ТИТРУВАННЯ ТВЕРДИХ ОСНОВ В НЕВОДНИХ СЕРЕДОВИЩАХ З ІНДИКАТОРАМИ ГАММЕТА

Турчин В.О., Ковальчук Т.В.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Широке використання функціоналізованих матеріалів, що проявляють осно́вні властивості (тверді основи) як сучасних екологічно-сприятливих гетерогенних каталізаторів, обумовлює необхідність розробки методів дослідження природи їх поверхневих центрів. Особливість задачі полягає в створенні експериментальних умов дослідження наближених до умов каталітичного процесу, що дозволило б отримати достовірні результати, які корелюють із каталітичною активністю матеріалів.

З цією метою нами було розроблено методику дослідження твердих основ шляхом титрування слабкими (C_6H_5COOH) та сильними (HCl) кислотами у неводному середовищі із використанням індикаторів Гаммета та проведено дослідження деяких представників головних класів твердих основ різної природи, таких як неорганічні оксиди та гідроксиди (CaO, MgO, La_2O_3, $Ca(OH)_2$, $Mg(OH)_2$), гідротальцити (HT) та гідроксиапатити (HAP), нанесені основи (KF/Al_2O_3, KOH/Al_2O_3, KOH/SiO_2, KF/HAP), імобілізовані основи (SiO_2-Pr-NH_2; SiO_2-Pr-NRH, SiO_2-Pr-NR_3-OH).

Вивчено властивості ряду індикаторів (метиловий червоний метиловий оранжевий, ксиленолфталеїн, тропеолін 000, крезоловий червоний, фенолфталеїн, метиловий пурпурний, тимоловий синій), та показано що за їх допомогою можна проводити титрування твердих основ в неводному середовищі в атмосфері аргону. Використання неводного середовища є принципово необхідним в роботі з метою запобігання нівелюючому впливу води на силу основних центрів та їх руйнуванню. Як розчинники було запропоновано діоксан, метанол та гексан.

Концентрацію та розподіл осно́вних центрів на поверхні вибраних зразків паралельно досліджували валідованим методом газофазної адсорбції/десорбції CO_2 поєднаної із термогравідетекцією (STA). Таким чином було виражено кількість $C_в$ (у ммол $г^{-1}$ та ммол $м^{-2}$) та силу основних центрів (у шкалі Гаммета, H_0, та через інтегральну теплоту адсорбції, E_a). Співставлення двох методів показало, що неводне титрування, на відміну від газофазної адсорбції/десорбції CO_2, дозволяє, в залежності від розчинника, визначати крім поверхневих центрів, загальну кількість осно́вних центрів каталізатора.

Отримані характеристики осно́вних властивостей матеріалів добре корелюють з їх каталітичною активністю в реакції окиснення фенолів.

На основі отриманих даних, а також результатів спектральних фізико-хімічних досліджень було запропоновано будову осно́вних центрів найбільш активних твердих основ KF/Al_2O_3, KOH/Al_2O_3, KOH/SiO_2, KF/HAP, та зроблено висновки щодо розподілу слабких і сильних центрів на поверхні цих матеріалів.

В результаті цієї роботи показано, що титрування в неводних розчинниках з використанням індикаторів Гаммета можна успішно застосовувати для вивчення будови поверхні та активних центрів твердих основ різної природи.