
ВЛИЯНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛ ФТАЛЕВЫХ КИСЛОТ НА ИХ АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

Чочишвили К. М.

Институт геофизики им. М. Нодиа




После изучения строения и физико-химических свойств указанных кислот на дериватографе и анализа полученных данных термогравиметрического исследования, появилась идея испытать эти кислоты в качестве адсорбентов для воздействия на тёплые туманы. В первую очередь были проанализированы теоретические основы вопроса. Согласно молекулярной теории адсорбции газов на неспецифических адсорбентах, она должна давать ответы на вопросы: почему данное вещество на одном твёрдом теле адсорбируется лучше (хуже), чем на другом, и почему на одном и том же твёрдом теле одно вещество адсорбируется сильнее (слабее), чем другое. Ответ на эти вопросы может дать только теория, основанная на рассмотрении элементарного акта (теория на молекулярном уровне). Только эта теория адсорбции способна описать те физико-химические свойства адсорбата и адсорбента, которые определяют адсорбцию и также могут дать уравнения, связывающие термодинамические характеристики адсорбции с этими физико-химическими свойствами [1, 2, 3].

До недавнего времени считалось, что при Ван-дер-Ваальсовой адсорбции энергия взаимодействия между данным веществом и адсорбентами разной природы не очень разнятся. Предполагалось, что химическая природа поверхности адсорбента для физической адсорбции не существенна, и величина адсорбции данного вещества на единицу поверхности любого адсорбента является одной и той же.

Однако, в последующем был накоплен большой экспериментальный материал [4], указывающий на то, что изменение химической природы поверхности адсорбента путём проведения химических реакций приводит к изменению адсорбционной активности веществ. Поэтому естественно, что при частичном или полном замещении поверхностных гидроксильных групп силикагеля органическими радикалами или атомами фтора, адсорбция паров как полярных, так и неполярных веществ, уменьшается. Полоса свободных гидроксильных групп адсорбции на таких модифицированных веществах изменяется так, как и при адсорбции на обычных, немодифицированных силикагельных адсорбентах. При модифицировании использовались различные органические и неорганические вещества. В нашем случае – SiO_2 , аморфный уголь и другие.

Установили также, что наиболее сильно это уменьшение выражено для паров воды, спиртов и других органических веществ, имеющих гидроксильные группы. В связи с тем, что электронная d-оболочка кремния не заполнена, распределение электронной плотности в гидроксильных группах поверхности силикагеля такова, что в них отрицательный заряд сильно смещён к атому кислорода, а атом водорода частично протонизирован и образует протонный кислотный центр [5, 6]. Это обстоятельство обеспечивает специфическое взаимодействие поверхности кремнезёма со связями или звеньями молекул, обладающих сосредоточенной на периферии электронной плотностью.

Исследование в течение многих лет органических льдообразующих веществ [7] дало возможность установления характера влияния пространственной структуры их молекул. Физико-химические характеристики этих бензолдикарбоновых кислот приведены в таблице:

Кислота	Формула	Внешний вид и плотность	Растворимость в граммах на 100 мл	
			Воды	Этанола
1. Ортофталевая или фталевая 1,2-бензолдикарбоновая кислота	$C_6H_4(COOH)_2$ 	Бесцветные ромбические кристаллы из воды; 1,593	0,54 ¹⁴	11,69 ¹⁸
2. Метафталевая или изофталевая 1,3-бензолдикарбоновая кислота	$C_6H_4(COOH)_2$ 	Бесцветные иглы из горячей воды и спирта	0,013 ²⁵ 0,22 в горячей воде	растворима
3. Парафталевая или терефталевая 1,4-бензолдикарбоновая кислота	$C_6H_4(COOH)_2$ 	Иглы или аморфные кристаллы; 1,51	0,016	труднорастворима

Нами была предпринята попытка изучения изомеров с различной пространственной симметрией расположения в молекулах функциональных радикалов, способных образовывать водородные связи. Была проведена большая серия экспериментов, которая дала положительный результат: молекулы, в которых такие радикалы располагаются более симметрично, являются и более активными. Детально были изучены изомеры фталевой кислоты, которые различаются степенью симметрии расположения радикалов COOH в бензольном кольце молекулы.

Интересно то, что активность возрастала при переходе от фталевой кислоты к изофталевой и была максимальной у терефталевой кислоты. Сравнение полученных данных показывает, что проведённые нами эксперименты ещё раз подтвердили предположение Фукуты и других авторов [8, 9]. Такое поведение этих изомеров послужило поводом для исследования с целью получения дополнительных сведений. Так как основная задача данной работы заключалась в изучении адсорбционной способности изомеров фталевой кислоты, имея данные о строении и термогравиметрических параметрах этих кислот, решили испытывать их как адсорбенты при воздействии на тёплые туманы. Исследование велось в малой облачной камере объёмом 125 м³, в двух направлениях – как в химически чистом, так и в модифицированном виде. Модифицирование производилось разными химическими веществами. Реагенты исследовались в порошкообразном виде, т.к. они не поддавались возгонке. Согласно литературным данным, они разлагаются и, как показали теоретические расчёты, при разложении они переходят в другие вещества, теряя при этом значительную часть своего веса, что было экспериментально подтверждено нами [10].

В последнее время для исследования органических и неорганических твёрдых веществ, широко используют термогравиметрический метод с применением дериватографа системы Ф. Паулик, Дж. Паулие и Л. Эрлей [11]. Он даёт возможность получить дополнительные данные для характеристики веществ при химических превращениях. Как указывалось выше, были исследованы образцы, получены ожидаемые результаты и сняты дериватограммы, приведённые на рис.1(а, б, в) соответственно. Характер этих веществ описывается тремя кривыми:

ДТА – дифференциальнотермогравиметрической, ТГ – термогравиметрической, Т – температурной.

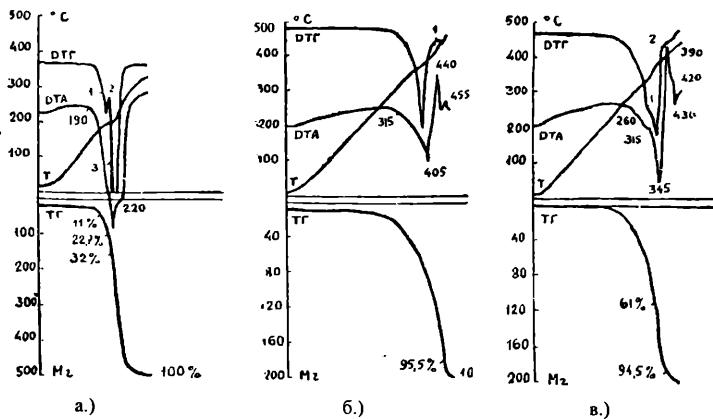


рис. 1

При рассмотрении этих кривых видно, что переход вещества в аэрозольную форму сопровождается двумя эндозффектами и протекает ступенчато, но следует отметить, что при нагреве терефталевой кислоты, в отличие от других кислот, основная масса – примерно 95,5% возгоняется в одну стадию, в то время как возгонка изофталевой и фталевой кислот протекает в несколько стадий. Этот факт ещё раз показывает зависимость адсорбционной способности от строения вещества. Разница в строении молекул этих веществ выявлялась не только в их адсорбционной способности, но и в их термической диссоциации.

Дериватографический анализ терефталевой кислоты показывает, что по своим свойствам она значительно отличается от других изомеров, что наглядно проявляется при её воздействии на тёплый туман.

На основе накопленных данных о связи адсорбционной способности органических веществ с их другими характеристиками, можно сделать вывод, что нужно отдать предпочтение веществам, молекулы которых имеют симметрично расположенные группы атомов с разными химическими связями.

На основе этих результатов были отобраны подходящие вещества из разных классов (неорганические, органические, минералы и т.д.), испытание которых планируется в ближайшее время.

Литература

1. Пошкус Д.П. Молекулярная теория адсорбции газов на неспецифических адсорбентах. Основные проблемы физической адсорбции. «Наука», Москва, 1988.
2. Steele W. A., Ross M. J. Chem. Phys., 35, 850, 1981
3. Steele W. Adv. Chem. Ser., 33, 269, 1981
4. Неймарк И. Е. Природа адсорбции на модифицированных кремнезёмах. Институт физической химии Укр.ССР им. А. В. Присаржевского, 1980
5. Киселёв А. В. Сб. «Газовая хроматография», Дзержинск, Изд-во Дзерж. Филиала ОКБ 11, 1986, стр.15
6. Basila M.R. J. Chem. Phys. 35, 1151, 1981
7. Чочишвили К.М. Связь льдообразующей активности фталевых кислот с их изомерной структурой. Труды ЦАО, вып. 104, 1976, Гидрометеоздат, Москва, 1976
8. Fukuta N. Experimental studies of Organic Ice Nuclei. J.Atmos.Soc. Japan, 1966, 23 (2), ser.11
9. Komabayasi M. and Ikebe. Organic ice nuclei: ses-forming Properties of some Aromatic Compounds. J. Soc. Japan, ser.11, 1961 33 (2), p (82-95)

10. Чочишвили К.М., Мдивани В.М. Изучение физико-химических свойств некоторых органических льдообразующих веществ. Сб. Физика облаков и активных воздействий. Тр. Института геофизики АН ГССР, т.XL, 1977
11. Erdey L., Paulik J., Paulik S. Acta Chem. Hung. 10, 6

ფტალმჟავების მოლეკულების სივრცობრივი სტრუქტურის გავლენა მათ ადსორბციურ თვისებებზე

ჩოჩიშვილი ქ.

რეზიუმე

წყლის ორთქლთან ადსორბციის მექანიზმის შესახებ ინფორმაციის მისაღებად ტერეფტალმჟავის და მისი იზომერების ორთოფტალმჟავის და იზოფტალმჟავის მოლეკულების აღნაგობა იყო გამოკვლეული. ყველაზე დიდი აქტიურობით გამოირჩევა ტერეფტალმჟავა, რომელიც სიმეტრიული მოლეკულებით ხასიათდება. მისმა დერივატოგრაფიულმა ანალიზმა გვიჩვენა, რომ თავისი თვისებებით იგი მკვეთრად განირჩევა სხვა იზომერებისაგან. კეთდება დასკვნა, რომ ყინულწარმოქმნელი რეაგენტების შესაქმნელად უპირატესობა უნდა მიეცეს ნივთიერებებს, რომელთა მოლეკულებს აქვთ სიმეტრიულად განლაგებული ატომები ან ატომთა ჯგუფები სხვადასხვა კიმიური ბმებით.

ВЛИЯНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛ ФТАЛЕВЫХ КИСЛОТ НА ИХ АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

Чочишвили К. М.

Реферат

Было исследовано строение молекул терефталевой кислоты и её изомеров – ортофталевой и изофталевой кислот для получения информации о механизме адсорбции с парами воды. Наиболее активной является терефталевая кислота, которая характеризуется симметричными молекулами. Дериватографический анализ терефталевой кислоты показал, что по своим свойствам она сильно отличается от других изомеров. Делается заключение, что для создания льдообразующих реагентов предпочтение надо отдавать веществам, молекулы которых имеют симметрично расположенные атомы или группы атомов с разными химическими связями.

INFLUENCE OF MOLECULE'S SPACE STRUCTURE OF PHATALIC ACIDS ON THEIR ADSORBENT PROPERTIES

Chochishvili Q.

Abstract

To get information about adsorption with water vapor mechanism, molecule structure of terephthalic acid and their isomers – orthophthalic and isophthalic acids have been investigated. The most active is a terephthalic acid, which is characterized by symmetric molecules. Derivatographic analysis of terephthalic acid has shown that it differs significantly from other isomers by properties. We came to conclusion for creation ice-form agents substances with symmetric situated atoms in the molecules with different chemical connections are more preferred.