

А. И. БУЧНЕВА, Л. А. ИГНАТЬЕВА

ОЦЕНКА СИЛЫ КИСЛОТНОСТИ ПРОТОННЫХ ЦЕНТРОВ СИЛИКАГЕЛЯ И АЛЮМОСИЛИКАТНОГО КАТАЛИЗАТОРА

В работах [1, 2, 3] методами ИК-спектроскопии было показано, что хорошо гидратированный алюмосиликатный катализатор имеет только апротонные кислотные центры и ОН-группы, в то время как силикагель имеет только ОН-группы. Внесение небольших порций воды на такие катализаторы приводит к появлению протонных центров. Показано, что первые порции воды, при заполнениях поверхности значительно меньших монослоя, адсорбируются не на ОН-группах, а на более активных центрах и что адсорбируемая вода остается в виде молекул. Такими активными центрами они считают атомы кремния, так как атом кремния координационно ненасыщен, первые порции воды способны вступить в донорно-акцепторное взаимодействие. При этом происходит затягивание неподеленной пары электронов атома кислорода молекулы воды на внутреннюю орбиту атома кремния. Это ведет к значительной протонизации водородной молекулы воды, в результате чего она будет обладать кислотными свойствами. Такая сильно протонизированная молекула воды, по-видимому, и является протонным кислотным центром [2, 4]. В настоящей работе выясняется сила кислотности координационно-связанной воды на алюмосиликатном катализаторе и силикагеле.

Об образовании протонных центров на поверхности катализатора судят по изменению спектра пиридина, который является спектральным зондом кислотных центров. В этом случае в спектре появляется новая полоса 1540 см^{-1} и сильно увеличивается интенсивность полосы 1490 см^{-1} , что характерно для образования иона пиридина $[\text{PyH}]^+$ [5, 6, 7].

В одних работах, например [2, 8], считается, что взаимодействие пиридина с обычной водой и с ОН-группами происходит с помощью водородных связей и не приводит к образованию иона пиридина. В других, например [5, 6], говорится, что взаимодействие пиридина с кислотами, такими, как HCl , HJ , HBr , происходит с образованием иона пиридина. Однако в литературе ничего не известно о том, какова должна быть наименьшая сила кислоты, которая необходима для образования иона пиридина.

В данной работе, на основе изучения ИК-спектров поглощения комплексов пиридина с различными кислотами, определялась наименьшая кислотность, которая приводит к образованию иона пиридина. Это позволяет оценить силу кислотности координационно-связанной воды на вышеуказанных катализаторах.

Нами были созданы комплексы пиридина с кислотами различной силы. Исследования проводились на кислотах: уксусной, муравьиной, салициловой, трихлоруксусной, азотной хлористоводородной, иодистоводородной и бромистоводородной, силы кислотности которых лежат в широких пределах ($1,75 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{11}$). Коэффициенты диссоциации кислот, характеризующие силу кислотности, даны в табл. 1.

Таблица 1

Название кислот	K_a	pK_a
Уксусная	$1,75 \cdot 10^{-5}$	4,756
Муравьиная	$1,7 \cdot 10^{-4}$	3,77
Салициловая	$1,1 \cdot 10^{-3}$	2,97
Трихлоруксусная	0,2	0,7
Азотная	$4,36 \cdot 10^1$	-1,64
Хлористоводородная	$1 \cdot 10^7$	-7
Бромистоводородная	$1 \cdot 10^9$	-9
Йодистоводородная	$1 \cdot 10^{11}$	-11

ИК-спектры поглощения растворов данных кислот с пиридином в области 1700 — 1000 см^{-1} снимались на двухлучевом спектрографе ИКС-14. Спектральная ширина щели в области 1500 см^{-1} для призмы из NaCl составляла 7 см^{-1} . В связи с большим поглощением растворов все спектры снимались в виде пленки между пластинами из NaCl .

В табл. 2 приведены характерные полосы поглощения растворов пиридина с кислотами. Для примера на рисунке приведены спектры поглощения раствора пиридина в азотной и хлористоводородной кислотах.

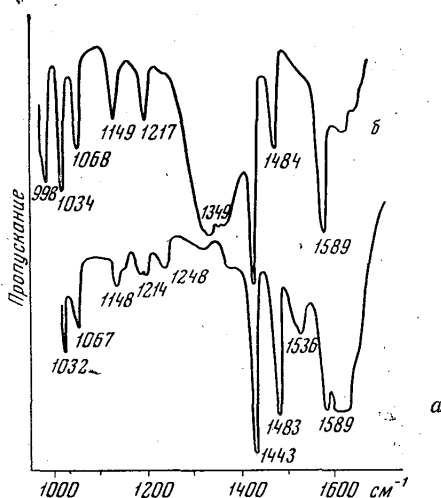
Анализ экспериментальных данных (см. табл. 2) показывает, что при взаимодействии пиридина со слабыми кислотами с коэффициентом диссоциации $1,75 \cdot 10^{-5}$ — $4,36 \cdot 10^1$ в спектре не наблюдается появления полосы 1540 см^{-1} и увеличения интенсивности полосы 1490 см^{-1} , т. е. с этими кислотами ион пиридина не образуется.

В то время как в ИК-спектрах комплексов пиридина с сильными кислотами HCl , HJ , HBr наблюдается появление полосы 1540 см^{-1} и сильное увеличение интенсивности полосы 1490 см^{-1} (см. рис.).

Следовательно, ион пиридина образуется только с сильными кислотами. По нашим данным, он не образуется с азотной кислотой $K_a 4,36 \cdot 10^{+1}$ и образуется с HCl , у которой $K_a = 1 \cdot 10^7$.

Из-за отсутствия в нашем распоряжении кислот в данном диапазоне нам не удалось подойти более близко к определению силы кислотности, при которой возникает ион пиридина, и мы можем дать только грубую оценку.

Так как при взаимодействии пиридина с алюмосиликатным катализатором и силикагелем, содержащим координационно-связанные молекулы воды, образуется ион



ИК-спектры поглощения растворов пиридина: *a* — в HCl[A] и *b* — в $\text{HNO}_3[\text{B}]$. Концентрация пиридина в кислотах соответствует соотношению: 1 молекула пиридина на 1 молекулу кислоты; в пучке сравнения — пластины из NaCl

$[\text{PyH}]^+$, то, следовательно, кислотность такой воды, являющейся протонным центром, лежит не ниже $K_a = 4,36 \cdot 10^1$.

Вполне возможно, что сила протонной кислотности силикагеля и алюмосиликатного катализатора различна, но при такой грубой оценке мы не можем этого утверждать.

Таблица 2

Пиридин-чистый	Ион пиридина	Характеристические частоты растворов пиридина в кислотах (см^{-2})							
		уксусная	муравьиная	салициловая	трихлоруксусная	азотная	хлористоводородная	бромистоводородная, [6]	йодистоводородная, [6]
1598	1608	1709	1704	—	1600	—	1627	1634	1631
1584	—	1598	1598	1596	1583	1589	1589	1604	1610
—	1535	—	—	—	—	—	1536	1525	1525
—	—	1582	—	1578	—	—	—	1515	—
1482	1490	1485	1485	1485	1485	1484	1488	1478	1478
1439	—	1439	—	1436	—	1443	1443	—	—
1375	—	1358	1370	—	—	1349	—	1358	1360
1296	—	1266	—	1298	—	—	—	1330	1322
1224	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1218	1235	1211	1213	1200	1215	1217	1213	1245	1245
—	—	—	—	—	—	—	—	1238	1235
—	—	—	—	—	—	—	—	1180	1184
1148	—	1144	1144	1138	—	—	1143	1150	1148
1085	—	1070	1069	1069	1068	1068	1067	1052	1050
1068	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1030	—	1030	1032	1032	1032	1034	1032	1029	1029

ЛИТЕРАТУРА

1. Игнатьева Л. А., Чукин Г. Д. «Журн. прикладной спектроскопии», 7, 964, 1967.
2. Игнатьева Л. А., Чукин Г. Д., Огарева М. С. «Журн. прикладной спектроскопии», 8, № 6, 1668.
3. Чукин Г. Д., Игнатьева Л. А. «Журн. прикладной спектроскопии», 8, 1968.
4. Игнатьева Л. А., Киселев В. Ф., Чукин Г. Д. (в печати).
5. Рэггу Е. Р. J. of Catalysis, 2, 371, 1963.
6. Cook D. Canadian J. of Chemistry, 39, 2009, 1961.
7. Роев А. М., Филимонов В. Н., Теренин А. Н. «Оптика и спектроскопия», 4, 328, 1958.
8. Сидоров А. Н. «Оптика и спектроскопия», 8, 1960.

Поступила в редакцию
2.6 1968 г.

Кафедра
оптики

УДК 533.011:534.222.2

Ю. Г. ЛИСИН, Ф. В. ШУГАЕВ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ УДАРНОЙ ВОЛНЫ С ЗАТУПЛЕННЫМ ТЕЛОМ, ОБТЕКАЕМЫМ СВЕРХЗВУКОВЫМ ПОТОКОМ ГАЗА

При набегании ударной волны на тело, которое обтекается сверхзвуковым потоком газа, наблюдается сложная картина взаимодействия падающей волны с головной волной и с поверхностью тела. Если параметры за падающей волной постоянны, то по истечении определенного промежутка времени возникает установившееся обтекание тела с новыми параметрами набегающего потока.

Воздействие ударной волны на тонкие заостренные тела (клин, конус), обтекаемые сверхзвуковым потоком газа, исследовалось в [1—3]. В работе [4] измерено давление в критической точке при набегании второй волны. В работе [5] приведены соответствующие расчеты методом сеток.

В настоящей работе описаны эксперименты по взаимодействию плоской ударной волны с затупленными телами (цилиндры с плоским и сферическим носком). Приво-

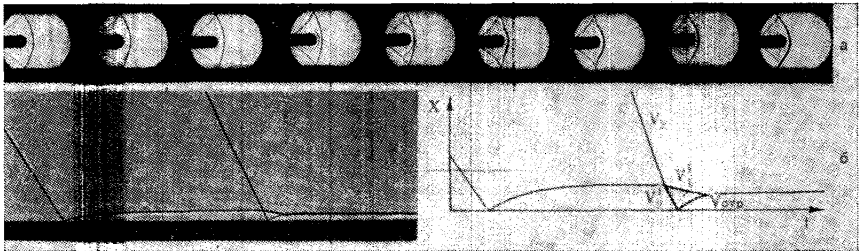


Рис. 1. Последовательные кадры (а) и временная развертка (б) процесса взаимодействия ударной волны с телом, обтекаемым сверхзвуковым потоком газа. Промежуток времени между кадрами 4 мксек. а — $M_1=1,22$, $M_2=1,7$, б — $M_1=1,52$, $M_2=1,2$

дятся данные о скорости ударных волн после взаимодействия и о времени перехода к установившемуся обтеканию.

Эксперименты проведены на двухдиафрагменной ударной трубе квадратного сечения с внутренним каналом размера 28×28 мм. Длина камеры низкого давления 1800 мм, первой камеры высокого давления 180 мм, второй камеры высокого давления 500 мм. В качестве рабочего газа использован воздух, в качестве толкающего — азот и гелий. В рабочей секции помещалась модель — цилиндр с плоским или сферическим затуплением, диаметром $d=5,7$ мм.