
Органічна хімія

Михайло Хома, Тетяна Мандрика, Ірина Сулим, Єлізавета Дакс

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ СИНТЕЗУ КРЕМНІЙСТИЙФОСФОРНОГО КАТІОНІТУ

Вступ

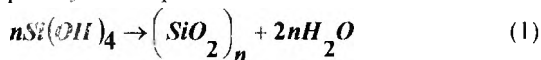
Сорбційна техніка і технологія вирішують сьогодні широкий спектр проблем, використовуючи значне число адсорбентів і каталізаторів. Адсорбція і каталіз тісно переплелись між собою, оскільки дія твердих каталізаторів нерозривно пов'язана з їх здатністю адсорбувати реагуючі речовини. За допомогою сорбентів очищують кров від шкідливих речовин (гемосорбція), одержують цілу низку чистих реагентів і медичних препаратів, очищають викиди автомобілів та промислових підприємств, забезпечують життєдіяльність людини в замкнених середовищах під водою і в космосі.

Чільне місце серед сорбентів і носіїв каталізаторів належить силікагелю, що обумовлюється його високою хімічною і термічною стійкістю та можливістю регулювати в широкому діапазоні його структуру та адсорбційну здатність.

Першою стадією в процесі синтезу силікагелю є одержання золь кремнієвої кислоти шляхом дії лужних силікатів з кислотами або кислими солями, омиленням сферів кремнієвої кислоти, окисленням або гідролізом похідних силанів

Істиннорозчинена кремнієва кислота шляхом поліконденсації при колоїдно-хімічному осадженні переходить у гель, макромолекули в якому зростаються при дозріванні та сушці.

Загальне рівняння процесу полімеризації має вигляд:



Крім традиційних сорбентів сьогодні все ширше використовуються бінарні та більш складні системи, що включають оксиди чи гідроксиди різних елементів і забезпечують одержання ефекту, досягнути якого за рахунок окремих компонентів або їх механічної суміші малоймовірно.

Для синтезів SiO_2 в якості вихідної сировини часто використовують тетрахлорсилан через його доступність і можливість очистки до потрібної межі шляхом ректифікації.

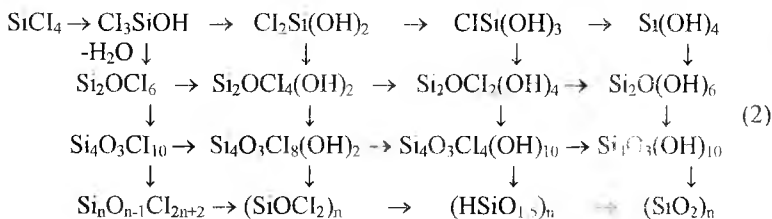
Експериментальна частина

Властивості препаратів діоксиду кремнію легко можна змінювати шляхом модифікування їх поверхні [1, с.317]:

- 1) хімічною взаємодією активних груп поверхні з молекулами модифікатора;
- 2) хімічним активуванням поверхні по відношенню до реакцій хімічної модифікації сполуками з потрібними властивостями;
- 3) здійсненням на поверхні ланцюга хімічних реакцій, першою з яких є взаємодія з металоорганічними сполуками чи комплексами перехідних металів з органічними лігандами.

Дослідження процесу модифікування поверхні дисперсного дисперсного кремнезему сполуками фосфору та інших елементів [2, с.470, 831; 3, с.5] показало на обмежені можливості методу молекулярного напарування, оскільки концентрація активних центрів поверхні, в ролі яких для оксидів переважно виступають ОН-групи, не перевищує 0,4-0,5 ммоль/г, причому повністю їх задіяти вдається дуже рідко. Вивчаючи умови заміщення структурних гідроксилів фосфорорганічними та іншими реакційноздатними сполуками фосфору, автори наведених робіт встановили спад активності модифікаторів в ряду $\text{POCl}_3 > \text{PCl}_3 > \text{PCl}_5$, а також необхідність підтримання температури біля 300°C для досягнення задовільних для практики швидкостей реакцій. Подібна закономірність спостерігається також для сполук стибію. Більше можливостей забезпечує метод модифікування діоксиду кремнію на стадії одержання [4, с.5; 5, с.32].

Процес гідролізу тетрахлориду силіцію за різних умов вивчався Вільштетером, Варнке, Губо та іншими авторами [6, с.19; 7, с.20; 8, с.176]:

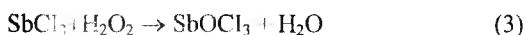


Гідроліз, як видно із схеми, передбачає цілий ряд послідовно-паралельних перетворень, в результаті яких з лінійних та циклічних полікремнієвих кислот формується тривимірна структура діоксиду. Висока температура в процесі парофазного синтезу сприяє швидкому виділенню хлористого водню та зневоднення одержуваного продукту. Ці фактори справляють вирішальний вплив і на пористість SiO_2 . Навіть за умови використання замість води концентрованої хлорводневої кислоти і зниження температури до кімнатної процес іде настільки швидко, що ідентифікувати проміжні сполуки надзвичайно важко [8, с.176, 9, с.115].

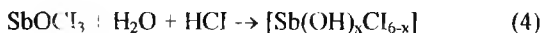
У даній роботі використовувався свіжий силікатозоль, утворений з наночастинок пірогенного кремнезему (20г) і гідроксиду калію (10г) в дистильованій воді. Співосадження проводилось при охолодженні в скляному реакторі з мішалкою. Розчин осаджувача, що містив по 20г дигідрофосфату натрію і оксихлориду стибію приливали напротязі 1,5-2 хв. Мішалку виймали, а одержаний гель залишали до наступного дня в маточному розчині. Гель відфільтрували на нутч-фільтрі, відмивали і сушили (170 ± 10 °С). Гарячим гель вигружали в ємність з дистильованою водою. Подрібнений гель додатково відмивали до рН промивних вод не менше 5,5 і сушили.

Особливість методики, таким чином, полягала в тому, що синтез починали із сполуки елемента, вміст якого є визначальним. Так зразок з переважаючим вмістом оксиду стибію синтезували наступним чином:

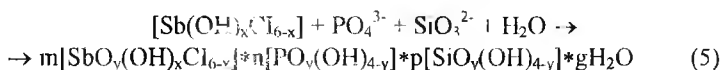
1. Окислення SbCl_3 40% розчином пероксиду гідрогену



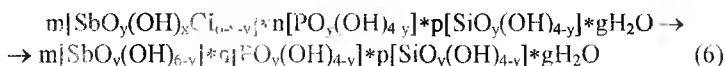
2. Гідроліз оксихлориду та комплексоутворення



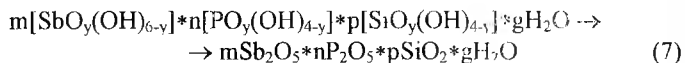
3. Приготування осаджувача на основі розчину фосфату і силікату натрію та одержання ідрогелю



4. Відмивка та фільтр ідрогелю



5 Сушка та структуроутворення



В скляний реактор з мішалкою та двома прямими холодильниками через лійку загрузжали 50г SbCl_3 , який поступово змивал 200мл 40% розчину пероксиду. Окислений розчин ($\rho=1,7-2,0 \text{ г/см}^3$) при перемішуванні охолоджували до 25°C , після чого до нього додавали 50мл 32% хлорводневої кислоти і перемішували 12-15 хв. Розчин оксихлориду стибію доводили дистильованою водою до $\rho=1,51-1,60 \text{ г/см}^3$ з розрахунку:

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{V_{\text{SbOCl}_3} \cdot \rho_{\text{SbOCl}_3} - \rho_{\text{C}}}{\rho_{\text{C}} - \rho_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (8)$$

де ρ_{C} – густина розчину суміші, г/см^3

Паралельно готували розчин осаджувача шляхом розчинення в гарячій ($85-90^\circ\text{C}$) воді відповідної кількості \sim по 30 г силікату ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 * 2\text{H}_2\text{O}$) або наявного силікатозолу та дигідрофосфату натрію ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_4 * 2\text{H}_2\text{O}$)

В охолоджений до $0 \pm 2^\circ\text{C}$ розчин оксихлориду стибію при перемішуванні доливали за 1,5-2 хв. повний об'єм осаджувача, мішалку виймали і залишали гель на 12 год. для визрівання. Після відмивки і сушки при $160-180^\circ\text{C}$ гель вигружали в посудину з дистильованою водою. Для прискорення відмивки і досягнення необхідних сорбційних та гранулометричних характеристик крім водної використовували промивку розчином квасковокислого амонію ($25\text{г}(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ на 1,5-2,5л води) та 28% HNO_3 . Завершальна відмивка дистильованою водою велася до рН промивних вод вище 5,5.

Сушку проводили в тонкому шарі на кварцових чи ситалових пластинках у мікрохвильовій печі напротязі 10-12хв.

Аналогічно синтезували зразки фосфорпохідних кремнеземів, виходячи з трихлористого фосфору.

Таким чином було синтезовано шість зразків із співвідношенням Si:Sb:P, як 8:4:1; 4:4:1; 1:1:1; 1:4:8; 1:8:4; 1:8:1.

Результати та обговорення

Результати дослідження катіонообмінних властивостей зразків з різним молярним співвідношенням кремнію, стибію і фосфору в розчинах солей NaCl, CaCl₂ і BaCl₂ концентрацією 0,5 моль/л приведені в табл. 1,2,3. Дані результатів досліджень підтверджують, що специфічність в процесах іонного обміну та каталітична дія тісно пов'язані з характером переважаючих на поверхні робочих груп катіоніту. Так, зразки з переважаючим вмістом SiO₂ взаємодіють з середовищем головним чином за рахунок груп ≡SiOH. Тоді, як у випадку зразків з переважаючим вмістом стибію чи фосфору, робочими групами є відповідно ≡SbOH або ≡POH.

Таблиця 1
Іонообмінні властивості зразків кремнійстибійфосфорного катіоніту в процесі взаємодії з розчином NaCl

Зразок	Молярне співвідношення елементів			Кількість іонів натрію (моль/кг), обмінених з 0,5 моль/л розчином NaCl за проміжки часу					Рівновагове значення
	Si	Sb	P	2хв	5хв	10хв	60хв		
1	1,00	0,50	0,13	2,39	2,90	3,00	3,15	3,20	
2	1,00	1,00	0,25	2,30	2,85	2,98	3,05	3,15	
3	1,00	1,00	1,00	2,25	2,80	2,95	3,10	3,10	
4	0,13	0,50	1,00	2,27	2,75	2,92	3,00	3,05	
5	0,13	1,00	0,50	2,20	2,74	2,90	3,00	3,00	
6	0,13	1,00	0,13	2,10	2,68	2,85	2,95	3,00	

Таблиця 2

Динаміка іонного обміну синтезованих зразків катіоніту з розчином хлориду кальцію

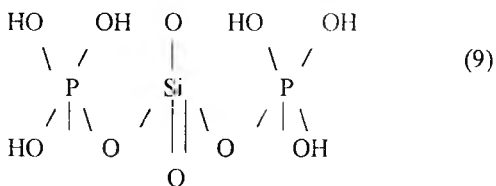
Зразок	Кількість іонів кальцію (моль/кг), що обмінялися з 0,5 моль/л розчином CaCl ₂ за проміжки часу				Рівновагове значення
	2хв	5хв	10хв	60хв	
1	2,10	2,25	2,80	3,60	3,70
2	2,70	2,79	2,66	3,92	3,96
3	3,30	3,80	3,90	4,20	4,22
4	3,30	3,77	3,85	4,30	4,60
5	2,85	3,60	3,80	4,40	4,48
6	2,80	3,40	3,62	3,78	3,80

Таблиця 3

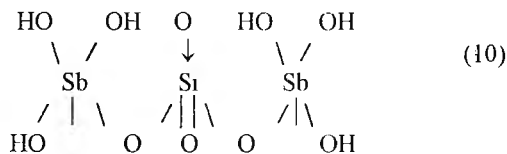
Динаміка іонного обміну катіоніту з розчином хлориду барію

Зразок	Кількість іонів барію (моль/кг), що обмінялись з розчину 0,5 моль/л ВаСl ₂ , за проміжки часу				
	2хв.	5хв.	10хв.	60хв.	Рівновагове значення
1	3,15	3,60	3,80	3,90	4,00
2	3,28	3,62	3,79	4,40	4,42
3	3,30	3,76	4,14	4,30	4,36
4	3,38	3,80	4,55	4,69	4,70
5	3,75	3,90	4,75	4,88	4,92
6	3,80	3,86	4,70	4,90	5,05

Зрозуміло, що виключити присутність на поверхні іонообмінника інших крім гідрофосфатних (гідростибіатних) груп неможливо. Зокрема автори робіт [2, с.470, 831, 3, с.639] доводять присутність на поверхні модифікованого фосфором кремнезему фосфатних та фосфоневих груп. Очевидно, що існування подібних груп можна допустити і у випадку поверхневих сполук стибію. Враховуючи той факт, що крім силосанових зв'язків Si-O-Si, найбільш характерних для зразків 1 і 2 при формуванні каркасу частинок реалізуються зв'язки Sb-O-Sb, P-O-P, Si-O-P і Sb-O-Sb. На нашу думку, є підстави вважати, що для зразків 3,4 найбільш характерними фрагментами поверхні будуть:



а для зразків 5,6:



Саме цим можна пояснити більшу обмінну ємність і кращу динаміку сорбції зразками 1,2 катіонів натрію, тоді як зразок 3 практично однаково ефективно взаємодіє з катіонами другої і першої групи. Зразок 4 найбільшу специфічність проявляє відносно іона Ca^{2+} , а зразки 5 і 6 - відносно Ba^{2+} .

На підставі літературних даних [13, с.272] крім високої сорбційної та каталітичної дії можна очікувати, що такі дисперсні матеріали являють собою значний інтерес в якості антипіренних добавок та посилюючих наповнювачів для полімерів.

Висновки

1. Встановлено технологічні параметри процесів окислення та гідролізу хлоридів та оксихлоридів стибію, силіцію та фосфору в процесі синтезу складних неорганічних катіонітів на основі їх оксидів.
2. Виявлено основні закономірності формування структури стибій та фосфорвмісних кремнеземів.
3. Показано зростання специфічності взаємодії в залежності від характеру переважаючих робочих груп на поверхні адсорбенту.
4. Результати роботи можуть бути використані при розробці нових технологій одержання антипіренних та полімерних добавок для полімерних композицій, високоефективних агентів в пастах для хіміко-механічного полірування напівпровідникових кристалів кремнію та інших матеріалів, які можна використати в електронній техніці.

1. Алесковский В.Б. Химия твердых веществ.-М.:Высш шк.,1988/1989 - Т.XXXIV.-N3.-С.317.
2. Богатырев В.М., Чуйко А.А. Стрoение и термостойкость метоксильированного фосфоросодержащего азросила // Укр.хим.ж - 1986.-N50.-С.470;-N52.-С.831.
3. Богатырев В.М., Павлов В.В., Чуйко О.О. Деякі перетворення сполук фосфору у поверхневому шарі дисперсних кремнеземів // Доп.НАНу,Сер.Б.-1979.-N8.-С.639.
4. Айлер Р.К. Химия кремнезема в 2-х т -М.:Мир,1982.-С.5.
5. Неймарк И.Е. Синтетические минеральные адсорбенты и носители катализаторов.-К.:Наук.думка,1982.-С.32.
6. Технологія адсорбентів і наповнювачі/М.Л.Панфилова, Н.М. Половенко, В.Ф.Соболєв, С.С.Захаренко // НДЮХІМ.-Т.XXXI, Харків,1973.-С.19.

7. Миронюк І.Ф. Хімічні перетворення в системі $\text{SiCl}_4\text{-H}_2\text{O}$ при стехіометричному співвідношенні компонентів та особливості солянокислого гідролізу тетрахлориду кремнію//Укр.хім.ж.-2000.-Т.66.-N3.-С.20.
8. Миронюк І.Ф. Особливості формування структури кремнеземів, одержуваних гідролізом тетрахлориду кремнію//Вісник Прикарпат. ун-ту Математика, фізика, хімія.-1999.-Вип.1.-С.176.
9. Шабанова Н.А. Кинетика поликондессации в водных растворах кремниевых кислот//Колоидн журн.-1996.-Т.58-N1.-С.115.
10. А.с.N1187459, МКИ С 12 Н. Спосіб стабілізації виноматеріалів проти кристалічного помутніння/В.І Зінченко, О.О. Чуйко, Г.Г. Валушко та інші.22.06.1985.
11. А.с.N597190, МКИ ВО1J 20/06 Спосіб одержання катіонообмінника /Г.В. Сафро, Л.М. Бондаренко та інші.31.07.1987.
12. А.с.N148959, МКИ ВО1J 20/06.Спосіб одержання катіоніту/О.О. Чуйко, Р.В. Сушко, М.І. Хома та інші.22.04.1988.
13. Г.С. Кац, Д.В. Милевски. Наполнители для полимерных композиционных материалов.-М :Химия,1981.-С.272.

Khoma M., Mandrika T., Sylim I., Daks Ye. Research of process of synthesis siliconstibium of phosphoric cation exchange resin. The syntheses of kationite with oxidizes under different ratio of stibio, silicium, phosphorus are carried out and put to the test their absorptional peculiarities in chloride solution.