

1. Картофлицька А.П., Клеп В.З., Новіков В.П. Розвиток хімії хіноїдних сполук // Вісн. ДУ "Львівська політехніка". – 1997. – № 332. – С. 207–210. 2. Лис Р.І., Литвин Б.Л., Білосор Т.К., Колесніков В.Т. Синтез бензотриазолу з хіноїдним фрагментом // Вісн. Львів. політехн. ін-ту. – 1992. – № 260. – С. 36. 3. Лис Р.І., Литвин Б.Л., Білосор Т.К., Колесніков В.Т. Реакції 2,3-бензотриазоліл-1,4-нафтохінону з О,- N-нуклеофілами // Вісн. ДУ "Львівська політехніка". – 1994. – № 276. – С. 46–47. 4. Губрій З.В. Синтез та властивості гемінальних дихлорпохідних 1,2- та 1,4-нафтохінонів: Автореф. дис. ...канд. хім. наук. – Львів, 1999. 5. Смірнова О.Я., Полюжин І.П., Клеп В.З., Ятчишин Й.Й. Характеристики розділення похідних 1,4-нафтохінону в обернено-фазовій вискоефективній рідинній хроматографії // Тез. доп. Всеукр. (з міжнародною участю) конференції з аналітичної хімії присвяченої 100-річчю від дня народження професора М.П.Комаря. – Харків, 15–19 травня 2000. С. 250. 6. Пецев Н., Коцев Н. Справочник по газовой хроматографии : Пер с болг. В.М. Муллера, Под ред. В.Г. Березкина, К.И. Сакодынского. – М., 1987. – 260 с. 7. Схунмакерс П. Оптимизация селективности в хроматографии: Пер. с англ. А.В. Родионова; Под ред. В.А. Даванкова. – М., 1989. – 399 с.

УДК 543.544

І.М. Жибак

Львівський медичний університет ім. Д. Галицького,
кафедра загальної, неорганічної та фізколоїдної хімії

ХРОМАТОГРАФІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ФОРМОВАНИХ ЦЕОЛІТІВ AgNaY і CuNaY

© Жибак І. М., 2001

Розглянуто вплив температури і ступеня зміщення Na^+ катіонами Ag^+ і Cu^{2+} у формованому промисловому цеоліті NaY на селективність і хроматографічне затримування обох оксидів вуглецю та інших газів. Знайдено оптимальні умови для вилучення, концентрування та хроматографічного аналізу мікродомішок оксиду вуглецю (II) у забрудненому повітрі.

The aim was to make modification on the base of formed industrial zeolite NaY by exchanging parts of ion Na^+ for cation Ag^+ and Cu^{2+} by the gas chromatographic method, which we have used before. The receiving results must be used to find optimal temperature and sorbents to recommend them for adsorption, extraction and chromatographic analysis of the most important atmospheric pollutants.

Цеоліти типу Y, що є ізоструктурними з типом X, але містять в елементарних комірках менше атомів алюмінію та обмінних катіонів. Для дослідження вибраний формований цеоліт NaY, що містить 15 % зв'язуючої глини (монтморилоніту), за рахунок якої також дещо знижена кількість катіонів Na^+ . Ці фактори сприяють стабільності розглянутих адсорбентів, які зберігають свою кристалічну структуру і можуть витримувати вищу температуру та більшу кількість циклів адсорбції – десорбції, ніж цеоліти типу X.

Понижений загальний вміст катіонів в елементарних комірках NaY порівняно з NaX дає змогу за рахунок меншої кількості солей срібла або міді досягти потрібного ступеня йонообміну й одержати модифіковані сорбенти. Вони матимуть високу спорідненість до оксиду вуглецю (II) та газів-олефінів, а тому здатні селективно затримувати їх і вилучати з різних газових сумішей [1].

Метою роботи було виготовлення модифікацій на основі формованого промислового цеоліту NaY заміщенням частини йонів Na^+ у ньому катіонами Ag^+ і Cu^{2+} та їх дослідження у діапазоні температур 293–573 К методом газової хроматографії, який використовувався нами раніше [2]. За одержаними результатами передбачалося знайти оптимальні температури та сорбенти AgNaY і CuNaY , щоб рекомендувати їх для адсорбційного вилучення та хроматографічного аналізу найважливіших забрудників атмосферного повітря.

Кількісною мірою селективності та полярності [3] для цеолітів може бути відносне затримання, що є відношенням часу елюювання даного компонента (або його об'єму затримання V_g) до аналогічної величини, яка властива для азоту як основного компонента повітря в однакових умовах експерименту. Якщо експериментальні часи елюювання азоту в діапазоні температур від 293 до 573 К визначаються легко, то для деяких компонентів (CO , олефіни) отримати їх при кімнатних температурах практично неможливо через надто тривалий час затримання у хроматографічних колонках. Але їх можна розрахувати на основі логарифмічної залежності часу елюювання або величин затримання від оберненої абсолютної температури. Маючи відповідні експериментальні дані для згаданих газів при вищих температурах, знаходимо методом екстраполяції потрібні величини за точками перетину прямих $\lg t$ (або $\lg V_g$) з ординатою $1/T$, що відповідає температурі 293 К (рис. 1 і 2).

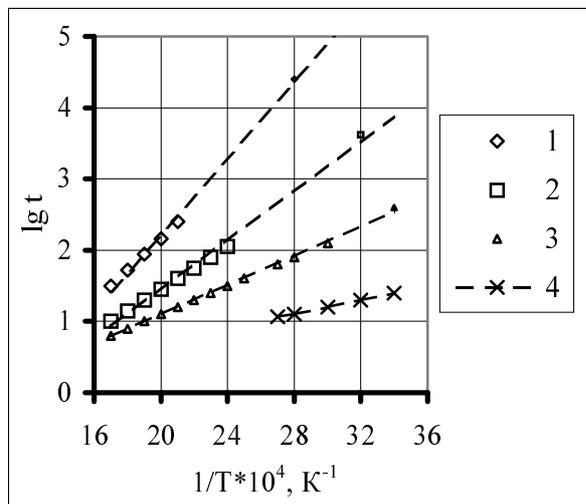


Рис. 1. Залежність часу затримання ($\lg t$) від оберненої температури $1/T$ на цеоліті 0,04 CuNaY . Газу: 1 – C_2H_4 ; 2 – CO ; 3 – C_2H_6 ; 4 – N_2

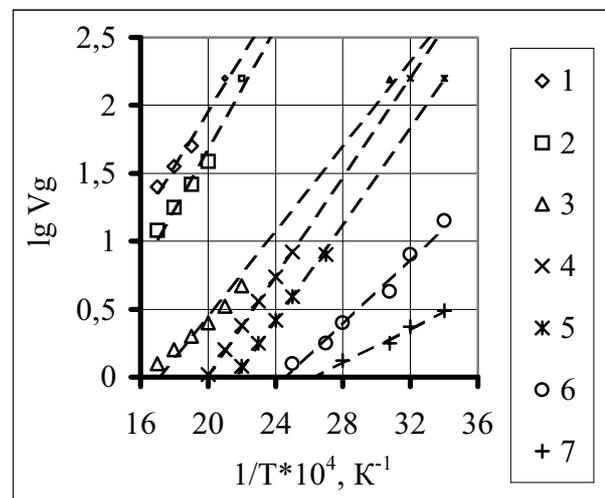


Рис. 2. Залежність $\lg V_g$ від $1/T$ на цеолітах NaY та AgNaY . Газу: 1, 2, 3 – C_2H_4 ; 4, 5, 6 – CO ; 7 – N_2 . Ступінь обміну Na^+ на Ag^+ (%): 3, 6, 7 – 0%; 2 і 5 – 5%; 1 і 4 – 10%

За відношенням отриманих екстраполяцією значень до об'єму затримання (або часу елюювання) азоту при кімнатній температурі (293 К) знаходимо числове значення відносного затримання, що і є кількісною оцінкою селективності сорбенту до вибраного компонента газової суміші [2].

У табл. 1 подані величини відносного затримання кількох газів на модифікаціях AgNaY та CuNaY з різним вмістом обмінних катіонів. Як показує остання колонка (табл. 1), при кімнатній температурі представник насичених вуглеводнів н-бутан на вихідному цеоліті NaY та його обмінних формах затримується у 780 разів довше ніж основний компонент повітря – азот. Лише незначно підвищується селективність бутану при збільшенні кількості обмінних катіонів Ag⁺ та Cu²⁺. Така ж закономірність виявлена для селективності всіх інших газоподібних алканів та неполярних газів. Проте спостерігається складніший вплив цих катіонів на селективність затримання оксидів вуглецю (CO і CO₂) та етилену. При збільшенні ступеня обміну катіонів Ag⁺ від 1,1 до 9,7 % підвищується селективність затримання CO₂ у 7,4 раза. Зате для оксиду CO вона майже у 32 рази більша на цьому зразку, ніж на немодифікованому цеоліті NaY. Як і слід було очікувати, при кімнатній температурі етилен затримується цеолітом NaY у 430 разів довше ніж азот. А заміна йонами Cu²⁺ близько 10 % обмінних катіонів Na⁺ посилює цей ефект у 130 разів. Слід підкреслити, що навіть при меншому ступені йонообміну (5,5 %) на зразку CuNaY спостерігається аномально високе значення як часу елюювання й об'єму хроматографічного затримання, так і селективності цього цеоліту щодо етилену та оксиду вуглецю (II). Подібний факт був помічений раніше [2] і названий ефектом низьких заміщень. Згаданий ефект спостерігався нами [4] також на цеоліті типу X, модифікованому катіонами Cu²⁺, і не проявлявся у присутності йонів срібла.

Таблиця 1

**Селективність затримання газів при температурі 293 К на цеоліті NaY
після модифікації катіонами Ag⁺ та Cu²⁺**

Ступінь йонообміну	На який катіон	Компоненти			
		CO	CO ₂	C ₂ H ₄	n-C ₄ H ₁₀
0	–	2,1	–	4,3·10 ²	7,8·10 ²
1,1	Ag ⁺	6,8	4,3	2,0·10 ³	8,0·10 ²
2,4	Ag ⁺	11,4	17,8	6,4·10 ⁴	8,1·10 ²
9,7	Ag ⁺	66,9	31,8	1,8·10 ⁵	1,1·10 ³
1,9	Cu ²⁺	7,0	15,0	3,2·10 ³	8,4·10 ²
3,6	Cu ²⁺	1,2·10 ³	87,8	4,4·10 ⁴	8,6·10 ²
5,5	Cu ²⁺	4,5·10 ⁴	84,7	2,0·10 ⁷	8,7·10 ²
7,3	Cu ²⁺	2,2·10 ³	110	2,1·10 ⁶	9,8·10 ²
9,1	Cu ²⁺	6,7·10 ³	160	5,6·10 ⁶	1,2·10 ³

Таким чином, навіть невеликі кількості катіонів-модифікаторів (Ag⁺, Cu²⁺) після внесення до структури формованого цеоліту типу Y дають змогу різко змінити селективність щодо хроматографічного затримання таких важливих забрудників повітря, якими є оксиди вуглецю та олефіни. Модифікації доступного цеоліту NaY можуть служити як адсорбенти-наповнювачі для вловлювання й концентрування згаданих газів у спеціальних адсорбційних пастках, так і нерухомі фази хроматографічних колонок для розділення газів, і особливо, такої важливої суміші, як CO – CO₂.

Різний вміст катіонів Cu²⁺ у модифікованих зразках цеоліту типу Y позначається на характері хроматографічного розділення низки двокомпонентних сумішей газів. У табл. 2 наведені значення розрахованих показників повного R і часткового Ψ розділення [5] суміші оксидів вуглецю.

Вплив температури і катіонів Cu^{2+} на ступінь розділення суміші $\text{CO} - \text{CO}_2$

Температура, К	Ступінь заміщення катіонів Na^+ на Cu^{2+} , %					
	1,9	3,6	5,5	7,3	9,1	18,2
453	0,33	0,18	-1,10	–	-0,87	-3,00
473	0,41	0,40	-0,97	–	-0,57	-2,40
493	0,50	0,47	-0,77	–	-0,40	-2,00
513	0,60	0,50	-0,52	-0,67	-0,23	-1,50
533	0,71	0,48	-0,29	-0,32	-0,09	-1,00
553	0,83	0,47	-0,08	-0,07	+0,06	-0,65
573	0,94	0,44	-0,20	+0,11	+0,19	-

Як засвідчують подані в табл. 2 величини, на цеоліті CuNaY із найменшим ступенем йонообміну (1,9 %) суміш оксидів $\text{CO} - \text{CO}_2$ розділяється лише частково, причому першим із хроматографічної колонки виходить оксид вуглецю (II). Із підвищенням температури колонки повнота розділення (У) цієї суміші поліпшується і при 573 К становить уже 0,94, що свідчить про майже повне розділення. Після заміни 18,2 % йонів Na^+ на Cu^{2+} настає повне розділення в межах температур 453–533 К ($R \geq 1$). Знак мінус показує, що на таких модифікаціях послідовність вимивання компонентів стала протилежною: тепер із колонки першим виходить CO_2 , а після нього – CO . Це явище називається інверсією. Як видно в останній колонці табл. 2, ступінь повного розділення бінарної суміші $\text{CO}_2 - \text{CO}$ із збільшенням температури цеоліту в колонці понижується і вже при 553 К ця суміш розділяється лише частково. Природа обох оксидів вуглецю, що визначається різною електронною будовою їх молекул, накладає свій відбиток на характер їх хроматографічного затримання мідєвмісними модифікаціями цеоліту типу Y. Якщо величини затримання полярних молекул оксиду вуглецю (II) стрімко зростають при збільшенні вмісту обмінних катіонів Cu^{2+} , то для неполярних молекул CO_2 у межах заміщень від 0 до 9,1 % спостерігається значно повільніше від підвищення показників затримання. В інтервалі ступенів йонообміну 2–3,6 % при кімнатній температурі сили адсорбційної взаємодії обох оксидів вуглецю з такими цеолітами стають співмірними, а тому вони практично не розділяються і виходять із хроматографічної колонки єдиним піком. При підвищенні температури колонки швидше знижується внесок специфічних взаємодій полярних молекул CO з катіонами Cu^{2+} у цеоліті, ніж неполярних молекул CO_2 . А це дає змогу розділяти згадані оксиди.

Отже, регулюванням температури заповненої цеолітом хроматографічної колонки, а також підбираючи модифікації з оптимальним ступенем йонообміну, можна розв'язувати одне зі складних практичних питань: кількісного визначення домішки одного з оксидів в основній масі іншого і навпаки. А після заміни близько 10 % власних катіонів у формованому цеоліті NaY можна виготовити адсорбційні фільтри промислового призначення для глибокого і тонкого очищення забрудненого повітря або технологічних газів від отруйних домішок, зокрема від оксиду вуглецю (II).

1. Жибак И.Н., Фартушок Н.В., Лесик Р.Б., Крук И.В. Медные модификации цеолита типа Y со связующим для анализа загрязнений воздуха // X Всесоюз. конф. по газ. Хроматографии: Тез. докл. – Казань, 1991. – С. 37–38. 2. Banakh O.S., Baranskyi R.I., Rogovyk V.I., Zybak I.M. Modified zeolites in gas chromatography for the analysis of air

pollutants // Adsorption, science and technology. – 1996. – Vol. 14. – № 4. – P. 209–216. 3. Zybak I.M. Change of Polarity of zeolites under influence of water and ion-exchange // Balaton symposium'97 on high-performance separation methods. Book of Abstracts. – Siofok, Hungary, 1997. – P. 165. 4. Банах О. С., Жибак І. М. Модифікації цеоліту типу X зі зв'язуючою глиною як наповнювачі хроматографічних колонок // Пр. 2-го Західноукраїнського симпозиуму з адсорбції та хроматографії. – Львів, 2000. – С. 244–252. 5. Гольберт К.А., Вигдергауз. Введение в газовую хроматографию. – 3-е изд., перераб. и доп. – М., 1990. – С. 56–62.

УДК 541.49:546.784' 651' 267

І.В. Сармага

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра загальної хімії

СИНТЕЗ ТА ІЧ-СПЕКТРОСКОПІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ЛАНТАНІД ГІДРОГЕН ОКТАЦІАНОВОЛЬФРАМАТІВ (IV)

© Сармага І.В., 2001

Синтезовано 14 комплексів складу $\text{LnH}[\text{W}(\text{CN})_8] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, де $\text{Ln} = \text{Y, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$, $n = 4-6$. На основі вивчення ІЧ-спектрів встановлено залежність $\nu(\text{CN})$ від йонних радіусів РЗМ та частково містковий характер ціанідних груп.

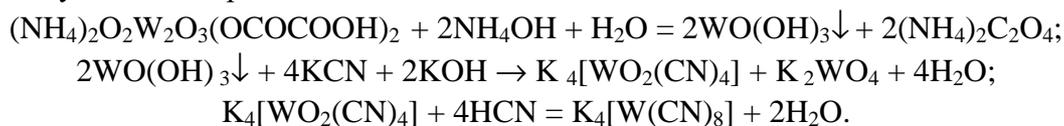
The 14 complexes with the composition of $\text{LnH}[\text{W}(\text{CN})_8] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, where $\text{Ln} = \text{Y, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$, $n = 4-6$ has been synthesised. Dependence of $\nu(\text{CN})$ on ionic radius of rare – earth metals and partially. Bridged character of cyanide group has been established based on the UR-spectra.

Методи одержання координаційних ціанідів d-металів, які містять у зовнішній сфері s-і d-метали, досить добре розроблені [1]. Найширше використовують: метод нейтралізації, сульфатний та перхлоратний. Кожен з них має свої переваги та недоліки.

Нами проведено синтез та ІЧ-спектроскопічне дослідження октаціановольфраматів (IV) рідкісноземельних металів, які в літературі не описані.

Для одержання октаціановольфраматів (IV) РЗМ використовували синтезовані нами октаціановольфрамат (IV) калію [2], октаціановольфраматну (IV) кислоту та карбонати РЗМ.

Октаціановольфрамат (IV) калію одержували електрохімічним відновленням з паравольфрамату амонію за реакціями:



Октаціановольфраматну (IV) кислоту одержували, використовуючи метод йонного обміну, пропустивши розчин $\text{K}_4[\text{W}(\text{CN})_8]$ через катіоніт КУ– 2 в H^+ – формі:

