

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ І. І. МЕЧНИКОВА
ФАКУЛЬТЕТ ХІМІЇ ТА ФАРМАЦІЇ

**Т. Л. Ракитська, Т. О. Кіосе,
А. С. Труба, Л. А. Раскола**

**Фізико-хімічні властивості
природних сорбентів та
металокомплексних каталізаторів
на їх основі**

НАВЧАЛЬНИЙ ПОСІБНИК

ОДЕСА
ОНУ
2018

УДК 549.6-414-44
P191

Рекомендовано до друку Вченою радою
ОНУ імені І. І. Мечникова
Протокол № 3 від 27.11. 2018 р.

Рецензенти:

В. О. Гельмбольдт – д.х.н., професор, завідувач кафедри фармацевтичної хімії
Одеського національного медичного університету

В. Ф. Зінченко – д.х.н., професор, завідувач відділом хімії функціональних
неорганічних матеріалів Фізико-хімічного інституту ім. О.В. Богатського

І. В. Довгань – д.х.н., професор, завідувач кафедри хімії та екології Одеської
державної академії будівництва та архітектури

P191 Ракитська Т. Л.

Фізико-хімічні властивості природних сорбентів та металокомплексних
каталізаторів на їх основі : навчальний посібник для студентів хімічного
факультету за спеціальністю 102 Хімія / Т. Л. Ракитська, Т. О. Кіосе,
А. С. Труба, Л. А. Раскола. – Одеса : Одеський національний університет
імені І. І. Мечникова, 2018. – 152 с.

У посібнику розглядаються фізико-хімічні та структурно-адсорбційні
властивості природних та модифікованих сорбентів, а також
металокомплексних каталізаторів на їх основі.

Призначений для викладачів, аспірантів і студентів хімічних факультетів та
фахівців в галузі хімії твердого тіла.

УДК 549.6-414-44

Ракитська Т. Л., Кіосе Т. О., Труба А. С., Раскола Л. А., 2018
Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, 2018

*ПРИСВ'ЯЧУЄМО
85-річчю хімічного факультету
Одеського Національного
університету
імені І. І. Мечникова*

ВСТУП

Природні мінерали різного походження – дисперсні кремнеземи, шаруваті алюмосилікати, цеоліти і базальтові туфи застосовують як носії сполук, що виявляють каталітичні властивості в реакціях окиснення монооксиду вуглецю і діоксиду сірки, а також розкладання озону.

Базальтові туфи (БТ) (поліфазні мінерали, що містять у певному співвідношенні клиноптилоліт (Кл), морденіт (Морд), монтморилоніт (Монт) і інші фази (α -кварц, гематит)), а також дисперсні кремнеземи використовують в основному для вилучення сполук Cu(II) , Sr(II) і Pb(II) у разі їх низького вмісту в стічних водах, як декоративні будівельні матеріали, а також як носії гетерогенних каталізаторів, активною складовою яких є металокомплексні сполуки. Систематичні дослідження нових низькотемпературних каталізаторів, що ведуться на нашій кафедрі, відкривають можливість цілеспрямованого застосування таких каталізаторів у засобах захисту навколишнього середовища і людини від впливу газоподібних токсичних речовин, наприклад, монооксиду вуглецю, діоксиду сірки та озону. Обмежене використання природних алюмосилікатів як носіїв активної складової каталізаторів екологічного призначення обумовлене, насамперед, їх змінним хімічним і фазовим складом, а отже, нестабільністю фізико-хімічних властивостей поверхні, які є одним з основних факторів каталітичної активності складних композицій.

З цих причин актуальним є встановлення найбільш важливих фізико-хімічних властивостей природних сорбентів для попередньої оцінки можливості застосування їх як носіїв металокомплексних сполук і прогнозування каталітичної активності нових композицій, до яких відносяться структура носія, співвідношення $n\text{Si}/n\text{Al}$; хімічний і фазовий склад, співвідношення фаз і кристалічність зразків; протолітичні властивості поверхні,

сумарний вміст і сила кислотних центрів; адсорбційно-десорбційні властивості відносно іонів металів, а також парів води; топографічні місця локалізації M^{n+} і можливість їх координації з іншими лігандами; можливість доступу газоподібних молекул до місць локалізації іона M^{n+} ; термодинамічна активність адсорбованої води.

У цьому зв'язку в посібнику наведені фізико-хімічні та структурно-адсорбційні властивості трепелу, що належить до дисперсних кремнеземів, базальтового туфу, а також клиноптилоліту, морденіту і монтморилоніту – основних фаз, що містяться в його складі.

Для написання навчального посібника використано науковий та науково-методичний досвід авторів, що представлений в численних оглядах, статтях, звітах з науково-дослідних робіт та в дисертаційних роботах Т. О. Кіосе, Г. М. Джиги, Х. О. Голубчик, які впродовж останніх років виконуються в рамках пріоритетного напрямку розвитку науки і техніки «Рациональне природокористування» (Міністерство освіти та науки України). У посібнику використані також результати досліджень, в яких брали участь професор Еннан А. А. (Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини МОН і НАН України, м. Одеса), професор Олексенко Л. П. (Київський національний університет імені Тараса Шевченка), ст. науковий співробітник Баумер В. М. (Науково-технологічний комплекс «Інститут монокристалів» Національної академії наук України, м. Харків).

Посібник складається з шести глав. В першій главі розглядаються літературні дані щодо класифікації, структури, фізико-хімічних та структурно-адсорбційних властивостей природних сорбентів. Інші глави присвячені дослідженню фазового складу (РФА, ІЧ-спектроскопія), термохімічних, протолітичних та адсорбційних властивостей природних і модифікованих сорбентів та металокомплексних каталізаторів на їх основі. Наприкінці глав наведені питання для самоконтролю знань студентів, а також методичні вказівки, необхідні для виконання лабораторних робіт.

Автори висловлюють велику подяку кандидату хімічних наук Волковій Віталії Яковлівні за допомогу під час підготовки рукопису.

Автори щиро вдячні рецензентам: доктору хімічних наук, професору Гельмбольдту В. О., доктору хімічних наук, професору Зінченко Г. Ф., доктору хімічних наук, професору Довгань І. В. за дискусію та цінні зауваження.

1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ПРИРОДНИХ СОРБЕНТІВ

1.1. Класифікація природних сорбентів

За особливостями будови, хімічним складом і фізико-хімічними властивостями виділяють три групи природних мінеральних сорбентів: дисперсні кремнеземи, шаруваті та шарувато-стрічкові (алюмо)силікати, каркасні (алюмо)силікати. Дисперсні кремнеземи є вторинними, тобто осадовими породами, які утворилися в результаті руйнування гірських порід, що існували раніше, а також з продуктів життєдіяльності організмів. Розрізняють три типи кремнеземистих порід: діатоміти, трепели і опоки, що відрізняються своїм генезисом. Діатоміт має рослинне походження (діатомові водорості); трепел – мінеральне. Опоки є супутніми трепелу і діатоміту. Вони на 60-95% складаються з аморфного SiO_2 та відрізняються один від одного фізичними і фізико-хімічними характеристиками [1]. Шаруваті та шарувато-стрічкові (алюмо)силікати за особливостями пористої структури можна розділити на три типи [2, 3]: шаруваті (алюмо)силікати з коміркою, що розширюється (основні представники – монтморилоніт і вермикуліт), шаруваті (алюмо)силікати з жорсткою структурною коміркою (каолініт, гідрослюда, глауконіт, пірофіліт, тальк), шарувато-стрічкові (алюмо)силікати (палигорськіт, сепіоліт). У групі каркасних (алюмо)силікатів необхідно перш за все виділити цеоліти (клинотиллоліт, морденіт, філіпсит) [4]. Природні цеоліти відомі давно, проте лише на початку 70-х років XX ст. у різних країнах світу вони привернули увагу технологів завдяки своїм унікальним адсорбційним, іонообмінним, фільтрувальним, каталітичним властивостям, простоті видобування та дешевизні. Зараз відкрито більше сорока їх різновидів. На території України є великі промислові поклади клинотиллоліту, модерніту, філіпситу та інших мінералів цеолітної структури [5].

За класифікацією А. В. Кисельова всі сорбенти за характером пористості поділяють на чотири типи: непористі, однорідно-широкопористі, однорідно-тонкопористі та неодноріднопористі [6]. Найповніше систематичне

дослідження залежності характеру адсорбції від розмірів пор сорбенту виконав М. М. Дубинін [7]. Згідно з проведеними дослідженнями, всі пори сорбентів можна розділити на три групи: макропори, діаметр яких перевищує 50 нм, мезопори діаметром від 2 до 50 нм і мікропори діаметром менше 2 нм.

Як окрему групу, варто відмітити глинисті мінерали – змішанопористі утворення, які у своїй структурі містять мікро-, мезо- та макропори. За походженням і формою пор цих типів, співвідношенням їх об'ємів окремі представники глинистих мінералів суттєво відрізняються один від одного. Враховуючи ці відмінності та особливості будови первинних елементів структури, була запропонована окрема класифікація за пористістю у разі глинистих мінералів [3].

1.2. Загальні відомості про деякі природні сорбенти

Деякі узагальнюючі дані щодо хімічного складу і структури дисперсних кремнеземів наведені в монографії Ю. І. Тарасевича [1]. Трепели – щільна порода, у якій вихідна речовина цілком втратила свою первісну форму. Діатоміти більш пористі, ніж трепели. Залежно від кількості органічних домішок і наявності оксидів феруму колір трепелу і діатоміту коливається від білого до ясно-жовтого. Трепел складається з дрібних сферичних опалових, іноді халцедонових глобул, розміром 0,01-0,02 мм. В невеликій кількості трепел містить глинисту речовину, зерна глауконіту, кварцу, польових шпатів.

Базальтовий туф характеризується наступним усередненим хімічним складом у перерахуванні на оксиди (мас. %): SiO_2 – 67,25; Al_2O_3 – 12,92; Fe_2O_3 – 11,96; MgO – 7,00; Na_2O – 4,87; CaO – 2,79; TiO_2 – 1,98; K_2O – 1,48; SO_3 – 0,30; MnO – 0,17; P_2O_5 – 0,14 [8]. Він є поліфазним природним мінералом, до складу якого (мас. %) входять алюмосилікати: клиноптилоліт (Кл) і морденіт (Морд) (35-40), монтморилоніт (Монт) (30-40), а також кремнезем, польовий шпат, гематит і рутил [8-10]. На наш погляд, для детального вивчення властивостей природного базальтового туфу доцільно мати дані щодо його основних фаз – клиноптилоліту, морденіту і монтморилоніту.

Природні цеоліти (клинотиліт, морденіт) – каркасні алюмосилікати складу $(\text{Na},\text{K})_x(\text{Ca},\text{Mg},\text{Sr},\text{Ba})_y\text{Al}_{(x+2y)}\text{Si}_{z(x+2y)}\text{O}_{27}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ – мають унікальні фізико-хімічні властивості, що обумовлюють селективне поглинання та поділ по розмірах іонів і молекул різних речовин [11]. Опис структури цеоліту вимагає наявності даних про топологію його тетраедричного каркаса, розподіл Si та Al у тетраедричних позиціях, локалізацію обмінних катіонів і молекул води в каналах і порожнечах каркаса.

Загальна хімічна формула клинотиліту $\text{Na}_6[\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($n = 20-22$). У клинотиліті, що відноситься до групи гейландиту (HEU), співвідношення $\text{Si}/\text{Al} \geq 4$. Клинотиліт має моноклінну сингонію з параметрами комірки: $a = 17,62 \text{ \AA}$, $b = 17,91 \text{ \AA}$, $c = 7,9 \text{ \AA}$, $\beta = 116^\circ 18'$ (рис. 1.1).

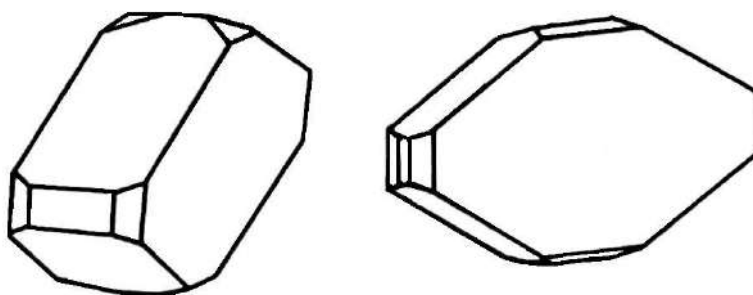


Рис. 1.1. Моноклінна сингонія клинотиліту

Кристали природного клинотиліту характеризуються двома різними системами мікропор, зв'язаними між собою внутрішньопросторовою решіткою (рис. 1.2, 1.3), які у сукупності формують його тримірну (3D) структуру

Перша система пор розташована уздовж осі c і утворюється з 8- і 10-членних кілець, які формують канали типу А і В ($0,33 \times 0,46$ і $0,30 \times 0,76$ нм, відповідно); друга система пор проходить уздовж осі a та утворюється з 8-членних кілець, які формують канали типу С ($0,26 \times 0,47$ нм) [12]. Сумарний об'єм пор в клинотиліті становить 34%.

Важливою характеристикою цеолітів є кінетичний діаметр пор, який визначає їх здатність пропускати молекули певного розміру. За даними [13] для клинотиліту він становить $0,35$ нм.

Наявність негативного заряду на іоногенних центрах AlO_4 матриці і компенсації його позитивним зарядом протиіонів (Na, K, Ca, Mg, Fe, Sr, Ba та ін.), локалізованих біля заряджених центрів, визначають іонообмінну здатність сорбенту. Найчастіше мікропори і канали, окрім обмінних катіонів, зайняті молекулами води.

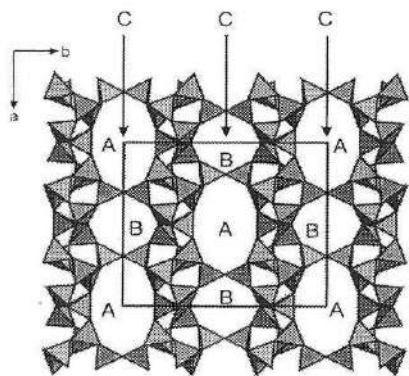


Рис. 1.2

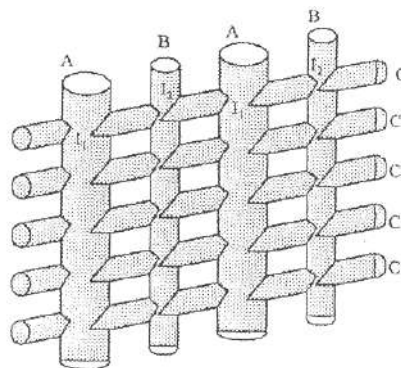


Рис. 1.3

Рис. 1.2. Тетраедрична модель каркаса клиноптилоліту (проекція вздовж осі c), що демонструє 10-членні канали A і 8-членні канали B; 8-членні канали C (вказані стрілками) з'єднують канали A і B. Рис. 1.3. Схематичне зображення структури клиноптилоліту

Кількісний склад обмінних катіонів для клиноптилоліту різних родовищ істотно відрізняється, проте вміст одновалентних обмінних катіонів найчастіше вище, ніж двовалентних.

Каркасне атомне відношення Si/Al клиноптилоліту є важливим параметром, який впливає на такі його властивості, як максимальна іонообмінна ємність, термічна і гідротермальна стабільність, каркас сорбенту, гідрофобність, каталітична активність і селективність. Зі зменшенням вмісту Al знижується іонообмінна здатність клиноптилоліту, оскільки змінюється електронегативність матриці сорбенту [14,15], а з нею кількість обмінних катіонів. Алюмосилікати з низьким вмістом алюмінію (високим параметром Si/Al) є більш перспективними для застосування в каталізі, для розділення та концентрування біологічно активних речовин, що мають різні гідрофільно-гідрофобні властивості [16].

Морденіт (склад елементарної комірки $\text{Na}_8[\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$; $\text{Si}/\text{Al} = 4,4 \div 5,5$) характеризується двомірною (2D) системою великих (12-членних) і малих (8-членних) каналів (рис. 1.4, 1.5) [12]. Канали 1 (0,65 x 0,70 нм) і 2 (0,26 x 0,37 нм) з'єднуються між собою за допомогою перпендикулярного каналу (8-членний, 0,34 x 0,08 нм) у формі малої бічної кишені.

За даними [12] сумарний об'єм пор Морд складає 24%, а кінетичний діаметр пори – 0,39 нм. Особливістю структури Морд є те, що іноді унаслідок блокування катіонами 8-членних каналів, паралельних осі *c* або *a*, 2D система каналів перетворюється у 1D і тоді тільки 12-членні канали доступні для молекулярної дифузії.

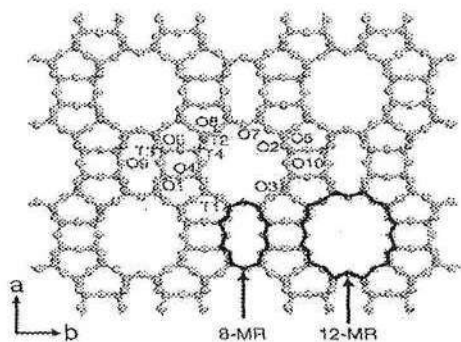


Рис. 1.4

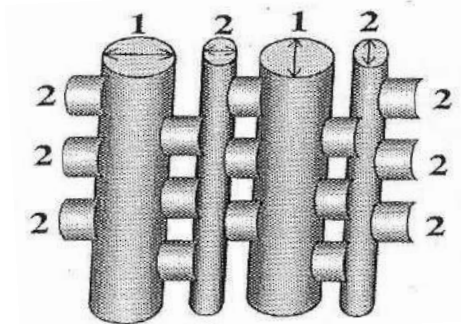


Рис. 1.5

Рис. 1.4. Цеолітний каркас (проекція уздовж осі *c*); 12-членні (12-MR) та 8-членні (8-MR) канали [17]. Рис. 1.5. Схематичне зображення пористої структури MOR. Номери 1 і 2 представляють два типи каналів у цеоліті [18].

Монтморилоніт можна розглядати як один з найцікавіших представників шаруватих алюмосилікатів, особливості структури і властивості якого визначають широкі можливості його застосування в різних областях. У природі практично не зустрічається ідеально чистий мономінерал з класів глинистих мінералів. З цієї причини монтморилоніт найчастіше входить до складу і є головним компонентом бентонітових глин. Бентонітом прийнято називати глину, що містить не менш 70% мінералу групи монтморилоніту. У природних умовах монтморилоніт виникає внаслідок вивітрювання різних порід: гіпербазитів, базальтів, гранітів, нефелінових руд, пегматитів, вулканічних стекол, туфів, попелів [19, 20], тому, в залежності від генезису монтморилоніту, мають місце заміщення сіліцію алюмінієм і, можливо, фосфором, а алюмінію в

октаедричній сітці – магнієм, ферумом, цинком, нікелем, літієм та ін. як у октаедричних, так і в тетраедричних сітках. Кристалічні ґратки цього мінералу внаслідок зазначених заміщень завжди неврівноважені. Заміщення в ґратках монтморилоніту разом із внутрішніми компенсуючими заміщеннями призводять до результуючого негативного заряду ґраток, який урівноважується обмінними катіонами, адсорбованими між структурними шарами і навколо їх країв. Існують такі різновиди монтморилоніту, як нонтроніт $\text{Fe}_2(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$, сапоніт $\text{Mg}_3(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, гекторит $(\text{Mg}, \text{Li})_2(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ та ін. – всього до 20 різних мінералів, що утворюють ізоморфний ряд із крайніми членами: монтморилонітом $(\text{Al}, \text{Mg})_2(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ і бейделітом $(\text{Na}, \text{Ca})_{0,3}\text{Al}_2(\text{OH})_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. При цьому найпоширенішим є сам монтморилоніт [19]. Природний монтморилоніт за своїм складом завжди відрізняється від складу, описуваного вищенаведеною теоретичною формулою. Хімічний склад монтморилоніту не є постійним, вміст головних складових частин коливається в наступних межах (в мас. %): SiO_2 – 35,95-53,95; MgO – 0,23-25,98; Al_2O_3 – 0,14-29,90; H_2O – 11,96-26,0; Fe_2O_3 – 0,03-29,0. Крім того, присутні FeO , Cr_2O_3 , CaO , NiO , CuO , Na_2O , K_2O . Колір мінералів залежить від виду і кількості домішок і може бути білим, рожевим, сіро-зеленим, сіро-синім, бурим, червоним [19].

Згідно з [20] монтморилоніт характеризується моноклінною або ромбічною сингонією, його кристалічна структура складається з тришарових пакетів, що містять два кремнекисневі тетраедричні шари і розміщений між ними октаедричний бруситовий (на основі гідроксиду магнію) або гібситовий (на основі гідроксиду алюмінію) шар (рис. 1.6). Пакети монтморилоніту мають симетричну структуру і звернені один до одного однойменно зарядженими шарами кисневих атомів, у результаті цього кремнекисневі шари і алюмо(магнієво)-киснево-гідроксильні шари втримуються силами Ван-дер-Ваальса. Перебування молекул води і обмінних катіонів між пакетами викликає розширення міжпакетного простору уздовж осі c в широких межах – від 0.96 нм (у відсутності полярних молекул між елементарними шарами) до повного

поділу шарів (ексфоціації) [21, 22]. За звичайних умов монтморилоніт з натрієм у якості обмінного катіона має один шар води у міжшаровому просторі, при цьому міжплощинна відстань у напрямку осі c становить ~ 1.25 нм.

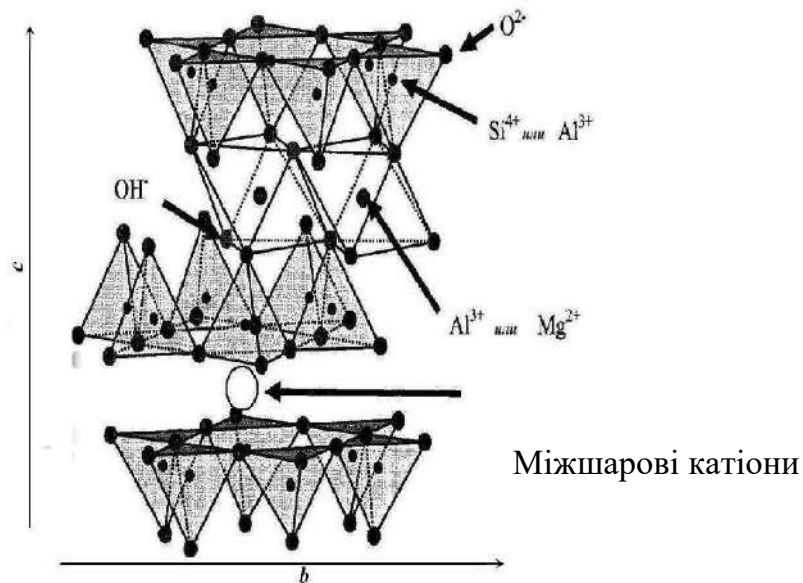


Рис. 1.6. Кристалічна структура монтморилоніту

Розмір кристалітів природних монтморилонітів коливається від 3 до 300 нм [19]. Кристали глинистих мінералів, з'єднуючись, утворюють так звану криптоструктуру. Вона являє собою мікроскопічний утвір зі змінними розмірами, формою і відносним розташуванням елементарних субмікроскопічних частинок. Структура монтморилоніту утворюється первинними щілиноподібними порами змінної ширини в пластинчастих частинках і вторинними порами, що являють собою простір між пластинчастими частинками (рис. 1.7).

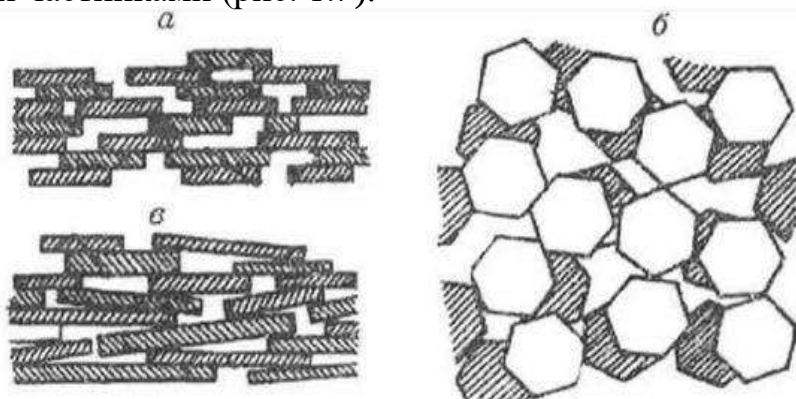


Рис. 1.7. Утворення пор у системах, що складаються з пластинчастих частинок однакової (а) і різної (б) товщини; вид зверху (б)

1.3. ІЧ-спектральні характеристики і фазовий склад природних сорбентів

Дисперсні кремнеземи. Природні кремнеземи характеризуються непростим складом і являють собою тонкодисперсні полімінеральні системи, що містять в основному кремнезем (опал-кристобаліт), глини (монтморилоніт, хлорит, гідрослюду) і цеоліт (клинотилоліт). У роботі [23] представлені рентгенофазові спектри зразків трепелу (Йорданія) як природного, так і обробленого 1 М НСІ при кімнатній температурі. Для обох зразків характерна присутність дуже інтенсивного піка при $2\theta = 26,7^\circ$, характерного для α -кварцу. Інші піки знаходяться при значеннях 2θ , рівних $36,6$; $39,5$; $45,86$; $50,2$; 60° і також характерні для α -кварцу. Інтенсивність основного піка ($26,7^\circ$) у зразку кислоотно-модифікованого трепелу суттєво вища, ніж для необробленого зразка, що свідчить про збільшення вмісту α -кварцу в результаті видалення кислоотно-розчинних форм. Автори [24] вивчили фазовий склад двох зразків діатоміту ("Diamol", "Celite"), а також аморфного вулканічного скла "Perlite 30". У ході ідентифікації рентгенограм цих зразків встановлена фаза кварцу ($d = 3,3 \text{ \AA}$), польового шпату ($d = 3,1 \text{ \AA}$), кальциту ($d = 3,0 \text{ \AA}$), арагоніту ($d = 3,4 \text{ \AA}$), а в зразку "Diamol" – також наявність глинистого мінералу ($d \sim 10 \text{ \AA}$). Під час зберігання в різних умовах (підвищена температура $60\text{-}120^\circ\text{C}$, витримування у воді) протягом року, зразки не руйнувалися, що підтвердили дані РФА та ІЧ-спектроскопії. В ІЧ-спектрах цих зразків виявляється тільки одна дуже інтенсивна смуга при 1100 см^{-1} , обумовлена валентними коливаннями Si–O–Si, яка за вищеназваних умов не потерпає ніяких змін [24]. У випадку діатоміту (Амман, Йорданія) складу (мас. %): $\text{SiO}_2 - 72,5$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 11,42$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 5,81$; $\text{MgO} - 0,25$; $\text{CaO} - 1,48$; $\text{Na}_2\text{O} - 7,21$; $\text{K}_2\text{O} - 0,69$ [25] основні смуги поглинання з'являються при 3690 , 1047 , 1113 , 910 , 789 і 714 см^{-1} , характерних для силанольних груп діатоміту. Робота [26] дає докладний опис фазового складу і вмісту фаз у Могильовському трепелі (Білорусь) в мас. %: SiO_2 аморфний – $20\text{-}30$; цеоліти – $20\text{-}22$; CaCO_3 – $8\text{-}25$; глина (монтморилоніт) – понад 20 ; оксиди та інші сполуки феруму – $7\text{-}15$; оксиди та інші сполуки Mg, Al, Ti, Cr та ін. –

решта. Пік при 1080 см^{-1} в ІЧ-спектрі природного трепелу підтверджує наявність аморфного кремнезему [26].

Клиноптилоліт. Природний клиноптилоліт відносять до поліфазних мінералів, тому, що окрім фази клиноптилоліту він, головним чином, містить також α -кварц. Фазу клиноптилоліту ідентифікують за наступними рефlekсами (020) – $d \sim 9\text{ Å}$; (200) – $d \sim 7,9\text{ Å}$; (400) – $d \sim 3,98\text{ Å}$ [27], рефлекс (011) відносять до α -кварцу. Кислотне модифікування, якщо використовують кислоти низької концентрації (0,1-0,5 М), не призводить до істотних змін на дифрактограмах [11,28], є лише незначний зсув положення піків або зниження їх інтенсивності. При більш високих концентраціях кислот зміни мають наступний характер: внаслідок дії 1 М хлорної кислоти кристалічність зменшується удвічі [14], інтенсивність піків, за якими ідентифікують фазу клиноптилоліту ((102), (020), (200), (330)), також значно знижується [29]. Ці ефекти пов'язані з деалюмініванням і частковим руйнуванням структури клиноптилоліту. Показано [30], що зі збільшенням кратності обробки інтенсивність базових рефлексів клиноптилоліту і α -кварцу зменшується, що підтверджує факт руйнування фази клиноптилоліту, але ніякого збільшення зсуву смуги асиметричних валентних коливань в ІЧ-спектрі клиноптилоліту не відбувається.

Розглянемо більш докладно ІЧ-спектри каркасних алюмосилікатів. Смуги поглинання в їх спектрах відносять до двох типів коливань [31-33]: коливання всередині тетраедрів TO_4 ($T = \text{Si}, \text{Al}$), які являються первинними структурними одиницями, та коливання зовнішніх зв'язків тетраедрів. Першому типу коливань відповідає найбільш виражені смуги поглинання в області $950\text{-}1250$ і $420\text{-}500\text{ см}^{-1}$. Максимальною інтенсивністю характеризуються смуги поглинання при 1140 і 1030 см^{-1} , що відповідають асиметричним валентним коливанням Т-О-Т. Максимуми при $1710, 960, 775, 590\text{ см}^{-1}$ (внутрішньо-тетраедричних коливань) визначають ступінь кристалічності клиноптилоліту. Другому типу коливань, чутливому до типу зв'язків між тетраедрами, топології і виду оточення вторинних структурних одиниць в алюмосилікаті відповідають

смуги поглинання при 500-650 і 300-420 см^{-1} , які обумовлені присутністю здвоєних кілець в каркасі. Симетричні коливання даних зв'язків, які визначаються структурою алюмосилікатів, виявляються при 780 і 670 см^{-1} . Наявність води в структурі клиноптилоліту відзначається на спектрі однією або декількома смугами поглинання поблизу 1600 см^{-1} , обумовленими деформаційними коливаннями молекул води, і смугами при 3400-3800 см^{-1} , обумовленими валентними коливаннями цих молекул. Для зразків з ізольованими молекулами H_2O в області валентних коливань води спостерігається ряд добре виражених, чітких смуг поглинання. Максимум при 3420 см^{-1} обумовлений наявністю в структурі клиноптилоліту слабо зв'язаних (адсорбованих) молекул води. Широкі смуги в області валентних коливань H_2O характеризують присутність великої кількості молекул води з різноманітними силами взаємодії і різною взаємною орієнтацією. Коливання ОН-груп, що взаємодіють з каркасним атомом Al, виявляються при 3680 і 3780 см^{-1} . Відзначається, що в результаті нагрівання алюмосилікатів зменшується інтенсивність максимуму при 3640 см^{-1} , що відповідає О-Н зв'язку, в той час як інтенсивність піку при 3420 см^{-1} змінюється незначно. Підвищення температури більше 300 $^{\circ}\text{C}$ призводить до зникнення максимуму при 3640 см^{-1} . Інтенсивність смуги при 1650 см^{-1} , характерної для деформаційних коливань води, з ростом температури поступово знижується і зникає після нагрівання сорбенту вище 350 $^{\circ}\text{C}$.

Монтморилоніт (бентоніт). Незважаючи на те, що фазовий склад ряду вітчизняних бентонітів добре вивчений [3, 34], кожне нове дослідження із застосуванням природного бентоніту через коливання фазового складу не тільки залежно від родовища, але й від конкретної частини його шару, вимагає вивчення фазового складу досліджуваних зразків. Бентоніти є поліфазними мінералами: поряд з домінуючою фазою монтморилоніту виявляються домішки інших фаз, серед яких часто зустрічаються α -кварц, гематит, каолінит, іліт. Як правило, найбільш інформативним (чутливим до домішок) є перший рефлекс фази Монт, позиція якого залежить від походження природного мінералу.

Найнижче значення $d_{001} = 12,8 \text{ \AA}$ ($2\theta = 7,1^\circ$) відзначається для монтморилоніту у складі бентоніту з Аргентини [35], крім того, у складі зазначеного бентоніту виявляється фаза гематиту ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$): $2\theta = 30,6; 32; 38,5; 41,3; 47,6$ і 58° . У Горбському бентоніті (Закарпатська обл., Україна) виявлено галузит і гетит [3]. Слід також зазначити, що відбиття на дифрактограмах у випадку природних монтморилонітів досить широкі та асиметричні, що свідчить про неупорядкованість структури і високу дисперсність їх кристалів.

Аналіз ІЧ-спектрів природних монтморилонітів дозволяє зробити висновок, що, незалежно від походження зразків, спектри характеризуються практично однаковим набором смуг із близькими значеннями частот валентних і деформаційних коливань структурних груп (табл. 1.1) [36-38].

Таблиця 1.1

Хвильові числа (ν , см^{-1}) максимумів поглинання в ІЧ-спектрах природних бентонітів (монтморилонітів)

Бентоніт	Структурні групи	Валентні коливання, см^{-1}	Деформаційні коливання, см^{-1}	Література
Дашуковський (Черкаська обл., Україна)	Al–Al–OH	3625	915	[34]
	Al–Fe ³⁺ –OH	3590	870-890	
	Fe ³⁺ –Fe ³⁺ –OH	3565	820	
	Si–O–Si	1050	480, 520-540	
	H ₂ O	3440	1640	
Регіон Boa Vista (Бразилія)	Al–Al–OH Al–OH–Fe	3620	915	[38]
	Si–O–Si	1010; 1050 пл.; 1110 пл	460	
	Si–O–Al	-	520	
	Al–O–Si	-	770	
	Si–O–Si	1050	470; 510; 780	
	(коливання кварцу) H ₂ O	3400	1630	
Регіон Асеqua (Бразилія)	Al–Al–OH	3621	916	[39]
	Al–OH–Mg	3670	848	
	Fe ³⁺ –OH–Mg	-	788	
	Si–O–Mg	-	670	
	Si–O–Al	-	628	
	Si–O–Si	1030; 1114 пл.	466, 522	
	H ₂ O	3446	1645	

Як відзначають автори [3, 34], в ІЧ-спектрах, як правило, виявляються валентні та деформаційні коливання структурних ОН-груп, а заміщення октаедричного алюмінію на один і два іони Fe^{3+} призводить до низькочастотного зсуву $\nu_{\text{ОН}}$ і $\delta_{\text{ОН}}$. Звертає на себе увагу той факт, що тільки в роботі [34] вказується на присутність слабкокислих SiОН-груп бічних граней і ребер частинок дисперсних мінералів (шаруватих силікатів) з $\nu_{\text{ОН}} = 3745 \text{ см}^{-1}$. Поверхневих груп, як правило, мало і їх частоти близькі.

1.4. Структурно-адсорбційні властивості природних сорбентів та їх модифікованих форм

Судячи з літературних даних [1, 12, 31, 40-42], цеолітна вода перебуває у вигляді як молекул води, так і гідроксильних груп, що з'являються в результаті дисоціації молекул води, адсорбованих на катіонних центрах (Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} та ін.).

1.4.1. Термогравіметричне дослідження

Дегідратація природних цеолітів в основному характеризується наступними процесами і температурними інтервалами: видалення фізично-адсорбованої води ($t < 100 \text{ }^{\circ}\text{C}$); видалення молекул води, зв'язаних з ОН-групами водневим зв'язком (інтервал $100\text{-}300 \text{ }^{\circ}\text{C}$); дегідроксилювання поверхні в інтервалі $200\text{-}500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (при $t > 400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ майже усі ОН-групи на поверхні алюмосилікатів є ізольованими).

За результатами термогравіметричних досліджень природних цеолітів автори [12] зробили ряд висновків: низькотемпературні широкі ендотермічні ефекти характерні для широкопористих цеолітів (клинотилоліт, морденіт); зі збільшенням радіуса обмінних катіонів максимум ендоефекту на ДТА зсувається в область більш низьких температур; висококременисті цеоліти (Кл, Морд та ін.) мають схожі криві ДТА з одним широким низькотемпературним ендотермічним ефектом ($140\text{-}200 \text{ }^{\circ}\text{C}$).

За даними ряду робіт [31,43] для клинотилолітів і морденітів різного походження кількість ендоефектів та положення першого з них можуть істотно

відрізнятися. Так, закарпатський клиноптилоліт дає три піки, відповідно, при 100-105, 140-142 і 250-260 °С [31]. Термогравіметричне дослідження природного гейландиту (Індія) виявило два ендоефекти при більш високих температурах – 215 і 360 °С [40]. Для проміжної форми гейландиту (гейландит-клиноптилолітовий ряд) (Греція) перший ендоефект із втратою маси (4 мас. % води) виявляється при 100 °С [42]. У цілому відзначається, що видалення цеолітної води при температурі < 450 °С відбувається без руйнування структури цеоліту. Дані про кількість десорбованої води можна використовувати для оцінки об'єму порожнеч у каналах і порожнинах цеоліту, доступних для адсорбції інших молекул. Вміст води в природних цеолітах приблизно однаковий – порядку 10-14 мас. %.

1.4.2. Дослідження адсорбції-десорбції парів води

Важливу інформацію про властивості природних сорбентів можна одержати у ході дослідження адсорбції-десорбції парів води. Молекула води належить до полярних молекул з молекулярним діаметром 0,266 нм і високим дипольним моментом. Ці властивості обумовлюють її легке проникнення в структуру природних сорбентів, сильну специфічну взаємодію з катіонними центрами, що призводить до селективної адсорбції парів води цеолітами. Клиноптилоліт та морденіт характеризуються підвищеною адсорбційною здатністю щодо парів води при низьких значеннях P/P_s , що свідчить про їх мікропористу структуру і обумовлює широке застосування сорбентів як ефективних осушувачів газів [12,31].

Адсорбційна здатність морденіту трохи нижча, ніж клиноптилоліту. Так, при $P/P_s = 0,4$ величина адсорбції води для Морд складає 6,66 ммоль/г (0,12 г/г), а для Кл – 7,98 (0,14 г/г). Обробка клиноптилоліту соляною кислотою різної концентрації (від 0,25 до 12 моль/л) суттєво змінює форму ізотерми адсорбції від Г-подібної (прямокутна) до S-подібної і приблизно у 1,5-2 рази зменшується величина адсорбції, що обумовлено зниженням вмісту катіонів (декатіонування та деалюмініування сорбенту), на яких в основному і відбувається адсорбція.

Зміна форми ізотерми адсорбції свідчить про структурні зміни (розбудовується мікро- і мезопориста структура), що відбуваються в клиноптилоліті внаслідок кислотної обробки, що підтверджено даними [31]. У випадку морденіту найбільшу адсорбційну здатність відносно води виявляє форма Н-Морд (більш, ніж NaМорд та CaМорд) [12].

Детальні дослідження адсорбції парів води природним клиноптилолітом (Туреччина), обробленим соляною кислотою (0,032-5,0 ммоль/л) при температурах 25, 40, 75 і 100 °С, виконані авторами роботи [44].

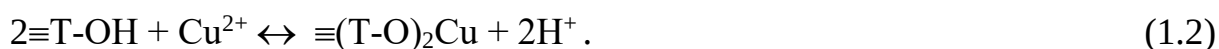
Адсорбція-десорбція парів води глинистими мінералами, у тому числі монтморилонітом, різного походження докладно вивчені в [3]. Слід зазначити, що ізотерми мають S-подібний характер з різким підйомом при $P/P_s \rightarrow 1$. Загальний аналіз ізотерм сорбції вказує, що монтморилоніт характеризується структурною неоднорідністю – наявністю мікро-, мезо- і макропор. Процес адсорбції-десорбції води характеризується чітко вираженим капілярно-конденсаційним гістерезисом, що є одним з свідчень зміни властивостей сорбенту під дією молекул води. Для визначення впливу сукупності структурних і фізико-хімічних властивостей сорбентів на термодинамічну активність води ми скористалися ізотермами адсорбції парів води при 20 °С клиноптилолітом, морденітом і монтморилонітом, наведеними у [36], і при одній і тій же величині сорбції (4,0 ммоль/г) визначили значення P/P_s , при яких ця величина досягається: Кл (0,01), Морд (0,25-0,8), Монт (0,32). З наведених даних випливає, що клиноптилоліт сильніше знижує активність адсорбованої води, ніж Морд і Монт.

1.5. Адсорбція іонів металів природними та модифікованими сорбентами

Незважаючи на те, що питання теорії і практики сорбції іонів важких металів природними алюмосилікатами (Кл, Морд, Монт) відображені у багатьох монографіях [1,3,4,12], інтерес до цієї тематики не слабшає. Увага дослідників зосереджена на встановленні механізмів сорбції і взаємозв'язку між фізико-хімічними властивостями сорбентів і їх вибірковістю відносно іонів

металів [31,45-61]. Це дозволяє не лише оптимізувати процеси очистки вод або концентрування благородних металів природними сорбентами [51-54], але і цілеспрямовано підійти до отримання модифікованих перехідними металами матеріалів, що мають, наприклад, каталітичні властивості [62].

Аналіз вказаних робіт показав, що іммобілізація катіонів металів цеолітами здійснюється за механізмами іонного обміну і/або адсорбції. Згідно з іонообмінним механізмом, іони, присутні в порах кристалічної ґратки цеолітів (H^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} та ін.), заміщуються іонами металів з розчинів. Хемосорбція призводить до формування стійких внутрішньо- і зовнішньосферних комплексів, в яких функціональні групи каркаса цеоліту утворюють хімічні зв'язки з іонами металів [63]. У клиноптилоліті і інших цеолітах іонообмінні процеси домінують над хемосорбцією. Відповідно до уявлень [56] утворення внутрішньосферних комплексів купруму(II) відбувається внаслідок наступних реакцій:



Зовнішньосферний комплекс формується так:



де Т – символ, що відповідає центральному атому поверхні, а саме Si, Al.

Утворення внутрішньосферних комплексів, на відміну від зовнішньосферних, перебігає повільно і практично незворотно. Внутрішньосферні комплекси, в яких, як правило, здійснюється переважно ковалентне зв'язування або, в певному співвідношенні, ковалентно-іонне, є стійкішими, ніж зовнішньосферні комплекси, утворені тільки за рахунок електростатичної взаємодії (іонний зв'язок). Зазвичай у результаті адсорбції іонів металів одночасно існують внутрішньо- і зовнішньосферні комплекси, співвідношення між якими можна визначити дослідженням десорбції іонів металів.

На перебіг поверхневих реакцій комплексоутворення істотно впливає природа лігандів. Коли комплексоутворення в розчині домінує над

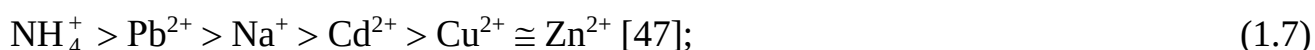
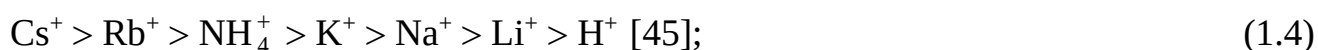
поверхневим, то комплекси або слабо адсорбуються, або взагалі не адсорбуються носієм. Так, наприклад, за даними [61] паладій(II) не адсорбується клиноптилолітом з нітратних розчинів при рН 3,2, а також з хлоридних розчинів ($C_{Cl^-} = 2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, рН 2-6).

Як правило, реакції поверхневого комплексоутворення перебігають при концентраціях іонів металу, відповідних моношаровому заповненню поверхні (ступінь заповнення поверхні $\theta \leq 1$) і ця область концентрації іонів металів визначається за допомогою ізотерм сорбції. При $\theta > 1$ домінуючим механізмом є поверхнєве осадження, яке часто супроводжується гідролізом іонів металу.

На сорбцію катіонів металів з водних розчинів кристалами цеолітів впливають фізико-хімічні властивості як розчину, так і твердого сорбенту. До найбільш важливих відносяться топологія каркаса, рН і температура розчину, концентрація, іонний радіус і заряд гідратованих розчинених іонів металів; співвідношення сорбент/рідина, розмір частинок і час контактування рідини з твердою фазою.

Важливою властивістю природних сорбентів є їх селективність (вибірковість) відносно певних типів іонів, одночасно з іншими іонами присутніх у розчині. Селективність залежить від розміру і заряду катіона, структури і розподілу місць локалізації катіонів в цеоліті [4, 12]. Нижче наведені ряди селективності природних клиноптилоліту, морденіту і монтморилоніту для одно-, двох- і тризарядних катіонів.

1) Клиноптилоліт:



Можна зробити висновок, що катіони Ba^{2+} і Na^+ краще адсорбуються клиноптилолітом, ніж Cu^{2+} ; адсорбційна здатність катіонів лужних металів убуває в ряді $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$.

2) Морденіт:

$$\text{Cs}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+ [12]; \quad (1.9)$$

$$\text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Mn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} \sim \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} [12]. \quad (1.10)$$

3) Монтморилоніт:

$$\text{Fe}^{3+} > \text{Yb}^{3+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Na}^+ [64]; \quad (1.11)$$

$$\text{Al}^{3+} > \text{Fe}^{3+} < \text{Cr}^{3+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Na}^+ [37]; \quad (1.12)$$

$$\text{Pb}^{2+} = \text{Cd}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Mn}^{2+} < \text{Ni}^{2+} [48]; \quad (1.13)$$

$$\text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{NH}_4^+ [55]. \quad (1.14)$$

Слід зазначити, що положення Pd(II) в жодному з вказаних рядів не визначено і, очевидно, це обумовлено його специфічними властивостями – паладій(II) або не адсорбується, або утворює важкорозчинні гідроксиди.

В роботах [23, 25, 26, 65-68] досліджувалась адсорбція деяких іонів металів трепелом та діатомитом.

1.6. Характеристика хімічного та фазового складу природних сорбентів, що використовуються для отримання каталізаторів та перелік способів отримання їх модифікованих форм

Каталітична активність металокомплексів, закріплених на природних та модифікованих сорбентах, залежить від фазового складу останніх, співвідношення фаз та кристалічності, тому встановлення цих характеристик є необхідним під час розробки каталізаторів знешкодження газоподібних токсичних речовин. На підставі аналізу літературних даних, наведеного вище, можна зробити висновок, що порівняльні і систематичні дослідження природних сорбентів України з метою застосування їх у якості носіїв металокомплексних сполук для отримання каталізаторів знешкодження газоподібних токсичних речовин (монооксиду карбону, діоксиду сульфуру та озону) практично відсутні.

Таблиця 1.2

Характеристика природних сорбентів, що використовуються для отримання каталізаторів

Сорбент	Родовище	Хімічний склад, мас. %			SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Основні фази	pH _s	S _{пит} , м ² /г	
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃				H ₂ O	Ar
Клиноптилоліт П-Кл	Сокирницьке (Закарпатська обл.) ТУ У 14.5-00292540.001-2001	71,5	13,1	0,9	5,45	Клиноптилоліт, морденіт, α-Fe ₂ O ₃ , α-кварц	7,9	85	14
Морденіт П-Морд	с. Липча (Закарпатська обл.)	64,56	12,0	0,95	5,4	Морденіт, α-кварц Fe ₂ O ₃ ,	7,5	118	-
Базальтовий туф П-БТ(1)*	Полицьке II (Рівненська обл.) Н = 20-30 м	63,6	19,6	10,5	3,25	Клиноптилоліт, монтморилоліт, морденіт, Fe ₂ O ₃ , α-кварц, TiO ₂	7,50	46	17
Базальтовий туф П-БТ(1)	Полицьке II (Рівненська обл.) Н = 50-70 м	68,44	12,82	10,14	5,3		6,15	123	18
Базальтовий туф П-БТ(2)	Берестовецьке (Волинська обл.)	58,79	18,51	7,90	3,2		-	124	25
Бентоніт П-Бент(Г)	Горбське (Закарпатська обл.) ТУ У 26.8 05792908.005: 2005	60,5	12,5	5,0	5,04	Монтморилоліт, каолініт, α-кварц	4,88	127	33
Бентоніт П-Бент(Д)	Дашуковське (Черкаська обл.) ТУ У 14.2-00223941-006:2010	49,6	13,5	7,2	3,67	Монтморилоліт, α-кварц, кальцит	8,97	202	34
Бентоніт П-Бент(К)	Кіровоградська обл. ТУ У 14.2-23231149-001-2002	50,0	18,5	7,6	2,70	Монтморилоліт, α-кварц	6,21	117	35
Трепел П-Тр(К)	Коноплянське (Кіровоградська обл.) ТУ У 14.2-00374485-04:2005	75,8- 88,4	3,6-10	1,1-7,8	9-21	α-Тридиміт, β- і α-кристобаліт, α-кварц	8,75	60	36
Трепел П-Тр(М-П)	Могилів-Подільське (Вінницька обл.)	92,0	3,0	0,9	31	α-Тридиміт, β- і α-кристобаліт, α-кварц, кальцит	9,22	31	-

Серед багатьох природних сорбентів, в якості носіїв або прекурсорів носіїв металокомплексних сполук ми застосовували трепел, що належить до дисперсних кремнеземів, поліфазний сорбент базальтовий туф та основні його компоненти, а саме: клиноптилоліт, що належить до цеолітів, та монтморилоніт, який відноситься до шаруватих алюмосилікатів. В табл. 1.2 наведено дані про хімічний та фазовий склад, рН суспензії (pH_s), питому площу ($S_{\text{пит}}$), які визначали по адсорбції парів води та тепловій десорбції аргону.

Оскільки у більшості випадків активні каталізатори вдавалося отримати тільки на фізично- і хімічно-модифікованих формах природних сорбентів, у табл. 1.3 наведено перелік методів модифікування природних сорбентів.

Таблиця 1.3

Перелік способів модифікування природних сорбентів

Спосіб модифікування	Умовне позначення зразка
Кип'ятіння впродовж певного часу (τ) в дистильованій воді та сушіння до сталої маси при 110 °С	H_2O -Сорбент- τ
Кип'ятіння впродовж певного часу (τ) у кислоті певної концентрації ($\bar{X}$), відмивання дистильованою водою до $pH \approx 5,0$ або до негативної реакції на нітрат-іон та сушіння до сталої маси при 110 °С	$\bar{X}H$ -Сорбент- τ
Прожарювання при температурі 300 або 1000 °С	300(1000)-Сорбент
Імпрегнування за вологоємністю сорбенту або його модифікованої форми розчином, що містить хлорид паладію(II), нітрат купруму(II) і бромід калію у певних концентраціях та співвідношенні з наступним сушінням до сталої маси при 110 °С	K_2PdCl_4 - $Cu(NO_3)_2$ - KBr /Сорбент (Модифікована форма сорбенту) або $Pd(II)$ - $Cu(II)$ / Сорбент (Модифікована форма сорбенту)

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ ДО ГЛАВИ 1

- 1 Тарасевич Ю. И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. – К. : Наук. думка, 1981. – 302 с.
- 2 Тарасевич Ю. И. Пористость природных минеральных сорбентов // Укр. хим. журн. – 1969. – Т. 35, № 10. – С. 1112–1113.
- 3 Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф. Д. Адсорбция на глинистых минералах.–

К.: Наук. думка, 1975. – 351 с.

- 4 Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. – М.: Мир, 1976. – 782 с.
- 5 Технологія очищення стоків з застосуванням природних дисперсних сорбентів / Р. Петрусь, М. Мальований, Й. Варчол та ін. // Хім. пром-сть України. – 2003. – № 2. – С. 20–22.
- 6 Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники – М.: Химия, 1984. – 592 с.
- 7 Дубинин М. М. Поверхность и пористость адсорбентов // Успехи химии. – 1982. – Т. 51, № 7. – С. 1065–1074.
- 8 Швець О. М., Волощук А. Г. Вплив термічної обробки на хімічний склад, структуру та адсорбційні властивості базальтового туфу // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2004. – Т. 9, вип. 7. – С. 138–145.
- 9 Рентгенофазовое исследование закрепленного на базальтовом туфе Pd(II)-Cu(II)-катализатора / Т. Л. Ракитская, Л. И. Резник, Т. А. Киосе и др. // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2007. – Т. 12, вип. 2. – С. 99–110.
- 10 Ракитская Т. Л., Киосе Т. А. Резник Л. И. Природные и химически-модифицированные базальтовые туфы. Фазовый состав и каталитическая активность поверхностных Cu(II)-Pd(II)-комплексов в реакции окисления монооксида углерода кислородом // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2012. – Т. 3, № 2. – С. 215–222.
- 11 Челищев Н. Ф., Беренштейн Б. Г., Володин В. Ф. Цеолиты – новый тип минерального сырья. – М.: Недра, 1987. – 175 с.
- 12 Природные цеолиты / Г. В. Цицишвили, Т. Г. Андроникашвили, Г. Н. Киров, Л. Д. Филозова. – М.: Химия, 1985. – 396 с.
- 13 Ackley M. W., Rege S. U., Saxena H. Application of natural zeolites in the purification and separation of gases // Micropor. Mesopor. Mater. – 2003. – V. 61, No 1. – P. 25–42.
- 14 Dziedzicka A., Sulikowski B., Ruggiero-Mikolajczyk M. Catalytic and physicochemical properties of modified natural clinoptilolite // Catal. Today. – 2016. – V. 259, No 1. – P. 50–58.
- 15 Garcia-Basabe Y., Rodriguez-Iznaga I., Menorval M. Step-wise dealumination of natural clinoptilolite: Structural and physicochemical characterization // Micropor. Mesopor. Mater. – 2010. – V. 135. – P. 187–196.
- 16 Влияние степени деалюминирования природного клиноптилолита на его физико-химические свойства / Ж. О. Кормош, В. М. Лзянко, П. М. Милян, Ж. И. Тишковец // Наук. вісн. Вол. нац. ун-ту ім. Лесі Українки – 2010. – Т. 30. – С. 40–46.
- 17 Structural and physicochemical properties of high-silica mordenite / Y. Oumi, T. Kanai, B. Lu, T. Sano // Micropor. Mesopor. Mater. – 2007. – V. 101, No 1–2. – P. 127–133.
- 18 Hernandez M. A. Adsorption characteristics of natural erionite, clinoptilolite and mordenite zeolites from Mexico // Adsorption. – 2000. – V. 6, No 1. – P. 33–45.
- 19 Handbook of Clay Science. – Amsterdam: Elsevier, 2013. – 1246 с.
- 20 Куковский Е. Г. Особенности строения и физико-химические свойства глинистых минералов. – К.: Наук. думка, 1996. – 130 с.

- 21 Арипов Э. А., Агзамходжаев А. А. Активные центры монтмориллонита и хемосорбция. – Ташкент: ФАН, 1983. – 164 с.
- 22 Комаров В. С. Адсорбционно-структурные, физико-химические и каталитические свойства глин Белоруссии. – Минск: Наука и техника, 1970. – 320 с.
- 23 Al-Omari H. Evaluation of the thermodynamic parameters for the adsorption of cadmium ion from aqueous solutions // *Acta Chim. Slov.* – 2007. – V. 54, N.6. – P. 611–616.
- 24 Kaufhold S., Dohrmann R., Ulrichs C. Shelf life stability of diatomites // *Appl. Clay Sci.* – 2005. – V. 41, N. 3-4. – P. 158–164.
- 25 Khraishen A. M., Al-Degs Y., Mcminn A. M. Remediation of wastewater containing heavy metals using raw and modified diatomite // *Chem. Eng. J.* – 2004. – V. 99, N. 2. – P. 177–184.
- 26 Извлечение ионов тяжелых металлов из водных растворов с использованием природных карбонат-содержащих трепелов / И. Л. Шашкова, А. И. Ратько, Н. В. Мильвит // *Журн. приклад. химии.* – 2000. – Т. 73, № 6. – С. 915–919.
- 27 Технологии химической активации неорганических природных минеральных сорбентов / Т. З. Лыгина, О. А. Михайлова, А. И. Хацринов, Т. П. Конюхова. – Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2009. – 120 с.
- 28 Burris L. E., Juenger M. C. G. The effect of acid treatment on the reactivity of natural zeolites used as supplementary cementitious materials // *Cem. Concr. Res.* – 2016. – V. 79. – P. 185-193.
- 29 Chemical and thermal modification of natural HEU-type zeolitic materials from Armenia, Georgia and Greece / G. E. Christidis, D. Moraetis, E. Keheyan et al. // *Appl. Clay Sci.* – 2003. – V. 24. – P. 79-91.
- 30 Step-wise dealumination of natural clinoptilolite: Structural and physicochemical characterization / Y. Garcia-Basabe, I. Rodriguez-Iznaga, L.-C. de Menorval et al. // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2010. – V. 135. – P. 187-196.
- 31 Structural and physicochemical properties of natural zeolites: clinoptilolite and mordenite / O. Korkuna, R. Leboda, J. Skubiszewska-Zieba et al. // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2006. – V. 87, No 3. – P. 243–254.
- 32 Dziedzicka A., Sulikowski B., Ruggiero-Mikolajczyk M. Catalytic and physicochemical properties of modified natural clinoptilolite // *Catal. Today.* – 2016. – V. 259, No 1. – P. 50-58.
- 33 Исследование методами ИК-спектроскопии и спектроскопии диффузного отражения клиноптилолита, модифицированного ионами водорода, палладия(II) и меди(II) / Т. Л. Ракитская, К. О. Голубчик, Т. А. Киосе и др. // *Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія.* – 2016. – Т. 21, № 2(58). – С. 6–17.
- 34 Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф. Д. Строение и химия поверхности слоистых силикатов. – К.: Наук. думка, 1988. – 248 с.
- 35 Catalysts based on clay and iron oxide for oxidation of toluene / F. G. E. Nogueira, J. H. Lopes, A. C. Silva et al. // *Appl. Clay Sci.* – 2011. – V. 51, No 3. – P. 385–389.

- 36 Tyagi B., Chudasama C. D., Jasra R. V. Characterization of surface acidity of an acid montmorillonite activated with hydrothermal, ultrasonic and microwave techniques // *Appl. Clay Sci.* – 2006. – V. 31, No 1–2. – P. 16–28.
- 37 Brønsted and Lewis acidity of modified montmorillonite clay catalysts determined by FT-IR spectroscopy / C. R. Reddy, Y. S. Bhata, G. Nagendrappab. // *Catal. Today.* – 2009. – V. 141, No 1–2. – P. 157–160.
- 38 Cobalt-modified Brazilian bentonites: Preparation, characterization, and thermal stability / L. F. Cótica, V. F. Freitas, I. A. Santos et al. // *Appl. Clay Sci.* – 2011. – V. 51, No 1–2. – P. 187–191.
- 39 In-situ FTIR analyses of bentonite under high pressure / F. G. Alabarse, R. V. Conceição, N. M. Balzaretti et al. // *Appl. Clay Sci.* – 2011. – V. 51, No 1–2. – P. 202–208.
- 40 Structural studies of natural heulandite using infrared spectroscopy / M. S. Joshi, V. V. Joshi, A. L. Choudhari, M. W. Kasture // *Materials Chem. Phys.* – 1997. – V. 48, No 2. – P. 160–163.
- 41 Elaiopoulos K., T. Perraki, Grigoropoulou E. Mineralogical study and porosimetry measurements of zeolites from Scaloma area, Thrace, Greece // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2008. – V. 112, No 1–3. – P. 441–449.
- 42 Perraki T., Orfanoudaki A. Mineralogical study of zeolites from Pentelofos area, Thrace, Greece // *Appl. Clay Sci.* – 2004. – V. 25, No 1–2. – P. 9–16.
- 43 Термодесорбція води й адсорбційні властивості закарпатських цеолітів / В. Закордонський, В. Василечко, П. Сташук, Г. Гришук // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.* – 2004. – Вип. 44. – С. 247–256.
- 44 Cakicioglu-Ozkan F., Ulku S. The effect of HCl treatment on water vapor adsorption characteristics of clinoptilolite rich natural zeolite // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2005. – V. 77, No 1. – P. 47–53.
- 45 Armbruster T. Clinoptilolite-heulandite: applications and basic research // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 2001. – V. 135. – P. 13–27.
- 46 Caputo D., Pepe F. Experiments and data processing of ion exchange equilibria involving Italian natural zeolites: a review // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2007. – V. 105, No 3. – P. 222–231.
- 47 NH_4^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} exchange for Na^+ in a sedimentary clinoptilolite, North Sardinia, Italy / A. Langella, M. Pansini, P. Cappelletti et al. // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2000. – V. 37, No 3. – P. 337–343.
- 48 Interaction of metal ions with montmorillonite and vermiculite / O. Abollino, A. Giacomino, M. Malandrino, E. Mentasti // *Appl. Clay Sci.* – 2008. – V. 38, No 3–4. – P. 227–235.
- 49 Doula M., Ioannou A., Dimirkou A. Copper adsorption and Si, Al, Ca, Mg, and Na release from clinoptilolite // *J. Colloid. Interface Sci.* – 2002. – V. 245, No 2. – P. 237–250.
- 50 Petrus R., Warchoń J. Ion exchange equilibria between clinoptilolite and aqueous solutions of $\text{Na}^+/\text{Cu}^{2+}$, $\text{Na}^+/\text{Cd}^{2+}$ and $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}$ // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2003. – V. 61, No 1–3. – P. 137–146.
- 51 Коркуна О., Врублевська Т., Тепла Н. Вплив різних факторів на сорбцію

- паладію(II) Н-морденітом у статичних умовах // Вісн. Львів.ун-ту. Сер. хім. – 2004. – Вип. 44. – С. 120–126.
- 52 Vrublevs'ka T., Korkuna O. Palladium(II) sorptive separation by modified clinoptilolite // Chem. Anal. (Warsaw). – 2002. – V. 47, No 6. – P. 945–950.
- 53 Коркуна О., Врублевська Т., Федяк Н. Сорбенти для концентрування Pd(II): природний і кислотномодифікований клиноптилоліт // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2006. – Вип. 47. – С. 112–119.
- 54 Врублевська Т. Я., Коркуна О. Я. Оптимальні умови концентрування Pd(II) на закарпатському морденіті // Вопросы химии и хим. технологии. – 2003. – № 4. – С. 9–13.
- 55 Овчаренко Ф. Д., Поляков В. Е., Тарасевич Ю. И. Ионнообменные равновесия и термодинамика ионного обмена на монтмориллоните с участием ионов переходных металлов // Укр. хим. журн. – 1975. – Т. 41, № 1. – С. 5–10.
- 56 Doula M. K., Ioannou A. The effect of electrolyte anion on Cu adsorption-desorption by clinoptilolite // Micropor. Mesopor. Mater. – 2003. – V. 58, No 2. – P. 115–130.
- 57 Adsorption of copper on Transcarpathian clinoptilolite / V. O. Vasylechko, G. V. Gryshchouk, I. O. Lebedynets et al. // Adsorption Sci. Technol. – 1996. – V. 14, No 5. – P. 267–277.
- 58 Investigations of usefulness of Transcarpathian zeolites in trace analysis of waters. Application of mordenite for the preconcentration of trace amounts of copper and cadmium / V. O. Vasylechko, I. O. Lebedynets, G. V. Gryshchouk // Chem. Anal. – 1999. – V. 44, No 5. – P. 1013–1024.
- 59 Erdem E., Karapinar N., Donat R. The removal of heavy metal cations by natural zeolites // J. Colloid Interface Sci. – 2004. – V. 280, No 2. – P. 309–314.
- 60 Коркуна О., Врублевська Т. Вплив різних факторів на сорбцію паладію(II) природним клиноптилолітом у динамічних умовах // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2002. – Вип. 41. – С. 134–138.
- 61 Сорбция ионов палладия из водных растворов клиноптилолитом / Т. Ф. Врублевская, Л. В. Вронская, Н. М. Матвийчук, О. Я. Коркуна // Химия и технология воды. – 1999. – Т. 21, № 4. – С. 414–418.
- 62 NO decomposition on mordenite-supported Pd and Cu catalysts / A. M. de Olivera, I. E. Crizel, R. S. da Silveira et al. // Catal. Comm. – 2007. – V. 8, No 8. – P. 1293–1297.
- 63 Godelitsas A., Armbruster T. HEU-type zeolites modified by transition elements and lead // Micropor. Mesopor. Mater. – 2003. – V. 61, No 1–3. – P. 3–24.
- 64 Characterization of Lewis acidity of cation-exchanged montmorillonite K-10 clay as effective heterogeneous catalyst for acetylation of alcohol / K. Shimizu, T. Higuchi, E. Takasugi et al. // J. Mol. Catal. A: Chem. – 2008. – V. 284, No 1–2. – P. 89–96.
- 65 Shashkova I. L., Milvit N. V., Ratko A. I. Selective sorption of Fe(III) ions

- from Ni(II) – Fe(III) mixtures with chemisorbents // Russ. J. Appl. Chem. – 2006. – V. 78, No 11. – P. 1827–1831.
- 66 Sheng G., Hu J., Wang X. Sorption properties of Th(IV) on the raw diatomite – Effects of contact time, pH, ionic strength and temperature // Appl. Radiation Izotopes. – 2008. – V. 66, No 10. – P. 1313–1320.
- 67 Comparative study of Cu^{2+} adsorption on a zeolite, a clay and a diatomite from Serbia / M. Sljivic, I. Smiciklas, S. Pejanovic, I. Plecas // Appl. Clay Sci. – 2009. – V. 43, No 1. – P. 33–40.
- 68 Красикова Е. А., Китаева Н. К., Казенко Е. П. Применение гамма-излучения для модифицирования трепела // Современные энерго- и ресурсосберегающие технологии. Проблемы и перспективы: междунар. науч.-практ. конф., 28 сент.-2 окт. 2009 г. : тезисы докл. – Одесса, 2009. – С. 145-146.

2. РЕНТГЕНОФАЗОВИЙ АНАЛІЗ

2.1. Загальні відомості

Кожна кристалічна речовина характеризується своєю ґраткою, певним хімічним складом і певним розподілом атомів в елементарній комірці ґратки. Геометрія ґратки означає набір міжплощинних відстаней (отже, брегговських кутів θ під час дифракції на заданому випромінюванні). Індивідуальність і розподіл атомів визначають інтенсивність променів, що зазнають дифракцію. Тобто, дифракційна картина є своєрідним «паспортом» хімічної сполуки, її «дактилоскопічним відбитком», що дозволяє встановити, якій із вже відомих раніше сполук відповідає отримана рентгенограма. Ось чому метод рентгенівського фазового аналізу іноді називають методом рентгенівської дактилоскопії.

Якісний рентгенофазовий аналіз полягає в ідентифікації кристалічних фаз на основі властивих їм значень міжплощинних відстаней d і відповідних інтенсивностей ліній I рентгенівського спектра.

Кількісний аналіз заснований на залежності інтенсивності дифракційного відбиття від вмісту (c_i) відповідної фази в досліджуваному об'єкті.

2.2. Сутність методу рентгенофазового аналізу

В основу рентгенофазового аналізу (РФА) закладені наступні принципи:

- порошкова дифракційна картина є індивідуальною характеристикою кристалічної речовини;
- кожна кристалічна фаза дає завжди однаковий дифракційний спектр, який характеризується набором міжплощинних відстаней d и відповідних інтенсивностей ліній I , властивих тільки даній кристалічній фазі;
- рентгенодифракційний спектр від суміші індивідуальних фаз являє собою суперпозицію їх дифракційних спектрів;

- виходячи з дифракційного спектру суміші можлива кількісна оцінка співвідношення кристалічних фаз, що присутні в досліджуваному зразку.

Співвідношення інтенсивностей ліній у спектрі від кристалічних фаз, присутніх у конкретному зразку, пропорційно вмісту цих фаз у ньому. Рентгенофазовий аналіз дифракційних спектрів від полікристалічних зразків є емпіричним методом, який передбачає зіставлення значень d досліджуваного зразка з відповідними значеннями d одного або кількох емпіричних довідкових стандартів шляхом порівняння інтенсивностей ліній у спектрах зразка і стандартів. Тобто, для проведення рентгенофазового аналізу невідомої речовини (ідентифікації речовини) потрібен набір надійних довідкових стандартів кристалічних фаз, представлених сукупністю величин d і I – стандартних рентгенодифракційних спектрів. Під цим терміном мається на увазі сукупність наступних груп відомостей про індивідуальну кристалічну фазу (хімічну сполуку, мінерал, просту речовину й т. п.):

- ідентифікатор кристалічної фази (назва, хімічна формула, номер за яким-небудь каталогом);
- відомості про фізико-хімічні властивості фази (зовнішній вигляд, колір, оптичні характеристики, твердість, густина та ін.) та хімічний склад;
- відомості про структуру фази (параметри елементарної комірки, число формульних одиниць, модель структури);
- відомості про умови отримання та способи обробки рентгенодифракційного спектра;
- рентгенодифракційний спектр або в стислому вигляді (в формі штрих-діаграми), або у вигляді таблиці d , I та результати його ідентифікації;
- посилання на використану літературу.

Тобто, порошкові рентгенодифракційні дані поєднують рентгенодифракційний спектр індивідуальної кристалічної фази, результати його обробки (ідентифікація, внесення поправок на систематичні погрішності, відомості про структуру) і необхідну або корисну додаткову інформацію,

отриману іншими методами, що підтверджує індивідуальність кристалічної фази і підвищує надійність рентгенодифракційного спектра.

У методі РФА, що використовує явище дифракції рентгенівських променів на кристалічній ґратці, застосовується випромінювання з довжиною хвилі λ порядку величини міжатомних відстаней у кристалі.

Рівняння Брегга-Вульфа встановлює взаємозв'язок між наступними фізичними величинами:

$$n\lambda = 2d\sin\theta, \quad (2.1)$$

де λ – довжина хвилі монохроматичного рентгенівського випромінювання, Å (нм);

$n = 1, 2, 3$ – порядок відбиття, для спрощення розрахунків приймають $n = 1$;

θ – кут падіння рентгенівського променя (причому кут падіння дорівнює куту відбиття);

d – міжплощинна відстань, Å (нм).

За допомогою рівняння Шерера можна визначити розмір кристалітів L ,

$$L = \frac{k\lambda}{B\cos\theta} \quad (2.2)$$

де B – ширина на половині висоти піка лінії рентгенівської дифракції;

λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання;

θ – кут дифракції;

k – константа, зазвичай дорівнює 1.

2.3. Загальні відомості про ідентифікацію фазового складу природних сорбентів та металокомплексних каталізаторів

2.3.1. Літературні дані відносно ідентифікації клиноптилоліту, морденіту і монтморилоніту

Систематизовані літературні дані про міжплощинні відстані природних клиноптилоліту, морденіту та монтморилоніту (табл. 2.1.). Показано, що зразки

Таблиця 2.1

Міжплощинні відстані (d) для деяких природних клиноптилолітів, морденітів та монтморилонітів

Сорбент, родовище, формула, склад	d, Å	Літ-ра
Клиноптилоліт (Agoura, California, USA) $\text{Na}_{2,3}\text{K}_{1,7}\text{Ca}_{0,5}\text{Mg}_{0,2}\text{Al}_{0,2}(\text{Si}_{30}\text{Al}_6)\text{O}_{22}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ $\text{SiO}_2 - 69,15; \text{Al}_2\text{O}_3 - 11,76; \text{Fe}_2\text{O}_3 - 0,03; \text{MgO} - 0,39; \text{CaO} - 1,09; \text{Na}_2\text{O} - 2,63; \text{K}_2\text{O} - 3,13; \text{H}_2\text{O} - 11,82$	Базові лінії 8,92 (100) – 2,97(80) – 3,96 (55) Повний спектр: 8,92 – 7,97 – 6,78 – 5,61 – 5,15 – 4,65 – 4,35 – 3,96 – 3,90 – 3,74 – 3,55 – 3,42 – 3,32 – 3,17 – 3,12 – 3,07 – 2,974 – 2,793 – 2,728 – 2,419	JCPDS 22-1236
Клиноптилоліт (San Bernardino County, California, USA) $\text{Na}_{3,2}\text{K}_{1,3}\text{Ca}_{0,6}\text{Mg}_{0,23}\text{Fe}_{0,15}\text{Al}_{6,61}\text{Si}_{24,19}\text{O}_{72}\cdot 20\text{H}_2\text{O}$	Базові лінії 3,97 (100) – 8,99(85) – 3,91 (70) Лінії, інтенсивність яких є не менш 20%: 8,99(85) – 7,91(40) – 5,12(30) – 4,654(30) – 3,971(100) – 3,91(70) – 3,649(20) – 3,418(45) – 3,383(25) – 3,165(40) – 3,122(25) – 3,074(20) – 2,976(65) – 2,794(40)	JCPDS 22-1349
Клиноптилоліт (Patagonia) $(\text{Na}, \text{K})_4\text{Ca Al}_6 \text{Si}_{30}\text{O}_{72}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$	Базові лінії 3,93 (100) – 8,94(90) – 7,12 (80) – 11,9(40) Повний спектр: 11,9(40) – 8,94(90) – 7,92(80) – 6,82(70) – 5,93(50) – 5,57(10) – 5,25(20) – 4,63(60) – 4,34(60) – 4,11(30) – 3,93(100) – 3,71(40) – 3,55(50) – 3,42(70) – 3,33(50) – 3,17(50) – 3,08(40) – 2,96(70) – 2,789(60) – 2,716(40) – 2,568(30) – 2,520(40) – 2,427(50) – 2,353(30) – 2,271(30).	JCPDS 24-319
Клиноптилоліт (Agoura, California, USA) $ \text{Na}_{1,84}\text{K}_{1,76}\text{Mg}_{0,2}\text{Ca}_{1,24}(\text{H}_2\text{O})_{21,36} [\text{Si}_{29,84}\text{Al}_{6,16}\text{O}_{72}]$	Лінії, інтенсивність яких є не менш 20 %: 8,955(100) – 7,910(40) – 5,110(24,8) – 3,976(49,2) – 3,952(37,2) – 3,897(24,4) – 3,421(32,1) – 3,170(27,2) – 2,973(26,4) – 2,796(23,1)	[1]
Гейландіт (Mossyrock Dam, Washington, USA) $ \text{Na}_{0,1}\text{K}_{8,57}\text{Ba}_{0,04}(\text{H}_2\text{O})_{19,56} [\text{Si}_{26,83}\text{Al}_{9,31}\text{O}_{72}]$	Лінії, інтенсивність яких є не менш 20%: 8,979(100) – 7,989(64) – 5,157(32) – 4,661(20,3) – 4,003(60,2) – 3,995(34,7) – 3,979(53,8) – 3,931(21,9) – 3,914(29,4) – 3,563(29,4) – 3,433(50,8) – 3,176(45,1) – 3,132(34,1) – 3,086(22,8) – 2,988(41,6) – 2,978(27,8) – 2,819(43,6)	[1]

Продовження табл. 2.1

Клиноптилоліт (Сокирниця, Закарпаття, Україна) $\text{SiO}_2 - 68,64$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 11,50$; $\text{TiO}_2 - 0,32$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 1,57$; $\text{CaO} - 2,38$; $\text{MgO} - 0,89$; $\text{Na}_2\text{O} - 0,29$; $\text{K}_2\text{O} - 3,12$	Спектр: 8,93 – 7,80 – 6,85 – 5,25 – 3,95 – 3,741 – 2,97	[2]
Клиноптилоліт (Сокирниця, Закарпаття, Україна) $(\text{K}_{2,3}\text{Na}_{0,5}\text{Ca}_{2,1}\text{Mg}_{0,6}\text{Fe(III)}_{0,9}\text{Fe(II)}_{0,2}\text{Ti}_{0,2})(\text{Si}_{31,4}\text{Al}_{6,5}\text{O}_{44}) \cdot 21,8\text{H}_2\text{O}$ Склад у мас. %: $\text{SiO}_2 - 67,29$; $\text{TiO}_2 - 0,26$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 12,32$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 1,26$; $\text{FeO} - 0,25$; $\text{CaO} - 3,01$; $\text{MgO} - 0,29$; $\text{Na}_2\text{O} - 0,66$; $\text{K}_2\text{O} - 2,76$; $\text{H}_2\text{O} - 10,90$ Вміст клиноптилоліту. – 85 ± 6 мас. %	Значення d, розраховані нами за експериментальним даними [3]: 10,037(сл) – 9,058(с) – 7,947(сер) – 6,786(сл) – 5,251(сер) – 5,126(сер) – 4,669(сер) – 4,466(д.сл) – 4,355(сл) – 4,256(сер) – 3,986(д.с) – 3,911(сер) – 3,841(д.сл) – 3,779(д.сл) – 3,713(сер) – 3,352(д.с) – 3,175(сер) – 2,982(с) – 2,799(сер) – 2,741(сер)	[3]
Клиноптилолі (CLI – HEU) (Tasajeras, Cuba) Склад у мас. %: $\text{SiO}_2 - 66,5$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 11,3$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 1,1$; $\text{CaO} - 4,3$; $\text{MgO} - 0,5$; $\text{Na}_2\text{O} - 2,0$; $\text{K}_2\text{O} - 0,6$.	Спектр: 8,93(100) – 7,86(31,7) – 6,56(25,90 – 3,96(81,7) – 3,90(49) – 3,47(49) – 3,34(48,1) – 3,18(54,8)	[4]
Клиноптилоліт (синтетичний) $(\text{K}_2\text{Na}_2\text{Ca})(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	Спектр: 8,99 – 7,91 – 5,12 – 4,654 – 3,910 – 3,418 – 2,976 – 2,794	[5]
Морденіт (птилоліт) (Aros, Scotland) $(\text{Ca}, \text{Na}, \text{K}_2)\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Базові лінії 3,48 (100) – 3,22(100) – 9,10 (90) – 13,7(50) Повний спектр: 13,7 – 9,10 – 6,61 – 6,38 – 6,10 – 5,79 – 5,03 – 4,87 – 4,53 – 4,14 – 4,00 – 3,84 – 3,76 – 3,62 – 3,56 – 3,48 – 3,39 – 3,31 – 3,22 – 3,10	JCPDS 6-0239
Морденіт (птилоліт) (Challis, Idaho, USA) $[\text{Na}_8(\text{H}_2\text{O})_{24}[\text{Si}_{40}\text{Al}_8\text{O}_{96}]$	Лінії, інтенсивність яких є не менш 20 % 13,581(100) – 9,055(56,4) – 6,584(40,4) – 6,402(29,1) – 4,527(22,7) – 4,004(46,1) – 3,476(75,7) – 3,395(43,5) – 3,223(46,1) – 3,201(28,8)	[1]

Продовження табл. 2.1		
Морденіт (Новоселицьк, Закарпаття, Україна) Склад у мас. %: $\text{SiO}_2 - 70,80$; $\text{TiO}_2 - 0,11$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 10,91$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 1,21$; $\text{FeO} - 0,52$; $\text{CaO} - 1,75$; $\text{MgO} - 0,40$; $\text{Na}_2\text{O} - 2,75$; $\text{K}_2\text{O} - 2,70$; $\text{H}_2\text{O} - 8,85$.	Спектр $13,6(\text{сл}) - 9,1(\text{сер}) - 6,61(\text{сер}) - 4,50(\text{сер}) - 4,01(\text{с}) - 3,80(\text{сл}) - 3,48 - 3,40$	[6]
Морденіт (Карадаг, Крим) Склад у мас. %: $\text{SiO}_2 - 70,80$; $\text{TiO}_2 - 0,11$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 10,91$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 1,21$; $\text{FeO} - 0,52$; $\text{CaO} - 1,75$; $\text{MgO} - 0,40$; $\text{Na}_2\text{O} - 2,75$; $\text{K}_2\text{O} - 2,70$; $\text{H}_2\text{O} - 8,85$.	Спектр $13,6(\text{сл}) - 9,1(\text{сер}) - 6,55(\text{сер}) - 4,47(\text{сл}) - 3,99(\text{сер}) - 3,79(\text{сл}) - 3,47$; $3,34$; $3,19(\text{с}) - 2,89(\text{сл})$	[6]
Морденіт (Липча, Закарпаття, Україна) $(\text{K}_2\text{Na}_{1,5}\text{Ca}_2\text{Mg}_{0,5})(\text{Si}_{35,5}\text{Al}_{8,1}\text{O}_{45}) \cdot 26,6\text{H}_2\text{O}$ Склад у мас. %: $\text{SiO}_2 - 64,56$; $\text{TiO}_2 - 0,23$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 12,02$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 0,95$; $\text{FeO} - 0,83$; $\text{MnO} - 0,1$; $\text{CaO} - 3,58$; $\text{MgO} - 0,68$; $\text{Na}_2\text{O} - 0,94$; $\text{K}_2\text{O} - 2,03$; $\text{P}_2\text{O}_5 - 0,07$; $\text{H}_2\text{O} - 13,77$ Вміст морденіту – 72 ± 6 мас. %:	Значення d розраховані нами за експериментальним даними [3]: $13,766(\text{сл}) - 9,069(\text{сер}) - 7,947(\text{сл}) - 6,589(\text{сер}) - 6,023(\text{д.сл}) - 5,796(\text{сл}) - 5,244(\text{д.сл}) - 5,139(\text{д.сл}) - 4,644(\text{сл}) - 4,535(\text{ср}) - 4,145(\text{д.сл}) - 3,994(\text{д.с}) - 3,855(\text{д.сл}) - 3,760(\text{сл}) - 3,473(\text{д.с}) - 3,397(\text{сер}) - 3,226(\text{сер}) - 3,121(\text{д.сл}) - 3,084(\text{д.сл}) - 2,976(\text{сл}) - 2,954(\text{сер}) - 2,887(\text{сер}) - 2,803(\text{д.сл}) - 2,561(\text{д.сл}) - 2,528(\text{сер}) - 2,463(\text{сл}) - 2,440(\text{д.с})$	[3]
Морденіт $\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ Синтезований “Instituto de Tecnologia Quimica, Valensia, Spain” Цеоліт активований при 673 К протягом 3 год.	$2\theta = 10,8^\circ, 23,2^\circ, 26,6^\circ, 27,3^\circ$ Значення d , розраховані нами за експериментальним даними [7] $8,191 - 3,850 - 3,349 - 3,264$.	[7]
Монтморилоніт (Polkville, Mississippi, USA) $(\text{Al}_{1,6}\text{Mg}_{0,33})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot \text{Na}_{0,33}$	Базові лінії $13,6(100) - 4,47(18) - 3,34(10)$ Спектр: $13,6 - 4,47 - 3,34 - 3,23 - 2,59 - 2,49$.	JCPDS 13-259

Продовження табл. 2.1		
Монтморилоніт (Пижевське родовище, Україна) Склад у мас. %: SiO ₂ – 50,96; Al ₂ O ₃ – 18,53; Fe ₂ O ₃ – 1,33; CaO – 4,79; MgO – 3,96; Na ₂ O + K ₂ O – 0,31; H ₂ O – 14,9.	Спектр: 15,5 – 5,12 – 4,43 – 3,33 – 3,07 – 2,53 – 1,69 – 1,49.	[8]
Монтморилоніт (Черкаське родовище, Україна) Склад у мас. %: SiO ₂ – 53,36; Al ₂ O ₃ – 17,99; Fe ₂ O ₃ – 7,12; FeO – 0,14; CaO – 1,78; MgO – 1,60; Na ₂ O + K ₂ O – 0,28; H ₂ O – 9,31.	Спектр: 15,5 – 4,46 – 4,24 – 3,33 – 2,13 – 1,97 – 1,81 – 1,67 – 1,54 – 1,49.	[8]

JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards (об'єднаний комітет порошкових дифракційних стандартів)

з різних родовищ відрізняються, хоча й незначно, не тільки хімічним, але й стехіометричним складом, що веде до деяких розбіжностей в значеннях міжплощинних відстаней, а також інтенсивностей відбиттів.

Більш того, базові відбиття (для найбільш інтенсивних піків), що визначають топологію основної фази, теж не завжди збігаються.

Фазовий склад цеолітів. За даними РФА встановлено, що природні клиноптилоліт та морденіт є поліфазними мінералами, у яких вміст основної фази становить приблизно 70%. У випадку природного клиноптилоліту для збільшення вмісту основної фази здійснюють концентрування шляхом багаторазового промивання водою. Як правило, концентровані за однією фазою зразки містять домішки інших цеолітів, а також α -кварц, рутил, польовий шпат, слюду, магнезит, гематит та ін.

Ідентифікацію клиноптилоліту здійснювали відповідно до чотирьох інтенсивних базових ліній при $2\theta = 9,84^\circ; 22,46^\circ; 22,80^\circ; 30,07^\circ$ ($d, \text{\AA} = 8,987; 3,958; 3,900; 2,972$). Для ідентифікації морденіту враховували базові лінії при $2\theta = 9,74^\circ; 22,28^\circ; 25,65^\circ; 27,66^\circ$ ($d, \text{\AA} = 9,079; 3,990; 3,473; 3,225$). При цьому добре визначається така домішка, як α -кварц ($2\theta = 26,74^\circ; d = 3,334 \text{\AA}$). У разі клиноптилоліту лінія α -кварцу є більш інтенсивна, ніж у спектрі морденіту. Для обох мінералів малоінтенсивні лінії фази $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ визначаються при $2\theta = 35,64^\circ; 40,907^\circ$ ($d, \text{\AA} = 2,519; 2,053$).

Фазовий склад бентонітів. Бентоніти є поліфазними мінералами, і поряд з домінуючою фазою монтморилоніту виявляються домішки інших фаз, серед яких найбільш часто зустрічаються α -кварц (Q), гематит, каолінит, іліт [9-11]. У табл. 2.2 узагальнені дані РФА для бентонітів з двох українських родовищ (Дашуковського і Горбського) та з одного бразильського родовища. Як правило, найбільш інформативним є перший рефлекс фази Монт, положення якого залежить від походження природного мінералу. Найнижче значення $d_{001}=12,8 \text{\AA}$ ($2\theta = 7,1^\circ$) відзначається для монтморилоніту в складі бентоніту з Аргентини [12], крім того, в складі зазначеного бентоніту

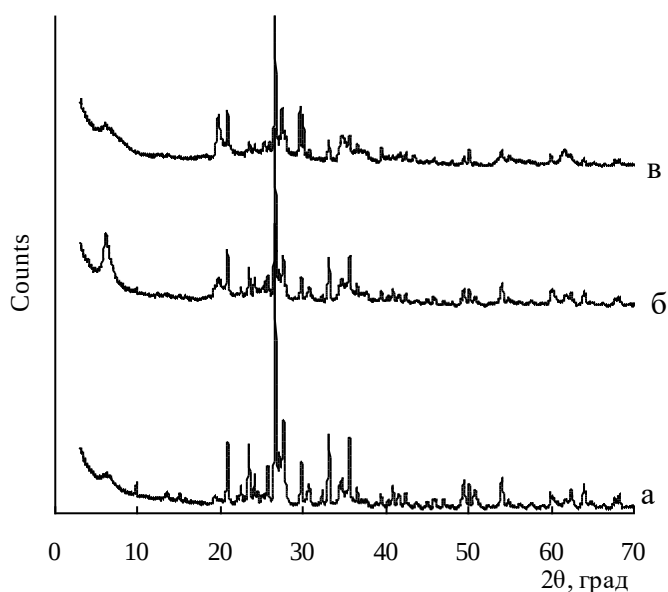
Таблиця 2.2

Рентгенофазові характеристики природних бентонітів з різних родовищ

Бентоніт	Кристалохімічна формула	d, Å (фаза)	Література
Дашуковський (Черкаська обл., Україна)	$(\text{Al}_{1,27}\text{Fe}^{3+}_{0,50}\text{Mg}_{0,30})[\text{Al}_{0,12}\text{Si}_{3,38}\text{O}_{10}](\text{OH})_2 + \text{Na}_{0,21}$	15,5 (Монт); 4,49 (Монт); 4,23 (Q); 2,589 (Монт); 2,448; 2,279; 2,117; 1,979; 1,819(Q); 1,665 (Монт); 1,543 (Монт); 1,498 (Монт); 1,454; 1,376. Монт – монтморилоніт; Q – кварц.	[11]
Горбський (Закарпатська обл., Україна)	$(\text{Al}_{1,70}\text{Fe}^{3+}_{0,30}\text{Mg}_{0,37})[\text{Al}_{0,45}\text{Si}_{3,55}\text{O}_{10}](\text{OH})_2 + \text{Na}_{0,25}$	14,6 (Монт); 7,35 (Г); 4,95; 4,46 (Монт); 4,02 (ГТ); 3,586 (Г); 3,31(Q); 2,84; 2,58 (Монт; Г); 2,484; 2,361; 2,130; 1,815 (Q); 1,680; 1,537(Q); 1,496 (Монт; Г); 1,373 (Q); 1,287 (Монт). Г-галузіт; ГТ-гетит	[11]
Asequa region, (Бразилія)	$[\text{Si}_{3,87}\text{Al}_{0,13}]\text{O}_{10}(\text{Al}_{1,43}\text{Fe}^{3+}_{0,08}\text{Mg}_{0,53}\text{Ti}_{0,01})(\text{OH})_2\text{K}^{+}_{0,01}\text{Ca}^{2+}_{0,2}$	d, Å (індекс Міллера): 15,36 (001); 5,08 (003); 4,49 (100); 3,77 (004); 3,02 (005); 2,57 (110); 1,70 (210); 1,50 (060); 1,24 (310)	[13]

виявляється фаза гематиту ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$): $2\theta = 30,6; 32; 38,5; 41,3; 47,6$ та 58° . У Горбському бентоніті, на відміну від Дашуковського, виявлені галузит і гетит. Слід також зазначити, що відбиття на дифрактограмах у разі природних монтморилонітів досить широкі і асиметричні, що свідчить про неупорядкованість структури та високу дисперсність їх кристалів.

Фазовий склад базальтового туфу. Особливістю БТ є його поліфазність. Усереднений фазовий склад БТ містить щонайменше сім мінералів в наступному співвідношенні мас. %: алюмосилікати – Кл і Морд (35–40), Монт (30–40), а також α -кварц, польовий шпат, гематит і рутил. Співвідношення ключових фаз – Кл, Морд і Монт, а також наявність та вміст α -кварцу ($\alpha\text{-SiO}_2$), гематиту (Fe_2O_3) і рутилу (TiO_2) визначаються походженням БТ і умовами його попередньої обробки. Дифрактограми природних базальтових туфів з різних родовищ, що вивчалися нами, представлені на рис. 2.1.



**Рис. 2.1. Дифрактограми зразків природного базальтового туфу:
а – П-БТ(1); б – П-БТ(1)*; в – П-БТ(2).**

Під час ідентифікації фаз у досліджуваних зразках брали до уваги попередні дані про міжплощинні відстані (d , Å) і відносні інтенсивності ліній (I/I_0). У всіх природних і хімічно-модифікованих зразках базальтового туфу виявлені фази цеолітів Кл і Морд, шаруватого алюмосилікату – Монт, а також α -кварцу та гематиту. Незважаючи на те, що за даними хімічного аналізу базальтовий туф

містить рутил, однозначно ідентифікувати цю фазу важко, тому що відбувається накладення ліній інших фаз – Морд при $2\theta = 27,4^\circ$ і Fe_2O_3 при $2\theta = 54,0^\circ$, що, мабуть, і обумовлює більш високу інтенсивність цих піків. Фаза Монт може бути ідентифікована за трьома базовими лініями. При цьому положення першої (d_{001}) може перебувати в межах від 16.0 до 12.0 Å. Ми орієнтувалися на дані, згідно з якими $d_{001} = 15.5$ Å. У діапазоні 2θ від 8° до 40° у рентгенодифракційних спектрах добре ідентифікується лінія $d = 4.239$ Å – П-БТ(1) і $d = 4.274$ Å – П-БТ(1)* і П-БТ(2), що відповідають Монт; інші лінії мають дуже низьку інтенсивність. При цьому слід зазначити, що положення базових ліній не залежить від походження базальтового туфу, однак відносна інтенсивність базових відбиттів кожної з фаз, крім $\alpha\text{-SiO}_2$ (фаза $\alpha\text{-SiO}_2$ характеризується найбільш інтенсивною лінією) в зразках базальтового туфу значно нижче, ніж для індивідуальних мінералів та помітно знижується в ряді П-БТ(1) > П-БТ(1)* > П-БТ(2).

Рентгенодифракційні спектри зразків БТ після кислотної обробки та імпрегнування розчинами $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, K_2PdCl_4 і $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2$, значно змінюються тільки в області малих кутів відбиття, а саме, при $\theta = 2.870^\circ$, віднесеному до фази Монт (рис. 2.2, табл. 2.3). При цьому відбувається як зниження відносної інтенсивності рефлексів, так і збільшення кутів відбиття, що супроводжується появою широкої дифузійної смуги із центром при $\theta = 3.0\text{--}3.5^\circ$. Це свідчить про порушення періодичності в структурі Монт і співіснування двох фаз – Монт і SiO_2 . Тривалість кислотної обробки БТ(1)* впливає на зміну структурних параметрів у Монт. Так, зразки П-БТ(1)*, Н-БТ(1)*-3 і Н-БТ(1)*-6 мають однакові рентгеноспектральні характеристики для першого піка. Більш тривала кислотна обробка (Н-БТ(1)*-9 і Н-БТ(1)*-12) веде до порушення структури фази Монт. Привертає увагу наступний факт: у монометальних системах Pd(II)/Н-БТ(1)*-6 і Cu(II)/Н-БТ(1)*-6 структурні зміни не відбуваються, а в біметальній системі $\text{Pd(II)-Cu(II)/Н-БТ(1)*-6}$ кут відбиття збільшується і стає таким же, як для Н-БТ(1)*-9.

Таблиця 2.3

Результати рентгенофазового аналізу природних і хімічно-модифікованих зразків базальтового туфу при малих кутах відбиття

Зразок	θ , град	d , Å	I/I_0 , %	Фаза
П-БТ(1)	2.872	15.510	100	Монт
П-БТ(1)*	2.871	15.511	82	Монт
П-БТ(2)	2.869	15.512	36	Монт
Н-БТ(1)*-3 ¹	2.868	15.511	82	Монт
Н-БТ(1)*-6	2.861	15.510	82	Монт
Cu(II)/Н-БТ(1)*-6	2.852	15.509	49	Монт
Pd(II)/Н-БТ(1)*-6	2.850	15.508	51	Монт
Pd(II)-Cu(II)/Н-БТ(1)*-6	3.501	12.604	33	SiO ₂ + Монт
Н-БТ(1)*-9	3.501	12.604	82	SiO ₂ + Монт
Pd(II)-Cu(II)/Н-БТ(1)*-9	3.498	12.603	18	SiO ₂ + Монт
Н-БТ(1)*-12	3.001	14.587	18	SiO ₂ + Монт
Pd(II)-Cu(II)/Н-БТ(1)*-12	3.498	12.602	9	SiO ₂ + Монт

¹ тут і далі у таблиці –тривалість кислотної обробки, год.

У випадку фаз Кл, Морд, Fe₂O₃ та TiO₂ кислотна обробка зразків і нанесення на них Pd(II) і Cu(II) веде до зміни інтенсивності базових відбиттів зі збереженням міжплощинних відстаней (кутів відбиття). При цьому тенденція наступна: деяке зниження інтенсивності цих ліній внаслідок кислотної обробки та підвищення інтенсивності в результаті нанесення Pd(II) і Cu(II). Останнє свідчить про локалізацію цих катіонів у дефектних місцях кристалічних ґраток. У випадку зразків на основі П-БТ(1) (табл. 2.3) після кислотної обробки інтенсивність піків, що відповідають фазі Fe₂O₃, істотно знижується, а потім практично відновлюється при нанесенні Pd(II) і Cu(II). Це свідчить про закріплення катіонів Pd(II) і Cu(II) на оксидній фазі Fe₂O₃, що, за даними хімічного аналізу, переважає в зразку Н-БТ(1). У випадку зразків на основі П-БТ(2) істотно змінюється інтенсивність піка при $2\theta = 27,4^\circ$ завдяки накладенню відбиттів від фаз Морд і TiO₂: зниження інтенсивності піка внаслідок кислотної обробки зразка обумовлено не стільки деалюмініванням фази Морд, скільки зменшенням вмісту TiO₂. Після нанесення Pd(II) і Cu(II) інтенсивність цього піка зростає для Н-БТ(2), залишаючись нижче, ніж у випадку П-БТ(2), що може свідчити про локалізацію катіонів металів у

дефектних місцях кристалічних ґраток фаз Морд і TiO_2 . На користь фази Морд свідчить також істотне підвищення інтенсивності близько розташованого піка при $2\theta = 27.9^\circ$. Поява нових, дуже слабких ліній у рентгенівському спектрі також підтверджує локалізацію катіонів Pd(II) і Cu(II) у дефектах кристалічних ґраток фаз, однак окремі фази PdCl_2 і CuCl_2 у зразках не виявлені. Дифрактограми всіх каталізаторів не показали наявності фаз PdO ($2\theta = 33.9^\circ$ і 42.3°), Pd^0 ($2\theta = 40.3^\circ$), CuO ($2\theta = 36.0^\circ$) і Cu_2O ($2\theta = 39.0^\circ$), що погоджується з даними [7, 8] і пояснюється низьким вмістом PdCl_2 (0.24 мас. %) і CuCl_2 (0.4 мас. %) у зразках. За даними [8], фаза PdO у морденіті чітко виявляється тільки при 4 мас. % PdCl_2 .

Фазовий склад трепелу. Аналіз наукової інформації показав, що в літературі дуже мало даних про фазовий склад природного трепелу (фактично вона обмежується довідковими даними [14]). Згідно з цими даними природний трепел є поліфазним мінералом, що містить такі основні фази – $\alpha\text{-SiO}_2$, α -тридиміт (α -трид), β -кристобаліт (β -крист), α -кристобаліт (α -крист). Крім основних фаз ідентифіковані наступні домішкові фази: клиноптилоліт і продукти руйнування глинистих мінералів – 2θ від 6 до 19° ; Fe_2O_3 – 2θ (d, Å) $34,484^\circ$ (2,599); $35,498^\circ$ (2,527); $54,890^\circ$ (1,671); $57,038^\circ$ (1,613); $61,837^\circ$ (1,499); $64,030^\circ$ (1,453). У літературі відсутні дані про трепели, добуті з різних родовищ, модифіковані різними способами, а також про каталізатори – металокомплексні сполуки, нанесені на трепел. Тому ми опиралися тільки на вищеназвані довідкові дані, аналізуючи дифрактограми, отримані нами для природного трепелу (П-Тр(К)) з Коноплянського родовища (рис. 2.2 а); його термічно-модифікованої (при 300°C) форми – 300-Тр(К) (рис. 2.3 а); форми, отриманої кип'ятінням у воді – H_2O -Тр(К) (рис. 2.4 а), а також каталізаторів $\text{Pd(II)-Cu(II)/300-Тр(К)}$ (рис. 2.3 а) і $\text{Pd(II)-Cu(II)/H}_2\text{O-Тр(К)}$ (рис. 2.4 а). З наведених дифрактограм (рис. 2.2-2.4 а); видно, що зразки є кристалічними, але з певним ступенем аморфізації. Найбільші відмінності спостерігаються в області 2θ від 20 до 27° , дані для цієї області наведені на (рис. 2.2-2.4 б).

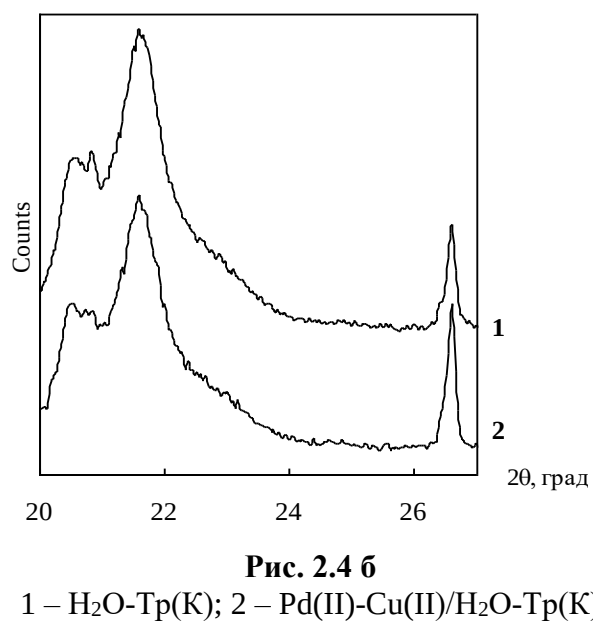
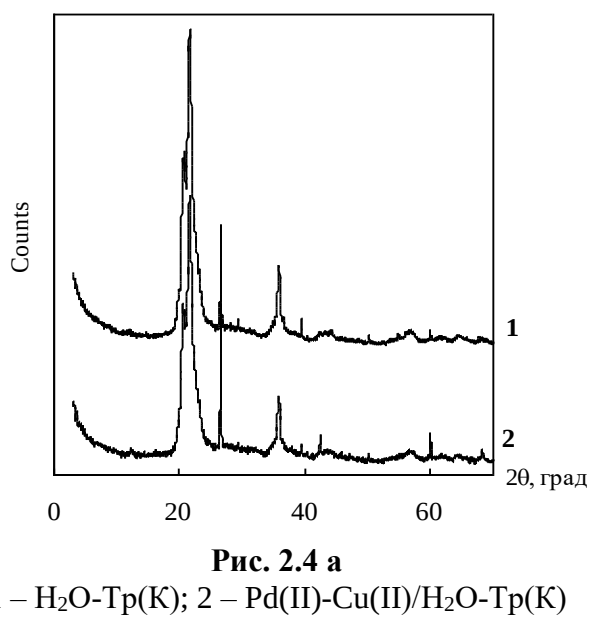
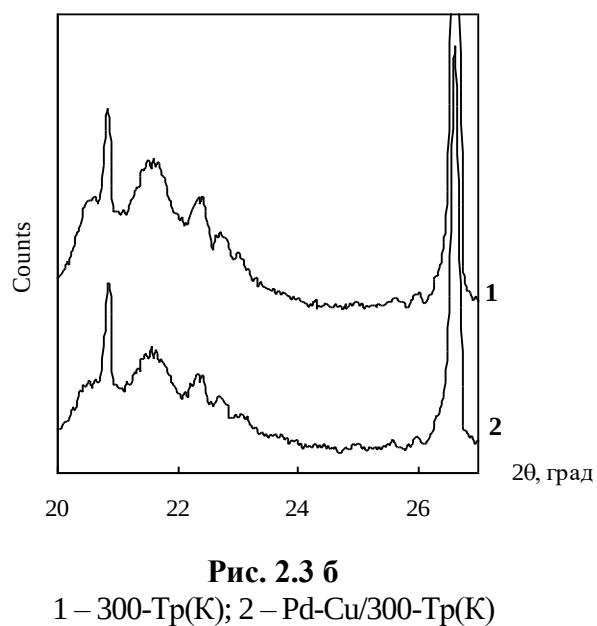
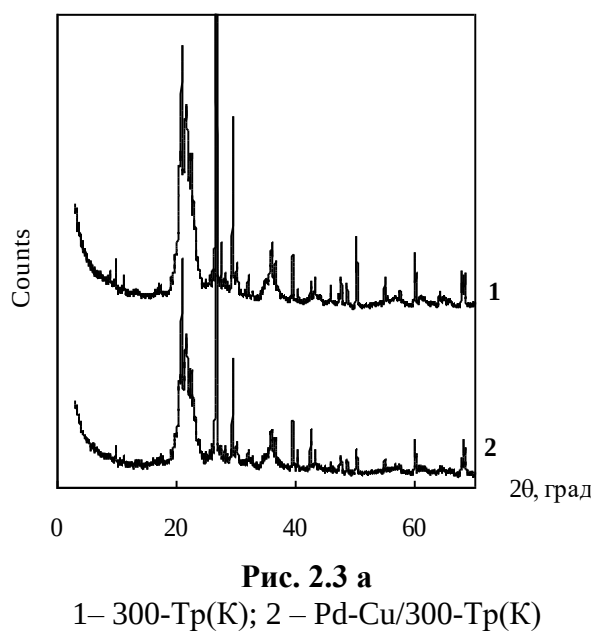
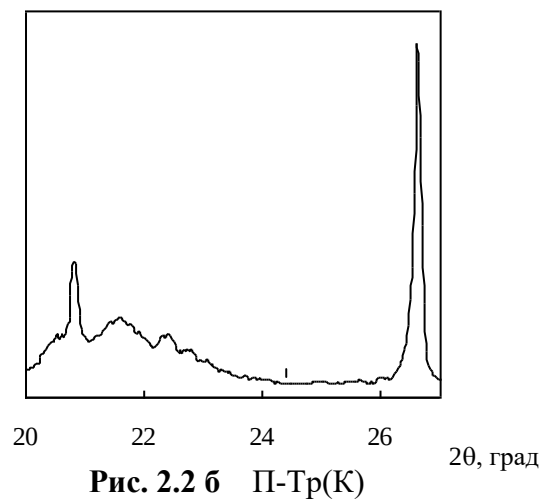
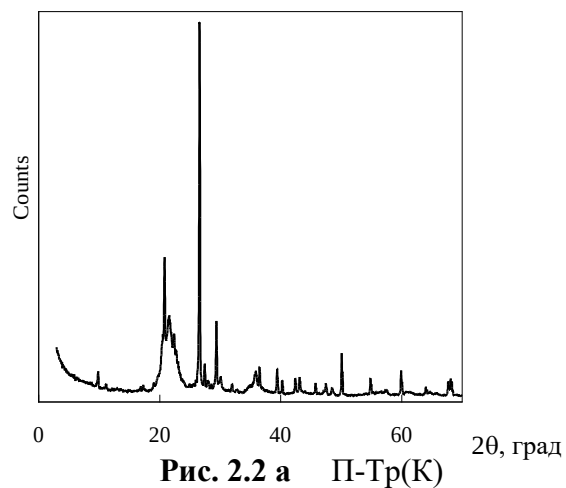


Рис. 2.2-2.4. Дифрактограми зразків природного та хімічно-модифікованого трепелу Коноплянського родовища

У табл. 2.4 наведені характеристики основних фаз (α -SiO₂, α -трид, β -крист, α -крист). Домішкові фази не виявлені. При цьому у табл. 2.4 прийняті такі позначення: кут відбиття 2θ , град; міжплощинна відстань d , Å, відносна інтенсивність I_R після нормування, інтегральна інтенсивність (площа) I_S , а також ширина піка на половині його висоти, B , у градусах.

Таблиця 2.4

Результати рентгенофазового аналізу зразка природного трепелу

Фаза	2θ , град	d , Å	Norm I_R	I_S	B
α -трид	20,439	4,341	115	13013	0,2400
α -SiO ₂	20,810	4,265	274	27617,7	0,2700
β -крист	21,318	4,164	146	14671	0,4350
α -трид	22,342	3,976	127	12967,7	0,2700
α -SiO ₂	26,606	3,348	999	85693,3	0,2700
α -трид	27,447	3,247	48	4927,7	0,2700
α -трид	29,379	3,038	142	16157,8	0,3000
α -трид	35,880	2,501	51	8697,6	0,4500
α -крист	36,119	2,484	28	4857,4	0,3750
α -SiO ₂	36,507	2,459	55	6236,9	0,3000
α -SiO ₂	39,420	2,284	52	5973,8	0,3000
α -SiO ₂	40,266	2,238	29	3309	0,3000
α -SiO ₂	42,423	2,129	33	3765,3	0,3000
α -трид	43,151	2,094	36	4080,8	0,3000
α -SiO ₂	45,776	1,980	23	2623,5	0,3000
α -крист	47,487	1,913	26	2942,8	0,3000
α -крист	48,492	1,876	18	2285,0	0,3300
α -SiO ₂	50,110	1,819	93	10566,4	0,3000
α -SiO ₂	54,850	1,672	38	4709,8	0,3300
α -крист	57,365	1,605	13	1632,4	0,3001
α -SiO ₂	59,920	1,542	58	6551,9	0,3000
α -SiO ₂	67,711	1,383	31	3211,3	0,2700
α -SiO ₂	68,137	1,375	41	4611,7	0,3000

Найбільш істотні зміни в рентгенівських спектрах відзначаються в області $2\theta = 20-27^\circ$ (рис. 2.2 б – 2.4 б; табл. 2.4). В області 2θ від 20° до 23° спостерігається складна смуга, окремі компоненти якої добре ідентифікуються і визначаються в такій послідовності α -трид (1), α -SiO₂, β -крист, α -трид. (2)

Згідно з довідковими даними для фази α -SiO₂ друге відбиття ($2\theta = 26,600^\circ$) є найбільш інтенсивним.

Деякі важливі висновки. За даними РФА встановлено, що природні сорбенти – клиноптилоліт (П-Кл), морденіт (П-Морд), базальтовий туф (П-БТ) та трепел (П-Тр(К)) – є поліфазними мінералами. Для клиноптилоліту та морденіту вміст основної фази складає приблизно 70-80%; як домішки визначаються α -кварц (більша частина) та α -Fe₂O₃. Після модифікування клиноптилоліту та морденіту кип'ятінням у кислоті зменшується кристалічність зразків без руйнування цеолітного каркасу. Базові лінії 2θ (d, Å) для клиноптилоліту $9,84^\circ$ (8,987); $22,46^\circ$ (3,900); $30,07^\circ$ (2,972) та морденіту $9,74^\circ$ (9,079); $22,28^\circ$ (3,990); $25,65^\circ$ (3,473); $27,66^\circ$ (3,255) зберігають своє положення в рентгенівському спектрі, але відносна інтенсивність першої лінії зростає майже на 20% для клиноптилоліту та на 15% для морденіту. Це може свідчити про збільшення в кожному зразку відносної долі основної фази.

Для зразків базальтового туфу П-БТ(1), П-БТ(1)* та П-БТ(2), добутих з різних родовищ, доведена наявність цеолітових фаз – клиноптилоліту, морденіту, шаруватого алюмосилікату – монтморилоніту (П-Монт), які разом становлять 65-80%. Решту складають домішки α -кварцу, гематиту (α -Fe₂O₃), рутилу (TiO₂) та ін. Наведені зразки базальтового туфу відрізняються кристалічністю та відносним вмістом основних фаз Монт, Кл, Морд і α -Fe₂O₃. Положення базових рефлексів для кожної з зазначених фаз не залежать від походження зразків базальтового туфу, але їх відносна інтенсивність помітно знижується в ряді П-БТ(1) > П-БТ(1)* > П-БТ(2). Зразок П-БТ(2) має найменший вміст фази Монт та α -Fe₂O₃. Після кислотно-термального модифікування зразків базальтового туфу та закріплення на них Pd(II) та Cu(II) змінюється інтенсивність базових рефлексів від фаз Кл, Морд та α -Fe₂O₃, але кути відбиття (міжплощинні відстані) залишаються без змін. Загальна тенденція наступна: зниження інтенсивності рефлексу після кислотної обробки та підвищення – після закріплення Pd(II) та Cu(II). Останнє свідчить про

локалізацію катіонів в дефектних місцях кристалічної ґратки. Фаза Монт залежно від тривалості кип'ятіння у кислоті зазнає суттєвих структурних змін, на що вказує зміна рентгенодифракційних характеристик (θ , інтенсивність) першої базальної лінії – зниження відносної інтенсивності та значне розширення цієї смуги, зсув центру смуги від $\theta = 2,870^\circ$ до $\theta = 3,00-3,50^\circ$.

Вперше досконало вивчено фазовий склад зразків природних, модифікованих різними способами трепелу та каталізаторів на їх основі. Встановлено, що природний трепел переважно включає такі фази: α - SiO_2 , α -тридиміт, β -кристобаліт, α -кристобаліт; домішкові фази клиноптилоліт, гематит і продукти руйнування глинистих мінералів. Природний трепел є кристалічним, але кристалічність зразків знижується після кип'ятіння у воді (H_2O -Тр(К)) та прожарювання при 300°C (300-Тр(К)). Найбільші зміни рентгенодифракційний спектр цих зразків зазнає в області кутів 2θ від 20 до 23° . В цьому інтервалі кутів спостерігається складна смуга, окремі компоненти якої належать фазам α -трид (1), α - SiO_2 (1), β -крист (1) та α -трид (2) (в дужках для кожної фази вказано порядковий номер лінії). В П-Тр(К) інтенсивність рефлексів від зазначених фаз знижується в такій послідовності α - SiO_2 (1) > β -крист (1) > α -трид (2) > α -трид (1).

Для всіх зразків каталізаторів $\text{Pd(II)-Cu(II)/}\bar{\text{S}}$ ($\bar{\text{S}}$ – носій) доведена відсутність окремих фаз PdCl_2 , $\text{Cu(NO}_3)_2$, або PdO , Pd^0 , CuO , Cu_2O , що пов'язано з дуже низьким вмістом PdCl_2 (0,24 мас. %) і $\text{Cu(NO}_3)_2$ (0,4 мас. %) та температурою сушки до 110°C .

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ ДО ГЛАВИ 2

1. Яке фізичне явище складає основу методу рентгенографічного аналізу?
2. За допомогою якого приладу отримують дифрактограми?
3. Від чого залежить довжина хвилі рентгенівського випромінювання?
Змінюється вона під час зйомки рентгенограми чи залишається постійною?
4. У яких координатах записується дифрактограма?
5. За допомогою якого рівняння розраховують міжплощинні відстані?

6. Чи залежать міжплощинні відстані в кристалах від умов зйомки рентгенограми?
7. Як здійснюється ідентифікація кристалічних фаз?
8. Якого розміру кристаліти повинні бути в зразку, щоб можна було знімати спектри РФА?
9. Способи отримання зразків для одержання рентгенограм.
10. Що таке текстура? Як вона виявляється на рентгенограмах?
11. Суцільний і характеристичний спектр рентгенівського випромінювання.
12. Умова виникнення K_{α} -випромінювання.
13. Призначення фільтрів рентгенівського випромінювання.
14. Від чого залежить число ліній на рентгенограмі?
15. Яка точність визначення кутового положення ліній на спектрі РФА?
16. Яка інформація міститься в картках з картотеки JCPDS?
17. За яких умов дифракційна лінія еталона вважається співпадаючою з лінією зразка?

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ ДО ГЛАВИ 2

- 1 Treacy M. N. J., Higgins J. B. Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites. – Amsterdam: Elsevier, 2001. – 586 с.
- 2 Сорбційні властивості закарпатського клиноптилоліту / Ф. Д. Овчаренко, Н. Є. Щербатюк, Ю. І. Тарасевич та ін.. // Доп. АН.УРСР. Сер. Б. – 1974. – №11. – С. 1026-1030.
- 3 Structural and physicochemical properties of natural zeolites: clinoptilolite and mordenite / O. Korkuna, R. Leboda, J. Skubiszewska-Zięba et al. // Micropor. Mezopor. Mater. – 2006. – 87, No.1-3. – P.243-254.
- 4 Revera A., Rodriguez-Fuentes G., Altshuler E. Characterization and neutralizing properties of a natural zeolite/ Na_2CO_3 composite material // Micropor. Mezopor. Mater. – 1998. – V. 24, No 1-3. – P. 51-58.
- 5 Comparative study of natural and synthetic clinoptilolites containing silver in different states / B. Concepcion-Rosabal, G. Rodriguez-Fuentes, N. Bogdanchikova et al. // Micropor. Mezopor. Mater. – 2005. – V. 87, No 1-3. – P. 249-255.
- 6 Сорбционные свойства природного морденита / Ю. И. Тарасевич, В. А. Супрычев, Н. Е. Щербатюк и др. // Коллоид. журн. – 1975. – Т. 37. – № 4. – С. 812-814.
- 7 NO decomposition on mordenite-supported Pd and Cu catalysts / A. M. de Olivera, I. E. Crizel, R. S. da Silveira et al.// Catal. Comm. – 2007. – V. 8,

No. 8. – P. 1293–1297.

- 8 Pd-zeolites as heterogeneous catalysts in Heck chemistry / M. Dams, L. Drijkoningen, B. Pauwels et al. // J. Catal. – 2002. – V. 209. – P. 225-236.
- 9 Comparative FT-IR study of structural modifications during acid treatment of dioctahedral smectites and hectorite/ J. Madejova., J. Bujdak, M. Janek, P. Komadel // Spectrochimica Acta. Part A – 1998. – V. 54. – P. 1397–1406.
- 10 Bradley S. M., Kydd R. A., Brandt K. K. Pillared clay minerals as catalysts and catalyst supports // Studies Surf. Sci. Catal. – 1992. – V. 73. – P. 287-290.
- 11 In-situ FTIR analyses of bentonite under high-pressure / F. G. Alabarse, R. V. Conceicao, N. M. Balzaretti et al. // Appl. Clay Sci. – 2011. – V. 51. – P. 202-208.
- 12 Comparative FT-IR study of the removal and structural modifications during acid silicates of octahedral cations treatment of several / M. A. Vicente-Rodriguez, M. Suarez, M. A. Bafiares-Mufioz, J. de Dios Lopez-Gonzalez // Spectrochimica Acta. Part A – 1996. – V. 52. – P. 1685-1694.
- 13 Ю. И. Тарасевич, Овчаренко Ф. Д. Строение и химия поверхности слоистых силикатов. – К.: Наук. думка, 1988. – 248 с.
- 14 Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Миркин Л. И. – М.: Физматгиз, 1961. – 863 с.
- 15 Т. Л. Ракитська, Т. О. Кіосе, В. Я. Волкова «Рентгенофазове дослідження природних сорбентів та металокомплексних каталізаторів на їх основі»: методичні вказівки. – Одеса: Різграф, 2012. – 34 с.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Мета роботи: Оволодіти методом рентгенівської дифракції для визначення якісного фазового складу природних сорбентів (клиноптилоліт, морденіт, бентоніт, базальтовий туф, трепел та ін.) та металокомплексних каталізаторів на їх основі.

Методика експерименту. Рентгенофазовий аналіз здійснюють на порошковому дифрактометрі Siemens D500 (рис. 1) у мідному випромінюванні із графітовим монохроматором на вторинному пучку. Для реєстрації дифрактограм зразки після розтирання в ступці поміщають в скляну кювету з робочим об'ємом $2 \times 1 \times 0.1 \text{ см}^3$. Дифрактограми вимірюють в інтервалі кутів $3^\circ < 2\theta < 70^\circ$ із кроком $0,03^\circ$ і часом накопичення 60 секунд у кожній точці. Обробка рентгенограм (згладжування, вирахування фону, пошук піків і редагування їх списку, облік систематичних помилок) виконується за допомогою програми PowderX. Пошук можливих фаз, що

належать до складу зразків, виконується за картотекою PDF-1, що є частиною програмного забезпечення дифрактометру.

Ідентифікація фазового складу. Визначення фазового складу базується на тому, що кожна індивідуальна кристалічна речовина має свій набір міжплощинних відстаней d і дає специфічну дифрактограму з певним набором піків. Ідентифікація полегшується, якщо приблизно відомо, який матеріал взято для аналізу. В індивідуальному завданні зазначено, які кристалічні фази можуть приблизно бути присутні в аналізованому матеріалі. Довідкові матеріали систематизовані у вигляді окремого додатка.

З довідкових таблиць знаходять рентгенівські константи (міжплощинні відстані d і нормовані відносні інтенсивності піків I_N), що характеризують передбачувану речовину (фазу). Ідентифікацію кожної фази починають із піків найбільшої інтенсивності: порівнюють d максимального піка на дифрактограмі з міжплощинною відстанню найбільшого табличного. Якщо вони збігаються повністю або відрізняються незначно, то продовжують порівняння менш інтенсивних піків. Якщо на дифрактограмі виявлено 3-5 піків, що належать одній речовині (фазі), то можна стверджувати, що дана речовина (фаза) присутня у матеріалі, з якого отримана рентгенограма.

Під час ідентифікації фаз необхідно враховувати наступне:

- у полімінеральних системах можливі накладення піків від двох, а іноді, й більшої кількості фаз;
- через наявність дефектів у кристалічній ґратці речовини можливі зсуви міжплощинної відстані (d) у ту або іншу сторону;
- інтенсивність піків залежить від концентрації даної речовини в зразку, тому деякі піки, наведені в стандартній табличній картотеці, можуть бути не виявлені на рентгенограмі через малу кількість даної фази;
- рентгенограми природних мінералів і твердих розчинів не обов'язково однозначні, окремі міжплощинні відстані можуть відрізнятися у досить великому діапазоні відносно табличних значень;

- існує ймовірність, що зовсім різні речовини будуть мати схожі рентгенограми.

Приклад. На рис. наведена дифрактограма зразка природного клиноптилоліту. У таблиці наведено дані про фазовий склад природного клиноптилоліту та рентгеноспектральні характеристики найбільш інтенсивних відбиттів: кут відбиття 2θ (°); міжплощинна відстань d (Å) (експериментальні та довідкові значення); нормована відносна інтенсивність I_N ; B – ширина дифракційного відбиття на половині висоти піка.

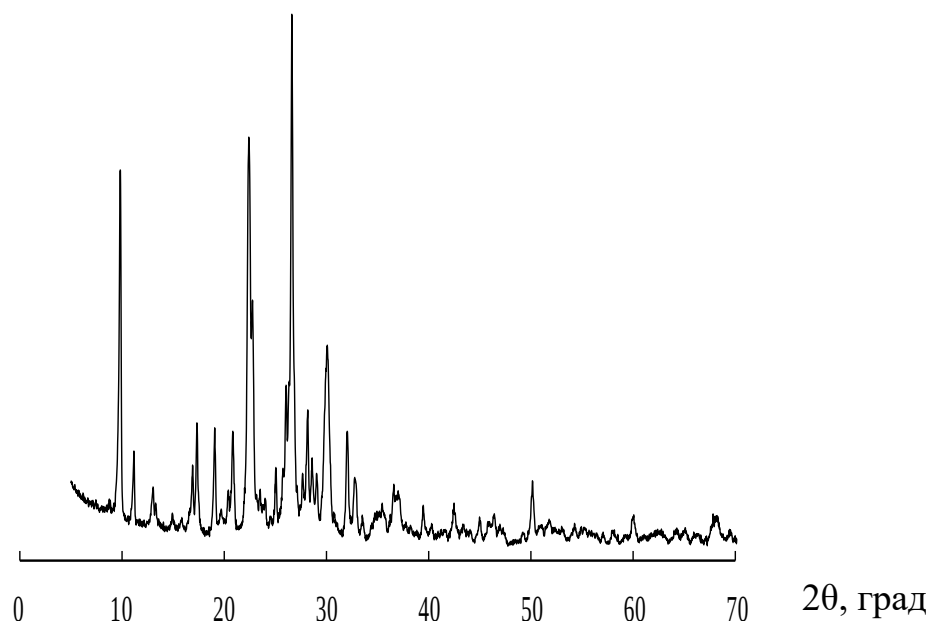


Рис. Дифрактограма природного клиноптилоліту (П-Кл)

Очевидно, що зразок характеризується високим ступенем кристалічності. Отже, клиноптилоліт є домінуючою фазою ($> 70\%$). Серед домішкових фаз (α -кварц, морденіт, гематит); найбільш інтенсивні відбиття належать α -кварцу. Необхідно відзначити ідеальний збіг між експериментальними та довідковими значеннями міжплощинних відстаней для клиноптилоліту і фаз α - SiO_2 і Fe_2O_3 . Для фази морденіту, мабуть, через низьку інтенсивність відбиттів спостерігаються деякі розбіжності в значеннях d , однак вони знаходяться в межах похибки вимірювання.

Після закінчення роботи і заповнення таблиці необхідно зробити висновок, у якому вказується наявність або відсутність передбачуваних фаз.

**Рентгеноспектральні характеристики та фазовий склад природного
клиноптилоліту**

Фаза	2 θ , °	d, Å		I _N	B
		експер	довід.		
Кл	9,865	8,959	8,955	622	0,3000
Кл	11,180	7,907	7,910	98	0,3300
Кл	16,915	5,237	5,243	100	0,2700
Кл	17,350	5,107	5,110	170	0,3000
Кл	19,077	4,648	4,648	155	0,3000
Кл	22,416	3,963	3,955	705	0,3600
Кл	22,715	3,911	3,916	398	0,2100
Кл	26,050	3,417	3,421	226	0,2400
Кл	26,310	3,384	3,390	243	0,2850
Кл	26,919	3,309	3,317	196	0,2850
Кл	28,144	3,168	3,170	181	0,3000
Кл	29,719	3,003	2,999	156	0,4050
Кл	30,057	2,970	2,973	335	0,5400
Кл	32,011	2,793	2,796	179	0,3300
α -SiO ₂	20,848	4,257	4,25	160	0,3300
α -SiO ₂	26,613	3,346	3,35	999	0,3300
α -SiO ₂	50,085	1,819	1,82	106	0,3600
α -SiO ₂	59,893	1,543	1,54	50	0,3600
Морд	19,701	4,502	4,527	30	0,3300
Морд	21,053	4,216	4,241	55	0,3450
Морд	23,497	3,783	3,764	49	0,2400
Морд	27,132	3,283	3,242	44	0,2650
Морд	27,670	3,221	3,223	77	0,2400
Морд	34,703	2,582	2,589	36	0,3450
Морд	39,434	2,283	2,279	48	0,3300
Fe ₂ O ₃	54,205	1,690	1,69	29	0,3300
Fe ₂ O ₃	62,358	1,487	1,485	18	0,2400
Fe ₂ O ₃	69,380	1,353	1,351	17	0,3900

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 1

Якісний рентгенівський фазовий аналіз

Мета роботи: - освоїти спосіб розшифровки дифрактограм полімінеральних зразків базальтового туфу;
- визначити фазовий склад зразків.

Порядок виконання роботи

1. Отримати та розрахувати дифрактограми зразків базальтового туфу різних родовищ – Полицького П – П-БТ(1) і П-БТ(1)* та Берестовецького – П-БТ(2).
2. Скласти таблиці експериментальних даних за зразком таблиці.

Вимоги до звіту з лабораторної роботи № 1

У звіті повинні бути наведені:

- правильно оформлені таблиці експериментальних даних і результатів РФА, отриманих з використанням довідкових даних [1, 14, 15].
- ретельний аналіз отриманих результатів.

До звіту додають дифрактограми досліджуваних зразків, на яких позначені ідентифіковані фази.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 2

Якісний рентгенівський фазовий аналіз

Мета роботи: - освоїти спосіб розшифровки дифрактограм природних цеолітів та каталізаторів на їх основі;
- визначити фазовий склад зразків.

Порядок виконання роботи

1. Отримати та розрахувати дифрактограми зразків природного (П-Кл) і хімічно-модифікованого (Pd(II)/П-Кл, Cu(II)/П-Кл, Н-Кл-6, Pd(II)-Cu(II)/Н-Кл-6) клиноптилоліту (Закарпатська обл., Сокирницьке родовище, ТУ У 14.5-00292540.001-2001).
2. Скласти таблиці експериментальних даних за зразком таблиці.

Вимоги до звіту з лабораторної роботи № 2

У звіті повинні бути наведені:

- правильно оформлені таблиці експериментальних даних і результатів РФА, отриманих з використанням довідкових даних [1, 14, 15],
- ретельний аналіз отриманих результатів.

До звіту додають дифрактограми досліджуваних зразків, на яких позначені ідентифіковані фази.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 3

Якісний рентгенівський фазовий аналіз

Мета роботи: - освоїти спосіб розшифровки дифрактограм природних сорбентів – трепелу;
- визначити фазовий склад зразків.

Порядок виконання роботи

1. Отримати та розрахувати дифрактограми зразків природного (П-Тр(К)) і хімічно-модифікованого (Pd(II)-Cu(II)/П-Тр(К)) трепелу Коноплянського родовища.
2. Скласти таблиці експериментальних даних за зразком таблиці.

Вимоги до звіту з лабораторної роботи № 3

У звіті повинні бути наведені:

- правильно оформлені таблиці експериментальних даних і результатів РФА, отриманих з використанням довідкових даних [1, 14, 15],
- ретельний аналіз отриманих результатів.

До звіту додають дифрактограми досліджуваних зразків, на яких позначені ідентифіковані фази.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 4

Якісний рентгенівський фазовий аналіз

Мета роботи: - освоїти спосіб розшифровки дифрактограм природних сорбентів – бентоніту.

- визначити фазовий склад зразків.

Порядок виконання роботи

1. Отримати та розрахувати дифрактограми зразків природного бентоніту та металокомплексних каталізаторів на їх основі.
2. Скласти таблиці експериментальних даних за зразком таблиці.

Вимоги до звіту з лабораторної роботи № 4

У звіті повинні бути наведені:

- правильно оформлені таблиці експериментальних даних і результатів РФА, отриманих з використанням довідкових даних [1, 14, 15],
- ретельний аналіз отриманих результатів.

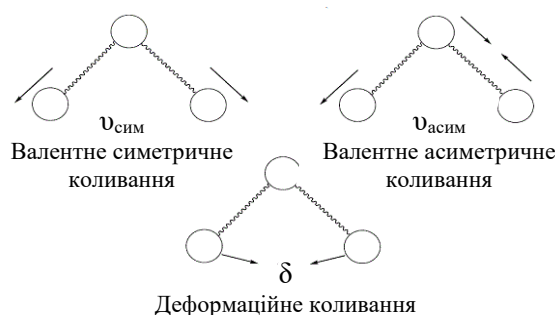
До звіту додають дифрактограми досліджуваних зразків, на яких позначені ідентифіковані фази.

3. ІЧ-СПЕКТРАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ

3.1. Загальні відомості

Інфрачервона спектроскопія (ІЧ-спектроскопія) – розділ молекулярної оптичної спектроскопії, який вивчає спектри поглинання та відбиття електромагнітного випромінювання в інфрачервоній області, тобто в діапазоні довжин хвиль від 10^{-6} до 10^{-3} м. У координатах інтенсивність поглиненого випромінювання–довжина хвилі (хвильове число) інфрачервоного спектра являє собою складну криву з великою кількістю максимумів і мінімумів [1].

Метод ІЧ-спектроскопії є універсальним фізико-хімічним методом, який застосовується в дослідженні структурних особливостей різних органічних і неорганічних сполук. Поглинання пов'язане з порушенням молекулярних коливань квантами інфрачервоного світла. Під час опромінення молекули інфрачервоним випромінюванням поглинаються тільки ті кванти, частоти яких відповідають частотам валентних, деформаційних і лібраційних коливань молекул. Атоми в сполуках можуть коливатися або вздовж лінії хімічного зв'язку – валентні коливання, або за рахунок зміни валентних кутів – деформаційні коливання, як це показано на прикладі:



Валентним коливанням відповідає зміна довжин зв'язків, при деформаційних коливаннях довжина зв'язків не змінюється. Під час коливань зберігається положення центру мас молекули, тобто відсутній поступальний і обертальний рух.

Спектральні характеристики (положення максимумів смуг, їх напівширина, інтенсивність) індивідуальної молекули залежать від мас атомів, з

яких вона складається, геометрії будови, особливостей міжатомних сил, розподілу заряду та ін.

Кількісний зв'язок між інтенсивністю I пропущеного через речовину випромінювання, інтенсивністю падаючого випромінювання I_0 і величинами, що характеризують поглинаючу речовину, заснований на законі Бугера-Ламберта-Бера, тобто на залежності інтенсивності смуг поглинання від концентрації речовини в пробі. При цьому про кількість речовини судять не з окремих смуг поглинання, а базуючись в цілому на спектральних кривих в широкому діапазоні довжин хвиль. Якщо число компонентів невелике (4-5), то вдається математично виділити їх спектри навіть у разі значного перекривання останніх. Похибка кількісного аналізу, як правило, складає долі відсотка.

На практиці, зазвичай, ІЧ-спектр поглинання представляють графічно у вигляді залежності від частоти хвилі ν (або її довжини λ) ряду величин, що характеризують поглинаючу речовину:

- коефіцієнта пропускання

$$T(n) = I(n)/I_0(n); \quad (3.1)$$

- коефіцієнта поглинання

$$A(n) = [I_0(n) - I(n)]/I_0(n) = 1 - T(n); \quad (3.2)$$

- оптичної густини

$$D(n) = \ln[1/T(n)] = c(n)cl \quad (3.3)$$

де $c(n)$ — показник поглинання, c — концентрація поглинаючої речовини, l — товщина поглинаючого шару речовини. Оскільки величина $D(n)$ пропорційна $c(n)$ та c , то вона, зазвичай, застосовується для кількісного аналізу спектрів поглинання.

Позитивною особливістю методу ІЧ-спектроскопії є те, що смуги поглинання одного і того ж виду коливань атомної групи різних речовин розташовуються в певному діапазоні ІЧ-спектру (наприклад, 3720-3550 см^{-1} — діапазон валентних коливань ОН-груп; 3050-2850 см^{-1} — груп -СН, -СН₂, -СН₃ органічних речовин). Точне положення максимуму смуги поглинання атомної групи в межах цього діапазону вказує на природу речовини (так, максимум

3710 cm^{-1} свідчить про наявність ОН-груп, а максимум 3030 cm^{-1} – про присутність $=\text{C}-\text{H}$ -груп ароматичних структур [1].

3.2. Характеристики ІЧ-спектрів природних та хімічно-модифікованих мінералів

3.2.1. ІЧ-спектри клиноптилоліту, морденіту та базальтового туфу

Під час обговорення ІЧ-спектрів природних цеолітів, зокрема, клиноптилоліту і морденіту, а також синтетичних алюмосилікатних цеолітів до уваги беруть в основному чотири групи частот коливань [2-15].

1. Область 3700–1600 cm^{-1} обумовлена присутністю цеолітової води (валентні (ν_{OH}) та деформаційні ($\delta_{\text{H}_2\text{O}}$) коливання молекул води).
2. Область 1200–400 cm^{-1} характеризує внутрішні та зовнішні валентні коливання зв'язків поміж тетраедрами SiO_4 і AlO_4 , що з'єднані між собою атомами кисню та утворюють цеолітовий каркас, а також деформаційні коливання внутрішніх тетраедрів.
3. Область 700–500 cm^{-1} належить псевдоструктурним коливанням кристалічної ґратки.
4. Область нижче 400 cm^{-1} обумовлена коливанням кристалічної ґратки.

Значення характеристичних частот, що належать до валентних коливань бренстедівської ОН-групи в містковому фрагменті $\text{Si}-\text{O}(\text{H})-\text{Al}$, а також асиметричних валентних коливань зв'язків $\text{T}-\text{O}-\text{T}$, залежать від складу природного цеоліту, а також методів модифікування (термічна обробка, обробка водою, лугами або кислотами, іонообмінні процеси) в ІЧ-спектрі. Найбільш чутливою до дії протонної кислоти є смуга, яка належить валентним коливанням $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$. У результаті видалення Al спостерігається високочастотний зсув на 10–30 cm^{-1} . Однак є приклади, коли такі зміни в спектрі не спостерігаються. Наприклад, після обробки клиноптилоліту соляною кислотою (0,1; 0,25; 1,0; 2,0 М) положення смуги 1088 cm^{-1} не змінюється. Аналогічний результат отримано у випадку природного морденіту, обробленого 3 М HClO_4 впродовж доби при кімнатній температурі.

Зміни в ІЧ-спектрі в області псевдоструктурних коливань при $700\text{--}500\text{ см}^{-1}$ і коливань кристалічної ґратки нижче 400 см^{-1} можуть бути обумовлені іонообмінним процесом. Однак нечисленні літературні дані свідчать про те, що однозначно інтерпретувати ІЧ-спектри іонообмінних цеолітів без застосування додаткових методів дослідження проблематично. Фрагменти загального спектра Закарпатських клиноптилоліту та морденіту за нашими результатами наведено на рис. 3.1.

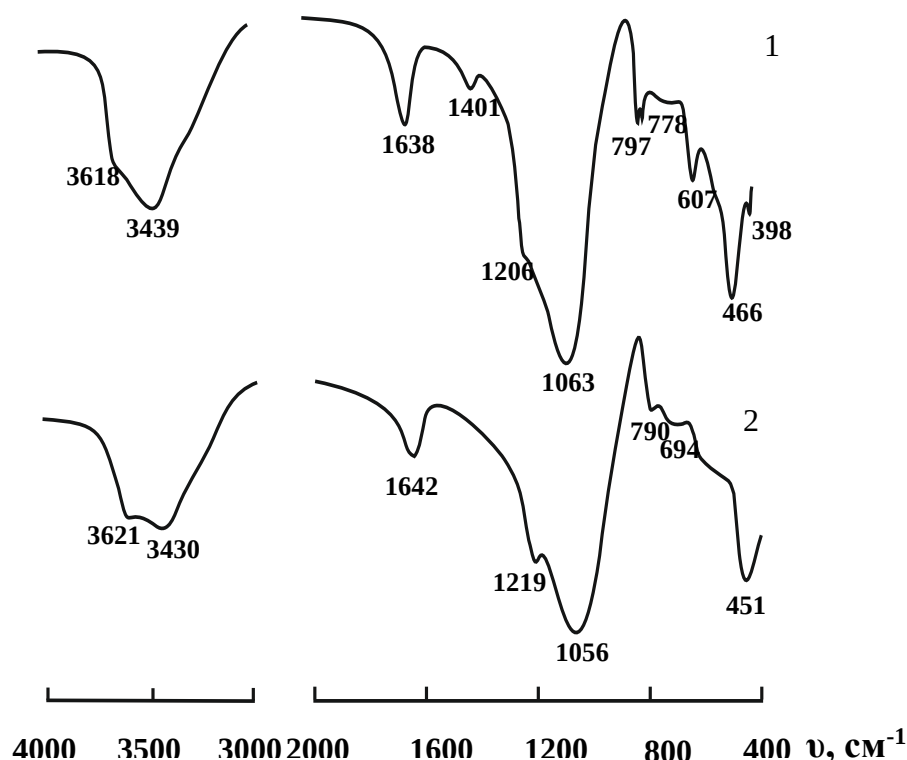


Рис. 3.1. Фрагменти ІЧ-спектрів зразків клиноптилоліту (1) та морденіту (2)

Результати інтерпретації ІЧ-спектрів зразків клиноптилоліту: природного (П-Кл), кислотно-модифікованого (Н-Кл-6) та з нанесеними металокомплексними сполуками наведено в табл. 3.1. Відносно широка ($3750\text{--}3000\text{ см}^{-1}$) середньої інтенсивності і складної форми смуга з центром при 3439 см^{-1} (П-Кл), положення якої практично не змінюється для хімічно-модифікованих зразків клиноптилоліту, віднесена до валентних коливань гідроксильних груп (ν_{OH}) в адсорбованих асоціатах і кінцевих групах води. Асиметричність цієї смуги свідчить про накладання різних складових, серед яких найбільш важливими є смуга $3625\text{--}3608\text{ см}^{-1}$ [2,12], віднесена до місткової

$\equiv\text{Si}-\text{O}(\text{H})-\text{Al}$ -групи (бренстедівська ОН-група), і слабкі смуги при 3663 см^{-1} і 3680 см^{-1} , віднесені до гідроксильованих мономерних і полімерних (малі кластери) некаркасних фрагментів $\text{Al}-\text{OH}$ [13]. Бренстедівська смуга в досліджених спектрах виявляється у вигляді плеча в області $3628-3602\text{ см}^{-1}$ для різних зразків. В область $3750-3000\text{ см}^{-1}$ потрапляють також смуги валентних коливань різних силанольних груп: поодиноких (3747 см^{-1}) і парних (3742 см^{-1}) ОН-груп, розташованих на зовнішній або внутрішній (3730 і 3700 см^{-1}) поверхнях цеоліту [13]. У нашому випадку вони не виявлені через дуже низькі їх інтенсивності.

В області деформаційних коливань цеолітової води спостерігається середньої інтенсивності смуга в області $1631-1638\text{ см}^{-1}$. Дуже інтенсивна широка смуга складної форми з максимумом при 1063 см^{-1} і плечем з високочастотною складовою при 1206 см^{-1} фактично складається з різних смуг ($1215, 1076, 1020, 980\text{ см}^{-1}$), що відносяться до коливань $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ і $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ [14]. Смуга з максимумом при 1063 см^{-1} відноситься до $\text{T}-\text{O}$ -асиметричних валентних коливань внутрішніх тетраедрів SiO_4 і AlO_4 , які з'єднані атомами кисню і утворюють каркас. Ця смуга дуже чутлива до дії кислоти і змінює свою форму, що свідчить про структурні зміни в твердому зразку. Після деалюмінівання клиноптилоліту (Н-Кл-6) смуга 1063 см^{-1} зсувається до 1076 см^{-1} . Без суттєвої зміни залишається положення високочастотної складової плеча при 1206 см^{-1} , що відповідає коливанню зв'язку $\text{Si}-\text{O}$. Смуга середньої інтенсивності при 797 см^{-1} з плечем при 778 см^{-1} може бути віднесена до зовнішніх симетричних валентних $\text{T}-\text{O}$ -коливань, а смуга при 607 см^{-1} – до коливань подвійного кільця [8]. Смуги середньої інтенсивності при 466 і 452 см^{-1} віднесено до $\text{T}-\text{O}$ -деформаційних коливань внутрішніх тетраедрів. Ці смуги не зазнають практично ніяких змін в спектрах досліджених зразків, окрім спектрів кислотно-модифікованого клиноптилоліту Н-Кл-6, для якого смуга 452 см^{-1} зникає, а інтенсивність смуги 466 см^{-1} зростає, що підтверджує деалюмінівання цеоліту.

Таблиця 3.1

Хвильові числа (ν , см^{-1}) максимумів смуг поглинання в ІЧ-спектрах клиноптилоліту та морденіту [15]

Зразок	$\nu(\text{OH})$	$\delta(\text{OH}_2)$	$\nu(\text{Si-O-Al})$	Інші частоти.
П-Кл	3618 пл. 3439 с. ш.	1638 ср.	1206 пл. Si-O 1063 о.с.ш.	797 сер.; 778 сл.; 664 д. д. сл.; 607 сер.; 522 д. сл.; 466 с.; 452 с.; 415 д. сл.; 398 сл.; 380 сл.; 366 сл.; 351 сл.
Н-Кл-6	3602 пл. 3437 сер. ш.	1634 сер.	1200 Si-O 1075 д. с. ш.	797 сер.; 779 сл.; 608 сер.; 465 сер.; 397 сл., 379 сл., 370 д. сл.; 359 сер.; 356 сер.
$\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2/\text{Н-Кл-6}$	3602 пл. 3437 сер. ш.	1635 сер.	1075 д. с. ш.	797 сер.; 779 сер.; 668 д. сл.; 608 сер.; 465 с.; 369 сл.; 361 сер.
П-Морд	3621 пл. 3430 сер. ш.	1642 сер.	1219 пл. 1056 д.с.ш.	790 сер.; 694 сл.; 620 д. сл.; 578 д. сл.; 451 с.; 372 сл.
Н-Морд-6	3780 д. сл. 3617 пл. 3437 сер. ш.	1632 сер.	1216 пл. S 1078 д.с.ш.	797 сер.; 564 с.; 462 с.; 372 сл.
$\text{Pd(II)-Cu(II)/Н-Морд-6}$	3617 пл. 3437 сер. ш.	1640 сер.	~1060 д.с.д.ш.	798 сер.; 624 сл.; 597 сер.; 474 сл.; 463 с.; 455 с.; 448 сл.; 439; 429; 418; 401 сл.

Таким чином, ІЧ-спектральні дослідження чітко вказують на зміни в структурі клиноптилоліту, що відбуваються в результаті деалюмінування під дією 3М HNO_3 . Аналогічна картина спостерігається в спектрах зразків морденту (П-Морд, Н-Морд-6), але в спектрі зразка каталізатора $\text{Pd(II)-Cu(II)/H-Морд-6}$ встановлені суттєві зміни. Смуга валентних коливань алюмосилікатного фрагменту Si-O-Al стає значно ширше. Такий ефект спостерігав автор [7] у разі зразків МСМ-40, модифікованих іонами Mn(II) . Ці результати вказують на зміну ближнього порядку в кристалі, хоча зразок за даними РФА залишається кристалічним. З'являються нові смуги 448, 439, 429, 418 та 401 см^{-1} , які вказують на присутність тетраедричних катіонів (Pd , Cu), що впливають на коливання кристалічної ґратки.

ІЧ-спектри зразків природного та модифікованого азотною кислотою і іонами перехідних металів базальтового туфу П-БТ(1)* дають наступні результати (рис. 3.2, табл. 3.2). Смуга при 1020 см^{-1} відноситься до внутрішніх асиметричних валентних коливань основних структурних одиниць, тобто тетраедрів SiO_4 і AlO_4 або містків Si-O-Si і Si-O-Al . Ця смуга дуже широка і для неї чітко виділяється плече при 1150 см^{-1} для П-БТ(1)*, яке зникає в результаті кислотного модифікування зразка П-БТ(1)*.

Положення і форма смуги при 1020 см^{-1} залежить від ряду факторів. Так, після кислотної обробки П-БТ(1)* вона зсувається в область більших значень хвильових чисел, що відповідає висновку про зменшення числа атомів алюмінію в структурі цеолітного каркаса, яке відбувається в результаті кислотного деалюмінування. Варто звернути увагу на те, що в спектрах зразка Н-БТ(1)*-6 є смуга при 1036 см^{-1} і її положення не змінюється в результаті нанесення на Н-БТ(1)*-6 комплексів Pd(II) і Cu(II) . Форма смуги при 1035 см^{-1} у спектрі зразка $\text{Pd(II)-Cu(II)/H-БТ(1)*-6}$ не змінювалася в порівнянні з носієм.

Слабка смуга при 3790 см^{-1} (валентні коливання мономерних позакаркасних Al-OH) знижує свою інтенсивність внаслідок кислотної обробки, адсорбції Cu(II) і зникає цілком після адсорбції Pd(II) і одночасної адсорбції Cu(II)-Pd(II) . У випадку зразка П-БТ(1)* смуга при 3423 см^{-1} внаслідок

кислотної обробки зразка зазнає високочастотного зсуву на 13 см^{-1} . Закріплення Cu(II) і Pd(II) на H-БТ(1)^*-6 не впливало на положення цієї смуги. Чітка смуга при 3605 см^{-1} виявляється лише для зразків серії П-БТ(1)^* у вигляді плеча на високочастотній компоненті смуг 3423 і 3436 см^{-1} і відноситься до валентних коливань місткової (бренстедовської) ОН-групи. Вона не зазнає ніяких змін після кислотного модифікування і нанесення Cu(II) та Pd(II) . Аналіз показав, що середньої інтенсивності смуга деформаційних коливань молекул води теж істотно не змінюється.

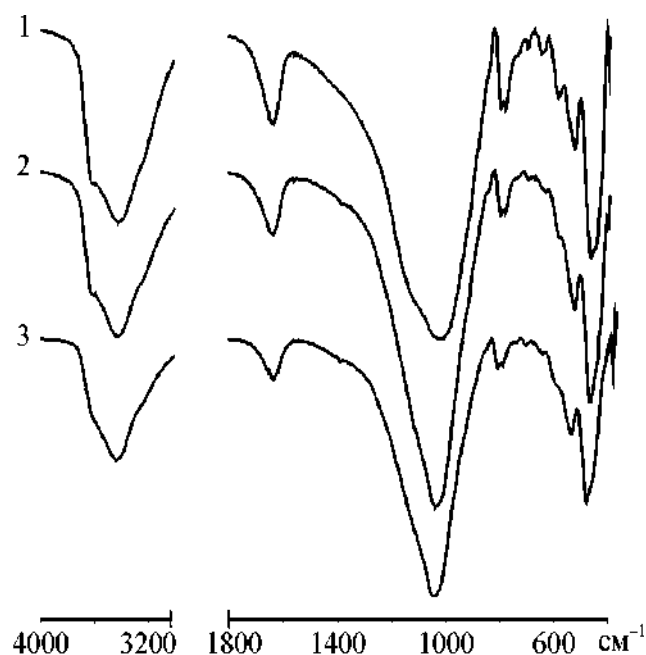


Рис. 3.2. ІЧ-спектри зразків базальтового туфу та каталізатора: 1 – П-БТ(1)^* , 2 – Н-БТ(1)^*-6 , 3 – $\text{Pd(II)-Cu(II)/Н-БТ(1)}^*-6$

На підставі отриманих даних можна зробити висновки, що закріплення Cu(II) і Pd(II) на H-БТ(1)^*-6 відбувається без зміни енергії водневих зв'язків. Очевидно, бренстедовська ОН-група також не бере участі в формуванні Pd(II)-Cu(II) -каталізатора. Іони паладію(II) та купруму(II) взаємодіють з кінцевими групами Al-OH та з внутрішніми ОН-групами шляхом іонного обміну, що підтверджується зазначеними змінами в спектрі для смуги 3790 см^{-1} (Al-OH) та в області коливань алюмосилікатних кілець ($540\text{-}460\text{ см}^{-1}$).

Таблиця 3.2

Хвильові числа (см⁻¹) максимумів смуг поглинання в ІЧ-спектрах природного і хімічно-модифікованого базальтового туфу

<i>Зразок</i>	$\nu(\text{OH})$	$\delta(\text{OH}_2)$	$\nu(\text{Si-O-Al})$	Інші частоти
П-БТ (1)*	3605 пл 3423 д.ш.	1636 сер	1150 пл 1020 д.с.ш.	796; 778 сер; 694 сл.; 666 д.сл.; 643 сл.; 580 сер; 522 сер; 463 с.; 454 д.ш.; 398 сер; 382 сл.
Н-БТ(1)*-6	3605 пл 3436 д.ш.	1637	1036 д.с.ш.	797; 779 сер; 693 сл.; 667; 629 д.сл.; 522 сер; 464 с.; 454 пл; 398 сл.
Pd(II)-Cu(II)/ Н-БТ(1)*-6	3605 пл 3436 д.ш.	1640 сер 1633 сер	1035 д.с.ш.	797; 779 сер; 692 сл.; 629 д.сл.; 522 сер; 465 с.; 395 д.сл.; 380 сл.; 366 сл.; 357 сл.

3.2.2. ІЧ-спектри бентоніту

В ІЧ-спектрах природних та модифікованих бентонітів виділяють дві основні області. У першій області 4000-3000 см⁻¹ знаходяться смуги валентних коливань ОН-груп, зв'язаних з октаедричними катіонами, а також молекул води, асоційованих через водневі зв'язки. У другій області 1400-400 см⁻¹ зосереджені смуги силікатної структури. При цьому однозначно ідентифікуються смуги, що відносяться до валентних і деформаційних коливань ОН-груп і молекул води, а також до валентних коливань силікатної структури. Область деформаційних коливань силікатної структури визначається неоднозначно

У табл. 3.3 узагальнені далеко не всі літературні дані, що стосуються ідентифікації спектрів природних бентонітів [16-18]. Виділені смуги валентних коливань ОН-груп, зв'язаних з октаедричними (Al, Fe, Mg) катіонами.

У багатьох публікаціях ці смуги не конкретизуються. Смугою при 3697 см⁻¹, яка є характерною для фази каолініту, також без уточнення відносять до валентних коливань ОН-груп, координованих октаедричними катіонами (у табл. 3.3 позначені М-ОН). Під час ідентифікації деформаційних коливань

силікатної структури спостерігаються деякі невідповідності. Наприклад, смуги при 670 і 435 см^{-1} відносять до коливань структурного фрагмента Si-O-Mg; в той же час смугу при 435 см^{-1} відносять до валентних Fe^{+3} -O-коливань.

Таблиця 3.3

Хвильові числа (ν , см^{-1}) максимумів поглинання в ІЧ-спектрах природних бентонітів

Структурна група	Валентні коливання	Деформаційні коливання
M-OH	3697; 3689	-
Al-Al-OH	3625; 3627; 3620; 3635	915; 915; 919
Al- Fe^{3+} -OH	3590	870-890
Al-OH-Mg	3670	843-850; 836
Fe^{3+} - Fe^{3+} -Mg	3565	820
H ₂ O	3430; 3434; 3424; 3430	1640; 1635; 1630
Si-O (тетраedr)	1050; 1035; 1045	520-540 и 480
Si-O (аморфний)	1090; 1113; 1100	795-800; 529; 417; 513; 460
Al-O-M (M = Al, Mg, Li)	-	625; 621
Al-O-Si Si-O-Si	-	524; 469
Si-O-Al	-	516; 468; 520; 524
Si-O-Mg	-	670; 435
α -SiO ₂ (α -кварц)	1050	799 і 779 (дублет); 780; 510; 470; 692

За нашими дослідженнями на рис. 3.3 наведені ІЧ-спектри природних бентонітів з трьох родовищ України, які відображають характерні для основної фази монтморилоніту смуги в області валентних і деформаційних коливань структурних груп, а також смуги чітко виявлених домішок – каолініту і α -кварцу. Результати ідентифікації ІЧ-спектрів трьох зразків П-Бент наведені в табл. 3.4.

Спектри вказують на те, що зразки є поліфазними. Гостра та інтенсивна смуга при 3697 см^{-1} в області валентних коливань ОН-групи, зв'язаної з октаедричними катіонами, поряд із смугою деформаційних коливань при 915 см^{-1} для природних бентонітів Горбського (П-Бент(Г)) і Кіровоградського (П-Бент(К)) родовищ, вказує на присутність в цих зразках кристалічного каолініту. У разі бентоніту Дашуковського родовища (П-Бент(Д)) смуга

3697 cm^{-1} виявляється у вигляді плеча, що свідчить про малий вміст каолініту в цьому зразку бентоніту.

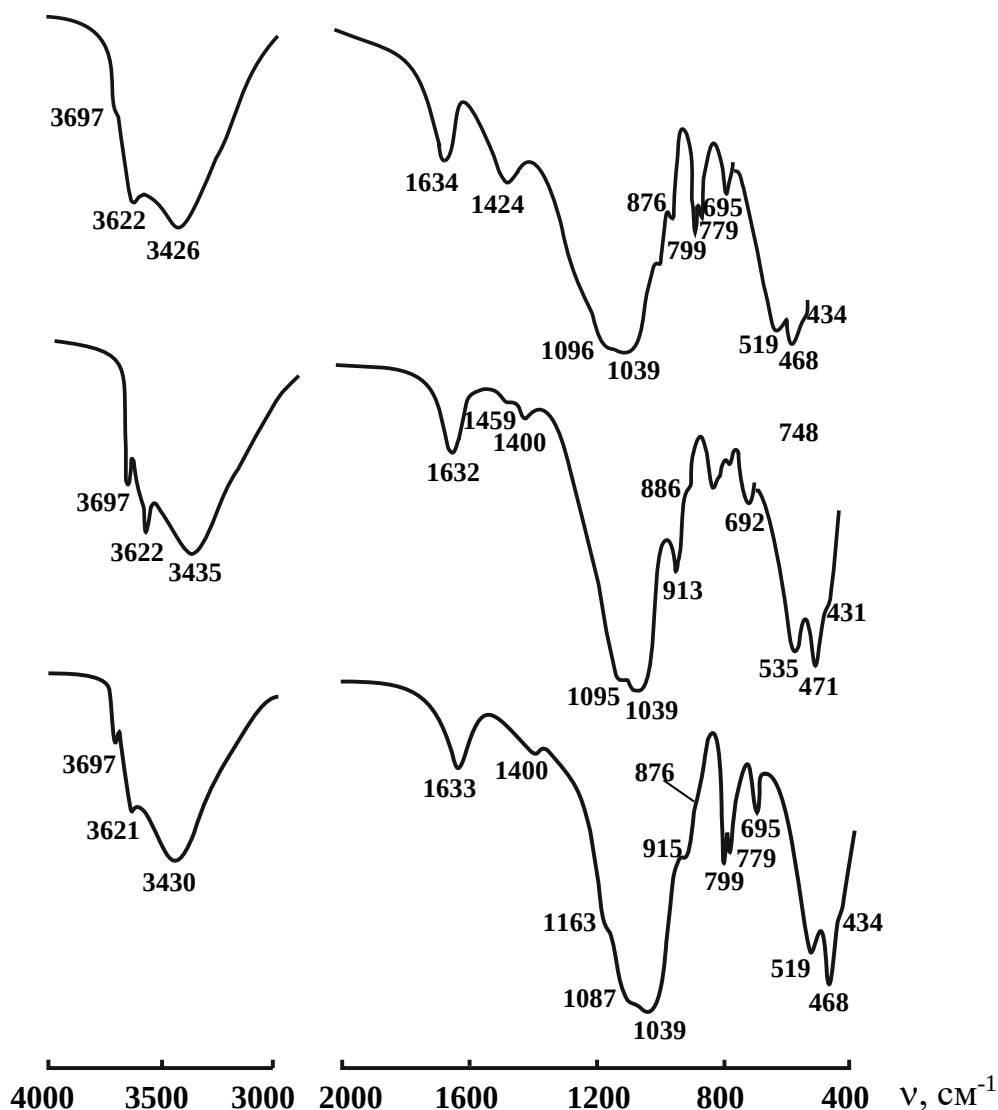


Рис. 3.3. ІЧ-спектри природних бентонітів з трьох родовищ України: 1 – П-Бент(Д); 2 – П-Бент(Г); 3 – П-Бент(К)

У разі П-Бент(Г) цей дублет перекривається більш широкою смугою аморфного SiO_2 близько 800 cm^{-1} , тому в спектрі спостерігається широка смуга при 797 cm^{-1} з плечем при 778 cm^{-1} . За даними РФА зразок П-Бент(Г) більш аморфний, ніж два інших зразки бентоніту [19].

Аналіз ІЧ-спектрів зразків в області валентних і деформаційних коливань ОН-груп, зв'язаних з октаедричними катіонами, а також в асоційованих молекулах води, вказує на чітко фіксовану смугу для Al-Al-OH при 3622 cm^{-1} . У той же час смуга при $913\text{-}915 \text{ cm}^{-1}$ є найбільш інтенсивною для зразка

П-Бент(Г), а для П-Бент(Д) виявляється у вигляді вигину. Смуга при 876 см^{-1} відповідає деформаційним коливанням ОН-групи в структурному фрагменті Al-Fe-OH і найбільш чітко виражена для П-Бент(Д). Для двох інших зразків ця смуга виявляється у вигляді вигину.

Таблиця 3.4

Хвильові числа (ν , см^{-1}) максимумів поглинання в ІЧ-спектрах природних бентонітів

Структурна група	П-Бент(Д)		П-Бент(Г)		П-Бент(К)	
	ν	δ	ν	δ	ν	δ
М-ОН	3697 пл	-	3697	-	3697	-
Al-Al-OH	3622	915	3622	913	3621	915
Al-Fe ³⁺ -OH	-	876	-	886 пл	-	876 пл
H ₂ O	3426	1634	3435	1632	3430	1633
Si-O-Si (тетрадр)	1163 пл; 1096 пл; 1036(д.с)	519	1095 пл; 1039(д.с)	535	1163 пл; 1087 пл; 1039(д.с)	519
Si-O-Al	-	468	-	471	-	468
Si-O-Mg	-	434 пл	-	431	-	434
Інші частоти						
α -SiO ₂ (α -кварц)	-	799; 779; 695	-	797; 778 пл; 748; 692	-	799; 779; 695
Карбонатна група	-	1424	-	1459; 1400	-	1400

Смути валентних коливань ОН-груп молекул води для усіх трьох зразків мають однакову форму, проте відрізняються значеннями хвильових чисел в точці максимуму (табл. 3.4). Для П-Бент(Д) ця смуга найбільш інтенсивна, а максимум у порівнянні з двома іншими зразками зсувається у низькочастотну область: П-Бент(Д) (3426 см^{-1}) < П-Бент(К) (3430 см^{-1}) < П-Бент(Г) (3435 см^{-1}). Очевидно, можна говорити про ослаблення енергії водневих зв'язків у вказаному ряді. У той же час, в області деформаційних коливань молекул води виявляється симетрична за формою інтенсивна смуга при $1632\text{--}1634\text{ см}^{-1}$, при цьому у разі П-Бент(Д) вона найбільш інтенсивна.

В області валентних коливань силікатної структури для трьох зразків, крім смуги валентних коливань Si-O-Si (тетраедричних Si) при 1039 см^{-1} , чітко виявляються коливання при $1087\text{--}1095\text{ см}^{-1}$, а в разі П-Бент(Д) і П-Бент(К) також при 1164 см^{-1} . Ці дані підтверджують наявність в природних зразках бентонітів вільного (аморфного) SiO_2 . Структура їх тетраедричної сітки не змінюється, і доказом цього є дані РФА – відбувається зсув тільки першого кута відбиття для фази монтморилоніту, інші міжплощинні відстані залишаються незмінними [19].

Слід також зазначити, що для зразка П-Бент(Д) усі деформаційні коливання Si-O, у тому числі і ті, що відносяться до α -кварцу (799 , 779 і 695 см^{-1}), є більш інтенсивними, ніж для двох інших зразків, що пов'язано з більш високим ступенем кристалічності цього зразка.

Таким чином, ІЧ-спектральні дослідження показали: природні бентоніти трьох родовищ України є поліфазними мінералами – поряд з основною фазою монтморилоніту в різних кількостях присутні каолінит, α -кварц і аморфний SiO_2 ; домінуюча фаза монтморилоніту, незалежно від походження бентоніту, характеризується однаковими спектральними характеристиками структурних груп, що відносяться до октаедричної (Al-O) і тетраедричної (Si-O) сіток.

3.2.3. ІЧ-спектри трепелу

На рис. 3.4 за нашими результатами [20] наведений загальний вигляд ІЧ-спектра зразка трепелу Коноплянського родовища (П-Тр(К)). Результати ідентифікації ІЧ-спектрів зразків природного та хімічно-модифікованого трепелу узагальнені в табл. 3.5.

Видно, що в ІЧ-спектрах усіх зразків найбільш інтенсивна смуга спостерігається при $1095\text{--}1099\text{ см}^{-1}$, вона відноситься до внутрішніх асиметричних валентних коливань тетраедра SiO_4 та містків Si-O-Si. Ця смуга характеризується також наявністю плечей при $1012\text{--}1037\text{ см}^{-1}$. Така форма найбільш інтенсивної смуги поглинання обумовлена наявністю трьох основних фаз SiO_2 (α -кварц, β -кристобаліт, α -тридиміт), які добре ідентифікуються в рентгенодифракційних спектрах зразків.

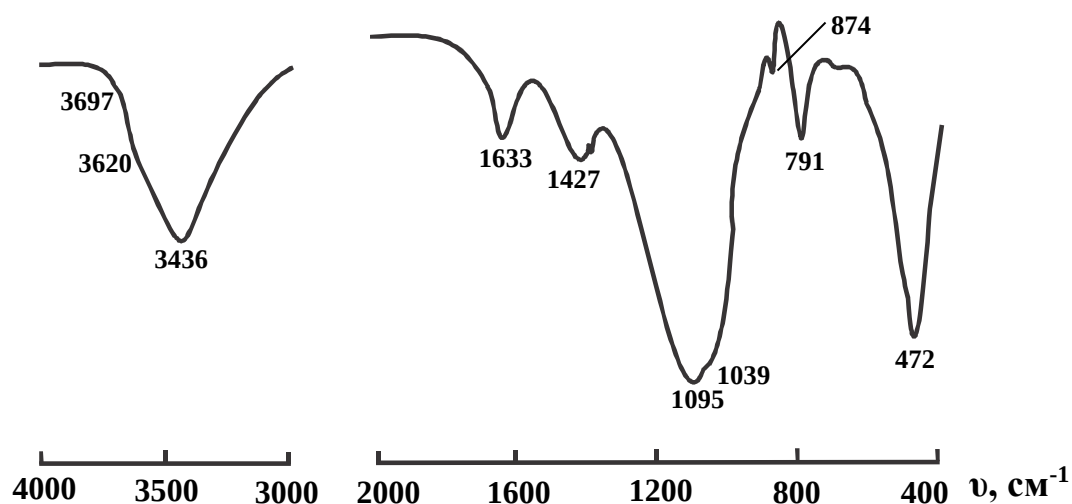


Рис. 3.4. Загальний вигляд ІЧ-спектра зразка П-Тр(К)

Таблиця 3.5

Хвильові числа (см^{-1}) максимумів смуг поглинання в ІЧ-спектрах зразків природного та хімічно-модифікованого трепелу

Зразок		П-Тр(К)	Pd(II)-Cu(II)/ П-Тр(К)	Н-Тр(К)-1	Pd(II)-Cu(II)/ Н-Тр(К)-1
$\nu(\text{OH})$		3677 пл. 3620 пл. 3436 сер.	3697 3622 3444 сер	3629 пл. 3435 с.	3622 пл. 3447 с
$\delta(\text{OH}_2)$		1633 сер	1632 сер.	1631	1632
Si-O-Si	$\nu_{\text{ас}}$	1095 д.с.ш. 1012 пл.	1095 д.с.ш. 1040 пл	1095 д.с.ш.	1098 д.с.ш
	$\nu_{\text{сим}}$	791 с.	791 с	795 с.	793 с.
	δ^*	472 д.с	475 д.с	472 д.с.	475 д.с.
Fe-Fe-OH	δ^*	875 сер	875 сер	відсут.	відсут.
Інші смуги		1427; 694; 398; 384; 334 пл.	1384; 696; 398; 374; 344	694; 662; 396; 372	695; 397; 373

Ця смуга відсутня у разі попередньої кислотної обробки трепелу Н-Тр-1 (кип'ятили в 1 М HNO_3 впродовж 1 години) та після нанесення Pd(II) та Cu(II). Для зразка П-Тр(К) сильна широка смуга при 3436 см^{-1} , а також смуга середньої інтенсивності при 1633 см^{-1} віднесені до валентних і деформаційних коливань адсорбованої води, відповідно. Плече при 3620 см^{-1} може бути віднесене до валентних коливань OH-груп, зв'язаних з октаедричними катіонами, скоріше за

все, в структурному фрагменті Al–Al–OH. Ця смуга з незначним зсувом присутня у всіх зразках. Смуга деформаційних коливань води ($\delta(\text{OH}_2)$) не зазнає жодних змін. У спектрі каталізатора Pd(II)-Cu(II)/П-Тр(К) в області валентних коливань молекул води спостерігається зсув центру смуги у високочастотну область на $8\text{--}12\text{ см}^{-1}$, що вказує на збудження водневих зв'язків, внаслідок нанесення Pd(II) та Cu(II). Треба звернути увагу на чітку смугу при 1427 см^{-1} , яка відповідає валентним коливанням карбонатної групи та вказує на домішку кальциту в трепелі. Ця смуга зникає після кип'ятіння трепелу у кислоті (Н-Тр(К)-1) [20].

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ ДО ГЛАВИ 3

1. Які коливання відносяться до валентних?
2. Які коливання відносяться до деформаційних?
3. Яка область в ІЧ-спектрі обумовлена присутністю цеолітової води?
4. Яка область в ІЧ-спектрі характеризує внутрішні та зовнішні валентні коливання зв'язків поміж тетраедрами SiO_4 і AlO_4 ?
5. Яка область в ІЧ-спектрі обумовлена коливанням кристалічної ґратки?
6. Які смуги найбільш чутливі до дії протонної кислоти в залежності від носія?
7. Які смуги відповідають валентним коливанням карбонат-іону?
8. Чим обумовлені зміни в ІЧ-спектрі в області псевдоструктурних коливань і коливань кристалічної ґратки?
9. Які зміни відбуваються в ІЧ-спектрі під час закріплення сполук паладію(II) та купруму(II)?
10. Чи відбувається утворення нових фаз при формуванні купрум-паладієвих композицій?
11. Які спектральні характеристики структурних груп основної фази носія відповідають або тетраедричним, або октаедричним сіткам?

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ ДО ГЛАВИ 3

1. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. – М.: Мир, 1982. – 328 с.
2. Structural and physicochemical properties of natural zeolites: clinoptilolite and mordenite / O. Korkuna R. Leboda, J. Skubiszewska-Zięban et al. // Micropor.

- Mezopor. Mater. – 2006. – V. 87, No1-3. – P. 243-254.
- 3 Doula M. K., The effect of electrolyte anion on Cu adsorption-desorption by clinoptilolite // Micropor. Mesopor. Mater. – 2003. – V. 58, No 2. – P. 115–130.
- 4 Ötoker H. M., Akmehmet-Balcioğlu I. Adsorption and degradation of enrofloxacin, a veterinary antibiotic on natural zeolite // J. Hazard. Mater. – 2005. – V. 122, No 3. – P. 251–258.
- 5 Rivera A., Rodriguez-Fuentes G., Altshuler E. Characterization and neutralizing properties of a natural zeolite/ Na_2CO_3 composite material // Micropor. Mesopor. Mater. – 1998. – V. 24, No 1. – P. 51–58.
- 6 Александрова В. С., Зыкова О. П., Маркив Э. Я. Ионообменные свойства и ИК спектры природного клиноптилолита, модифицированного гидроксофосфатами титана // Журн. приклад. хим. – 2004. – Т. 77, № 1. – С. 32–35.
- 7 Mozgava W. The influence of some heavy metals cations on the FTIR spectra of zeolites // J. Molec. Structure. – 2000. – V. 555, No 2. – P. 299-304.
- 8 Cakicioglu-Ozkan F., Ulku S. The effect of HCl treatment on water vapor adsorption characteristics of clinoptilolite rich natural zeolite // Micropor. Mesopor. Mater. – 2005. – Vol. 77, No. 1. – P. 47–53.
- 9 Concepción-Rosabal B., Balmaceda-Era J., Rodríguez-Fuentes G. Characterization of Fe^{2+} -containing natural clinoptilolite and its interaction with saccharides // Micropor. Mesopor. Mater. – 2000. – V. 38, No 2-3. – P. 161-166.
- 10 Lee K. H., Ha B. H. Characterization of mordenites treated by HCl/steam or HF // Micropor. Mesopor. Mater. – 1998. – V. 23, No 3. – P.211–219.
- 11 Stream and acid dealumination of mordenite. Characterization and influence on the catalytic performance in linear alkylbenzene synthesis / M. Boveri, C. Marquez-Alvarez, M. A. Laborde, E. Sastre // Catal. Today. – 2006. – V. 114, No 2-3. – P. 217–225.
- 12 Datka J., Gil B., Kubacka A. Heterogeneity of OH-groups in H-mordenites: Effect of dehydroxylation // Zeolites. – 1996. – V. 17, No 5–6. – P. 428–433
- 13 Influence of the Si/Al ratio and crystal size on the acidity and activity of HBEA zeolites / A. Simon-Masseron, J. P. Marques, J. M. Lopez et al. // Appl. Catal. A : General. – 2007. – V. 316, No 1. – P. 75–82.
- 14 Hoffmann P., Lobo J. A. Identification of diverse silanols on protonated ZSM-5 zeolites by means of FTIR spectroscopy // Micropor. Mesopor. Mater. – 2007. – V. 106, No 2. – P. 122-128.
- 15 The influence of conditions of acid-thermal modification of clinoptilolite on catalytic properties of palladium-copper complexes anchored on it in the reaction of carbon monoxide oxidation / T. L. Rakitskaya, T. A. Kiose, A. A. Ennan et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. – 2016. – V. 90, No 6. – P. 1120-1127.
- 16 S. M. Bradley, Kydd R. A., Brandt K. K. Pillared clay minerals as catalysts and catalyst supports // Studies Surface Sci. Catal. – 1992. – V. 73. – P. 287-290.
- 17 Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф. Д. Строение и химия поверхности слоистых силикатов. – К.: Наук. думка, 1988. – 248 с.
- 18 Catalysts based on clay and iron oxide for oxidation of toluene / F. G. Nogueira,

- J. H. Lopes, A. C. Silva et al. // Appl. Clay Sci. – 2011. – V. 51. – P. 385-389.
- 19 ИК-спектральное исследование структуры и фазового состава бентонитов Украины / Т. Л. Ракитская, Т. А. Киосе, А. М. Джига, С. В. Топоров // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2012. – Т. 17, вип. 1 (41). – С. 13-19.
- 20 Ракитская Т. Л., Киосе Т. А., Голубчик К. О. Влияние фазового состава трепела на активность палладий-медного катализатора окисления монооксида углерода // Укр. хим. журн. – 2015. – Т. 81, №8. – С. 91-98.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Мета роботи: оволодіти методом ІЧ-спектроскопії для встановлення структурних одиниць (фрагментів) природних та хімічно-модифікованих сорбентів.

Методика експерименту: ІЧ-спектри таблетованих зразків отримують на приладі Perkin Elmer FT-IR Spectrometer Frontier (400-4000 cm^{-1} ; з вирішенням 4 cm^{-1}). Досліджуваний зразок добре розтирають в агатовій ступці, змішують 1 мг сорбенту і 200 мг KBr та пресують під тиском 7 т/см² протягом 30-60 с.

Попередньо KBr прожарюють при 250 °С протягом 2,5 годин та зберігають в ексикаторі над розчином концентрованої сірчаної кислоти.

Завдання. Записати ІЧ-спектр зразка та обробити його за допомогою програми Spectrum 10. Здійснити інтерпретацію ІЧ-спектру досліджуваного зразка за допомогою наведених в розділі 3.2 даних.

Результати інтерпретації спектру узагальнити в таблиці.

4. ТЕРМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

4.1. Загальна характеристика диференційно-термічного аналізу (ДТА)

Більшість фізичних і хімічних процесів супроводжується виділенням або поглинанням теплоти, тому їх можна вивчати шляхом вимірювання температур. Сутність термічного аналізу полягає у вивченні фазових і хімічних перетворень в системах або індивідуальних речовинах, які супроводжуються тепловим ефектом. Основними методами термічного аналізу є динамічна термографія (ТГ) і диференційний термічний аналіз (ДТА).

Метод автоматичної реєстрації процесів нагрівання (охолодження) з фіксацією зміни температури в часі за допомогою приладу «пирометр» (термографічний аналіз) вперше запропонував М. С. Курнаков у 1904 р. Однак для процесів з незначними тепловими ефектами цей метод був недостатньо чутливим. Ще у 1899 р. британський вчений У. Робертс-Остен виконав перші диференційні термічні виміри та заснував диференційний термічний аналіз (ДТА), за допомогою якого чітко простежуються відхилення кривої нагрівання при різниці температур між досліджуваною речовиною. Практичне використання цього методу почалося лише у 50-60-х роках ХХ століття. Найчастіше диференційний запис реєструє різницю температур між досліджуваною речовиною і індиферентною, що не зазнає у досліджуваному інтервалі температур ніяких термічних перетворень (еталон). Індиферентну речовину поміщають у піч одночасно зі зразком і, по можливості, в однакових умовах. Якщо при нагріванні зразок, як і індиферентна речовина, не зазнають ніяких перетворень, а їх теплоємність і теплопровідність однакові, то диференційний запис на термограмі буде мати вигляд прямої лінії, паралельної осі часу (нульова лінія). Ендотермічні ефекти відображаються на термограмі різким відхиленням диференціальної кривої униз, у бік осі абсцис, а екзотермічні – вгору. Однак початок ефекту характеризується гострим зломом на диференційній кривій тільки для речовин, що мають велику теплопровідність, наприклад, для металів або для незначних наважок, у яких дуже маленький температурний градієнт між периферійною і центральною

частиною наважки. Для речовин з малою теплопровідністю (порошки, а також всі органічні речовини) початок відхилення диференційної кривої завжди більш-менш плавно закруглений внаслідок досить значного градієнта температур між периферією і центральною частиною зразка. Однак тільки диференційний запис термічних процесів недостатній для повного опису термічних процесів через неможливість визначити температури цих процесів. Тому необхідно здійснювати одночасно два записи: простий – для визначення температур теплових ефектів та диференційний – для збільшення чутливості приладу. Виходячи з числа, форми і положення екзо- і ендотермічних піків на кривій ДТА, у зіставленні з температурною кривою (Т) здійснюється якісна ідентифікація досліджуваної речовини.

4.2. Термогравіметрія

Термогравіметрія (ТГ) – метод термічного аналізу, при якому реєструється зміна (зменшення або збільшення) маси зразка залежно від температури. Можна виділити три види термогравіметрії: 1) ізотермічну або статичну, коли маса зразка вимірюється протягом деякого часу при постійній температурі; 2) квазістатичну, коли зразок нагрівається при кожній з ряду зростаючих температур до досягнення постійного значення маси; 3) динамічну, коли температура в камері пристрою зі зразком змінюється із заданою постійною швидкістю. Найбільшого поширення набула динамічна термогравіметрія [1-4].

Під час нагрівання зменшення маси речовини відбувається в результаті сублімації, випаровування, дегідратації, дисоціації, десорбції. Збільшення маси речовини можливо внаслідок адсорбції газів, окиснення і карбонізації досліджуваної речовини. Експериментально отримана крива залежності зміни маси від температури (крива термолізу або піролізу, термограма, термогравіметрична крива і т. д.) дозволяє судити про термостабільність і склад зразка в початковому стані, на проміжних стадіях, про склад залишку, якщо такий є. Ця крива називається простою або інтегральною і відображає всю втрату маси від початку до кінця нагрівання.

Для будь-якої одностадійної неізотермічної реакції можна вибрати дві характерні точки на термогравіметричній кривій (ТГ-кривій) (рис. 4.1).

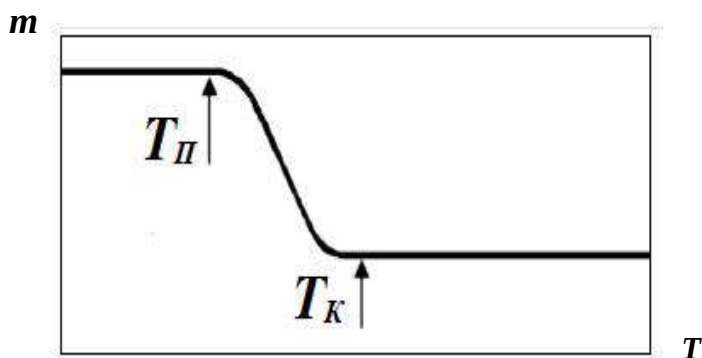


Рис. 4.1. Характеристика ТГ-кривої у разі одностадійної реакції [1]

T_{II} – початкова температура або спостережувана температура розкладу, тобто така температура, при якій сумарна зміна маси досягає чутливості термоваж; T_K – кінцева температура, тобто температура при якій сумарна зміна маси досягає максимального значення, відповідного завершенню реакції.

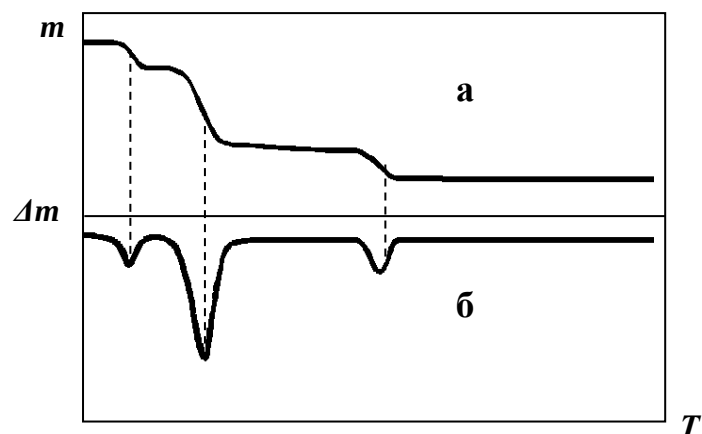
У разі нагрівання з постійною швидкістю температура T_K повинна бути вище T_{II} ; різниця $(T_K - T_{II})$ називається інтервалом реакції. Під час ендотермічної реакції розкладу як T_{II} , так і T_K зростають зі збільшенням швидкості нагрівання, причому T_K зростає швидше, ніж T_{II} .

Кількісні визначення зміни маси проводяться шляхом вимірювання відстані між двома точками на кривій в напрямку від осі маси або між двома горизонтальними рівнями маси.

Розробка різних методик якісного і кількісного термічного аналізу дуже часто пов'язана з великими труднощами розшифровки простої кривої втрати маси. Наприклад, на простих термогравіметричних (ТГ) кривих часто не вдається розділити стадії, що безпосередньо ідуть одна за одною. За допомогою диференційної кривої втрати маси інтерпретація простої кривої втрати маси значно полегшується. Вигляд простої кривої втрати маси, графічно зображеної в координатах маса зразка (m) – температура (T), описується рівнянням $m = f(T)$. Математично диференційна крива втрати маси є графічним виразом похідної по температурі від функції зміни маси досліджуваної речовини $dm/dT = f'(m)$, тобто похідною від $m = f(T)$. Практично побудова цієї кривої може

здійснюватися шляхом графічного диференціювання на підставі даних, отриманих в результаті попереднього запису простої кривої втрати маси досліджуваної речовини (рис. 4.2).

Графічна побудова диференційної кривої втрати маси трудомісткий і недостатньо точний процес. Тому для усунення зазначених недоліків застосовуються спеціальні термоваги, що дозволяють записувати диференційну криву втрати маси.



**Рис. 4.2. Проста і диференційна криві втрати маси
а – проста; б – диференційна, побудована на базі простої кривої [1]**

Термічні ефекти деяких мінералів наведено в табл. 4.1.

Таблиця 4.1

Термічні ефекти деяких мінералів [1]

Найменування мінералу	Формула мінералу	Температура ефекту, °С	Природа ефекту
Кальцит	CaCO_3	(-)860-920	Дисоціація (44 % CO_2)
Арагоніт	CaCO_3	(-)390-420 (-)860-920	Поліморфне перетворення в кальцит Дисоціація (44 % CO_2)
Магнезит	MgCO_3	(-)540-710	Дисоціація (52,2 % CO_2)
Гідрокарбонат магнію	$\text{MgCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	(-)170-210 (-)400-450 (-)500-530 (-)530-600	Дегідратація (втрата 2 H_2O) Дегідратація (втрата 1 H_2O) Дисоціація MgCO_3 Кристалізація аморфного MgO
Доломіт	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	(-)730-790 (-)830-940	Розпад доломіту на CaCO_3 і MgCO_3 та дисоціація MgCO_3 (23,9 % CO_2) Дисоціація CaCO_3

Продовження табл. 4.1			
Родохрозит	MnCO_3	(-)100-350 (-)425-600 (+)730-800 (-)950 (-)1175	Втрата адсорбційної води Дисоціація MnCO_3 (38,4 % CO_2) Окиснення MnO Відновлення до Mn_3O_4 Інверсійне перетворення Mn_3O_4 з тетрагональної в кубічну форму
Діаспор	$\beta\text{-AlO(OH)}$	(-)505-580	Дегідратація
Беміт	$\alpha\text{-AlO(OH)}$	(-)460-580	Дегідратація
Гіббсит	$\alpha\text{-AlO(OH)}_3$	(-)250-300 (-)320-330 (+)950	Утворення беміту Перетворення $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ Поліморфне перетворення
Байерит, гідраргиліт	$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	(-)250-300 (-)310-315 (-)500-550 (+)800	Дегідратація Дегідратація Розклад беміту Перехід $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \theta\text{-Al}_2\text{O}_3$
Діоксид кремнію	SiO_2	(+)115-117 (+)155-163 (+)220-280 (-)573	Перетворення тридиміту $\alpha_1 \rightarrow \beta_1$ Перетворення тридиміту $\beta_1 \rightarrow \beta_2$ Перетворення кристобаліту $\alpha \rightarrow \beta$ Перетворення кварцу $\alpha \rightarrow \beta$
Дуводний гіпс	$\text{Ca(SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(-)100-120 (-)220 (-)240 (+)380-420 (-)1180-1200	Втрата адсорбційної води Втрата 0,5 H_2O Втрата 0,5 H_2O Інверсія $\text{Ca(SO}_4)_2$ Поліморфне перетворення
Каолініт	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(-)550-610 (+)925-1000 (+)1200	Дегідратація Кристалізація аморфних продуктів, утворення муліту Утворення кристобаліту і $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
Галуазит	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	(-)100-120 (-)450-500 (+)925-1000	Адсорбційна вода Дегідратація Кристалізація аморфних продуктів
Монтморилоніт	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	(-)150-175 (-)500-700 (-)800-900 (+)915-1000	Адсорбційна вода Дегідратація Дегідратація Кристалізація аморфних продуктів

Продовження табл. 4.1			
Мусковіт	$K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$	(-)125 (-)450-650 (-)850-900	Адсорбційна вода Дегідратація Руйнування кристалічної гратки
Вермикуліт	Група гідрослюд	(-)120-150 (-)270-300 (-)860	Дегідратація Дегідратація Руйнування кристалічної гратки
Іліт	Група гідрослюд	(-)120-150 (-)500-600 (-)900 (+)935	Адсорбційна вода Дегідратація Руйнування кристалічної гратки Кристалізація шпінелі, периклазу

4.3. Термохімічні властивості природних і модифікованих мінералів та каталізаторів на їх основі

В табл. 4.1. наведені дані про термічні ефекти багатьох мінералів, але серед них немає інформації про такі мінерали як клиноптилоліт (Кл), базальтовий туф (БТ), трепел (Тр), бентоніт (Бент). Далі представлені результати термогравіметричних досліджень перелічених природних мінералів, а також модифікованих кислотою та іонами металів зразків.

4.3.1. Природні та хімічно-модифіковані цеоліти

Цеолітна вода перебуває у вигляді молекул води і гідроксильних груп, що з'являються в результаті дисоціації молекул води, адсорбованих на катіонних центрах (Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} та ін.) [5-9]. Дегідратація природних цеолітів в основному характеризується наступними процесами і температурними інтервалами: видалення фізично-адсорбованої води ($T \geq 100$ °C); видалення молекул води, зв'язаних з ОН-групами водневим зв'язком (інтервал 100-300 °C); дегідроксилювання поверхні в інтервалі 300-500 °C (при $T > 400$ °C майже усі ОН-групи на поверхні алюмосилікатів є ізольованими). Результати термогравіметричних досліджень клиноптилоліту і морденіту вказують на те, що в залежності від походження природних клиноптилоліту і морденіту, дані про перший ендоефект і число таких ефектів можуть істотно відрізнятися. Так, Закарпатський клиноптилоліт дає три піки,

відповідно, при 100-105, 140-142 і 250-260 °С [9]. Термогравіметричні дослідження природного гейландиту – члену гейландит-клинотилолітового ряду – (Індія) демонструють два ендоефекти при більш високих температурах – 215 і 360 °С [10]. Для проміжної форми гейландиту (Греція) перший ендоефект із втратою маси ~ 4 мас % води виявляється при 100 °С. У цілому відзначається, що видалення цеолітної води при температурі < 450 °С відбувається без руйнування структури цеоліту [10-12]. Дані про кількість десорбованої води можна використовувати для оцінки об'єму порожнеч у каналах і порожнинах цеоліту, доступних для адсорбції інших молекул. Вміст води в природних цеолітах приблизно однаковий – порядку 10-14 мас. %. На рис. 4.3 наведені термограми досліджених нами зразків природного і хімічно-модифікованого клинотилоліту в інтервалі від 25 до 1000 °С. Можна зазначити, що всі вони характеризуються одним ендоефектом, а дані про втрату маси в інтервалі температур 25-500 °С (табл. 4.2) корелюють з відомими для природних клинотилоліту і морденіту [8, 9].

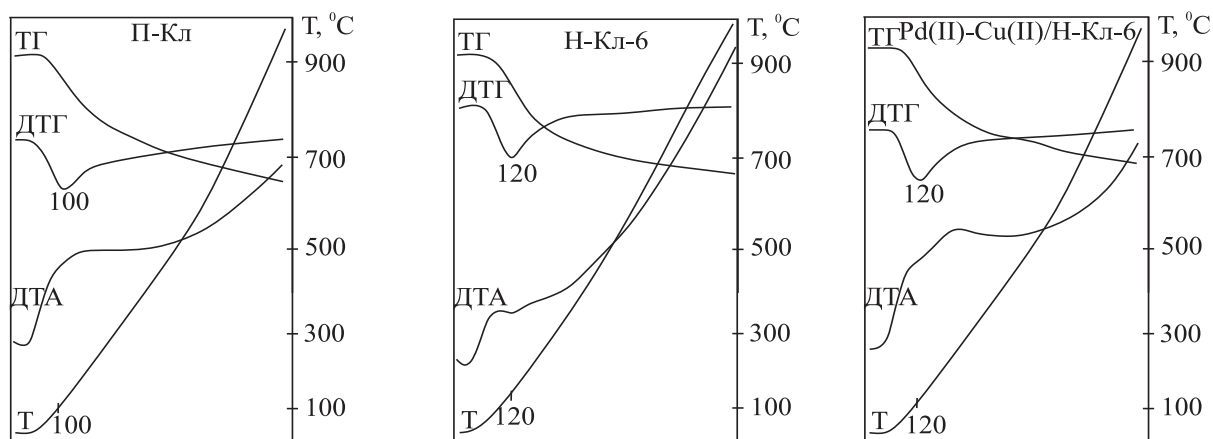


Рис. 4.3. Дериватограми зразків природного і хімічно-модифікованого клинотилоліту

Встановлено, що температура максимуму (T_m) першого ендоефекту зростає від 100 °С до 120 °С у ряді $\text{П-Кл} < \text{Н-Кл-6} = \text{Pd(II)-Cu(II)/Н-Кл-6}$. Ці дані свідчать про зміну властивостей поверхневих центрів, на яких адсорбована цеолітна вода і найбільш міцно молекули води зв'язані в системах Н-Кл-6 та Pd(II)-Cu(II)/Н-Кл-6.

Результати термогравіметричного аналізу зразків природного і хімічно-модифікованого клиноптилоліту

Зразок	Ефект, °С		Втрата маси, %			
	Тип	Т _м	при Т _м	в інтервалі, °С		
				25-110	25-300	25-1000
П-Кл	Ендо	100	2,0	2,4	7,2	12,0
Н-Кл-6	Ендо	120	2,8	2,4	7,6	11,2
Pd(II)-Cu(II)/Н-Кл-6	Ендо	120	2,4	2,0	7,2	10,8

4.3.2. Природні і хімічно-модифіковані базальтові туфи

У літературі відсутні дані про дегідратацію базальтового туфу і вплив хімічного модифікування на цей процес. На рис. 4.4 наведено дериватограми зразків природного і хімічно-модифікованого базальтового туфу в інтервалі від 25 до 1000 °С. Можна відмітити, що усі вони характеризуються одним ендоефектом; вигляд ДТГ такий же, як для природних клиноптилоліту і морденіту [8,9].

На підставі аналізу результатів термогравіметричних досліджень (табл. 4.3) можна зробити такі висновки.

Залежно від походження П-БТ температура першого ендоефекту коливається в інтервалі 100-150 °С. Для зразка П-БТ(1) спостерігаються найменші значення Т_м і втрати маси, що припадає на ендоефект. У разі зразків ряду БТ(1) значення Т_м не змінюється після їх кислотної обробки і нанесення комплексів Pd(II) і Cu(II).

Для інших зразків базальтового туфу певної закономірності зміни Т_м немає. Однак для модифікованих зразків Pd(II)-Cu(II)/Н-БТ-6 значення Т_м зростає на 20 °С у ряді носіїв Н-БТ(1)-6 < Н-БТ(1)*-6 < Н-БТ(2)-6, що може свідчити про міцніше зв'язування молекул води в системі Pd(II)-Cu(II)/Н-БТ(2)-6.

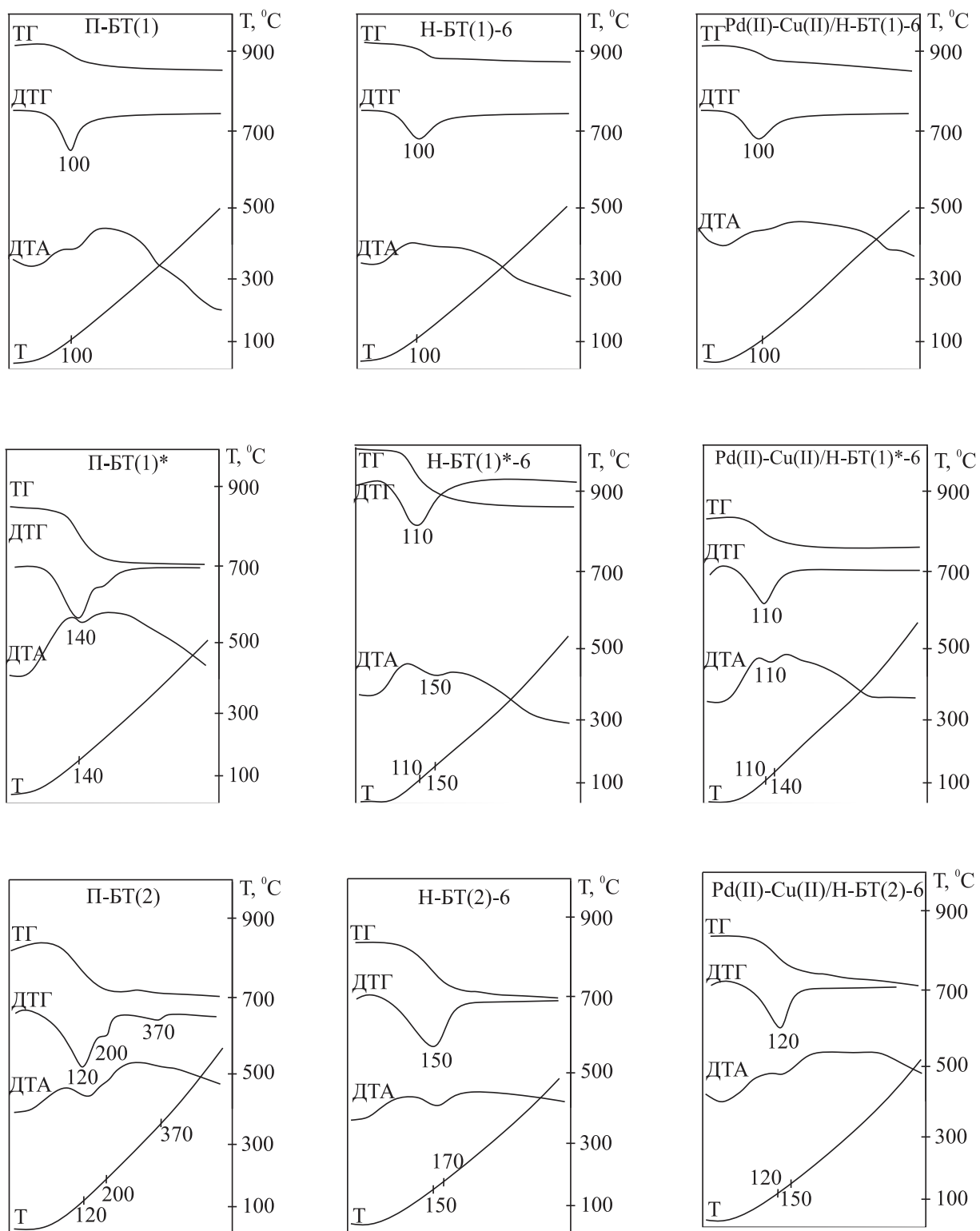


Рис. 4.4. Дериватограми зразків на основі базальтових туфів:

БТ(1) – Полицьке ІІ родовище, глибина залягання 50-70 м; БТ(1)* – Полицьке ІІ родовище, глибина залягання 20-30 м; БТ(2) – Берестовецьке родовище.

Результати термогравіметричного аналізу зразків природного і хімічно-модифікованого базальтового туфу

Зразок	Ефект, °С		Втрата маси, %			
	Тип	Т _М	при Т _М	в інтервалі, °С		
				25-110	25-400	25-1000
П-БТ(1)	Ендо	100	1,4	1,8	2,8	3,2
Н-БТ(1)-6	Ендо	100	0,8	1,2	2,0	2,4
Pd(II)-Cu(II)/Н-БТ(1)-6	Ендо	100	1,2	1,4	2,8	3,0
П-БТ(1)*	Ендо	140	3,2	2,5	6,4	6,4
Н-БТ(1)*-6	Ендо	110	2,6	2,6	6,4	6,8
Pd(II)-Cu(II)/Н-БТ(1)*-6	Ендо	110	1,8	1,8	3,2	3,6
П-БТ(2)	Ендо	120	2,8	1,9	5,6	6,0
Н-БТ(2)-6	Ендо	150	3,4	1,2	6,0	6,4
Pd(II)-Cu(II)/Н-БТ(2)-6	Ендо	120	2,2	1,4	4,8	5,6

4.3.3. Природні та хімічно-модифіковані трепели

У літературі відсутні дані про дегідратацію трепелів і вплив хімічного модифікування на цей процес. На рис. 4.5 в інтервалі від 25 до 1000 °С наведені дериватограми зразків природних трепелів Коноплянського (П-Тр(К)) та Могилів-Подільського (П-Тр(М-П)) родовищ.

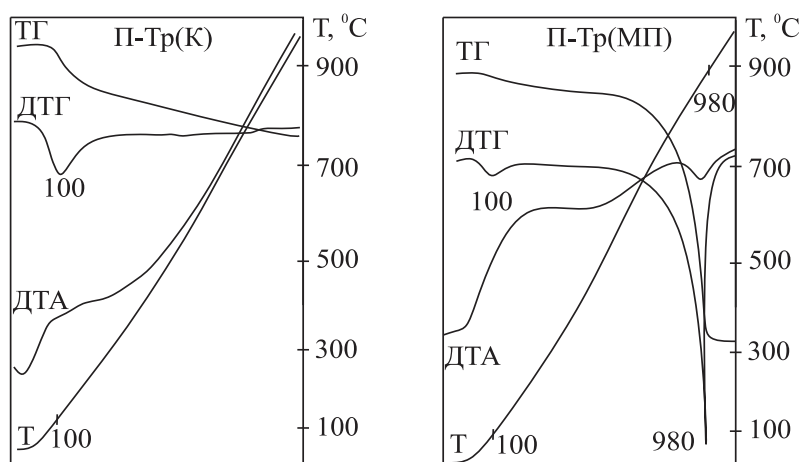


Рис. 4.5. Дериватограми зразків природних трепелів

ДТГ зразка П-Тр(К) (рис. 4.5, табл. 4.4) та каталізатора на його основі (табл. 4.4) така ж, як для природного клиноптилоліту і морденіту, тобто спостерігається один ендоефект. На відміну від них, зразок П-Тр(М-П), який

характеризується великим вмістом кальциту (карбонатний трепел) демонструє (рис. 4.5, табл. 4.4) чіткий другий ендоефект в інтервалі температур 970-990 °С, що припадає на дисоціацію кальциту [13,14].

Таблиця 4.4

Результати термогравіметричного аналізу зразків природних і хімічно-модифікованого трепелів

Зразок	Ефект, °С		Втрата маси, %			
	Тип	Т _м	при Т _м	в інтервалі, °С		
				25-110	25-300	25-1000
П-Тр(К)	Ендо	100	1,6	1,6	4,4	8,0
Pd(II)-Cu(II)/П-Тр(К)	Ендо	100	2,0	2,4	4,8	9,2
П-Тр(М-П)	Ендо	100	0,4	0,6	1,2	24
		980	20			

Розрахунки показали, що в інтервалі температур 25-300°С абсолютна втрата маси для зразків природного і хімічно-модифікованого Коноплянського трепелу складає 4,4%, і 4,8%, відповідно.

4.3.4. Природні бентоніти

На рис. 4.6 наведені дериватограми в інтервалі від 25 до 1000 °С зразків природних бентонітів (П-Бент) з трьох родовищ України (Горбського (Г), Дашуковського (Д) і Кіровоградського (К)). Результати аналізу дериватограм узагальнені в табл. 4.5. Можна відзначити, що природні бентоніти

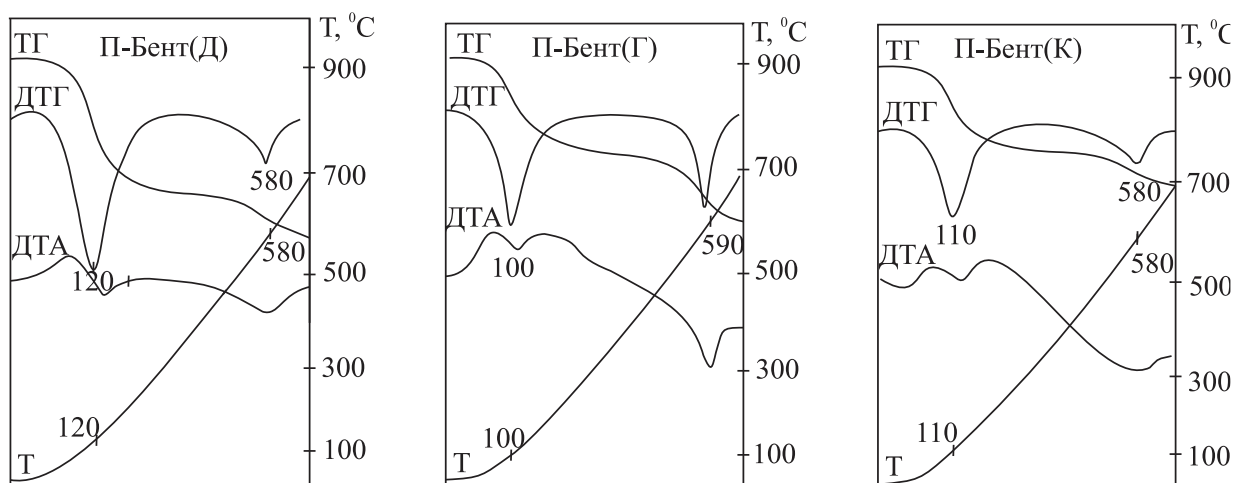


Рис. 4.6. Дериватограми зразків природних бентонітів України

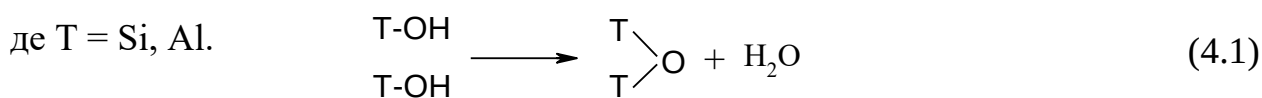
характеризуються двома ендоефектами: перший (в області 100-120 °С) обумовлений втратою адсорбованої на поверхні і міжшарової води, а другий (в області ~ 580-600 °С) – дегідроксилюванням поверхні [15].

Таблиця 4.5

Результати термогравіметричного аналізу зразків природних бентонітів

Зразок	Эфект, °С		Втрата маси, %			
	Тип	Т _м	при Т _м	в інтервалі, °С		
				25-110	25-300	25-1000
П-Бент(Д)	Ендо	120	5,8	4,8	11,0	15,2
	Ендо	580	2,4			
П-Бент(Г)	Ендо	100	3,6	4,0	8,4	13,6
	Ендо	590	8,4			
П-Бент(К)	Ендо	110	3,2	3,2	7,0	10,0
	Ендо	580	5,2			

Дані щодо втрати маси в області від 300 до 1000 °С використовували для розрахунку вмісту поверхневих ОН-груп. При цьому вважали, що дегідроксилювання природних бентонітів здійснюється за реакцією:



З даних табл. 4.6 видно, що бентоніт Горбського родовища характеризується найбільшим вмістом поверхневих ОН-груп.

Таблиця 4.6

Втрата маси в інтервалі 300-1000 °С і вміст ОН-груп в природних бентонітах

Зразок	Втрата маси ($\Delta m_{\text{H}_2\text{O}}$)			C _{ОН} , ммоль/г
	мас. %	г/г	ммоль/г	
П-Бент(Д)	4,2	0,042	2,33	4,67
П-Бент(Г)	6,0	0,060	3,33	6,66
П-Бент(К)	2,4	0,024	1,33	2,66

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ ДО ГЛАВИ 4

1. У чому полягає сутність методу термографічного аналізу?
2. Приклади термічних реакцій, що супроводжуються зміною маси.

3. Що таке проста та диференційна ТГ криві?
4. Які фактори впливають на хід ТГ кривої?
5. Принцип і проведення якісного та кількісного термічного аналізу.
6. Методика термогравіметричного аналізу.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ ДО ГЛАВИ 4

1. Хабас Т. А., Кулинич Е. А., Егорова Е. Ю. Термогравиметрический метод анализа силикатных материалов: методические указания. – Томск: ТПУ, 2007. – 20 с.
2. Дребущак В. А., Шведенков Г. Ю. Термический анализ: учебное пособие. – Новосибирск: НГУ, 2003. – 114 с.
3. Пилюян Г. О. Введение в теорию термического анализа. – М.: Наука, 1964. – 232 с.
4. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения. – М.: Мир, 1988. – 558 с.
5. Жданов С. П., Хвощев С. С., Самулевич Н. Н. Синтетические цеолиты /– М.: Химия, 1981. – 230 с.
6. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. – М.: Мир, 1976. – 778 с.
7. Челищев Н. Ф., Беренштейн Б. Г., Володин В. Ф. Цеолиты – новый тип минерального сырья. – М.: Недра, 1987. – 175 с.
8. Природные цеолиты / Г. В. Цицишвили, Т. Г. Андроникашвили, Г. Н. Киров, Л. Д. Филозова. – М.: Химия, 1985. – 396 с
9. Structural and physicochemical properties of natural zeolites: clinoptilolite and mordenite / O.Korkuna, R.Leboda, J.Skubiszewska-Zięban et al. // Micropor. Mesopor. Mater. – 2006. – V. 87, No 1-3. – P.243-254
10. Structural studies of natural heulandite using infrared spectroscopy / M. S. Joshi, V. V. Joshi, A. L. Choudhari, M. W. Kasture // Mater. Chem. Phys. – 1997. – V. 48, No 1. – P.160-163.
11. K. Elaiopoulos, T. Perraki, E. Griguiropoulou. Mineralogical study and porosimetry measurements of zeolites from Scaloma area, Thrace, Greece // Micropor. Mesopor. Mater. – 2008. – V. 112, No 4. – P. 441-449.
12. Perraki T., Orfanoudaki A. Mineralogical study of zeolites from Pentalofos area, Thrace, Greece // Appl. Clay Sci. – 2004. – V. 25, No 1. – P. 9-16.
13. Alyosef H. A., Ibrahim S., Welscher J. Effect of acid treatment on the chemical composition and the structure of Egyptian diatomite // Int. J. Miner. Process. – 2014. – V. 132. – P.17-25.
14. Ionic liquid modified diatomite as a new effective adsorbent for uranium ions removal from aqueous solution / M. Sprynskyy, T. Kowalkowski, H. Tutu, et al. // Colloids Surf. A. – 2014. – V. 465. – P.159-167.
15. Onal M., Sarikaya Y. Thermal behavior of bentonite // J. Therm. Analysis Calorimetry. – 2007. – V. 90, No 1. – P.167-172.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Мета роботи: оволодіти методом термогравіметрії для характеристики процесів дегідратації природних та модифікованих матеріалів різного хімічного та мінералогічного складу; синтетичних оксидів металів та цеолітів, які використовуються як носії металокомплексних сполук.

Методика експерименту: дериватографічне та термогравіметричне дослідження зразків природних та хімічно-модифікованих зразків здійснюють на дериватографі Паулік Ф., Паулік Д. та Ердей А, що дозволяє одночасно вимірювати зміну маси (ТГ), швидкість зміни маси (ДТГ), зміну тепловмісту (ДТА) та зміну температури (Т) зразків. Температуру печі підвищують з лінійною швидкістю 10 °С/хв в температурному інтервалі 25-1000 °С. Для одночасного запису кривих Т, ТГ, ДТА та ДТГ використовують чотирьохканальний мікрровольтовий реєстратор. Наважка зразка – 0,25 г. Похибка вимірювання $\pm 5\%$.

Обробка результатів:

- визначити характер теплових ефектів;
- визначити температуру максимумів (T_m) на кривій ДТА;
- визначити загальну втрату маси зразка;
- визначити загальну втрату маси зразка, що припадає на значення T_m та інші ділянки кривої ТГ;
- оцінити вміст поверхневих ОН-груп;
- опрацювати дериватограму за допомогою комп'ютерної програми Corel Draw;
- результати дослідження узагальнити в таблиці за зразком:

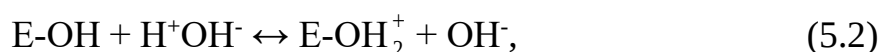
Зразок	Ефект, °С		Втрата маси, %				Питома втрата маси, (m _{H₂O} , г/г)		Питомий вміст води при 110 °С	
	Тип	T _m	при T _m	в інтервалі, °С			в інтервалі, °С		г/г	ммоль/г
				25-110	25-400	25-800	25-110	25-400		

5. ПРОТОЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПРИРОДНИХ ТА МОДИФІКОВАНИХ СОРБЕНТІВ

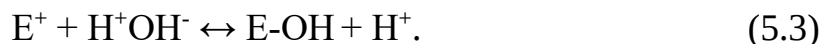
5.1. Загальні відомості

Кислотність поверхні носія суттєво впливає на каталітичну активність нанесених металокомплексних каталізаторів редокс-реакцій. Оскільки повітряно-сухі зразки каталізаторів містять певну кількість води, їх можна вважати концентрованими водними розчинами, рН яких залежить від суспензійного ефекту природних або модифікованих сорбентів, що виконують роль носіїв.

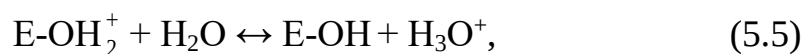
Гідратація металоксидних (E_xO_y) поверхонь відбувається за двома механізмами – кислотним та основним [1-7]. В першому випадку перебігають реакції:



в результаті яких протонуються основні центри Льюїса. На кислотних центрах Льюїса дисоціація молекул води здійснюється за основним механізмом:



Поряд з реакціями (5.1-5.3) перебігають реакції дисоціації поверхневих груп:



Як видно, реакції (5.1) і (5.2) супроводжуються збільшенням концентрації OH^- -іонів у розчині, а реакції (5.3)-(5.5) – збільшенням концентрації іонів гідроксонію. Для визначення механізму взаємодії молекул води з поверхневими центрами використовують простий метод вимірювання рН суспензій. Знак суспензійного ефекту $\Delta pH_s = pH_p - pH_0$ (pH_0 , pH_p – значення рН суспензії, виміряні через 15 с і після досягання рівноваги, відповідно) визначає механізм взаємодії: у випадку кислотного механізму $\Delta pH_s > 0$, а для реакцій (5.3)-(5.5) $\Delta pH_s < 0$. Таким чином, на поверхні в результаті гідратації формуються наступні

функціональні групи $E-O^-$, $E-OH$, $E-OH_2^+$, співвідношення між якими залежить від рН і констант рівноваги стадій (5.4) і (5.5).

5.2. Протолітичні властивості природних сорбентів

Відомо, що результати дослідження адсорбції води всебічно характеризують фізико-хімічні властивості поверхні твердих речовин, а отже можуть бути використані для раціонального вибору матеріалів для створення каталізаторів екологічного призначення. Гідратація твердих поверхонь можлива за двома типами: кислотному та основному [1-7], що за нашими даними [7-11] суттєво впливатиме на лігандне оточення центрального атома в координаційній сполуці.

Розглянемо протолітичні властивості природних та модифікованих форм деяких пористих сорбентів, а саме: цеолітів – клиноптилоліт (Кл), морденіт (Морд), шаруватих алюмосилікатів – бентоніти (Бент) різних родовищ та дисперсного кремнезему – трепел (Тр), які можуть використовуватись в якості носіїв металокомплексних каталізаторів розкладання озону, окиснення монооксиду карбону та діоксиду сульфуру.

На рис. 5.1 наведені криві зміни величини рН водних суспензій природних сорбентів.

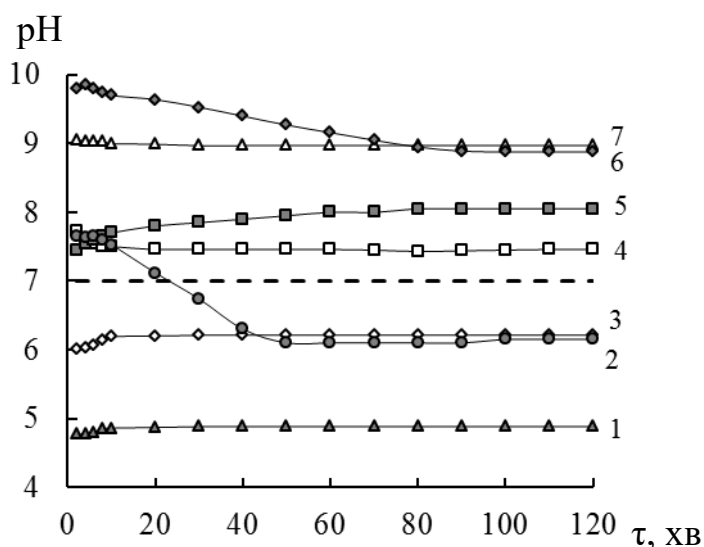


Рис. 5.1. Зміна величини рН водної суспензії природних сорбентів у часі (τ):
 1 – П-Бент(Г); 2 – П-БТ(1)*;
 3 – П-Бент(К); 4 – П-Морд;
 5 – П-Кл; 6 – П-Тр(К);
 7 – П-Бент(Д)

Отримані криві відрізняються за характером і часом досягнення рівноважного значення рН суспензії та розташуванням відносно лінії нейтральності. Крім того, чітко видно, що у більшості випадків найбільш різка зміна рН спостерігається в початковий період контакту води з поверхнею (~10 хв). Подальший хід кінетичних кривих характеризується плавною зміною рН суспензії зі встановленням чітких стаціонарних ділянок.

З отриманих даних (рис. 5.1, табл. 5.1) видно, що для бентоніту Дашуковського родовища, базальтового туфу, морденіту та трепелу спостерігається зниження рН суспензії, $\Delta pH_s < 0$; а для клиноптилоліту та бентонітів Горбського та Кіровоградського родовищ значення рН зростає у часі, а $\Delta pH_s > 0$.

Таблиця 5.1

Характеристики кислотності поверхні природних сорбентів

Зразок	pH_0	pH_p	ΔpH_s
П-Бент(Г)	4,75	4,88	0,13
П-Бент(Д)	9,02	8,97	-0,05
П-Бент(К)	6,01	6,21	0,20
П-БТ(1)*	7,65	6,15	-1,50
П-Кл	7,45	8,05	0,60
П-Морд	7,73	7,46	-0,27
П-Тр(К)	9,80	8,75	-1,05

Зміна величини рН у відповідному напрямку вказує на тип апротонних центрів, що переважають на поверхні носія [1-4]. Позитивне значення ΔpH_s вказує на протонування поверхні П-Кл, П-Бент(Г) та П-Бент(К) при взаємодії з дистильованою водою за кислотним механізмом за реакцією (5.1) або (5.2), що вказує на перевагу центрів Льюїса основного характеру. На поверхні П-Бент(Д), П-Морд, П-Тр(К) та П-БТ(1)* переважають кислотні центри Льюїса, на яких дисоціація води перебігає за основним механізмом згідно реакціям (5.3)-(5.5), що характеризується від'ємними значеннями ΔpH_s .

5.3. Протолітичні властивості модифікованих сорбентів

Кислотність поверхні носіїв змінюється після їх термічного або хімічного модифікування. Як приклад, зіставлені залежності зміни рН у часі для природних та модифікованих бентонітів різних родовищ (рис. 5.2) та трепелу (рис. 5.3). З даних рис. 5.2 видно, що у разі прожарювання при 300 °С та кип'ятіння в дистильованій воді бентонітів значних змін у значеннях рН не відбувається, але суттєві зміни мають місце внаслідок кислотного модифікування бентонітів.

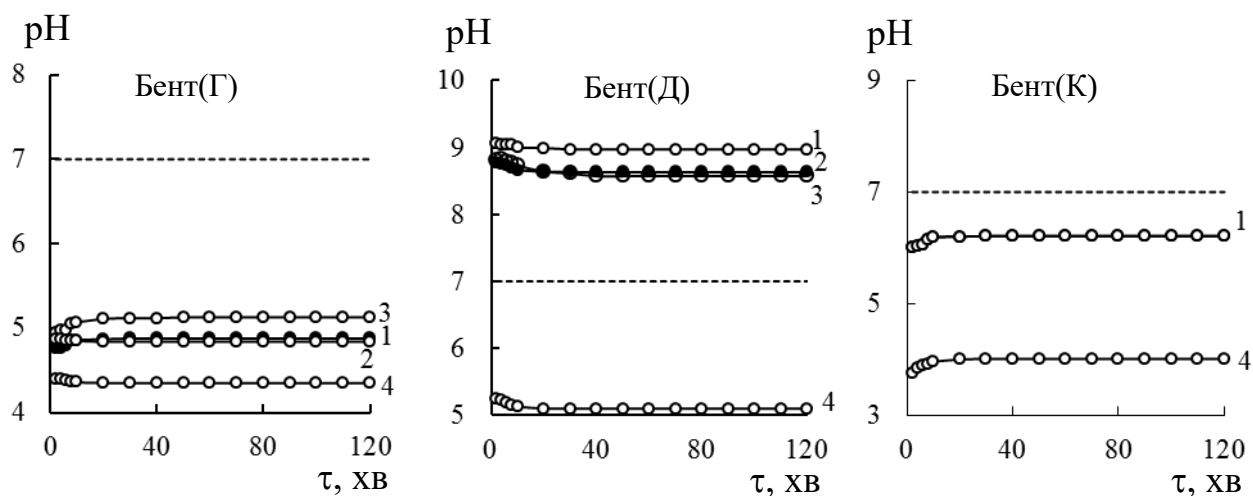


Рис. 5.2. Зміна величини рН водної суспензії природних та модифікованих бентонітів у часі: 1 – П-Бент; 2 – Н₂О-Бент; 3 – 300-Бент; 4 – 1Н-Бент-1

В табл. 5.2 узагальнено результати дослідження протолітичних властивостей модифікованих зразків бентонітів.

Таблиця 5.2

Характеристики кислотності поверхні модифікованих бентонітів

Зразок	Бент(Г)			Бент(Д)			Бент(К)		
	pH ₀	pH _p	ΔpH _s	pH ₀	pH _p	ΔpH _s	pH ₀	pH _p	ΔpH _s
П-Бент	4,75	4,88	0,13	9,02	8,97	-0,05	6,01	6,21	0,20
Н ₂ О-Бент	4,88	4,84	-0,04	8,80	8,63	-0,17	-	-	-
300-Бент	4,97	5,13	0,16	8,67	8,57	-0,10	-	-	-
1Н-Бент-1	4,41	4,35	-0,06	5,18	5,10	-0,08	3,76	4,01	0,25

Аналогічні закономірності були встановлені внаслідок модифікування природного трепелу та інших природних сорбентів (табл. 5.3). Крім того, встановлено, що в разі різних способів кислотної обробки трепелу характер зміни у часі рН суспензії ($\Delta pH_s < 0$) однаковий (рис. 5.3), але в разі тривалої дії концентрованої азотної кислоти на трепел (12Н-Тр-24) суттєво знижується значення pH_0 і pH_p .

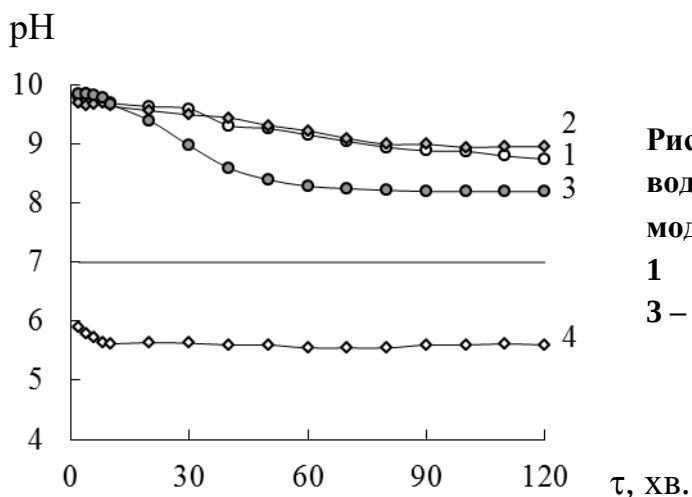


Рис. 5.3. Залежність величини рН водної суспензії природного та модифікованого трепелу від часу (τ): 1 – П-Тр(К); 2 – 300-Тр(К); 3 – Н-Тр(К)-1; 4 – 12Н-Тр(К)-24

Таблиця 5.3

Характеристики кислотності поверхні модифікованих сорбентів

Система	pH_0	pH_p	ΔpH_s
ЗН-БТ(1)*-6	5,80	5,70	-0,10
ЗН-Кл-6	4,00	4,30	0,30
ЗН-Морд-6	3,20	3,36	0,16
П-Тр(К)-300°C	9,70	9,00	-0,70
ЗН-Тр(К)-1	9,65	8,25	-1,40
12Н-Тр(К)-24	5,98	5,55	-0,43

Таким чином, внаслідок кислотної активації більшість сорбентів переходять у Н-форму з утворенням ОН-груп (Si-OH, Al-OH, Al-OH-Si), кислотність яких різна і залежить від співвідношення SiO_2/Al_2O_3 , знаходження ОН-груп на поверхні або усередині кристалічної ґратки.

Встановлено, що природні сорбенти різного хімічного та мінералогічного складу значно відрізняються за протолітичними властивостями, що треба враховувати під час розробки каталізаторів, які містять у своєму складі металокомплексні сполуки, закріплені на природних або модифікованих сорбентах.

5.4. Вплив способу обробки сорбентів на протолітичні властивості

Для визначення оптимальних умов модифікування природних сорбентів та подальшого отримання носія з необхідними кислотними властивостями поверхні вивчено вплив концентрації нітратної кислоти та часу обробки на рН водної суспензії досліджуваних сорбентів.

Як приклад, наведені залежності зміни у часі величини рН суспензій зразків $\bar{X}$ Н-Бент(Д)-1 (рис. 5.4) та $\bar{X}$ Н-Кл-0,5 (рис. 5.5) ($\bar{X} = C_{HNO_3}$), отриманих внаслідок модифікування природного сорбенту нітратною кислотою різної концентрації ($C_{HNO_3} = 0,25; 0,5; 1; 3; 6$ М) протягом 1 та 0,5 години, відповідно.

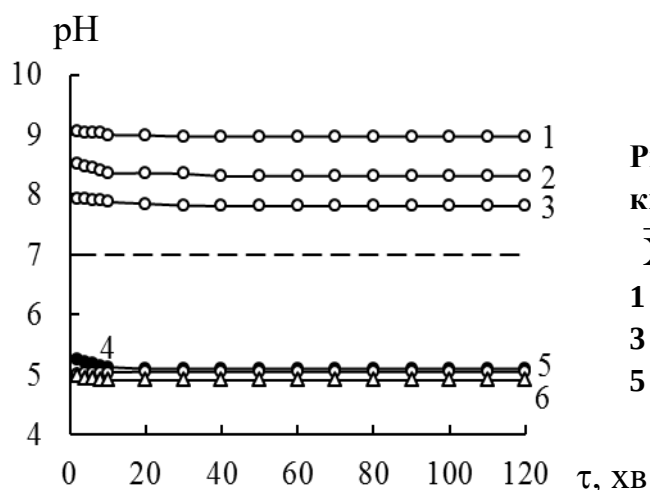


Рис. 5.4. Зміна величини рН водної суспензії кислотного-модифікованих зразків

$\bar{X}$ Н-Бент(Д)-1 від часу (τ):

- 1 – П-Бент(Д); 2 – 0,25 Н-Бент(Д)-1;
3 – 0,5 Н-Бент(Д)-1; 4 – 1 Н-Бент(Д)-1;
5 – 3 Н-Бент(Д)-1; 6 – 6 Н-Бент(Д)-1

З наведених даних видно, що рН суспензії кислотного-модифікованих зразків знижується відносно П-Бент(Д), проте суттєве зниження рН суспензії відбувається при $C_{HNO_3} = 1$ М, а подальше збільшення концентрації нітратної кислоти практично не впливає на зміну властивостей поверхні носія, що підтверджується даними табл. 5.4.

Необхідно звернути увагу на те, що в результаті обробки клиноптилоліту 0,25 М HNO_3 (0,25 Н-Кл-0,5) значення pH_p знижується з 8,05 (П-Кл) до 5,57. Далі, при практично однаковому значенні ΔpH_s , суттєве зниження рН встановлено для зразка 3Н-Кл-0,5.

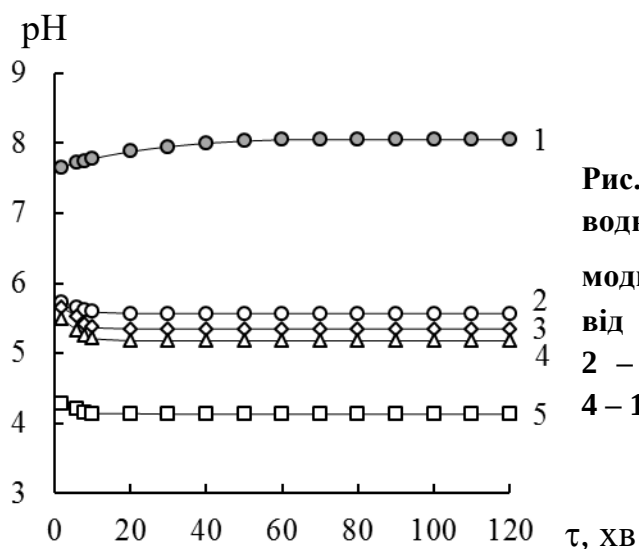


Рис. 5.5. Залежність величини рН водної суспензії кислотномодифікованих зразків $\bar{X}$ Н-Кл-0,5 від часу (τ): 1 – П-Кл; 2 – 0,25 Н-Кл-0,5; 3 – 0,5 Н-Кл-0,5; 4 – 1 Н-Кл-0,5; 5 – 3 Н-Кл-0,5

Таблиця 5.4

Характеристики кислотності поверхні зразків $\bar{X}$ Н-Бент(Д)-1 та $\bar{X}$ Н-Кл-0,5

Зразок	pH_0	pH_p	ΔpH_s
П-Бент(Д)	9,02	8,97	-0,05
0,25 Н-Бент(Д)-1	8,51	8,31	-0,20
0,5 Н-Бент(Д)-1	7,94	7,81	-0,13
1 Н-Бент(Д)-1	5,18	5,10	-0,08
3 Н-Бент(Д)-1	5,10	5,05	-0,05
6 Н-Бент(Д)-1	5,06	4,91	-0,15
П-Кл	7,45	8,05	0,6
0,25 Н-Кл-0,5	5,78	5,57	-0,21
0,5 Н-Кл-0,5	5,60	5,35	-0,25
1 Н-Кл-0,5	5,42	5,18	-0,24
3 Н-Кл-0,5	4,38	4,13	-0,25

Вплив тривалості кислотного модифікування при кип'ятінні на протолітичні властивості наведено на прикладі зразків 1 Н-Бент(Д)-т. Так, на рис. 5.6 наведені криві зміни у часі величини рН суспензій зразків бентоніту 1 Н-Бент(Д)-т та 3 Н-Кл-т (0,5; 1; 3; 4; 6; 9 год.). Як видно з наведених даних, отримані криві зразків практично не відрізняються за характером і часом досягнення рівноважного значення рН суспензії та розташуванням відносно лінії нейтральності (табл. 5.5). Крім того, чітко видно, що у всіх випадках рН суспензії змінюється плавно і через 10 хвилин встановлюються чіткі стаціонари, тобто досягається рівновага.

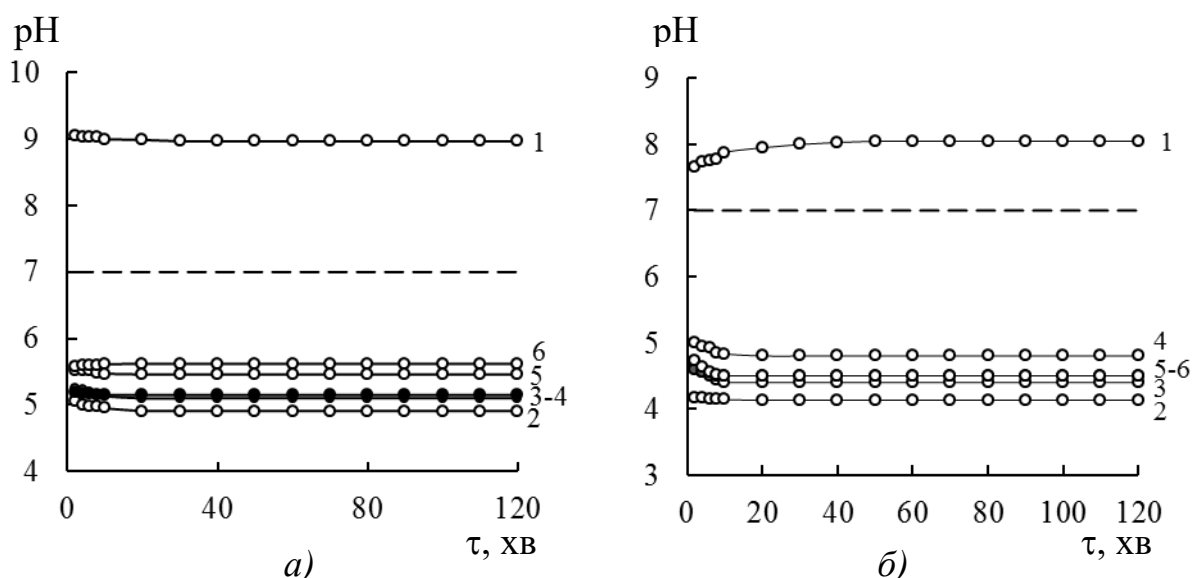


Рис. 5.6. Зміна величини рН водної суспензії кислотно-модифікованих зразків 1Н-Бент(Д)-т (а) та 3Н-Кл-т (б) у часі:

а) 1 – П-Бент(Д); 2 – 1 Н-Бент(Д)-0,5; 3 – 1 Н-Бент(Д)-1; 4 – 1 Н-Бент(Д)-3;

5 – 1 Н-Бент(Д)-4; 6 – 1 Н-Бент(Д)-6

б) 1 – П-Кл; 2 – 3 Н-Кл-0,5; 3 – 3 Н-Кл-1; 4 – 3 Н-Кл-3; 5 – 3 Н-Кл-6; 6 – 3 Н-Кл-9

Таблиця 5.5

Характеристики кислотності поверхні зразків 1Н-Бент(Д)-т та 3Н-Кл-т

Зразок	pH_0	pH_p	ΔpH_s
П-Бент(Д)	9,02	8,97	-0,05
1 Н-Бент(Д)-0,5	5,05	4,91	-0,14
1 Н-Бент(Д)-1	5,18	5,10	-0,08
1 Н-Бент(Д)-3	5,21	5,15	-0,06
1 Н-Бент(Д)-4	5,51	5,46	-0,05
1 Н-Бент(Д)-6	5,70	5,62	-0,08
П-Кл	7,45	8,05	0,6
3 Н-Кл-0,5	4,38	4,13	-0,25
3 Н-Кл-1	4,72	4,40	-0,3
3 Н-Кл-3	5,20	4,80	-0,4
3 Н-Кл-6	5,00	4,50	-0,5
3 Н-Кл-9	5,00	4,50	-0,5

Із даних узагальнених в табл. 5.5 видно, що зразки 1 Н-Бент(Д)-0,5 та 3 Н-Кл-0,5 зазнають найбільш суттєвих змін відносно необроблених природних сорбентів: значення pH_0 і pH_p знижується відповідно на 3,97 та 4,06 одиниць рН для 1 Н-Бент(Д)-0,5 та на 3,07 та 3,92 для 3 Н-Кл-0,5. Це вказує на те, що у

водному середовищі у цих зразках найбільш протонувана поверхня, у результаті чого рН суспензії найнижчий.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ ДО ГЛАВИ 5

1. Сутність методу рН-метрії.
2. За яким механізмом перебігає гідратація металоксидних (E_xO_y) поверхонь? Які реакції перебігають при цьому?
3. Що характеризує рівноважне значення рН?
4. Як визначити суспензійний ефект?
5. Що характеризує знак суспензійного ефекту ?
6. В якому випадку гетеролітична дисоціація молекул води здійснюється за основним механізмом?
7. В якому випадку гетеролітична дисоціація молекул води здійснюється за кислотним механізмом?
8. Що відбувається внаслідок кислотного активування природних сорбентів?

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ ДО ГЛАВИ 5

- 1 Нечипоренко А. П. Исследование кислотности твердых поверхностей методом рН-метрии / А. П. Нечипоренко, А. И. Кудряшова // Журн. прикл. химии. – 1987. – Т. 60, № 9. – С. 1957–1961.
- 2 Крылов О. В., Киселев В. Ф. Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков. – М.: Наука, 1981. – 286 с
- 3 Villars D. S. Studies on Carbon Black. I. Electrometric Titration // J. Amer. Chem. Soc. – 1947. – Vol. 69, N 1. – P. 214-217
- 4 Протолітичні властивості природних та модифікованих сорбентів Т. Л. Ракитська, А. С. Труба, Т. О. Кіосе, Л. В. Березіна, А. С. Давтян // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2012. – Т. 17, вип. 2 (42). – С. 12-17.
- 5 Алесковский В. Б. Физико-химические основы рационального выбора активных материалов / В. Б. Алесковский, В. Г. Корсаков. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1980. – 76 с.
- 6 Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела / Моррисон С. – М.: Мир, 1980. – 488 с.
- 7 Ракитская Т. Л. Влияние деалюминирования природного цеолита на активность Pd(II)-Cu(II)-катализатора окисления монооксида углерода кислородом / Т. Л. Ракитская, Т. А. Кіосе, В. Я. Волкова // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2005. – Т. 10, вип. 2. – С. 184–191.
- 8 Использование природных алюмосиликатов Украины для разработки

новых металлокомплексных катализаторов очистки воздуха от газообразных токсичных веществ / Т. Л. Ракитская, Т. А. Киосе, В. Я. Волкова, А. А. Еннан // Энерготех. ресурсосбер. – 2009. – № 6. – С. 18-23.

- 9 Адсорбция меди(II) природным и кислотнo-модифицированным цеолитом – базальтовым туфом / Т. Л. Ракитская, Т. А. Киосе, В. Я. Волкова, А. Н. Захария // Вопросы химии и хим. технологии. – 2007. – № 6. – С. 183–186.
- 10 Адсорбционные свойства базальтового туфа и каталитическая активность закрепленных на нем ацидокомплексов в реакции окисления монооксида углерода / Т. Л. Ракитская, Т. А. Киосе, В. Я. Волкова // Укр. хим. журн. – 2008. – Т. 74, № 3–4. – С. 80–85.
- 11 Влияние кислотного модифицирования базальтового туфа на каталитическую активность закрепленных ацидокомплексов палладия(II) и меди(II) в реакции окисления монооксида углерода кислородом воздуха / Т. Л. Ракитская, Т. А. Киосе, А. Г. Волощук // Журн. приклад. химии. – 2009. – Т. 82, № 2. – С. 204–208.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Мета роботи: оволодіти методом рН-метрії для встановлення протолітичних властивостей поверхні природних та хімічно-модифікованих сорбентів.

Методика експерименту: для характеристики протолітичних властивостей поверхні сорбентів було використано рівноважне значення рН при контакті 0,2 г природних або модифікованих сорбентів з 20 мл дистильованої води. Вимірювання рН проводили за допомогою приладу рН-340 зі скляним електродом марки ЭСЛ 43-07 і хлор-срібним електродом марки ЭВЛ 1МЗ при постійному перемішуванні суспензії при 20 °С впродовж двох годин.

Завдання. Дослідити зміну рН суспензії зразків природних та хімічно-модифікованих сорбентів.

Обробка результатів:

- визначити знак суспензійного ефекту $\Delta pH_s = pH_p - pH_0$
- визначити, за яким механізмом відбувається дисоціація молекул води на поверхні носія;
- побудувати графік залежності рН – $f(\tau)$
- результати дослідження узагальнити в таблиці за зразком:

Зразок	pH_0	pH_p	ΔpH_s

6. ДОСЛІДЖЕННЯ АДСОРБЦІЇ ПАРІВ ВОДИ ТА ІОНІВ МЕТАЛІВ

6.1. Загальні відомості

Адсорбція – процес концентрування молекул, атомів, іонів поверхнею твердого тіла. Взагалі адсорбція відбувається на межі розділу наступних фаз: газ-тверде тіло, розчин-тверде тіло. Речовина, яка поглинається, називається адсорбатом, а тверде тіло, на якому відбувається процес адсорбції – адсорбентом. Процес, зворотній адсорбції, тобто той, під час якого відбувається перенос речовини з поверхні адсорбенту в об'єм, називається десорбцією. Адсорбція як величина – це кількість адсорбованої речовини (a), віднесена до одиниці поверхні, або одиниці маси. В більшості випадків величину адсорбції визначають в моль/г або ммоль/г.

Розрізняють два види адсорбції – фізичну та хімічну (хемосорбцію).

Фізична адсорбція – це взаємодія між адсорбентом та адсорбатом, що здійснюється за рахунок неспецифічних вандерваальсових сил (дисперсійні, індукційні та диполь-дипольні взаємодії). Адсорбовані молекули зберігають свою індивідуальність; теплота адсорбції відносно мала.

Хемосорбція – це взаємодія між адсорбентом та адсорбатом, коли молекули адсорбату утворюють з речовиною поверхні адсорбенту міцні хімічні зв'язки (ковалентні, іонні, координаційні); теплота хемосорбції значно перевищує теплоту фізичної адсорбції; десорбція відбувається із затратою значної енергії, а в деяких випадках практично неможлива.

Ізотерми адсорбції-десорбції. Кількість газоподібної речовини, яка поглинається адсорбентом, пропорційна масі адсорбенту та залежить від тиску газу p , температури T , природи твердого тіла та газу, тобто:

$$a = f(p, T, \text{газ, тверде тіло}) . \quad (6.1)$$

За умови сталих температури, газу та твердого тіла величина адсорбції є функцією тільки тиску газу:

$$a = f(p)_{T, \text{газ, тв.тіло}} . \quad (6.2)$$

Якщо температура нижче критичної температури газу, то використовують іншу форму рівняння:

$$a = f(P/P_s)_{T, \text{газ, тв.тіло}}, \quad (6.3)$$

де P_s – тиск насиченої пари адсорбату.

Рівняння (6.2) і (6.3) – це рівняння ізотерм адсорбції, які встановлюють співвідношення між кількістю адсорбованої речовини (адсорбату) та тиском за умови сталої температури. З урахуванням профілю (форми) ізотерми адсорбції можна зробити висновки про площу поверхні, пористість адсорбенту та характер взаємодії між адсорбентом і адсорбатом.

На ізотермі часто, але не завжди, спостерігається адсорбційний гістерезис – незбіг гілок адсорбції та десорбції, що обумовлено капілярною конденсацією. Величина та форма петлі гістерезису визначаються пористою структурою адсорбенту.

6.2. Класифікація адсорбентів та ізотерм адсорбції

В адсорбційній практиці класифікація адсорбентів здійснюється головним чином за характером пористості. Було запропоновано декілька видів класифікації сорбентів із урахуванням наявності та розміру пор. Найбільш відомі класифікації М. М. Дубиніна, А. В. Кисельова, І. Є. Неймарка та С. Брунауера, Р. Еммета і Е. Теллера (БЕТ). Незважаючи на те, що М. М. Дубинін розробив свою класифікацію адсорбентів на прикладі вугільних адсорбентів, вона є загальною для усіх адсорбентів.

Пористі адсорбенти за наявністю та розміром пор поділяються на три види:

- 1) *мікропористі* (діаметр пор менше 2 нм), площа поверхні яких може досягати 1500 м²/г; до цієї групи належать природні та синтетичні цеоліти, активоване вугілля, деякі марки силікагелів;
- 2) *мезопористі* (діаметр пор від 2 до 50 нм) з площею поверхні 100-600 м²/г; до цієї групи належать глинисті природні мінерали, аморфні кремнеземи, алюмогелі, силікагелі та активоване вугілля;
- 3) *макропористі* (діаметр пор більше 50 нм) з площею поверхні 2-100 м²/г; до цієї групи належать такі адсорбенти як сілохроми, ферогелі,

синтетичні полімерні адсорбенти (полісорби, поропаки), природні мінеральні адсорбенти (туф, трепел) та ін.

Найбільш поширеним підходом до вивчення механізму адсорбції є дослідження ізотерми. Найважливішими характеристиками адсорбції безумовно є: швидкість адсорбції (константа швидкості), форма ізотерми, наявність плато на ізотермі, ступінь адсорбції розчинника (газу-носія), тип адсорбції (мономолекулярна або полімолекулярна), орієнтація адсорбованих молекул, вплив температури на ізотерму адсорбції, природа взаємодії між розчином і розчиненою речовиною, адсорбатом і адсорбентом.

За класифікацією А. В. Кисельова адсорбенти поділені на чотири групи; I – непористі, II – однорідно-широкопористі, III – однорідно-тонкопористі, IV – неодноріднопористі. На рис. 6.1 наведені типові ізотерми адсорбції.

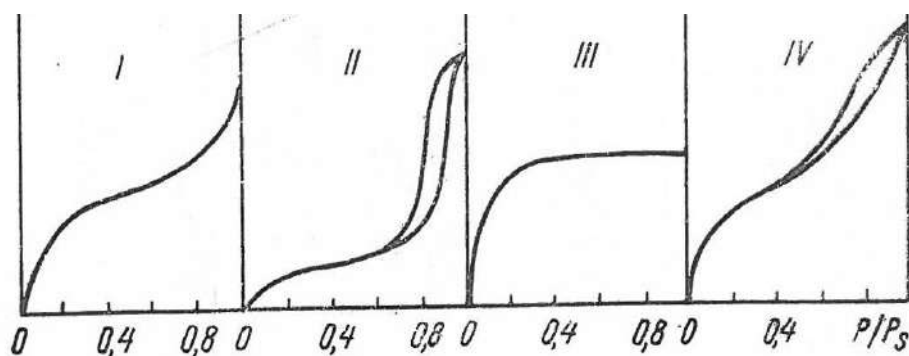


Рис. 6.1. Характерні ізотерми адсорбції для чотирьох типів адсорбентів: непористих (I), однорідно-широкопористих (II), однорідно-тонкопористих (III), неодноріднопористих (IV)

Ізотерми адсорбції для непористих сорбентів (тип I) мають S-подібну форму – відсутні капілярна конденсація та капілярно-конденсаційний гістерезис. Природа поверхні слабо впливає на форму ізотерми під час адсорбції речовин різного складу. Адсорбція відбувається пошарово; навіть за умови $P/P_s = 0,7-0,9$ адсорбційний шар залишається мономолекулярним.

До адсорбентів I типу належать моно- і полікристалічні речовини: графітована сажа, хлорид натрію, аморфні непористі речовини.

Ізотерми адсорбції для однорідно-широкопористих сорбентів (тип II), також мають S-подібну форму: після невеликого підйому ізотерма адсорбції переходить майже в плато (ділянка, паралельна осі абсцис), а потім при $P/P_s \approx 0,75$ спостерігається різке зростання величини адсорбції. Адсорбція супроводжується капілярною конденсацією; для адсорбційно-десорбційної кривої характерна гістерезисна петля, яка припадає на область p/p_s від 1,0 до 0,75.

До адсорбентів II типу належать широкопористі ксерогелі, крупнопористе скло та спресовані в таблетки порошки непористих адсорбентів.

Ізотерми адсорбції для однорідно-тонкопористих сорбентів (тип III) мають характерний вигляд; в області низьких значень P/P_s спостерігається різке зростання адсорбції, потім перехід в плато (адсорбція не відбувається). Для таких адсорбентів капілярна конденсація відсутня або дуже слабка (наприклад, у разі адсорбції H_2O), тобто гістерезис не є типовим.

До адсорбентів III типу належать тонкопористі ксерогелі, тонкопористе скло, активоване вугілля, пористі кристали, у тому числі, цеоліти типу A і X, які є молекулярними ситами.

Ізотерми адсорбції для неодноріднопористих адсорбентів (тип IV) характеризуються складною формою; різке зростання адсорбції при початкових значеннях P/P_s , перехід ізотерм майже в плато, а при $P/P_s > 0,5$ – другий різкий підйом ізотерми. Пористість адсорбентів змінюється в широкому інтервалі – визначаються мікро-, мезо- і макропори різного діаметра. Адсорбція супроводжується капілярною конденсацією, тому здійснення десорбції супроводжується утворенням характерної гістерезисної петлі.

До адсорбентів IV типу належать активоване вугілля з великим ступенем випалу, природні адсорбенти (бентоніти, цеоліти, туфи різного походження, діатоміти та ін.).

С. Брунауер, Р. Еммет і Е. Теллер узагальнили величезний експериментальний матеріал і виділили п'ять типів ізотерм адсорбції (рис. 6.2). Зрозуміло, що є такі ізотерми, які не вкладаються в наведену класифікацію.

Ізотерми I типу (ізотерма Ленгмюра) увігнуті відносно осі P/P_s ; спостерігається плато, яке відповідає утворенню на поверхні моношару з молекул адсорбату. Ізотерми такого типу характерні для мікропористих адсорбентів, для яких взаємодія між адсорбентом і адсорбатом досить сильна, тому заповнення пор відбувається при відносно низьких значеннях P/P_s .

Ізотерма II типу увігнута відносно осі P/P_s та має досить крутий вигин; вона притаманна непористим тілам та макропористим адсорбентам. Це найбільш загальний тип ізотерм, що відповідає утворенню полімолекулярного шару на поверхні з великою спорідненістю до адсорбату (високий адсорбційний потенціал).

Ізотерми III і V типів мають характерну випуклу відносно осі P/P_s форму. Ізотерма III залишається випуклою при всіх значеннях тиску, а ізотерма V при $P/P_s \geq 0,5$ має точку перегину. Ізотерми III і V типів характерні для систем, в яких взаємодія адсорбент-адсорбат слабша, ніж взаємодія між молекулами адсорбату. Через слабку взаємодію в системі адсорбент-адсорбат адсорбція газу при його низькому тиску мала. Як тільки молекула адсорбується, сили взаємодії адсорбент-адсорбат промотують подальшу адсорбцію – ізотерма стає випуклою по відношенню до осі тиску.

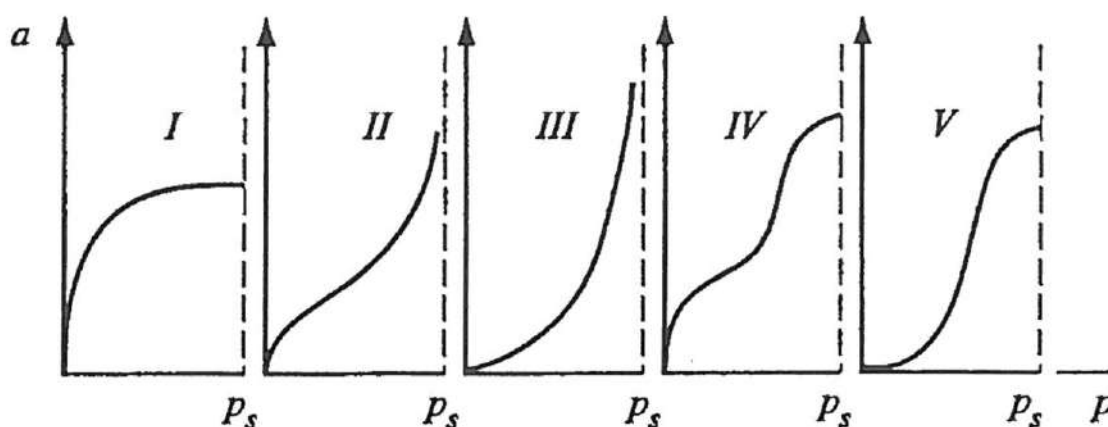


Рис. 6.2. Ізотерми фізичної адсорбції БЕТ п'яти типів (I-V)

Ізотерми III типу спостерігаються під час адсорбції на непористих і макропористих твердих тілах, а ізотерми V типу – на мезо- і мікропористих.

Ізотерма адсорбції типу IV в області низьких значень P/P_s ідентична ізотермі II типу. В області середніх значень тиску ізотерма типу IV відхиляється вверх, а далі при більш високому тиску величина адсорбції зростає незначно. IV тип ізотерм адсорбції характерний для мезопористих твердих тіл.

Для систем розчин-тверде тіло застосовують класифікацію Ч. Гільса. Різні форми ізотерм адсорбції за класифікацією Гільса наведені на рис. 6.3. Виходячи з форми початкової ділянки було виділено 4 характерних класи ізотерм, а розподіл ізотерм на окремі типи усередині класу пов'язаний з наступною зміною їх форми при більш високих концентраціях.

1. Клас S – початкова ділянка ізотерм класу S є увігнутою відносно осі концентрацій і зі збільшенням концентрації речовини з'являється точка перегину, яка надає ізотермі характерну S-подібну форму.

2. Клас L (клас Ленгмюра) є найбільш поширеним. У початковій стадії ізотерми цього класу характеризуються увігнутою лінією щодо осі концентрації (L_1 і L_2). Зі збільшенням концентрації адсорбція досягає насичення, що призводить до утворення плато (L_3) і перебігу процесу полімолекулярної адсорбції до досягнення другого та наступних плато (L_4). L_5 характерний для адсорбції асоціатів ПАР і барвників, але у чистому вигляді неможливий з термодинамічних причин.

3. Клас H спостерігається в результаті надзвичайно сильної адсорбції при низьких концентраціях, що пов'язано з високою спорідненістю адсорбату і адсорбенту.

4. Клас C (постійний розподіл) спостерігається на мікропористих тілах.

Теоретичний аналіз різних типів ізотерм адсорбції дозволяє отримати великий масив корисної інформації про механізм адсорбції. Константа в рівняннях адсорбції в основному пов'язана з енергією активації видалення розчиненої речовини з поверхні. Якщо взаємодія між молекулами розчинника і розчиненої речовини невелика і нею можна знехтувати, то енергія активації не залежить від ступеню заповнення поверхні, що призводить до ізотерм типу L

або Н. Якщо сила взаємодії між адсорбованими молекулами більше сили взаємодії між розчиненою речовиною і твердим тілом, енергія активації зростає, а спільна адсорбція описується S-подібною ізотермою. У цьому випадку молекули розчиненої речовини виявляють тенденцію розташовуватися на поверхні у вигляді ланцюгів або кластерів. Подібному їх розташуванню сприяє сильна адсорбція розчинника і монофункціональний характер розчиненої речовини.

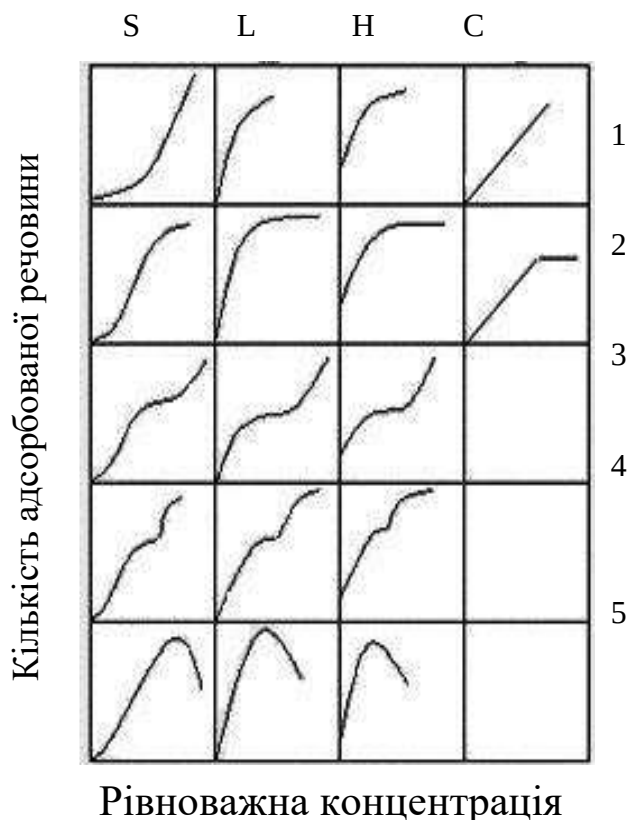


Рис. 6.3. Схема різних форм ізотерм адсорбції згідно з класифікацією Гільса

6.3. Рівняння адсорбції

Основи термодинаміки адсорбції і поверхневих явищ у цілому були закладені ще в сімдесяті роки XIX століття Дж. У. Гіббсом. Залежність кількості адсорбованої речовини від її тиску $a=f(p)$ при даній температурі (*ізотерму адсорбції*) виводили багато вчених, іменами яких ці рівняння звуться.

У випадку, коли адсорбат покриває поверхню шаром в одну молекулу (моношарова адсорбція), використовується рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра:

$$a = a_m \frac{Kp}{1 + Kp}, \quad (6.4)$$

де: a – величина адсорбції, a_m – ємність адсорбційного моношару, K – константа адсорбційної рівноваги, яка характеризує енергію взаємодії адсорбату з адсорбентом, p – тиск адсорбату.

Характерна форма ізотерми моношарової адсорбції наведена на рис. 6.1 (тип III за класифікацією Кисельова) і рис. 6.2 (тип I за класифікацією БЕТ).

Для визначення параметрів адсорбції рівняння Ленгмюра (6.4) перетворюють у лінійну форму:

$$\frac{p}{a} = \frac{1}{a_m K} + \frac{p}{a_m}. \quad (6.5)$$

В результаті побудови графіка в координатах $\frac{p}{a}$ – p отримуємо пряму, яка відсікає на осі ординат відрізок $b = \frac{1}{a_m K}$ і має нахил $\operatorname{tg} \varphi = \frac{1}{a_m}$.

Відповідно визначають параметри рівняння a_m і K . Далі можна розрахувати вільну енергію Гіббса:

$$\Delta G = -RT \ln K. \quad (6.6)$$

У більшості випадків мономолекулярний адсорбційний шар не повністю компенсує надмірну поверхневу енергію і процес адсорбції продовжується із заповненням другого, третього і подальшого шарів. У такому випадку ізотерми адсорбції мають характерні форми (рис. 6.2).

Теорію полішарової адсорбції розробили С. Брунауер, Р. Еммет і Е. Теллер, а рівняння адсорбції БЕТ було отримано з такими припущеннями: 1) поверхня адсорбенту однорідна, тобто усі адсорбційні центри енергетично еквівалентні; 2) молекули адсорбату пошарово заповнюють адсорбційні центри; 3) враховують взаємодію молекул адсорбату з адсорбентом, а в межах одного шару молекули адсорбату між собою не взаємодіють.

Рівняння полімолекулярної адсорбції газу (пару) згідно з БЕТ має вигляд:

$$a = \frac{a_m C \cdot p / p_s}{(1 - p / p_s)[1 + (C - 1)p / p_s]}, \quad (6.7)$$

де a – величина адсорбції (ммоль/г), яка відповідає певному значенню P/P_s ; a_m – величина адсорбції (ммоль/г), яка припадає на мономолекулярний шар, тобто ємність моношару; C – константа, яка характеризує теплоту взаємодії адсорбату з адсорбентом у першому шарі та визначається за наближеною формулою:

$$C \approx \exp[(Q_1 - Q_L)/RT], \quad (6.8)$$

де Q_1 – теплота адсорбції молекул адсорбату у першому шарі; Q_L – теплота конденсації адсорбату. У випадку водяних парів Q_L дорівнює 135,9 Дж/моль. За умови $Q_1 > Q_L$ отримуємо ізотерму адсорбції II або IV типу; $Q_1 < Q_L$ – ізотерму адсорбції III або V типу.

Для визначення параметрів адсорбції a_m і C рівняння (6.7) перетворюють в лінійну форму:

$$\frac{p/p_s}{a(1 - p/p_s)} = \frac{1}{a_m \cdot C} + \frac{C-1}{a_m \cdot C} \cdot p/p_s. \quad (6.9)$$

В результаті побудови графіка в координатах $\frac{p/p_s}{a(1 - p/p_s)} - p/p_s$ отримуємо пряму лінію в області $0,05 < p/p_s < 0,30$ (іноді цей інтервал ширше). Нахил цієї прямої ($\text{tg}\varphi = \frac{C-1}{a_m \cdot C}$) та відрізок $b = \frac{1}{a_m \cdot C}$, який пряма відсікає на осі ординат, дають змогу розрахувати величини a_m і C .

Для визначення питомої поверхні пористих адсорбентів та каталізаторів часто використовують адсорбційний метод і, частіше за все, метод БЕТ. Формула для розрахунку питомої поверхні має вигляд:

$$S_{\text{пит}} = a_m \cdot N \cdot \omega \cdot 10^{-20} \text{ м}^2/\text{г}, \quad (6.10)$$

де a_m – ємність моношару, ммоль/г; N – число Авогадро; ω – площа поперечного перерізу молекули адсорбату, м^2 . Для молекули води в дисперсних кремнеземах $\omega = 10,8 \text{ \AA}^2$ ($10,8 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$).

Оскільки величина ω для різних адсорбатів різна і може також декілька відрізнятися навіть для одного і того ж адсорбату, то обов'язково потрібно вказувати, за яким адсорбатом визначається $S_{\text{пит}}$ та яке значення ω береться до уваги.

6.4. Адсорбція парів води природними та хімічно-модифікованими сорбентами

Природні та хімічно-модифіковані клиноптилоліт і морденіт. Важливу інформацію про властивості природних сорбентів і їх хімічно-модифікованих форм можна отримати шляхом дослідження адсорбції-десорбції парів води. Показано [1, 2], що клиноптилоліти і морденіти при низьких значеннях відносного тиску водяних парів (P/P_s) характеризуються підвищеною адсорбційною здатністю, що обумовлює широке застосування цих сорбентів як ефективних осушувачів повітря [3]. При цьому, за даними [1], морденіт гірше адсорбує пари води, ніж клиноптилоліт і, наприклад, при $P/P_s = 0,4$ величина адсорбції для Морд складає 6,66 ммоль/г, а для Кл – 7,98 ммоль/г. Проте, адсорбційні властивості природних зразків дещо відрізнятимуться залежно від родовища. Так, за даними [4] клиноптилоліт з Туреччини при $P/P_s = 0,4$ адсорбує всього 6,25 ммоль/г парів води. Більш того, нами показано [5], що зразки базальтового туфу з одного родовища, але узяті на різній глибині залягання, відрізняються за величиною адсорбції. Дослідження адсорбції парів води кислотно-модифікованими зразками клиноптилоліту не є систематичними і виконані за різних умов попередньої обробки зразків (концентрація і природа кислоти, температура, тривалість обробки, фракція зразка сорбенту) [1, 4]. У зв'язку з цим зіставити відомі результати і отримати коректні залежності дуже проблематично. Як природні, так і кислотно-модифіковані форми клиноптилоліту і морденіту застосовуються для закріплення металокомплексних сполук – каталізаторів розкладання озону [6, 7] і окиснення монооксиду карбону киснем [8, 9], активність яких істотно залежить від вмісту води в зразках. На рис. 6.4 представлені ізотерми адсорбції-десорбції парів води природними і кислотно-модифікованими зразками клиноптилоліту (а, б) і морденіту (г, д), а також каталізаторами низькотемпературного окиснення монооксиду карбону киснем складу $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/H-Кл-6$ (в) і $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/H-Морд-6$ (е).

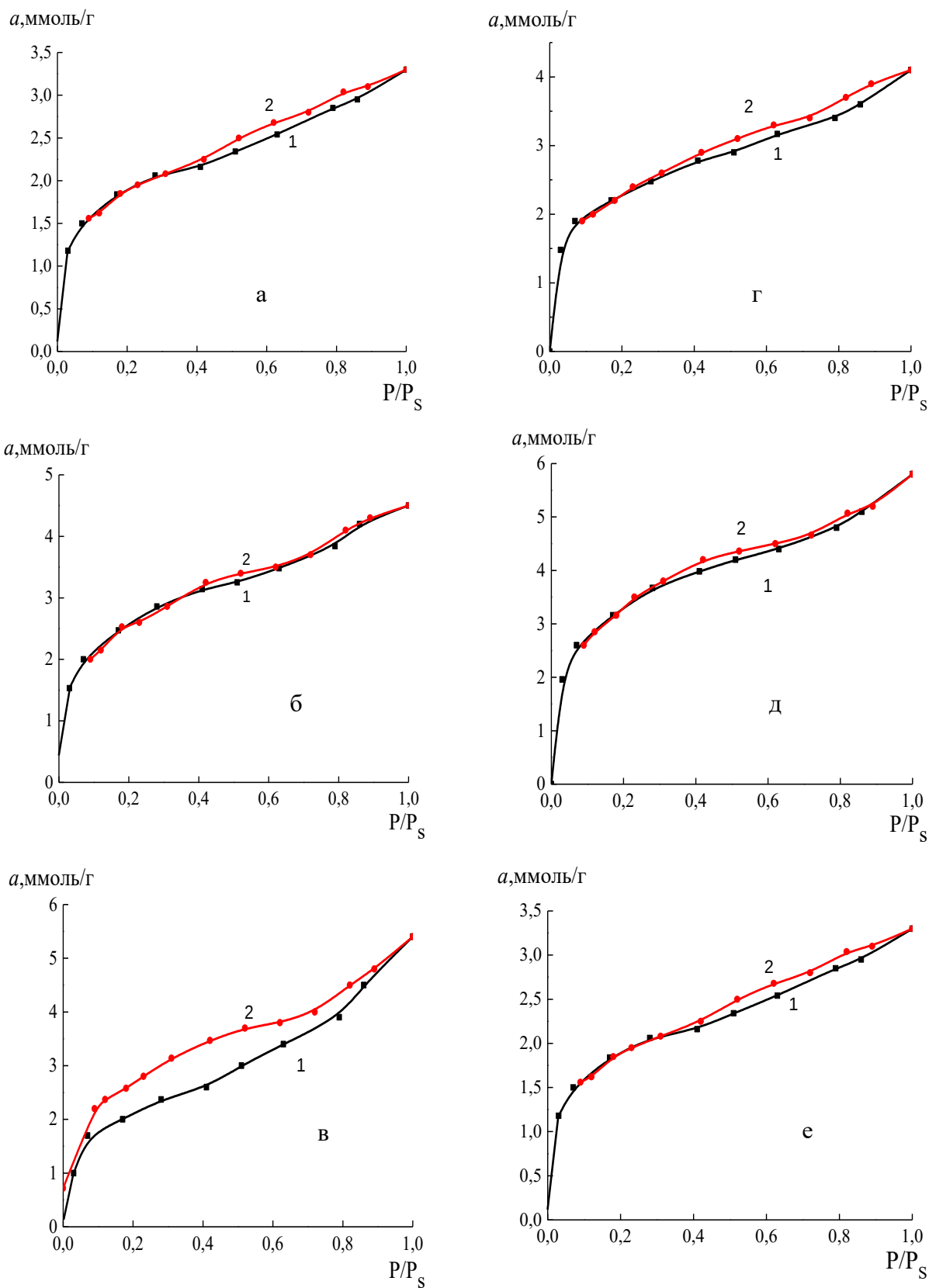


Рис. 6.4. Ізотерми адсорбції (1) і десорбції (2) парів води зразками природних і модифікованих клиноптилоліту і морденіту: *а* – П-Кл; *б* – Н-Кл-6; *в* – Pd(II)-Cu(II)/Н-Кл-6; *г* – П-Морд; *д* – Н-Морд-6; *е* – Pd(II)-Cu(II)/Н-Морд-6

Як видно, адсорбційно-десорбційні ізотерми зразків природних клиноптилоліту і морденіту та їх хімічно-модифікованих форм мають однакові профілі.

Проте величина адсорбції при усіх значеннях P/P_s зразками П-Морд, Н-Морд і каталізатором вище. Як показує десорбція парів води, в усіх випадках утворюється петля капілярно-конденсаційного гістерезису. При цьому в разі природних і кислотно-модифікованих зразків П-Кл (а), П-Морд (г) і Н-Кл-6 (б), Н-Морд-6 (д) ширина гістерезисної петлі (Δa – різниця між значеннями десорбційної і адсорбційної гілками ізотерми незначна і криві адсорбції-десорбції практично співпадають. Розширення гістерезисної петлі та її аномальний характер (існування аж до низьких значень P/P_s) спостерігаються для зразків каталізаторів. Причому для каталізатора $Pd(II)-Cu(II)/H-Кл-6$ петля гістерезису не замикається, що, на нашу думку, обумовлено не лише істотними змінами в структурі клиноптилоліту, але й хімічними перетвореннями компонентів каталізатора – при вакуумуванні зразок $Pd(II)-Cu(II)/H-Кл-6$ набував стійкого, характерного для паладієвої черні кольору, який не зникав унаслідок тривалого зберігання в повітрі. Тестування такого зразка в реакції окиснення монооксиду карбону киснем виявило втрату ним каталітичної активності [10].

Отримані ізотерми сорбції проаналізовані за допомогою рівняння полімолекулярної адсорбції БЕТ у лінійній формі (6.9). Рівняння (6.9) з коефіцієнтом кореляції $R^2 = 0,98-0,99$ виконується при $P/P_s < 0,4$ для усіх отриманих ізотерм адсорбції. Параметри рівняння БЕТ узагальнені в табл. 6.1. Крім того, нами розрахована теплота адсорбції Q_1 в першому шарі за допомогою наближеного співвідношення (6.8) [11]. Приведемо рівняння (6.8) у вигляді, зручному для обчислень:

$$RT \ln C = Q_1 - Q_L . \quad (6.11)$$

Обчислені за формулою (6.10) значення питомої поверхні адсорбентів ($S_{\text{пит}}$) також наведені в табл. 6.1.

Аналіз значень параметрів адсорбції (табл. 6.1) дозволяє зробити наступні висновки. Адсорбційна здатність зразків на основі морденіту вища, ніж для клиноптилоліту; ємність моношару a_m збільшується після кислотного модифікування зразків і трохи зменшується після нанесення компонентів каталізатора Pd(II) і Cu(II). Параметр $C(Q_1)$ закономірно зменшується в рядах П-Кл > Н-Кл-6 > Pd(II)-Cu(II)/Н-Кл-6, П-Морд > Н-Морд-6 > Pd(II)-Cu(II)/Н-Морд-6. Таким чином, унаслідок хімічного модифікування природних сорбентів зменшується енергія взаємодії молекул води з їх поверхнею.

Таблиця 6.1

Структурно-адсорбційні характеристики зразків природних і хімічно-модифікованих клиноптилоліту та морденіту

Зразок	Константи рівняння БЕТ		a_∞ , ммоль/г	Q_1 , кДж/моль	$S_{\text{пит}}$, м ² /г
	a_m , ммоль/г	C			
П-Кл	1,53	133,4	3,3	12,089	99,5
Н-Кл-6	2,13	85,2	4,5	11,013	138,7
Pd(II)-Cu(II)/Н-Кл-6	1,80	52,3	5,4	9,815	117,2
П-Морд	1,82	210,9	4,1	13,220	118,3
Н-Морд-6	2,73	89,2	5,8	11,110	177,5
Pd(II)-Cu(II)/Н-Морд-6	2,69	74,4	6,3	10,670	174,9

Природний та хімічно-модифікований базальтовий туф. На рис. 6.5, як приклад, наведені ізотерми адсорбції-десорбції парів води зразками природного (а) і хімічно-модифікованого (б, в) базальтового туфу БТ(1). Аналіз отриманих результатів здійснювали з використанням науково-методичних підходів, розвинених в роботах [11-13] для адсорбції на глинистих мінералах.

Ізотерми адсорбції парів води для усіх зразків мають S-подібну форму з чітко вираженою петлею капілярно-конденсаційного гістерезису, яка має аномальний характер, а саме, існує аж до низьких значень P/P_s . Величини адсорбції в точках початку гістерезису вищі за значення ємності мономолекулярних шарів (табл. 6.2), що вказує на наявність в зразках БТ невеликої кількості мікропор, досяжних для молекул води. Виразний капілярно-конденсаційний гістерезис свідчить про наявність розвиненої

перехідної пористості зразків природного і хімічно-модифікованого базальтового туфу. Таким чином, загальний аналіз ізотерм адсорбції-десорбції парів води зразками БТ дозволяє віднести їх до сорбентів з неодноріднопористою структурою з переважанням перехідних пор.

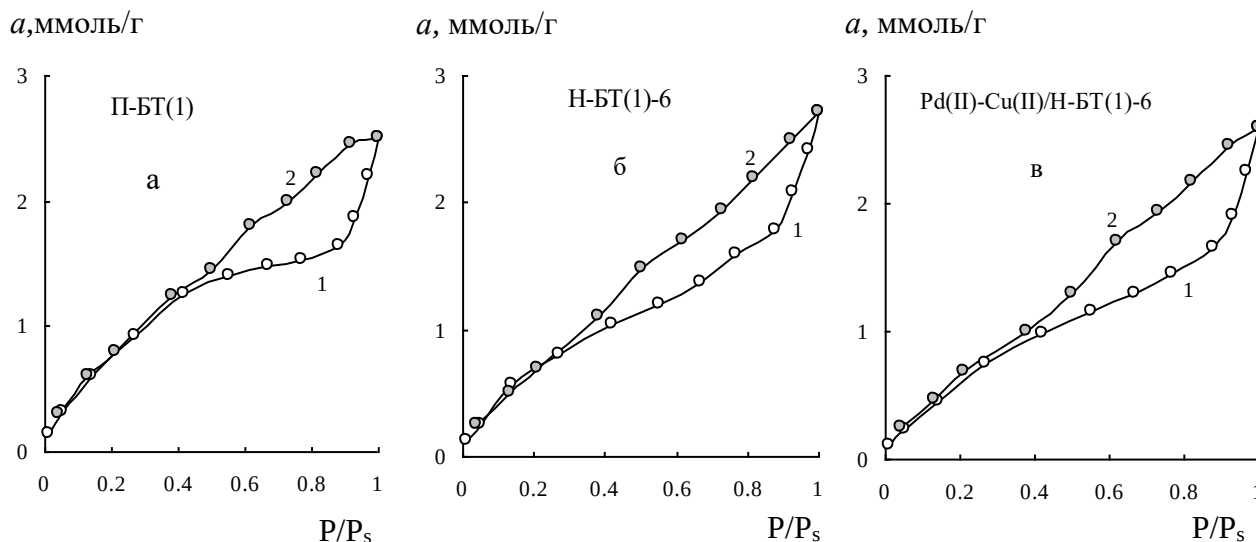


Рис. 6.5. Ізотерми адсорбції (1) і десорбції (2) парів води при $t = 21\text{ }^{\circ}\text{C}$ зразками природного (а) і хімічно-модифікованого (б, в) базальтового туфу БТ(1).

Причини появи аномальної петлі гістерезису можуть бути наступні: повільне встановлення адсорбційно-десорбційної рівноваги; гідратація обмінних катіонів, у тому числі, Pd(II) і Cu(II) ; поява нових центрів адсорбції за рахунок руйнування точкових контактів не лише унаслідок адсорбції води, але і в процесі закріплення на БТ комплексів Pd(II) і Cu(II) . Останнє підтверджується зменшенням відносної кристалічності модифікованих зразків БТ.

З даних табл. 6.2 видно, що параметри рівняння БЕТ, а також значення величини адсорбції a_{∞} при $P/P_s \rightarrow 1$ і $S_{\text{пит}}$ істотно залежать від походження зразків базальтового туфу. Спостерігається загальна закономірність зростання параметрів a_m , a_{∞} в рядах однотипних систем:

- 1) $\text{БТ(1)} < \text{БТ(1)}^* < \text{БТ(2)}$;
- 2) $\text{Н-БТ(1)-6} < \text{Н-БТ(1)}^* \text{-6} < \text{Н-БТ(2)-6}$;
- 3) $\text{Pd(II)-Cu(II)/Н-БТ(1)-6} < \text{Pd(II)Cu(II)/Н-БТ(1)}^* \text{-6} < \text{Pd(II)-Cu(II)/Н-БТ(2)-6}$.

Таблиця 6.2

Структурно-адсорбційні характеристики зразків природних і хімічно-модифікованих базальтових туфів

Зразок	Константи рівняння БЕТ		a_{∞} , ммоль/г	Q_1 , кДж/моль	$S_{\text{пит}}$, м ² /г	
	a_m , ммоль/г	C			H ₂ O	Ar
П-БТ(1)	0,70	26,93	2,51	8,18	46	17
Н-БТ(1)-6	0,60	22,62	2,72	7,76	39	30
Pd(II)-Cu(II)/Н-БТ(1)-6	0,63	13,73	2,60	6,54	41	21
П-БТ(1)*	1,89	23,32	4,60	7,84	123	18
Н-БТ(1)*-6	1,00	13,87	3,40	6,56	65	54
Pd(II)-Cu(II)Н-БТ(1)*-6	1,60	19,05	4,30	7,35	104	33
П-БТ(2)	1,91	29,91	7,26	8,44	124	25
Н-БТ(2)-6	1,94	15,64	9,60	6,86	126	40
Pd(II)-Cu(II)Н-БТ(2)-6	1,67	21,00	9,12	7,57	109	28

Параметр $C(Q_1)$ в перших двох рядах змінюється нерегулярно, хоча для одного і того ж носія він знижується після кислотної обробки зразка, що свідчить про послаблення енергії взаємодії молекул води з поверхнею адсорбенту. Унаслідок нанесення комплексів паладію(II) і купруму(II) на Н БТ 6, значення параметра C , а отже енергії взаємодії молекул води з носієм, зростають у ряді $\text{Н-БТ(1)-6} < \text{Н-БТ(1)*-6} < \text{Н-БТ(2)-6}$, що корелює з термогравіметричними даними про збільшення T_m в цій же послідовності (табл. 4.3). Значення $S_{\text{пит}}$, розраховані за рівнянням (6.10), істотно завищені в порівнянні зі знайденими за даними теплової десорбції аргону.

Зіставлення значень ємності моношару зразків (табл. 6.2) і питомого вмісту води ($m_{\text{H}_2\text{O}}$) (табл. 4.3) дозволяє зробити висновок, що після сушіння при 110 °С вміст води, що залишилася в зразках, або дорівнює, або трохи вищий за ємність моношару.

Відповідно до уявлень, розвинених в роботах [14, 15], ізотерми адсорбції парів води зразками природного і хімічно-модифікованого базальтового туфу можна використати для визначення термодинамічної активності адсорбованої води $a_{\text{H}_2\text{O}} = P/P_s$ – універсального кількісного показника, що враховує структурні і фізико-

хімічні властивості пористого сорбенту, його геометричну і енергетичну неоднорідність. Зіставимо отримані ізотерми сорбції зразків (рис. 6.6, табл. 6.3).

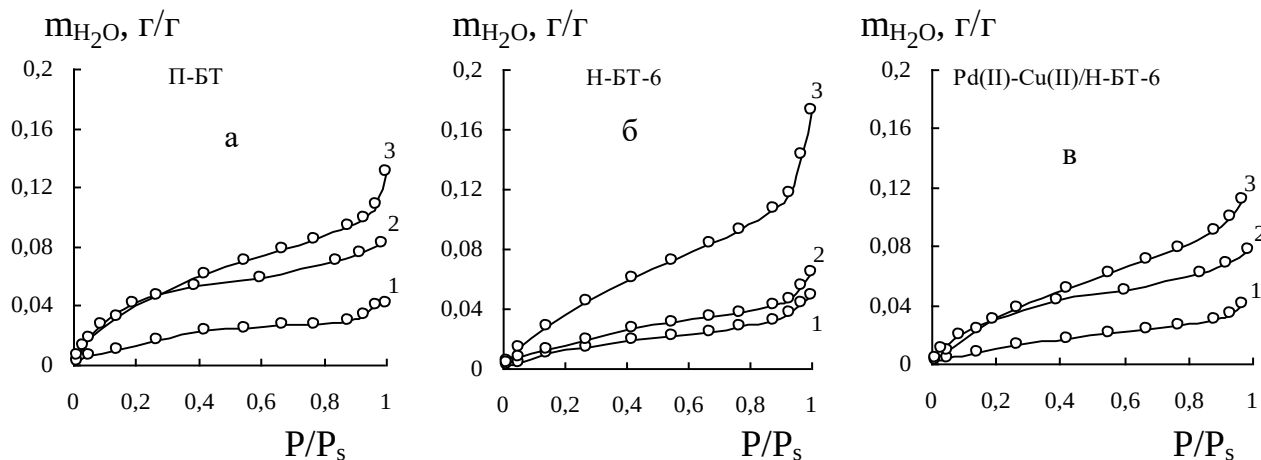


Рис. 6.6. Адсорбція парів води при $t = 21\text{ }^{\circ}\text{C}$ зразками природного (а) і хімічно-модифікованого (б, в) базальтового туфу: 1 – БТ(1); 2 – БТ(1)*; 3 – БТ(2).

Видно, що природа БТ суттєво впливає на адсорбцію парів води і менше всього адсорбують H_2O зразок П-БТ(1) (рис. 6.6 а) і його модифіковані форми: Н-БТ(1)-6 (рис. 6.6 б) і $\text{Pd(II)-Cu(II)/Н-БТ(1)-6}$ (рис. 6.6 в). Ізотерми сорбції парів води зразками БТ(1)* і БТ(2) лежать набагато вище першої ізотерми і відмінності для них, окрім зразка Н-БТ-6, починають виявлятися при $P/P_s > 0,25$.

Таблиця 6.3

Вплив природи і хімічного модифікування базальтового туфу на активність адсорбованої води при $21\text{ }^{\circ}\text{C}$

Зразок	$a_{\text{H}_2\text{O}} = P/P_s$		
	$m_{\text{H}_2\text{O}} = 0,03\text{ г/г}$	$m_{\text{H}_2\text{O}} = 0,05\text{ г/г}$	$m_{\text{H}_2\text{O}} = 0,08\text{ г/г}$
П-БТ(1)	0,88	-	-
Н-БТ(1)-6	0,80	1,00	-
$\text{Pd(II)-Cu(II)/Н-БТ(1)-6}$	0,88	1,00	-
П-БТ(1)*	0,15	0,55	0,99
Н-БТ(1)*-6	0,53	0,95	-
$\text{Pd(II)-Cu(II)Н-БТ(1)*-6}$	0,19	0,60	1,00
П-БТ(2)	0,13	0,32	0,74
Н-БТ(2)-6	0,15	0,38	0,65
$\text{Pd(II)-Cu(II)Н-БТ(2)-6}$	0,18	0,40	0,81

З рис. 6.6 і даних табл. 6.3 видно, що при одній і тій же величині сорбції в рядах однотипних систем активність води (P/P_s) суттєво залежить від походження базальтового туфу і зменшується при переході від БТ(1) до БТ(1)* і БТ(2). В той же час для одного і того ж носія кислотне модифікування та закріплення комплексів Pd(II) і Cu(II) викликають незначне збільшення a_{H_2O} , окрім Н-БТ(1)*-6.

Природний та хімічно-модифікований трепел. На рис. 6.7 представлені деякі приклади ізотерм адсорбції-десорбції парів води зразками природного і хімічно-модифікованого трепелу Коноплянського родовища. Ізотерми сорбції

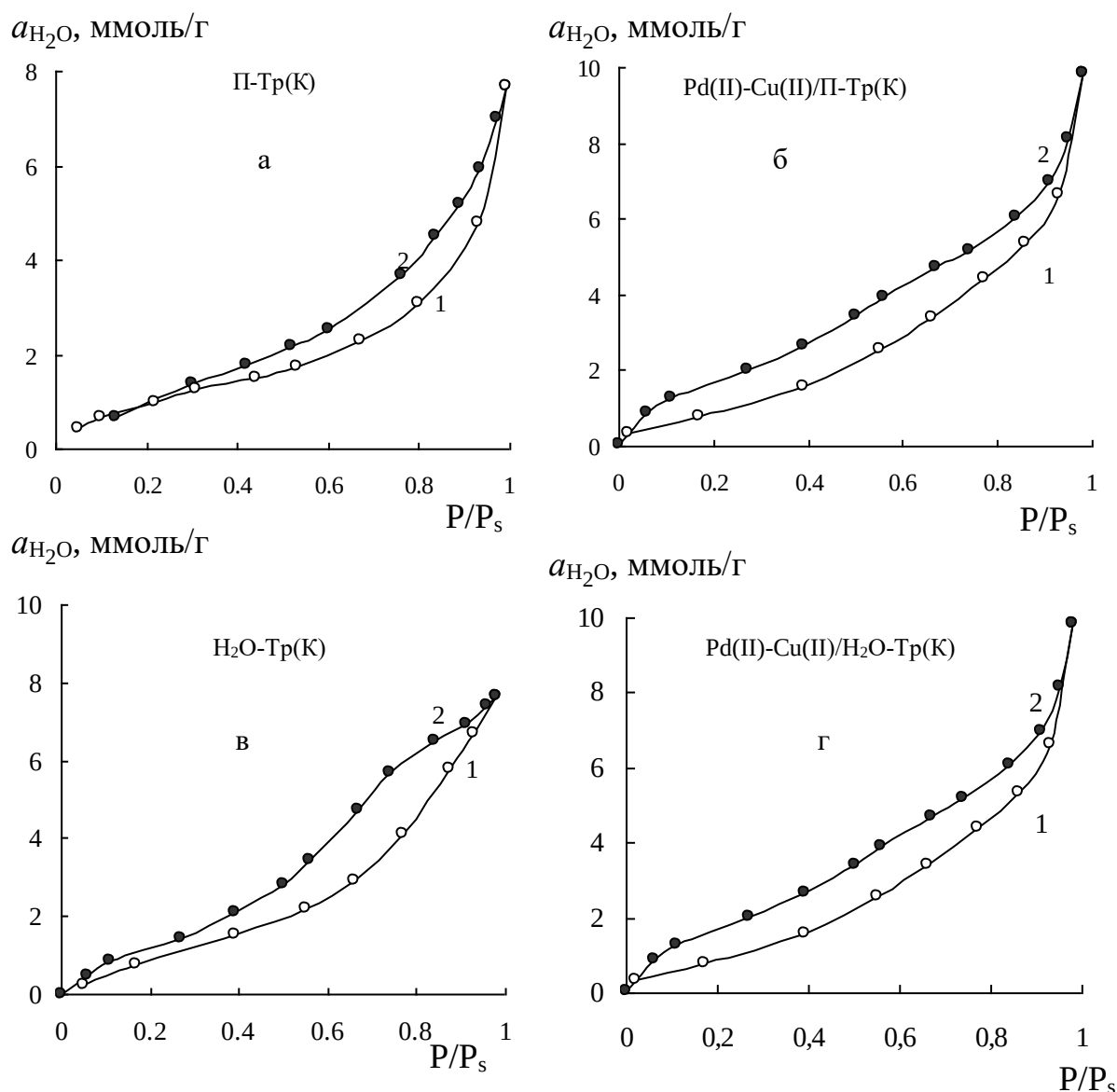


Рис. 6.7. Ізотерми сорбції (1) і десорбції (2) парів води при $t = 21\text{ }^{\circ}\text{C}$ зразками природного і модифікованого трепелу: П-Тр(К) (а), Pd(II)-Cu(II)/П-Тр(К) (б); H₂O-Тр(К) (в); Pd(II)-Cu(II)/H₂O-Тр(К) (г).

парів води для усіх зразків мають S-подібну форму з чітко вираженою петлею капілярно-конденсаційного гістерезису, яка має аномальний характер, а саме, існує аж до низьких значень P/P_s . Виразний капілярно-конденсаційний гістерезис свідчить про наявність розвиненої перехідної пористості зразків природного і хімічно-модифікованого трепелу.

Аналіз ізотерм адсорбції-десорбції парів води зразками природного і хімічно-модифікованого трепелу Коноплянського родовища дозволяє віднести цей трепел до сорбентів з неодноріднопористою структурою з перевагою перехідних пір.

Таким чином, отримано та систематизовано результати дослідження адсорбції-десорбції парів води природними та модифікованими різними способами сорбентами. Встановлено, що природні та хімічно-модифіковані клиноптилоліт, морденіт, базальтовий туф і трепел належать до сорбентів з неодноріднопористою структурою з перевагою перехідних пор. Молекули води взаємодіють з поверхнею носія та компонентами каталізатора, що обумовлює незворотну адсорбцію. Результати аналізу ізотерм адсорбції в рамках теорії полішарової адсорбції із застосуванням рівняння БЕТ свідчать про те, що параметри рівняння, а саме, ємність моношару (a_m) та константа C , що характеризує теплоту взаємодії молекул води в моношарі адсорбенту, залежать від природи адсорбенту та способу його модифікування.

Величина ємності моношару (a_m , ммоль/г) природних сорбентів змінюється в такій послідовності:

Носій	П-БТ(2)	П-БТ(1)*	П-Морд	П-Кл	П-Тр(К)	П-БТ(1)
a_m , ммоль/г	1,91	1,89	1,82	1,53	0,93	0,60

Величина параметру C для природних сорбентів зменшується в такій послідовності:

Носій	П-Морд	П-Кл	П-БТ(2)	П-БТ(1)	П-БТ(1)*	П-Тр(К)
C	210,9	133,4	29,91	26,93	23,32	16,71

Встановлено, що для сорбентів П-Кл, П-Морд, П-БТ(2) ємність моношару зростає після модифікування шляхом кип'ятіння в кислоті та зменшується після

нанесення компонентів каталізатора. Для носіїв П-БТ(1), П-БТ(1)* та П-Тр(К) величина a_m змінюється нерегулярно. Визначено, що для всіх зазначених сорбентів параметр C змінюється після кислотної обробки та закріплення комплексів Pd(II) і Cu(II).

Для характеристики структурних і фізико-хімічних властивостей сорбентів і каталізаторів на їх основі запропоновано використовувати універсальний термодинамічний параметр активність адсорбованої води ($a_{H_2O} = P/P_s$), який визначають, виходячи з ізотерм адсорбції для різних зразків при однаковому значенні величини адсорбції. Встановлено, що активність води суттєво залежить від природи сорбенту та при величині сорбції 1,67 ммоль/г (0,03 г/г) зростає у такій послідовності:

Носій	П-Морд	П-Кл	П-БТ(2)	П-БТ(1)*	П-Тр(К)	П-БТ(1)
$a_{H_2O} = P/P_s$	0,10	0,12	0,13	0,15	0,53	0,88

6.5. Адсорбція купруму(II) природним та модифікованим базальтовим туфом

Адсорбційні властивості природних сорбентів стосовно іонів паладію(II) та купруму(II) суттєво впливають на механізм формування поверхневих Pd(II)-Cu(II)-комплексів та їх каталітичну активність в реакції окиснення монооксиду карбону [16].

Клиноптилоліт і морденіт, що входять до складу базальтового туфу, ефективно адсорбують іони з індивідуальних розчинів Cu(II) [17-20] і Pd(II) (у вигляді гідроксокомплексів $[Pd(H_2O)_{4-n}(OH)_n]^{2-n}$ або аміачних комплексів $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$) [21,22]. Нами [23] показано, що зі змішаного розчину, якій містить одночасно K_2PdCl_4 , CuX_2 ($X = Cl^-, NO_3^-$) і KBr, купрум(II), незалежно від аніона, адсорбується вибірково і порівняно міцно втримується поверхнею П-БТ(1) і Н-БТ(1)-6. Однак адсорбція купруму(II) цими зразками знижується в присутності хлорид-іонів приблизно на 25% у порівнянні з нітрат-іонами. Останнє погоджується з даними щодо сорбції купруму(II) клиноптилолітом [24] і корелює з кращою адсорбуємостю хлорид-іонів базальтовим туфом. Оскільки

в складі композицій Pd(II)-Cu(II)/Н-БТ доцільно використовувати нітрат купруму(II), у присутності якого досягається більш високий ступінь перетворення СО у порівнянні з CuCl₂ [23, 24], основну увагу ми приділили встановленню закономірностей сорбції купруму(II) різними зразками П-БТ і Н-БТ-6 у присутності NO₃⁻-іонів. Дослідження сорбції купруму(II) з водного розчину Cu(NO₃)₂ зразками П-БТ (рис. 6.10) і Н-БТ-6 (рис. 6.11) показали, що походження, а також кислотне модифікування базальтового туфу не впливають на форму ізотерм, що вказує на однаковий механізм адсорбції купруму(II). В області C_p від 3·10⁻⁵ до 20·10⁻⁵ моль/л адсорбційні криві практично збігаються і відмінності чітко помітні тільки при C_p > 20·10⁻⁵ моль/л. Зі збільшенням C_p ступінь видалення купруму(II) зменшується приблизно на 20-25%, наприклад, для Н-БТ(1)-6 ступінь сорбції знижується від 72 до 45%. Ці результати погоджуються з даними авторів [25], які встановили, що ступінь видалення купруму(II) зі стічних вод базальтовим туфом становить 50-70%. По мірі адсорбції купруму(II) рівноважне значення рН розчину знижується приблизно на одиницю і, особливо інтенсивно, при C_p від 3,0·10⁻⁵ до 40,0·10⁻⁵ (рис. 6.11 б). Звертає на себе увагу той факт, що при рівноважній концентрації купруму(II) у розчині, рівної приблизно 3,0·10⁻⁵ моль/л, початкове значення рН адсорбційних систем Cu(NO₃)₂/П-БТ трохи вище, ніж для систем Cu(NO₃)₂/Н-БТ-6, однак всі значення рН для цієї точки лежать в області 6,15-5,86. Це вказує на те, що у випадку контакту з кислим розчином нітрату купруму(II) (при збільшенні в розчині початкової концентрації Cu(NO₃)₂ від 1,0·10⁻⁴ до 2,0·10⁻³ моль/л рН розчину знижується від 6,20 до 5,92). Слід зазначити, що протонування поверхні П-БТ відбувається навіть при її контакті з дистильованою водою і величина суспензійного ефекту ΔрН_s становить +0,28 [26]. Причиною цього можуть бути: 1) іонний обмін Na⁺ і K⁺ твердої фази на іони водню з об'єму води; 2) протонування поверхневих груп (T-O⁻) + H⁺ ↔ T-OH (T = Si, Al); 3) протонування поверхневих гідроксогруп: T-OH + H⁺ ↔ T-OH₂⁺. Як правило, такі процеси перебігають швидко (на природному клиноптилоліті рівновага встановлюється впродовж 2 хв [27]).

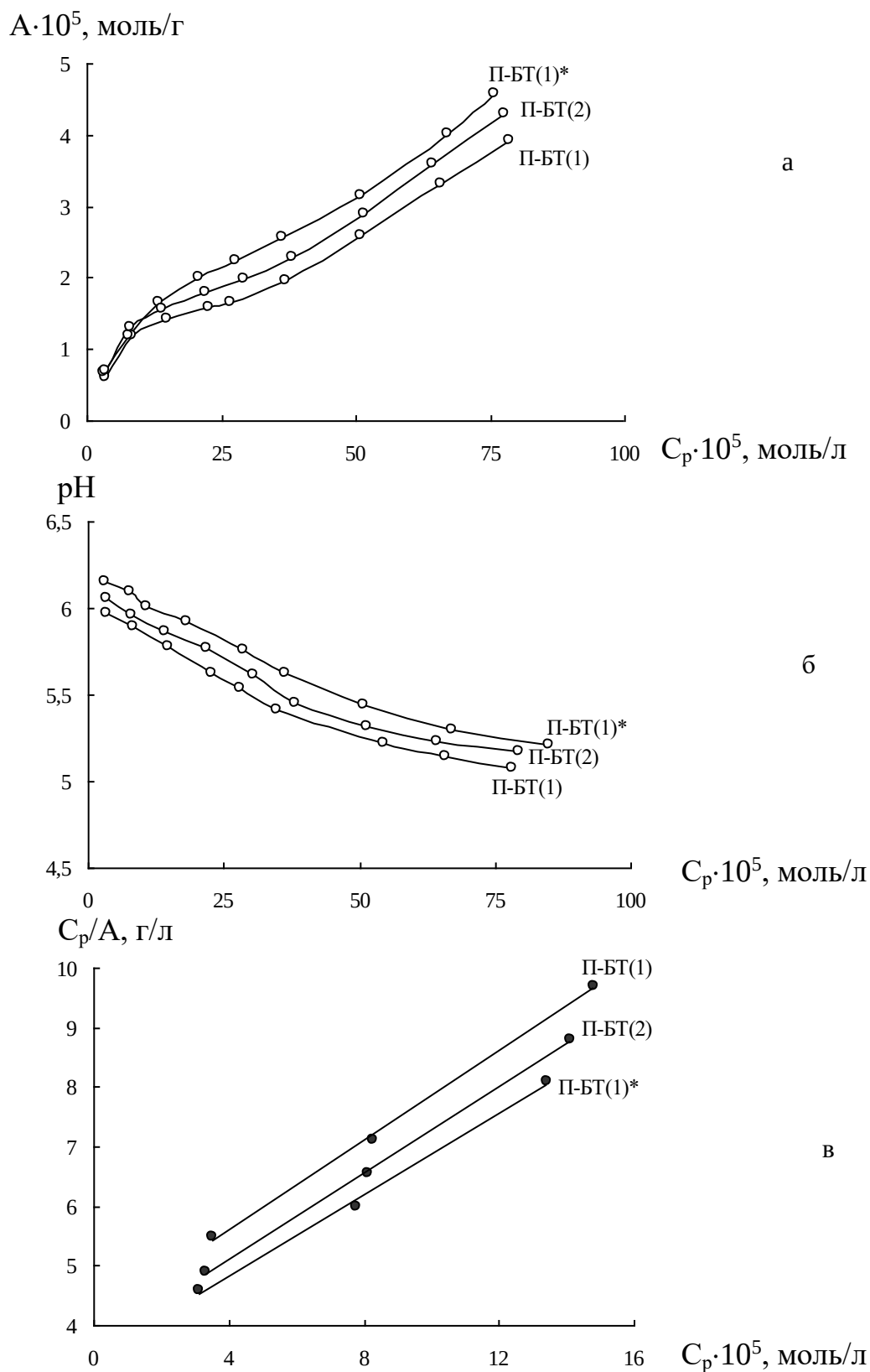


Рис. 6.10. Ізотерми адсорбції купруму(II) зразками природних базальтових туфів з водних розчинів нітрату купруму(II) (а). Зміна рівноважного значення рН від C_p (б). Початкові ділянки ізотерм адсорбції в координатах приведенного рівняння Ленгмюра (в).

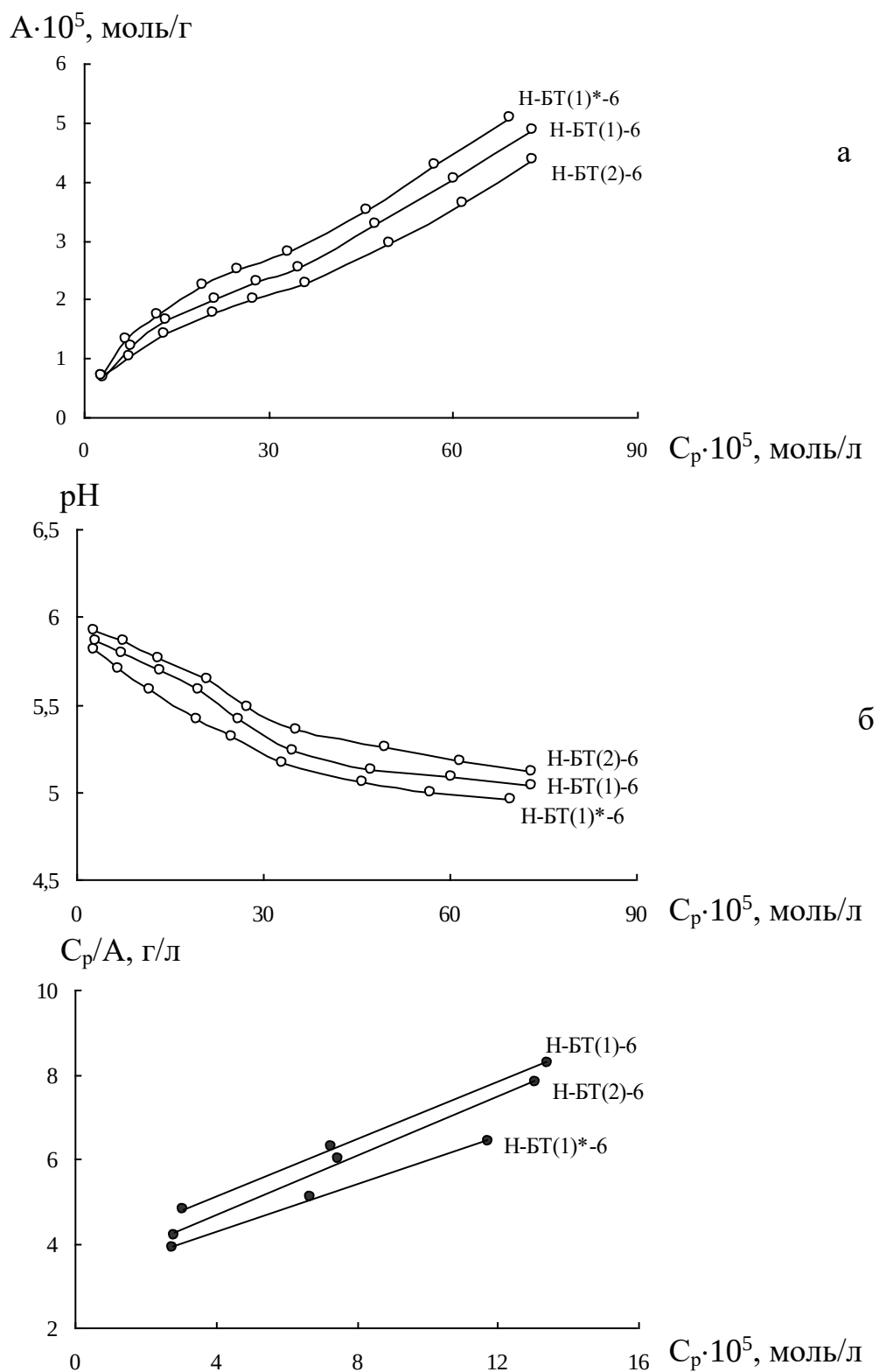


Рис. 6.11. Ізотерми адсорбції купруму(II) зразками кислотно-модифікованих базальтових туфів з водних розчинів нітрату купруму(II) (а). Зміна рівноважного значення рН від C_p (б). Початкові ділянки ізотерм адсорбції в координатах приведенного рівняння Ленгмюра (в)

У разі БТ рівноважне значення рН досягається через 5-6 хв. Судячи з даних [28], ступінь видалення купруму(II) з водних розчинів істотним чином залежить від природи цеоліту (клинотиліоліт, морденіт), способу його попередньої підготовки (прожарювання, кислотне модифікування, фракціонування), а також аніонного складу і рН розчину, з якого здійснюють сорбцію купруму(II). Оптимізація за цими параметрами потрібна в основному в разі концентрування і досягнення максимального видалення купруму(II).

За даними [28], величина сорбції купруму(II) клинотиліолітом не залежить від рН в діапазоні 4,5-5,5 і трохи зростає в області рН 6,3-6,6. Таким чином, в області початкових значень рН, що спостерегаються для адсорбційних систем $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{П-БТ}$ і $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{Н-БТ-6}$, його вплив на сорбцію купруму(II) зразками базальтового туфу буде незначним.

Для математичного опису сорбції іонів Cu^{2+} , що перебігає за умови зміни іонної сили і рН розчину, нами застосоване лінійне рівняння Ленгмюра (6.12).

Судячи з даних рис 6.10 в і рис. 6.11 в, лінійна залежність реалізується в області рівноважних концентрацій купруму(II) від $3,0 \cdot 10^{-5}$ до $20,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Параметри рівняння Ленгмюра для досліджених систем наведено в табл. 6.6.

Таблиця 6.6

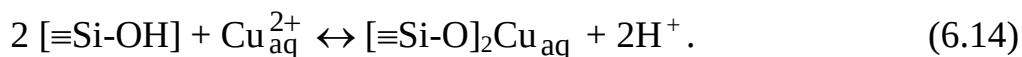
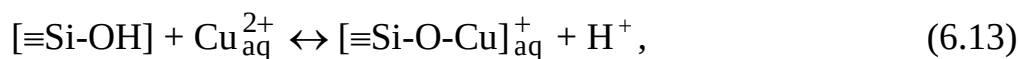
Характеристичні параметри (A_∞ , K) рівняння Ленгмюра

Система	Константи рівняння Ленгмюра	
	$A_\infty \cdot 10^5$, моль/г	$K \cdot 10^{-4}$, л/моль
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{П-БТ}(1)$	2,7	0,9
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{Н-БТ}(1)-6$	2,8	1,1
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{П-БТ}(1)^*$	2,9	0,9
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{Н-БТ}(1)^*-6$	3,0	1,1
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{П-БТ}(2)$	2,8	0,9
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{Н-БТ}(2)-6$	2,8	1,2

Про статистичний збіг сорбційних даних з рівнянням Ленгмюра свідчить той факт, що значення коефіцієнта кореляції (R^2) для усіх систем складають 0,99. Відповідно до значень параметра A_∞ , зразки П-БТ і Н-БТ-6 мають практично однакову ємність моношару, хоча для зразків Н-БТ(1)-6 і Н-БТ(1)*-6 вона відрізняється на $0,1 \cdot 10^{-5}$ моль/г. Судячи зі значень констант K , природні і

кисотно-модифіковані зразки БТ характеризуються високою спорідненістю до іонів купруму(II), що узгоджується з літературними даними стосовно сорбції Cu(II) клиноптилолітом [25].

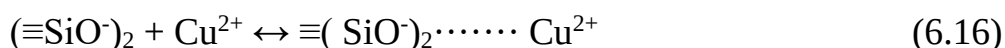
Базуючись на експериментальних даних та з урахуванням уявлень про механізми формування поверхневих металокомплексів, процес адсорбції купруму(II) природним і кисотно-модифікованими зразками носіїв можна представити наступним чином. В області значень C_p , близьких до формування моношару, коли адсорбція супроводжується зменшенням рН, купрум(II) закріплюється внаслідок іонообмінних реакцій з утворенням внутришньосферних комплексів:



У тому випадку, коли адсорбція аквакатіонів супроводжується їх гідролізом на поверхні носія, формування внутришньосферних комплексів перебігає за реакцією:



Відрізки, де рН розчину не змінюється після адсорбції купруму(II), а величина адсорбції зростає, вказують на зміну механізму адсорбції – утворюються зовнішньосферні комплекси у результаті електростатичної взаємодії:



або за допомогою водневих зв'язків з бренстедовським кислотним центром без обміну протонів.

Спорідненість Cu(II) до центрів адсорбції охарактеризовано константою K , яка входить до рівняння Ленгмюра і, залежно від носія, змінюється у такій послідовності:

- для природних сорбентів П-БТ(1) ($9 \cdot 10^3$) $\approx$ П-БТ(1)* ($9 \cdot 10^3$) $\approx$ П-БТ(2) ($9 \cdot 10^3$);
- для модифікованих сорбентів Н-БТ(2)-6 ($1,2 \cdot 10^4$) $>$ Н-БТ(1)-6 ($1,1 \cdot 10^4$) $\approx$ $\approx$ Н-БТ(1)*-6 ($1,1 \cdot 10^4$).

З наведених даних видно, що купрум(II) має практично однакову спорідненість до природних і кислотно-модифікованих зразків базальтових туфів.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ ДО ГЛАВИ 6

1. Яке явище називають адсорбцією?
2. Що зветься адсорбентом, а що адсорбатом?
3. Які види адсорбції існують?
4. Від яких параметрів залежить величина адсорбції?
5. Які бувають адсорбенти в залежності від внутрішньої структури?
6. Що таке моношарова адсорбція?
7. Що таке полішарова адсорбція?
8. Що таке ізотерма адсорбції?
9. Як зветься рівняння для опису моношарової адсорбції?
10. Як зветься рівняння для опису полішарової адсорбції?
11. Які параметри адсорбції можна розрахувати, користуючись рівнянням БЕТ?
12. За допомогою якого рівняння розраховують питому площу поверхні адсорбенту?
17. За допомогою якого рівняння розраховують теплоту адсорбції?
18. Класифікація експериментальних ізотерм адсорбції з водних розчинів по Гільсу.
19. Загальні закономірності адсорбції речовин з водних розчинів твердою поверхнею.
20. Визначення параметрів адсорбції (K , a_m) рівняння Ленгмюра.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ ДО ГЛАВИ 6

- 1 Природные цеолиты / Г. В. Цицишвили, Т. Г. Андроникашвили, Г. Н. Киров, Л. Д. Филозова. – М.: Химия, 1985. – 396 с.
- 2 Тарасевич Ю. И. Поверхностные явления на дисперсных материалах. – Киев: Наук. думка, 2011. – 390 с.
- 3 Адсорбция и десорбция паров воды различными цеолитами /

- В. Г. Колобродов, В. Б. Кулько, Л. В. Карнацевич и др. // Вопросы атомной науки и техники. Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники. – 2002. – № 1. – С. 50–56.
- 4 Cakicioglu-Ozkan F., Ulku S. The effect of HCl treatment on water vapor adsorption characteristics of clinoptilolite rich natural zeolite // Micropor. Mesopor. Mater. – 2005. – V. 77, No 1. – P. 47–53.
 - 5 Адсорбция паров воды природным и химически модифицированным базальтовым туфом / Т. Л. Ракитская, Р. М. Длубовский, Т. А. Киосе и др. // Хімія, фізика та технол. поверхні. – 2011. – Т. 2, № 1. – С. 76–80.
 - 6 Низькотемпературний розклад озону закріпленими на клиноптилоліті ацидокомплексами Cu(II) / Т. Ракитська, А. Еннан, Л. Раскола та ін. // Вісн. Львівськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2010. – Вип. 51. – С. 135-140.
 - 7 Каталитическое разложение озона закрепленными на природном клиноптилолите ацидокомплексами кобальта(II) / Т. Л. Ракитская, Л. А. Раскола, А. С. Труба и др. // Вопросы химии и хим. технологии. – 2011. – № 2. – С. 118-123.
 - 8 Использование природных алюмосиликатов Украины для разработки новых металлокомплексных катализаторов очистки воздуха от газообразных токсичных веществ / Т. Л. Ракитская, Т. А. Киосе, В. Я. Волкова, А. А. Эннан // Энерготех. ресурсосбер. – 2009. – № 6. – С. 18-23.
 - 9 Adsorption-desorption properties of clinoptilolites and the catalytic activity of surface Cu(II)-Pd(II) complexes in the reaction of carbon monoxide oxidation with oxygen / T. L. Rakitskaya, T. A. Kiose, V. O. Vasylychko et al. // Chem. Metals Alloys. – 2011. – Vol. 4, N 3-4. – P. 213-218.
 - 10 Влияние влагосодержания на активность закрепленного на кислотно-модифицированном клиноптилолите Pd(II)-Cu(II)–катализатора в реакции низкотемпературного окисления монооксида углерода / Т. Л. Ракитская, Т. А. Киосе, Л. П. Олексенко и др. // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2011. – Т.16, вип. 4. – С. 5-11.
 - 11 Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф. Д. Адсорбция на глинистых минералах. – К.: Наук. думка, 1975. – 352 с.
 - 12 Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. – М.: Мир, 1984. – 306 с.
 - 13 Овчаренко Ф. Д. Гидрофильность глин и глинистых минералов. – К.: изд-во АН УССР, 1961. – 291 с.
 - 14 Ракитская Т. Л. Протонно-апротонный катализ реакций окисления фосфина растворенными и нанесенными координационными соединениями: дис. ... доктора хим. наук. 02.00.15. – Алма-Ата, 1984. – 513 с.
 - 15 Ракитская Т. Л., Эннан А. А., Волкова В. Я. Низкотемпературная каталитическая очистка воздуха от монооксида углерода. – Одесса: Екологія, 2005. – 191 с.
 - 16 Adsorption-desorption properties of bazalt tuff and catalytic activity of acido complexes of palladium(II) and copper(II) in the reaction of

- carbon(II) oxide oxidation with oxygen / T. L. Rakitskaya, V. O. Vasilechko, T. A. Kiose et al. // Russ. J. Appl. Chem. – 2010. – V. 83, No 7. – P. 1182–1188.
- 17 NO decomposition on mordenite-supported Pd and Cu catalysts / A. M. de Olivera, I. E. Crizel, R. S. da Silveira et al. // Catal. Comm. – 2007. – V. 8, No 8. – P. 1293–1297.
 - 18 Rivera A., Rodriguez-Fuentes G., Altshuler E. Characterization and neutralizing properties of a natural zeolite/ Na_2CO_3 composite material // Micropor. Mesopor. Mater. – 1998. – V. 24, No 1. – P. 51–58.
 - 19 Comparative study of natural and synthetic clinoptilolites containing silver in different states / B. Concepcion-Rosabal, G. Rodriguez-Fuentes, N. Bogdanchikova et al. // Micropor. Mezopor. Mater. – 2005. – V. 87, No 1–3. – P. 249–255.
 - 20 Сорбционные свойства природного морденита / Ю. И. Тарасевич, В. А. Супрычев, Н. Е. Щербатюк и др. // Кол. журн. – 1975. – Т. 37, № 4. – С. 812–814.
 - 21 Pd-zeolites as heterogeneous catalysts in Heck chemistry / M. Dams, L. Drijkoningen, B. Pauwels et al. // J. Catal. – 2002. – V. 209, No 1. – P. 225–236.
 - 22 Adsorption concentration of platinum metal by clinoptilolite / T. Y. Vrublevs'ka, L. V. Vrons'ka, O. Y. Korkuna, N. M. Matviichouk // Adsorp. Sci. Technol. – 1999. – V. 17, No 1. – P. 29–38.
 - 23 Адсорбция меди(II) природным и кислотнo-модифицированным цеолитом – базальтовым туфом / Т. Л. Ракитская, Т. А. Кiose, В. Я. Волкова, А. Н. Захария // Вопросы химии и хим. технологии. – 2007. – № 6. – С. 183–186.
 - 24 Ракитская Т. Л., Кiose Т. А., Волкова В. Я. Адсорбционные свойства базальтового туфа и каталитическая активность закрепленных на нем ацидокомплексов в реакции окисления монооксида углерода // Укр. хим. журн. – 2008. – Т. 74, № 3–4. – С. 80–85.
 - 25 Швець О. М., Волощук А. Г. Вплив термічної обробки на хімічний склад, структуру та адсорбційні властивості базальтового туфу // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2004. – Т. 9, вип. 7. – С. 138–145.
 - 26 Дослідження закономірностей окиснення монооксиду вуглецю в присутності низькотемпературних металокомплексних каталізаторів та розробка каталізатора для захисту органів дихання :звіт з НДР № 414 / Міністерство освіти і науки України, Одеський національний університет імені І.І. Мечникова; № ДР 0107U002681. – Одеса, 2008. – 136 с.
 - 27 Rivera A., Rodríguez-Fuentes G., Altshuler E. Time evolution of a natural clinoptilolite in aqueous medium: conductivity and pH experiments // Micropor. Mezopor. Mater. – 2000. – V. 40, No 1–3. – P. 173–179.
 - 28 Investigations of usefulness of Transcarpathian zeolites in trace analysis of waters. Application of mordenite for the preconcentration of trace amounts

- of copper and cadmium / V. O. Vasylechko, I. O. Lebedynets, G. V. Gryshchouk et al. // Chem. Anal. – 1999. – V. 44, No. 5 – P. 1013–1024.
- 29 Парфит Г., Рочестер К. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел. – М.: Мир. – 1986. – 488 с.
- 30 Baes C. F., Mesmer R. E. The hydrolysis of cations. – New York: Wiley, 1976. – 489 p.
- 31 Comparative study of Cu^{2+} adsorption on a zeolite, a clay and a diatomite from Serbia / M. Sljivic, I. Smiciklas, S. Pejanovic, I. Plecas // Appl. Clay Sci. – 2009. – V. 43, No 1. – P. 33–40.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Для дослідження адсорбції газів і парів на пористих адсорбентах ваговим методом використовують вакуумну адсорбційну установку з кварцовими пружинними вагами Мак-Бена–Бакра, принципова схема якої наведена на рис. 1.

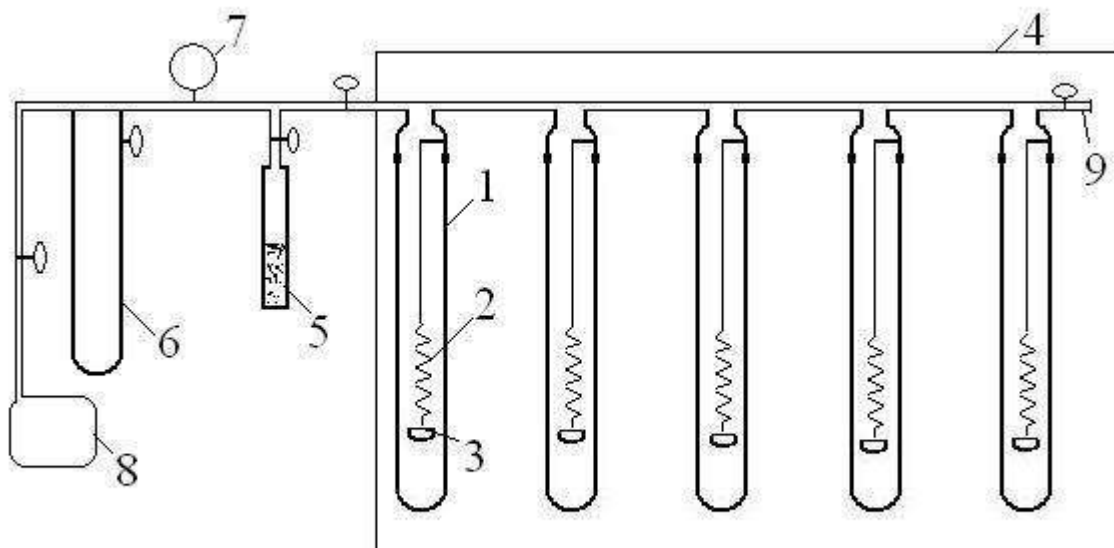


Рис. 1. Схема експериментальної вакуумної установки з кварцовими пружинними вагами Мак-Бена–Бакра: 1 – адсорбційна колонка зі скла; 2 – кварцова спіраль, 3 – чашечка з адсорбентом; 4 – термостат; 5 – ампула з адсорбентом; 6 – ртутний манометр; 7 – іонізаційно-термопарний вакуумметр; 8 – вакуумні насоси; 9 – відвід до термостатованої буферної ємності.

Методика виконання експерименту. Адсорбцію парів води зразками природних та хімічно-модифікованих сорбентів досліджують за допомогою наведеної на схемі (рис. 1) вакуумної установки із кварцовими пружинними вагами Мак-Бена–Бакра, термостатованої при 21 °С. Для термостатування адсорбенту в ході відкачки та в процесі адсорбції використовують повітряний

термостат з оргскла і пластику. Термостатування системи контролюють за допомогою термостата ТС-0М-2 з погрішністю $\pm 0,2$ °С. Попередньо висушені при 110 °С зразки масою 0,1–0,2 г кожний розміщують в чашечках ваг 3, які підвішені на кварцових спіралях, розміщених в скляних адсорбційних колонках 1. Вакуум в установці створюють за допомогою форвакуумного і параолійного дифузійного насосів 8. Відкачку повітря проводять протягом декількох годин. Залишковий тиск (10^{-3} – 10^{-4} мм рт. ст.) контролюють іонізаційно-термопарним вакуумметром ВІТ-2М 7. Після досягнення зразками сталої маси напускають пари адсорбату¹ (наприклад, водяну пару) з ампули 5. По подовженню кварцових спіралей 2 після адсорбції судять про кількість адсорбованої речовини. Парціальний тиск адсорбату реєструють за допомогою U-подібного ртутного манометра 6 з погрішністю $\pm 2,6$ Па ($2 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.). Час встановлення рівноваги для зразків сорбентів – 24 години. Реєструють подовження кварцових спіралей (тобто зміни маси зразків у результаті сорбції) та різницю рівнів U-подібного манометра, які контролюють за допомогою катетометра КМ-6 (на схемі не показаний). Помилка вимірів не перевищує ± 2 %. Отримані ізотерми сорбції аналізують, користуючись рівнянням полімолекулярної адсорбції БЕТ у лінійній формі (6.9), графічне розв'язання якого дозволяє розрахувати величини a_m і C . Теплоту адсорбції адсорбату розраховують за допомогою рівняння (6.8), але в його зручній формі (6.11). Питому поверхню адсорбенту визначають за допомогою рівняння (6.10).

Приклад опрацювання та оформлення результатів дослідження.

Опрацювання результатів дослідження передбачає:

- побудову ізотерми адсорбції;
- встановлення меж використання рівняння БЕТ та визначення його параметрів;
- розрахунок теплоти адсорбції молекул адсорбату (наприклад, води) в моношарі;

¹ Адсорбатами можуть бути наступні речовини: бензол, метанол, вода, діоксид сірки, діоксид вуглецю, діоксид азоту, діхлоретан, аміак, сірководень, хлорид водню, ацетон, етанол.

- розрахунок величини питомої площі поверхні адсорбенту.

Приклад. Адсорбатом є вода, адсорбентом – природний трепел (П-Тр(К)).

Експериментальні дані для розрахунків наведені в табл. 1.

Таблиця 1

**Експериментальні результати із адсорбції парів води за умови $t = 21\text{ }^{\circ}\text{C}$,
 $p_s = 19,26\text{ мм рт. ст.}$**

П-Тр(К)			
p/p_s	a , ммоль/г	p , мм рт. ст	$\frac{p/p_s}{a(1-p/p_s)}$
0,05	0,45		
0,1	0,68		
0,22	0,98		
0,35	1,27		
0,44	1,5		

Знайдені параметри рівняння БЕТ повинні бути узагальнені в таблиці 2:

Таблиця 2

Структурно-адсорбційні характеристики зразка природного трепелу

Зразок	Константи рівняння БЕТ		a_{∞} , ммоль/г	Q_1 , кДж/моль	$S_{\text{пит}}$, м ² /г
	a_m , ммоль/г	C			
П-Тр(К)					

Зразок. Виходячи з даних табл. 1, може бути побудована ізотерма адсорбції води природним трепелом (рис. 2).

Теплоту адсорбції парів води та величину питомої площі поверхні адсорбенту визначають, враховуючи експериментальні результати з адсорбції парів води, користуючись рівняннями (6.11) і (6.10), відповідно. Необхідні для розрахунку константи a_m і C визначають графічним методом. Для цього потрібно графічно побудувати лінійну ділянку отриманої ізотерми в координатах $\frac{p/p_s}{a(1-p/p_s)} - P/P_s$. (рис. 3).

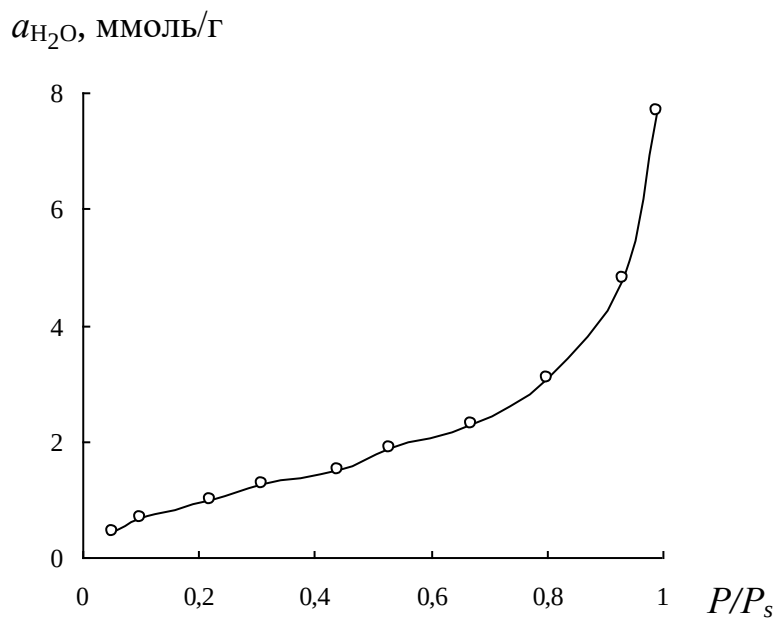
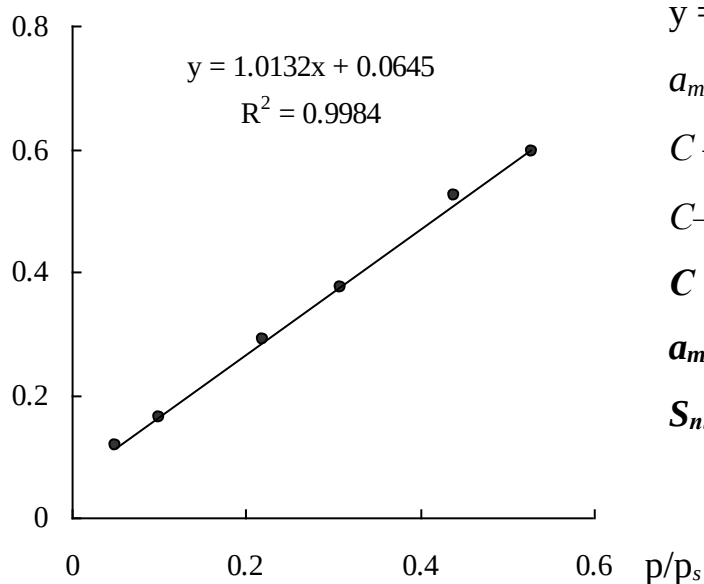


Рис. 2. Ізотерма сорбції парів води при $t = 21\text{ }^{\circ}\text{C}$ зразком природного трепелу

На основі проведених обчислень можна заповнити усі пусті колонки в табл. 3 і 4.

$$\frac{p/p_s}{a(1-p/p_s)}$$



$$y = 1.0132x + 0.0645$$

$$a_m \cdot C = 1/0.0645 = 15.50$$

$$C - 1 = a_m \cdot c \cdot \text{tg} \alpha$$

$$C - 1 = 1.0132 \cdot 15.50$$

$$C = 1 + 15.71 = 16.71$$

$$a_m = 15.50/16.71 = 0.93$$

$$S_{num} = 0.93 \cdot 6.02 \cdot 10,8 = 61 \text{ м}^2/\text{г}$$

Рис. 3. Початкові ділянки ізотерми адсорбції парів води зразком природного трепелу в координатах приведенного рівняння БЕТ

Таблиця 3

П-Тр(К) ($p_s = 19,26$ мм.рт.ст)			
p/p_s	a , ммоль/г	p , мм.рт.ст	$\frac{p/p_s}{a(1-p/p_s)}$
0,05	0,45	0,96	0,116959
0,1	0,68	1,93	0,163399
0,22	0,98	4,24	0,287807
0,31	1,27	5,97	0,353760
0,44	1,5	8,47	0,523810

Таблиця 4

Зразок	Константи рівняння БЕТ		a_∞ , ммоль/г	Q_1 , кДж/моль	S_{num} , м ² /г
	a_m , ммоль/г	C			
П-Тр(К)	0,93	16,71	7,7	7,029	61

Методика дослідження адсорбції іонів Cu^{2+}

Адсорбцію Cu^{2+} зразками базальтового туфу із середнім розміром зерен ($\bar{d}_z$) 0,75 мм з водних розчинів $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ досліджують при 20 °С в статичних умовах, постійно струшую колбу, протягом 2 годин (час встановлення рівноваги); співвідношення маса зразка: об'єм розчину = 1 : 100.

Визначення вмісту Cu^{2+} у розчині здійснюють відповідно до полум'яного варіанта атомно-абсорбційного методу на спектрофотометрі «Сатурн». Джерелом первинного випромінювання служать відповідні спектральні лампи з порожнім катодом типу «ЛСП-1». Величину атомного поглинання – абсорбційність (А) – реєструють, використовуючи аналітичну спектральну лінію купруму ($\lambda = 324,8$ нм) при ширині щілини монохроматора 0,2 мм (постійна часу – 1 с). Нижня межа визначаємих концентрацій купруму складає 0,1 мкг/мл. При цьому величина відносного стандартного відхилення (S_f), що характеризує відтворюваність результатів вимірів (А), не перевищує 0,05. Значення рН розчинів до і після адсорбції вимірюють за допомогою рН-метру рН-150М.

Аналіз експериментальної ізотерми адсорбції за рівнянням Ленгмюра

Опрацювання результатів дослідження передбачає:

- побудову ізотерми адсорбції;

- перетворення ізотерми адсорбції в лінійну форму для визначення параметрів адсорбції рівняння Ленгмюра (a_m та K);
- розрахунок ємності адсорбційного моношару (a_m) та константи адсорбційної рівноваги (K);
- розрахунок вільної енергії Гіббса.

Для визначення параметрів адсорбції застосовують рівняння Ленгмюра в лінійній формі (6.12) (рис. 4).

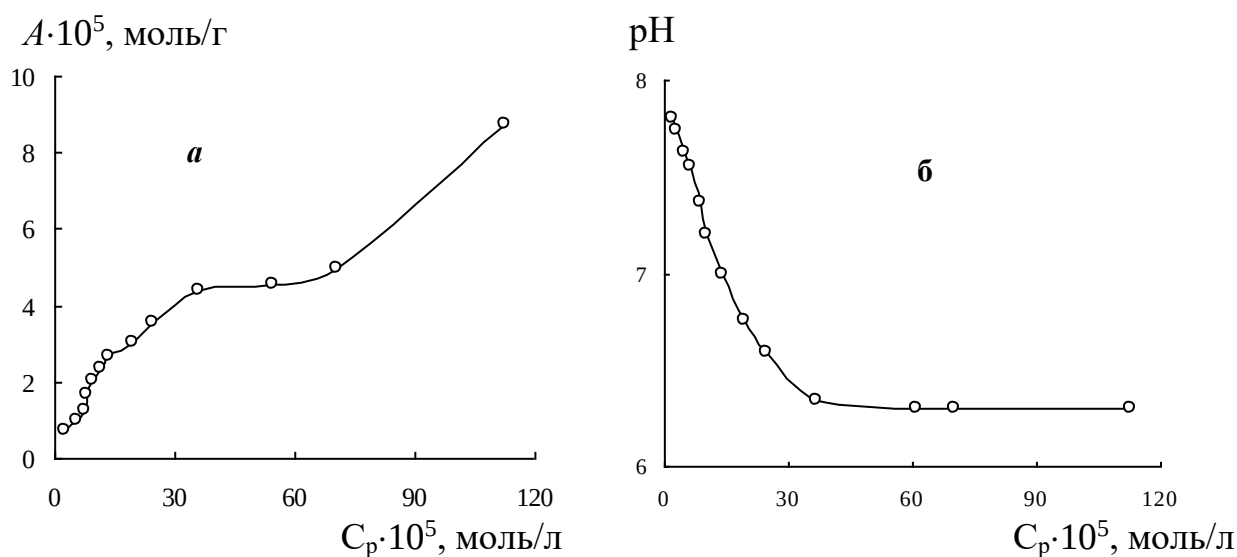


Рис. 4. Адсорбція купруму(II) природним трепелом: *a* – ізотерма адсорбції; *б* – зміна рівноважного значення рН від C_p

В результаті побудови графіка в координатах $C_p/A - C_p$ отримуємо пряму, яка відсікає на осі ординат відрізок $b = \frac{1}{a_m K}$ і має нахил $\text{tg} \varphi = \frac{1}{a_m}$.

Відповідно обчислюють параметри рівняння a_m і K . Далі можна розрахувати вільну енергію Гіббса: $\Delta G = -RT \ln K$.

Зразок. Виходячи з даних табл. 5 побудувати ізотерму адсорбції Cu(II) з водного розчину нітрату купруму(II) природним трепелом (рис. 5) та криву зміни значення рН від рівноважної концентрації купруму(II).

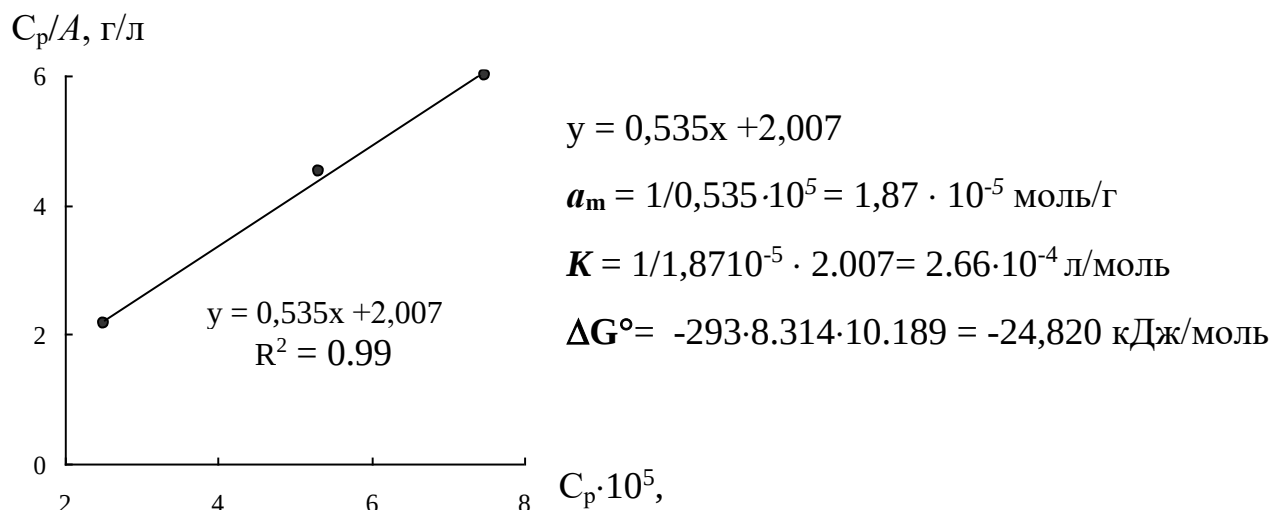


Рис. 5. Початковий відрізок ізотерми адсорбції в координатах приведенного рівняння Ленгмюра

Таблиця 5

Дані щодо зміни параметрів сорбції купруму(II) природним трепелом

$C_{Cu(II)} \cdot 10^4$, моль/л (вихідна концентрація)	C_p , мкг/мл	$C_p \cdot 10^5$, моль/л	$A \cdot 10^5$, моль/г	pH
1	1,6	2,50	0,75	6,18
2	4,8	7,50	1,25	6,12
3	8,7	13,59	1,64	5,99
4	12,5	19,53	2,05	5,92
6	19,0	29,64	3,04	5,79
8	24,8	38,75	4,13	5,73
10	32,8	51,25	4,88	5,65
12	45,4	70,94	4,91	5,52
20	62,1	97,03	10,30	5,38

Для визначення параметрів адсорбції (K , a_m) застосовують рівняння Ленгмюра (6.12) у лінійній формі (рис. 5) та будують графічну залежність у координатах $C_p/A - C_p$. У результаті побудови графіка в координатах $C_p/A - C_p$ отримуємо пряму, яка відсікає на осі ординат відрізок $b = 1/a_m \cdot K$ і має нахил $\text{tg} \varphi = 1/a_m$. Отримані характеристичні параметри (a_m , K) рівняння Ленгмюра, коефіцієнт кореляції (R^2) та вільна енергія Гіббса узагальнені в табл. 6.

Таблиця 6

Характеристичні параметри (a_m , K) і коефіцієнт кореляції (R^2) експериментальних даних, відповідних рівнянню Ленгмюра

Зразок	Константи рівняння Ленгмюра		ΔG° , кДж/моль	R^2
	$a_m \cdot 10^5$, моль/г	$K \cdot 10^{-4}$, л/моль		
П-Тр(К)	1,87	2,66	-24,820	0,99

ПИТАННЯ ДО САМОКОНТРОЛЮ

1. Яке фізичне явище складає основу методу рентгенографічного аналізу?
2. За допомогою якого приладу отримують дифрактограми?
3. Від чого залежить довжина хвилі рентгенівського випромінювання?
4. У яких координатах записується дифрактограма?
5. За допомогою якого рівняння розраховують міжплощинні відстані?
6. Чи залежать міжплощинні відстані в кристалах від умов отримання дифрактограми?
7. Як здійснюється ідентифікація кристалічних фаз?
8. Якого розміру кристаліти повинні бути в зразку, щоб можна було знімати спектри РФА?
9. Способи отримання зразків для одержання рентгенограм.
10. Що таке текстура? Як вона виявляється на рентгенограмах?
11. Суцільний і характеристичний спектр рентгенівського випромінювання.
12. Умова виникнення K_{α} -випромінювання.
13. Призначення фільтрів рентгенівського випромінювання.
14. Від чого залежить число ліній на рентгенограмі?
15. Яка точність визначення кутового положення ліній в спектрі РФА?
16. Яка інформація міститься в картках з картотеки JCPDS.
17. За яких умов дифракційна лінія еталона вважається співпадаючої з лінією зразка?
18. Які коливання відносяться до валентних?
19. Які коливання відносяться до деформаційних?
20. Яка область в ІЧ-спектрі обумовлена присутністю цеолітової води?
21. Яка область в ІЧ-спектрі характеризує внутрішні та зовнішні валентні коливання зв'язків поміж тетраедрами SiO_4 і AlO_4 ?
22. Яка область в ІЧ-спектрі обумовлена коливанням кристалічної ґратки?
23. Які смуги найбільш чутливі до дії протонної кислоти в залежності від носія?
24. Які смуги відповідають валентним коливанням карбонат-іону?

25. Чим обумовлені зміни в ІЧ-спектрі в області псевдоструктурних коливань і коливань кристалічної ґратки?
26. Які зміни відбуваються в ІЧ-спектрі під час закріплення сполук паладію(II) та купруму(II)?
27. Чи відбувається утворення нових фаз при формуванні купрум-паладієвих композицій ?
28. У чому полягає сутність методу термографічного аналізу?
29. Приклади термічних реакцій, що супроводжуються зміною маси.
30. Що таке проста та диференційні ТГ криві?
31. Які фактори впливають на хід ТГ кривої?
32. Принцип і проведення якісного та кількісного термічного аналізу.
33. Методика термогравіметричного аналізу.
34. Сутність методу рН-метрії.
35. За яким механізмом перебігає гідратація металоксидних (E_xO_y) поверхонь? Які реакції перебігають при цьому?
36. Що характеризує рівноважне значення рН?
37. Як визначити суспензійний ефект?
38. Що характеризує знак суспензійного ефекту?
39. В якому випадку дисоціація молекул води здійснюється за основним механізмом?
40. В якому випадку дисоціація молекул води здійснюється за кислотним механізмом?
41. Що відбувається внаслідок кислотного активування природних сорбентів?
42. Яке явище називають адсорбцією?
43. Що зветься адсорбентом, а що адсорбатом?
44. Які види адсорбції існують?
45. Від яких параметрів залежить величина адсорбції?
46. Які бувають адсорбенти в залежності від внутрішньої структури?
47. Що таке моношарова адсорбція?
48. Що таке полішарова адсорбція?

49. Що таке ізотерма адсорбції?
50. Як зветься рівняння для опису моношарової адсорбції?
51. Як зветься рівняння для опису полішарової адсорбції?
52. Як за допомогою вакуумної адсорбційної установки отримати ізотерму адсорбції?
53. Яка точність вимірів у разі роботи на вакуумній адсорбційній установці?
54. Як розрахувати величину адсорбції за результатами експерименту?
55. Які параметри адсорбції можна розрахувати, користуючись рівнянням БЕТ?
56. За допомогою якого рівняння розраховують питому площу поверхні адсорбенту?
57. За допомогою якого рівняння розраховують теплоту адсорбції?
58. Класифікація експериментальних ізотерм адсорбції з водних розчинів по Гільсу.
59. Загальні закономірності адсорбції речовин з водних розчинів твердою поверхнею.
60. Визначення параметрів адсорбції (K , a_m) рівняння Ленгмюра.

ЗМІСТ

ВСТУП	4
1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ПРИРОДНИХ СОРБЕНТІВ	7
1.1. Класифікація природних сорбентів	7
1.2. Загальні відомості про деякі природні сорбенти	8
1.3. ІЧ-спектральні характеристики і фазовий склад природних сорбентів	14
1.4. Структурно-адсорбційні властивості природних сорбентів та їх модифікованих форм	18
1.4.1. Термогравіметричне дослідження	18
1.4.2. Дослідження адсорбції-десорбції парів води	19
1.5. Адсорбція іонів металів природними та модифікованими сорбентами	20
1.6. Характеристика хімічного та фазового складу природних сорбентів, що використовуються для отримання каталізаторів та перелік способів отримання їх модифікованих форм	23
Список використаної літератури до глави 1	25
2. РЕНТГЕНОФАЗОВИЙ АНАЛІЗ	32
2.1. Загальні відомості	32
2.2. Сутність методу рентгенофазового аналізу	32
2.3. Загальні відомості про ідентифікацію фазового складу природних сорбентів та металокомплексних каталізаторів	34
2.3.1. Літературні дані відносно ідентифікації клиноптилоліту, морденіту і монтморилоніту	34
Контрольні питання до глави 2	48
Список використаної літератури до глави 2	49
Експериментальна частина	50
3. ІЧ-СПЕКТРАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ	56
3.1. Загальні відомості	56
3.2. Характеристики ІЧ-спектрів природних та хімічно-модифікованих мінералів	58
3.2.1. ІЧ-спектри клиноптилоліту, морденіту та базальтового туфу	58
3.2.2. ІЧ-спектри бентоніту	64
3.2.3. ІЧ-спектри трепелу	68
Контрольні питання до глави 3	70
Список використаної літератури до глави 3	70
Експериментальна частина	72

4.	ТЕРМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ	73
4.1.	Загальна характеристика диференційно-технічного аналізу (ДТА)	73
4.2.	Термогравіметрія	74
4.3.	Термохімічні властивості природних і модифікованих мінералів та каталізаторів на їх основі	78
4.3.1.	Природні та хімічно-модифіковані цеоліти	78
4.3.2.	Природні і хімічно-модифіковані базальтові туфи	80
4.3.3.	Природні та хімічно-модифіковані трепели	82
4.3.4.	Природні бентоніти	83
	Контрольні питання до глави 4	84
	Список використаної літератури до глави 4	85
	Експериментальна частина	86
5.	ПРОТОЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПРИРОДНИХ ТА МОДИФІКОВАНИХ СОРБЕНТІВ	86
5.1.	Загальні відомості	86
5.2.	Протолітичні властивості природних сорбентів	88
5.3.	Протолітичні властивості модифікованих сорбентів	90
5.4.	Вплив способу обробки сорбентів на протолітичні властивості	92
	Контрольні питання до глави 5	95
	Список використаної літератури до глави 5	95
	Експериментальна частина	96
6.	ДОСЛІДЖЕННЯ АДСОРБЦІЇ ПАРІВ ВОДИ ТА ІОНІВ МЕТАЛІВ	97
6.1.	Загальні відомості	97
6.2.	Класифікація адсорбентів та ізотерм адсорбції	98
6.3.	Рівняння адсорбції	103
6.4.	Адсорбція парів води природними та хімічно-модифікованими сорбентами	106
6.5.	Адсорбція купрум(II) природним та модифікованим базальтовим туфом	115
	Контрольні питання до глави 6	121
	Список використаної літератури до глави 6	124
	Експериментальна частина	124
	Питання до самоконтролю	131
	Додаток	134

ДОДАТОК

CHEMICAL COMPOSITION: $[\text{Na}_{1.84}\text{K}_{1.76}\text{Mg}_{0.2}\text{Ca}_{1.24}(\text{H}_2\text{O})_{21.36}] [\text{Si}_{29.84}\text{Al}_{6.16}\text{O}_{72}]$
Agoura, California, U.S.A.

REFINED COMPOSITION: $[\text{Na}_{1.84}\text{K}_{1.76}\text{Mg}_{0.2}\text{Ca}_{1.24}(\text{H}_2\text{O})_{21.36}] [\text{Si}_{29.84}\text{Al}_{6.16}\text{O}_{72}]$

CRYSTAL DATA: $C12/m1$ (No. 12) unique axis b , cell choice 1

$a = 17.662 \text{ \AA}$ $b = 17.911 \text{ \AA}$ $c = 7.407 \text{ \AA}$

$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 116.40^\circ$ $\gamma = 90^\circ$

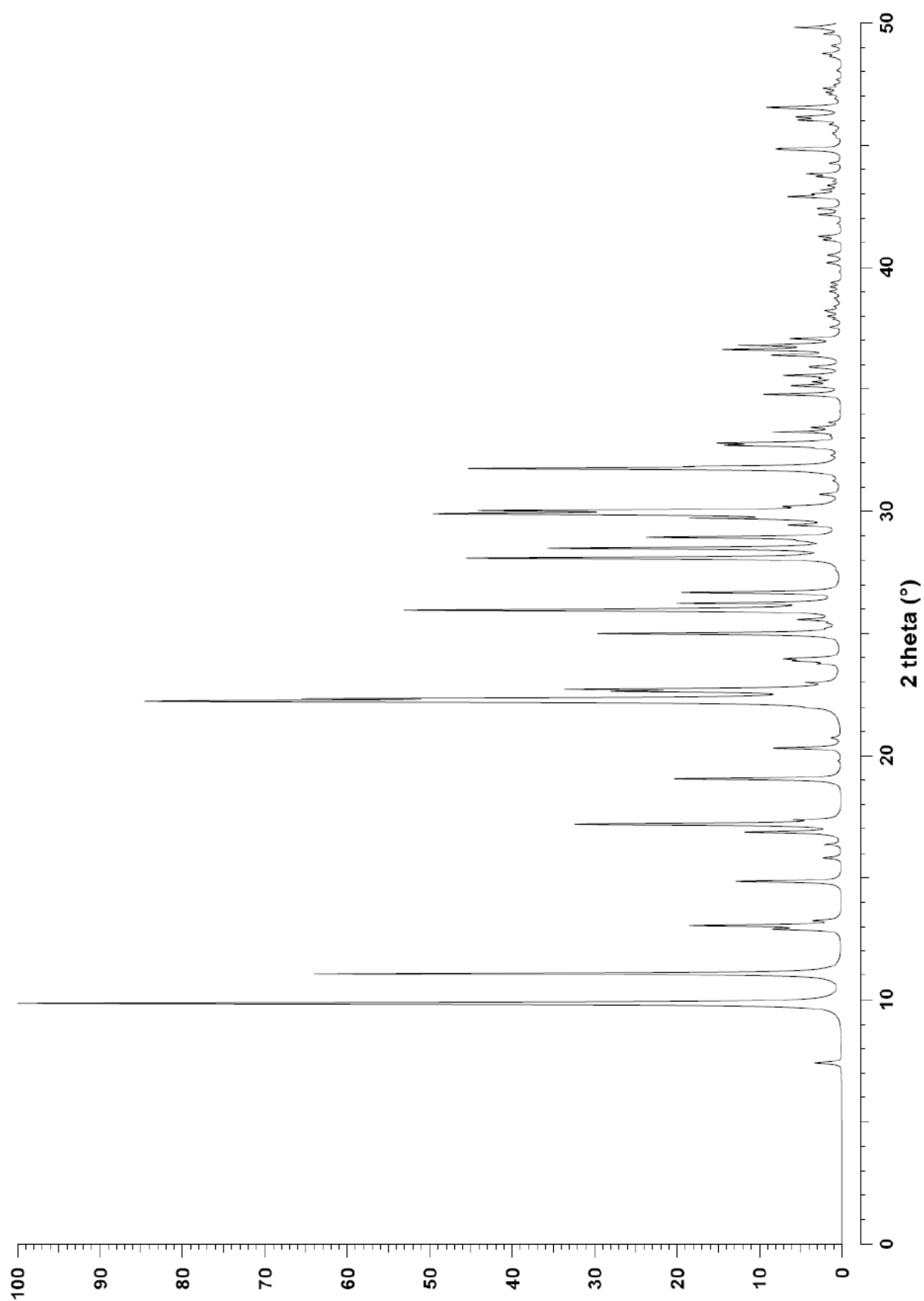
X-ray single crystal refinement, $R_w = 0.088$

REFERENCE: K. Koyama and Y. Takeuchi,
Z. Kristallogr. **145** 216–239 (1977).

h	k	l	2θ	d	M	I_{rel}	h	k	l	2θ	d	M	I_{rel}	h	k	l	2θ	d	M	I_{rel}
1	1	0	7.46	11.857	4	4.7	4	4	0	30.15	2.964	4	0.4	-7	3	2	39.92	2.258	4	0.4
0	2	0	9.88	8.955	2	100.0	3	5	0	30.16	2.963	4	17.8	-4	6	2	40.25	2.240	4	0.3
2	0	0	11.19	7.910	2	40.0	1	1	2	30.30	2.950	4	11.2	0	0	3	40.80	2.212	2	1.1
-1	1	1	12.94	6.842	4	1.4	-6	0	1	30.41	2.940	2	2.7	3	3	2	40.93	2.205	4	0.3
-2	0	1	13.06	6.780	2	14.5	4	0	1	31.05	2.880	2	1.9	-6	2	3	41.20	2.191	4	2.1
0	0	1	13.35	6.635	2	7.0	5	3	0	32.01	2.796	4	23.1	-1	3	3	41.49	2.176	4	1.5
2	2	0	14.94	5.929	4	6.3	-6	2	1	32.04	2.793	4	8.7	2	8	0	41.94	2.154	4	0.4
1	3	0	15.87	5.586	4	1.9	4	2	1	32.66	2.742	4	0.6	6	0	1	42.13	2.145	2	0.3
-2	2	1	16.40	5.405	4	0.6	-6	0	2	32.66	2.742	2	0.8	-2	4	3	42.34	2.134	4	2.1
0	2	1	16.63	5.331	4	1.6	-2	6	1	32.78	2.732	4	9.7	-2	8	1	42.52	2.126	4	0.5
-3	1	1	16.91	5.243	4	15.8	-5	3	2	32.79	2.731	4	0.4	4	0	2	42.66	2.120	2	0.8
1	1	1	17.36	5.110	4	24.8	0	6	1	32.90	2.722	4	4.9	7	3	0	42.78	2.114	4	1.9
3	1	0	17.53	5.059	4	6.0	1	3	2	33.51	2.674	4	4.0	-7	1	3	42.94	2.106	4	0.4
-1	3	1	19.10	4.648	4	15.6	2	0	2	33.62	2.666	2	1.0	-6	6	1	43.19	2.095	4	1.3
-4	0	1	20.40	4.354	2	5.6	0	4	2	33.62	2.665	4	1.2	-3	7	2	43.27	2.091	4	1.4
1	3	1	22.36	3.976	4	49.2	6	0	0	34.00	2.637	2	0.3	6	2	1	43.38	2.086	4	3.4
4	0	0	22.48	3.955	2	18.1	2	2	2	35.13	2.555	4	4.1	4	6	1	43.67	2.073	4	2.3
3	3	0	22.49	3.952	4	37.2	-3	5	2	35.21	2.549	4	0.7	3	7	1	44.07	2.055	4	1.5
-4	2	1	22.71	3.916	4	21.0	-1	5	2	35.44	2.533	4	2.3	1	1	3	44.08	2.054	4	0.9
2	4	0	22.82	3.897	4	24.4	6	2	0	35.49	2.529	4	2.9	5	5	1	44.66	2.029	4	1.0
2	2	1	23.21	3.832	4	4.9	1	7	0	35.54	2.526	4	1.8	-6	4	3	44.93	2.018	4	2.7
-2	4	1	23.81	3.736	4	3.1	-5	5	1	35.71	2.514	4	3.2	-7	5	2	44.96	2.016	4	2.3
0	4	1	23.98	3.712	4	1.5	3	5	1	36.16	2.484	4	2.0	-7	3	3	45.38	1.998	4	0.4
-2	0	2	24.04	3.702	2	6.8	-7	1	1	36.19	2.482	4	0.9	8	0	0	45.89	1.978	2	0.4
4	2	0	24.61	3.618	4	0.3	-4	6	1	36.49	2.462	4	1.3	6	6	0	45.92	1.976	4	0.8
-3	1	2	25.05	3.555	4	14.7	-6	4	1	36.57	2.457	4	2.4	1	9	0	45.96	1.975	4	0.9
-1	1	2	25.35	3.513	4	0.6	-4	0	3	36.69	2.449	2	0.4	-5	7	2	46.18	1.966	4	0.6
1	5	0	25.49	3.494	4	1.0	2	6	1	36.82	2.441	4	6.2	-8	4	1	46.34	1.959	4	2.6
-5	1	1	25.72	3.463	4	5.0	5	1	1	36.85	2.439	4	1.3	-8	4	2	46.38	1.958	4	1.2
-2	2	2	26.04	3.421	4	32.1	-2	0	3	37.02	2.428	2	3.6	-1	5	3	46.38	1.958	4	4.5
-4	0	2	26.29	3.390	2	13.6	4	4	1	37.11	2.422	4	5.7	-9	1	2	46.77	1.942	4	2.6
3	1	1	26.32	3.386	4	2.8	-7	1	2	37.20	2.417	4	4.1	6	4	1	46.97	1.934	4	2.2
0	0	2	26.88	3.317	2	9.6	4	6	0	37.76	2.383	4	1.5	-8	2	3	47.16	1.927	4	0.8
-4	2	2	28.15	3.170	4	27.2	-4	2	3	38.09	2.362	4	2.0	-1	9	1	47.30	1.922	4	0.6
-4	4	1	28.60	3.121	4	13.8	-5	1	3	38.22	2.355	4	0.6	2	0	3	47.35	1.920	2	0.4
0	2	2	28.70	3.111	4	0.5	3	1	2	38.27	2.352	4	1.1	-2	8	2	47.46	1.916	4	1.3
-3	3	2	28.80	3.100	4	2.7	-2	2	3	38.41	2.344	4	1.9	5	1	2	48.02	1.895	4	0.8
2	4	1	29.00	3.078	4	1.0	-6	4	2	38.50	2.338	4	0.4	-2	6	3	48.32	1.884	4	0.3
-1	3	2	29.07	3.072	4	14.0	-2	6	2	38.75	2.324	4	0.5	2	2	3	48.49	1.877	4	0.6
-5	3	1	29.39	3.039	4	0.7	-3	7	1	38.84	2.319	4	0.8	-4	8	2	48.74	1.868	4	0.5
-5	1	2	29.51	3.027	4	2.8	-7	3	1	38.97	2.311	4	0.2	3	9	0	48.92	1.862	4	1.2
-3	5	1	29.79	2.999	4	9.5	2	4	2	39.34	2.290	4	0.6	-9	3	2	49.06	1.857	4	0.6
3	3	1	29.92	2.986	4	1.3	5	3	1	39.59	2.276	4	0.4	-4	0	4	49.22	1.851	2	0.7
0	6	0	29.93	2.985	2	2.0	6	4	0	39.67	2.272	4	1.2	-5	1	4	49.69	1.835	4	1.0
1	5	1	30.05	2.973	4	26.4	-6	0	3	39.89	2.260	2	0.7	-7	5	3	49.97	1.825	4	0.8

Heulandite

HEU



MOR

Mordenite

CHEMICAL COMPOSITION: $[\text{Na}_8(\text{H}_2\text{O})_{24}] [\text{Si}_{40}\text{Al}_8\text{O}_{96}]$
Challis, Idaho, U.S.A.

REFINED COMPOSITION: $[\text{Na}_8(\text{H}_2\text{O})_{25}] [\text{Si}_{40}\text{Al}_8\text{O}_{96}]$

CRYSTAL DATA: *Cmcm* (No. 63)

$a = 18.11 \text{ \AA}$ $b = 20.53 \text{ \AA}$ $c = 7.528 \text{ \AA}$

$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$

X-ray single crystal refinement, $R = 0.07$

REFERENCE: V. Gramlich,

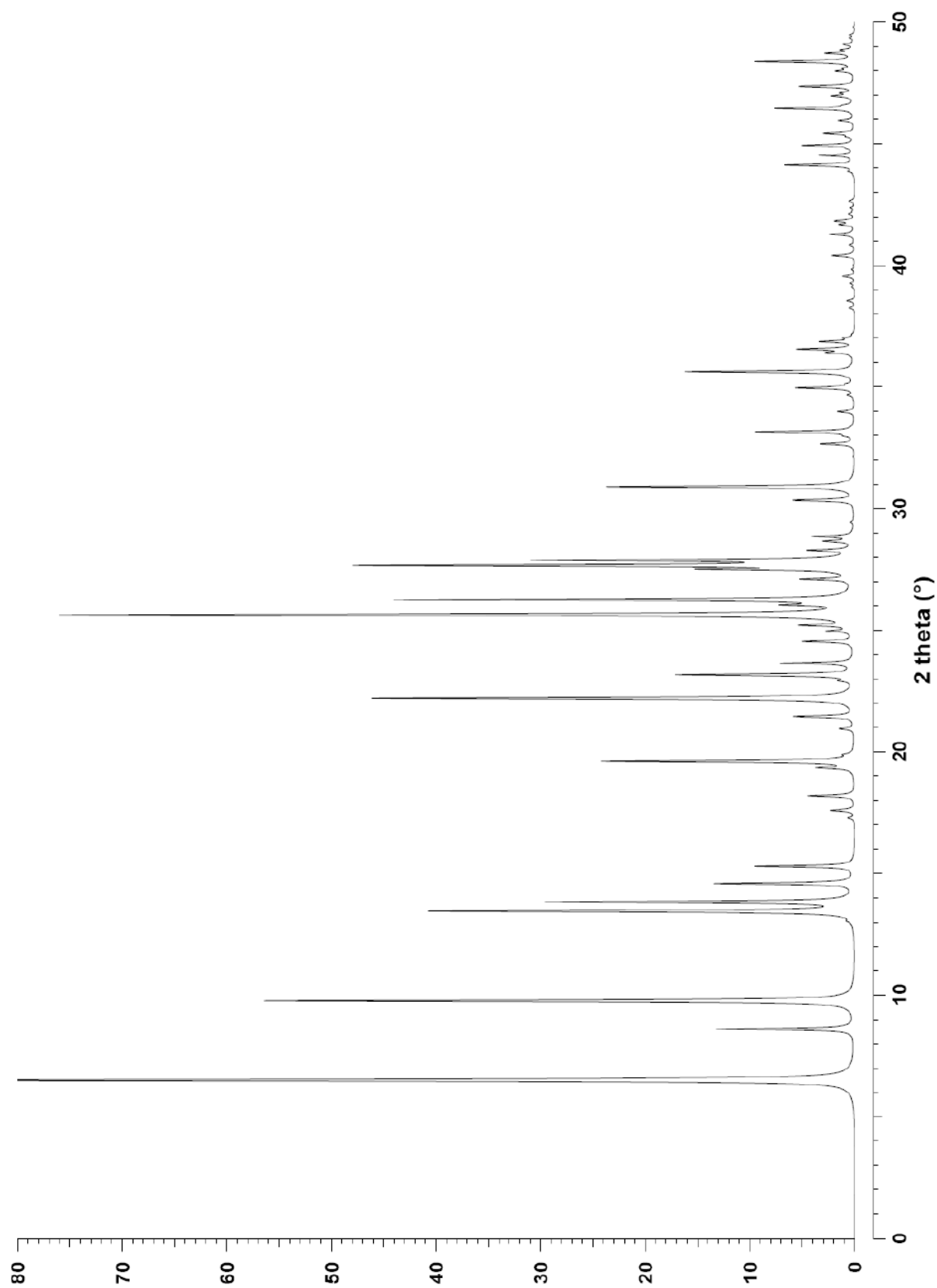
PhD dissertation, ETH, Zurich, (1971).

And V. Gramlich, Private communication.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2θ	<i>d</i>	<i>M</i>	<i>I</i> _{rel}	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2θ	<i>d</i>	<i>M</i>	<i>I</i> _{rel}	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2θ	<i>d</i>	<i>M</i>	<i>I</i> _{rel}
1	1	0	6.51	13.581	4	100.0	5	3	1	30.34	2.946	8	0.3	3	7	2	41.81	2.160	8	1.8
0	2	0	8.61	10.265	2	13.1	2	6	1	30.34	2.946	8	5.5	4	2	3	42.10	2.146	8	0.5
2	0	0	9.77	9.055	2	56.4	6	2	0	30.88	2.896	4	2.0	6	4	2	42.22	2.140	8	0.2
2	2	0	13.04	6.791	4	0.3	4	0	2	30.89	2.894	4	12.9	3	9	0	42.36	2.134	4	0.3
1	1	1	13.45	6.584	8	40.4	3	3	2	30.89	2.894	8	8.8	0	8	2	42.64	2.120	4	0.5
1	3	0	13.83	6.402	4	29.1	2	4	2	31.08	2.878	8	0.2	2	8	2	43.85	2.064	8	0.5
0	2	1	14.59	6.071	4	13.3	1	5	2	32.65	2.743	8	3.2	0	10	0	44.11	2.053	2	5.3
3	1	0	15.30	5.791	4	9.5	5	5	0	32.98	2.716	4	0.6	3	9	1	44.11	2.053	8	0.8
0	4	0	17.28	5.133	2	0.6	6	2	1	33.15	2.703	8	2.8	5	1	3	44.13	2.052	8	0.6
2	2	1	17.59	5.042	8	2.3	1	7	1	33.15	2.702	8	6.6	7	3	2	44.51	2.036	8	3.3
1	3	1	18.19	4.877	8	4.4	3	7	0	33.98	2.638	4	1.6	0	6	3	44.79	2.024	4	0.3
3	1	1	19.34	4.590	8	3.2	5	1	2	34.65	2.589	8	0.6	4	4	3	44.92	2.018	8	4.9
4	0	0	19.61	4.528	2	1.4	7	1	0	34.95	2.567	4	0.2	9	1	0	45.28	2.003	4	0.5
3	3	0	19.61	4.527	4	22.7	0	8	0	34.96	2.566	2	5.4	8	4	1	45.41	1.997	8	2.9
2	4	0	19.88	4.465	4	0.6	5	5	1	35.12	2.555	8	0.5	5	3	3	45.95	1.975	8	0.8
0	4	1	20.95	4.241	4	1.4	4	4	2	35.61	2.521	8	0.6	2	6	3	45.95	1.975	8	0.7
4	2	0	21.45	4.142	4	5.7	3	5	2	35.61	2.521	8	15.5	6	8	0	46.44	1.955	4	7.5
1	5	0	22.20	4.004	4	46.1	2	8	0	36.39	2.469	4	1.3	5	7	2	46.58	1.950	8	0.6
3	3	1	22.92	3.880	8	1.0	1	1	3	36.41	2.468	8	1.2	9	1	1	46.95	1.935	8	1.8
2	4	1	23.16	3.840	8	16.9	6	4	1	36.54	2.459	8	5.3	2	10	1	46.96	1.935	8	0.2
0	0	2	23.64	3.764	2	6.9	5	3	2	36.86	2.439	8	1.2	9	3	0	47.07	1.930	4	0.9
4	2	1	24.53	3.629	8	4.5	2	6	2	36.86	2.438	8	1.8	5	9	0	47.08	1.930	4	0.2
1	1	2	24.54	3.627	8	0.3	0	2	3	36.87	2.438	4	0.2	4	8	2	47.34	1.920	8	5.2
5	1	0	24.96	3.567	4	2.3	7	1	1	37.00	2.429	8	0.4	6	2	3	47.97	1.896	8	0.6
1	5	1	25.19	3.535	8	0.3	0	8	1	37.01	2.429	4	0.5	1	7	3	47.98	1.896	8	1.1
0	2	2	25.20	3.534	4	4.3	7	3	0	37.15	2.420	4	0.1	7	5	2	48.08	1.892	8	0.7
2	0	2	25.63	3.476	4	75.7	6	0	2	38.22	2.355	4	0.1	0	0	4	48.36	1.882	2	9.4
0	6	0	26.04	3.422	2	5.0	2	2	3	38.24	2.354	8	0.4	7	7	1	48.45	1.879	8	0.5
3	5	0	26.25	3.395	4	43.5	1	3	3	38.53	2.336	8	0.7	4	10	0	48.70	1.870	4	0.1
2	2	2	27.09	3.292	8	4.7	7	3	1	39.10	2.304	8	0.2	5	9	1	48.70	1.870	8	2.5
1	3	2	27.49	3.245	8	12.6	6	2	2	39.25	2.295	8	0.4	1	1	4	48.85	1.864	8	1.2
5	1	1	27.67	3.223	8	46.1	5	7	0	39.54	2.279	4	1.1	1	11	0	49.07	1.857	4	0.5
5	3	0	27.87	3.201	4	28.8	8	0	0	39.82	2.264	2	0.1	3	9	2	49.07	1.856	8	0.5
2	6	0	27.87	3.201	4	0.1	0	4	3	39.99	2.254	4	0.1	4	6	3	49.33	1.847	8	0.4
3	1	2	28.28	3.156	8	4.0	4	8	0	40.40	2.233	4	2.2	5	5	3	49.45	1.843	8	0.1
0	6	1	28.66	3.115	4	2.7	8	2	0	40.82	2.211	4	0.4	2	0	4	49.46	1.843	4	0.3
4	4	1	28.85	3.095	8	3.3	7	5	0	41.24	2.189	4	0.3	8	6	1	49.79	1.831	8	0.1
3	5	1	28.85	3.095	8	0.5	2	4	3	41.27	2.188	8	2.2							
0	4	2	29.43	3.035	4	0.2	6	6	1	41.67	2.168	8	1.4							

Mordenite

MOR



МЕЖПЛОСКОСТНЫЕ РАССТОЯНИЯ И ИНТЕНСИВНОСТИ ЛИНИЙ НА РЕНТГЕНОГРАММАХ ЭЛЕМЕНТОВ И СОЕДИНЕНИЙ

В таблице приведены значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей линий на рентгенограммах некоторых неорганических веществ. Таблица содержит данные лишь для соединений, наиболее широко применяемых в различных областях физики, химической технологии, машиностроения, металлургии и т. д.

Для каждого соединения приведены следующие данные: химическая формула соединения, излучение, на котором была получена рентгенограмма. Обозначения излучений: *Хр* — хромовое, *Же* — железное, *Ни* — никелевое, *Ко* — кобальтовое, *Ме* — медное, *Мо* — молибденовое (данные приведены только для *Ка*-составляющей). Иногда, кроме формулы, приводятся еще какие-либо сведения о соединениях (обозначение фазы, название минерала и т. д.).

В левом столбце таблицы приведены величины межплоскостных расстояний в ангстремах, в правом столбце — относительные интенсивности, как правило, в 100-балльной цифровой шкале или в буквенной шкале со следующими обозначениями: о. с. — очень сильная, с. — сильная, ср. — средняя, сл. — слабая, о. сл. — очень слабая линия.

Элементы расположены в порядке русского алфавита, формулы соединений каждого элемента — в порядке латинского алфавита.

Индексы линий на рентгенограммах некоторых веществ приведены в [122].

Качественный фазовый анализ по таблице проводится путем сравнения межплоскостных расстояний и интенсивностей линий исследуемого вещества и тех веществ из приведенных в таблице, присутствия которых можно ожидать на рентгенограмме.

Данные для органических соединений и минералов приведены в [123, 124].

В таблицу включены данные, выбранные из [8, 122—124, 394, 395] и из материалов периодической печати. Интерметаллические соединения, в формулах которых порядок расположения металлов бывает различным, приведены в таблице один раз в наиболее общепринятой записи.

Следует иметь в виду, что данные в таблице носят приближенный характер, так как отклонения от стехиометрического состава (образование твердых растворов и т. д.) приводят к изменению межплоскостных расстояний, а переход к другому излучению, замена фотографической регистрации ионизационной меняют соотношение интенсивностей.

Алюминий		3,96	22	2,394	29	1,754	11
Al (Mo)		3,82	82	2,362	17	1,731	17
		3,587	10	2,334	13	1,693	23
2,33	100	3,483	28	2,240	34	1,681	14
2,02	40	3,285	14	2,189	11	1,657	17
1,430	30	3,207	30	2,164	28	1,546	11
1,219	30	3,132	12	2,136	19	1,445	22
1,168	7	3,058	38	2,051	28	1,432	16
1,011	2	2,927	15	2,033	16	1,426	10
0,928	4	2,806	20	2,028	20	1,407	11
0,905	4	2,657	22	2,013	33	1,401	13
0,826	1	2,622	24	1,987	21	1,399	19
0,778	1	2,539	12	1,975	11	1,395	17
		2,533	11	1,918	22	1,374	10
α-AlB₁₂ (Me)		2,501	17	1,897	11	1,367	17
7,17	27	2,488	28	1,870	13	1,333	20
5,07	42	2,460	19	1,800	12	1,3031	10
4,33	68	2,425	34	1,839	38	1,2997	13
4,13	100	2,420	21	1,766	21	1,2951	10

1,1382	1	1,248	6	1,274	3	2,245	3
1,1255	5	1,228	3	1,210	31	2,115	41
1,0988	6	1,211	9	1,172	9	2,001	3
1,0831	3	1,193	6	1,139	6	1,90	3
1,0781	7	1,180	3			1,868	19
1,0426	13	1,146	3	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (высоко- темпер.) (Mo)		1,638	19
1,0175	1			2,86	6	1,60	3
0,9976	11	$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Me)		2,72	25	1,548	3
0,9819	2	4,71	13	2,595	19	1,483	9
0,9345	3	3,99	100	2,445	41	1,435	41
0,9178	2	3,214	10	2,29	31	1,39	100
0,9076	12	2,558	30	2,16	6	1,34	13
0,9052	3	2,434	3	1,988	50	1,308	9
0,8991	6	2,386	5	1,937	19	1,264	3
0,8804	4	2,356	8	1,79	6	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Mo)	
0,8698	2	2,317	56	1,596	6	4,00	100
0,8580	12	2,131	52	1,533	9	2,57	80
0,8502	4	2,077	49	1,497	13	2,34	100
0,8303	22	1,901	3	1,44	3	2,13	100
0,8137	4	1,815	8	1,389	100	2,08	20
0,8075	11	1,733	3	1,285	3	1,82	10
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Mo)		1,712	15	1,235	3	1,71	20
6,20	72	1,678	3	1,176	3	1,63	100
3,16	72	1,633	43	1,134	9	1,54	10
2,345	72	1,608	12	0,990	9	1,50	20
1,975	9	1,570	4	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (низко- темпер.) (Mo)		1,47	20
1,85	100	1,522	6	2,39	19	1,40	80
1,76	19	1,480	20	2,275	13	1,38	10
1,656	31	1,431	7	1,975	72	1,34	10
1,524	9	1,423	12	1,862	6	1,32	10
1,445	31	1,400	6	1,52	6	1,29	10
1,445	31	1,376	16	1,396	100	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Mo)	
1,428	19	1,340	5	1,139	13	4,88	100
1,38	25	1,329	6	0,987	6	4,39	50
1,306	50	1,304	3	0,882	6	3,33	12
1,222	3	1,289	6	0,806	6	3,18	7
1,202	3	1,279	1	$\Phi\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Mo)		2,45	32
1,175	9	1,256	4	2,835	41	2,38	32
1,156	9	1,243	5	2,71	50	2,29	3
1,13	13	1,218	2	2,57	3	2,25	8
1,11	6	1,204	4	2,445	50	2,17	12
1,041	3	1,1783	1	2,3	41	2,05	24
1,021	3	1,1739	7	2,245	31	1,99	12
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Mo)		1,1408	3	2,015	50	1,92	10
4,85	100	1,003	1	1,90	41	1,81	20
4,37	84	1,0923	3	1,794	13	1,75	20
3,32	13	$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Mo)		1,734	3	1,69	20
3,19	6	4,70	100	1,605	3	1,64	3
3,08	3	4,32	72	1,536	25	1,59	6
2,46	59	3,19	41	1,479	13	1,460	12
2,38	59	2,69	6	1,449	19	1,410	12
2,29	6	2,47	6	1,40	25	1,361	5
2,24	19	2,355	9	1,386	100	1,321	5
2,165	25	2,21	84	1,289	6	1,273	1
2,045	41	2,145	3	1,258	3	1,251	3
1,993	25	2,07	6	1,231	3	1,215	4
1,917	25	1,975	9	1,108	3	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (синте- тич.) (Mo)	
1,80	41	1,913	3	$\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Mo)		4,85	10
1,748	41	1,83	3	3,03	13	4,36	8
1,685	41	1,719	59	2,80	19	2,45	6
1,643	6	1,643	6	2,71	13	2,38	6
1,584	9	1,60	10	2,57	41	2,26	3
1,456	41	1,557	19	2,43	19	2,17	3
1,44	19	1,49	3	2,325	25	2,04	3
	31	1,45	50			1,985	
	3	1,389	25				
	3	1,33	50				
1,326	3						

1,911	3	1,86	66	0,9700	9	1,8769	с.
1,795	3	1,74	20	0,9355	3	1,7887	сл.
1,741	3	1,69	33	0,9248	2	1,5965	сл.
1,680	4	1,60	33	0,8855	3	1,4970	сл.
1,448	4	1,56	33	0,8590	11	1,4500	сл.
1,404	5	1,50	27	0,8507	3	1,4061	сл.
— $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (Me)		1,401	10	0,8198	16	1,3639	с.
5,396	33	1,370	20	0,7987	20	1,3386	сл.
3,423	100	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (Mo)		$\text{Al}_2(\text{SiF}_6)_3$ (Mo)		1,2965	сл.
3,368	100	5,8	30	3,52	100	1,2806	о. с.
2,893	50	4,23	14	2,98	7	1,2276	о. с.
2,687	50	3,50	100	2,77	7	1,2118	о. с.
2,546	83	2,92	25	2,11	10	1,1920	о. с.
2,284	17	2,65	30	1,76	13	1,1815	о. с.
2,204	100	2,35	2	1,58	10	1,1776	о. с.
2,112	42	2,22	8	Al_2SiO_5 (Mo)		1,1690	о. с.
1,869	42	2,03	8	5,3	25	Al_5SiMn (Xp)	
1,833	33	1,95	4	3,40	100	2,4179	сл.
1,678	58	1,87	2	2,88	20	2,3568	ср.
1,597	50	1,82	2	2,68	30	2,2852	сл.
1,568	25	1,75	8	2,54	45	2,1806	с.
1,518	83	1,66	8	2,41	13	2,1353	сл.
1,441	50	1,63	4	2,28	15	2,0784	о. с.
1,414	8	1,57	2	2,20	75	2,0328	ср.
1,392	33	1,53	10	2,11	30	1,9369	ср.
1,327	50	1,490	4	1,97	3	1,8705	ср.
1,306	8	1,430	4	1,88	13	1,6418	сл.
1,272	50	1,395	2	1,84	15	1,5786	сл.
1,254	33	1,350	4	1,69	25	1,5094	сл.
$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (Mo)		$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (Mo)		1,59	20	1,4915	сл.
5,413	50	13,7	20	1,52	75	1,4733	сл.
3,423	100	7,2	20	1,440	20	1,4317	ср.
3,386	100	4,95	2	1,395	8	1,3864	ср.
2,888	42	4,42	100	1,328	25	1,3437	ср.
2,693	75	3,95	60	1,275	20	1,3295	сл.
2,546	83	3,67	30	1,265	20	1,2846	с.
2,296	33	3,37	20	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (Mo)		1,2734	о. с.
2,208	100	3,00	30	7,2	80	1,2617	ср.
2,123	50	2,84	8	4,45	80	1,2527	с.
1,882	25	2,75	16	4,30	64	1,2422	с.
1,839	33	2,62	16	4,20	48	1,2247	о. с.
1,690	50	2,48	40	4,04	32	1,2175	о. с.
1,597	50	2,34	12	3,59	100	1,2034	ср.
1,580	17	2,18	8	2,56	48	1,1816	сл.
1,523	83	2,02	12	2,50	48	1,1746	с.
1,455	17	1,97	8	2,34	80	1,1670	с.
1,441	42	1,91	10	1,99	32	Аммоний	
1,404	8	1,86	10	1,90	8	$\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	
1,335	25	1,82	16	1,85	8	(Me)	
1,276	33	1,76	6	1,80	8	7,07	56
1,260	33	1,71	4	1,67	40	6,13	12
Al_2S_3 (Mo)		1,67	4	1,54	16	5,48	53
5,3	13	AlSb (Me)		1,490	56	4,998	35
4,70	23	3,54	100	1,310	8	4,327	100
3,47	13	3,067	34	1,289	16	4,079	78
3,22	100	2,169	74	1,240	16	3,691	37
2,95	27	1,850	31	$\text{Al}_4\text{Si}_2\text{Fe}$ (Xp)		3,395	5
2,82	83	1,771	5	3,6389	сл.	3,273	77
2,66	13	1,534	5	2,6444	ср.	3,060	28
2,54	20	1,407	15	2,2282	сл.	2,967	22
2,47	13	1,372	10	2,1714	сл.	2,883	14
2,37	13	1,252	21	2,0867	о. с.	2,810	33
2,18	13	1,1808	10	2,0433	с.	2,738	18
2,13	7	1,0845	3	1,9847	сл.	2,672	14
2,07	33	1,0371	14	1,9439	о. с.	2,608	11
1,99	20	1,0226	7				

CoO (Mo)		2,40	20	1,329	6	1,422	1
2,45	67	2,30	20	1,282	8	1,388	1
2,12	100	2,20	20	1,262	10	1,358	3
1,50	100	2,17	20	1,194	5	1,321	22
1,281	40	2,05	16	1,168	5	1,262	12
1,227	40	2,00	4	CoSO₄·(NH₄)₂SO₄·6H₂O (Mo)		1,231	4
1,060	10	1,92	20	6,3	13	1,194	9
0,975	10	1,88	14	6,0	13	1,171	8
0,951	30	1,80	8	5,4	38	1,145	12
0,869	20	1,76	16	4,20	100	1,108	10
0,819	7	1,66	30	3,79	63	1,062	10
Co(OH)₂ (Mo)		1,57	14	3,60	13	1,042	4
4,40	100	1,53	2	3,41	25	Co₃W (Mo)	
2,44	23	1,51	4	3,14	3	2,99	с.
2,31	83	1,472	10	3,04	38	2,55	ср.
1,80	40	1,409	6	2,80	31	1,857	сл.
1,50	8	1,370	4	2,55	3	1,671	о. сл.
1,425	40	1,330	14	2,45	20	1,597	ср.
1,367	27	1,255	4	2,23	15	1,546	ср.
1,215	5	1,230	4	2,15	18	1,472	сл.
1,196	1	1,205	2	2,08	10	1,307	ср.
1,162	4	1,170	4	1,99	5	1,293	сл.
1,120	4	CoS (Mo)		1,91	15	1,196	ср.
Co₃(PO₄)₂ (Mo)		3,11	40	1,86	3	1,174	с.
4,33	100	2,99	4	1,80	10	1,060	ср.
4,09	30	2,69	1	1,75	3	Co₇W₆ (Mo)	
3,85	30	2,15	9	1,72	5	2,525	о. сл.
3,44	100	2,03	13	1,68	3	2,381	о. с.
3,21	23	1,909	100	1,62	3	2,178	ср.
3,00	13	1,840	1	1,55	5	2,143	сл.
2,90	3	1,758	13	1,480	5	2,082	о. с.
2,78	20	1,625	17	1,430	3	2,035	с.
2,60	7	1,483	2	1,380	3	1,9623	сл.
2,51	33	1,346	2	1,255	3	1,9168	сл.
2,42	50	1,245	11	1,220	3	1,8308	сл.
2,30	3	1,146	5	1,188	3	1,7954	о. сл.
2,23	7	1,099	4	1,158	3	Кремний	
2,10	20	1,066	7	Co₂SnO₄ (Mo)		Si (Mo)	
2,03	10	1,039	4	3,40	80	3,138	100
1,93	7	1,023	4	2,67	60	1,920	60
1,87	3	CoSO₄ (Mo)		2,45	100	1,638	35
1,83	13	4,82	64	2,02	30	1,357	8
1,77	7	3,80	8	1,77	60	1,246	13
1,69	17	3,40	100	1,56	30	1,1083	17
1,63	10	3,30	16	1,430	60	1,0450	9
1,59	3	3,08	48	1,230	20	0,9599	5
1,54	10	2,57	16	1,080	10	0,9178	11
1,51	7	2,51	48	1,055	10	0,8586	9
1,478	7	2,40	2	0,850	10	0,8281	5
1,450	10	2,35	20	CoTiO₃ (Mo)		SiC (Mo)	
1,393	7	2,20	24	3,70	40	2,51	100
1,366	7	2,10	16	3,07	2	2,17	20
Co₂(PO₄)₂·8H₂O (Mo)		2,05	10	2,72	100	1,54	63
8,0	20	1,97	20	2,53	70	1,310	50
6,7	100	1,90	11	2,22	30	1,255	5
4,87	40	1,81	13	2,16	1	1,087	6
4,51	14	1,74	3	2,08	2	0,998	18
4,04	12	1,70	10	1,914	2	0,972	6
3,81	30	1,67	24	1,850	50	0,887	13
3,60	4	1,62	10	1,706	60	0,837	10
3,19	40	1,59	13	1,669	2	0,768	2
2,95	60	1,56	6	1,641	4	0,735	6
2,69	60	1,53	5	1,609	12	0,724	2
2,60	8	1,498	11	1,492	50	0,688	3
2,50	20	1,448	8	1,457	50	0,663	1
		1,412	8				
		1,360	3				

[illegible]

[illegible]

1,610	4	1,359	3	1,24	сл.	FeHO₂ (Mo)	
1,559	4	1,338	3	1,225	сп.	4,98	4
1,501	4	1,301	3	1,21	сл.	4,21	100
1,441	4	1,273	3	1,195	сл.	3,39	12
1,390	4	1,238	3	1,176	сл.	2,70	36
1,354	4			1,142	сл.	2,58	24
		FeCr (σ-фаза) (Ko)		1,081	сл.	2,45	80
FeCl₃·3,5H₂O (Mo)		2,26	сп.	1,074	сл.	2,25	12
6,45	100	2,14	с.	1,067	сл.	2,19	20
5,5	86	2,075	сп.	0,999	сл.	1,92	8
5,15	28	2,01	сп.	0,986	сл.	1,80	8
4,71	28	1,97	сп.	0,965	сл.	1,72	36
4,36	57	1,925	с.	0,954	сл.	1,68	4
3,85	40	1,88	сп.	0,911	сл.	1,65	4
3,59	34	1,84	сл.			1,60	8
3,44	9	1,76	о. сл.	FeF₃·4,5H₂O (Mo)		1,56	28
3,31	28	1,76	сл.	5,5	100	1,50	24
3,16	46	1,375	сл.	3,91	50	1,455	12
3,025	51	1,33	о. сл.	3,48	40	1,420	4
2,88	51	1,259	сп.	3,18	20	1,355	8
2,76	6	1,241	сп.	2,77	20	1,315	12
2,61	28	1,228	сл.	2,59	4		
2,525	6	1,208	сл.	2,47	25	Fe(H₂PO₂)₃ (Mo)	
2,43	40	1,188	о. сл.	2,08	12	5,7	100
2,32	17	1,172	сп.	1,95	8	4,46	10
2,24	17	1,138	сл.	1,88	30	3,82	4
2,135	23	1,071	сп.	1,84	2	3,44	20
2,03	17	1,039	сп.	1,75	25	3,20	2
1,992	11	1,005	сл.	1,70	20	3,11	2
1,931	11	0,999	сл.	1,66	2	2,76	12
1,895	17	0,991	о. сл.	1,59	2	2,65	4
1,800	17	0,985	сп.	1,55	2	2,50	2
1,740	9	0,962	сл.	1,53	4	2,42	4
1,700	11	0,945	сл.	1,445	12	2,28	4
1,647	40			1,354	12	1,95	2
1,600	11	Fe—Cr—Mo (χ-фаза) (Mo)		1,265	2	1,91	2
1,542	9	3,642	сл.	1,235	2	1,84	2
1,503	9	2,384	сл.	1,213	2	1,71	2
1,423	9	2,230	с.	1,160	2	1,68	2
1,393	6	2,102	о. с.			1,480	2
		1,902	сп.	Fe₄[Fe(CN)₆]₃ (Mo)		1,405	2
FeCl₃·6H₂O (Mo)		1,821	сп.	5,1	100	1,330	2
6,0	100	1,749	сл.	3,60	32		
4,40	38	1,487	сл.	2,55	48	FeMn₃ (Xp)	
4,00	20	1,447	сл.	2,28	32	2,13	100
3,50	38	1,345	сл.	2,07	3	1,86	100
3,14	75	1,288	сп.	1,80	14	1,83	75
3,00	3	1,261	сп.	1,70	13	1,31	100
2,76	50	1,214	о. с.	1,61	14	1,30	100
2,57	31			1,53	3		
2,42	38	Fe—Cr—Mo (N-фаза) (Mo)		1,470	2	FeMn₄ (Xp)	
2,19	25	2,62	сл.	1,410	10	3,63	20
2,04	3	2,50	сл.	1,360	8	2,81	60
1,99	3	2,36	сп.	1,271	2	2,09	80
1,94	38	2,15	с.	1,235	3	1,99	80
1,90	20	2,10	сп.	1,201	2	1,89	80
1,84	3	2,04	сп.	1,170	2	1,74	40
1,79	5	1,99	сп.	1,138	2	1,68	80
1,75	10	1,95	сп.	1,110	2	1,52	50
1,69	8	1,88	сп.	1,087	2	1,48	70
1,63	3	1,77	сл.	1,060	2	1,40	70
1,60	3	1,43	о. сл.	1,040	2	1,34	50
1,56	3	1,37	сл.	1,021	2	1,26	50
1,53	3	1,34	сл.	1,000	2	1,23	100
1,50	3	1,32	сл.	0,981	2	1,21	70
1,450	3	1,29	сл.	0,947	2	1,17	100
1,417	3	1,275	сл.	0,930	2	1,15	70
1,390	3	1,255	сп.				

FeMo (Mo)		2,08	13	3,73	80	FeO(Cr₂O₃, Al₂O₃) (Mo)	
2,46	сл.	2,04	3	3,30	80	4,76	30
2,35	сл.	1,98	3	3,09	40	2,91	25
2,18	ср.	1,91	7	2,75	14	2,48	100
2,14	ср.	1,86	3	2,62	6	2,05	25
2,09	ср.	1,81	7	2,52	14	1,67	4
2,04	ср.	1,76	3	2,37	16	1,58	35
1,99	сл.	1,73	3	2,26	6	1,455	40
Fe₃Mo₂ (Mo)		1,69	3	2,15	4	1,255	4
2,39	с.	1,63	3	2,06	20	1,212	4
2,28	ср.	1,55	3	2,00	4	1,186	2
2,19	с.	1,51	3	1,95	35	1,072	8
2,15	о. с.	1,480	7	1,82	4	0,942	2
2,09	о. с.	1,441	7	1,72	20	FeOCl (Mo)	
2,06	ср.	1,384	3	1,65	18	8,2	100
2,04	ср.	1,335	3	1,61	12	3,42	75
1,97	с.	1,254	3	1,497	12	2,53	63
1,925	ср.	1,222	3	1,455	8	2,36	31
1,83	сл.	1,197	3	1,425	10	2,05	8
1,80	сл.	1,182	3	1,376	8	1,89	31
Fe₂N (ε-фаза) (Mo)		1,159	3	1,337	2	1,81	20
2,38	20	1,134	3	1,310	4	1,64	23
2,19	25	1,112	3	Fe(NO₃)₃·9H₂O (Mo)		1,605	5
2,09	100	FeNH₄(SO₄)₂·(< 12H₂O) (Mo)		6,6	100	1,514	31
1,61	25	9,2	67	5,6	16	1,478	13
1,370	25	8,2	47	4,91	24	1,393	10
1,240	25	7,0	100	4,52	80	1,242	15
1,160	10	5,9	7	4,10	100	1,170	5
1,095	3	5,5	7	3,81	40	Fe₂O₃ (Mo)	
1,040	5	4,72	13	3,64	50	3,68	18
0,918	5	4,51	27	3,45	16	2,69	100
0,875	8	4,14	33	3,29	80	2,51	75
0,855	8	3,72	7	3,05	60	2,20	18
0,822	3	3,57	13	2,92	24	1,84	63
0,762	3	3,40	40	2,80	8	1,69	63
Fe₄N (γ'-фаза) (Mo)		3,29	40	2,62	100	1,60	13
2,18	100	3,20	13	2,55	32	1,485	50
1,88	40	3,10	13	2,40	50	1,452	50
1,332	20	2,95	10	2,27	8	1,351	3
1,136	30	2,70	10	2,21	28	1,308	18
FeNH₄(SO₄)₂·6H₂O (Mo)		2,58	7	2,10	20	1,259	13
6,2	20	2,42	20	2,05	20	1,230	3
6,0	20	2,34	7	1,96	4	1,190	8
5,4	50	2,29	13	1,90	32	1,163	5
5,12	20	2,21	7	1,84	8	1,140	13
4,46	20	2,15	7	1,79	20	1,104	10
4,20	100	2,13	7	1,74	8	1,056	8
3,97	3	2,10	7	1,70	28	0,962	10
3,80	67	2,07	7	1,63	8	0,954	5
3,61	7	2,02	10	1,59	8	0,900	3
3,43	27	1,90	7	1,53	8	0,881	5
3,15	13	1,86	7	1,468	8	0,843	5
3,03	58	1,80	7	1,416	8	β-Fe₂O₃·H₂O (Mo)	
2,87	3	1,70	7	1,372	8	7,4	63
2,80	27	1,65	7	1,325	12	5,25	25
2,71	3	1,61	7	1,276	4	3,33	100
2,64	3	1,57	10	1,201	12	2,64	15
2,56	7	1,52	10	FeO (Mo)		2,55	75
2,52	3	1,450	10	2,47	50	2,37	5
2,45	23	1,396	7	2,14	100	2,29	25
2,32	3	FeNH₄(SO₄)₂·12H₂O (Mo)		1,51	63	2,10	5
2,23	20	7,1	80	1,293	15	1,96	25
2,16	16	5,5	50	1,238	8	1,87	5
		5,0	25	1,072	3	1,751	10
		4,37	100	0,984	5	1,648	45
		4,12	60	0,959	3		
				0,876	3		

Te(OH)₆ (Mo)		1,292	2	0,914	сл.	1,05	о. сл.
4,74	40	1,267	20	0,900	сл.	0,964	сл.
4,53	100	1,259	20	0,896	сл.	0,939	о. сл.
4,19	32	1,227	10	0,875	сл.	0,858	сл.
3,92	48	1,188	14	0,856	о. сл.	TiB₂ (Hu)	
3,20	5	1,153	2	0,843	сл.	3,23	о. сл.
3,08	5	1,133	2	0,829	с.	2,62	сл.
2,77	20	1,119	5	0,806	сл.	2,03	о. сл.
2,65	13	1,093	10	TiB (ромбич.)		1,61	сл.
2,59	13	1,075	2	(Me)		1,51	сл.
2,36	48	Титан		3,63	17	1,37	сл.
2,26	10	Ti (Mo)		3,05	30	1,31	о. сл.
2,09	6	2,556	40	2,54	62	1,21	сл.
2,03	10	2,341	40	2,35	100	1,10	сл.
1,96	11	2,241	100	2,16	71	1,02	о. сл.
1,88	11	1,728	40	2,14	81	0,991	сл.
1,80	28	1,477	40	1,96	36	0,946	с.
1,75	28	1,336	50	1,86	38	0,879	сл.
1,60	20	1,249	40	1,76	33	0,843	с.
1,55	2	1,233	30	1,53	19	Ti₂B (Me)	
1,51	20	1,176	10	1,46	13	4,32	сл.
1,465	2	1,125	10	1,36	29	3,06	сл.
1,388	2	1,065	20	1,33	13	2,34	о. сл.
1,327	16	0,989	30	1,31	1	2,23	с.
1,307	6	0,942	30	1,24	1	2,16	о. сл.
1,240	6	0,917	30	1,22	1	2,02	сл.
1,197	6	0,880	10	1,18	16	1,93	сл.
1,182	6	TiAl₃ (Xp)		1,14	1	1,83	сл.
1,100	3	2,513	сл.	1,10	1	1,62	о. сл.
1,048	5	2,289	о. сл.	1,08	1	1,57	о. сл.
1,022	5	2,142	сл.	1,05	1	1,53	о. сл.
4TeO₂·N₂O₅·1,5H₂O		2,102	о. сл.	1,02	1	1,47	сл.
(Mo)		1,913	с.	1,01	13	1,44	сл.
7,6	2	1,752	о. сл.	0,994	1	1,41	о. сл.
7,1	2	1,685	сл.	0,981	1	1,37	сл.
6,1	6	1,570	о. сл.	0,966	1	1,33	сл.
5,8	6	1,568	о. сл.	0,953	1	1,27	с.
5,6	6	1,471	о. сл.	0,945	1	1,22	сл.
5,3	6	1,429	с.	0,934	1	1,14	сл.
5,0	6	1,389	о. сл.	0,920	1	1,10	сл.
4,54	2	1,357	сл.	0,914	11	Ti₂B₅ (Xp)	
4,38	5	1,281	о. сл.	0,881	12	3,49	с.
4,07	2	1,265	сл.	0,876	1	2,58	сл.
3,87	5	1,167	с.	0,866	1	2,54	с.
3,40	80	TiB_{0,5} (Me)		0,847	14	2,42	о. сл.
3,28	3	2,57	сл.	0,839	1	2,33	о. сл.
3,00	100	2,39	сл.	0,833	1	2,26	сл.
2,72	3	2,26	сл.	0,827	1	2,08	сл.
2,63	2	2,17	сл.	0,816	1	1,90	сл.
2,55	2	1,86	о. сл.	TiB		1,75	сл.
2,41	32	1,75	с.	(структура NaCl)		1,73	о. сл.
2,29	6	1,48	сл.	(Mo)		1,58	о. сл.
2,13	8	1,35	с.	2,45	с.	1,49	с.
2,07	3	1,26	сл.	2,12	о. сл.	1,46	о. сл.
2,00	2	1,24	сл.	1,50	сл.	1,45	сл.
1,87	80	1,19	о. сл.	1,28	сл.	1,40	сл.
1,72	2	1,13	о. сл.	1,22	о. сл.	1,37	с.
1,70	3	1,08	о. сл.	1,06	о. сл.	1,33	сл.
1,66	32	1,02	сл.	0,973	о. сл.	1,29	сл.
1,59	2	1,00	сл.	0,948	сл.	1,28	сл.
1,52	13	0,952	сл.	0,866	о. сл.	1,27	о. сл.
1,485	24	0,932	сл.	TiB		1,26	сл.
1,443	2	0,916	сл.	(структура ZnS)		1,24	сл.
1,430	2	(Me)		2,43	сл.	1,23	сл.
1,410	2			2,10	сл.	1,21	сл.
1,387	2			1,48	с.	1,17	с.
1,356	3			1,27	сл.		
1,308	2			1,21	о. сл.		

1,611	4	1,48	сл.	Mn_2B (Me)	0,928	62
1,531	4	1,44	ср.		0,901	26
1,482	6	1,42	с.	3,64	0,884	20
1,456	6	1,39	ср.	2,57	0,883	17
1,430	28	1,37	сл.	2,07	0,878	57
1,403	6	1,21	ср.	1,82	0,869	38
1,370	4			1,63	0,843	47
1,310	4			1,38	0,833	34
1,284	4			1,29		
		Марганец		1,21		
Mg_2Zn_3 (Mo)		α -Mn (Mo)		1,20		
4,76	сл.	2,36	2	1,16		
4,59	сл.	2,22	2	1,10	3,63	11
4,26	сл.	2,09	100	1,05	3,54	5
4,14	ср.	1,89	20	1,01	2,95	34
4,01	о. сл.	1,81	10	0,974	2,91	4
3,89	о. сл.	1,74	16	0,933	2,27	30
3,34	о. сл.	1,340	2	0,932	2,08	61
2,57	о. сл.	1,283	7	0,916	2,02	90
2,47	с.	1,258	10	0,884	1,91	17
2,33	с.	1,210	28	0,883	1,82	13
2,29	о. сл.	1,190	2	0,858	1,80	25
2,26	о. сл.	1,130	3	0,835	1,63	30
2,23	с.	1,048	6		1,62	31
2,20	с.	0,983	2		1,48	5
2,18	с.	0,960	2	Mn_3B_4 (Mo)	1,29	23
2,14	ср.	0,936	3	3,21	1,28	11
2,09	сл.	0,834	2	2,952	1,25	19
2,05	сл.	0,820	2	2,47	1,21	37
2,02	ср.	0,813	2	2,44	1,20	61
1,96	о. сл.	0,801	2	2,14	1,15	19
1,90	сл.	0,793	2	2,118	1,12	21
1,86	сл.	0,770	2	2,012	1,10	15
1,82	о. сл.			1,96	1,05	100
1,78	о. сл.	β -Mn (Mo)		1,94	1,01	5
1,75	сл.	2,81	7	1,77	0,987	25
1,72	о. сл.	2,10	100	1,607	0,955	17
1,48	сл.	2,00	66	1,561	0,931	36
1,45	сл.	1,90	27	1,516	0,928	11
1,42	сл.	1,68	7	1,510	0,909	17
1,39	сл.	1,485	3	1,48	0,908	6
1,35	с.	1,410	3	1,37	0,884	18
1,32	о. сл.	1,237	30	1,34	0,861	20
1,30	сл.	1,170	20	1,323		
1,254	о. сл.	1,064	3	1,29		
1,246	сл.	1,051	3	1,287		
		$MnAl_2O_4$ (Mo)		1,286		
Mg_7Zn_3 (Mo)		2,92	17	1,280	7,8	24
9,88	ср.	2,49	50	1,27	6,9	8
6,99	ср.	2,39	50	1,24	6,1	24
5,74	с.	1,398	100	1,22	5,2	8
5,02	ср.			1,18	4,30	48
4,44	с.			1,103	4,00	8
4,08	сл.	MnB (Xp)		1,091	3,58	40
3,75	о. с.	3,324	сл.	1,089	3,18	16
3,50	сл.	2,78	ср.	1,088	3,08	100
2,74	сл.	2,418	ср.	1,087	2,82	80
2,56	ср.	2,309	ср.	1,059	2,17	32
2,52	сл.	2,215	ср.	1,05	2,07	48
2,44	ср.	2,032	ср.	1,01	1,99	48
2,42	с.	1,942	ср.	1,008	1,85	24
2,33	с.	1,824	ср.	0,981	1,77	16
2,28	о. с.	1,692	ср.	0,970	1,70	8
2,22	сл.	1,626	ср.	0,962	1,62	16
1,99	ср.	1,318	ср.	0,956	1,489	8
1,91	сл.	1,260	ср.	0,949	1,409	8
1,88	о. сл.	1,253	о. с.	0,946	1,372	12
1,84	о. сл.	1,237	сл.	0,941	1,287	8
1,74	сл.	1,223	ср.	0,938	1,258	16
1,64	о. сл.	1,205	о. сл.		1,150	8

MnCO₃ (Mo)		2,12	50	2,37	7	1,259	4
3,65	30	1,82	20	2,05	20	1,232	2
2,84	100	1,78	7	1,68	10	1,201	1
2,36	14	1,72	20	1,58	40	1,168	2
2,16	12	1,68	17	1,452	50		
2,00	12	1,62	23	1,302	3	Mn(H₂PO₃)₂·H₂O (Mo)	
1,82	2	1,54	7	1,256	8	7,8	6
1,76	50	1,460	3	1,242	2	6,5	72
1,53	6	1,400	23	1,190	2	5,8	40
1,452	4	1,360	3	1,101	3	4,72	34
1,365	4	1,240	3	1,073	13	4,05	11
1,298	2	1,210	7	1,031	3	3,82	28
		1,162	7	0,951	4	3,45	100
MnCl₂ (Mo)		1,076	3			3,20	46
5,8	100	1,058	3	MnF₂ (Mo)		3,00	34
3,12	50			3,45	100	2,87	6
2,89	20	MnCl₂·4H₂O (Mo)		2,74	48	2,78	46
2,57	70	5,50	40	2,42	3	2,38	17
2,35	16	4,91	85	2,38	20	2,29	23
1,84	80	4,37	100	2,18	6	2,00	6
1,76	32	4,03	6	1,82	80	1,94	11
1,50	16	3,53	6	1,72	16	1,85	6
1,455	16	3,24	11	1,64	8	1,79	17
1,290	8	3,04	46	1,54	6	1,74	6
1,164	12	2,90	71	1,490	10	1,63	6
1,145	16	2,74	51	1,455	20	1,60	6
1,063	8	2,58	46	1,365	2	1,57	11
		2,47	34	1,250	5	1,55	11
MnCl₂·H₂O (Mo)		2,39	23	1,218	2	1,425	6
7,1	66	2,32	11	1,195	5		
5,7	100	2,19	28	1,150	2	Mn₃N₂ (Mo)	
4,45	27	2,12	23	1,130	2	2,40	100
3,55	50	2,03	23	1,115	2	2,10	33
3,27	27	1,97	40	1,090	2	2,02	20
2,93	100	1,88	40	0,980	3	1,481	13
2,78	58	1,80	23	0,935	2	1,452	25
2,66	3	1,74	11	0,912	2	1,258	17
2,55	83	1,70	17			1,224	5
2,42	33	1,67	17	MnHPO₄·3H₂O (Mo)		1,195	9
2,36	58	1,460	11	5,49	70	1,048	2
2,29	50	1,430	11	4,81	60		
2,20	13	1,400	6	4,61	100	Mn₄N (Mo)	
2,11	17	1,350	6	3,74	30	2,23	100
2,02	17	(Mn, Co)·(Mn, Co)₂O₄		3,49	100	1,921	66
1,91	66	2Mn:Co (Mo)		3,11	40	1,358	27
1,83	83	4,85	17	2,84	34	1,159	27
1,75	3	4,38	3	2,75	60	1,110	3
1,68	13	3,90	7	2,61	20		
1,62	20	2,99	20	2,54	2	MnNH₄PO₄·H₂O (Mo)	
1,55	13	2,71	20	2,41	20	4,84	10
1,455	17	2,48	100	2,33	6	4,33	40
1,410	10	2,31	3	2,24	20	3,71	4
1,300	10	2,04	10	2,16	4	3,44	20
1,215	13	1,75	3	2,11	18	2,85	100
1,160	13	1,69	13	2,01	16	2,72	4
1,126	6	1,60	13	1,962	16	2,52	6
1,075	13	1,57	13	1,910	12	2,45	12
1,038	3	1,52	17	1,824	16	2,37	8
MnCl₂·2H₂O (Mo)		1,489	10	1,788	16	2,31	12
5,6	100	1,438	10	1,746	2	2,15	20
4,39	66	1,269	10	1,707	26	2,06	1
3,22	3			1,666	4	1,876	8
2,90	33	(Mn, Co)·(Mn, Co)₂O₄		1,619	20	1,818	6
2,79	83	2Co:Mn (Mo)		1,589	6	1,742	6
2,41	42	4,76	10	1,473	2	1,711	2
2,35	33	2,91	30	1,438	10	1,681	4
2,19	33	2,48	100	1,354	2		

1,645	20	2,36	13	3,59	50	2,145	о. с.
1,604	2	2,22	31	3,22	100	2,122	о. с.
1,569	6	2,03	15	2,95	5	1,918	с.
1,542	4	1,79	18	2,72	25	1,902	с.
1,517	4	1,70	5	2,62	5	1,612	сл.
1,430	12	1,64	5	2,56	40	1,517	сл.
1,400	2	1,57	50	2,19	20	1,509	сл.
1,383	2	1,54	50	2,10	5	1,409	сл.
1,358	1	1,466	3	1,90	5	1,396	сл.
1,190	4	1,438	18	1,82	5	1,357	ср.
1,144	2	1,384	4	1,77	5	1,288	ср.
		1,340	8	1,66	15	1,234	ср.
MnO (Mo)		1,300	3	1,62	10	1,221	сл.
2,56	66	1,277	13	1,56	5	1,189	сл.
2,22	100	1,237	4	1,52	5	1,186	сл.
1,57	66	1,192	5	1,480	5	1,174	сл.
1,339	23	1,123	4	1,390	5		
1,281	17					CuAl₂O₄ (Mo)	
1,110	7	MnS (Me)		2MnSO₄·(NH₄)₂SO₄ (Mo)		2,85	33
1,019	7	3,015	13			2,43	100
0,994	17	2,612	100	5,88	40	2,01	27
0,906	7	1,847	48	4,56	40	1,85	7
0,853	3	1,575	6	4,16	40	1,64	7
		1,509	19	3,60	2	1,55	20
MnO₂ (Mo)		1,306	8	3,39	8	1,423	67
3,11	100	1,1682	19	3,19	100	1,230	7
2,40	50	1,0662	15	3,06	7		
2,21	4	0,9235	1	2,81	2	Cu₃As (Mo)	
2,12	12	0,8705	7	2,71	60	2,90	100
1,98	4	0,8260	8	2,45	2	1,82	80
1,62	50	0,7875	3	2,32	2	1,29	80
1,56	12	MnSO₄·4H₂O (Mo)		2,21	2	1,095	80
1,440	8	4,9	40	2,16	1		
1,390	4	3,80	2	2,07	12	Cu(BO₂)₂ (Mo)	
1,303	16	3,51	100	2,03	2	6,4	44
1,050	4	3,36	20	1,988	5	5,3	78
1,001	4	3,15	50	1,949	3	3,88	100
		2,59	50	1,885	24	3,17	33
Mn₂O₃ (Mo)		2,45	4	1,765	16	2,91	22
3,82	30	2,37	8	1,644	20	2,66	33
2,68	100	2,25	16	1,598	4	2,51	100
2,32	23	2,14	6	1,505	5	2,37	11
1,994	12	2,12	6	1,447	4	2,17	11
1,836	17	2,02	8	1,393	4	1,95	11
1,707	1	1,98	4	1,352	3	1,73	33
1,656	72	1,92	2	1,322	2	1,58	11
1,609	1	1,88	4	1,296	2	1,55	11
1,520	3	1,75	3	1,263	1	1,53	11
1,447	6	1,72	16	1,178	5	1,425	11
1,414	60	1,68	4	1,076	4		
1,383	6	1,65	6	1,010	2		
1,353	4	1,61	6			CuBe(δ-фаза) (Me)	
1,300	1	1,57	2	Медь		3,424	о. с.
1,276	3	1,54	4	Си (Mo)		2,101	о. с.
1,252	1	1,484	10			1,802	о. с.
1,171	2	1,430	2	2,08	100	1,732	о. сл.
1,155	3	1,390	2	1,81	53	1,504	с.
1,139	1	1,356	2	1,277	33	1,377	ср.
1,076	8	1,305	4	1,089	33	1,223	с.
1,049	6	1,240	2	1,043	9	1,160	с.
		1,203	2	0,905	3	1,065	с.
Mn₂O₄ (Mo)		MnSO₄·(NH₄)₂SO₄·6H₂O (Mo)		CuAl₂ (Xp)		1,019	ср.
4,92	20					0,952	ср.
3,08	31	6,4	5	4,284	ср.	0,918	ср.
2,87	8	5,9	30	3,036	сл.	0,869	сл.
2,75	63	4,60	40	2,602	сл.	0,844	ср.
2,56	8	4,20	50	2,373	с.	0,805	о. с.
2,48	100					0,783	о. с.

