

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУЛЬФАТОВ НАТРИЯ И МЕДИ

А. М. КАЛПАКЯН, А. Ж. КОСОЯН и А. А. ТАТЕВОСЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 29 I 1982

Исследованы некоторые газохроматографические свойства сульфатов натрия и меди. Методом Барера [1] определены дифференциальные теплоты адсорбции нормальных и ароматических углеводородов. Установлено, что сульфат натрия по сравнению с сульфатом меди обладает значительно меньшей специфичностью межмолекулярного взаимодействия с ароматическими углеводородами, большей селективностью и однородностью поверхности и может быть применен в качестве адсорбента в аналитической газовой хроматографии для быстрого разделения смесей ароматических углеводородов и биологически активных бромпроизводных насыщенных углеводородов.

Рис. 3, библи. ссылок 9.

Ранее нами изучены газохроматографические свойства некоторых сульфатов [2] и хлоридов двухвалентных металлов [3, 4, 6] и показана возможность их применения в качестве адсорбентов в газовой хроматографии для разделения смесей ароматических углеводородов [2] и изомеров легких углеводородов [3, 4].

В настоящей работе приводятся сравнительные газохроматографические свойства сульфатов одновалентного натрия и двухвалентной меди.

Экспериментальная часть

Промышленные образцы сульфатов натрия и меди содержат кристаллогидратную воду. Удаление ее производилось нагреванием образцов $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ до 250, а $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ до 200° [7], в течение 20 ч с постепенным повышением температуры (до 100, 120, 140, 160, 200, 250° в течение 2, 3, 3, 4, 4, 4 ч, соответственно).

Удельные поверхности полученных образцов Na_2SO_4 и CuSO_4 , измеренные методом [8], составляли соответственно 0,42 и 0,19 м²/г.

Газохроматографические исследования проводились на приборе «Цвет-3» с пламенно-ионизационным детектором. Колонки наполняли солью фракции 0,25—0,4 мм ($l = 1$ м, $d_{\text{внутр}} = 3$ мм), температура колонки 80—200°. Газ-носитель—азот (предварительно осушенный свежепрокаленным цеолитом) с объемной скоростью $W_{\text{N}_2} = 40$ мл/мин.

Термостатирование колонок при 250°— Na_2SO_4 и при 200°— CuSO_4 в течение 2 ч.

Результаты и их обсуждение

С целью выявления специфического межмолекулярного взаимодействия поверхностей Na_2SO_4 и CuSO_4 с ароматическими углеводородами

были определены начальные, дифференциальные теплоты адсорбции нормальных и ароматических углеводородов с помощью прямолинейных зависимостей $\lg V_R/T$ от $1/T$ (рис. 1). С помощью прямых линий методом [1] оценены вклады энергии специфического межмолекулярного взаимодействия ароматических углеводородов в общую теплоту адсорбции $\Delta q_{\text{дифф}}$:

$$\Delta q_{\text{специф}} = q_{1, \text{ст. C}_6\text{H}_6} - q_{1, \text{ст. н-алк}}$$

Определенные таким способом $\Delta q_{\text{специф}} = 5,86 \text{ кДж/моль}$ для Na_2SO_4 и $17,57 \text{ кДж/моль}$ для CuSO_4 .

Такое различие специфического взаимодействия Na_2SO_4 и CuSO_4 с ароматическими углеводородами по всей вероятности, определяется как выходящими на поверхность сконцентрированными положительными зарядами [9], так и остаточным количеством кристалловодной воды на поверхности CuSO_4^* .

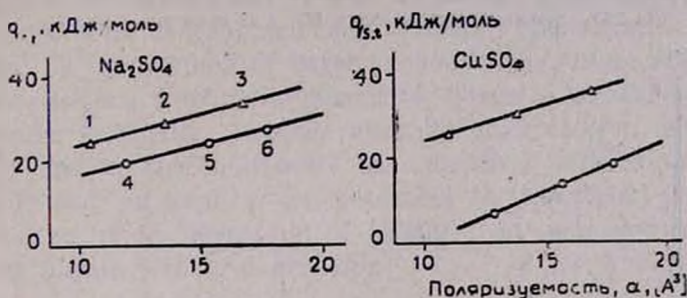


Рис. 1. Зависимость начальных теплот адсорбции ($q_{\text{ст. 1}}$, кДж/моль) от общей поляризации молекул (α , $\text{\AA}^3$) на Na_2SO_4 и CuSO_4 . Δ — ароматические, $\circ$ — предельные углеводороды. 1 — бензол, 2 — толуол, 3 — этилбензол, 4 — гексан, 5 — гептан, 6 — октан.

Na_2SO_4 и CuSO_4 с различными специфическими поверхностями испытывались в аналитической газовой хроматографии для выявления их способности разделять газовые смеси.

Хроматографические пики на CuSO_4 (рис. 2а), по сравнению с пиками на Na_2SO_4 (рис. 2б), размыты (асимметричны), и смесь ароматических углеводородов разделяется сравнительно в большем промежутке времени (за 7 мин), в то время как на Na_2SO_4 эта же смесь разделяется за 3 мин. Одновременно показано, что сульфат натрия обладает большей эффективностью разделения веществ при мало отличающихся значениях относительных времен удерживания, что подтверждено хроматографированием смеси биологически активных бромпроизводных насыщенных углеводородов, которые элюируются по мере возрастания температуры кипения анализируемых компонентов (рис. 3).

Из приведенных данных можно заключить, что сульфат натрия можно применять для разделения бромпроизводных насыщенных и ароматических углеводородов в газоадсорбционном варианте элюирования.

* Термообработка при более высокой температуре не производилась, т. к. при этом возникает опасность превращения сульфата меди в окись меди.

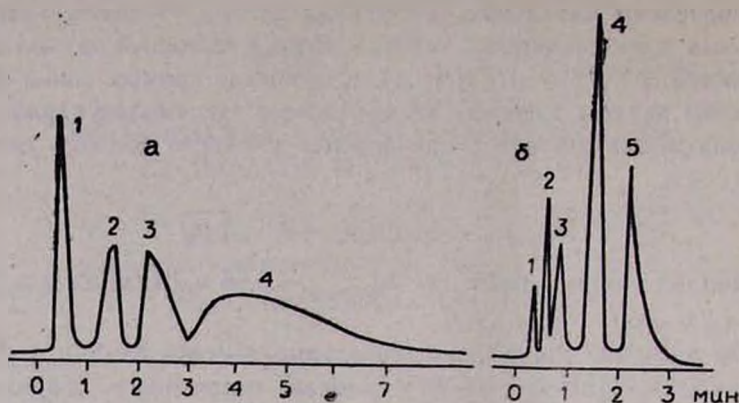


Рис. 2. Хроматограммы разделения ароматических углеводородов: а. 1 — бензол, 2 — толуол, 3 — этилбензол, 4 — изопропилбензол; б. 1 — бензол, 2 — хлорбензол, 3 — толуол, 4 — этилбензол, 5 — изопропилбензол, а — на CuSO_4 , температура колонки 100° , б — на Na_2SO_4 , температура колонки 80° . Газ-носитель — азот.

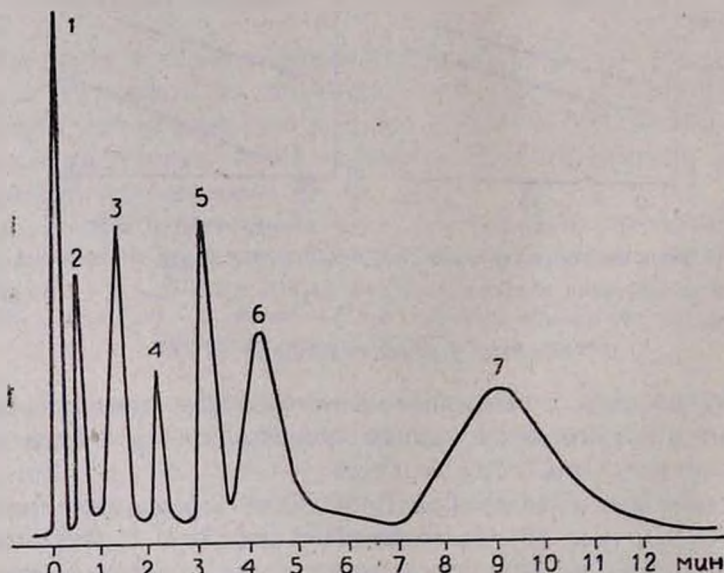


Рис. 3. Хроматограмма разделения смеси ряда бромпроизводных насыщенных углеводородов (1 — этилбромид, 2 — пропилбромид, 3 — изобутилбромид, 4 — бутилбромид, 5 — изопентилбромид, 6 — пентилбромид, 7 — гептилбромид) на Na_2SO_4 . Температура колонки 180° , газ-носитель — азот.

ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ԵՎ ՊՂՆՁԻ ՍՈՒԼՏԱՏՆԵՐԻ ԳԱՋԱՅԻՆ ՔՐՈՄԱՏՈԳՐԱՖԻԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ա. Մ. ԿԱԼԱՎՅԱՆ, Հ. Ժ. ԿՈՍՈՅԱՆ և Ա. Ա. ԹԱԴԵՎՈՍՅԱՆ

Գաղալին քրոմատոգրաֆիական անալիզի մեթոդով հետազոտված են նատրիումի և պղնձի սուլֆատների աղսորդքիոն հատկությունները: Այդ աղերի մակերեսների առանձնահատկությունը բացահայտելու համար փոքր զրոյա-

կան լցումների տակ Բարերի մեթոդով որոշվել են սահմանային և արոմատիկ ածխաջրածինների ադսորբցիայի դիֆերենցիալ ջերմությունները: Պարզվել է, որ նատրիումի սուլֆատը պղնձի սուլֆատի համեմատությամբ օժտված է արոմատիկ ածխաջրածինների հետ միջմոլեկուլային փոքր առանձնահատուկ փոխազդեցությամբ, մակերեսի մեծ ընտրողականությամբ և համասեռությամբ, և կարող է օգտագործվել որպես ադսորբենտ զազային քրոմատոգրաֆիայում մոտ ֆիզիկաքիմիական հատկություններով որոշ նյութերի խառնուրդները բաժանելու համար:

THE GAS CHROMATOGRAPHIC PROPERTIES OF SODIUM AND COPPER SULPHATES

A. M. KALPAKIAN, A. Zh. KOSSOYAN and A. A. TATEVOSSIAN

The adsorption properties of sodium and copper sulphates have been studied by the method of gas chromatography. The differential heats of adsorption of saturated and aromatic hydrocarbons have been determined by the method of Barer to reveal the surface specificities of these salts. Sodium sulphate appeared to possess a smaller specificity of intermolecular interaction between aromatic hydrocarbons and a greater selectivity and surface uniformity as compared with copper sulphate and thus it can be used as an adsorbent in analytical gas chromatography for the rapid separation of mixtures of such substances which have close physico-chemical properties.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. M. Barrer, J. Colloid Interface Sci., 21, 415 (1966).
2. L. D. Belyakova, A. V. Kiselev, G. A. Soloyan, Chromatographia, 3, 254 (1970).
3. L. D. Belyakova, A. M. Kalpakian, A. V. Kiselev, Chromatographia, 7, 14 (1974).
4. L. D. Belyakova, A. M. Kalpakian, J. of Chromatography, 91, 699 (1974).
5. А. В. Киселев, В. Н. Древинг, Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии, Изд. МГУ, 1973.
6. А. М. Калпакян, Л. А. Мартиросян, А. С. Оганесян, Г. А. Солоян, А. К. Тароян, Арм. хим. ж., 34, 460 (1981).
7. М. Е. Позин, Технология минеральных солей, II изд. Л., 1961.
8. В. М. Самойлов, А. Н. Рябов, Кин. и кат., 19, вып. 1, 250 (1978).
9. А. В. Киселев, Я. И. Яшин, Газоадсорбционная хроматография, Изд. «Наука», М., 1967.