

5. Мардоян В. А., Тавадян Л. А., Налбандян А. Б. — Хим. физика, 1985, т. 4, № 7, с. 954.
6. Дебай П. — Полярные молекулы, М., ГОНТИ, 1931.
7. Дзюба С. А., Цветков Ю. Д. — ЖСХ, 1987, т. 28, № 3, с. 15.
8. Дзюба С. А., Кригер Ю. Г., Семенов А. Р., Эргашов У. У. — Хим. физика, 1988, т. 7, № 6, с. 752.
9. Ахадов А. Ю. — Диэлектрические свойства чистых жидкостей. М., Изд. «Стандартов», 1972, с. 209.
10. Лебедев Я. С., Цветков Ю. Д., Воеводский В. В. — Кин. и кат., 1960, т. 1, № 3, с. 496.
11. Быстрицкая Е. В., Карпунин О. Н., Карпович Т. С. — ДАН СССР, 1977, т. 235, № 3, с. 607.
12. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. — Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М., Наука, 1982, 358 с.
13. Денисов Е. Т. — Кин. и кат., 1987, т. 17, с. 3.
14. Гаммет Л. Р. — Физическая органическая химия. М., Мир, 1972, 534 с.

Армянский химический журнал, т. 44, № 1, стр. 15—19 (1991 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.183+543.544

ХЛОРИД АЛЮМИНИЯ КАК АДСОРБЕНТ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

А. М. КАЛПАКЯН и А. К. ТАРОЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 14 III 1989

Исследованы газохроматографические свойства хлорида алюминия в чистом виде и нанесенном на силохром. Специфичность адсорбента оценена по разности дифференциальных теплот адсорбции ароматических и нормальных углеводородов. Установлена возможность применения $AlCl_3$, нанесенного на силохром, для газохроматографического разделения смесей легких, ароматических углеводородов и изомерных галогенпроизводных бутена.

Рис. 3, библиограф. ссылок 9.

Исследование адсорбционных и газохроматографических свойств неорганических солей, как в чистом виде, так и нанесенных на разные носители, показывает, что они проявляют высокую селективность, чувствительны к структурным параметрам анализируемых молекул адсорбентов и успешно применяются при разделении и идентификации сложных смесей, состоящих из соединений с близкими физико-химическими свойствами [1—7].

Ранее нами были изучены газохроматографические свойства хлоридов и сульфатов ряда двухвалентных металлов [3—6].

В настоящей работе представлены сравнительные газохроматографические свойства хлорида трехвалентного алюминия с хлоридами Ni, Co, Ba [3]. Исследованы газохроматографические свойства хлорида алюминия как в чистом виде, так и нанесенного на силохром.

Экспериментальная часть

Промышленный образец хлорида алюминия представляет кристаллогидрат $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Для получения безводного хлорида алюминия кристаллогидрат был откачан в интервале температур 120—260° в течение 10 ч с постепенным повышением температуры до полного удаления кристаллогидратной воды. Модифицирование силохрома хлоридом алюминия проводилось в водном растворе, содержащем 10% соли от массы сухого силохрома.

Термообработка модифицированного образца производилась при указанном для чистого хлорида режиме. В качестве адсорбента-носителя использовался силохром с удельной поверхностью $S = 80 \text{ м}^2/\text{г}$.

Газохроматографические исследования проводились на хроматографе «Цвет-3» с пламенно-ионизационным детектором. Стеклообразные колонки ($l = 1 \text{ м}$, $d = 3 \text{ мм}$) наполняли образцами фракций 0,25÷0,4 мм.

Газ-носитель—азот (предварительно осушенный ожежепрокаленным цеолитом) с объемной скоростью $W = 40 \text{ мл/мин}$. Термостатирование колонок—при 200—260°.

Обсуждение результатов

Специфичность адсорбентов на основе хлорида алюминия оценивалась по начальным дифференциальным теплотам нормальных и ароматических углеводородов с использованием прямолинейных зависимостей $\lg V_R/T$ от $1/T$. На рис. 1 приведены зависимости этих теплот от общей поляризуемости молекул адсорбата, с помощью прямых линий методом Барера [8] определен вклад энергии специфического межмолекулярного взаимодействия ароматических углеводородов в общую теплоту адсорбции $\Delta q_{\text{специф.}}$:

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

Для чистого хлорида алюминия определенный таким образом $\Delta q_{\text{специф.}}$ составляет 10,2 кДж/моль.

Известно, что специфичность адсорбента по отношению к ароматическим углеводородам характеризуется выходящими на поверхность концентрированными положительными зарядами [9]. Из величины теплоты адсорбции специфического взаимодействия $\Delta q_{\text{специф.}} = 10,2 \text{ кДж/моль}$, видно, что хлорид алюминия с ионами на поверхности Cl^- и Al^{3+} занимает промежуточное положение между адсорбентами второй и третьей групп, по классификации Киселева [9]. Интересно отметить, что при нанесении AlCl_3 на силохром, как и в случаях BaCl_2 , NiCl_2 и CoCl_2 [3], независимо от природы катиона хлорида, специфичности всех модифицированных образцов примерно одинаковы (15,5 кДж/моль) (рис. 2). Это подтверждает высказанное на основании изучения изотерм адсорбции ксенона [3] предположение о том, что при модифицировании силохрома хлоридами в основном образуется поверхность с выходящими наружу Cl^- ионами. По всей ве-

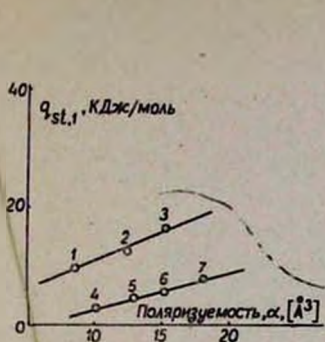


Рис. 1. Зависимость начальных теплот адсорбции ($q_{st,1}$, кДж/моль) от общей поляризуемости молекул (α , Å³) на $AlCl_3$. Δ — ароматические углеводороды, $\circ$ — предельные углеводороды. 1 — бензол, 2 — толуол, 3 — этилбензол, 4 — гексан, 5 — гептан, 6 — октан, 7 — нонан.

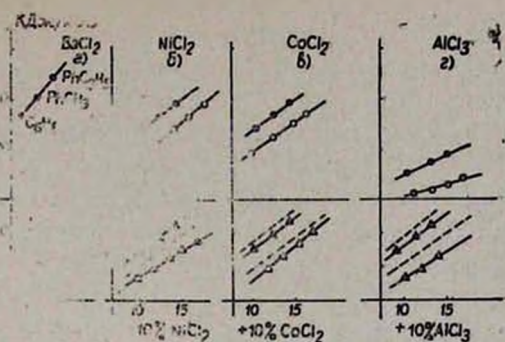


Рис. 2. Зависимость теплот адсорбции $q_{st,1}$ на поверхности чистых и нанесенных на силихром солей ($BaCl_2$, $NiCl_2$, $CoCl_2$, $AlCl_3$) для нормальных (белые точки) и ароматических (черные точки) углеводородов от величины общей поляризуемости их молекул. Пунктирные прямые относятся к чистому силихрому: верхняя прямая 1 — ароматические углеводороды; нижняя 2 — нормальные углеводороды.

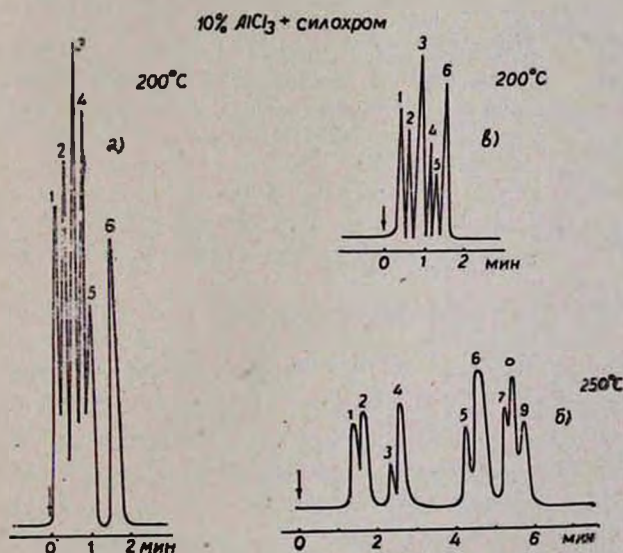


Рис. 3. Хроматограммы разделения на 10% $AlCl_3$ + силихроме, откачанном до 250°: а) легких углеводородов: 2 — метан, этан, 4 — пропан, 5 — бутан, 6 — пентан; б) ароматических углеводородов: 1 — бензол, 2 — Cl-бензол, 4 — толуол, 5 — этилбензол, 6 — изопропилбензол, 7, 8, 9 — о, м, п-ксилолы; в) хлорпроизводные бутена: 1 — 1,3-дихлорбутен-2, цис, 2 — 1,3-дихлорбутен-2, транс, 3 — 2,4-трехлорбутен-2, транс, 4 — 2,3,4-трихлорбутен-2, цис, 5 — 2,3,4-трихлорбутен-1, цис, 6 — 2,2,3-трихлорбутен-1, цис.

роятности, при модифицировании силохрома хлоридами различных металлов происходят поверхностные химические реакции между хлоридами и гидроксильными группами силохрома, при этом на поверхности образуются группы OMeCl . Модифицированные образцы, имея одинаковую специфичность, проявляют индивидуальные разделительные свойства при применении их в газовой хроматографии, вследствие наличия на поверхности разных металл-ионов.

На рис. 3^a приведена хроматограмма разделения легких углеводородов на модифицированном AlCl_3 силохроме при 200° , на рис. 3^b — хроматограмма разделения ароматических углеводородов, а на 3^c — хроматограмма разделения изомерных хлорпроизводных бутена. Хроматограммы показывают, что, как и ранее исследованные адсорбенты на основе хлоридов, эти адсорбенты также проявляют высокую селективность, быстро разделяя изомерные вещества с близкими физико-химическими свойствами.

ԱԼՅՈՒՄԻՆԻ ՔԼՈՐԻԴԸ ՈՐՊԵՍ ԱԴՍՈՐԲԵՆՏ ԳԱԶԱՅԻՆ ՔՐՈՄԱՏՈԳՐԱՖԻԱՅԻՆՈՒՄ

Ա. Մ. ԿԱԼՊԱԿՅԱՆ և Ա. Կ. ԲԱՌՈՅԱՆ

Հետազոտված են մաքուր և սխիզրոմի վրա նստեցրած ալյումինի քլորիդի գազային-քրոմատոգրաֆիկ հատկությունները: Ադսորբենտի սպեցիֆիկությունը գնահատված է արոմատիկ և նորմալ ածխաջրածինների դիֆերենցիալ շերմությունների տարբերությամբ: Ցույց է տրված, որ սխիզրոմի վրա նստեցրած AlCl_3 -ը կարելի է օգտագործել թեթև, արոմատիկ ածխաջրածինների և բուտենի իզոմերային հալոգեն ածանցյալների բաժանման համար:

ALUMINUM CHLORIDE AS AN ADSORBENT FOR GAS-CHROMATOGRAPHY

A. M. KALPAKIAN and A. K. TAROYAN

Gas-chromatographic adsorption properties of AlCl_3 have been studied. A selectivity of the adsorbent has been estimated by the difference in differencial heats of adsorbition of aromatic and saturated hydrocarbons. It has been shown the possibility of use of AlCl_3 applied to silochrom surface for gas-chromatographic separation of the mixtures of light aromatic hydrocarbons as well as isomeric halogen-containing derivatives of butene.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Belyakova L. D., Kiselev A. B., Soloyan G. A. — Chromatographia, 1970, v. 3, p. 254.
2. Белякова Л. Д., Киселев А. В., Солоян Г. А. — ЖАХ, 1972, № 27, с. 118.
3. Belyakova L. D., Kalpakian A. M., Kiselev A. V. — Chromatographia, 1974, v. 7, № 1, p. 13.
4. Белякова Л. Д., Калпакян А. М., Киселев А. В. — Колл. ж., 1973, т. 35, с. 906.
5. Belyakova L. D., Kalpakian A. M. — J. Chromatogr., 1974, v. 91, p. 699.

6. Калпакян А. М., Косоян А. Ж., Татевосян А. А. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 7, с. 438.
7. Belyakova L. D., Kiselev A. B., Strokina L. M. — Chromatographia, 1985, v. 20, № 9, p. 519.
8. Barrer R. M. J. — Colloid Interface Sci., 1966, v. 21, p. 415.
9. Авгуль Н. Н., Киселев А. В., Пошкус Д. П. — Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М., Химия, 1975, с. 385.

Армянский химический журнал, т. 44, № 1, стр. 19—25 (1991 г.)

УДК 666.862.011.658.567:548.75

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФТОРСОДЕРЖАЩЕГО КРЕМНЕГЕЛЬ-ОТХОДА С ИЗВЕСТКОВЫМ МОЛОКОМ

Г. Г. МАРТИРОСЯН, Н. О. ЗУЛУМЯН, Ю. С. САРКИЗОВА и Э. Б. ОВСЕПЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армении, Ереван

Поступило 15 XII 1987

Изучен механизм взаимодействия фторсодержащего кремнегель-отхода с известковым молоком в гидротермальных условиях при 95° и продолжительности 2—3 ч. Выявлено, что при введении гидроксида кальция идет образование вначале фторида кальция, а освободившиеся алюминий и кремний, находящиеся в исходном кремнегеле в виде AlF_3 и H_2SiF_6 , образуют гидратированные мотивы произвольного строения и состава. Затем идет связывание и упаковка этих мотивов, вследствие чего образуется непрерывный ряд гидрогранатов. Показано, что в кристаллическую решетку трехкальцевого гидроалюмината входит тот кремний, который в исходном кремнегелевом отходе находится в виде H_2SiF_6 . Заключительным процессом обработки системы кремнегелевый отход—известковое молоко является образование гидросиликата кальция серии C—S—H (I).

Рис. 3, табл. 1, библиограф. ссылки 11.

Известно, что при производстве фтористого алюминия образуется большое количество кремнегелевого отхода, для утилизации которого проделаны многочисленные работы [1]. Одним из разработанных методов является обработка суспензии отхода известковым молоком в гидротермальных условиях (95°) при постоянном перемешивании (1—3 ч), при котором можно получить тонкодисперсный белый продукт различного состава и свойств [2].

В данной работе сделана попытка выяснить механизм взаимодействия исходных компонентов в зависимости от содержания фтористых соединений в исходном кремнегелевом отходе и от дозировки известкового молока.

Для проведения экспериментов были приготовлены водные растворы по отдельным растворимым компонентам отхода (AlF_3 , H_2SiF_6) с различной концентрацией на основе соответствующих химических реагентов с добавкой чистого $SiO_2 \cdot mH_2O$ или без него, а также использовали раствор, полученный путем промывки кремнегелевого отхода горячей водой, и суспензию кремнегелевого отхода.