г | Удерживаемые объемы V_s , мл/м ² ($160^\circ C$) | |
|---------------|---------------------------|------------------------|---|-------------------------------|
| | | | <i>n</i> -C ₈ H ₁₈ | C ₆ H ₆ |
| $MgSO_4$ | 0 | 0 | 0,16 | 0,95 |
| $Mg^{35}SO_4$ | 33,2 | $3,18 \cdot 10^{20}$ | 0,30 | 1,85 |
| | 31,3 | $3,45 \cdot 10^{20}$ | 0,32 | 1,90 |
| | 23,4 | $5,37 \cdot 10^{20}$ | 0,35 | 1,80 |

В табл. 2 приведены отнесенные к единице поверхности величины удерживаемых объемов V_s *n*-октана и бензола (температура колонки 160°) для $MgSO_4$ и $Mg\dot{S}O_4$, а также удельная активность и поглощенная доза (рассчитанная по методу сравнения площадей) для $Mg\dot{S}O_4$ к моменту измерения.

Величины V_s как у *n*-октана, так и бензола на $Mg\dot{S}O_4$ приблизительно в 2 раза больше, чем для $MgSO_4$. На примере K_2SO_4 показано (⁷), что внутреннее облучение кристаллов повышает концентрацию дефектов в них, при этом на поверхности образца появляются выступы в виде микрокристаллов

и углубления. Большая адсорбционная способность $Mg\dot{S}O_4$ по отношению к углеводородам, молекулы которых имеют разное электронное строение, связана, по-видимому, не только с чисто геометрическим фактором — увеличением шероховатости поверхности, но вообще с энергетической и кристаллохимической неоднородностью поверхности радиоактивного образца (⁸).

Как видно из данных табл. 1, исходные образцы сульфатов магния содержат около 1% воды. Представляло интерес исследовать, как изменяются их адсорбционные свойства по отношению к *n*-углеводородам и бензолу в результате удаления этой воды при прокаливании. Прокаливание образцов проводилось непосредственно в хроматографической колонке в токе сухого азота в течение определенного времени. Удельная поверхность образцов при этом практически не изменялась. Было изучено изменение удерживаемых объемов *n*-нонана и бензола на $MgSO_4$ и

$Mg\dot{S}O_4$ в зависимости от времени прокалывания образцов. Измерения удерживаемых объемов проводились на свежeproгретых образцах сульфатов магния. На рис. 1 приведены зависимости V_s *n*-нонана и бензола от времени прогрева при $400-500^\circ$ для нерадиоактивного и радиоактивного образцов сульфата магния. При прогреве образцов в течение 4–8 час. при 400° наблюдается рост удерживаемых объемов *n*-нонана и бензола. Особенно резкое увеличение удерживаемых объемов бензола наблю-

дается для образца $Mg\dot{S}O_4$. Если для исходных образцов удерживаемый объем C_6H_6 на радиоактивном образце сульфата магния в 2 раза превышал удерживаемый объем на нерадиоактивном образце (соотношение такое же, как для неспецифически адсорбирующегося *n*-нонана), то после прогрева образцов при 400° в течение 4 час. удержи-

ваемый объем C_6H_6 на $Mg\dot{S}O_4$ больше удерживаемого объема C_6H_6 на $MgSO_4$ приблизительно в 6 раз. На рис. 2 приведены построенные по данным рис. 1 зависимости отношения удерживаемых объемов бензола к *n*-нонану от времени прогрева образцов при $400-500^\circ$. Это отношение отражает вклад специфического взаимодействия молекул бензола в основном с катионами Mg^{2+} . Оно растет со временем прогрева образцов при 400° главным образом

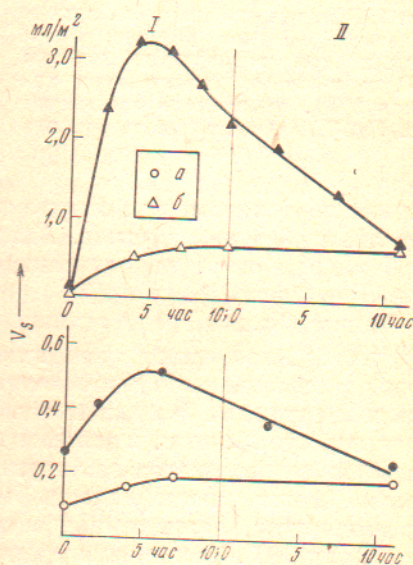


Рис. 1. Зависимость удерживаемых объемов V_s *n*-нонана (а) (температура колонки 200°) и бензола (б) (температура колонки 245°) от времени прокалывания $MgSO_4$ при 400° (I) и 500° С (II). Белые точки — образец нерадиоактивный, черные точки — радиоактивный

в течение первых 4 час., причем этот рост значительно больше для радиоактивного образца.

Увеличение адсорбционной способности сульфатов магния при прокаливании в течение первых 4 час., вероятно, связано с удалением воды с их поверхности. Удаление воды при прогреве освобождает ионы Mg^{2+} на поверхности сульфата. Поверхность безводного сульфата магния несет сосредоточенные в двухзарядных катионах Mg^{2+} положительные заряды, в то время как отрицательный заряд рассредоточен на связях большого комплексного аниона SO_4^{2-} . Как и в случае $BaSO_4$ (9), это ведет к сильному специфическому молекулярному взаимодействию л-электронов бензола с двухзарядными катионами магния. Поэтому прокаливание приводит к росту специфичности этого адсорбента. Для

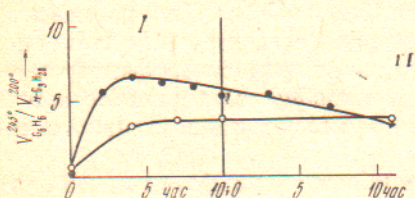


Рис. 2. Зависимость отношений удерживаемых объемов бензола, измеренных при температуре колонки 245° , к *n*-нонану (температура колонки 200°), от времени прокаливания $MgSO_4$. Обозначения те же, что на рис. 1

радиоактивного $MgSO_4$, кроме того, удаление воды делает более доступными дефекты на поверхности, связанные с внутренним облучением образца. Однако при длительном прогреве образцов при 400 и 500° (рис. 1) на радиоактивном образце наблюдается уменьшение удерживаемых объемов как бензола, так и *n*-нонана, а также их отношения (рис. 2) до значений, близких к значениям удерживаемых объемов на нерадиоактивном образце сульфата магния. Это вызывается, вероятно, сглаживанием поверхности при отжиге за счет удаления накопившихся в радиоактивном образце дефектов. Аналогичное влияние прокаливания на адсорбционные свойства радиоактивного образца наблюдалось ранее для сульфата бария (8).

Таким образом, радиоактивные образцы сульфатов, содержащие ионы SO_4^{2-} с S^{35} , проявляют значительно более сильную адсорбцию углеводородов, молекулы которых относятся как к группе В (содержат л-связи), так и к группе А (содержат только σ-связи), по сравнению с нерадиоактивными сульфатами. Удаление воды при прокаливании увеличивает адсорбцию углеводородов как группы В, так и группы А, причем особенно сильно растет специфичность молекулярной адсорбции ароматических углеводородов, достигающая максимума после прокаливания в течение 5 час. при 400° . Увеличение продолжительности и повышение температуры прокаливания, устраняя неоднородность поверхности, приводит к уменьшению адсорбции на радиоактивном образце и к сближению ее с адсорбцией на нерадиоактивном образце. При этом сохраняется весьма высокая специфичность адсорбции ароматических углеводородов, связанная с наличием на поверхности положительных зарядов, сосредоточенных в катионах Mg^{2+} малого радиуса.

Таким образом, радиоактивные образцы сульфатов, содержащие ионы SO_4^{2-} с S^{35} , проявляют значительно более сильную адсорбцию углеводородов, молекулы которых относятся как к группе В (содержат л-связи), так и к группе А (содержат только σ-связи), по сравнению с нерадиоактивными сульфатами. Удаление воды при прокаливании увеличивает адсорбцию углеводородов как группы В, так и группы А, причем особенно сильно растет специфичность молекулярной адсорбции ароматических углеводородов, достигающая максимума после прокаливания в течение 5 час. при 400° . Увеличение продолжительности и повышение температуры прокаливания, устраняя неоднородность поверхности, приводит к уменьшению адсорбции на радиоактивном образце и к сближению ее с адсорбцией на нерадиоактивном образце. При этом сохраняется весьма высокая специфичность адсорбции ароматических углеводородов, связанная с наличием на поверхности положительных зарядов, сосредоточенных в катионах Mg^{2+} малого радиуса.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
29 VII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Викт. И. Спицын, И. Е. Михайленко, О. М. Петрова, Кинетика и катализ, 6, 735 (1965). ² Викт. И. Спицын, О. М. Петрова, И. Е. Михайленко, ДАН, 187, 824 (1969). ³ Викт. И. Спицын, И. Е. Михайленко, В. Ф. Чуваев, ДАН, 162, 1346 (1965). ⁴ А. В. Киселев, Я. И. Яшин, Газо-адсорбционная хроматография, «Наука», 1967. ⁵ И. Е. Михайленко, О. М. Петрова, ДАН, 176, 627 (1967). ⁶ А. В. Киселев, ЖФХ, 41, 2470 (1967). ⁷ В. В. Громов, ЖФХ, 43, 1845 (1969). ⁸ Л. Д. Белякова, В. В. Громов и др., Радиохимия, № 4, 410 (1962). ⁹ L. D. Belyakova, A. V. Kiselev, G. A. Soloyan, Chromatographia, 3, 254 (1970).