

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ**

**«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ ПРОМЫШЛЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ДИЗАЙНА»**

-----  
**ВЫСШАЯ ШКОЛА ТЕХНОЛОГИИ И ЭНЕРГЕТИКИ**

**А. Р. ИВАНОВ**

# **ОСНОВЫ ХИМИИ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ**

## **Синтез и изучение свойств сорбентов**

**Учебное пособие  
для студентов  
очной формы обучения**

**Направление 18.03.01.«Химическая технология»**

**Санкт-Петербург  
2020**

УДК 541. 64(075)

ББК 35.29я7

И 200

Иванов А.Р. ОСНОВЫ ХИМИИ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ. Синтез и изучение свойств сорбентов: учебное пособие для студентов очной формы обучения – ВШТЭ СПбГУПТД. – СПб., 2020. – 69 с.

В настоящее пособие для проведения курсовой работы по дисциплине «Основы химии твердых веществ» включаются обзор лабораторных методик, связанных с синтезом и подготовкой сорбентов к анализу, определение физико-химических характеристик и ряда параметров твердых веществ, отражающих свойства поверхности, с целью применения в конкретных условиях эксперимента в химической технологии.

Предназначено для студентов очной формы обучения по направлению 18.03.01. «Химическая технология».

Рецензенты: зав. кафедрой материаловедения и технологии машиностроения ВШТЭ канд. хим. наук, доцент А.Н. Евдокимов, доцент кафедры неорганической химии канд. хим.

наук, РГПУ им. Герцена А.Н. Борисов. Рекомендовано к изданию Редакционно-издательским советом в качестве учебного пособия.

© Иванов А.Р., 2020

© Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД, 2020

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Технологии твердых веществ и сорбентов в различных химических отраслях занимают важное место, обеспечивая необходимый уровень автоматизации, качества продукции, эффективности процесса в целом.

В курсе «Основы химии твердых веществ» предусматривается исключительно интерактивная форма учебно-воспитательного процесса, связанного с выполнением индивидуальной курсовой работы. В связи с большим разнообразием химических процессов в химической технологии перечень тем курсовых работ представляется весьма значительным с ограничением лишь по доступу к оборудованию.

Тематика курсовых работ представлена тремя группами :

- синтез и модифицирование композиций с функцией сорбентов, наполнителей, пигментов, носителей с заданными свойствами;
- определение показателей качества твердых веществ с определенной функцией различного технологического назначения;
- лабораторное опробование сорбционных технологий в технологических процессах (по направлениям и профилям).

Темы работ могут быть расширены и конкретизированы с учетом предпочтений студентов и выпускающей кафедры.

Интерактивная форма проведения занятий в лаборатории с профессиональной эксплуатацией существующего современного оборудования и приборов в соответствии с направлением и профилем подготовки формирует соответствующие компетенции (ПК-1, ПК-4, ПК-9, ПК-16) общепрофессионального, производственно-технологического и научно-исследовательского направлений деятельности при высоком общекультурном статусе (ОК-2).

Выполнение курсовой работы студентом способствует развитию

творческой мысли с мотивацией профессионального роста и умением грамотно выражать свои мысли устно и письменно.

Пособие предназначено для студентов ВШТЭ, обучающихся по направлению 18.03.01 «Химическая технология».

## **1. Химические основы технологии твердых веществ и сорбентов**

Реакционная способность твердых веществ, на поверхности которых наблюдаются адсорбционные эффекты, определяется ее физико-химическими свойствами. Различают два основных типа адсорбции – физическую и химическую. В курсе коллоидной химии подробно изучают физическую сорбцию (капиллярную конденсацию), а также зависимость адсорбционных эффектов от температуры и давления.

В настоящем учебном пособии рассматривается адсорбция с точки зрения химии твердого тела, в основе которой лежат представления о том, что реальная поверхность твердого вещества химически неоднородна. Обрыв периодичности кристаллической решетки приводит к активации координационной сферы поверхностных атомов и регибридизации связей, к изменению эффективных зарядов, межатомных углов и расстояний, порядка расположения атомов на поверхности. Неоднородность поверхности определяет ее химические свойства, конкретизируя при этом спектр активных поверхностных центров, в качестве которых могут выступать как поверхностные атомы решетки с более или менее связанным электроном, так и поверхностные функциональные группы, образовавшиеся при взаимодействии с молекулами из окружающей среды. Состав и реакционная способность поверхности твердого вещества зависят от природы вещества, способа его получения, от содержания примесей, от условий хранения, степени гидратации и т.п.

## 1.1. Специфика в решении задач химии твердых веществ

**Закон постоянства состава** (Ж. Л. Пруст, 1799—1809 гг.) — любое определенное химически чистое соединение, независимо от способа его получения, состоит из одних и тех же химических элементов, причём отношения их масс постоянны, а относительные числа их атомов выражаются целыми числами. Это один из основных законов химии. Он справедлив только для веществ с молекулярным строением. Закон кратных отношений открыт в 1803 г. Дж. Дальтоном и истолкован им с позиций атомизма. **Закон кратных отношений** — один из стехиометрических законов химии: если два элемента образуют друг с другом более одного соединения, то массы одного из элементов, приходящиеся на одну и ту же массу другого элемента, относятся как целые числа, обычно небольшие. Эти числа не зависят от способа получения данных конкретных соединений. По вопросу о непостоянстве состава соединений и изменчивости сил химического сродства Клод Луи Бертолле вёл длительную полемику с Ж. Л. Прустом. Эти взгляды он высказал в своем «Опыте химической статики» (1803), в котором утверждал, что элементы могут соединяться друг с другом в любых пропорциях в зависимости от массы реагирующих веществ. В начале XIX в. эта дискуссия завершилась в пользу Пруста и закон постоянства состава получил признание большинства химиков. Однако в начале XX в. Н. С. Курнаков открыл существование предвиденных Бертолле химических индивидуальных веществ переменного состава и назвал их **бертоллидами**.

**Бертоллиды** — нестехиометрические соединения — соединения переменного состава, не подчиняющиеся законам постоянных и кратных отношений. Бертоллиды

являются нестехиометрическими соединениями переменного состава, который зависит от способа получения. Н. С. Курнаков доказал, что в некоторых двойных металлических сплавах образуются химически индивидуальные вещества переменного состава. Новейшие физические методы исследования позволили установить существование соединений, состав которых не подчиняется законам стехиометрии также среди твердых оксидов, сульфидов, карбидов, гидридов, нитридов и др. соединений переходных металлов. В природе к числу бертоллидов относятся полевые шпаты, цеолиты, шпинели и др. Их обозначают тильдой перед стехиометрической формулой или чертой над формулой, например:



Количественные границы состава нестехиометрических соединений указывает степень нестехиометричности  $x$  (например,  $\alpha$ - $\text{FeS}_x$ , где  $1,02 < x < 1,10$ , и  $\beta$ - $\text{FeS}_x$ , где  $1,11 < x < 1,14$ ). Оксид ванадия(II), например, может иметь в зависимости от условий получения состав от  $\text{V}_{0,9}$  до  $\text{V}_{1,3}$ , оксид марганца имеет переменный состав  $\text{MnO}_{1,6}$ . Однако условно для простоты состав многих бертоллидов записывают как постоянный. Например, состав оксида железа(II) записывают в виде  $\text{FeO}$  (вместо более точной формулы  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ ). **Дальтони́ды** — научный термин, которым обычно обозначают вещества постоянного качественного и количественного состава, который не зависит от способа получения. Исторически понятие «дальтони́ды» связано с законом постоянства состава вещества. Постоянство состава естественно для молекулярных веществ, поскольку молекулы состоят из вполне конкретных атомов, определённого

вида и определённой массы. Для немолекулярных веществ, в частности для кристаллов с дефектами, могут быть большие отклонения от идеального соотношения между числом атомов (стехиометрии). Поэтому в узком смысле (устаревшем) к дальтонидам относят так называемые *стехиометрические соединения*, у которых вообще не наблюдается переменного состава (*области гомогенности*).

В широком смысле к дальтонидам также относят соединения, у которых данная область гомогенности имеет ненулевую величину, но содержит также и стехиометрический состав. Состав дальтонидов выражается простыми формулами с целочисленными стехиометрическими индексами (MgO, HCl и другие подобные соединения) их состав удовлетворяет законам постоянства состава и кратных отношений.

Дальтони́ды и бертолли́ды, термины, введённые Н. С. Курнаковым в 1912—1914 гг.

Термин «дальтони́ды» предложен в память Дж. Дальтона, а термин «бертолли́ды» — в память о К. Л. Бертолле. Это открытие разрешило противоречие между казавшимися несовместимыми взглядами Бертолле и Пруста на состав тел. Закон постоянства состава. Он не выполняется для бертоллидов (соединений переменного состава).

Современный взгляд на Закон постоянства состава включает также наличие полной информации о структуре.

**Твердые тела** отличаются постоянством формы и объема но при этом делятся на кристаллические и аморфные. **Твердые аморфные тела** не имеют строгого порядка в расположении атомов и молекул (стекло, смола, янтарь, канифоль). В аморфных телах наблюдается изотропия - их физические свойства одинаковы по всем направлениям. При внешних воздействиях аморфные тела обнаруживают одновременно упругие свойства (при ударах раскалываются на куски как твердые тела) и текучесть (при длительном

воздействии текут как жидкости). При низких температурах аморфные тела по своим свойствам напоминают твердые тела, а при высоких температурах - подобны очень вязким жидкостям. Аморфные тела не имеют определенной температуры плавления, а значит, и температуры кристаллизации. При нагревании они постепенно размягчаются. Аморфные тела занимают промежуточное положение между кристаллическими твердыми телами и жидкостями.

**Кристаллические тела (кристаллы)** - это твердые тела, атомы или молекулы которых занимают упорядоченное положение в пространстве. Частицы кристаллических тел образуют в пространстве правильную кристаллическую пространственную решетку.

Каждому химическому веществу, находящемуся в кристаллическом состоянии, соответствует определенная кристаллическая решетка, которая задает физические свойства кристалла. В природе существуют:

а) монокристаллы - это одиночные однородные кристаллы, имеющие форму правильных многоугольников и обладающие непрерывной кристаллической решеткой;

б) поликристаллы - это кристаллические тела, состоящие из мелких, хаотически расположенных кристаллов. Любое кристаллическое вещество плавится и кристаллизуется при строго определенной температуре плавления.

По одному только составу нельзя строго отнести вещество к классу дальтонилов. Например, область гомогенности оксида титана включает стехиометрический состав (где соотношение компонентов точно 1:1). Однако ни при этом составе, ни при каком-либо другом не достигаются идеальные (единичные) заселенности позиций титана и кислорода. То есть данное соединение является бертоллидом, немолекулярным веществом, нестехиометрическим (но с практически стехиометрическим составом 1:1).



В современном смысле это соединения, область гомогенности которых вообще не включает стехиометрический состав. Многие вещества могут находиться и в аморфном и в кристаллическом состояниях.

**Кварц**  $\text{SiO}_2$  — один из самых распространённых минералов в земной коре, породообразующий минерал большинства магматических и метаморфических пород. *Кристаллы кварца* — шестигранные псевдогексагональные призмы, с одного конца (реже с обоих) увенчанные шести- или трёхгранной пирамидальной головкой, сочетающей грани двух ромбоэдров. Часто по направлению к головке кристалл постепенно сужается. На гранях призмы характерна поперечная штриховка. Монокристаллы кварца могут иметь правую и левую хиральные формы. В то же время кварц относится к группе стеклообразующих оксидов, то есть может быть главной составляющей стекла. Однокомпонентное *кварцевое стекло* из чистого оксида кремния получают плавлением горного хрусталя, жильного кварца и кварцевого песка. Диоксид кремния обладает полиморфизмом. Стабильна при нормальных условиях полиморфная модификация —  $\alpha$ -кварц (низкотемпературный). Соответственно  $\beta$ -кварцем называют высокотемпературную модификацию. Переход  $\alpha$ -кварца в  $\beta$ -кварц происходит при температуре  $573^\circ\text{C}$ .

**Целлюлоза**  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$  — широко распространённый материал биологического происхождения, составляющий основу бумаги, древесины и большинства используемых текстильных волокон. Следует отметить, что целлюлоза является гомохиральным полимером, то есть обладает структурными свойствами, присущими биосфере (живому веществу) в целом. Детальное кристаллографическое исследование целлюлозы проводилось еще до того, как была окончательно установлена ее химическая структура.

Целлюлоза обладает сложным мицеллярным строением. Наиболее распространенным из современных взглядов на мицеллярную структуру целлюлозы является представление о мицеллах ее, как об участках, сближенных весьма длинных нитевидных молекул целлюлозы. Такие участки, благодаря ориентации, обладают правильной кристаллографической решеткой и поэтому рассматриваются как области *кристаллической целлюлозы*. Те же участки структуры, где молекулы расположены не упорядоченно, принимаются как области *аморфной целлюлозы*. Аморфная целлюлоза — подходящий стандартный материал для структурных исследований, так же как целлюлоза после кислотного гидролиза — стандартный материал, обладающий максимальной степенью кристалличности. Аморфная целлюлоза имеет низкую степень полимеризации, обусловленную ее измельчением в сухом состоянии, и легко рекристаллизуется снова в кристаллический материал.

***Аллотропия в твердых телах.*** Могут существовать разные кристаллические формы одного и того же вещества. Например *углерод. Графит* - это кристаллический углерод, находящийся в  $sp^2$  - гибридизации. Он непрозрачен, имеет черный цвет и обладает высокой электропроводностью. Из графита сделаны электроды, стержни карандашей, которые оставляют след на бумаге при легком надавливании. Структура графита слоиста. Слои графита легко сдвигаются, поэтому чешуйки графита пристают к бумаге при письме. Но существует и другая форма кристаллического углерода в гибридизации  $sp^3$  - *алмаз*. Это- самый твердый на земле минерал. Он прозрачен для видимого излучения, обладает низкой электропроводностью. Алмазом режут стекло и распиливают камни, применяют для бурения в глубинных и сверхглубинных скважинах, шлифуют и полируют сверхтвердые материалы в т.ч. сплавы.

***Типы кристаллических решеток.*** Если соединить частицы условными

линиями, то в этом случае получится пространственный каркас, называемый кристаллической решёткой. Точки, в которых размещены частицы кристалла, называют узлами решётки. В зависимости от природы частиц, расположенных в узлах, и характера связи между ними различают четыре типа кристаллических решёток: *ионную, металлическую, атомную и молекулярную.*

*Ионные кристаллические* решётки имеют соли, щёлочи, оксиды активных металлов. Ионы могут быть простые или сложные. Например, в узлах кристаллической решётки хлорида натрия находятся простые ионы натрия  $\text{Na}^+$  и хлора  $\text{Cl}^-$ , а в узлах решётки сульфата калия чередуются простые ионы калия  $\text{K}^+$  и сложные сульфат-ионы  $\text{SO}_4^{2-}$ . Связи между ионами в таких кристаллах прочные. Поэтому ионные вещества твёрдые, тугоплавкие, нелетучие. Такие вещества часто хорошо растворяются в воде.

*Металлическими* называют решётки, которые состоят из положительных ионов и атомов металла и свободных электронов. Их образуют вещества с металлической связью. В узлах металлической решётки находятся атомы и ионы (то атомы, то ионы, в которые легко превращаются атомы, отдавая свои внешние электроны в общее пользование). Такие кристаллические решётки характерны для простых веществ металлов и сплавов. Температуры плавления металлов могут быть разными (от  $-37^\circ\text{C}$  у ртути до двух-трёх тысяч градусов). Но все металлы имеют характерный металлический блеск, ковкость, пластичность, хорошо проводят электрический ток и тепло.

*Атомными* называют кристаллические решётки, в узлах которых находятся отдельные атомы, соединённые ковалентными связями. Такой тип решётки имеет алмаз — одно из аллотропных видоизменений углерода. К веществам с атомной кристаллической решёткой

относятся графит, кремний, бор и германий, а также сложные вещества, например, карборунд  $\text{SiC}$  и кремнезём, кварц, горный хрусталь, песок, в состав которых входит оксид кремния(IV)  $\text{SiO}_2$ . Таким веществам соответствуют высокая прочность и твёрдость. Так, алмаз является самым твёрдым природным веществом. У веществ с атомной кристаллической решёткой очень высокие температуры плавления и кипения. Например, температура плавления кремнезёма —  $1728^\circ\text{C}$ , а у графита она выше —  $4000^\circ\text{C}$ . Атомные кристаллы практически нерастворимы.

**Молекулярными** называют решётки, в узлах которых находятся молекулы, связанные слабым межмолекулярным взаимодействием. Несмотря на то, что внутри молекул атомы соединены очень прочными ковалентными связями, между самими молекулами действуют слабые силы межмолекулярного притяжения. Поэтому молекулярные кристаллы имеют небольшую прочность и твёрдость, низкие температуры плавления и кипения. Многие молекулярные вещества при комнатной температуре представляют собой жидкости и газы. Такие вещества летучи. Например, кристаллические иод и твёрдый оксид углерода(IV) («сухой лёд») испаряются, не переходя в жидкое состояние. Некоторые молекулярные вещества имеют запах. Такой тип решётки имеют простые вещества в твёрдом агрегатном состоянии: благородные газы с одноатомными молекулами (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn), а также неметаллы с двух- и многоатомными молекулами ( $\text{H}_2, \text{O}_2, \text{N}_2, \text{Cl}_2, \text{I}_2, \text{O}_3, \text{P}_4, \text{S}_8$ ). Молекулярную кристаллическую решётку имеют также вещества с ковалентными полярными связями: вода — лёд, твёрдые аммиак, кислоты, оксиды большинства неметаллов. Большинство органических соединений тоже представляют собой молекулярные кристаллы (нафталин, сахар, глюкоза).

## 1.2. Способы классификации дефектов кристаллической решетки

*Дефект* — это нарушение идеальной структуры кристалла. Стехиометричность трактуется не по составу, а с учётом структурных данных (концентрации *дефектов*, заселённости кристаллографических позиций). Различают точечные дефекты и протяженные (дислокации). В идеальном стехиометрическом соединении (истинном дальтониде) эти дефекты в макроскопических количествах отсутствуют.

*Точечный дефект по Шоттки* — вакансия атома (иона) в кристаллической решётке, один из видов точечных дефектов в кристаллах, от дефекта по Френкелю отличается тем, что его образование не сопровождается возникновением междоузельного атома (иона). Он назван по имени В. Шоттки, впервые рассмотревшего дефекты этого сорта. *Точечный дефект по Френкелю* (пара Френкеля) — точечный дефект кристалла, представляющий собой пару, состоящую из вакансии и междоузельного атома (иона). Образуется в результате перемещения атома (иона) из узла кристаллической решётки в *междоузлие*, то есть в такое положение, которое в идеальной решётке атомы (ионы) не занимают. Назван по имени Я. И. Френкеля, впервые развившего представления о механизме образования термодинамически равновесных точечных дефектов. Дефекты по Френкелю образуются в результате нагрева

кристаллов, а также при облучении кристаллов потоками частиц или высокоэнергичными квантами электромагнитного излучения.

### ***Классификация дефектов по Ван-Бюрену:***

1) Нульмерные (точечные) дефекты:

- Собственные точечные дефекты:
  - Вакансия - отсутствие атома (иона, молекулы) в узле решётки.
  - Межузельный атом – атом, смещенный из своей кристаллографической позиции в межузельную позицию, которая в исходной структуре не занята
- Примесный атом – размещение атома примеси в узле (раствор замещения) или в межузельной позиции (раствор внедрения).
- Антиструктурный дефект – нахождение одного из атомов(молекул) кристалла в узлах «чужой» подрешётки.

2) Одномерные (линейные) дефекты – цепочки точечных дефектов, дислокации, дисклинации.

3) Двумерные (поверхностные) дефекты – дефекты упаковки, границы блоков мозаики, двойников, зерен, межфазные границы, поверхность кристалла.

4) Трёхмерные (объёмные) дефекты – поры, включения второй фазы.

***Квазихимический подход.*** Дефекты рассматриваются как квазичастицы, к которым применимы законы сохранения заряда, вещества и количества окружающих данную позицию «противо»узлов (образование вакансии катиона должно автоматически привести к эквивалентным изменениям в анионной подрешётке и наоборот). Принципы написания квазихимических уравнений:

1) Принцип постоянства отношения количества узлов кристаллической решётки разного сорта: отношение числа кристаллографических узлов разного сорта в кристаллической решётке данного соединения всегда

постоянно независимо от действительного состава вещества.

## 2) Принцип электронейтральности кристалла.

Примеры написания квазихимических уравнений:

Дефектность по Шоттки в кристалле  $A+X^-$ :



Дефектность по Френкелю в катионной подрешётке в кристалле  $A+X^-$ :



Дефектность по Френкелю в анионной подрешётке (по анти-Френкелю) в кристалле  $A+X^-$ :

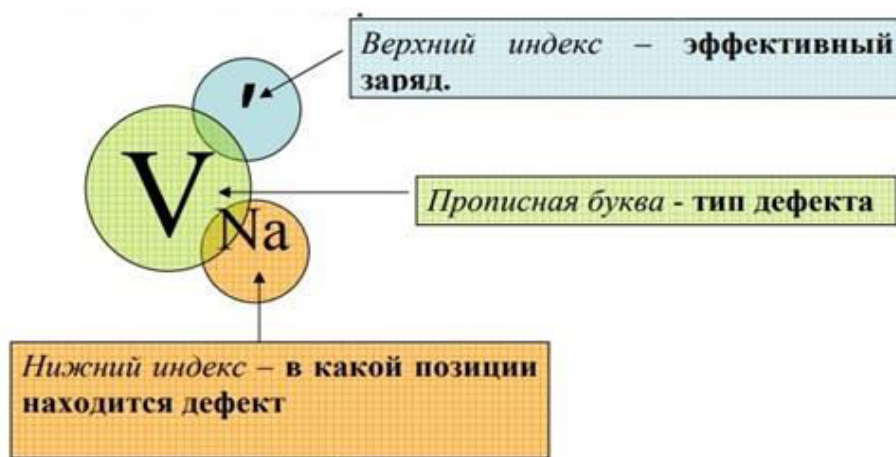
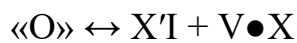


Рис. 1. Обозначение точечных дефектов по Креггеру-Винку

*Прописная буква* – тип дефекта:

A, B, ... - атомы, V – вакансия (h – дырка, e – электрон).

*Нижний индекс* - в какой позиции находится дефект:

$A_A$  – атом в регулярном узле,  $A_B$  – атом в «чужой подрешетке»,  $A_i$  – атом в междоузлии,  $V_i$  – свободное междоузлие.

*Верхний индекс* – эффективный заряд – заряд атомов или вакансий по отношению к нормальным составляющим решетки:

<sup>x</sup> – нейтральный, • - положительный, ' – отрицательный

(количество надстрочечных индексов соответствует величине заряда).



Обозначение	Дефект	Примечания
«О»	-	Идеальный, неупорядоченный кристалл.
$A^x_A, X^x_X$	-	Атомы в собственных позициях ионного соединения $A^+X^-$ .
$V'_A$ $V''_A$ $V^\bullet_X$	вакансии	Отрицательно заряженная вакансия в подрешётке металла А. Двукратно отрицательно заряженная вакансия в подрешётке металла А. Положительно заряженная вакансия в подрешётке неметалла Х.
$A^\bullet_i$ $X'_i$	атомы в междоузлиях	Положительно заряженный атом металла А в междоузлии. Отрицательно заряженный атом неметалла Х в междоузлии
$V'_A + V^\bullet_X$	Дефект Шоттки	Стехиометрический ионный кристалл: парные вакансии в металлической и неметаллической подрешётках.
$A^\bullet_i + V'_A$ $X'_i + V^\bullet_X$	Дефекты по Френкелю: в катионной подрешётке; в анионной подрешётке (по анти-Френкелю)	Атом, смещенный из своего положения в междоузельную позицию, которая в бездефектном состоянии незанята.
$B^x_A$	Дефекты замещения	Замещение атомов решётки примесными атомами в узлах.
$A_B + B_A$	Антиструктурные дефекты	Обмен атомов (ионов) между подрешётками.
$h^\bullet$	Дырочные носители заряда	Недостаток электронной плотности, локализованный в решётке.
$e'$	электроны	Избыток электронной плотности, или свободные электроны.

### 1.3. Примеры решения задач

*Задача 1.* Определить максимальную и минимальную температуру плавления у веществ: фторида натрия, фтороводорода и фтора.

*Решение.* У фторида натрия — ионная кристаллическая решётка. Значит, его температура плавления будет высокой. Фтороводород и фтор имеют молекулярные кристаллические решётки. Поэтому их температуры плавления будут невысокими. Молекулы фтороводорода полярные, а фтора — неполярные. Значит, межмолекулярное взаимодействие у фтороводорода будет сильнее, и его температура плавления будет выше по сравнению со фтором. Экспериментальные данные подтверждают эти предположения: температуры плавления NaF, HF и F<sub>2</sub> составляют соответственно 995 °C, –83 °C, –220 °C.

*Задача 2.* Равные навески оксидов металлов CaO и CuO смешали с одинаковым количеством Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. После прогрева произошло изоморфное растворение Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в оксидах. При этом в CaO повысилась ионная проводимость, а в CuO – электронная. Как при помощи точного взвешивания определить, в каком оксиде какой тип проводимости? Следует отметить, что до введения примеси исходные оксиды имели стехиометрический состав. Напишите квазихимические уравнения происходящих процессов.

*Решение.* CaO является оксидом, в котором преобладают катионные и анионные вакансии (дефекты Шоттки). Кроме того, CaO относится к стехиометрическим оксидам т.е. независимо от внешних условий химический состав оксида слабо отличается от стехиометрического. Повышение ионной проводимости в CaO при допировании Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> свидетельствует об увеличении концентрации вакансий. Ион алюминия в решётке CaO имеет положительный эффективный заряд. Поэтому

растворение  $Al_2O_3$  в  $CaO$  должно сопровождаться образованием отрицательно заряженных вакансий кальция.

$Al_2O_3 \rightarrow 2Al^{\bullet}Ca + V''Ca + 3O^xO$ .  $CuO$  относится к кислород-дефицитным оксидам т.е. содержание меди обычно больше содержания кислорода. Замещение меди алюминием способствует удалению кислорода из оксида и ещё большему отклонению от стехиометрического состава.  $Al_2O_3 \rightarrow 2Al^{\bullet}Cu + 2e' + \frac{1}{2} O_2 + 2O^xO$ ,  $e' = Cu^{\bullet}Cu$  Образующиеся при этом электроны увеличивают электронную проводимость оксида. При растворении  $Al_2O_3$  в  $CuO$  будет происходить удаление кислорода и уменьшение массы образца. При растворении  $Al_2O_3$  в  $CaO$  массы образца меняться не будет.

### ***Контрольные вопросы и задания***

1. В чем состоит предмет и задачи химии твердого тела, его история и основные вехи развития?
2. Сформулируйте Закон постоянства состава и границы его применения.
3. Что такое бертоллиды и дальтониды, каково значение этих терминов в теории и на практике?
4. Кристаллическую решетку какого типа образуют вещества:  $RbF$ ,  $NH_3$ ,  $H_2$ ,  $SrCl_2$ ?
5. На основании строения кристаллических решеток определите: где выше температура плавления для  $NaCl$  или  $NaBr$ ?
6. Назовите основные типы классификации дефектов кристаллической решетки.
7. Определите, какие из приведенных формул не относятся к индивидуальным веществам:

$\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Pb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$ . Определите степени окисления всех элементов в них.

8. В чем заключается квазихимическое описание дефектов?
9. Что такое квазихимические реакции?

### *Библиографический список*

1. Шептунова З.И. Химическое соединение и химический индивид (очерк развития представлений)//Нестехиометрические соединения.- М., 1972.
2. Матвиенко А.А. Типовые задачи по химии твердого тела : учеб. -метод. пособие. - Новосибирск, 2011.
3. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии. - М.: Интеграл-Пресс, 2005.

## **2. Свойства поверхности твердого тела**

Поверхность твердых веществ представляет собой обрыв кристаллической решетки, нарушение целостности структуры твердого тела, т.е. его дефект. Она представляет собой совокупность центров Льюиса и Бренстеда как основного, так и кислотного типов. Принадлежность центров к льюисовскому (апротонному) типу определяются наличием акцепторного, или донорного, поверхностного состояния, локализованного на неполностью координированных атомах вещества на его поверхности. Кислоты и основания Бренстеда образуются в результате адсорбции молекул воды или ее фрагментов на соответствующих центрах Льюиса. В

случае акцепторного состояния Э<sup>+</sup> образуется кислота, а в случае донорного состояния ЭО: - основание. Сила кислотных центров поверхности твердого тела определяется способностью поверхностных групп переводить адсорбированные молекулы основания из нейтральной в сопряженную кислотную форму. При протекании реакции с переносом протона от поверхности к адсорбату кислотная сила выражается функцией кислотности Гаммета Н<sub>0</sub>.

$$H_0 = pK_a + \lg([B]/[BH^+]),$$

где pK<sub>a</sub> характеризует активность протона; [B] и [BH<sup>+</sup>] – соответственно, концентрации нейтрального основания и сопряженной кислоты.

Перенос электронной пары от адсорбата к поверхности Н<sub>0</sub> определяется уравнением

$$H_0 = -\lg\alpha_A \text{ и } H_0 = pK_a + \lg([B]/[BH^+]),$$

где α<sub>A</sub> – активность кислоты Льюиса или акцептора электронной пары.

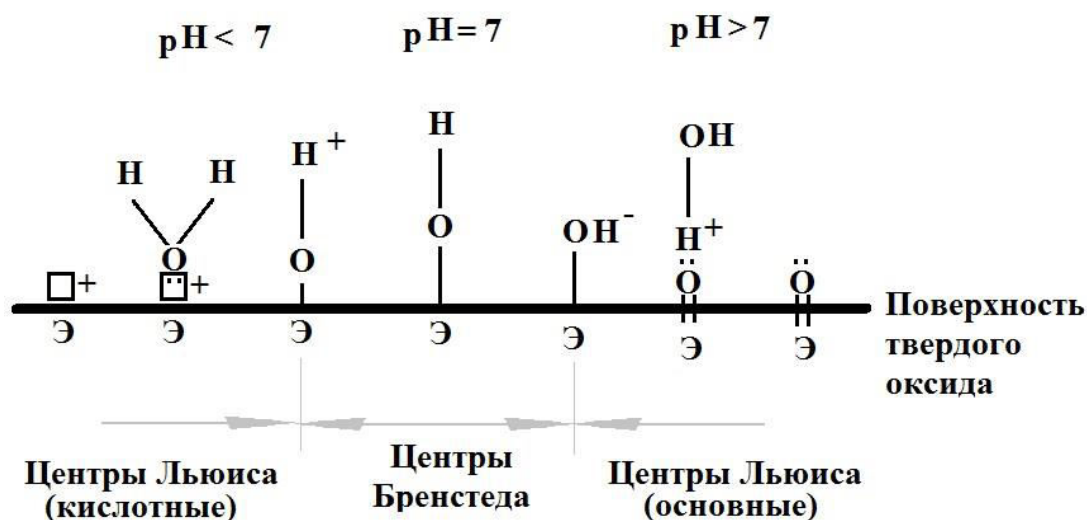


Рис 2. Распределение активных центров на поверхности твердого оксида по силе ионизации и кислотно-основным свойствам

Силу кислотных центров поверхности твердых веществ оценивают визуально по изменению окраски адсорбированного индикатора, и в случае идентичности окраски кислотной формы индикатора с адсорбированной формой функции  $H_0$  равна или ниже значений  $pK_a$  данного индикатора. Меньшие значения соответствуют большей кислотности твердого вещества. Аналогично при адсорбции на твердом основании кислотной формы индикатора появляется окраска, характерная для его сопряженной основной формы. Это указывает на то, что на поверхности имеются центры основной силы. Изменением цвета индикаторов на поверхности твердого тела в определенном интервале значений  $pK_a$  оценивается сила кислотности вещества. Промежуточная окраска адсорбированного индикатора на твердой поверхности вещества соответствует равному содержанию его кислотной и основной форм, что указывает на присутствие на поверхности кислотных и основных центров данной силы  $H_0 = pK_a$ .

Константа диссоциации индикатора  $pK_a$  является мерой энергии химической связи между реагирующими компонентами, в качестве которых выступают центр адсорбции и молекула индикатора. Таким образом, подбирая и применяя большое количество индикаторов с различными значениями  $pK_a$ , можно визуально оценить силу кислотно-основных центров, присутствующих на поверхности.

Существует ряд других способов оценки кислотно-основных характеристик центров твердых веществ с применением инструментальных методов анализа.

Концентрацию кислотных центров, например, ммоль/г или ммоль/м<sup>2</sup>, измеряют после определения их силы методом аминного титрования в органических растворителях, а также фотометрическим и потенциометрическим методами в водных растворах.

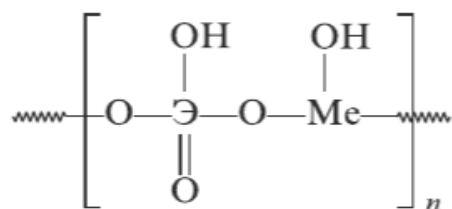
## 2.1. Неорганические сорбенты

Возможности подбора и синтеза неорганических сорбентов с заданными свойствами практически неисчерпаемы. Это обусловлено тем, что в качестве сорбентов можно использовать неорганические соединения многих классов (оксиды, гидроксиды, сульфиды, фосфаты, алюмосиликаты, гетерополикислоты и их соли, ферроцианиды и др.). При этом соединения могут быть индивидуальными, т. е. включать атомы одного вида [Ti(IV), Zr(IV), Sn(IV), Si(IV)], или смешанными, содержащими два и более разных по природе атома. Неорганические сорбенты могут быть аморфными, кристаллическими, стеклообразными. Практическое использование этих сорбентов обусловлено, прежде всего, их высокой селективностью, а также химической, термической и радиационной устойчивостью.

Сорбция на этих сорбентах определяется как дисперсионными, так и электростатическими силами, а также сопровождается протеканием ионообменных реакций, образованием химических соединений с ионами матрицы и фазовыми превращениями (перестройка структуры, появление новых фаз). Для неорганических сорбентов характерен ситовый эффект (молекулярно-ситовый эффект — эффект, состоящий в различной доступности внутреннего пространства пористых материалов для молекул, отличающихся по размерам). Поэтому становятся существенными такие факторы, как поляризующая способность, размер, заряд и конфигурация сорбируемых ионов, соответствие между зарядом противоионов и суммарным зарядом, приходящимся на полости и каналы, где располагаются подвижные противоионы.

Основная (несущая) цепь неорганических сорбентов образуется за счет кислородных связей поливалентных металлов и анионов (силикатов, фосфатов, арсенатов, антимонатов, карбонатов и т. п.). Чаще всего

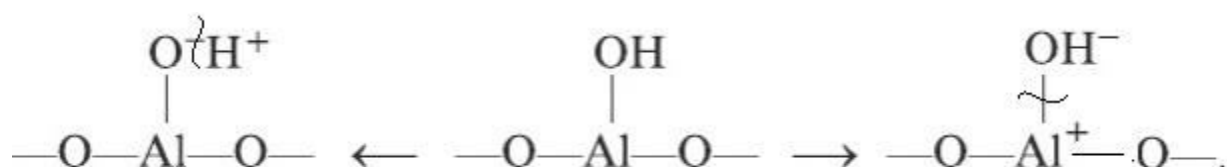
неорганическая полимерная цепь матрицы сорбента возникает за счет кислородных связей элемент–кислород–металл. Большой частью матрица подобных сорбентов представляет собой смешанные оксиды металлов и неметаллов олигомерной и полимерной природы, содержащие на поверхности OH – группы:



В основную цепь могут входить различные элементы (Э) и металлы (Me):

- двухвалентные (Zn, Be, Mg);
- трехвалентные (Al, Fe, Cr);
- четыревалентные (Si, Ti, Sn, Th, Zr, Mn);
- пятивалентные (P, Sb, Nb, Ta);
- шестивалентные (Mo, W, U).

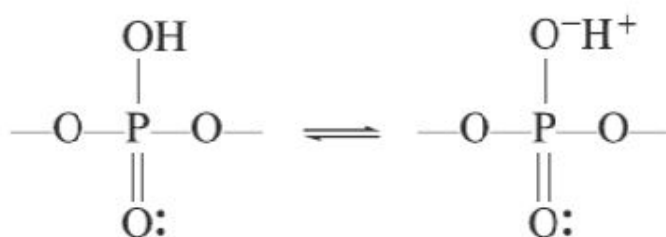
В зависимости от типа и амфотерности элемента неорганические сорбенты при различных величинах pH исходного раствора могут проявлять катионо- и анионообменные свойства. Примером подобной амфотерности может служить алюминий, гидроксидная форма которого обеспечивает два возможных пути диссоциации с образованием в основной цепи аниона или катиона.





В общем случае образование в полимерной цепи основного центра поликатиона нетипично для неорганических сорбентов из-за нестойкости основной металлооксидной цепи сорбента в кислотных средах.

Оксиды металлоидов обеспечивают диссоциацию в основном по кислотным группам, давая емкость по катионам. Примером могут служить фрагменты двузамещенного фосфата со структурой, типичной для пентавалентных элементов:



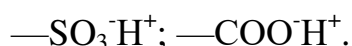
Ценным свойством некоторых неорганических сорбентов является их высокая селективность. Значительное число неорганических сорбентов предназначено для избирательного извлечения ионов переходных металлов из сложных по составу производственных растворов (растворов серебра, золота, рутения, осмия, урана, молибдена, вольфрама), морской воды. Химическая, термическая и радиационная устойчивость неорганических сорбентов позволяет использовать их для удаления токсичных элементов из сточных вод, разделения и концентрирования высокорadioактивных веществ, для выделения радиоактивных и токсичных веществ из пищевых продуктов, крови и других биологических жидкостей. С использованием этих сорбентов можно осуществлять сорбцию в среде расплавленных солей, в гидротермальных условиях.

## 2.2. Органические сорбенты

*Ионообменные сорбенты.* Ионообменные сорбенты органического происхождения представляют собой либо продукты химической переработки угля, лигнина или целлюлозы, либо синтетическим путем полученные высокомолекулярные органические соединения, содержащие ионообменные группы. Ионообменными свойствами обладают многие соединения самой различной природы. В качестве сорбентов с ионообменными свойствами чаще всего используются синтетические ионообменные смолы, искусственно получаемые из органических мономеров реакциями полимеризации или поликонденсации. Ионообменные смолы (иониты) - это нерастворимые высокомолекулярные органические вещества, способные к реакциям ионного обмена благодаря наличию в них функциональных групп.

Синтетические иониты состоят из пространственно сшитых углеводородных цепей (матрицы) с жестко закрепленными на них активными функциональными группами. Для многих ионообменных смол матрицей является полимер стирола с дивинилбензолом. В зависимости от типа обменной группы синтетические ионообменные смолы следует подразделять на четыре основных класса.

1. Катионообменные смолы (катиониты), содержащие катионообменивающие функциональные группы:



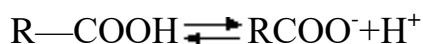
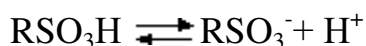
2. Анионообменные смолы (аниониты), содержащие анионогенные группы, способные к обмену анионами:



3. Полиамфолиты, содержащие одновременно катионо- и анионогенные группы в разных соотношениях и в определенных условиях выступающие либо как катиониты, либо как аниониты.

4. Комплексообразующие ионообменные смолы, способные к образованию донорно-акцепторных связей с молекулами поглощаемых веществ.

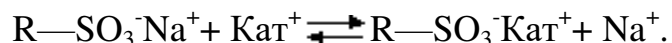
*Катиониты.* Катионит является смолой, способной к обмену катионами. Если высокомолекулярную часть каркаса смолы обозначить буквой R, то катионообменная смола может быть выражена как R—SO<sub>3</sub>H, R—COOH, R—ОН и т.д. В воде эти смолы набухают, а функциональные группы диссоциируют следующим образом:



Катиониты диссоциируют подобно кислотам и обладают свойствами кислот. По силе кислотности катиониты делятся на сильнокислотные и слабокислотные. В форме RSO<sub>3</sub>H смола имеет свойство сильной кислоты и называется сильнокислотным катионитом или сильнокислотным катионным обменником. Наиболее часто используется стирольный тип этого вида катионита. Дивинилбензол играет связующую роль в сетчатой структуре катионита.

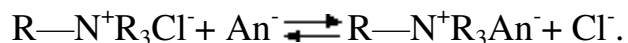
Фенольный тип сильнокислотной катионообменной смолы производится путем конденсации 2-гидрокси-4-сульфобензойной кислоты и формалина. Обменные группы этой смолы имеют, помимо сильнокислотных, слабокислотные радикалы —ОН. Основными обменными радикалами являются —SO<sub>3</sub>H, но в случае щелочного раствора радикалы —ОН могут участвовать в обмене и значительно увеличивать обменную

емкость. Фенольный тип катионита легче окисляется, имеет меньшую обменную способность. Пример катионообмена:



*Аниониты.* Анионообменная смола способна обмениваться анионами. Она имеет структуру полученного трехмерной полимеризацией пористого высокомолекулярного каркаса, связанного с радикалами ( $\text{—NH}_2$ ) - первичным амином, ( $\text{=NH}$ ) - вторичным амином, ( $\text{≡N}$ ) - третичным амином,  $\text{R—N}^+(\text{CH}_3)_3\text{OH}^-$  - четвертичным аммониевым основанием. Функциональные группы диссоциируют, и анионообменные смолы могут рассматриваться как нерастворимые основания. Аниониты с первичными, вторичными и третичными аминами (как функциональными группами) обладают слабыми щелочными свойствами и широкого практического применения не получили. Смола, имеющая четвертичный аммониевый радикал (как функциональную группу), представляет собой сильное основание и называется сильноосновной смолой.

Анионообменные смолы при соприкосновении с растворами электролитов осуществляют обмен одинаково заряженными ионами. Процесс анионообмена может быть представлен следующим уравнением:



Аниониты имеют различную селективную способность, зависящую от рода ионов. Причина различия в селективной и адсорбирующей способности более точно объясняется теорией гидратации ионов. Если гидратированный ион имеет небольшой диаметр, диффузия через маленькие отверстия в смоле происходит легче. Аниониты (ОН-форма) со свойствами сильного основания по силе сорбции проявляют следующий ряд сродства:

Цитрат<sup>3-</sup>>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>>I<sup>-</sup>>CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>>Br<sup>-</sup>>SCN<sup>-</sup>>Cl<sup>-</sup>>HCOO<sup>-</sup>>OH<sup>-</sup>>F<sup>-</sup>>CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>.

*Полиамфолиты.* Это ионообменные сорбенты, сочетающие в себе свойства катионо- и анионообменных смол. Модификация поверхности полимерной матрицы достигается введением разнополярных функциональных (ионогенных) групп, что значительно снижает общий заряд матрицы полимера и придает ему амфотерный характер. Этим достигается частичная нейтрализация катионных и анионных активных центров. Полиамфолиты с определенным соотношением катионных и анионных групп без дополнительной модификации могут быть использованы для сорбции в биологических жидкостях и способны обеспечить тромборезистентность крови, а также почти полную сохранность форменных элементов лимфы. Кроме того, полиамфолиты, имеющие большую буферную емкость, обеспечивают наименьшую сорбцию общего белка и альбумина.

*Комплексообразующие ионообменные смолы.* Имеют внутри ион, способный образовывать комплексы при соприкосновении ионита с раствором, содержащим молекулы, которые могут вступить в реакцию.

Молекулы могут проникать в такую смолу в большом количестве и закрепляться на ионах обменных групп до насыщения последних вследствие слабой диссоциации комплексов. Общее количество молекул комплексообразователя, сорбирующееся ионитом, отвечает равновесному распределению, увеличенному за счет образования комплексов в смоле. Комплексы могут образовываться с аммиаком, пиридином, всеми аминами, полиаминами, аминокспиртами и т. д.

*Окислительно-восстановительные ионообменные смолы* (редокс-иониты, электроноинонообменники) содержат группы, способные как к ионному обмену (подобно другим ионообменным смолам), так и к обратимому окислительно-восстановительному превращению в растворах

окислительно-восстановительных систем. Указанные реакции могут протекать одновременно или независимо друг от друга. В зависимости от способа получения различают следующие редокс-иониты: синтетические, на основе ионообменных сорбентов, и адсорбционные. В первых окислительно-восстановительная группа химически (необратимо) связана с полимерной матрицей (каркасом) смолы. Наиболее известны синтетические редокс-иониты на основе сополимера стирола с дивинилбензолом. Их получают арилированием хлорметилированного сополимера гидрохиноном, бензохиноном, диметоксибензолом или их производными с последующим сульфированием или аминированием (введение соответствующих катионо- или анионообменных групп).

Наибольшее практическое значение имеют адсорбционные редокс-иониты, в которых редокс-соединения расположены в порах или на поверхности ионообменного носителя (на практике - обычная ионообменная смола) и химически не связаны с ним (на практике - соли меди). Применяют редоксиониты для подготовки воды в паросиловых установках с целью одновременного удаления растворенного  $O_2$  и деионизации (либо умягчения), для удаления следов  $O_2$  из воды, а также в медицине, аналитической химии, биохимии и т.д.

### **2.3. Исходное сырье для получения сорбентов**

Создание широкого ассортимента сорбентов существенно облегчается разнообразием исходных материалов и методов переработки, позволяющих трансформировать их в пористые углеродные материалы, материалы на основе оксидов металлов и силикагели. В настоящее время основным сырьем для промышленных методов получения пористых углеродных

материалов являются: древесина и ее отходы (кора, лигнин), тощие некоксуемые каменные угли, бурые угли, торф, некоторые полимерные материалы, скорлупа орехов (кокоса и т.д.), фруктовые косточки (маслины, персик), технический углерод, пеки, коксы (продукты нефте- и коксохимии) и т.д. Около 36 % пористых углеродных материалов производится из древесины, 28 % - из каменных и 14 % - из бурых углей, по 10 % - из торфа и скорлупы кокосовых орехов. Пористый углеродный материал может быть получен из твердых, жидких и газообразных углеродсодержащих веществ.

Одним из основных видов сырья для получения углеродных материалов являются продукты пиролиза углеводородного сырья нефтяного, каменноугольного происхождения и природного газа. Наибольший интерес представляет нефтяное и коксохимическое сырье, полученное в процессе каталитического крекинга, пиролизом бензиновых и газойлевых фракций, процессом дистилляции и переработки каменноугольной смолы. Кроме того, ценным углеродсодержащим сырьем являются синтетические материалы (пористый стирол-дивинилбензолный сополимер, фурфурол и др.).

Получение сферических гранул углеродного сорбента осуществляют путем жидкостного формирования гранул фурфурола и их карбонизации и парогазовой активации с последующей отмывкой материала дистиллированной водой.

Среди металлоксидных сорбентов широко распространен оксид алюминия, применяемый в качестве сорбента, как в газовой, так и в жидкостной хроматографии, получают путем дегидратации при высушивании гидроксида алюминия (III). В зависимости от условий дегидратации получают ряд форм – модификаций кристаллической формы.

Силикагель получают разными способами, позволяющими варьировать его чистоту и другие свойства. Наиболее общим является метод получения силикагеля из так называемого жидкого стекла, представляющего собой

натриевую соль поликремневой кислоты, путем его обработки кислотами с последующим высушиванием образующейся поликремневой кислоты, размолом получающегося кускового силикагеля и выделением нужной фракции рассеиванием. Такой метод был исторически первым, использовавшимся для получения силикагеля, применяемого в колоночной (классической) и тонкослойной хроматографии. На базе такого же силикагеля были получены первые сорбенты специально для высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) типа партисил (фирма «Ватман») и лихросорб (фирма «Мерк»). Получали их путем сепарирования на специально разработанных воздушных сепараторах силикагеля для тонкослойной хроматографии (ТСХ).

#### **2.4. Основы современных методов синтеза силикагеля**

Силикагели — адсорбенты, обладающие развитой пористой структурой, широко применяются в промышленности и вызывают большой интерес у исследователей в связи с возможностью контролировать структуру во время синтеза в зависимости от условий его проведения. Силикагели обладают высокой адсорбционной способностью, избирательностью адсорбционного действия, способностью подвергаться многократной регенерации без потери адсорбционной активности. Технология получения силикагеля — это золь-гель процесс, включающий следующие стадии: получение золя кремниевой кислоты, гелеобразование и сушку. Причем условия проведения каждой из стадий процесса оказывают влияние на пористую структуру конечного продукта. Промышленное производство силикагеля основано на осаждении аморфного кремнезема из силикатов щелочных металлов минеральными кислотами ( $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ). Силикагели также выделяют из концентрированных зелей коллоидного кремнезема взаимодействием



щелочного силиката с солью аммония. Наиболее чистый силикагель может быть получен гидролизом как при высокой температуре так и при 20<sup>0</sup>С соединений кремния (SiCl<sub>4</sub>, алкоксидов кремния).

## 2.5. Золь-гель метод

Золь-гель метод (гидролитическая поликонденсация) – это метод получения материалов, в том числе и наноматериалов, включающий получение золя с последующим переводом его в гель, т. е. в коллоидную систему, состоящую из жидкой дисперсионной среды, заключенной в пространственную сетку, образованную соединившимися частицами дисперсной фазы. Основное преимущество золь-гель метода заключается в высокой степени гомогенизации исходных компонентов, что достигается благодаря растворению солей и оксидов исходных веществ в исходном растворе.

Сущность метода заключается в следующем. Гидрогель, отмытый от солей дистиллированной или подкисленной водой, сушат определенное время при комнатной температуре или при 100<sup>0</sup>С. По мере испарения воды происходит частичное формирование пористой структуры.

При этом полагают, что на первой стадии происходит поликонденсация первичных относительно мелких частиц и увеличение их размеров; на второй стадии — дальнейший рост частиц происходит уже в основном за счет конденсации поликремневых кислот из золя-питателя на образовавшихся в первой стадии ядрах конденсации. Студни (коллоиды), приготовленные выпариванием водных золь, сушат при температуре 80—100 °С и затем 180—200 °С. На рисунке 2 представлена основа золь-гель метода - схема перехода истинного раствора в золь и далее - в гель.

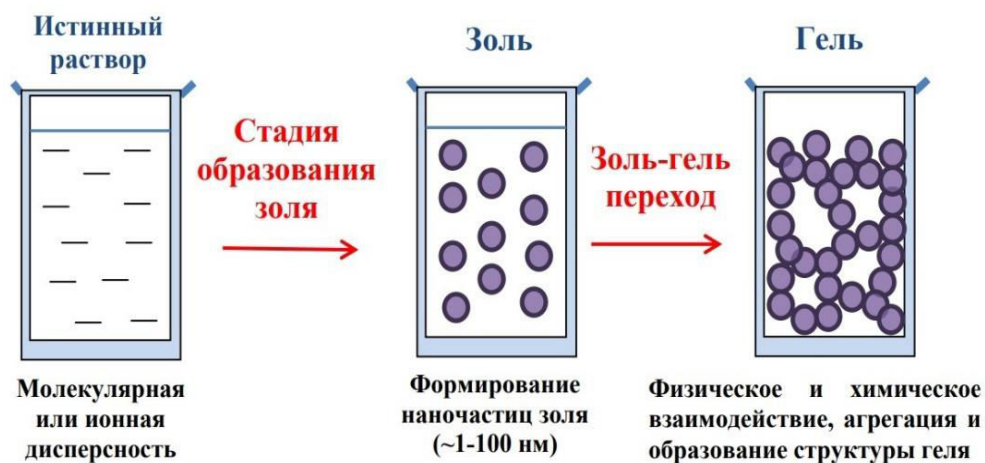
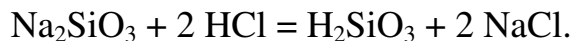


Рис.3.

Основа золь-гель метода - схема перехода истинного раствора в золь и далее  
- в гель

#### Стадии синтеза силикагеля

На первой стадии получается золь из раствора силиката натрия под действием сильной, например, соляной кислоты, осаждается гидроксид кремния и образуется золь кремниевой кислоты:



Вторая стадия – это превращение золя  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  в гель в результате формирования пространственной сетки.

При взаимодействии растворов силиката натрия и легко гидролизующихся солей происходит мгновенное выпадение хлопьевидного осадка — коагеля кремниевой кислоты и нерастворимого гидрата окиси металла. Осадок отфильтровывают, подсушивают до определенного содержания влаги, удаляют из него гидрат окиси металла кипячением в кислоте, отмывают от солей и сушат. Полученные таким путем ксерогели кремниевой кислоты непрозрачны. Их принято называть меловидными. В процессе осаждения меловидного силикагеля, в связи с непрерывным изменением рН смеси, образующийся гель неоднороден как по составу, так и по дисперсности, что, несомненно, должно отразиться на

конечной пористой структуре ксерогеля.

Наряду с тонкими порами эти сорбенты содержат переходные и макропоры самых различных размеров. Способ получения меловидных силикагелей создает условия для образования агрегатов самых различных размеров, что обуславливает формирование в них пор различной величины – от весьма тонких до макропор.

Данный метод позволяет достичь снижения энергозатрат и высокой степени чистоты материалов на всех стадиях синтеза при минимуме затрат на ее достижение. Становится возможным получение материалов, которые характеризуются: монофазной кристаллической структурой, обладающей высокой степенью совершенства; строго стехиометрическим составом; отсутствием посторонних фаз.

Дополнительные возможности этого метода заключаются в его изменении - замещении воды органической жидкостью с учетом рН гидрогеля и его возраста. Указанный метод дает возможность получать адсорбенты, обладающие, наряду с большой адсорбционной емкостью, высокоразвитой удельной поверхностью.

## **2.6. Метод молекулярного наслаивания**

Силикагель, кроме того, что он является традиционным носителем-подложкой, хорош еще и тем, что на нем можно проводить различные реакции для получения сорбентов и катализаторов методом молекулярного наслаивания. Этот метод заключается в том, что активная фаза катализатора наносится на поверхность носителя и закрепляется на ней не физически, а при непосредственном его химическом участии формируется слой каталитически активной фазы. Так, на силикагеле путем последовательных реакций ковалентной прививки  $TiCl_4$  и гидролиза связей  $Ti-Cl$  наращивают слой  $TiO_2$ .

## 2.7. Метод молекулярного импринтинга

Молекулярный импринтинг (англ. *molecular imprinting*) – это метод получения «молекулярных отпечатков», основанный на полимеризации функциональных мономеров в присутствии специально введенных целевых молекул-шаблонов (темплатов). Он используется для получения высокоселективных сорбентов и катализаторов, структурно настраиваемых на целевой сорбат или реагент на наноуровне. При этом распознавание становится возможным благодаря присутствию в таких материалах участков, способных к специфическому (комплементарному) взаимодействию с молекулами-шаблонами или близкими к ним по структуре соединениями. В понятие комплементарности входит соответствие участка молекуле-шаблону как по размеру и форме, так и по наличию в отпечатке дополняющих функциональных групп, способных к взаимодействию с функциональными группами молекулы-шаблона. Метод получения катализаторов с молекулярными отпечатками включает три этапа. На первом этапе смесь функциональных мономеров и молекулярный шаблон смешивают в подходящем растворителе до начала реакции. При этом происходит так называемая предорганизация – образование устойчивого «предполимеризационного» комплекса молекул мономеров и вещества-шаблона, благодаря которому молекулы мономеров определенным образом располагаются и фиксируются вокруг молекулы шаблона. На втором этапе происходит реакция, и в результате полимеризации или поликонденсации предполимеризационных комплексов образуется сильно сшитый полимер с жесткой структурой, содержащий молекулу-шаблон. На третьем этапе удаляют молекулярный шаблон из полимерной сетки. Для

этого полученный полимер обрабатывают растворителем, сушат, измельчают, просеивают до нужного размера частиц, и в результате в материале образуются полости (поры) — трехмерные (объемные) отпечатки, которые в способны к специфическим взаимодействиям с молекулами-шаблонами или близкими к ним по структуре соединениями. В зависимости от типа связи (ковалентная или нековалентная) между молекулами исходного реагента и шаблона различают ковалентный и нековалентный импринтинг.

Границы изменения пористости в этом случае зависят от природы промывочного органического растворителя, предыстории гидрогеля (рН среды осаждения и промывной жидкости) и его возраста. Чем старше гидрогель, тем больший размер частиц фиксирует органический растворитель, тем большим объемом и радиусом пор обладает гель.

## **2.8. Мезопористые высокоупорядоченные силикагели**

В соответствии с классификацией IUPAC мезопористыми называют материалы с диаметром пор от 2,0 до 50,0 нм. В 1990 г впервые представлен способ получения мезопористых силикатов с упорядоченным распределением пор по размеру методом темплатного синтеза с использованием поверхностно-активного вещества (ПАВ). Это – галогенид гексадецилтриметиламмония, образующий, как правило, при достаточно высоких концентрациях в водных растворах трубчатые поры.

Полимеризация полисиликатов на поверхности мицелл приводит к формированию жесткой силикатной структуры. Удаление органических темплатов (мицелл ПАВ) достигается предварительной экстракцией ПАВ этанолом с последующим кальцинированием при температурах 540-550 °С. После прокаливания полученного композита и удаления органической

составляющей получается неорганическая структура, характеризующаяся наличием упорядоченных цилиндрических пор. Именно это объясняет высокие удельные поверхности мезопористых силикатов. Такие материалы были названы FSM-16 (FoldedSheetMaterials). В ряде случаев меняют состав реакционной смеси, количество растворителя, природу и количество темплата, источник силиката: 1) силикат натрия, 2) органосилоксан (тетраэтоксисилан – ТЭОС, тетраметоксисилан – ТМОС), 3) растворы с определенным процентным содержанием силиката и др. Мезопористые кремнеземы с более совершенной пространственной структурой ( $S_{уд} = 1170 \div 1200 \text{ м}^2 / \text{Г}$ ,  $V_{пор} = 0,80 \div 1,10 \text{ см}^3 / \text{Г}$ ,  $d_{пор} = 3,5 \div 4,1 \text{ нм}$ ) образуются в условиях влияния одновалентного электролита и композиции синтеза при использовании галогенидов алкилпиридиния с длиной углеводородного радикала, равной 10, 12 или 14.

Хорошо известно, что определенные энантиомеры – хиральные молекулы аминокислот, сахаров, а также терпенов, антибиотиков, алкалоидов и т.д. обладают строгой избирательностью в действии на живую клетку. Известно также, что среди около 2000 растений, применяемых в медицине, есть виды используемые для получения биологически активных эфирных масел, основные компоненты которых – это терпеновые углеводороды и терпеноиды. Цель многих подобных исследований заключается в экспериментальной проверке, а также изучении возможности синтеза и применения силикатных хиральноселективных сорбентов для энантиомерной очистки и обогащения фармакологических препаратов. Была сделана также попытка с помощью постоянного магнитного поля создать силикатный сорбент, обладающий повышенной хиральной селективностью (см. лабораторную работу №1).

Обработку оптически активных природных эфирных масел растений полученными сорбентами осуществляли в стеклянных бюксах в течение 1,5-

2 суток. Таким образом достигали установления адсорбционного равновесия. Масса силикагеля, взятого для опыта, составляла 1 г. Объем эфирного масла 7мл. Поляриметрический контроль состояния оптически активных жидких образцов исходных и модифицированных эфирных масел осуществляли при температуре +19 °С на сахарометре СУ-4. Длина кюветы с образцом - 5,5 см. Погрешность измерения составляла  $\pm 0,02\%$ . Рентгеноструктурный анализ выполнен на приборе ДРОН 3.0 (излучение FeK $\alpha$ ). Электронно-микроскопические исследования были выполнены на просвечивающем микроскопе BS-613 "Tesla". Удельные поверхности твердых силикатных образцов были измерены адсорбционными методами Клячкина-Гурвича и БЭТ с погрешностью не более 10 %.

Методом электронной микроскопии были выполнены исследования маточных растворов, оставшихся после получения силикатных осадков, на основе которых были синтезированы хирально селективные сорбенты. Следует отметить, что удельная поверхность коллоидных частиц в этих растворах (рН 9-10), которые не выпадали без добавления HCl, составила около 150 м<sup>2</sup>/г. На рис.4 приведены фотографии раствора, из которого получили осадок без действия магнитного поля. Рис.5 демонстрирует снимок маточного раствора, в котором была произведена коагуляция силикатов в магнитном поле. Можно заметить, что на полученных изображениях коллоидных растворов минимальные размеры достаточно четко различимых объектов составляют в первом случае 250-600 нм, а во втором – около 1000 нм. Очевидно, что в результате действия магнитного поля произошло укрупнение коллоидных частиц более чем в 1,7- 4 (т.е. в среднем 2,85) раза.

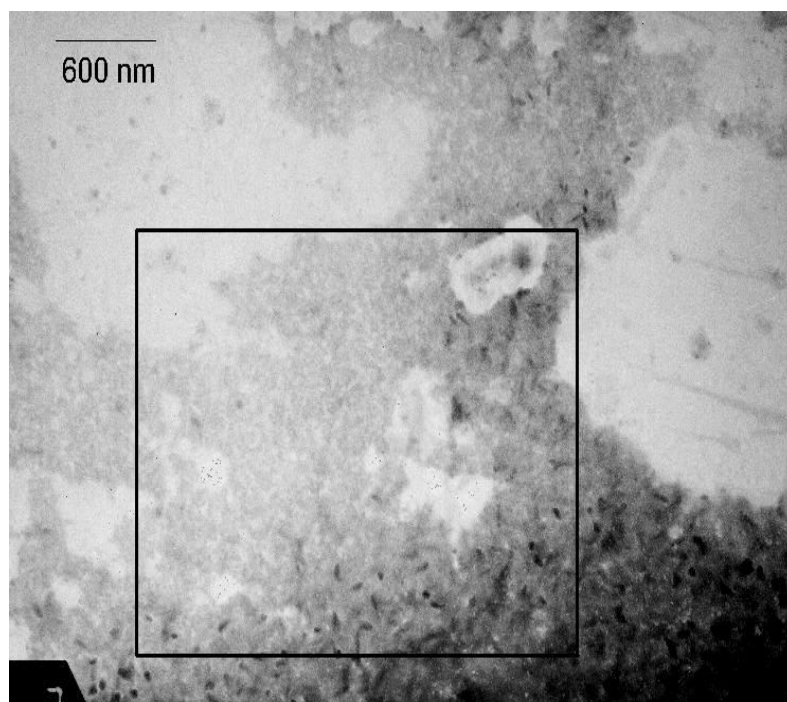


Рис 4. Фотография раствора, из которого получили осадок без действия магнитного поля

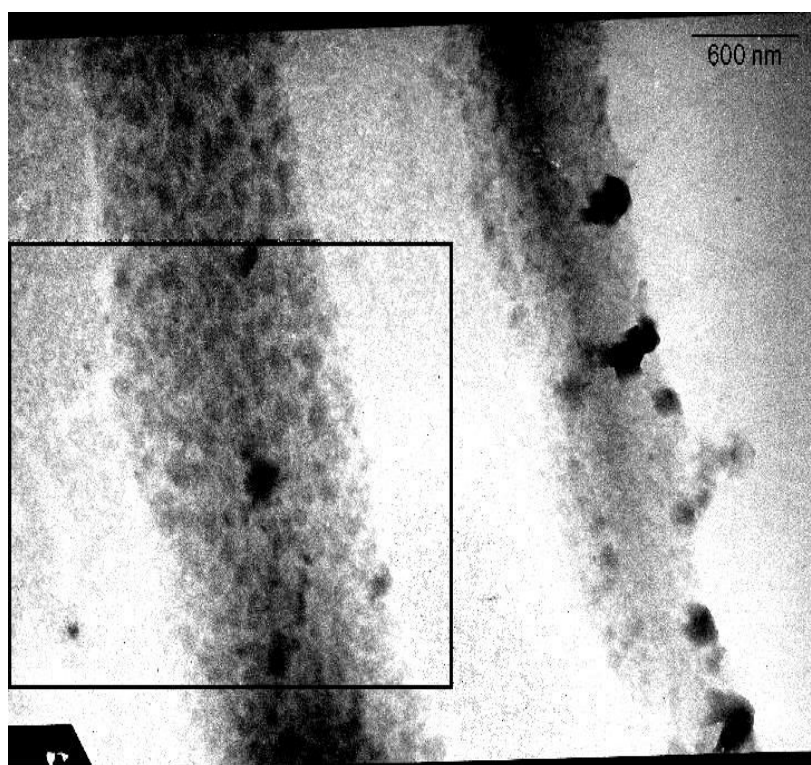


Рис 5. Фотография раствора, из которого получили осадок под действием магнитного поля



На полученных снимках также отчетливо видно различие в форме агрегатов коллоидных частиц. Следует отметить заметную направленность в пространственной ориентации мицелл коллоидного раствора в условиях намагничивания. Принимая во внимание тот факт, что такие физико-химические характеристики, как удельная поверхность силикатных объектов, полученных в отсутствие магнитного поля и при его наличии, а также данные рентгено-структурного анализа одинаковы, можно сделать следующий вывод. Адсорбционная активность хирально подготовленной силикатной матрицы возрастает более чем на порядок за счет ориентирующего действия магнитного поля на коллоидные частицы маточного раствора.

### ***Контрольные вопросы и задания***

1. Охарактеризуйте влияние на свойства поверхности твердого тела атмосферы, концентрации растворов и соотношения реагентов при его синтезе.
2. Напишите в виде совокупности оксидов следующие соединения:  $\text{H}_4\text{Si}_3\text{O}_8$  и  $\text{H}_8\text{Si}_6\text{O}_{16}$ .
3. Сколько брэнстедовских адсорбционных центров содержится в 1 г каждого образца целлюлозы, если первый получен из льняного волокна и имеет молярную массу  $5,9 \cdot 10^6$  г/моль, а второй получен из хлопка и имеет массу  $1,75 \cdot 10^6$  г/моль, при условии, что оба полимера имеют линейное строение?

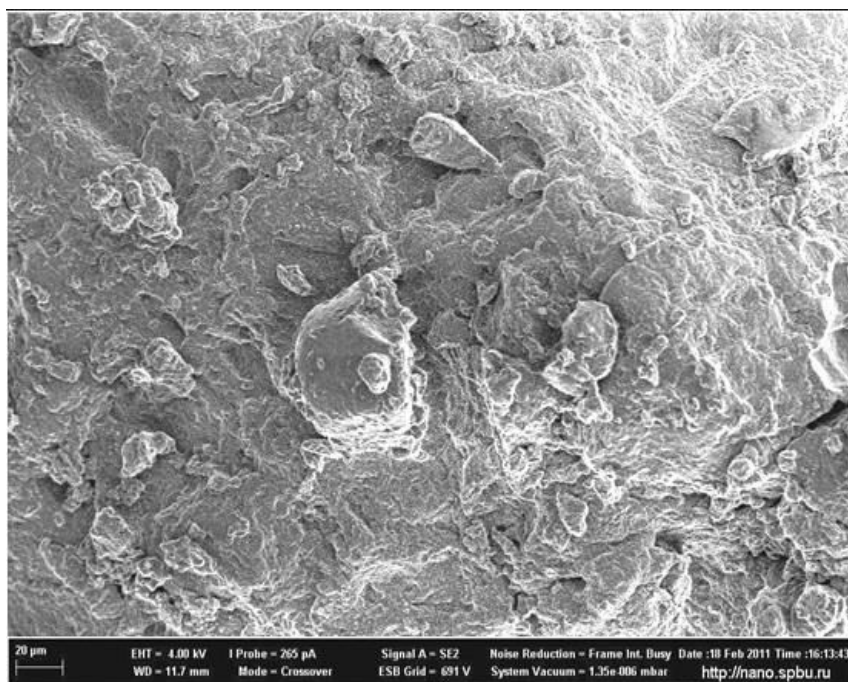


Рис 6. Фото поверхности силикагеля, полученного без намагничивания

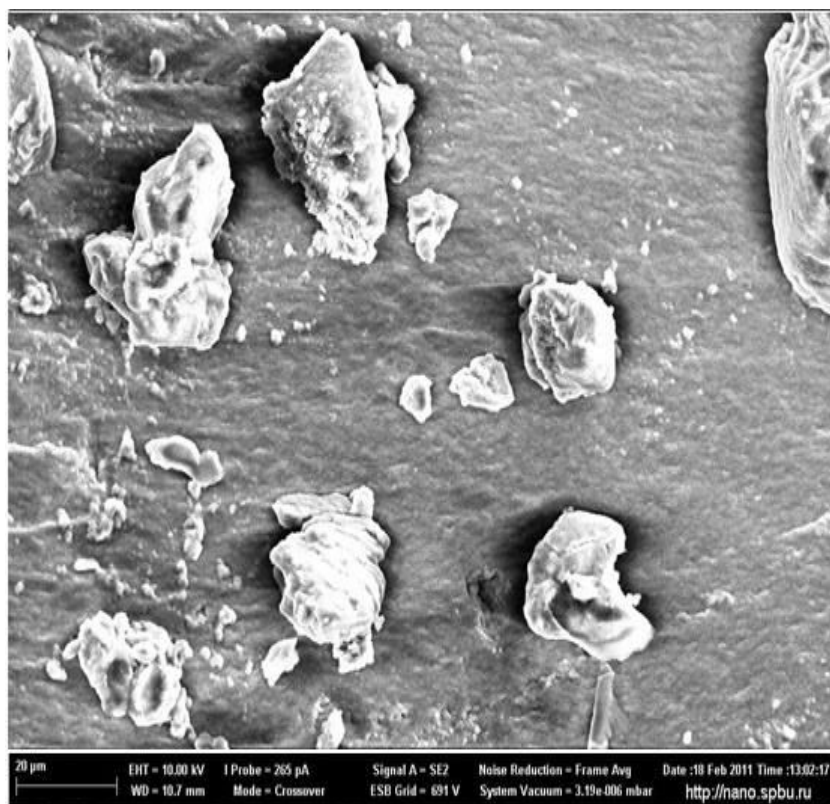


Рис 7. Фото поверхности силикагеля, полученного с намагничиванием

### **Библиографический список**

1. <https://idaten.ru/chemistry/sintez-oksidnih-i-smeannih-katalizatorov>, (дата обращения 14.11.2019).
2. Неймарк И.Е., Шейнфайн Р.Ю. Силикагель, его получение, свойства, применение. – Киев: Наукова думка, 1973.
3. Лейкин Ю.А. Физико-химические основы синтеза полимерных сорбентов. – М.: Наука, 2015.
4. <https://www.yaklass.ru/p/himija/89-klass/stroenie-veshchestva-18844/kristallicheskie-reshetki-1860/re-abccb0b0-4b1a-4645-897f-e8a126bdc853>, (дата обращения 23.12.2019).
5. <https://ru-ecology.info/term/24916/>, (дата обращения 4.12.2019).
6. Карповидр. <http://www.sorpchrom.vsu.ru/articles/20130201.pdf>, (дата обращения 15.12.2019).
7. Ivanov A.R., Prilepsy E.V., *Italian Science Review*. 2014; 4 (13). PP.361-367.

### **3. Применение сорбентов в химической технологии**

Примеры применения сорбентов в химической технологии:

- Технология неорганических веществ и минеральных удобрений: очистка карбонатов щелочных металлов, едкого натра, солей аммония; получение йода и брома; обработка апатитового сырья; получение фосфорной кислоты и тринатрийфосфата, фосфатов и нитратов; получение электролитов с разнообразными свойствами; улучшение качественных показателей минеральных удобрений; утилизация химических отходов для получения микродобавок к удобрениям.
- Технология органических веществ: катализ на ионитах; дегидратация и рафинирование органических веществ;

разделение органических кислот; выделение и очистка продуктов органического синтеза, биологически активных веществ.

- Гидрометаллургическая промышленность:

переработка руд с получением цветных металлов, редкоземельных элементов; получение урана, золота; разделение продуктов расщепления урана.

- Пищевая промышленность:

очистка и рафинирование диффузионных соков в сахарном и крахмалопаточном производстве; очистка глюкозы, желатина, глицерина; производство молока и молочных консервов, различных вин, фруктовых соков; очистка растительных масел.

- Микробиологическая промышленность:

очистка сахаросодержащих растворов (гидролизатов древесины); производство кормовых дрожжей; получение концентратов пищевого белка, аминокислот и др.

- Фармацевтическая промышленность:

производство антибиотиков, алкалоидов, витаминов (пенициллина, стрептомицина, кофеина, казеина и др.); получение ферментов; концентрирование крови; извлечение токсичных веществ при помощи искусственной почки, очистка крови; выделение и очистка вирусов; медицинская диагностика и др.

- Производство реактивов и веществ высокой степени чистоты: приготовление коллоидных растворов; получение особо чистых веществ различной химической природы.

- Водоподготовка, охрана окружающей среды:

умягчение, обессоливание воды; контроль качества воды и пара; дезактивация радиоактивных вод; обезвреживание промышленных сточных вод от солей металлов, сернистых, белковых соединений (в химических, микробиологических, химико-фармацевтических, целлюлозно-бумажных и других производствах).

#### **4. Перспективы развития химии и технологии твердых веществ**

Нанотехнологии, с помощью которых стало возможным управление свойствами материи в нанодиапазоне, объединяют процессы и методы, применяемые при научных исследованиях, проектировании, целенаправленном контроле и изготовлении материалов, устройств и систем. С помощью нанотехнологий можно управлять такими характеристиками материалов, как размеры, форма, морфологическое строение и химический состав, молекулярное строение, совершенствовать технологические процессы и улучшать характеристики продукции, разрабатывать новые процессы и продукцию.

Сложность радиохимического и химического состава многих жидких радиоактивных отходов не позволяет эффективно использовать известные методы переработки. Новые материалы лучше поглощают из морской воды опасные загрязняющие вещества, такие как радионуклиды стронция, цезия и нефтепродукты, эффективно поглощают содержащиеся в жидких отходах нефтепродукты, но при этом не впитывают воду. Основой для новых сорбентов стали керамзитовый гравий, перлит и природный цеолит. При создании сорбентов на их поверхности формируется наноразмерная пленка, которая позволяет эффективно очищать жидкости, содержащие нефтепродукты. Углеродные наносорбенты для разделения и очистки газов и изготовления источников тока нового поколения.

Применение нанотехнологий, как ожидается, окажет воздействие на все сферы человеческой жизни и позволит достичь впечатляющих результатов в области информационно-коммуникационных технологий, здравоохранения, промышленности, материаловедения и наукоемких технологий. Даже если это будет реализовано лишь частично, существует необходимость в обеспечении промышленности и исследовательских организаций соответствующими нормативными техническими инструментами, содействующими разработке и применению нанотехнологий, а также обмену информацией между специалистами. Как и нанотехнологии, термины и определения понятий в этой области развиваются, становясь все более конкретными и точными. Общий смысл таких терминов как "нанодиапазон", "наноматериал" и "нанотехнология" связан с применением к этим понятиям единиц измерений, установленных в Международной системе единиц (СИ).



Рис.8. Пример иерархической взаимосвязи определений терминов "наноматериал", "нанообъект" и "наноструктурированный материал"

В наименовании терминов приставка "нано-" означает, что размеры объекта находятся в пределах диапазона 10 нм. В серии стандартов ISO/TS 80004 в

определениях терминов "нанообъект" и "нанодиапазон" использованы понятия "линейный размер" и "измерение" для того, чтобы показать основные и измеримые свойства наноматериалов. В определении термина "нанодиапазон" не установлены точные границы диапазона размеров нанообъекта, так как верхняя и нижняя границы нанодиапазона являются приблизительными. Нижнее предельное значение в определении термина "нанодиапазон" (приблизительно 1 нм) введено для того, чтобы исключить из рассмотрения в качестве нанообъектов или элементов наноструктур отдельные атомы, молекулы или небольшие группы атомов или молекул. Однако молекулы фуллерена и однослойные плоские структуры, например графен, размерами менее 1 нм, относят к наноматериалам, так как они являются важными "строительными" элементами в нанотехнологиях. Кроме того, в биологических процессах, связанных с размерными эффектами, например, взаимодействие частиц с клетками или взаимодействия, происходящие в окружающей среде и относящиеся к нанотехнологиям, участвуют объекты размерами менее 1 нм и более 100 нм. Также сочетание комплекса таких характеристик, как аспектное соотношение, химический состав, агломерирование, физические свойства и свойства поверхности наноструктурированных материалов оказывает влияние на биологические взаимодействия и процессы, происходящие в окружающей среде.

Пример иерархической взаимосвязи определений терминов "наноматериал", "нанообъект" и "наноструктурированный материал" представлен на рисунке 8. Такая иерархическая взаимосвязь не исключает наличия у нанообъекта внутренней или поверхностной наноструктуры.

Важнейшие исследования нанобъектов Таблица 2 на рубеже XX-XXI вв и перспективы на будущие открытия.

(Головкин Ю.И 2012 г.)

Мерность нанобъекта	Теоретическое обоснование	Природный нанобъект	Искусственно созданный нанобъект	Кому принадлежит авторство создания
0-мерный, 0D-объект	Существование нанокластеров атомов размером около 10 нм, различимые в электронный микроскоп, «квантовая точка»	Мицеллы в коллоидном растворе, размер более 10 нм.	Фуллерены, C <sub>60</sub> и C <sub>70</sub> , размер 1-10 нм.	Ричард Смолли, Роберт Керл (США) и Гарольд Крото, Великобритания, 1985 год
Одномерный, 1D-объект	Нанопроволка - упорядоченная полимерная структура, наноразмерной толщины	Молекула дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК), толщина около 2 нм.	Углеродные нанотрубки, толщина менее 50 нм.	Сумио Иидзима, Япония, 1991 год
Двумерный, 2D-объект	Поверхностная упорядоченная «сверхрешетка»	Тонкий слой, толщиной порядка длины волны видимого излучения (300-800 нм) на поверхности кристалла, близкого к идеальному, состоящий из постороннего (адсорбированного) вещества.	Графен, толщина 1 нм	Андрей Гейм и Константин Новоселов, Великобритания, 2009 год
Трехмерный, 3D-объект	Наноразмерный композит, материал с упорядоченными нанопорами	Отсутствует	Отсутствует	Отсутствует



Определение	Термин на русском языке	Термин на английском языке
<p>Диапазон линейных размеров приблизительно от 1 до 100 нм. Примечание - Уникальные свойства нанообъектов проявляются преимущественно в пределах данного диапазона.</p>	нанодиапазон	nanoscale nanomanufacturing process
<p>Система знаний о материи, в которой размерные и структурные свойства и явления проявляются в нанодиапазоне и отличаются от тех, которые присущи отдельным атомам, молекулам или объектам размерами, превышающим нанодиапазон.</p>	научные основы нанотехнологий:	nanoscience
<p>Применение научных знаний для изучения, проектирования, производства и управления строением материальных объектов преимущественно в нанодиапазоне с использованием зависящих от размера и структуры свойств этих объектов или присущих им явлений.</p>	нанотехнология	nanotechnology

Определение	Термин на русском языке	Термин на английском языке
<p>Твердый или жидкий материал, полностью или частично состоящий из структурных элементов, размеры которых хотя бы по одному измерению находятся в нанодиапазоне.</p> <p>Наноматериал является общим термином для таких понятий как "совокупность нанообъектов" и "наноструктурированный материал".</p>	наноматериал	nanomaterial
<p>Дискретная часть материала, линейные размеры которой по одному, двум или трем измерениям находятся в нанодиапазоне.</p>	нанообъект	nano-object
<p>Композиция из взаимосвязанных составных частей различных веществ, одна или несколько из которых имеют линейные размеры в нанодиапазоне</p> <p>Примечание - Граница между составными частями определяется границей прекращения свойств.</p>	наноструктура	nanostructure
<p>Материал, имеющий внутреннюю или поверхностную наноструктуру; определение не исключает наличия у нанообъекта внутренней или поверхностной структуры, если его линейные размеры по 1 и более измерениям находятся в нанодиапазоне.</p>	наноструктурированный материал	nanostructured material

Определение	Термин на русском языке	Термин на английском языке
Наноматериал изготовленный для конкретного применения или реализации заданной функции.	технический наноматериал	engineered nanomaterial
Наноматериал преднамеренно изготовленный с заданными свойствами и/или составом Наноматериал непреднамеренно образующийся в ходе процесса	промышленный наноматериал	manufactured nanomaterial
Преднамеренный синтез, изготовление или управление свойствами наноматериалов или отдельные этапы процесса изготовления в нанодиапазоне для коммерческих целей.	нанотехнологическое производство:	incidental nanomaterial
Совокупность мероприятий, направленных на преднамеренный синтез, изготовление или управление свойствами наноматериалов или отдельные этапы процесса изготовления в нанодиапазоне для коммерческих целей. Примечания К понятию "процесс" относят технологические, биотехнологические и иные процессы.	процесс нанотехнологического производства	nanomanufacturing
Эффект, возникающий вследствие наличия нанобъектов или участков размерами в нанодиапазоне.	наноразмерный эффект	nanoscale phenomenon

Определение	Термин на русском языке	Термин на английском языке
Характеристика нанобъекта или участка размерами в нанодиапазоне	наноразмерное свойство	nanoscale property
Продукция, уникальные эксплуатационные и функциональные характеристики которой получены с применением нанотехнологий	нанотехнологическая продукция:	nano-enabled
Продукция, изготовленная с применением нанотехнологий, обеспечивающих улучшение заданных эксплуатационных и функциональных характеристик продукции.	наноулучшенная продукция	nanoscale phenomenon

#### 4.1. Сверхпроводники

Явление сверхпроводимости (СП) открыто в 1911 г. Камерлинг - Оннесом, обнаружившем, что ртуть, охлажденная до температуры жидкого гелия (4,4 К), полностью теряет электрическое сопротивление. Позже было установлено, что сверхпроводимость возможна в олове, свинце и других металлах. К настоящему времени известно 35 металлов и более тысячи сплавов и химических соединений различных элементов, обладающих сверхпроводимостью. Электрическое сопротивление у сверхпроводящих материалов — нулевое, что позволяет им проводить ток без обычных для этого потерь. Однако добиться этого удастся пока лишь при сверхнизких температурах, из-за чего применение сверхпроводников ограничивается теми областями техники, где можно создать для них подходящие

криогенные условия: например, в электромагнитах маглево, а также другого транспорта на магнитной подвеске или коллайдеров.

У чистых монокристаллов переход в сверхпроводящее состояние совершается очень резко, занимая интервал температур меньше одной тысячной градуса. Переход в сверхпроводящее состояние зависит от структуры кристаллической решетки. Например, белое олово обладает сверхпроводимостью, серое - нет. Среди чистых веществ сверхпроводимость наблюдается в алюминии, кадмии, индии, галлии. Возникновение сверхпроводящего состояния связывается с тем, что при температурах ниже точки перехода электрон локально искажает решетку, создавая область притяжения для другого электрона, при этом силы притяжения между ними будут превосходить силы отталкивания. Такие электронные пары будут находиться в одном квантовом состоянии. Результатом коллективного поведения пар является рассеяние отдельного электрона на примесях и переход в сверхпроводящее состояние.

В 1986г. Беднорц и Мюллер обнаружили способность керамики на основе оксидов меди, лантана и бария ( $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ ) переходить в сверхпроводящее состояние при более высокой температуре, 30К. Сложные купраты аналогичного состава были синтезированы в 1978г. Лазаревым, Кахан и Шаплыгиным, а также французскими исследователями двумя годами позже. К сожалению, электропроводность этих образцов была измерена лишь до температуры кипения жидкого азота (77К), что не позволило обнаружить эффект сверхпроводимости. Важнейшей чертой открытия высокотемпературной СП можно назвать то, что сверхпроводимость была обнаружена не у традиционных интерметаллидов, органических или полимерных структур, а у оксидной керамики, обычно проявляющей диэлектрические или полупроводниковые свойства. В 1993г. Антипов, Путилин и др. открыли ряд ртутьсодержащих

сверхпроводников. В настоящее время фаза  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$  имеет наибольшее из известных значений критической температуры (135К). Эти соединения являются бертоллидами и были получены в основном путем формирования тонких субмикронных пленок, что очень перспективно в плане применения при их синтезе методами, используемых в технологиях создания наноматериалов.

## 4.2. Нанoeлектроника

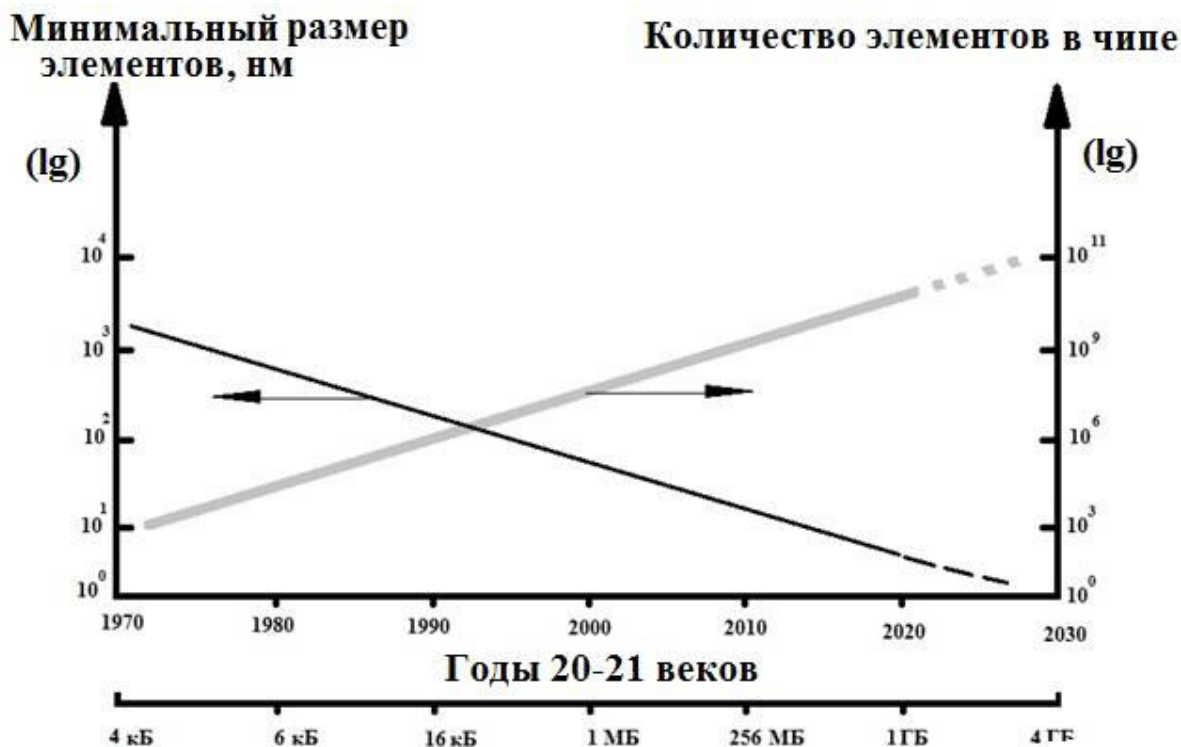
**Нанoeлектроника** — область электроники, занимающаяся разработкой физических и технологических основ создания интегральных электронных схем с характерными топологическими размерами элементов менее 100 нанометров.

Термин «нанoeлектроника» логически и исторически связан с другим подобным термином - «микроэлектроника». Их связь отражает переход современной полупроводниковой электроники от элементов с характерным размером в микронной и субмикронной области к элементам с размером в нанометровой области. Этот процесс развития технологии отражает эмпирический закон Мура, который гласит, что количество транзисторов на кристалле удваивается каждые полтора-два года (рис. 9). Однако принципиально новая особенность нанoeлектроники связана с тем, что для элементов таких размеров начинают преобладать квантовые эффекты. Появляется новая номенклатура свойств, открываются новые перспективы их использования. Если при переходе от микро- к нанoeлектронике квантовые эффекты во многом являются паразитными, (например, работе классического транзистора при уменьшении размеров начинает мешать туннелирование носителей заряда), то электроника,

использующая квантовые эффекты, — это уже основа новой, так называемой наногетероструктурной электроники.

### **Контрольные вопросы и задания**

1. Объясните влияние размера частиц на свойства химических соединений. Какова природа связи и причины существования углерода в виде алмаза, графита и других модификациях?
2. Что такое сверхпроводимость? Какова роль химии твердых веществ в получении высокотемпературных сверхпроводников?
3. В чем принципиальное отличие нанoeлектроники от микроэлектроники?



### **Достигнутый объем оперативной памяти устройств на микросхемах**

Рис.9. Иллюстрация закона Мура: каждые два года количество отдельных элементов в чипе(микросхеме) удваивается, а характерный размер их падает.

### *Библиографический список*

1. <http://crocusnano.com>, (дата обращения 6.12.2019).
2. <https://www.mram-info.com/crocus-nanoelectronics>, (дата обращения 4.12.2019).
3. <https://www.rbc.ru/economics/31/10/2013/5704120b9a794761c0ce339b>, (дата обращения 8.12.2019).
4. ГОСТ ISO/TS 80004-1-2017. Нанотехнологии. Часть 1. Основные термины и определения.
5. Головкин Ю.И. Наномир без формул, 2012.
6. <https://academia.interfax.ru/ru/news/articles/264/>, дата обращения 10.12.2019.
7. [http://www.firma.ru/startup\\_highway/equipment\\_material/498/](http://www.firma.ru/startup_highway/equipment_material/498/), (дата обращения 14.12.2019).
8. Nanotechnologies - Vocabulary - Part 2: Nano-objects (Нанотехнологии. Словарь. Часть 2. Нанообъекты) ISO/TS 80004-2:2015
9. [http://femk.mpei.ac.ru/foetm/files/foetm\\_book02/foetm\\_text210.htm](http://femk.mpei.ac.ru/foetm/files/foetm_book02/foetm_text210.htm), (дата обращения 14.12.2019).
10. <http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/vtsp/01.html>, (дата обращения 7.12.2019).
11. Хайбуллин И.Б. и др. Синтез высокотемпературных сверхпроводящих слоев // Российск. хим. журнал. , 2001. ТXLV. № 5-6.



## **5.Методика выполнения лабораторных и практической работ**

### **5.1.Лабораторная работа №1**

#### **Синтез силикатного сорбента с хиральными нанопорами**

Силикатные сорбенты готовят в тефлоновых сосудах осаждением гелей поликремниевой кислоты из водных коллоидных растворов  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  и  $\text{K}_2\text{SiO}_3$  ( $\text{pH}>10$ ). Коагуляция достигается высаливанием в результате смешивания с равным объемом этанола (70%-й раствор в  $\text{H}_2\text{O}$ ). Оптически активные матричные вещества (левомецитин, аскорбиновая кислота) вводятся в коллоидную систему в виде 0,1-0,25%-х растворов в  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  из расчета около 10 мкг хирального агента на 1 г силикатного материала. Последующую обработку осадка проводят 5%-м раствором  $\text{HCl}$  с промыванием дистиллированной водой до  $\text{pH}\sim 8$  и просушиванием в эксикаторе с силикагелем при  $t=20^\circ\text{C}$ , 30 ч. Такая обработка должна привести к удалению большей части хирального агента и физически сорбированной воды из силикатного сорбента. После растирания в фарфоровой ступке для опытов отсеивают фракцию с размером зерна менее 0,016 мм.

### **5.2.Лабораторная работа №2**

#### **Определение кислотно-основных свойств поверхности сорбентов фотометрическим методом с применением индикаторов**

Для исследования поверхности сорбентов с целью определения количества функциональных групп и их идентификации используется индикаторный метод, который основан на том, что индикатор, адсорбируясь на поверхности, меняет свою окраску, которая является мерой кислотности

(основности) поверхности, содержащей активные центры Льюиса и Бренстеда. Распределение активных центров на поверхности твердого вещества по кислотной силе является одним из основных параметров, по которому можно контролировать поверхность и изменения ее в различных процессах. Для этой цели используют набор индикаторов Гаммета с изменяющимися значениями  $pK_a$ .

Выполнение анализа по данной методике состоит в следующем. В мерных колбах вместительностью  $100 \text{ см}^3$  готовят стандартные водные растворы красителей концентрации  $C_{\text{ind}} \cong 10^{-4}$  моль/л. В первую серию калиброванных пробирок емкостью  $5 \text{ см}^3$  из мерных колб вносят определенные объемы растворов красителей  $V_K$ , разбавляют до  $5 \text{ см}^3$  дистиллированной водой, перемешивают и через 10 мин. фотометрируют на фотоколориметре или на спектрофотометре в кюветах с длиной оптического пути 10 мм относительно растворителя – дистиллированной воды при длине волны, соответствующей максимальному поглощению каждого красителя в пределах абсорбционности ( $A$ ) 0,12-1,4. Измеряют значения абсорбционности  $A_0$  растворов красителей до сорбции на образце. После фотометрирования содержимое кювет переливают обратно в пробирку и добавляют навески образца  $m_1 \cong 0,010$  г. После установления адсорбционного равновесия в течение 2 ч измеряют значения величины абсорбционности  $A_1$ . Параллельно проводится «холостой» опыт, для чего во вторую серию калиброванных пробирок емкостью  $5 \text{ см}^3$  помещают навески образца  $m_2 \cong m_1$ , добавляют объем дистиллированной воды  $V_{H_2O} = 5 \text{ см}^3 - V_K$  и выдерживают в течение двух часов. Затем раствор декантируют в другую пробирку, добавляют определенный объем красителя  $V_K$ , доводят до  $5 \text{ см}^3$  дистиллированной водой, выдерживают в течение 30 мин и измеряют значение абсорбционности  $A_2$ .

При измерениях возможны следующие случаи:

1) если при сорбции индикатора на образце значение рНраствора не изменяется, тогда абсорбционность раствора индикатора до сорбции должна быть больше, чем после сорбции, т.е.  $A_0 > A_1$ ;

2) если взаимодействие индикатора с поверхностью образца не происходит вообще, то все три значения абсорбционности равны между собой:

$$A_0 \equiv A_1 \equiv A_2;$$

3) если взаимодействие индикатора с поверхностью образца приводит к изменению значений рНсреды, но сорбции не происходит, то абсорбционность раствора в «холостом» опыте равна абсорбционности раствора индикатора  $A_1$

$$A_2 \equiv A_1;$$

4) в случае адсорбции индикатора на поверхности образца с изменением значения рНсреды величина абсорбционности  $A_2$  может быть как больше, так и меньше  $A_0$ . Абсорбционность раствора индикатора после сорбции  $A_1$  может быть больше абсорбционности раствора до сорбции  $A_0$  в случае, если величина  $A_2$  больше  $A_0$ .

Изменение абсорбционности в результате адсорбции на поверхности образца  $\Delta A$  находят по разности  $A_1$  и  $A_2$ :

$$\Delta A = |A_0 - A_1| \pm |A_0 - A_2|.$$

Количество индикатора с соответствующей  $K_g$ , адсорбированного на поверхности, эквивалентное количеству адсорбционных центров, кислотно-основные свойства которых не ниже этих свойств индикатора, рассчитывают по формуле

$$g_{ind} = \frac{C_{ind} \times V_{ind}}{A_0} \times \left( \left| \frac{|A_0 - A_1|}{m_1} \pm \frac{|A_0 - A_2|}{m_2} \right| \right),$$

где  $g_{ind}$  – количество индикатора, адсорбированного на поверхности образца, моль/г;

$C_{ind}$  – концентрация раствора индикатора, моль/мл;

$V_{ind}$  – объём стандартного раствора индикатора,  $cm^3$ ;

$A_0, A_1, A_2$  – показатели абсорбционности растворов соответственно окислению;

$m_1, m_2$  – навески образца, г.

Знак «-» соответствует однонаправленному изменению  $A_1$  и  $A_2$  относительно  $A_0$ , т.е.  $A_1$  и  $A_2$  меньше  $A_0$  или  $A_1$  и  $A_2$  больше  $A_0$ .

Знак «+» соответствует разнонаправленному изменению  $A_1$  и  $A_2$  относительно  $A_0$ .

Кривые распределения центров адсорбции строят в координатах

$$g_{ind} = f(pK_a).$$

Поверхность объекта исследований анализируют по порядку распределения кислотно-основных центров с использованием набора индикаторов с  $pK_a = 4,4 \div +17,12$  (табл. 4).

Если известны параметры посадочной площадки красителя при адсорбции на сорбенте, рассчитывается удельная поверхность образца:

$$S = \omega \times N \times E, \text{ м}^2/\text{г},$$

где  $\omega$  – посадочная площадка

красителя,  $m^2$ ;

$N$  – число Авогадро;

$E$  – сорбционная емкость, моль/г.

Индикатор	pK <sub>a</sub>	Индикатор	pK <sub>a</sub>
2,4-Динитроанилин	-4,4	2,4,6-Трихлорфенол	+6,0
2,4-Дихлор-6-нитроанилин	-3,22	Бромкрезоловый пурпурный	+6,4
2-Нитродифениламин	-2,1	о-Нитрофенол	+6,9
4-Хлор-2-нитроанилин	-0,91	п-Нитрофенол	+7,1
о-Нитроанилин	-0,29	Бромтимоловый синий	+7,3
Пикриновая кислота	+0,71	Феноловый красный	+8,0
Кристаллический фиолетовый	+0,8	м-Нитрофенол	+8,4
м-Нитроанилин	+1,1	м-Хлорфенол	+9,02
Бриллиантовый зелёный	+1,3	п-Хлорфенол	+9,38
Фуксин(основание)	+2,1	Пирокатехин	+9,45
п-Нитроанилин	+2,5	Фенол	+10,0
о-Хлорнитроанилин	+2,64	Нильский голубой А	+10,5
м-Хлорнитроанилин	+3,34	Тропеолин О	+11,8
Метиловый оранжевый	+3,46	Индигокармин	+12,9
п-Хлорнитроанилин	+3,98	Глицоль	+14,18
Бромфеноловый синий	+4,1	2,4,6-Тринитро-м-ксилол	+16,50
Метиловый красный	+5,0	м-Динитробензол	+16,8
Хризондин	+5,5	2,4-Динитротолуол	+17,12

### 5.3. Практическая работа

#### Изучение влияния магнитного поля на распределение кислотно-основных центров адсорбции на поверхности силикагеля

1. Пользуясь указаниями из лабораторной работы №1, проведите синтез образца силикатного сорбента.
2. Проведите аналогичный синтез образца силикатного сорбента, используя для его модификации магнитное поле. Коагуляцию в магнитном поле осуществляют под действием постоянного магнита. Магнитный поток в сосудах на магнитной мешалке типа ММ-5, измеренный в динамических условиях с помощью измерителя ИМП-05 с последующим пересчетом на статические условия опыта и не превышает  $\Phi \leq 0,1$  Вб.
3. Проведите «холостой» опыт – осуществите синтез образцов следующим образом:
  - в первом случае проводите синтез под действием внешнего магнита, но без введения хиральной органической матрицы;
  - во втором случае проведите синтез без магнитного поля и без введения матрицы.
4. Имея таким образом четыре образца и следуя инструкциям из Лабораторной работы №2, получите для каждого из них спектр распределения кислотно-основных центров адсорбции органических индикаторов и сравните их. Какие выводы можно сделать?

## *Библиографический список*

1. Карпов С.И. и др. Перспективы синтеза и использования упорядоченных мезопористых материалов при сорбционно-хроматографическом анализе, разделении и концентрировании физиологически активных веществ (обзор) <http://www.sorpchrom.vsu.ru/articles/20130201.pdf>, (дата обращения 9.12.2019).
3. Конькова Т. В. и др. Синтез силикагелей с контролируемой пористой структурой // Журнал неорганической химии, 2014. Т 59. № 11. - С. 1457-1461.
4. <http://naukarus.com/sintez-silikageley-s-kontroliruемой-poristoy-strukturoy>, (дата обращения 24.11.2019).
5. Potapov V.N., Stereoandorganic chemistry. Moscow, 1976. - p. 578.
6. Ivanov A.R., Prilepsky E.B., Tentativo di ottenere il selettivo sorbent rispetto ai componenti biologicamente attiva della essencial olio di eucalipto immersion. Italian Science Review.; 4 (13) 2014., pp.361-367.
7. Nebel B., Environmental science. How is the world arranged. Moscow. 1993. - 486p.
8. Isidorov V.A., Introduction to the chemical ecotoxicology. St. Petersburg. 1999. - p. 239.
9. Yan S., Sloane B.F., Molecular regulation of human cathepsin B: implication in pathologies. Biology Chemistry, 384, 2003. - 845-854pp.
10. Fuxman I.L., Isidorov V.A., Krutov V.I., Ivanov A.R., Metabolism of organic compounds in affected plants. Symposium "Physiology of plants in the science of Millennium." Moscow. 1999. - p.32.
11. Thomas L., Doyle L.A., Edelman M.J., Lung cancer in women: emerging differences in epidemiology, biology, and therapy. Chest, 128, 2005. - pp.70-81.
12. Shaitan K.V., Tourleigh Y.V., Golik D.N., Kirpichnikov M.P., Computer-

aidedmoleculardesignofnanocontainersforinclusionandtargeteddelivery ofbioactivecompounds.J DrugDeliveryScienceTechnology,16(4) 2006., pp.253-258.

13. PostnovV.N.,NovikovA.G.,VahrutdinovA.G.,Chemicalassembling oforganiccompoundsonsilicia.Symposium"Surfacechemistryandnanotechnology".St.Petersburg. 1996.p.56.

14.ДмитревичИ.Н. и др. Физико-химические методы анализа. Ч.1. Электрохимические методы анализа: учебное пособие для студентов заочной формы обучения / СПбГТУРП- СПб, 2014. – 50 с.

15.ГОСТ 16187-70-ГОСТ 16190-70. Сорбенты. Методы испытаний.

16.ГОСТ 12597-67 Сорбенты. Метод определения массовой доли воды в активных углях и катализаторах на их основе.

17. Комиссаренков А.А. и др. Сорбционные технологии / СПбГТУРП- СПб.,2015. – 40 с.

18.Кислотно-основные свойства поверхности твердых веществ: методические указания/ А. П. Нечипоренко. - Л.: ЛТИ им.Ленсовета, 1989. – 35 с.



## 6. Примерные темы курсовых работ

Приведенные в данном пособии материалы позволяют студентам выбрать тему для курсовой работы из приведенных ниже или предложить свою, с тем чтобы она содержала в качестве теоретического материала краткий обзор литературы, описание эксперимента, проведенного по данному или другим источникам, его результаты, их анализ и выводы.

### 1. *Получение твердых веществ с заданными свойствами*

- 1.1. Синтез гетерооксидных сорбентов.
  - 1.2. Золь-гель метод получения органоинеральных волокнистых сорбентов.
  - 1.3. Модифицирование неорганических сорбентов ионами металлов.
  - 1.4. Получение многослойных сорбентов, содержащих несколько ионов металлов в заданной последовательности.
  - 1.5. Получение малорастворимых соединений в фазе сорбента на основе оксидов металлов.
  - 1.6. Получение редокситов.
  - 1.7. Синтез наноцеллюлозных материалов с ионообменной функцией.
  - 1.8. Синтез сорбционно-активных соединений методом активации матриц.
  - 1.9. Модифицирование твердых веществ методом дозированной пропитки.
2. *Оценка свойств твердых веществ (сорбенты, носители, наполнители и др.).*
- 2.1. Оценка эквивалентности процесса сорбции на примерах выбранных пар ионов.

- 2.2. Оценка обратимости ионного обмена на примерах регенерации ионитов, в том числе целлюлозных материалов; факторы, влияющие на процесс регенерации (фазы регенерационного вещества, его концентрация, расход, добавки к регенерационным растворам, способ регенерации и др.).
- 2.3. Оценка  $K_{A/B}$  ионитов в различных солевых формах (попарно).
- 2.4. Определение динамической объемной ёмкости (ДОЕ) ионитов по катионам жесткости по сравнению с ионами других металлов.
- 2.5. Определение ДОЕ анионитов по ионам кремневой кислоты в сравнении с ионами  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ .
- 2.6. Определение  $pK_a$  неорганических оксидов потенциометрическим методом.
- 2.7. Определение  $H_0$  неорганических оксидов с применением индикаторов фотометрическим методом.
- 2.8. Определение общего солевого содержания сточных вод с применением ионитов с различными функциональными группами.
- 2.9. Оценка влияния физических полей на адсорбции ионов металлов ионитами.
- 2.10. Оценка содержания неэкранированных ионов металлов в фазе сорбента методом высокочастотного титрования (ВЧТ).

### *3. Технологии применения сорбентов*

- 3.1. Очистка производственных растворов и сточных вод предприятий химической промышленности (варианты по профилям подготовки специалистов).

### 3.2. Подготовка воды в теплоэнергетике и на предприятиях химической промышленности:

- обескремнивание воды;
- обезжелезивание воды;
- обескислороживание воды с применением редокситов;
- обесцвечивание воды;
- удаление СПАВ;
- удаление марганца;
- снижение агрессивности воды;
- умягчение воды;
- кондиционирование воды по выбранному параметру.

### 3.3. Применение сорбентов в аналитической химии:

- концентрирование микропримесей;
- разделение смешанных композиций;
- бумажная осадочная тонкослойная хроматография;
- колористический метод анализа веществ сорбцией на нитях;
- очистка препаратов от примесей с применением сорбентов различной природы;
- растворение малорастворимых веществ с применением ионитов.

### 3.4. Технология ионообменного синтеза заданных продуктов.

### 3.5. Совмещение процессов экстракции активных веществ с сорбцией на специальных сорбентах.

### 3.6. Применение наполнителей, пигментов носителей, обладающих

сорбционной функцией в технологии ЦБП:

- влияние наноразмерных гетерогенных добавок на процесс размола целлюлозы;
- облагораживание макулатуры в процессе роспуска с применением нанодисперсных сорбентов – коллекторов липких веществ;
- сорбция смоляных кислот на каолине, тальке, меле и др., а также на их модифицированных формах.

3.7. Выбор сорбента для очистки органических препаратов от примесей.

3.8. Глубокое обескислороживание воды с применением неорганических сорбентов.

3.9. Адсорбция ионов металлов на водорастворимых полимерах (крахмал, пектин, арабиногалактан).

3.10. Использование нанореактора на основе сорбционно-активного целлюлозного композита для получения наноразмерных веществ.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	3
1. Химические основы технологий твердых веществ и сорбентов.....	4
1.1. Специфика в решении задач химии твердых веществ.....	5
1.2. Способы классификации дефектов кристаллической решетки.....	13
1.3. Примеры решения задач.....	17
<b>Библиографический список.....</b>	<b>19</b>
2. Свойства поверхности твердого тела.....	19
2.1. Неорганические сорбенты.....	21
2.2. Органические сорбенты.....	25
2.3. Исходное сырье для получения сорбентов.....	29
2.4. Основы современных методов синтеза силикагеля.....	31
2.5. Золь-гель метод.....	32
2.6. Метод молекулярного наслаивания.....	34
2.7. Метод молекулярного импринтинга.....	35
2.8. Мезопористые высокоупорядоченные силикагели.....	36
<b>Библиографический список.....</b>	<b>42</b>
3. Применение сорбентов в химической технологии.....	42
4. Перспективы развития химии и технологии твердых веществ.....	44
4.1. Сверхпроводники.....	51
4.2. Нанoeлектроника.....	53
<b>Библиографический список.....</b>	<b>55</b>
5. Методика выполнения лабораторных работ.....	56

5.1.Лабораторная работа №1. Синтез силикатного сорбента с хиральными нанопорами.....	56
5.2.Лабораторная работа №2. Определение кислотно-основных свойств поверхности сорбентов фотометрическим методом применением индикаторов.....	56
5.3 Практическая работа. Изучение влияния магнитного поля на распределение кислотно-основных центров адсорбции на поверхности силикагеля.....	61
<b>Библиографический список.....</b>	<b>62</b>
6. Примерные темы курсовых работ.....	64

*Учебное издание*

**Антон Рубенович Иванов**

# **ОСНОВЫ ХИМИИ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ**

## **Синтез и изучение свойств сорбентов**

**Учебное пособие  
для студентов  
очной формы обучения**

**Направление 18.03.01«Химическая технология»**

Редактор и корректор В. А. Басова

Техн.редактор Л. Я. Титова Темплан 2020, поз.50

---

Подп. к печати 27.11.2020. Формат 60x84/16. Бумага тип. №1.

Печать офсетная. Уч.-изд. л. 4,5; Печ.л.4,5. Изд.  
№ 50. Тираж 50 экз. Цена «С». Заказ

---

Ризограф Высшей школы технологии и энергетики СПбГУПТД,  
198095, СПб., ул.Ивана Черных, 4.

