

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ**ИОН-МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ В НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТЕ
НИТРИТ СОДАЛИТ****Эргашев Ойбек Каримович**

канд. хим. наук, Наманганский инженерно-технологический институт Республики Узбекистан,
Республика Узбекистан, г. Наманган
E-mail: oybek_0701@bk.ru

Рахматкариева Фируза Гайратовна

канд. хим. наук, старший научный сотрудник, лаборатории «Металлургические процессы и материалы»
Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: rakhfi@yandex.com

Абдурахмонов Элдор Баратович

мл. науч. сотрудник лаборатории «Металлургические процессы и материалы»,
Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: eldor8501@mail.ru

Мамажонова Мохфора Абдулхакимовна

мл. науч. сотрудник, Наманганский инженерно-технологический институт Республики Узбекистан,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: oybek_0701@bk.ru

ION-MOLEKULAR COMPLEXES IN NANOSTRUCTURED ZEOLITE NITRITE SODALITE**Oybek Ergashev**

PhD, Namangan Institute of Engineering and Technology,
Uzbekistan, Namangan

Rakhmatkarieva Firuza Gairatovna

PhD, senior researcher, «metallurgical processes and materials» laboratory
Institute of General and Inorganic Chemistry of Uzbek Academy Science,
Uzbekistan, Tashkent

Eldor Abdurahmanov

Junior scientific fellow of «metallurgical processes and materials» laboratory of Institute of General and Inorganic
Chemistry, Uzbek Academy of Sciences,
Uzbekistan, Tashkent

Mohfora Mamajonova

Junior scientific fellow of, Namangan Institute of Engineering and Technology,
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Наблюдается повышенный интерес к цеолитовым молекулярным ситам. Среди них выделяется синтетический цеолит нитрит содалит в качестве осушителя. Целью работы было установить стехиометрическую зависимость между прецизионными калориметрическими данными дифференциальных теплот адсорбции пробной молекулы воды на энергетически однородных (катионы) центрах, расположенных на однотипных кристаллографических позициях цеолита содалит (NaNO_2) и числом адсорбированных на этих центрах молекул

воды. Теплота адсорбции воды в цеолитах нитрит содалит имеют ступенчатый вид, где каждая ступень стехиометрически отражает формирование одно-, и многомерных адсорбционных кластеров $(\text{H}_2\text{O})_n/\text{Na}^+$ в матрице цеолитов нитрит содалит.

ABSTRACT

There is a rising interest to zeolites' molecular sieves. Among them, the synthetic zeolite nitrite sodalite is marked out as an effective dryer. The aim of work was to set a stoichiometric dependence between precise calorimetric data of differential heats of adsorption of trial molecule of water on the energetically homogeneous (cations) centers located on the same type crystallographic positions of nitrite sodalite zeolite and number adsorbed on these centers water molecules.

Heats of adsorption of water in nitrite sodalite zeolite have a step wise appearance, where every step stoichiometrically reflects forming one-, and multidimensional $(\text{H}_2\text{O})_n/\text{Na}^+$ adsorption clusters in the matrix of nitrite sodalite zeolite.

Ключевые слова: нитрит содалит, цеолиты, вода, ион-молекулярные комплексы, изотерма, дифференциальные теплоты и энтропия адсорбции.

Keywords: nitrite sodalite, zeolites, water, ion-molecular complexes, isotherms, differential heats and entropies of adsorption.

Включения солей и других твердых частиц в пористые кристаллические материалы с полостями нанометрического размера являются предметом особого интереса в исследовании материалов с новыми оптическими, электрическими и каталитическими свойствами. В последние годы содалит с включениями различных солей был многократно исследован различными структурно-чувствительными методами [4;5]. Намного меньше внимания было уделено калориметрическим исследованиям этих систем.

Целью работы было установление стехиометрической зависимости между прецизионными калориметрическими данными теплот гидратации пробной молекулы воды с катионами, расположенными на однотипных кристаллографических позициях нитрит содалита и числом адсорбированных на катионах молекул воды. Анион нитрита с локализованным в центре полости атомом азота демонстрирует 12-кратный ориентационный беспорядок в пределах [4⁶8]-содалитовой полости, который также воздействует на координацию кислорода к атомам натрия [3].

Результаты и обсуждение. По предыдущим нашим данным известно, что, нитрит содалит Na^+ и Al^{+3} даёт завышенную теплоту, чем гидросодалит. Молекула воды относительно маленькая по размеру и поэтому она адсорбируется на Na^+ и Al^{+3} по отдельности. Si-OH может участвовать не только в конце,

но и вначале процесса адсорбции в паре с Na^+ . В нитрит содалите бидентатный лиганд $\text{Na}^+ \cdots \text{O} \cdots \text{Al}^{+3}$. Конформацию и локализацию катионов в структуре цеолита диктуют катионы. А на внешней поверхности еще катион натрия, ионы Al^{+3} и может быть Si-OH. При расколе Al остается на одной плоскости а на другой $\text{O}+\text{H} \rightarrow \text{Si}-\text{OH}$. Поэтому на 24R будет 2Al, один Si-OH и 2Si-OH. Всего 3Si-OH // 2 Al – 4Na на полость [5]. В отличие от базового содалита в нитрит содалите при адсорбции участвуют только 2 катиона на полость и поэтому мы имеем только 4 ступени соответствующие адсорбции двух молекул воды со стороны двух полостей, высокоэнергетических и низкоэнергетических.

На рисунке 1 в соответствии со ступенчатой кривой дифференциальных теплот гидратации (Q_d) нитрит содалита приведены данные кривой, которая поделена на 4 секции одинаковой протяженности (по 322 мкмоль/г), обусловленной адсорбцией воды на катионах Na^+ . В соответствии со ступенчатой кривой дифференциальных теплот кривая мольной дифференциальной энтропии гидратации (ΔS_d) имеет волнообразный вид, где в каждой ступеньке кривой Q_d соответствует порционная энтропия адсорбции (рис.3). В целом ΔS_d расположена ниже энтропии жидкой воды.

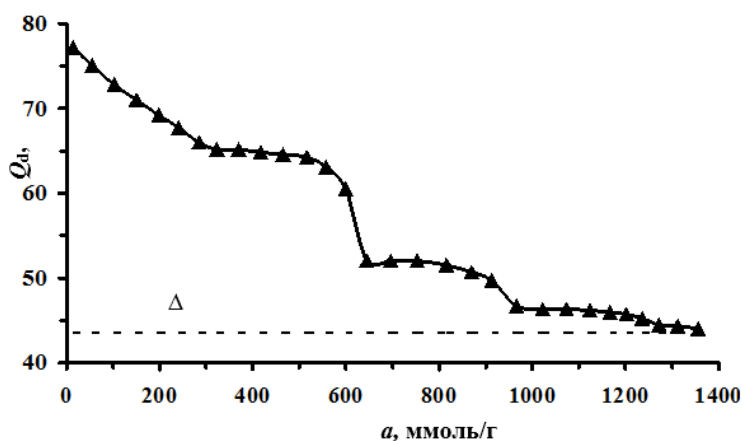


Рисунок 1. Дифференциальные теплоты адсорбции воды в нитрит содалите при 303 К. Горизонтальная пунктирная линия – теплота конденсации вода при 303 К

На рисунке 1 также представлены данные о дифференциальных теплота адсорбции (Q_d) воды в нитрит содалита при 303К. Прерывистая линия - теплота конденсации воды при 303К ($\Delta H_v=43,5$ кДж/моль). Для содалит (NaNO_2) Q_d начинается с $\sim 77,20$ кДж/моль и уменьшается до 65,20 кДж/моль при 322 мкмоль/г. Вторая ступень в интервале от 322,58 до 644,6 мкмоль/г снижается от 65,20 до 52,06 кДж/моль. Далее третья ступень в интервале от 644,6 до 966,00 мкмоль/г снижается от 52,06 до 46,71 кДж/моль, четвертая ступень в интервале от 966,00 до 1271,93 мкмоль/г на уровне $\sim 46,71$ кДж/моль, которая затем линейно снижается до 44,47 кДж/моль. Ещё последняя ступень на 80 мкмоль/г, которая составляет $\frac{1}{4}$ часть предыдущих, начинается с 44,47 кДж/моль и равняется теплоте конденсации воды (43,5 кДж/моль при 303К). Последняя наименьшая ступень между полуполостью указывает на адсорбцию воды на катион натрия.

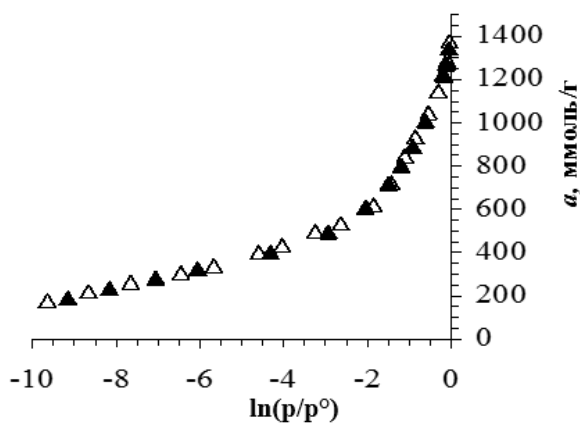


Рисунок 2. Изотерма адсорбции воды в нитрит содалите при 303 К.

Δ- экспериментальные данные;
 ▲-рассчитанные с помощью ТОЗМ

На рисунке 2 изображена изотерма адсорбции (a) воды в нитрит содалите при 303К, простирающаяся до $\sim 10^{-6}$ относительного давления p/p^0 (p^0 давления

пара воды, $p^0(303\text{K})=4,42$ кПа). Адсорбированное количество выражено в единицах H_2O на мкмоль/г. Изотерма адсорбции воды в содалит (NaNO_2) вначале проходит наклонно до $a \sim 435$ мкмоль/г, затем вогнутая до ~ 645 мкмоль/г, после чего линейно растет до ~ 1289 мкмоль/г, после легкого перегиба продолжает расти до ~ 1386 мкмоль/г. Изотерма адсорбции воды в цеолите нитрит содалита (рис.2) от нулевого заполнения и до насыщения удовлетворительно описывается трехчленным уравнением теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ) [7,8,9].

$$a = 3,8 \exp[-(A/25,83)^3] + 9,65 \exp[-A/3,6]^1 + 3,15 \exp[-A/0,07]^1,$$

где: a - адсорбция в микропорах мкмоль/г, а $A = RT \ln(P^0/P)$ – работа переноса 1 мкмоль пара с поверхности (давление P^0) в равновесную газовую фазу (давление P), является адсорбционной энергией в кДж/моль.

В случае нитрит содалита мы наблюдаем адсорбцию на внешней поверхности кристаллов т.е. в полуполостях.

В каждой полуполости по 2 катиона, значит в 2-х полуполостях или формально в одной полости 4 катиона. 4 ступени - это адсорбция на каждой из 4-х катионов Na. Всего на полость формально 4 катиона Na.

В случае йодид содалита тоже самое, но в отличие нитрит содалита эта поверхность дефектная и на ней присутствует структура, содержащая еще один центр (может быть катион). Содалит содержит 3 катиона на полость а в случае нитрита 4 катиона на полость. Нитрит без включений показывает 4 катиона. Йодид дефектный или с включениями содалитовой полости и абсорбирует H_2O вдвое больше, чем нитрит содалит. Нитрит содалита чистый и показывает 4 катиона как в гидросодалите, так и йодид содалите. 2 молекулы воды имеют линейный комплекс.

В соответствии со ступенчатой кривой дифференциальных теплот адсорбции воды в молекулярном сите нитрит содалита проведем молекулярно-структурные и термодинамические корреляции адсорбционных свойств адсорбента.

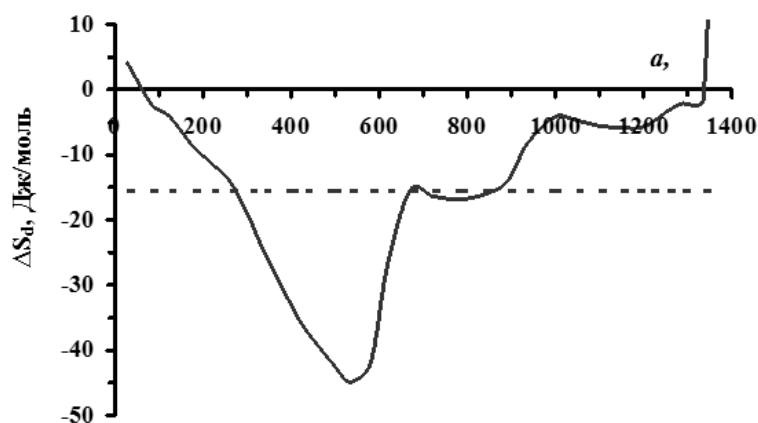


Рисунок 3. Дифференциальные энтропии адсорбции воды в нитрит содалите при 303 К.
 Горизонтальная штриховая линия – среднемольная интегральная энтропия

При синтезе содалит (NaNO_2) использован гидротермальный метод [3;10]. В литературе [5] описывается 4 H_2O внутри, а остальные две молекулы снаружи полости содалита. По полученным нашим результатам в содалите адсорбируется 13 ммоль/г воды, в нитрит содалите 1,3 ммоль/г H_2O в 10 раз меньше первого, что соответствует 5,4 внутри и 0,6 снаружи.

На рисунке 3 представлена мольная дифференциальная энтропия адсорбции (ΔS_d) воды в цеолитах нитрит содалит. За нуль принята энтропия жидкой воды. В целом кривые ΔS_d расположены ниже энтропии жидкой воды, за исключением небольшого участка в интервале a от 0 до 82,47 мкмоль/г воды у цеолита нитрит содалит. В соответствии с формой кривой дифференциальных теплот адсорбции, энтропия адсорбции воды на нитрит содалит, начиная с 4,13 Дж/моль*К, плавно и волнообразно понижается до -44,83 Дж/моль*К при 534,11 мкмоль/г, затем быстро растет до -15,30 Дж/моль*К при 670,74 мкмоль/г, после чего также волнообразно растет до насыщения цеолит нитрит содалита водой. Подвижность молекул воды в матрице нитрит содалита, где то между подвижностью жидкой воды и льда.

На рисунке 4 представлена кривая зависимости времени установления адсорбционного равновесия (τ) от адсорбции воды. Для нитрит содалита, начиная с через максимум $\sim 6,3$ часов, кривая уменьшается волнообразно до 2 часов при 1376,35 мкмоль/г.

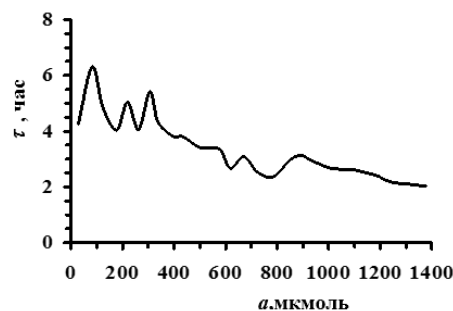


Рисунок 4. *Время установления адсорбционного равновесия в зависимости от величины адсорбции воды в нитрит содалите при 303 К.*

При рассмотрении в деталях кривой времени установления адсорбционного равновесия τ можно наблюдать, что область медленного установления адсорбционного равновесия приходится на первую и вторую секции. В первой секции адсорбция на Al^{+3} и Na^+ в позиции SI характеризуется 3 максимумами и резко падает. Вторая секция также характеризуется двумя максимумами, относительно слабо выраженными. Эти два фрагмента на кривой τ охватывают интервал по адсорбции a , точно равный $2\text{H}_2\text{O}/\text{Na}^+$ каждый, т.е. точно соответствует числу катионов NaI, что подтверждает предложенный выше механизм адсорбции на катионах в позиции SI в 4 секциях. Отсюда видно, что термокинетические данные являются хорошим подспорьем для рассмотрения сорбционных систем в молекулярно-структурном аспекте, особенно в тех случаях, когда бессильны дифференцировать центры адсорбции. По полученным кинетическим данным [1], можно точно указать в какой именно момент осуществляется адсорбция воды на катионах NaI в интервале первой секции.

Список литературы:

1. Рахматкариев Г.У., Эргашев О.К., Локализация H_2O в цеолите NaY // Узбекский химический журнал. -2009. - №3 –С.25-27.
2. Рахматкариев Г.У., Исирикян А.А. Полное описание изотерм адсорбции уравнениями теории объемного заполнения микропор. Изв. АН СССР, Сер.хим. 1988. № 11.С. 2644.
3. Buhl J-Ch., Lons J. Synthesis and crystal structure of nitrate enclathrated sodalite $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{NO}_3)_2$ // Journal of Alloys and Compounds 1996.V.235. P. 41-47.
4. Fazal, T. High Temperature Studies of Sodalites. A Thesis for the MRes. in Materials Chemistry and Nanochemistry; University of Birmingham, 2011.
5. Kempa P.B., Enelhardt G., Buhl G. J. Ch., Harvey J. G. Felsche J. and Baerlocher Ch. X-ray powder diffraction crystal structure analysis and ^{23}Si , ^{23}Na MAS n.m.r. studies of nitrite sodalite, $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4](\text{NO}_2)_2$, at 295 K. // ZEOLITES. 1997.V.11. P. 558-562.
6. Mikula A., Krol M., Kolezynski A., The influence of the long-rang order on the vibrational spectra of structures based on sodalite cage // Spectrochim. Asta A Mol. Biomol. Spectrosc. - 2015.- v.144. -P. 273-80.
7. S. R. Shannon and H. Metiu The Water Molecule in $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6$ Sodalite J. Phys. Chem. B 2001, 105, P.-3813-3822
8. Mentzen, B.F., Rakhmatkariev G. U. Host/Guest interactions in zeolitic nonostructured MFI type materials: Complementarity of X-ray Powder Diffraction, NMR spectroscopy, Adsorption calorimetry and Computer Simulations // Узб. хим. журн. -2007.-№6. -P. 10-31.
9. Boddenberg B., Rakhmatkariev G. A Calorimetric and Statistical Mechanics Study of Water Adsorption in Zeolite NaY, Physical Chemistry Chemical Physics, 2002, vol. 4., P. 4171-4180.
10. Jie Luoa, Haijun Zhangb, Jian Yangc Hydrothermal synthesis of sodalite on alkali-activated coal fly ash for removal of lead ions Procedia Environmental Sciences 31 (2016) P.-605 – 614