

Данный файл представлен исключительно в ознакомительных целях.

Уважаемый читатель!

Если вы скопируете данный файл,
Вы должны незамедлительно удалить его сразу после ознакомления с содержанием.
Копируя и сохраняя его Вы принимаете на себя всю ответственность, согласно действующему международному законодательству .
Все авторские права на данный файл сохраняются за правообладателем.
Любое коммерческое и иное использование кроме предварительного ознакомления запрещено.

Публикация данного документа не преследует никакой коммерческой выгоды. Но такие документы способствуют быстрейшему профессиональному и духовному росту читателей и являются рекламой бумажных изданий таких документов.

О п е ч а т к и

Стр-ца	Строка	Напечатано	Следует читать
129	6 снизу	[17]	[14]
132	II "	целолитах	цеолитах
216	5 "	щелочнокислых	щелочно-силикатных
175-176	Рис.1 и подпись к нему	расположены на с.175-176.	
177-178	Рис.2 и подпись к нему	расположены на с.177-178.	
289,291	Следует читать	% вместо %.	

Заказ 192

11.960

541.183.12

H52

Министерство высшего и среднего
специального образования РСФСР

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ИОНООБМЕННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК

П о д р е д а к ц и е й
академика Б.П.Никольского

Выпуск I

Издательство
Ленинградского университета
1974

11.960

Рекомендовано к изданию
Головным советом
по неорганической и аналитической химии

Сборник посвящен актуальным вопросам ионного обмена на неорганических ионообменниках. В нем рассматриваются общие вопросы термодинамики и кинетики ионного обмена, свойства ионитов, получаемых на основе соединений элементов III-VI групп Периодической системы; большое внимание уделяется цеолитам регулярной структуры, которые представляют собой идеальные модельные ионообменники; описываются ионообменники на основе кремнезема, волокнистые силикаты и силикатно-кальциевые материалы, применяемые для очистки сточных вод, а также ионообменные и электродные свойства силикатных стекол.

Материалы сборника доложены на Всесоюзном совещании по неорганическим ионообменным материалам в октябре 1970 года.

Сборник может быть рекомендован широкому кругу исследователей, занимающихся вопросами теории и практики ионного обмена: химикам, технологам.

INOGRANIC ION-EXCHANGE MATERIALS. Vol. 1

Edited by academician B.P.Nikolski

Leningrad University Publishing House

Н 20503 - 002 138 - 73
076(02)-74

Издательство Ленинградского университета,
1974 г.

ОСНОВНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ХИМИИ ИОНООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

Б.П.Никольский

Выдающиеся успехи химии за последние два-три десятка лет существенным образом изменили лицо этой науки и определили важнейшие направления ее развития. Самым крупным и наиболее перспективным достижением новейшей химии являются успехи биохимии на молекулярном уровне. Это направление обещает раскрыть наиболее глубокие тайны возникновения и воспроизводства органической жизни, о чем еще недавно люди не смели и мечтать. К числу главных достижений химии следует также отнести успехи бурно развивающейся радиохимии, которые привели к началу использования человеком ядерной энергии. Большое влияние на теоретическую химию оказывает современная квантовая химия. Уже сейчас, благодаря квантовой химии, существенное развитие получили такие "трудные" проблемы классической химии, как валентность и природа химической связи. Влияние квантовой теории на развитие химической науки несомненно будет возрастать.

Среди других важнейших направлений развития современной химии следует назвать химию высокомолекулярных соединений, химию координационных соединений, химию элементоорганических соединений и химические аспекты проблемы обеспечения человечества пресной водой. Сюда же надо отнести и химию ионообменных процессов, которой посвящена эта книга.

Основы химии ионообменных процессов были заложены в нашей стране выдающимся химиком и почвоведом Константином Казтановичем Гедройцем применительно к химии почв. Почвоведение явилось той отраслью науки, в которой зародилось и первоначально развивалось учение об обмене ионов. Затем в 20-х годах теорией ион-

ного обмена занялись химики вначале с целью познания этого процесса в почвах, где он протекает преимущественно в неорганических ионообменниках типа глин и бентонитов (и лишь частично в органических гуминовых веществах). После того как в тридцатых-сороковых годах были синтезированы разнообразные органические полимерные ионообменники, началось широкое применение ионного обмена в различных областях химии и химической технологии. Одновременно с этим усилились и углубились работы по теории ионного обмена.

В начале этого периода были установлены основные количественные законы ионного обмена. Хотя разработка этих закономерностей основана на законе действия масс (з.д.м.), открытом Гuldбергом и Вааге более 100 лет тому назад, однако учение о законах ионного обмена представляет большую самостоятельную ветвь химии. Разработка этого учения как в теоретическом, так и особенно в экспериментальном отношении потребовала очень большого труда многих ученых и их школ, причем эта работа далеко еще не закончена.

З.д.м. представляет собой чрезвычайно общий закон химического равновесия, который в самой общей форме может быть сформулирован в виде закона равенства сумм химических потенциалов исходных (μ_α) и конечных (μ_β) веществ в равновесной химической системе:

$$\sum n_\alpha \mu_\alpha = \sum n_\beta \mu_\beta,$$

где n — число молекул вещества, участвующих в реакции.

Однако каждый тип процессов, который протекает в той или иной системе, может иметь свои особенности, резко отличающие этот тип процессов от других. Поэтому применение з.д.м. к каждому типу процессов представляет собой особую, оригинальную ветвь

науки, которая требует разработки своих теоретических и экспериментальных приемов. В качестве примеров применения з.д.м. к различным типам процессов можно привести (до известной степени в исторической последовательности) следующие:

1. Газовые химические процессы (при низких давлениях). Это закон Гuldберга и Вааге.
2. Реакции в растворах неэлектролитов и гетерогенные реакции.
3. Растворы электролитов. Электролитическая диссоциация. Учение о коэффициентах активности электролитов.
4. Распределение вещества между газом и жидкостью. Сюда относится закон Генри, законы Д.П.Конювалова и М.С.Вревского.
5. Распределение веществ между двумя жидкими фазами. Это закон Нернста, процессы экстракции.
6. Распределение веществ между твердой и жидкой фазами. Это закон В.Г.Хлопина.
7. Распределение веществ между твердой и газовой фазами. Это закон Б.А.Никитина.
8. Процессы ионного обмена. Это распределение ионов между раствором и ионитом.

Казалось бы, что законы Генри, Нернста, Хлопина и Никитина — это один и тот же закон распределения вещества между двумя равновесными фазами, который в общей форме может быть выражен уравнением $\mu'_i = \mu''_i$, где μ'_i — химический потенциал распределяющегося вещества в одной фазе, а μ''_i — в другой. Но этими учеными и их многочисленными учениками и последователями было убедительно показано, что в каждом из этих случаев имеющееся в соответствующих средах взаимодействие между составляющими их молекулами настолько своеобразно, что устанавливающееся в системе химическое равновесие позволяет сделать свои приближенные

допущения и приводит к различным математическим формулировкам законов соответствующих равновесий и к совершенно различным приемам экспериментального исследования, т.е. в каждом случае разрабатывается свое учение об этих процессах.

Все это полностью относится и к учению об обмене ионов. Разработка этого учения привела к тому, что на его основе возникли новые смежные ветви химической науки (например, теория стеклянного электрода и применение ее к химии стекла). Это учение создало мосты между химией и другими теоретическими и прикладными науками, например, между химией и почвоведением, химией и биологией, химией и учением о химической структуре стекла, химией и проблемой опреснения воды.

Как уже говорилось, наиболее важными ионообменными материалами на первых стадиях развития химии ионообменных процессов были неорганические материалы (минеральная часть почв, глины, бен-тониты, некоторые природные цеолиты, глауконит, волконскоит). Эти материалы отличались малой ионообменной емкостью, малой химической и термической стойкостью. Синтезированный в эту пору первый неорганический технический ионообменник - пермутит - оказался пригодным для целей водоумягчения, но имел малую химическую стойкость. Синтезированные, начиная с 30-х годов и по настоящее время, органические ионообменные смолы отличаются большим разнообразием химических свойств, высокой обменной емкостью, химической устойчивостью в разнообразных средах, а также, хорошей кинетикой ионного обмена (особенно макропористые иониты). Среди органических ионитов имеются катиониты, аниониты, амфолиты, а также сорбенты, которые удерживают обменные ионы и молекулы с помощью координационных связей. Многие из них проявляют резко выраженную способность к специфическому поглощению тех

или иных ионов. Естественно, что при этих условиях развитие химии ионообменных процессов пошло по линии синтеза, исследования и применения органических сорбентов, причем были достигнуты замечательные успехи.

Однако постепенно стало ясно, что целый ряд задач ионообменной химии нельзя или очень трудно решить с помощью органических смол. Так, органические ионообменники часто оказываются неприменимыми в условиях сильного радиоактивного излучения, высоких температур, при разделении частиц, близких по химическим свойствам, но различающихся по размерам, а иногда и в тех случаях, когда требуется высокая селективность поглощения некоторых ионов, не достигаемая с помощью органических ионообменников. Все это вызвало возобновление интереса к неорганическим ионообменным материалам. За последние годы в этом отношении достигнуты существенные успехи, хотя их можно рассматривать лишь как успехи первоначальные, которые показывают большие перспективы синтеза и применения неорганических ионообменных материалов. В задачу настоящего сборника входит подведение некоторых итогов в этой области и обсуждение наиболее важных направлений дальнейшего развития химии неорганических ионообменных материалов.

Несомненно, ионообменные смолы сохраняют свою выдающуюся роль в современной химии, однако мы должны сейчас уделить особое внимание неорганическим ионообменным материалам. Следует также развивать исследования по синтезу и изучению смешанных элемент-органических ионообменников, которым до настоящего времени уделяют слишком мало внимания.

В соответствии с состоянием изучения неорганических ионообменных материалов отдельные разделы этой книги посвящаются вопросам, которые желательно осветить в первую очередь. Сюда входят

общие вопросы теории ионного обмена, относящиеся как к неорганическим, так и к органическим ионообменникам. Особую роль в настоящее время играют ионообменники на основе окислов элементов III—VI групп Периодической системы, а также синтетические цеолиты. Большое значение приобретают ионообменные свойства кремнезема и силикатных стекол. Наконец, мы считаем необходимым привести несколько примеров применения неорганических ионообменников.

Ленинградский государственный
университет

РАЗВИТИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ В ТЕОРИИ ИОНООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

М.М.Ш у л ь ц

Все более широкое применение ионообменных процессов определяет интенсивное развитие теории этих процессов многими исследователями и целыми научными школами. В теоретических исследованиях ставится задача найти те общие физико-химические параметры, которыми определяются равновесные свойства ионообменных систем и динамика процессов. Вместе с тем развиваются представления и о конкретных структурно-химических особенностях ионитов разных типов, составляющих в совокупности весьма обширный класс сложных химических образований.

В течение многих десятков лет представления об ионообменных процессах развивались в упорной борьбе двух точек зрения на их природу: „физической“ и „химической“. В работах ряда авторов были получены количественные выражения для описания процессов как на основе „физических“ представлений о поверхностной сорбции, так и с позиции „химической“ теории, предполагающей распространение реакции на всю глубину ионита как твердой фазы переменного состава

ва [1]. В трудах Б.П.Никольского были установлены общие закономерности процессов при различных механизмах их протекания, что оказалось возможным благодаря последовательному применению термодинамического метода. При этом было получено следующее выражение закона действующих масс (з.д.м.) для реакции обмена ионов:

$$\frac{\bar{a}_1^{z_1}}{\bar{a}_2^{z_2}} = K \frac{a_1^{\frac{1}{z_1}}}{a_2^{\frac{1}{z_2}}}, \quad (1)$$

которое лежит в основе всех современных исследований ионообменных процессов. В этом уравнении α_1 и α_2 — активности ионов в жидкой фазе, $\bar{\alpha}_1$ и $\bar{\alpha}_2$ — аналогичные переменные для фазы ионита, z_i — заряд иона ($i = 1, 2$). K — константа равновесия ионообменного процесса.

На первом этапе исследований школы Б.П.Никольского в соответствии с требованиями, вытекающими из уравнения (1), было уделено особое внимание вопросу о коэффициентах активности ионов в жидкой фазе, влияние изменения которых на распределение ионов между фазами в ранних работах не учитывалось. В современных исследованиях соответствующие величины фигурируют как известные, но нередко по весьма приближенным оценкам. К сожалению, часто не используются возможности их расчета на основе применения правила Харнеда [2] или сравнительно простых соотношений для растворов с постоянной активностью воды [2–4], которые в соответствии с правилом А.Б.Здановского [6] могут быть получены в результате простого смешения изоактивных по воде бинарных растворов электролитов даже при весьма больших концентрациях последних. Однако не во всех случаях отмеченные правила применимы. Здесь следует об-

ратить внимание на то, что большие возможности в исследовании ионообменных процессов открываются благодаря разработке в последние годы широкого набора ионоселективных электродов, с помощью которых можно определять не только равновесные активности ионов, но и следить за ними в динамике процесса [7].

Существенным этапом в развитии термодинамической теории ионного обмена было выяснение роли кислотности среды. Было показано, что конкурентное участие в процессах ионов H^+ (при обмене катионов) и ионов OH^- (в анионном обмене) определяет зависимость положения равновесия реакции обмена ионов и обменной емкости ионитов от pH среды. Разное поведение ионитов в этом отношении было объяснено на основе представлений о различной силе кислотности (основности) ионогенных групп ионитов [8,9].

Только после того, как были строго и полно учтены все факторы, связанные с влиянием состояния компонентов в жидкой фазе на процесс, можно было сосредоточить внимание на свойствах самих ионитов. Отметим, что первоначально предполагалось идеальное поведение ионитов, что подтверждалось на некоторых частных примерах [1]. Однако в результате многочисленных исследований, выполненных в методическом отношении вполне строго, выяснилось, что в общем случае иониты не подчиняются идеальным законам, и были разработаны методы расчета коэффициентов активности компонентов фазы ионита [10]. Но в их величинах скрывается вся совокупность сложных взаимодействий противоионов с фиксированными ионами, влияние на процесс необменного поглощения электролитов и поглощения растворителя, а также и изменения состояния матрицы ионита. Поэтому дальнейшее развитие теории выходит за рамки собственно термодинамического метода, так как детальное и последовательное теоретическое рассмотрение предполагает применение методов ста-

тистической физики. При этом необходим учет всех взаимодействий в статистических интегралах для фазы ионита, решение этих интегралов и, наконец, расчет термодинамических функций ионитов. Пока эта задача в общем виде не находит своего решения, чем и объясняются попытки подойти к проблеме описания термодинамических свойств ионитов иными путями. При этом ставится вопрос о наиболее рациональном выборе компонентов фазы ионита, о способах выражения идеальных составляющих концентрационных зависимостей химических потенциалов и соответственно о концентрациях, которые должны фигурировать в выражении з.д.м. для реакции обмена ионов. Этим вопросам посвящено немало публикаций [11-16]. Как нам представляется, они наиболее широко и обоснованно по многим позициям рассматриваются в работе В.В.Рачинского [15].

В соответствии с традиционным рассмотрением жидких и твердых растворов, по-видимому, целесообразно и для ионитов находить наиболее подходящие выражения для идеальной составляющей свободной энергии образования фазы. Как хорошо известно, это позволяет при удачном решении описывать процессы, основываясь на соответствующей „классической“ форме выражения з.д.м., и облегчает рассмотрение вопроса конкретно о той или иной неидеальной составляющей термодинамических функций, как, например, в теории сильных электролитов. Но, по-видимому, для разных ионитов нельзя найти общего выражения для идеальной составляющей, так как вид последней будет зависеть от конкретной модели, принятой для статистического рассмотрения. При этом автоматически решается вопрос и о выборе компонентов, и о концентрационных зависимостях термодинамических функций. Примерами этого служат соответствующие решения аналогичных вопросов в теории жидких и твердых растворов различных типов [17]. Для иллюстрации высказанных поло-

жений воспользуемся решеточной моделью в применении к иониту с жесткой матрицей, ионогенные группы которого диссоциируют неполностью. Для такой системы целесообразно принять предположение о наличии двух подрешеток. Одна из них имеет места для распределения отдиссоциированных противоионов, коионов и молекул растворителя, если он проникает в фазу ионита. Ионогенные группы и свободные фиксированные ионы (точнее противоионные вакансии при них) составляют другую подрешетку. В этой модели уже принято предположение о "подвижных" составляющих структуры, для которых в конечном итоге и могут быть найдены концентрационные зависимости химических потенциалов и которые будут выступать в качестве компонентов системы (не следует их смешивать с независимыми компонентами в термодинамическом понимании).

Для первой подрешетки число различных микросостояний (W_1) определится следующим выражением:

$$W_1 = \frac{(N_{11} + N_{21} + N_{31} + N_{41})!}{N_{11}! N_{21}! N_{31}! N_{41}!}, \quad (2)$$

где N_{11} , N_{31} и N_{41} - число мест, занимаемых в первой подрешетке противоионами i -го рода ($i = 1, 2$), коионами и молекулами растворителя соответственно.

Для второй подрешетки аналогичное выражение запишется так:

$$W_2 = \frac{(N_{12} + N_{22} + N_{32})!}{N_{12}! N_{22}! N_{32}!}, \quad (3)$$

где N_{12} - число недиссоциированных ионогенных групп i -го рода ($i = 1, 2$), N_{32} - число "свободных" фиксированных ионов.

Основываясь на выражениях (2) и (3) и следуя традиционному рассмотрению идеальных систем в статистической теории, для соот-

ветствующего слагаемого свободной энергии фазы ионита (F) получаем уравнение:

$$F = RT \left(\sum_{k=1}^4 x_{k1} \ln x_{k1} + \sum_{l=1}^3 x_{l2} \ln x_{l2} \right), \quad (4)$$

где R - газовая постоянная, T - абсолютная температура,

x_{k1} и x_{l2} - молярные доли "подвижных" составляющих первой и второй подрешетки. Они связаны с исходными величинами N_{k1} и N_{l2} равенствами:

$$x_{i1} = \frac{N_{i1}}{\sum_{k=1}^4 N_{k1}}, \quad (i=1, 2, 3, 4); \quad x_{l2} = \frac{N_{l2}}{\sum_{l=1}^3 N_{l2}}, \quad (l=1, 2, 3).$$

Уравнение (4) позволяет получить следующие выражения для химических потенциалов:

$$\mu_{k1} = \mu_{k1}^0 + RT \ln x_{k1},$$

$$\mu_{l2} = \mu_{l2}^0 + RT \ln x_{l2}.$$

Из этих выражений несложно получить уравнения з.д.м. ионообменного процесса и реакции диссоциации ионогенных групп ионита. Отметим, что здесь мы не претендуем на оригинальность и полноту описания избранной модели ионита. Рассматривая пример, мы просто стремились показать, как, по нашему мнению, можно подойти к решению поставленных выше задач. Напомним опять, что выделение идеальной составляющей термодинамических функций - это лишь один из возможных путей статистического рассмотрения систем, и нет уверенности в том, что при последовательном и более строгом применении метода можно будет всегда получить отдельно идеальную и неидеальную составляющую.

Все сказанное выше относительно термодинамических характеристик ионитов соответственно должно быть учтено и при рассмотре-

нии свойств ионообменных электродных систем. В работах школы Б.П.Никольского теоретическое рассмотрение таких систем тесно связано с развитием учения об ионообменных процессах.

Интерес к теории ионообменных электродов особенно возрос в последние годы в связи с тем, что разработано, исследовано и интенсивно внедряется в практику большое число новых электродных систем различных типов. Сейчас широко применяются в качестве материалов для мембранных электродов твердые и жидкие иониты, стекла, монокристаллы с ионной проводимостью и гетерогенные (осадочные) системы на различных "нейтральных" связующих веществах. Несмотря на такое разнообразие, во всяком случае многие из этих систем можно описать с единых теоретических позиций, хотя и необходимо при этом учитывать особенности каждой из них [7].

Дальнейшее рассмотрение будет относиться к таким мембранам, которые имеют однородную составляющую структуры, обеспечивающую перенос зарядов через мембрану и не теряющую своей однородности при замещении одних носителей заряда другими.

В прошлом в теории ионообменных электродов противопоставлялись представления о мембранном потенциале как о межфазном, с одной точки зрения, и диффузионном, с другой. В настоящее время общее признание получила теория, в которой объединились те и другие представления. Как методом термодинамики необратимых процессов, так и в результате квазитермостатического рассмотрения для потенциала мембранного электрода (φ) получается следующее выражение:

$$\varphi = \frac{RT}{F} \left\{ \sum_{i=1}^n \int_{(\alpha)}^{(\beta)} \frac{\bar{t}_i}{z_i} d \ln \bar{a}_i + \frac{1}{z_K} \ln \frac{a_K^{(2)} \bar{a}_K^{(\alpha)}}{\bar{a}_K^{(\beta)} a_K^{(1)}} \right\}, \quad (5)$$

где F - число Фарадея, $\bar{a}_i$ - активности ионов, участвующих в

переносе зарядов через мембрану, $\bar{t}_i$ и z_i - их числа переноса в мембране и заряды соответственно, a_K и $\bar{a}_K$ - активность любого иона в растворе и в фазе ионита, равновесно распределяющегося между раствором и ионитом; (1) и (2) - индексы растворов, разделяемых мембраной. Интегрирование проводится в пределах изменений переменных от величин, отнесенных к поверхностному слою α , равновесному с раствором (1), до величин для слоя β , равновесного с раствором (2). В самом общем случае числа переноса связаны с феноменологическими коэффициентами уравнений потоков ионов равенствами следующего вида:

$$\bar{t}_i = \frac{\sum_k L_{ik} z_k}{\sum_l \sum_k L_{lk} z_l z_k},$$

где суммирование проводится по всем сортам ионов, подвижных в мембране.

В теории ионообменных электродов одним из основных является вопрос о факторах, определяющих специфичность их функции, то есть способность отвечать своим изменением потенциала по отношению к раствору на изменение в нем активностей ионов только одного рода, несмотря на наличие в растворе других ионов. Чем больше специфичность функции электрода, тем ближе наклон линейного участка кривой: $\varphi - \ln a_i$ к нерстовскому и тем большим может быть избыток мешающего иона, который еще не сказывается на данной электродной функции. Начиная с классической в этой области работы Б.П.Никольского [18], в литературе можно найти очень большое число исследований, посвященных рассматриваемому вопросу. Здесь мы обратим внимание на некоторые аспекты теории, получившие развитие лишь в последние годы.

Для облегчения рассмотрения примем предположение о том, что

в переносе заряда через мембрану принимают участие лишь ионы двух сортов и что знак их заряда одинаков (положительный). В этом случае, если состав раствора $[I]$ постоянный, из уравнения (5) получается следующее выражение для э.д.с. элемента с мембранным электродом:

$$E = -\frac{RT}{F} \left\{ \ln a_1^{(2)} + \int_{(\alpha)}^{\beta} \bar{t}_2 d \ln \frac{a_2^{(2)}}{a_1^{(2)}} \right\} + E^{\circ},$$

где E° — постоянное слагаемое э.д.с.

Здесь принято во внимание, что активности ионов в мембране и в растворе связаны равенством (I). Насколько специфична функция электрода по отношению к ионам данного сорта (например, I-го), можно характеризовать производной:

$$\left(\frac{dE}{d \ln a_1^{(2)}} \right) = \frac{RT}{F} \left\{ \bar{t}_1^{(\beta)} + \bar{t}_2^{(\beta)} \left(\frac{d \ln a_2}{d \ln a_1} \right)^{(2)}_{\gamma} \right\},$$

где индекс γ указывает на то, что задана связь между переменными a_1 и a_2 . Наглядный результат получается при такой постановке опыта, когда сохраняется постоянной активность в растворе 2 ионов второго рода:

$$\left(\frac{dE}{d \ln a_1^{(2)}} \right) = \frac{RT}{F} \bar{t}_1^{(\beta)}. \quad (6)$$

Из уравнения (6) следует, что функция электрода будет тем ближе к теоретической для ионов данного сорта, чем большую долю заряда переносят эти ионы в поверхностном слое мембраны, находящемся в равновесии с раствором переменного состава.

Как известно, число переноса, определяющее полноту функции при данном составе раствора, зависит от соотношения подвижностей

ионов и их концентраций в мембране, а последние определяются положением равновесия ионообменного процесса и в конечном итоге константой обмена ионов. До сравнительно недавнего времени при этом рассмотрении не конкретизировались представления о механизме переноса заряда ионами в мембране. Насколько нам известно, впервые вопрос о роли механизма переноса заряда в проявлении специфичности функций ионообменных электродов был поставлен в работе [19]. Было показано, что если заряды в мембране переносятся только отдиссоциированными противоионами, то специфичность электродной функции будет определяться энергиями сольватации противоионов в фазе ионита и не будет непосредственно зависеть от энергий связи их с фиксированными ионами, что нередко предполагалось в соответствии с результатами ряда экспериментов.

В работах [20, 21] было показано, что для того, чтобы привести теорию в соответствие с опытом, необходимо принять такой механизм переноса заряда ионами, при котором в нем тем или иным способом участвовали бы и сами ионогенные группы. Этому требованию, например, отвечает вакансионный механизм переноса, при котором противоионы перемещаются, перескакивая из ионогенных групп на вакансии при „свободных“ фиксированных ионах. Недавно нами были получены выражения для мембранного потенциала при сложении сольватационного и вакансионного механизмов переноса заряда [22]. При этом показано, что при соизмеримом участии того и другого механизмов специфичность функции электрода будет лимитироваться соотношением в энергиях сольватации противоионов в фазе ионита. Это усложняет получение ионоселективных электродов и ставит задачу разработки таких мембранных электродных систем, в которых образования, обеспечивающие специфическое поглощение ионов, принимали бы участие и в процессе переноса заряда, что, например, достигается

применением жидких ионитов.

Ленинградский государственный университет.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н и к о л ь с к и й Б.П., П а р а м о н о в а В.И. Законы обмена ионов между твердой фазой и раствором. - "Успехи химии". 1939, т.8, вып.10, с.1585-1567.
2. Р о б и н с о н Р.А., С т о к с Р.Г. Растворы электролитов. Пер. с англ. М., Изд-во иностр.лит., 1963, 646 с. с черт.
3. М с с о у W.H., W a l l a c e W. E. Activity coefficients in concentrated aqueous KCl - KBr solutions at 25°. - J.Amer. Chem.Soc., 1956, vol.78, No9, p.1830-1833.
4. В о п р о с ы физической химии растворов электролитов. Под ред.Г.И.Микулина. Л., "Химия", 1968, 418 с. с черт.
5. З д а н о в с к и й А.Б. Новый метод расчета растворимости солей в многокомпонентных системах. - В кн.: Физико-химические исследования соляных систем. Под общ.ред.Ю.В.Морачевского. Л., Госхимиздат, 1949, с.26-144. (Труды Всесоюз.науч.исслед.ин-та галургии, 1949, вып.21).
6. З д а н о в с к и й А.Б. Физико-химические свойства растворов. - В кн.: Физико-химические исследования соляных систем. Под общ.ред.Ю.В.Морачевского. Л., Госхимиздат, 1949, с.359-370. (Труды Всесоюз.науч.исслед.ин-та галургии, 1949, вып.21).
7. И о н о с е л е к т и в н ы е электроды /Сборник статей/. Пер.с англ. под ред.д-ра хим.наук М.М.Шульца. М., "Мир", 1972, 425 с.
8. Н и к о л ь с к и й Б.П. Ионнообменная сорбция радиоэлементов. - Журн.неорганической химии, 1958, т.3, вып.1, с.59-65.
9. Н и к о л ь с к и й Б.П. О классификации ионитов в свете современной теории обмена ионов. - В кн.: Хроматография. Л.,

Изд-во Ленингр.ун-та, 1956, с.5-15.

10. Г е л ь ф е р и х Ф. Иониты. Основы ионного обмена. Пер.с нем. М., Изд-во иностр.лит., 1962, 490 с. с ил.
11. D i s k e l G. Thermodynamische Behandlung der Ionen-austauschergleichgewichte nach dem Gibbs-Donnan-Guggenheimschen Membranmodell. - Zs.Phys.Chem., 1960, Bd.25, H.3/4, S.233-252.
12. Т о л м а ч е в А.М., Ф е д о р о в В.А., Г о р ш к о в В.И. Некоторые вопросы термодинамики ионного обмена. - В кн.: Ионный обмен и хроматография. Рефераты и краткие сообщения Всесоюзной межвузовской научно-техн.конференции по хроматографии. Воронеж, Изд-во Воронежск.ун-та, 1965, с.6.
13. Т о л м а ч е в А.М., Г о р ш к о в В.И. Некоторые вопросы термодинамики ионного обмена. - Журн.физ.химии, 1966, т.40, № 8, с.1924-1929.
14. L o w e n W. K., S t o e n n e r R. W., A r g e r s i n g e r W. J. et al. Studies of cation-exchange equilibrium on a synthetic resin. - J.Amer.Chem.Soc., 1951, vol.73, No6, p.2666-2674.
15. Р а ч и н с к и й В.В. Дискуссионные вопросы термодинамики ионного обмена. - В кн.: Термодинамика ионного обмена. Минск, "Наука и техника", 1968, с.5-15.
16. А р х а н г е л ь с к и й Л.К., М а т е р о в а Е.А., К и с е л ь г о ф Г.В. О способах расчета коэффициентов активности компонентов ионита. - Вестн.Ленингр.ун-та, 1965, № 16, с.83-89.
17. Ш а х п а р о н о в М.И. Введение в молекулярную теорию растворов. М., Гостехиздат, 1956, 507 с. с черт.
18. Н и к о л ь с к и й Б.П. Теория стеклянного электрода. - Журн.физ.химии, 1937, т.10, вып.3, с.495-503.

19. Стефанова О.К., Шулъц М.М., Матерова Е.А., Никольский Б.П. Эдс. гальванических элементов, включающих ионообменные мембраны. - Вестн. Ленингр. ун-та, 1963, № 4, с.93-98.

20. Шулъц М.М. Специфичность электродных функций ионообменных мембран и механизм переноса заряда в них. - Докл. Акад. наук СССР, 1970, т.194, № 2, с.377-380.

21. Шулъц М.М., Стефанова О.К. Электродные свойства ионообменных мембран и механизм переноса заряда в них. I. Закономерности, отвечающие преобладанию в мембране одного из возможных механизмов переноса. - Вестн. Ленингр. ун-та, 1971, № 4, с.22-29.

22. Стефанова О.К., Шулъц М.М. Электродные свойства ионообменных мембран и механизм переноса заряда в них. 2. Закономерности, отвечающие смешанному (сольватационно-вакансионному) механизму переноса заряда. - Вестн. Ленингр. ун-та, 1972, № 4, с.80-87.

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ОПИСАНИЯ СИСТЕМ ИОНИТ-РАВНОВЕСНАЯ С НИМ ФАЗА

Л.К. А р х а н г е л ь с к и й

Одной из основных задач термодинамического описания является построение "цепочки" уравнений, началом которой служат общие условия равновесия, а концом - расчетные формулы. При этом, во-первых, легко получить расчетные уравнения для самых общих случаев; во-вторых, можно наметить наиболее экономичные способы расчета; наконец, появляется возможность разделить задачи, возникающие на разных ступенях конкретизации термодинамических соотношений. Основной целью работы является построение "логическо-

го каркаса" термодинамического описания систем ионит-равновесная с ним фаза.

I. Общие условия равновесия

Общее условие равновесия двухфазной гетерогенной системы, в которой одной из фаз является ионит, может быть записано следующим образом:

$$dU = dU' + dU'' = 0 \quad (S, V, m = \text{const}), \quad (1)$$

где U' , U'' - внутренняя энергия ионита и равновесной с ним фазы соответственно; S - энтропия и m - масса системы, причем

$$dU'' = T'dS'' - p'dV'' + \sum_{i=1}^z \mu_i'' dn_i'', \quad (2)$$

где p' - давление, действующее на равновесную с ионитом фазу; V'' - объем этой фазы; μ'' - химический потенциал; n - числа молей; T - абсолютная температура.

При записи дифференциала внутренней энергии ионита целесообразно отразить возможность различных вариантов учета специфики этой фазы.

I. Будем считать, во-первых, что ионит моделируется водным раствором, помещенным в поле действия некоторого числа обобщенных сил $[i]$, которые характеризуют отличия ионита от обычного водного раствора:

$$dU' = T'dS' + \sum_{i=1}^r M_i dn_i' + \sum_{t=1}^l x_t dy_t - p'dV', \quad (3)$$

где x_t - обобщенные силы; y_t - сопряженные им координаты; M - полный термодинамический потенциал, определенный соотношением:

$$M_i = \left(\frac{\partial U'}{\partial n_i'} \right)_{S', V', y_t, n_{k \neq i}'}$$

Рассмотрим два важных частных случая:

1. Если обобщенные силы и координаты являются функциями состава ионита (что всегда справедливо, если рассматривается данный ионит), то уравнение (3) приобретает вид:

$$dU' = T'dS' - p'dV' + \sum_{i=1}^{\ell'} \mu_i' dn_i' \quad (4)$$

2. Если обобщенные силы и координаты являются функциями только объема ионита, уравнение (3) можно записать:

$$dU' = T'dS' - (p' \sum_{t=1}^{\ell} x_t \frac{dy_t}{dV'}) dV' + \sum_{i=1}^{\ell'} M_i dn_i' \quad (5)$$

Условия равновесия могут быть получены совместным решением уравнений (1), (2), (4) и (1), (2), (5) вместе с условиями постоянства энтропии, объема и масс компонентов, распределяющихся между фазами.

В первом случае:

$$T' = T'', \quad p' = p'', \quad \mu_i' = \mu_i'' \quad (6)$$

Во втором случае:

$$T' = T'', \quad p' - \pi = p'', \quad M_i = \mu_i'' \quad (7)$$

Причем

$$\pi = \sum_{t=1}^{\ell} \bar{x}_t \frac{dy_t}{dV'} \quad (8)$$

Согласно (6), система ионит - равновесная фаза может описываться как обычная гетерогенная двухфазная система. Условия (7) совпадают с теми, которые постулируются теорией Грегора [2]. Однако из (8) следует, что значение π является функцией всех обобщенных сил. Иными словами, те особенности свойств "раствора" фиксированных и поглощенных ионов в воде набухания, которые приписываются существованию в фазе ионита дополнительного давления π , могут быть следствием любых специфических (по сравнению с обычным водным раствором) взаимодействий, осуществляющихся в фазе ионита.

Для данного ионита условие равновесия при постоянных энтропии и объеме фаз может быть записано согласно (1), (2) и (4) так:

$$\sum_{i=1}^{\ell'} \mu_i' dn_i' + \sum_{i=1}^{\ell''} \mu_i'' dn_i'' = 0 \quad (9)$$

Это же уравнение справедливо при постоянных температуре и давлении, так как значения химических потенциалов определены как через внутреннюю, так и свободную энергии фаз.

2. Для того чтобы в явном виде учесть возможность различных химических взаимодействий, условимся, что в уравнении (3) суммирование проведено по всем веществам, существование которых предполагается в фазе ионита. Для заряженных частиц в (3) должны входить не химические, а электрохимические потенциалы.

2. Уравнения связи между химическими потенциалами

Следующей "ступенью конкретизации" термодинамических соотношений, характеризующих состояние равновесия, является вывод уравнений связи между химическими потенциалами. Они могут быть получены совместным решением (9) и уравнений "наложенных усло-

вий". Последние в общем случае включают условия материального баланса, электронейтральности фазы ионита и постоянства числа активных групп R^- .

Рассмотрим несколько примеров.

1. Равновесие между ионитом, содержащим h сортов противоионов, и газовой фазой, в которой присутствуют q компонентов сложного растворителя (причем не рассматривается возможность образования сольватов в фазе ионита):

$$\mu'_1 = \mu''_1 \dots \mu'_q = \mu''_q \quad (I0)$$

Применяя уравнение Гиббса-Дюгема, легко получить, используя (I0), соотношения между химическими потенциалами соединений активная группа - поглощенный ион в состояниях (I) и (2), отличающихся величинами химических потенциалов компонентов сложного растворителя:

$$\mu_i^{(2)} - \mu_i^{(1)} = - \frac{\partial}{\partial n_i} \left[\int_{(1)}^{(2)} \sum_I n_j d\mu_j \right]_{p, T, n_{k \neq i}} \quad (II)$$

Для равновесия ионита, содержащего два сорта ионов с парами воды, получим, переходя от чисел молей к эквивалентным долям $N^{\text{экв}}$

$$\frac{1}{z_2} [\mu_2^{(2)} - \mu_2^{(1)}] - \frac{1}{z_1} [\mu_1^{(2)} - \mu_1^{(1)}] = - \frac{\partial}{\partial N_2^{\text{экв}}} \left[\int_{(1)}^{(2)} n_{H_2O}^{\text{экв}} d\mu_{H_2O} \right]_{p, T} \quad (I2)$$

где $n_{H_2O}^{\text{экв}}$ - число молей воды, поглощенное эквивалентом активных групп.

2. Простейшие соотношения для равновесия ионит - раствор получаются в предположении полной диссоциации в фазе ионита:

$$\bar{\mu}'_1 = \bar{\mu}''_1 \dots \bar{\mu}'_h = \bar{\mu}''_h; \bar{\mu}'_{x^-} = \bar{\mu}''_{x^-}; \mu'_1 = \mu''_1 \dots \mu'_q = \mu''_q, \quad (I3)$$

где $\bar{\mu}$ - химические составляющие электрохимических потенциалов. В случае неполной диссоциации соединений MeR_z

$$h-1 \begin{cases} \frac{1}{z_1} \mu'_1 - \frac{1}{z_k} \mu'_k + \frac{1}{z_k} \mu''_k - \frac{1}{z_1} \mu''_1 = 0; \bar{\mu}'_1 + z_1 \bar{\mu}_{R^-} - \mu'_1 = 0; q \begin{cases} \mu'_1 = \mu''_1 \\ \vdots \\ \mu'_q = \mu''_q \end{cases} \\ \frac{1}{z_h} \mu'_h - \frac{1}{z_k} \mu'_k + \frac{1}{z_k} \mu''_k - \frac{1}{z_h} \mu''_h = 0; \bar{\mu}'_h + z_h \bar{\mu}_{R^-} - \mu'_h = 0 \end{cases} \quad (I4)$$

$$\bar{\mu}_k + z \bar{\mu}_{x^-} = \bar{\mu}'_k + z_k \bar{\mu}_{x^-}$$

где μ' и μ'' - химические потенциалы соединений MeR_z и

MeX_z . Таким образом, изменение предположений о взаимодействиях в фазе ионита меняет форму и число уравнений. Однако разность между числом веществ и количеством уравнений, равная числу независимых компонентов, должна оставаться для данной системы постоянной.

3. Зависимость химических потенциалов веществ в фазе ионита от их концентраций. Расчет коэффициентов активности

Для перехода от уравнений типа (II) - (I4) к соотношениям, используемым при обсуждении экспериментальных результатов, необходимо воспользоваться уравнением связи типа:

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln C + RT \ln f = \mu^\circ + RT \ln a, \quad (I5)$$

где μ° - стандартный химический потенциал вещества; a - активность вещества; f - коэффициент активности; C - концентрация раствора.

Распределение величины μ между слагаемыми $RT \ln a$ и μ° определяется выбором стандартного ($a = 1$) или начального ($f = 1$) состояний. В первом случае $\mu^\circ = \mu^{(cm)}$

во втором:

$$\mu^{\circ} = \mu^{(H)} - RT \ln C^{(H)} \quad (I6)$$

где индексами (H) и (cm) помечены величины химических потенциалов в состояниях, выбранных за начальные и стандартные.

Назовем "эталонной системой" гипотетический ионит, в котором присутствуют те же вещества, что и в реальном, но уравнение (I5) имеет вид:

$$\mu^{(em)} = \mu^{\circ} + RT \ln C. \quad (I7)$$

Тогда $RT \ln f$ определяет, согласно (I5), (I7), изменение свободной энергии при переносе моля вещества из эталонной системы в ионит данного состава.

Обсудим вопрос о рациональном выборе концентрационных шкал в рамках формально-термодинамических соотношений. Для химических потенциалов, понимаемых как парциальные молярные величины, должны выполняться следующие соотношения:

$$G' = \sum_{i=1}^{z'} \mu_i n_i, \quad (I8)$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G'}{\partial n_i} \right)_{R, T, n_{k \neq i}},$$

где G' - свободная энергия.

Если, например, в качестве концентрации используются молярные доли (N), то (I8) и (I7) совместны. Применение эквивалентных долей ($N^{эKB}$) требует для сохранения совместности появления дополнительного слагаемого в (I7). В простейшем случае вместо (I7) нужно записать:

$$\begin{aligned} \mu_1^{\text{эKB}} &= \mu_1^{\circ} + RT \ln N_1^{\text{эKB}} + RT \left(1 - \frac{z_1}{z_2}\right) N_2^{\text{эKB}}, \\ \mu_2^{\text{эKB}} &= \mu_2^{\circ} + RT \ln N_2^{\text{эKB}} + RT \left(1 - \frac{z_2}{z_1}\right) N_1^{\text{эKB}}. \end{aligned} \quad (I9)$$

Таким образом, использование эквивалентных долей приводит к усложнению выражений химических потенциалов эталонной системы и поэтому менее выгодно, чем использование шкалы молярных долей.

Наиболее простым способом самое общее выражение для расчета коэффициентов активности может быть получено при использовании системы уравнений (I3). Расчеты и конечный результат приведены в [3].

Что касается вычисления коэффициентов активности, то наиболее целесообразно использовать для этого самое простое расчетное выражение, а затем перейти к интересующей величине, используя метод Робинсона и Стокса [4]. Рассмотрим, например, выражения для коэффициентов активности при использовании молярных долей, рассчитанных с учетом ($f_{(H_2O)}$) и без учета (f) содержания воды в фазе ионита [5]:

$$\frac{1}{z_2} \ln f_2 = - \int_{(H)} N_1^{\text{эKB}} d \ln K_m, \quad (20)$$

$$\frac{1}{z_2} \ln f_{2(H_2O)} = - \int_{(H)} N_1^{\text{эKB}} d \ln K_{m(H_2O)} + \int_{(H)} \frac{\partial N_{H_2O}}{z_1 N_{1(H_2O)} + z_2 N_{2(H_2O)}}. \quad (2I)$$

Для расчета по (2I) необходимы два графических интегрирования. Проще, получив методом Робинсона и Стокса уравнение связи

$$\ln f_{2(H_2O)} = \ln f_2 + \ln \frac{1 + n_{H_2O}}{1 + n_{H_2O}^{(2,0)}} \quad (22)$$

(где n_{H_2O} , $n_{H_2O}^{(2,0)}$ - количество молей воды на I моль активных групп, в ионите данного состава и в Me_2 -форме ионита соответственно), определить значение f_2 по (20), а затем перейти к $f_{2(H_2O)}$, используя (22).

Совместное решение уравнений (II) (после подстановки в них (I5)) с уравнениями для расчета коэффициентов активности типа (20, 2I) позволяет получить соотношения для расчета коэффициентов активности при любых активностях компонентов сложного растворителя по данным изопиестических измерений. В частном случае - два сорта поглощенных ионов и один растворитель (вода) - такие соотношения получены в [6]. Иной формой учета изменения взаимодействий в фазе ионита при изменении содержания растворителя является расчет "гипотетических коэффициентов равновесия" $\mathcal{K}$ [7]. Расчет проводится по формуле, следующей из соотношения (I2):

$$\ln \mathcal{K}_m^{(a_2)} = \ln K_m^{(a_1)} - \frac{\partial}{\partial N_2^{э\kappa\beta}} \left[\int_{(a_2)}^{(a_1)} n_{H_2O}^{э\kappa\beta} d \ln a_{H_2O} \right]_{PT},$$

где $K_m^{(a_1)}$ - коэффициент равновесия, определенный при активности воды a_1 .

Следующий этап детализации термодинамических соотношений заключается в определении энтропийной и энтальпийной составляющих свободных энергий процессов, существование которых постулируется при описании взаимодействий в ионите. Для этого необходимы либо калориметрические опыты, либо изучение изменения равновесия при изменении температуры. Важно отметить, что оба эти метода, являясь

термодинамически строгими, должны при правильном проведении расчетов давать одинаковые результаты.

4. О влиянии выбора единиц концентрации на величины термодинамических характеристик

Согласно уравнениям (I0) - (I4) термодинамическая характеристика любого процесса, постулируемого при описании взаимодействий в фазе ионита, связана с алгебраической суммой химических потенциалов. Таким образом, вопрос сводится к влиянию выбора концентрационных шкал на слагаемые химического потенциала. Необходимо различать два случая:

I. Стандартные состояния для компонента выбраны одинаковыми для всех концентрационных шкал. В этом случае изменения сводятся к различному распределению величины $RT \ln a$ между слагаемыми $RT \ln C_{\text{и}}$ $RT \ln f$.

2. Стандартные состояния заданы выбором начального состояния, которое одинаково для всех концентрационных шкал. При этом не только $RT \ln f$, но и μ^0 (см. (I6)) зависит от выбора концентрационной шкалы. Следовательно, будут переменными и значения стандартных изменений свободной энергии.

Одним из важных вопросов теории ионообменных равновесий является получение правильных представлений о взаимодействиях, осуществляющихся в фазе ионита. В рамках термодинамических соотношений решение сводится к построению такой эталонной системы (стр. 26), по отношению к которой коэффициенты активности всех веществ в ионите были бы равны единице при всех температурах и составах (иначе говоря, были бы равны нулю энтропийная и энтальпийная составляющие коэффициентов активности). В связи с этим отметим, что уже выбором концентрационной шкалы, определяющим вклад изменения энтропии смешения в величину химического потенциала, осуществля-

ется выбор некоторых свойств эталонной системы. Так использование $N_{(H_2O)}$ означает, что в качестве эталонной рассматривается система с равномерным распределением обменивающихся ионов (или веществ, в состав которых они входят) в воде, поглощенной ионитом. Использование долей N , рассчитанных без учета содержания воды, предполагает, что основная часть обменивающихся ионов локализована в области, где вода как растворитель либо отсутствует, либо содержится в количествах значительно меньших суммарного содержания обменивающихся ионов.

Ленинградский государственный университет

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Сторонкин А.В. Термодинамика гетерогенных систем. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1967, 447 с. с черт.

2. G r e g o r Н. Р. Gibbs-Donnan equilibria in ion-exchange resin systems. - J.Amer.Chem.Soc., 1951, vol.73, No2, p.642-650.

3. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л., "Химия", 1970, 336 с. с ил.

4. Робинсон Р.А., Стокс Р.Г. Растворы электролитов. Пер.с англ. М., Изд-во иностр.лит-ры, 1963, 646 с. с черт.

5. Архангельский Л.К., Матерова Е.А., Кисельгоф Г.В. О способах расчета коэффициентов активности компонента ионита. - Вестн.Ленингр.ун-та, 1965, № 16, с.83-89.

6. Самсонов Г.В. и Пасечник В.А. Ионный обмен и набухание ионитов. - "Успехи химии", 1969, т.38, № 7, с.1257-1293.

7. Архангельский Л.К. Поверхность гипотетических коэффициентов равновесия для сульфокатионита с малым числом поперечных связей, содержащего ионы H^+ и M^{2+} - Вестн.Ленингр.

ун-та, 1969, № 16, с.165-168.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ ИОНООБМЕННЫХ РАВНОВЕСИЙ В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

А.В.Николаев, Н.П.Сokolova, О.Н.Бочкарева, В.Л.Богатырев

При рассмотрении ионообменных равновесий в концентрированных растворах электролитов с наибольшей полнотой выступает взаимосвязь учения о растворах и учения об обмене ионов. Свойства равновесного концентрированного раствора в значительной мере определяют селективность ионита. Кроме того, ионит, набухаемость которого изменяется в концентрированном растворе, с некоторым приближением можно трактовать как раствор электролита с изменяющейся концентрацией.

Цель данного сообщения - на примере исследованных нами равновесий обмена ионов щелочных металлов на протон на сульфокатионите КУ - 2x8 в сульфатных и хлоридных растворах - показать, как влияют взаимодействия ионов в фазах раствора и ионита на величину коэффициента селективности ионита при увеличении концентрации равновесного раствора.

Исследования проводились с помощью разработанного в нашем институте метода лучей ионного обмена $[I]$, который позволяет при сравнительно небольших затратах времени получить максимальное количество информации о равновесии ионитов с растворами электролитов любых концентраций.

Изображенная на рис.1 диаграмма типа "состав равновесного раствора - коэффициент селективности ионита" представляет собой горизонтальные проекции на плоскость составов раствора поверхности величин этого коэффициента в виде серии изолиний, соединяющих одинаковые значения коэффициента. При обмене иона лития на протон

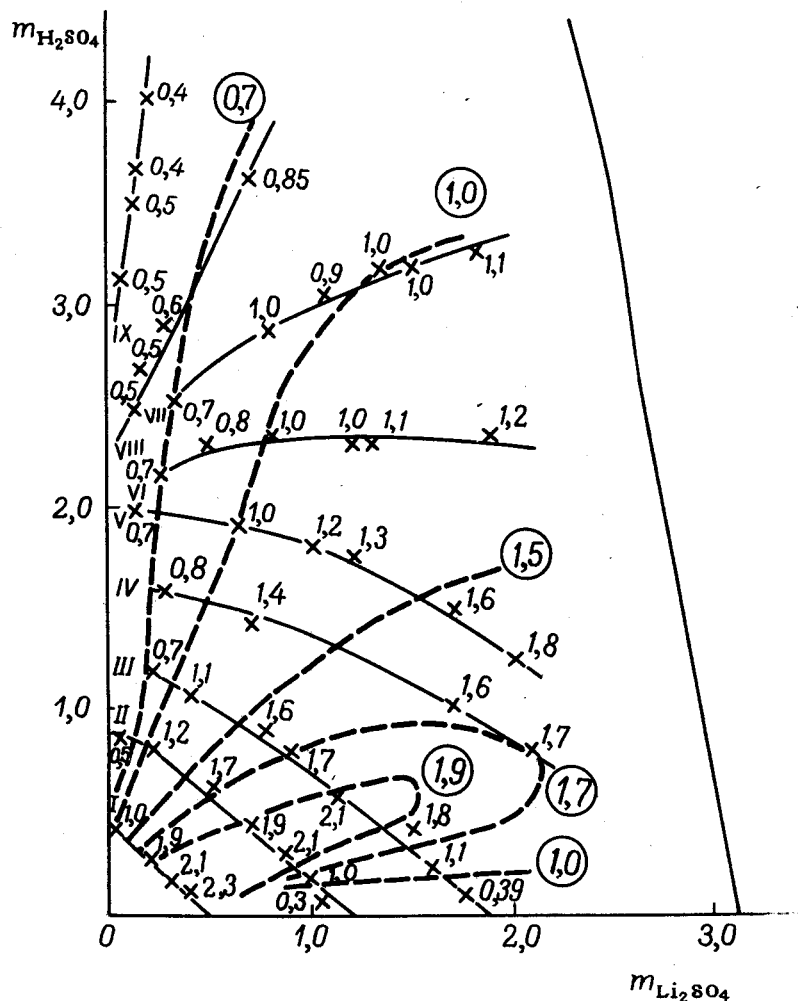


Рис. I. Диаграмма состав раствора - коэффициент селективности ионита в системе H_2SO_4 - Li_2SO_4 - катионит - H_2O .

I-IX - лучи ионного обмена. Пунктиром проведены изолинии коэффициента селективности.

в растворах сульфатов величины коэффициентов селективности значительно зависят от состава раствора. Они максимальны (достигают значения 2) в той области, где в составе раствора преобладает Li_2SO_4 . Это объясняется, по-видимому, связыванием в бисульфатные анионы протонов в растворе в присутствии относительно большего содержания сульфата. Эта интерпретация подтверждается тем, что и при обмене на протон других ионов щелочных металлов в сернокислых растворах для этой области состава характерны максимальные значения коэффициентов селективности. Кроме того, в согласии с этим находятся закономерности поведения коэффициентов активности серной кислоты, вычисленных из наших измерений э.д.с. ячейки без переноса $\text{H}_2(\text{Pt})|\text{H}_2\text{SO}_4(m_1), \text{Me}_2\text{SO}_4(m_2)|\text{H}_2\text{SO}_4, \text{Hg}$.

Коэффициенты активности сульфата щелочного металла в смесях с серной кислотой рассчитывались с помощью соотношения

$$\nu_1 \left(\frac{\partial \lg \gamma_1}{\partial m_2} \right)_{m_1} = \nu_2 \left(\frac{\partial \lg \gamma_2}{\partial m_1} \right)_{m_2}, \quad (I)$$

где ν_1 и ν_2 - числа ионов, на которые диссоциируют электролиты I и 2, m_1 и m_2 - моляльности электролитов I и 2, γ_1 и γ_2 - коэффициенты активности электролитов I и 2 соответственно.

Величины „кажущихся“ констант равновесия вычислялись с помощью одного из следующих уравнений:

$$\lg \tilde{K}_H^{\text{Me}} = \lg \tilde{K}_H^{\text{Me}} + \frac{3}{2} \lg \frac{\gamma_{\pm \text{H}_2\text{SO}_4}}{\gamma_{\pm \text{Me}_2\text{SO}_4}}, \quad (2)$$

$$\lg \tilde{K}_H^{\text{Me}} = \lg \tilde{K}_H^{\text{Me}} + 2 \lg \frac{\gamma_{\pm \text{HCl}}}{\gamma_{\pm \text{MeCl}}}, \quad (3)$$

где $\tilde{K}_H^{\text{Me}}$ - „кажущиеся“ константы равновесия, $\tilde{K}_H^{\text{Me}}$ - концентрационные константы, равные в данном случае (обмен I-I валентных

ионов) коэффициентам селективности.

Из всех изученных систем лишь „кажущиеся“ константы для обмена $\text{Li}^+ - \text{H}^+$ имеют значения меньше единицы и мало зависят от состава раствора.

Величины „кажущихся“ констант равновесия характеризуют свойства фазы ионита. Поскольку количество воды в ионите, который находится в равновесии с растворами электролитов изменяющихся концентраций и состава, не остается постоянным, фазу набухающего ионита в свою очередь можно рассматривать как концентрированный раствор электролитов (резинатов), концентрация и ионный состав которого также изменяется. Зависимости величин „кажущихся“ констант равновесия от этих изменяющихся параметров можно изобразить с помощью диаграмм типа „состав фазы ионита - „кажущаяся“ константа равновесия“. На рис.2 приведена такая диаграмма для системы $\text{K}^+ - \text{H}^+(\text{SO}_4^{2-})$, а на рис.3-разрезы диаграмм для систем $\text{Li}^+ - \text{H}^+(\text{SO}_4^{2-})$ и $\text{K}^+ - \text{H}^+(\text{SO}_4^{2-})$ при постоянных общих моляльностях фазы ионита. Из последнего рисунка следует, что в указанных системах увеличение общей концентрации ионов в ионите неодинаково влияет на селективность ионита.

Для дальнейшего термодинамического рассмотрения привлекаем модель набухающего ионита, в которой учитывается сорбция растворителя и аниона из раствора. Определяем стандартное состояние противоионов в ионите так, что коэффициенты активности резинатов принимают значение, равное единице, когда ионит в моноионной форме находится в равновесии с бесконечно разбавленным раствором соответствующего электролита. Вычисление термодинамических констант обмена и коэффициентов активности резинатов по уравнениям типа Гейнса и Томаса [2] (интегрирование при постоянной общей моляльности ионита) дает возможность оценить по отдельности влия-

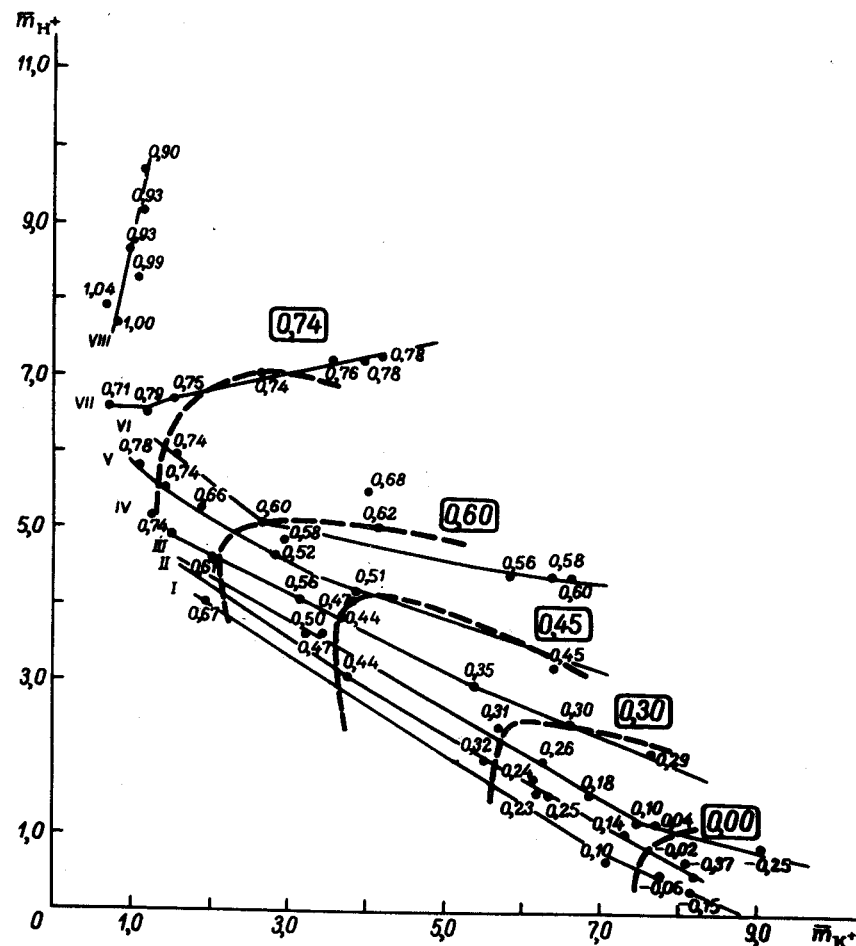


Рис.2. Диаграмма состав ионита - логарифм „кажущейся“ константы ионообменного равновесия в системе $\text{K}^+ - \text{H}^+(\text{SO}_4^{2-})$.

По осям координат - концентрации катионов в ионите в моляльных единицах.

I - VIII - лучи ионного обмена.

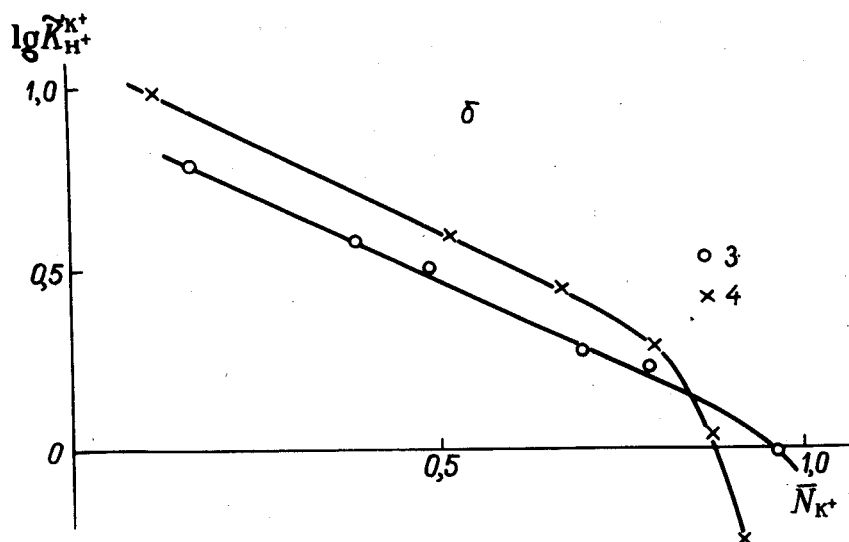
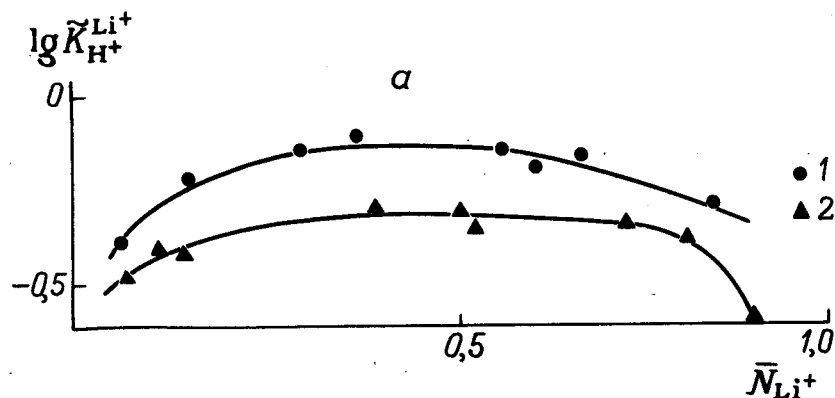


Рис.3. Разрезы диаграмм логарифма кажущейся константы равновесия в системах $\text{Li}^+ - \text{H}^+(\text{SO}_4^{2-})$ (а) и $\text{K}^+ - \text{H}^+(\text{SO}_4^{2-})$ (б) при постоянных общих моляльностях фазы ионита.

I - 6,0; 2 - 8,0; 3 - 8,0; 4 - 10,0 м.

$\bar{N}_{\text{Me}^+}$ - эквивалентные доли катиона щелочного металла (Me^+) в ионите, рассчитанные на стехиометрическую емкость ионита.

Система	ΔG° , кал/г-экв.	Общая моляль- ность ионита, m	Эквивалент- ная доля иона метал- ла в ионите	Составляющие ΔG° , кал/г-экв.			Вклады в 3-ю составляющую			
				I-я	2-я	3-я	от спе- цифич. взаимо- дейст- вий ионов	от энер- гии на- бухания	от энер- гии сорб- ции анио- на	
$\text{Na}^+ - \text{H}^+$ в раство- рах хло- ридов	-209±1	6,0	0,16	-251	-204	246	251	-72	67	
				-226	-192	209	211	-72	70	
				-225	-147	168	164	-72	71	
				-85	-74	50	-53	-72	81	
$\text{Cs}^+ - \text{H}^+$ в раство- рах суль- фатов	-614±5	8,0	0,28	-588	-496	466	547	-87	6	
			0,36	-566	-444	392	469	-87	10	
			0,63	-607	210	-215	-161	-87	38	
			0,77	-688	413	-349	-302	-87	40	
			0,91	-566	724	-776	-742	-87	53	

ние специфических взаимодействий ионов в моните, сорбции растворителя и анионов из раствора на величину коэффициента селективности ионита.

В таблице приведены значения различных составляющих изменения стандартной свободной энергии обмена в системах $\text{Na}^+ - \text{H}^+(\text{Cl}^-)$ и $\text{Cs}^+ - \text{H}^+(\text{SO}_4^{2-})$ согласно уравнению:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -RT \ln \tilde{K}_H^{\text{Me}} + RT \ln \frac{\gamma_{\text{Me}}}{\gamma_{\text{H}}} - RT \ln \frac{f_{\text{Me}}}{f_{\text{H}}}, \quad (4)$$

где f_{Me} и f_{H} - коэффициенты активности резинатов в моните, K - термодинамическая константа обмена.

Как видно из таблицы, энергетические вклады от взаимодействий ионов в фазе раствора (2-е слагаемое уравнения) составляют очень значительную величину и соизмеримы с вкладами от взаимодействий ионов в ионите (3-е слагаемое уравнения).

Приведенные примеры показывают, что обмен в концентрированных растворах зависит, прежде всего, от состояния ионов в них.

Институт неорганической химии СО АН СССР
г.Новосибирск

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н и к о л а е в А.В., Б о г а т ы р е в В.Л., В у -
л и х А. И. Ионообменная система $\text{R}^+, \text{NH}_4^+ \parallel \text{R}^-, \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$.
- Журн.неорг.химии, 1964, т.9, вып.10, с.2469-2474.

2. G a i n e s G. L., T h o m a s H. C. Adsorption studies on clay minerals. 11. A formulation of the thermodynamics of exchange adsorption. - J.Chem.Phys., 1953, vol.21, No4, p.714-718.

О СОВРЕМЕННОМ СОСТОЯНИИ ТЕОРИИ КИНЕТИКИ ИОННОГО ОБМЕНА

Н.Н.Т у н и ц к и й

Во многих случаях скорость ионного обмена является важным, а иногда и решающим фактором для выбора способов и условий проведения ионообменных процессов. Изучению кинетики ионного обмена посвящено очень большое число исследований, и мы не имеем возможности перечислять здесь все установленные в этой области закономерности. Остановимся лишь на количественных закономерностях кинетики ионного обмена и на некоторых экспериментальных результатах, которые особенно важны, по-видимому, для дальнейшего развития теории. Мы будем здесь говорить о кинетике ионного обмена как на неорганических, так и на органических ионитах, так как сопоставление поведения двух этих классов ионитов полезно и позволяет провести некоторые аналогии.

Кинетика простейших случаев ионного обмена - изотопный обмен и обмен ионов, присутствующих в очень малой концентрации по сравнению с общей концентрацией раствора, обычно описывается уравнением диффузии с постоянным коэффициентом диффузии. Решение задачи о диффузии в однородные частицы, имеющие форму шариков и пластинок, которые омываются потоком растворителя большой скорости или находятся в контакте с постоянным объемом перемешиваемой жидкости, было дано в ряде работ и хорошо известно [1]. Проведенные решения позволяют по экспериментальным данным о зависимости степени обмена от времени находить коэффициенты диффузии. Весьма удобны для этих целей специальные функциональные координаты [2].

Недавно В.И.Парамановой, Г.А.Акоповым и Л.А.Кочевановой [3]

была рассмотрена кинетика ионного обмена на частицах цилиндрической формы. Результаты этой работы позволяют рассчитывать ионнообменные процессы на ионитовых волокнах.

Известно, что в растворах достаточно высокой концентрации скорость обмена определяется только диффузией ионов в ионите. Если коэффициент диффузии иона в ионите не слишком мал, то в растворах средних концентраций особенно при большом значении коэффициента сорбции, обычно существенна как внутренняя диффузия в зернах ионита, так и внешняя диффузия. В случае органических ионитов для одновалентных ионов внешняя диффузия играет определяющую роль обычно при концентрациях внешнего раствора менее 0,1н. Недавно в работе [4] было показано, что коэффициенты диффузии стронция и цезия в Na-форме вермикулита равны соответственно $1,6 \cdot 10^{-7}$ и $0,9 \cdot 10^{-7}$ см²/сек, при этом внешняя и внутренняя диффузия были соизмеримы. Следует, однако, отметить, что анализ экспериментальных данных на основании решения уравнения диффузии при учете как внутренней, так и внешней диффузии из-за громоздкости теоретических выражений затруднителен. Поэтому практически не было возможности точно измерять коэффициенты диффузии ионов в ионите, когда зерна ионита окружены раствором низкой концентрации. О возможности такого рода измерений мы будем говорить ниже.

Органический ионит с известным приближением часто можно рассматривать как однородную среду. В ряде случаев, однако, иониты обладают пористой структурой. При этом коэффициенты диффузии в порах частицы и в пределах массы ионита отличаются друг от друга. В таких ионитах достаточно простое, точное и универсальное описание диффузии возможно лишь для малых времен взаимодействия.

Второй тип неоднородности связан с трудной доступностью некоторых функциональных групп. Этот тип неоднородности часто

встречается в цеолитах, а в некоторой степени, возможно, и в сильно сшитых органических ионитах.

Для того чтобы сделать возможным определение коэффициентов внутренней диффузии, когда последние маскируются внешней диффузией, а также для описания диффузии в неоднородной среде, автором был предложен новый подход к описанию процессов диффузии [5], заключающийся в теоретическом вычислении связи среднего времени десорбции с коэффициентами диффузии в ионите и растворе, размером частиц ионита, толщиной эффективного диффузионного слоя в растворе на границе с частицей и другими параметрами. Для экспериментального определения среднего времени десорбции τ , как легко видеть, должна быть вычислена площадь на графике зависимости $\frac{a(t)}{a(0)}$ от времени, где $a(0)$ — начальное количество ионов в зерне ионита перед десорбцией; $a(t)$ — количество ионов, оставшихся к моменту времени t после начала десорбции. (Начальное распределение ионов предполагается равномерным). Для теоретического вычисления τ можно использовать два метода: решение уравнения для среднего времени достижения границы, либо метод стационарного потока. Оба метода приводят к решению обычного дифференциального уравнения (в то время как для определения хода кинетики сорбции или десорбции требуется решение более сложного уравнения в частных производных). Методом стационарного потока эта задача была решена в работе [6]. Здесь мы дадим более простой вывод. Представим себе стационарный процесс диффузии, при котором по всему объему сферической частицы ионита вводятся ионы (α ионов на 1 см³/сек), которые поглощаются на внешней стороне диффузионной пленки. Распределение концентрации ионов (C) описывается тогда уравнением

$$\frac{D_{ii}}{r} \cdot \frac{d^2 r C}{dr^2} = -\alpha$$

при условии

$$-D_n \frac{dC}{dr} \Big|_{R_r} = D_p \frac{C}{\gamma \delta}.$$

Здесь D_n и D_p - коэффициенты диффузии ионов в ионите и в растворе, R_r - радиус частицы, γ - коэффициент сорбции, δ - толщина диффузионной пленки. Решение уравнения будет следующим:

$$C = -\frac{\alpha r^2}{6D_n} + \frac{\alpha R_r^2}{6D_n} + \frac{\alpha R_r \gamma \delta}{3D_n}.$$

Среднее время десорбции определяется выражением

$$\tau = \frac{1}{\frac{4}{3}\pi R_r \alpha} \int_0^{R_r} 4\pi r^2 C dr.$$

Простые вычисления дают

$$\tau = \frac{1}{15} \cdot \frac{R_r^2}{D_n} + \frac{\gamma R_r \delta}{3D_p}. \quad (I)$$

Выражение (I) совершенно точно, и оно позволяет описать смешанную кинетику, если только мы уверены, что процесс обмена определяется диффузией. Мы увидим также, что это уравнение позволяет определить точное значение D_n в тех случаях, когда концентрация раствора столь мала, что роль внешней и внутренней диффузии соизмеримы. О том, насколько это важно, мы скажем ниже.

Развитый подход имеет значение также и для пористых зерен сорбента, так как позволяет просто решить задачу о кинетике десорбции для тех случаев, когда D - функция координаты, т.е. для различных неоднородных структур.

Перейдем теперь к вопросу о теоретическом вычислении коэффициентов диффузии ионов. Известно, что в теории электролитов

задача о самодиффузии ионов решена для растворов очень низких концентраций - порядка 0,001 н. и ниже. Для ионных кристаллов вопрос о самодиффузии исследован весьма обстоятельно [7]. В ионитах процесс диффузии гораздо сложнее, так как процесс зависит не только от свойств ионита и обменивающихся ионов, но и свойств окружающей среды, т.е. растворителя и всех ионов, присутствующих в нем. Влияние окружающего растворителя на процессы диффузии в зерне ионита хорошо известно. Было установлено [8], что энергетический барьер, связанный с миграцией катиона в дегидратированном шабазите, сильно возрастает по сравнению с энергетическим барьером в гидратированном шабазите. Измерения электропроводности ионообменных мембран в вакууме показывает, что в них вообще отсутствует ионная проводимость и имеется лишь слабая электронная проводимость. В целом ряде работ исследовано влияние растворителя на кинетику сорбции в ионитах и установлено, что растворитель сильно влияет на скорость обмена ионов. Упомянем работу [9], в которой была исследована кинетика ионного обмена на синтетических цеолитах в воде, метиловом и этиловом спирте и их смесях и было установлено, что обмен Na^+ во всех растворителях проходил достаточно быстро. Скорость самодиффузии двухвалентных ионов в неводных растворителях, однако, сильно уменьшалась, и наблюдался рост энергии активации.

Известно также большое влияние ионного состава раствора, в котором образуются комплексы, на скорость ионного обмена. Однако вопрос о влиянии концентрации растворов, не содержащих комплексных ионов, на коэффициенты самодиффузии в зернах ионита, с которыми они находятся в контакте, оставался не вполне ясным из-за трудностей измерения, о которых шла речь выше. Коэффициенты диффузии измерялись лишь в области сравнительно высоких концентраций

(выше 0,2 н.). При этом было отмечено небольшое уменьшение коэффициента диффузии катионов с повышением концентрации раствора. Было отмечено также небольшое влияние природы анионов на коэффициенты диффузии катионов. Наблюдаемые эффекты объяснялись сжимающим действием внешнего электролита и снижением энергии активации благодаря проникновению в катионит анионов [1]. Уравнение (1) открывает возможность детального исследования влияния концентрации внешнего раствора на величину коэффициента диффузии.

Недавно были проведены [6] исследования зависимости самодиффузии Na^+ и Cu^{2+} в катионите КУ-2 от концентрации окружающего раствора. Обработка экспериментальных результатов проводилась методом последовательных приближений. Сначала принималось, что при 0,001 н. концентрации раствора скорость обмена определялась только внешней диффузией. Во втором приближении учитывался вклад внутренней диффузии при этой концентрации. Результаты измерений коэффициентов диффузии Na^+ (при 19°C) и Cu^{2+} (при 25°C) приведены в табл. I.

Т а б л и ц а I

Зависимость коэффициента диффузии ионов в катионите от концентрации ионов в растворах соответствующих солей.

И о н	$D \cdot 10^7, \text{ см}^2/\text{сек.}$							
	0,001н.	0,01н.	0,03н.	0,05н.	0,1н.	0,2н.	0,6н.	0,8н.
Na^+	2,8	3,1	-	3,6	4,7	-	4,5	5,0
Cu^{2+}	0,64	-	0,89	0,94	1,1	1,2	1,6	-

Из таблицы видно, что коэффициенты внутренней диффузии вплоть до концентраций 0,001н. падают с понижением концентрации раствора. Наблюдаемая зависимость коэффициентов самодиффузии от концентрации должна быть, по-видимому, объяснена влиянием анио-

нов, проникающих в зерно катионита. К сожалению, зависимость энергии активации от концентрации окружающего раствора промерить пока не удалось.

Обилие факторов, влияющих на скорость диффузии в ионитах, делает пока невозможным последовательное вычисление величин D из кинетических соображений. Поэтому пока приходится довольствоваться термодинамической теорией, основанной на методе активированного комплекса. Согласно этой теории коэффициент самодиффузии равен:

$$D = e\lambda^2 \frac{\kappa T}{h} e^{\frac{\Delta S}{R}} e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (2)$$

где e - основание натуральных логарифмов; λ - расстояние между двумя положениями равновесия, R - газовая постоянная, T - абсолютная температура, h - постоянная Планка, ΔS - энтропия активации, E - энергия активации. В выражение (2) входят три величины, подлежащие опытному определению: E , λ , ΔS . Первая определяется однозначно из исследования зависимости D от температуры, однако λ и ΔS однозначно определены быть не могут, и для их определения используют более или менее произвольные допущения. Для описания диффузии катионов в органических катионитах обычно принимают, что для одновалентных ионов $\Delta S = 0$ при этом $\lambda = 10^{-8}$ см, что не вполне ясно, так как естественно было ожидать, что λ -порядка расстояния между активными группами, т.е. равна 10^{-7} (см. [8]). Баррер и сотр. для описания самодиффузии Na^+ и Cu^{2+} в шабазите принимают, что $\lambda = 5 \cdot 10^{-8}$ см. Из найденного при этом предположении значения ΔS делается заключение, что диффузия ионов связана с перемещением нескольких частиц. Однако формула (2) не обладает значительной предсказательной силой.

Подвижность ионов (U) может быть определена по электропроводности или вычислена по коэффициенту самодиффузии на основании известного соотношения: $D_c = \kappa T U_c$, где U_c - подвижность, вычисленная на основании опытов по самодиффузии. Известно, что в растворах подвижность, вычисленная из опытов по электропроводности, U_3 примерно на 10-30% ниже U_c , т.е. $U_3/U_c < 1$. В теории электролитов это различие объясняют тем, что в процессе самодиффузии электрофоретический эффект не играет роли и имеет значение только релаксационный эффект. Для электропроводности же существенны оба эффекта. В ионных кристаллах, наоборот, отношение $U_3/U_c > 1$. Связано это с тем, что смещение заряда и иона не эквивалентны друг другу. Величина отношения U_3/U_c служит важным указанием на механизм диффузии.

Представляется интересным измерение отношения U_3/U_c для ионитов. Такого рода измерения были выполнены в ряде работ [10, 11]. Как это видно из табл. 2, в ионитах отношение U_3/U_c также больше единицы.

Т а б л и ц а 2

Значения U_3/U_c для разных ионов

И о н и т	И о н	U_3/U_c
КУ-2	Na^+	1,17
КУ-28-8	Na^+	2,57
Nepton	Ca^{2+}	1,65
AB-27	Cl^-	1,67

Таким образом, иониты в некотором отношении обладают сходством с ионными кристаллами [11]. Мы полагаем, что дальнейшее исследование этого вопроса будет очень полезно для выяснения истинного механизма миграции ионов в разных ионитах. Следует заметить,

что электропроводность ионитов обычно достаточно просто можно измерить лишь в контакте с раствором строго определенной концентрации. Коэффициент диффузии очевидно должен быть измерен в тех же условиях. Формула (1) во всех случаях открывает эту возможность.

На практике нас интересует обычно кинетика обмена различных ионов. Из принципа эквивалентности ионного обмена следует, что если обменивающиеся ионы обладают разной подвижностью, то обмен должен сопровождаться появлением в ионите поля, тормозящего более подвижные ионы и ускоряющего менее подвижные ионы. При этом коэффициент взаимной диффузии обменивающихся одновалентных ионов согласно [12, 13] равен

$$D = \frac{D_A D_B (N_A + N_B)}{D_A N_A + D_B N_B}, \quad (3)$$

где D_A и D_B - коэффициенты диффузии ионов А и В, которые являются функцией состава смолы и N_A и N_B - концентрации. Уравнение (3) показывает, что D зависит от состава ионита и, следовательно, меняется от места к месту. Из приведенного выражения следует, что если концентрация какого-либо иона, например А, мала, то D определяется именно величиной D_A .

Сопоставление с опытом уравнения (3) для органических ионитов было проведено в работе [13], для стекол в [14].

Баррер с сотрудниками [15] пытался сопоставить это уравнение с опытом для ионного обмена в шабазите. При этом уравнение (3) не было подтверждено на опыте даже после того, как в него была введена поправка на активность ионов в ионите. Одна из возможных причин расхождения заключается в том, что обмен основных ионов сопровождается потоком дополнительных ионов H_3O^+ , OH^- , Na^+ .

Физико-химический институт им.Д.Я. Карпова

Л И Т Е Р А Т У Р А

I. Сигодина А.Б., Николаев Н.И., Тунцкий Н.Н. Кинетика ионного обмена на сульфокатионитах. - "Успехи химии", 1964, т.33, № 4, с.439-461.

2. Николаев Н.И. Исследование кинетики и механизма диффузионных процессов в ионитах и редокситах. - Автореф.дисс. на соискание ученой степени д-ра хим.наук. М., 1969, 48 с. (Ин-т физ.химии Акад.наук СССР).

3. Парамонова В.И., Акопов Г.А., Кочеванова Л.А. Кинетика ионного обмена на фосфорнокислых сорбентах с различной формой частиц. - "Радиохимия", 1967, т.9, № 6, с.642-652.

4. Николаев В.М., Багрецов В.Ф., Бекетов А.Р. Изучение кинетики ионного обмена на вермикулите. - Журн.прикл.химии, 1962, т.35, № II, с.2414-2420.

5. Тунцкий Н.Н. Диффузия и случайные процессы. Новосибирск, "Наука", 1970, II 6 с. (Акад.наук СССР. Сиб.отделение. Ин-т катализа).

6. Тунцкий Н.Н., Калинина М.Д., Попков Ю.М., Николаев Н.И. О кинетике ионного обмена на ионитах в растворах средних концентраций. - Докл.Акад.наук СССР, 1970, т.I93, № 3, с.649-652.

7. Мурин А.Н. и Лурье Б.Г. Диффузия меченых атомов и проводимость ионных кристаллов. Л., 1967, 100 с. (Ленингр.гос.ун-т им.А.А.Жданова).

8. Barrer R. M., Bartholomew R. F., Rees L.V.C. Ion-exchange in porous crystals. Part 1. Self- and exchange-diffusion of ions in chabazites. - J.Phys.Chem.Solids, 1963, vol.24, No1, p.51-62.

9. Dyer A., Gettins R. B. The self-diffusion of cations in synthetic zeolite ZK4. - J.Inorg.Nucl.Chem., 1970, vol.32, No1, p.319-327.

10. Перов А.А., Чернева Е.П., Тунцкий Н.Н. Об электропроводности сульфокатионитов. - Журн.физ.химии, 1962, т.36, № 2, с.407-408.

11. Николаев Н.И., Филимонова А.М., Тунцкий Н.Н. Связь между электропроводностью и самодиффузией противоионов в ионитах и механизм переноса ионов в них. - Журн.физ.химии, 1969, т.43, № 5, с.1249-1255.

12. Чернева Е.П., Некрасов В.В., Тунцкий Н.Н. Исследование кинетики ионообменной сорбции. Кинетика полного обмена катионов. - Журн.физ.химии, 1956, т.30, № 10, с.2185-2189.

13. Helfferich F., Plesset M. S. Ion-exchange kinetics. A nonlinear diffusion problem. - J.Chem.Phys., 1958, vol.28, No3, p.418-424.

14. Moiseev V. V., Пермякова Т. V., Plotnikova M. N. Studies of ion-exchange in alkali aluminosilicate glasses. - "Glass Technol.", 1970, vol.11, No1, p.6-9.

15. Barrer R. M., Bartholomew R. F., Rees L.V.C. Ion-exchange in porous crystals. Pt.2. The relationship between self- and exchange-diffusion coefficients. - J.Phys.Chem.Solids, 1963, vol.24, No2, p.309-317.

М.С.Сафонов, В.И.Горшков

Целью доклада является обсуждение границ применимости одномерной диффузионной модели массообменных процессов в колоннах, к которым относится, наряду с абсорбцией, экстракцией, адсорбцией и др. процессами, также и ионный обмен. Система постулатов одномерной диффузионной модели заключается в следующем. Концентрации вещества в растворе и в ионите являются непрерывными функциями лишь двух переменных - времени и одной (продольной) координаты, т.е. $n=n(z,t)$ и $N=N(z,t)$. Таким образом, мы абстрагируемся от действительной сложной картины распределения локальных концентраций в каждой фазе. Далее, в рамках модели рассматриваются три потока: межфазовый перенос вещества j_a , продольный перенос вещества в растворе $j_{z,L}$ и, в случае движущегося слоя ионита, продольный перенос вещества слоем ионита $j_{z,S}$. Эти потоки описываются следующими основными уравнениями:

$$j_a = k_n [n - n_p(N)] \quad (Ia)$$

либо

$$j_a = k_N [N_p(n) - N] \quad (Iб)$$

(k_n и k_N - коэффициенты межфазового переноса, основанные соответственно на разности концентраций в растворе и в ионите),

$$j_{z,L} = Ln - D_L \frac{\partial n}{\partial z} \quad (2)$$

$$j_{z,S} = SN - D_S \frac{\partial N}{\partial z} \quad (3)$$

где L - суммарная плотность потока обмениваемых ионов в растворе; S - суммарная плотность потока обмениваемых ионов в ионите; n - эквивалентная доля данного иона в растворе; N - экви-

валентная доля данного иона в ионите; D_L и D_S коэффициенты продольного перемешивания соответственно в растворе и в ионите. Потоки L и S определяются равенствами $L = \chi v c_0$ и $S = (1 - \chi) w m_0$, где χ - доля свободного сечения слоя; v - линейная скорость раствора; c_0 - суммарная концентрация ионов в растворе; w - линейная скорость движения слоя ионита; m_0 - суммарная концентрация ионов в фазе ионита. Если ось z направлена в сторону движения раствора, то при противотоке раствора и ионита $w < 0$ и $S < 0$. В случае неподвижного слоя $w = 0$, $S = 0$ и $D_S = 0$.

Следует обратить внимание на возможное различное определение "движущей силы" межфазового переноса (Ia) и (Iб). Эти уравнения эквивалентны в случае линейной изотермы равновесия обмена $N = Kn$ (например, рассматриваемое вещество является микрокомпонентом), а также в случае обмена близких по свойствам ионов, когда константа равновесия K в уравнении изотермы ионообменного равновесия

$$\frac{N}{1-N} = K \frac{n}{1-n} \quad (4)$$

близка к 1. Однако при произвольных K уравнения (Ia) и (Iб) неэквивалентны. Уравнение (Ia) целесообразно использовать в случае внешней диффузионной кинетики процесса, а уравнение (Iб) - в случае внутренней диффузионной кинетики.

В случае же смешанной кинетики возникает логическое противоречие в рамках одномерной модели, ибо нет никаких оснований для выбора той или иной формы записи уравнения межфазового переноса. Это - первая трудность в одномерной теории, на которую мы хотели бы здесь обратить внимание.

На основании закона сохранения и определений (I) - (3) приходим к следующей системе дифференциальных уравнений, описывающих перенос вещества в колонне при любом хроматографическом процессе, т.е. при произвольных начальных и граничных условиях,

$$\begin{cases} \chi c_0 \frac{\partial n}{\partial t} = -j_a - \frac{\partial j_{z,L}}{\partial z}, \\ (1-\chi) m_0 \frac{\partial N}{\partial t} = j_a - \frac{\partial j_{z,S}}{\partial z} \end{cases} \quad (5)$$

(6)

Система уравнений типа (5) - (6) применяется также для описания процессов переноса массы в системах газ-жидкость и жидкость-жидкость. К особенностям системы жидкость(газ)-твердый сорбент нужно отнести прежде всего возможность осуществления процесса на неподвижном слое сорбента. Противоточные процессы адсорбции и ионного обмена начали разрабатываться гораздо позднее процессов на неподвижном слое, и именно этим обстоятельством объясняется в значительной степени самостоятельное развитие теории хроматографии.

Другой особенностью процессов переноса в системе жидкость(газ) - твердый сорбент является их высокая эффективность, выражающаяся в том, что протяженность самой зоны сорбции, или длина работающего слоя, часто мала по сравнению с высотой колонны. В тех случаях, когда эта зона перемещается вдоль колонны, при математическом описании процесса более подходящей оказывается движущаяся система координат $\xi = z - ut$, t , где u - скорость движения зоны основного изменения концентрации.

В движущейся системе координат основные уравнения переноса примут вид

$$\begin{cases} \chi c_0 \frac{\partial n}{\partial t} = -j_a - \frac{\partial j_{\xi,L}}{\partial \xi}, \\ (1-\chi) m_0 \frac{\partial N}{\partial t} = j_a - \frac{\partial j_{\xi,S}}{\partial \xi} \end{cases} \quad (7)$$

(8)

где

$$j_{\xi,L} = L_{\xi} n - D_L \frac{\partial n}{\partial \xi};$$

$$j_{\xi,S} = S_{\xi} N - D_S \frac{\partial N}{\partial \xi};$$

$$L_{\xi} = \chi(V-u)C_0; \quad S_{\xi} = (1-\chi)(W-u)m_0.$$

Принципиальная трудность, возникающая при последовательном применении уравнений одномерной модели, состоит в том, что система уравнений (5) - (6) эквивалентна одному дифференциальному уравнению 4-го порядка относительно переменной z и 2-го порядка относительно переменной t и требует для своего разрешения четырех граничных и двух начальных условий, между тем как естественным образом могут быть поставлены лишь два граничных условия. Рассмотрим основные типы дополнительных условий, соответствующих наиболее характерным процессам, проходящим в ионообменных колоннах:

а) движение хроматографической полосы вдоль колонны

$$\begin{aligned} n(z, t=0) &= 0, \\ N(z, t=0) &= 0, \end{aligned} \quad (9)$$

где $j_{z,L}(z=0, t) = \text{const} \cdot \delta(t-0)$,
 $\delta(t-0)$ - дельта-функция, $n \rightarrow 0$ при $z \rightarrow \infty$;

б) движение сорбционного фронта вдоль колонны

$$\begin{aligned} n(z, t=0) &= 0, \\ N(z, t=0) &= 0, \\ n(z=0, t) &= 1, \end{aligned} \quad (10)$$

$$n \rightarrow 0 \quad \text{при} \quad z \rightarrow \infty;$$

в) разделение компонентов смеси при фронтальном или обратном фронтальном анализе

$$n(z, t=0) = n_0,$$

$$N(z, t=0) = N_0 = n_p(n_0),$$

$$J_{\xi,L} = j_{\xi,L} - j_{\xi,S} = 0 \quad \text{при } \xi=0, \quad (II)$$

$$n \rightarrow n_0 \quad \text{при } \xi \rightarrow +\infty \text{ (или } \xi \rightarrow -\infty),$$

где J_{ξ} - суммарный перенос данного компонента в движущейся системе координат и координата $\xi = 0$ отвечает положению фронта сорбции (десорбции) смеси, движущегося по колонне со скоростью u [1];

г) стационарные противоточные ионообменные процессы с целью извлечения ценного компонента из раствора:

$$n(z=0) = n_0, \quad N(z=H) = 0, \quad (I2)$$

либо

$$j_{z,L}(z=0) = Ln_0, \quad j_{z,S}(z=H) = 0, \quad (I2a)$$

а также с целью регенерации ионита:

$$n(z=0) = 0, \quad N(z=H) = N_0, \quad (I3)$$

либо

$$j_{z,L}(z=0) = 0, \quad j_{z,S}(z=H) = SN_0, \quad (I3a)$$

где H - высота колонны [2].

Как видно, во всех случаях мы имеем только два граничных условия, и трудно достаточно обоснованно поставить какие-либо новые условия. Для того чтобы сформулировать математическую задачу, необходимы какие-то дополнительные предположения, которые позволили бы привести исходную систему уравнений к дифференциальному уравнению второго порядка. Можно указать следующие наиболее важные случаи, когда система (5) - (6) (или (7) - (8)) может быть сведена к уравнению второго порядка и решена для граничных усло-

вий типа (9) - (I3a):

1) неподвижный слой, $w = 0$, $D_S = 0$;

2) продольное перемешивание в обеих движущихся фазах не играет существенной роли, $D_L \approx 0$, $D_S \approx 0$;

3) скорость межфазового переноса достаточно велика, так называемая "равновесная" динамика сорбции, $N = N_p(n)$;

4) обмен близких по свойствам ионов.

В последнем случае уравнение изотермы равновесия (4) при $0,8 < K < 1,2$ с достаточной точностью может быть аппроксимировано уравнением

$$N = n + \varepsilon n(1-n),$$

где $\varepsilon = K-1$, и далее система (7) - (8) приводится к уравнению [3]

$$\frac{\rho}{L_{\xi}} \frac{\partial n}{\partial \xi} - h \frac{\partial^2 n}{\partial \xi^2} - \varepsilon \frac{\partial [n(1-n)]}{\partial \xi} = 0,$$

где ρ - суммарная емкость (раствора и ионита) единицы объема колонны, $h = L_{\xi/K} + (D_L + D_S)/L_{\xi}$ - обобщенная (отнесенная к движущейся системе координат) высота единицы переноса, или высота, эквивалентная теоретической ступени.

Причина возникающих трудностей заключается в приближенном характере постулатов одномерной модели (I) - (3). Точные решения уравнений конвективной диффузии, возможные для некоторых простых моделей межфазового обмена, показывают, что феноменологические коэффициенты переноса $\kappa_n, \kappa_N, D_L, D_S$ не могут считаться постоянными при больших градиентах концентрации, которые характерны, например, для входных участков или для сорбции при существенно нелинейной изотерме. Чем более размыта зона сорбции (меньше градиенты концентрации), тем более обоснован переход к дифференциальному уравнению второго порядка, и возможно точное

описание процесса с помощью одномерной модели.

Московский государственный университет

ЛИТЕРАТУРА

1. Сафонов М.С., Потешнов В.А. Математическое описание фронтального разделения смеси двух веществ на неподвижном или движущемся слое сорбента при коэффициенте однократного разделения, близком к единице. - Журн. физ. химии, 1971, т.45, вып.3, с.687-689.

2. Горшков В.И., Сафонов М.С. Стационарные ионообменные процессы. 2. Извлечение сильнее сорбируемого компонента из ионита. - Журн. физ. химии, 1968, т.42, вып.6, с.1466-1469.

3. Сафонов М.С., Потешнов В.А. Кинетика размывания сорбционных фронтов. - Теор. основы хим. технологии, 1969, т.3, №1, с.42-48.

ИОНООБМЕННИКИ НА ОСНОВЕ ЭЛЕМЕНТОВ IV-VI ГРУПП ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Е.А. Матерова

С 40-х годов нашего столетия первенствующее положение в качестве универсальных ионообменных материалов заняли органические ионообменные смолы, однако очень скоро стало ясно, что получить смолы с высокой избирательностью и удовлетворительными кинетическими характеристиками весьма сложная задача. Кроме того, ионообменные смолы оказались чувствительными к действию высоких температур и ионизирующих излучений. Новым этапом в синтезе и исследовании ионообменных материалов высокой селективности явились ионообменники на основе элементов IV - VI групп периодической системы [1-7]. В настоящее время известно большое число ионитов этого класса, являющихся весьма перспективными. Особенности их

ионообменного поведения и являются предметом настоящего сообщения.

К данному классу относятся иониты, получаемые на основе элементов Ti, Zr, Hf, Si, Sn, P, As, Sb, V, Nb, Mo, W. В зависимости от числа входящих в их состав элементов можно дать следующую классификацию ионитов:

- 1) Однокомпонентные, нерастворимые окислы TiO_2 , ZrO_2 , ThO_2 , Nb_2O_5 , Sb_2O_5 , SnO_2 и их гидроокиси.
- 2) Двухкомпонентные: ZrP , TiP , SnP , $SnMo$, $SnSb$, $ZrAs$, $ZrSe$, $ZrSi$, $ZrSb$, ZrW , $ZrMo$, $TiSi$, $TiSb$, $TiAs$, TiW , $TiMo$, SbP , $SbSi$
- 3) Трехкомпонентные: $ZrPSi$, $SnPSi$, $TiPSi$, $ZrSbSi$ и др.

Однокомпонентные иониты обладают ярко выраженной избирательностью, но сравнительно низкой обменной емкостью и химической устойчивостью. Эти иониты менее перспективны, чем двухкомпонентные. Исключение составляет сурьмянокислый кристаллический катионит СКК, являющийся весьма устойчивым и высокоизбирательным катионитом. Трехкомпонентные катиониты еще недостаточно изучены и мало распространены. Их получают чаще всего при введении в двухкомпонентные системы кремния. В результате получают хорошо гранулированные продукты, улучшается кинетика обмена и создается широкая возможность изменять избирательные свойства за счет изменения состава ионита. Здесь будут рассмотрены свойства синтезированного на кафедре физической химии ЛГУ $ZrPSi$.

Двухкомпонентные иониты являются в достаточной мере изученными и практически наиболее важными. Эти иониты получают смешением растворов солей циркония, титана, тория, олова, ниобия и кислот фосфорной или мышьяковой, или сурьмяной. Число ионитов резко возрастает за счет возможной вариации относительных количеств

компонентов, входящих в состав ионита. Как правило, при синтезе этих ионитов получаются аморфные (гранулированные) продукты. Однако можно получить и кристаллические образцы. Так, аморфные ZrP , TiP и $ZrAs$ превращаются в кристаллические при кипячении соответственно в крепких фосфорной или мышьяковой кислотах.

Винклер и Тило [8] показали, что соединения типа $H_2X\overset{IV}{P}_2O_8$ и $HX\overset{V}{P}_2O_8$ ($X=Si, Ge, Pb, Ti, Zr, Sn, Sb, As$) обладают ионообменными свойствами и слоистой кристаллической структурой, в которой протоны находятся между слоями и могут замещаться катионами. При этом половина протонов образует с водой ионы гидроксония, другая половина - водородные мостики с атомами соседнего слоя. Различная связь протонов обуславливает их разную энергетику. Для ионитов типа ZrP , TiP , $AsZr$ подтверждена слоистая структура и предложен цеолитный механизм селективности. Цеолитные полости в ZrP имеют окна, в которые свободно проходят ионы с $d < 2,8 \text{ \AA}$; ионы Cs^+ и Rb^+ пройти не могут и поэтому не поглощаются ионитом. Кристаллические иониты отличаются от аморфных целым рядом свойств. Химическая устойчивость кристаллических образцов существенно выше, чем аморфных [9,10].

Ионообменные свойства и избирательность кристаллических и аморфных ионитов также существенно различаются. Обменная емкость (для нейтральной и щелочной среды) больше для кристаллических ионитов, чем для аморфных. Ионообменную избирательность кристаллических ионообменников определяет ионоситовый эффект.

В случае неорганических амфотерных ионитов большую роль в селективности играет неоднородность строения ионита, приводящая к неравномерному распределению фиксированных групп и соответственно к различию в степени образования ионных пар.

Для любого ионита информация о типе обменных групп и ионо-

обменных свойствах получается прежде всего из кривых титрования. Характерной особенностью катионитов рассматриваемого класса является различие кривых титрования, соответствующих обмену иона H^+ на разные противоионы. Такого явления обычно не наблюдается для ионообменных смол. Как правило, различие в кривых титрования связано при обмене с действием стерического фактора, который проявляется как на кристаллических, так и на аморфных образцах (аморфные иониты имеют искаженную кристаллическую структуру с большим числом различных по размеру каналов и полостей). В отношении влияния стерического фактора на обмен иониты рассматриваемого класса имеют большую аналогию с цеолитами. В качестве примера влияния природы противоиона на форму и положение кривых титрования приведем результаты титрования кристаллического и аморфного образцов ZrP . Для кристаллического ZrP (рис.1) характерно, что кривая титрования $NaOH$ имеет две отчетливо выраженные ступени, отвечающие двум энергетически неравноценным ионам водорода, а кривые титрования $Sr(OH)_2$ и $Ba(OH)_2$ имеют только один скачок как для одноосновной сильной кислоты. Поскольку ионы цезия заметно поглощаются кристаллическим ZrP только в щелочной среде, соответствующая кривая титрования расположена вблизи оси ординат.

Двузарядные ионы при обмене на слоистых обменниках (ZrP , SnP , $ZrAs$, TiP , SbP и т.д.) занимают места между слоями. Эти ионы дают различные кривые потому, что процесс ионного обмена включает в себя ряд энергетически неравноценных процессов: разрыв водородных связей, гидротацию образующегося протона, дегидротацию входящего в ионит катиона и координацию катиона внутри кристаллической решетки с последующим увеличением межслойного или другого типа раздвижения.

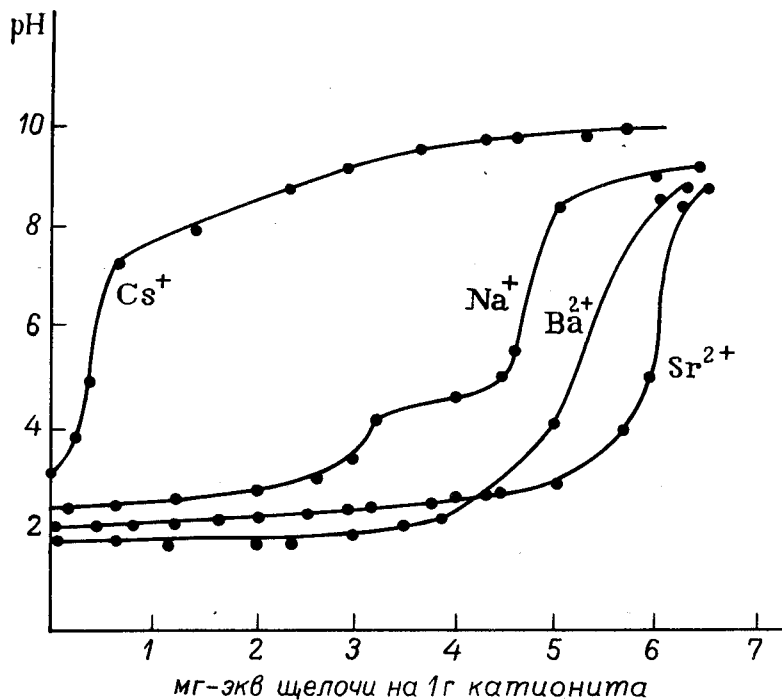


Рис.1. Кривые титрования кристаллического образца ZrP растворами щелочей.

Кривые титрования аморфного образца ZrP (рис.2) того же состава, как и кристаллический образец, отличаются тем, что не имеют выраженных скачков: поглощение ионов натрия монотонно увеличивается с возрастанием pH. Кривые обмена H⁺ ионов на Sr²⁺, Ba²⁺ и Cs⁺ также имеют один скачок; однако в этом случае поглощение иона Cs⁺ начинается уже в кислой среде. Различия в кривых титрования разными противоионами наблюдаются и на других ионитах данного класса (SbP, TiP, ZrAs), а также СКК. При этом кривые титрования отражают тип и количество доступных для обмена групп и

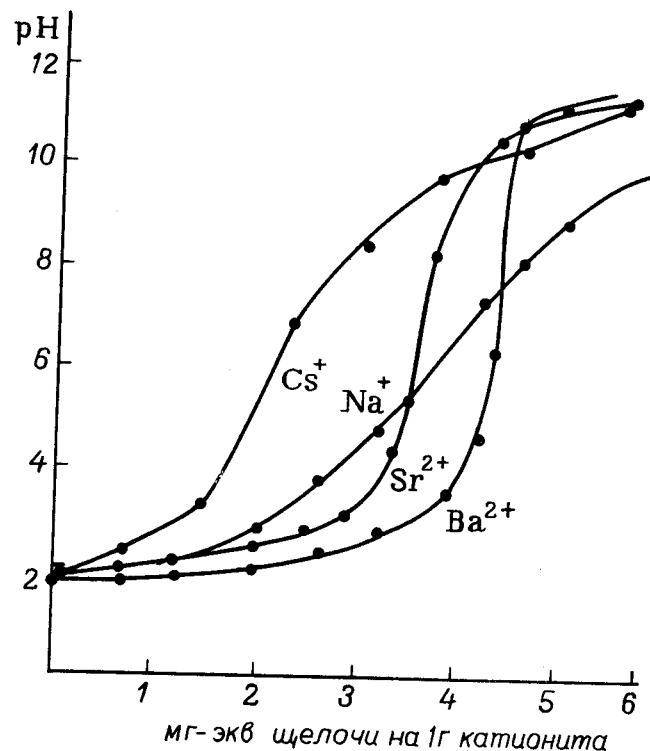


Рис.2. Кривые титрования аморфного образца ZrP растворами щелочей

различаются в зависимости от природы противоиона, замещающего ионы водорода.

Сопоставление кривых титрования для различных противоионов в совокупности с термографическим, рентгеноструктурным анализом дает возможность сделать выводы о характере и расположении фиксированных ионов в структуре данного ионита и соответственно о природе его селективности.

Термодинамика ионообменного равновесия, включающая опреде-

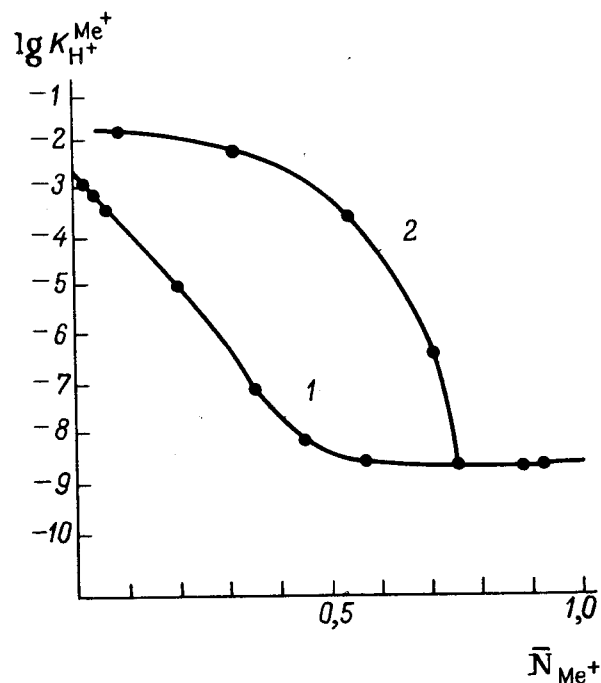


Рис.3. Зависимость коэффициента равновесия от состава ионита ZrPSi.
1 - $P/Zr = 1,79$; 2 - $P/Zr = 1,96$.

ление коэффициентов равновесия, термодинамических констант обмена, изменения термодинамических функций, изучена для неорганических ионитов далеко недостаточно. Имеющиеся работы выполнены главным образом на нестандартных образцах ZrP. Таким образом, о селективности неорганических ионитов можно пока сделать только некоторые общие заключения. Так же как для цеолитов и ионообменных смол, коэффициент селективности неорганических ионитов зависит от состава твердой фазы. Как правило, сродство к избирательно поглощаемому иону уменьшается с ростом эквивалентной доли этого иона в иони-

те. Однако в противоположность ионообменным смолам при обмене на неорганических ионитах решающее значение имеет размер негидратированного иона. Особенности ионообменного равновесия, связанные со структурой, наиболее четко проявляются на кристаллических образцах. В качестве примера рассмотрим обмен $H^+ - Na^+$ на ZrPSi (рис.3) и $H^+ - Na^+$ и $H^+ - K^+$ на СКК (рис.4). В случае ионита ZrPSi

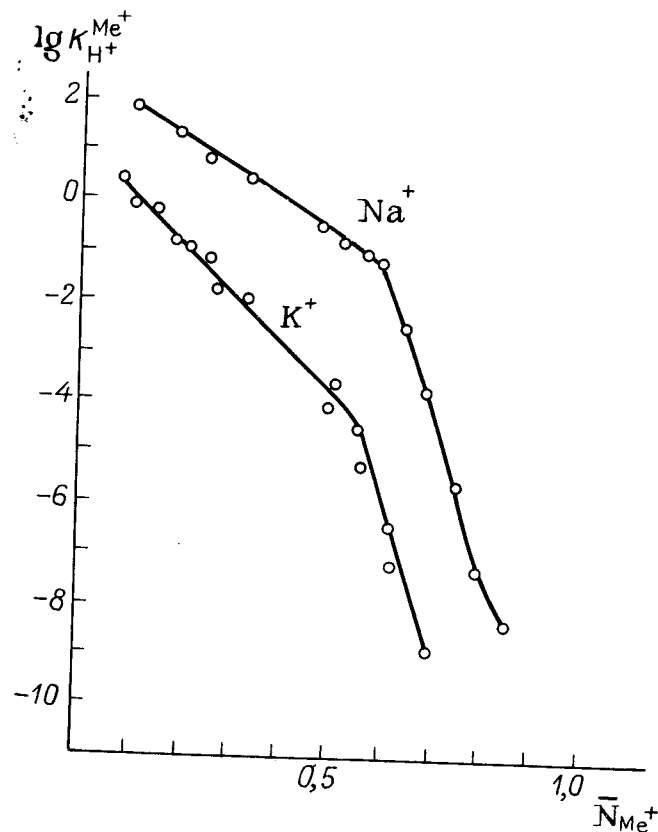


Рис.4. Зависимость коэффициента равновесия от состава ионита СКК

бралось два образца с различным молярным соотношением P и Zr.

Для обмена $H^+ - Na^+$ на образце 1 ($P/Zr = 1,79$) в области составов твердой фазы с $\bar{N}_H \leq 0,5$ коэффициент равновесия

($K_{H^+}^{Me} = \frac{\bar{N}_{Me} + N_{H^+}}{N_{H^+} + \bar{N}_{Me}}$) не зависит практически от ионного состава ионита. Но когда $\bar{N}_{H^+}$ становится больше 0,5, коэффициент

равновесия $K_{H^+}^{Na^+}$ возрастает. Таким образом, зависимость

$\lg K_{H^+}^{Na^+} - \bar{N}_{H^+}$ выражается двумя прямыми участками с разным наклоном. Аналогичная картина наблюдается и для образца 2 ($P/Zr = 1,96$) с еще более резким спадом $\lg K_{H^+}^{Na^+}$. По-видимому, различие в энергетике обмена связано со структурой ионита. Так

ZrPSi имеет, по нашим данным, структуру, близкую к ZrP, в котором обмен однозарядных ионов является двухстадийным: вначале заполняются цеолитные полости и затем замещаются протоны, участвующие в образовании водородных связей между слоями. Для обмена $H^+ - Na^+$ и $H^+ - K^+$ на СКК (рис.4) имеется также два линейных участка, соответствующих двум стадиям обмена. Эти две стадии связаны с тем, что в СКК на каждую из полостей решетки приходится по два иона водорода. Сперва замещается ионами K^+ и Na^+ половина ионов водорода. Вхождение последующих катионов затруднено вследствие стерических препятствий и сил отталкивания одноименно заряженных противоположных. При обмене на СКК двухзарядных катионов ($Ca^{2+} - H^+$, $Ba^{2+} - H^+$, $Sr^{2+} - H^+$, $Cd^{2+} - H^+$) величина $\lg K_{H^+}^{Me^{2+}}$ во

всем исследованном интервале составов твердой фазы изменяется монотонно, т.е. двух стадий обмена не наблюдается, что обусловлено одновременным замещением двух протонов [11].

Важно также отметить, что коэффициент равновесия обмена

$K_{H^+}^{Me^+}$ на кристаллических ионитах изменяется с составом значительно резче, чем в случае сильноокислотных ионообменных смол.

Это указывает на выраженную селективность ионитов рассматриваемого * где $\bar{N}_{H^+}(Me^+)$ - молярная доля катиона в ионите, $N_{H^+}(Me^+)$ - то же в растворе,

го класса к ионам водорода и зависимость селективности от структуры ионита. Влияние структуры на ионообменные свойства обнаруживается также в изотермах обмена ионов щелочных металлов на кристаллическом ZrP [12]. Изотермы для прямого и обратного процесса обмена $Na^+ \rightleftharpoons K^+$, $Li^+ \rightleftharpoons Na^+$, $Li^+ \rightleftharpoons K^+$ не совпадают, т.е. имеет место заметный гистерезис. Изотермы показывают, что при некоторой величине ионной доли в растворе ионит имеет различный состав в зависимости от его первоначальной ионной формы. Na^+ -форма показывает очень низкую селективность к K^+ , затем по мере замещения Na^+ на K^+ селективность к K^+ резко возрастает. То же имеет место, когда K^+ -форма ZrP превращается в Na^+ -форму. На изотермах имеется вертикальный подъем, т.е. резкое возрастание поглощения, связанное со скачкообразным изменением структуры, когда концентрация обменивающихся ионов в твердой фазе достигает критической величины. Поскольку изменения в структуре наступают только после насыщения твердой фазы "чуждым" противоположным, вертикальная часть изотермы находится при различной величине ионной доли в растворе для прямого и обратного процесса обмена.

Ленинградский государственный университет

ЛИТЕРАТУРА

1. Никольский Б.П., Матерова Е.А., Скабичевский П.А. Монообменные и электрохимические свойства цирконилфосфатов. - Докл. Акад. наук СССР, 1963, т.152, № 6, с.1360-1362.

2. Clearfield A., Stynes J. A. The preparation of crystalline zirconium phosphate and some observations on its ion-exchange behaviour. - J. Inorg. Nucl. Chem., 1964, vol.26, No1, p.117-129.

3. Clearfield A., Smith S. D. The crystal structure of zirconium phosphate and the mechanism of its ion-exchange behavior. - Journ. Colloid and Interface Sci., 1968, vol. 28, No 2, p. 325-330.

4. Амфлетт Ч. Неорганические иониты. Пер. с англ. М., "Мир", 1966, 188 с. с черт.

5. Clearfield A., Smith G. D., Hammond B. Zirconium arsenates and their ion-exchange behaviour. J. Inorg. Nucl. Chem., 1968, vol. 30, No 1, p. 277-285.

6. Nancollas G. H., Tilak B. V. Thermodynamics of cation exchange on semi-crystalline zirconium phosphate. - J. Inorg. Nucl. Chem., 1969, vol. 31, No 11, p. 3643-3653.

7. Alberti G., Allulli S. Ion-exchange in fused salts. 111. Preparation, thermal, stability and ion-exchange properties of amorphous zirconium phosphate completely converted to the salt form. - J. Chromatogr., 1968, vol. 32, No 2, p. 379-383.

8. Winkler A., Thilo E. Über eine Reihe saurer Verbindungen $Hx^V P_2 O_8$ und $H_2 X^{1V} P_2 O_8$ mit Schichtstruktur, X^V - As und Sb; X^{1V} - Si, Ge, Sn, Pb, Ti und Zr. - Zs. anorg. allg. Chem., 1966, Bd. 346, H. 1-2, S. 92-112.

9. Alberti G., Cardin-Galli P., Costantino U., Torracca E. Crystalline insoluble salts of polybasic metals. I. Ion-exchange properties of crystalline titanium phosphate. - J. Inorg. Nucl. Chem., 1967, vol. 29, No 2, p. 571-578.

10. Alberti G., Costantino U., Gregorio F. Di. et al. Crystalline insoluble salts of polybasic metals. 111. Preparation and ion exchange properties of cerium 1V phosphate of various crystallinities. - J. Inorg. Nucl. Chem., 1968, vol. 30, No 1, p. 295-304.

11. Новиков Е. Г., Белинская Ф. А., Матерова Е. А. Структура и ионообменные свойства кристаллического сурьмянокислого катионита. - Вестн. Ленингр. ун-та, 1971, № 4, с. 29-35.

12. Торрасса Е. Crystalline insoluble salts of polybasic metals. V11. Ion-exchange behaviour of Li^+ , Na^+ and K^+ forms of crystalline zirconium phosphate. - J. Inorg. Nucl. Chem., 1969, vol. 31, No 4, p. 1189-1197.

КАТИОНИТЫ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ СУРЬМЫ

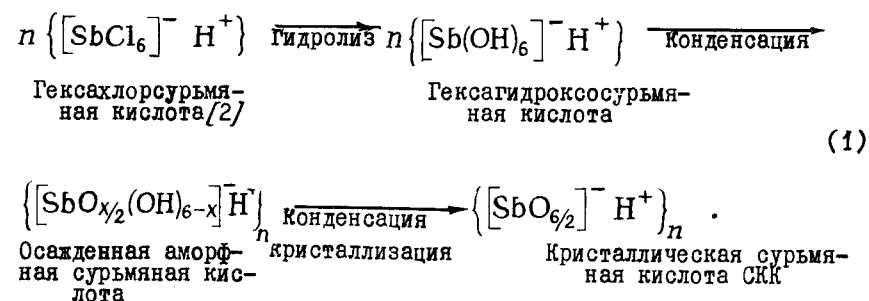
Ф. А. Белинская, Е. А. Матерова,

Э. А. Милицина, Е. Г. Новиков,

Л. А. Карманова, В. П. Степанова.

Настоящая работа посвящена обзору результатов по синтезу и исследованию катионитов на основе соединений сурьмы: фосфорно-сурьмяного и титаносурьмяного, а также полисурьмяной кислоты.

Одним из вариантов получения сурьмяной кислоты [1] является гидролиз пятихлористой сурьмы в большом количестве воды. Процесс получения сурьмяной кислоты можно изобразить следующей упрощенной схемой:



(1)

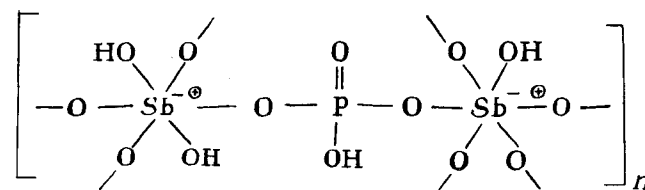
Осажденная аморфная сурьмяная кислота обладает катионообменными свойствами. При хранении она самопроизвольно переходит в кристаллическую сурьмяную кислоту, которую мы обозначили СКК

(сурьмянокислый кристаллический катионит). При температуре 180–180°C процесс кристаллизации требует 2–3 суток. До сих пор аморфную и кристаллическую формы сурьмяной кислоты обозначали в химической литературе условной формулой $Sb_2O_5 \cdot nH_2O$, которая не отражает полимерного характера соединения и его способности к обмену катионов.

Результаты рентгеноструктурного анализа СКК показали, что полимерный каркас СКК состоит из комплексных анионов SbO_6^{2-} , образующих жесткую трехмерную решетку [1], причем все вершины октаэдров являются общими. Таким образом, пятизарядная сурьма в каждом из октаэдров находится в шестерной координации относительно кислорода. Возникающий избыточный отрицательный заряд октаэдра SbO_6^{2-} компенсируется способными к обмену катионами. Как показали результаты исследования ионообменных свойств аморфной сурьмяной кислоты и СКК, предельная обменная емкость этих катионитов действительно равна содержанию в них сурьмы в мг-атомах на грамм катионита [1,3]. ИК-спектры аморфной сурьмяной кислоты и СКК подтверждают шестерную координацию в них сурьмы, отсутствие $SbOH$ групп в СКК и существование их в аморфной кислоте [4].

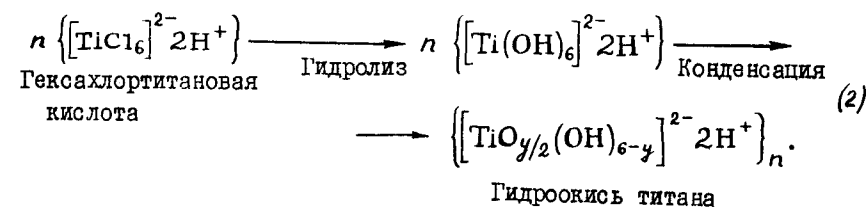
Фосфорносурьмяный катионит [5,6] получен нами добавлением гидроокиси аммония к солянокислому раствору пятихлористой сурьмы и фосфорной кислоты. В присутствии фосфорной кислоты процесс гидролиза пятихлористой сурьмы протекает по схеме I, но в полимерную решетку, образованную отрицательно заряженными сурьмянокислородными октаэдрами, встраиваются группы PO_4 . В обычных условиях процесс останавливается на стадии получения аморфных продуктов общей формулы

$k [SbO_{x/2}(OH)_{6-x}]^- H^+ \cdot m POO_{2/2} OH$,
которую можно изобразить так:



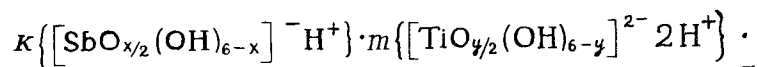
Нами получены образцы с молярным отношением Sb/P от 11,25 до 1,31. ИК-спектры фосфорносурьмяных катионитов [7] свидетельствуют о шестерной координации сурьмы, о наличии $SbOH$ групп, о том, что фосфор находится в виде PO_4 групп. Обменная емкость фосфорносурьмяных катионитов определяется также содержанием сурьмы. При высоких pH емкость становится несколько большей, чем содержание сурьмы в мг-атомах на грамм ионита за счет того, что часть фосфора имеет свободные POH -группы [8].

Недавно нами был получен новый катионит-титаносурьмяный путем добавления гидроокиси аммония к солянокислым растворам пятихлористой сурьмы и четыреххлористого титана. Как известно, в солянокислом растворе четыреххлористый титан образует продукт присоединения – двухосновную кислоту $[TiCl_6]^{2-} 2H^+$, склонную, как и все растворимые соли титана, к гидролизу [9, с.76]. Упрощенная схема гидролиза четыреххлористого титана и конденсации продукта гидролиза может быть изображена следующим образом:

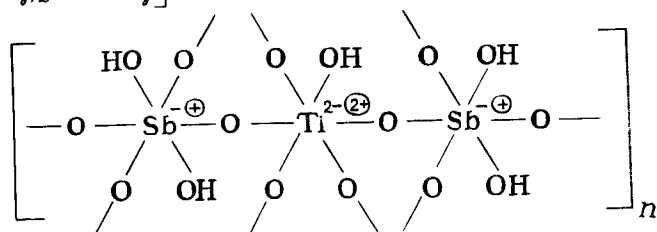


Процесс идет с образованием гидрата двуокиси титана, имеющего шестерную координацию титана относительно кислорода, которая характерна не только для начальных продуктов синтеза, но и для всех модификаций кристаллической двуокиси титана [9, с.77]. При

получении титаносурьмяного катионита идут одновременно процессы (I) и (2). В результате сополиконденсации образуется полимер, который, как мы полагаем, имеет общую формулу



Полимер построен из чередующихся октаэдров $\left[\text{SbO}_{x/2}(\text{OH})_{6-x} \right]^{-}$ и $\left[\text{TiO}_{y/2}(\text{OH})_{6-y} \right]^{2-}$, которые можно изобразить так:



Соотношение сурьмы и титана в получающихся аморфных продуктах может изменяться в широких пределах. Метод ИКС дает мало сведений при исследовании титаносурьмяных катионитов. Чрезвычайно важными в этом отношении оказываются результаты исследований ионообменных свойств.

Для всех рассмотренных катионитов характерна эквивалентность ионного обмена, отсутствие набухания и необменной сорбции. По данным термогравиметрического анализа катиониты содержат сорбированную воду, но в небольшом количестве. Можно говорить о том, что обменивающиеся катионы входят в фазу ионита практически в негидратированном состоянии.

Катиониты представляют собой полимерные комплексные соединения. Способность к обмену катионов обусловлена наличием в полимерном каркасе элемента, координационное число и заряд которого не равны друг другу. Связь противоиона с фиксированным ионом носит ионный характер. Это следует из данных о структуре ионитов

как полимерных комплексных соединений. О ионной связи ионов водорода (точнее H_3O^{+}) свидетельствует высокая электропроводность мембран из СКК и фосфорносурьмяных катионитов. Так, гетерогенные мембраны, содержащие 70% катионита в водородной форме и 30% связующего фторопласта, при контакте с разбавленными растворами серной кислоты ($\leq 0,1\text{н.}$) имеют удельную электропроводность примерно равную удельной электропроводности $0,01\text{н.}$ раствора серной кислоты. Характерно, что электропроводность солевых форм мембран на порядок ниже, чем водородных: в сурьмянокислых катионитах, как и в растворах электролитов, ион водорода проявляет более высокую подвижность, чем катионы металлов. Мембраны из титаносурьмяных катионитов обладают более низкой электропроводностью, чем СКК или фосфорносурьмяные катиониты. Это обусловлено тем, что электростатическое взаимодействие ионов водорода с двухзарядными октаэдрами $\left[\text{TiO}_{y/2}(\text{OH})_{6-y} \right]^{2-}$ выше, чем с однозарядными октаэдрами $\left[\text{SbO}_{x/2}(\text{OH})_{6-x} \right]^{-}$.

Некоторые особенности обмена ионов на сурьмянокислых катионитах можно проследить по их кривым титрования * (рис. I, 2, 3). Обмен ионов водорода на ионы металла происходит уже в кислых растворах. Однако даже для сильнокислотного и монофункционального катионита СКК характерна некоторая пологость кривых, означающая, что замещение ионов водорода на ионы металла происходит в широкой области pH. Последнее можно считать отражением зависимости избирательности обмена от состава твердой фазы. Высокая концентрация активных центров, а главное связь соседних активных центров через кислородный мостик приводят к тому, что появление нового противоиона около одного октаэдра изменяет энергию связи с противоионом в соседнем октаэдре, где обмен еще не произошел.

* Кривые титрования получены методом отдельных проб. Концентрация солевого фона при титровании 1н.

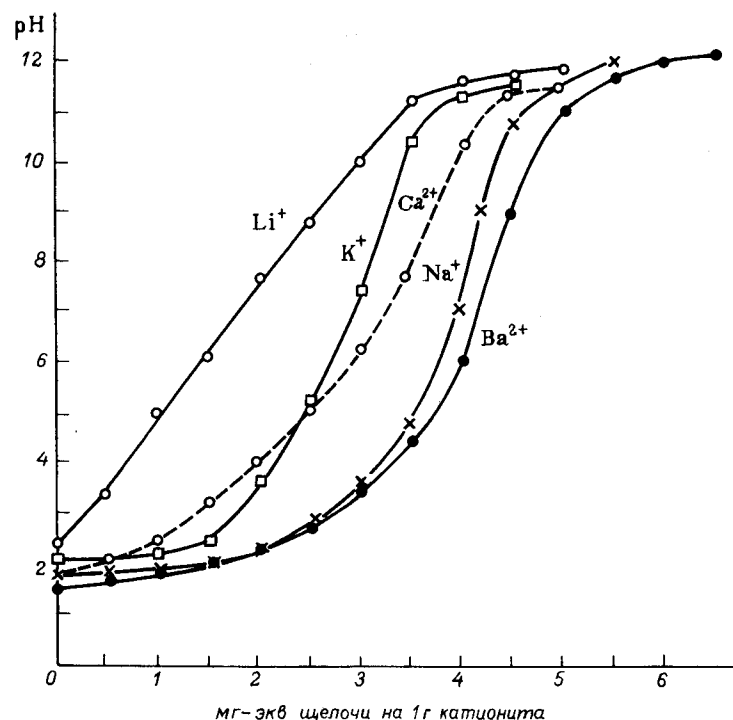


Рис.1. Кривые титрования СКК растворами щелочей.

Наибольшую избирательность поглощения сурьмянокислые катиониты проявляют при малых степенях обмена, что становится особенно важным при извлечении ионов, находящихся в микроконцентрации.

Другой особенностью кривых титрования является зависимость их хода от природы обменного катиона. Кривые титрования в случае комплексных полимерных кислот не являются характеристикой способности к диссоциации активных центров и зависимости степени диссоциации от pH раствора. Фиксированный ион образует с противоионами ионные пары различной прочности и поэтому кривые титрования от-

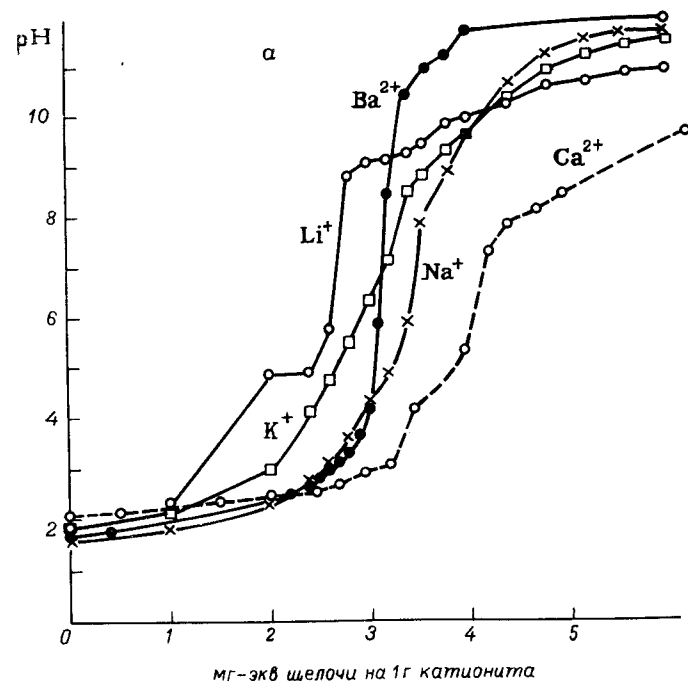


Рис.2. Кривые титрования двух образцов фосфорносурьмяных катионитов растворами щелочей

а - $\text{Sb}/\text{P} = 9,28$.

ражают различие в избирательности обмена ионов водорода на соответствующие катионы. Для СКК эта избирательность описывается рядами: $\text{Li}^+ < \text{K}^+ < \text{Na}^+$ и $\text{Ca}^{+2} < \text{Ba}^{+2}$.

В случае фосфорносурьмяных катионитов ряд избирательности существенно зависит от содержания фосфора в образце (рис.2). Для образца с малым содержанием фосфора последовательность расположения кривых титрования растворами NaOH , KOH и LiOH такая же,

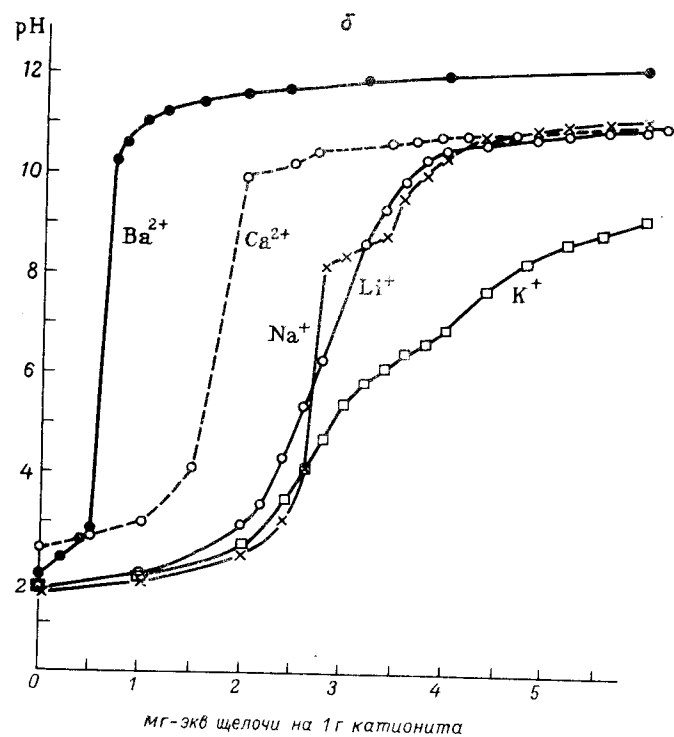


Рис.2. Кривые титрования образцов фосфорно сурьмяных катионитов растворами щелочей.
 $\delta - \text{Sb/P} = 1,35$.

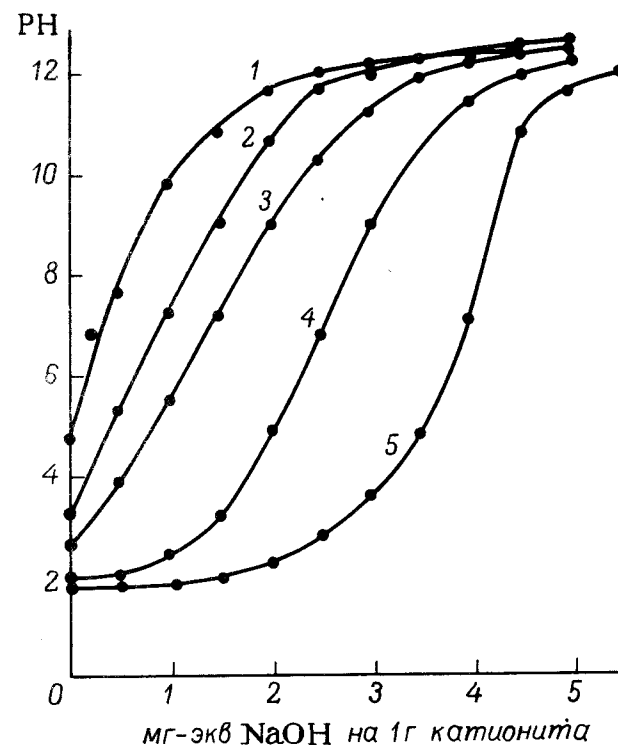


Рис.3. Кривые титрования катионитов раствором NaOH.
 1 - гидроксид титана; 2 - титано-сурьмяный катионит ($\text{Sb/Ti} = 0,2$);
 3 - то же ($\text{Sb/Ti} = 1,9$); 4 - то же ($\text{Sb/Ti} = 6,2$); 5 - СКК.

как на СКК. Однако по сравнению с СКК в этом случае ионы кальция поглощаются лучше, чем ионы бария. При увеличении содержания фосфора в образце сурьмянокислородные октаэдры раздвигаются, и двухзарядным ионам трудней найти два рядом расположенных однозарядных октаэдра. В результате сорбция двухзарядных ионов резко падает и кривые титрования растворами Ca(OH)_2 и Ba(OH)_2 смещаются к оси

pH. В то же время при больших содержаниях фосфора в образцах более благоприятными становятся условия поглощения ионов Li^+ , которые могут войти в фазу ионита с несколько большим количеством гидратной воды, чем в случае СКК или образца фосфорносурьмяного катионита с малым содержанием фосфора.

На рис.3 изображены кривые титрования раствором NaOH двух образцов титаносурьмяных катионитов, отличающихся соотношением в них титана и сурьмы. Для сравнения на этом же рисунке приведены кривые титрования СКК и аморфной гидроокиси титана, полученной гидролизом TiCl_4 .

Энергия связи ионов водорода с октаэдрами $[\text{TiO}_{4/2}(\text{OH})_{6-y}]^{2-}$ больше, чем с $[\text{SbO}_{x/2}(\text{OH})_{6-x}]^-$. Это выражается в том, что на гидроокиси титана обмен ионов водорода на ионы натрия начинается при более высоком значении pH, чем на СКК. Кривые титрования бифункциональных титаносурьмяных катионитов лежат между кривыми титрования соответствующих монофункциональных катионитов: СКК и гидроокиси титана. Чем больше сурьмы в образце, тем ниже идет кривая титрования. Чередующиеся однозарядные и двухзарядные октаэдры оказывают взаимное влияние. Связь ионов водорода с октаэдрами $[\text{SbO}_{x/2}(\text{OH})_{6-x}]^-$ упрочняется, и это находит выражение в увеличении pH, при котором начинается обмен ионов водорода на ионы натрия по сравнению с СКК. Для бифункциональных титаносурьмяных катионитов также характерна зависимость хода кривых титрования от природы металлического катиона, но эта зависимость еще более сложная, чем рассмотренные на рис.1 и 2.

Развиваемые нами представления о структуре и механизме образования активных центров сурьмяных кислот, гидроокиси титана, фосфорносурьмяных и титаносурьмяных катионитов могут иметь более общее значение, и их следует учитывать при изучении ионообменных

свойств других неорганических ионитов, в частности гидроокисей металлов.

Ленинградский государственный университет

ЛИТЕРАТУРА

1. Новиков Б.Г., Белинская Ф.А., Матерова Е.А. Получение и некоторые свойства кристаллического сурьмянокислого катионита. - Вестн.Ленингр.ун-та, 1969, № 10, с.97-105.
2. Newmann Н. М. Antimony (V) species in hydrochloric acid solution. - J.Amer.Chem.Soc., 1954, vol.76, No10, p.2611-2615.
3. Новиков Б.Г., Белинская Ф.А., Матерова Е.А. Структура и ионообменные свойства кристаллического сурьмянокислого катионита. Обмен однозарядных катионов. - Вестн. Ленингр.ун-та, 1971, № 4, с.29-35.
4. Новиков Б.Г., Баличева Т.Г., Белинская Ф.А., Матерова Е.А. Спектры инфракрасного поглощения кристаллического сурьмянокислого катионита. - Вестн.Ленингр.ун-та, 1969, № 22, с.110-115.
5. Белинская Ф.А., Матерова Е.А., Шувалова О.П. и др. Получение и свойства неорганического ионообменника на основе сурьмы и фосфора. - В кн.: Ионный обмен. Л., Изд-во Ленингр.ун-та, 1965, с.48-55.
6. Белинская Ф.А., Матерова Е.А., Шувалова О.П. и др. Получение и исследование катионита на основе соединений фосфора и сурьмы. - В кн.: Синтез и свойства ионообменных материалов. М., "Наука", 1968, с.65-69.
7. Милицина Э.А., Баличева Т.Г., Матерова Е.А., Белинская Ф.А. Исследование фосфорносурьмяных

катионитов методом ИК-спектроскопии. - "Изв.Акад.наук СССР. Не-
орган.материалы", 1971, т.7, № 5, с.806-813.

8. М а т е р о в а Е.А., Б е л и н с к а я Ф.А., М и л и -
ц и н а Э.А. Селективные свойства фосфорносурьмяных катионитов.
- Изв.Акад.наук СССР. Неорган.материалы, 1969, т.5, № II,
с.1943-1946.

9. Р е м и Г. Курс неорганической химии. Пер.с нем.,
т.2. М., Изд-во иностр.лит-ры, 1966, 836 с.

ПОЛУЧЕНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ИОНИТОВ С КОНТРОЛИРУЕМЫМИ СВОЙСТВАМИ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНИЯ

Е.С.Б о й ч и н о в а

Известно, что в водных растворах четырехвалентный цирконий
подвергается превращениям, обусловленным реакциями гидролиза, по-
лимеризации и комплексообразования, причем состояние равновесия
достигается крайне медленно. Поэтому даже в растворах с одинако-
вым pH и одним и тем же количественным содержанием циркония и
комплексообразователей могут присутствовать различные полимерные
формы циркония (IV) [1,2]. Такое сложное поведение циркония яв-
ляется причиной того, что неорганические ионообменники на его ос-
нове часто получают с плохо воспроизводимыми свойствами. В ка-
честве примера можно привести результаты работ по вольфрамату
циркония [3,4] и фосфату циркония [5-7]. В работах различных ав-
торов имеются расхождения об оптимальных условиях получения иони-
тов, их составе, ионообменных и других физико-химических свойст-
вах. Так Арланд [3] считает, что вольфрамат циркония нельзя полу-
чать и применять в кислой среде. По мнению Крауса [4], именно об-
разцы вольфрамата циркония, полученные в кислой среде, являются
хорошими ионообменниками.

Сопоставление результатов работ многих авторов (например
[5-7]) по синтезу и исследованию фосфата циркония показывает,
что состав и свойства этого ионита сильно зависят от условий его
получения, важнейшими из которых являются соотношение P/Zr в
исходных растворах, pH осаждения геля, состав солевого фона раст-
вора, из которого проводилось осаждение, время созревания геля в
"маточном" растворе. Иногда, казалось бы при стандартных услови-
ях, в работах разных авторов получены образцы, свойства которых
довольно сильно различаются.

А.В.Киселевым [8] и И.М.Неймарком [9] разработаны способы
получения силикагелей и некоторых других гелей (ферригелей, ти-
таногелей) заранее заданной пористой структуры. Показано, что
имеются общие закономерности, влияющие на пористую структуру
различных гелей. Характер пористой структуры зависит от условий
осаждения, созревания, промывания и высушивания гелей. По-видимо-
му, эти основные закономерности справедливы и для гелей неорга-
нических ионитов на основе циркония (IV).

На примере гидратированной двуокиси циркония нами совместно
с И.А.Соколовой [10] показано влияние на свойства конечного про-
дукта таких факторов, как состав маточного раствора (табл.1),
pH осаждения первичного геля и режим сушки (табл.2).

Из табл.1 видно, что на содержание OH-групп в цирконо-
геле влияет характер катиона и аниона в маточном растворе. Вели-
чина насыщенного удельного веса мало зависит от природы катиона,
но уменьшается при переходе от нитратов к хлоридам. Содержание
гидроксильных групп больше у образцов, полученных осаждением из
хлоридов. Замена катиона в осадителе в последовательности NH_4^+ ,
 Na^+ , K^+ , Cs^+ также приводит к некоторому увеличению содержания
гидроксильных групп в цирконогеле. В такой же последовательности

Т а б л и ц а I

Влияние состава маточного раствора на свойства гидратированной двуокиси циркония *

Исходная соль	NH ₄ OH	NaOH	KOH	CsOH
Содержание OH-групп, мг-экв/г-ат				
ZrO(NO ₃) ₂	0,50	0,58	0,62	0,65
ZrCl ₄	0,79	1,12	1,25	-
Насыпной удельный вес, г/см ³				
ZrO(NO ₃) ₂	0,69	0,70	0,70	0,70
ZrCl ₄	0,50	0,49	0,50	-

* pH осаждения 10, время созревания геля 24 часа, промытый влажный гель обработан этиловым спиртом.

Т а б л и ц а 2

Влияние pH осаждения и режима сушки геля на содержание OH-групп (мг-экв/г-ат Zr) в гидратированной двуокиси циркония *

Исходная соль	pH	Обработка спиртом	Сушка при 40°C	
			на воздухе	в вакуум-эксикаторе
ZrO(NO ₃) ₂	4-5	1,50	0,20	0,28
	6-7	2,10	0,25	0,36
	8-9	2,28	0,28	0,48
	10	2,40	0,31	0,52
ZrCl ₄	4-5	2,50	0,38	0,50
	6-7	2,80	0,50	0,67
	8-9	3,0	0,60	0,75
	10	3,20	0,68	0,79

* Осадитель In. NaOH, время созревания первичного геля 24 часа.

увеличивается избирательность сорбции указанных катионов. По-видимому, обмен ионов водорода гидроксильных групп геля на катионы препятствует превращению гидроксильных групп в оксогруппы.

Из данных табл.2 видно, что при повышении pH осаждения геля увеличивается содержание гидроксильных групп как во влажном геле, так и в сухих образцах, что можно связать с более полным замещением анионов на гидроксильные группы при осаждении. Сушка геля приводит к резкому снижению количества OH-групп, но после высушивания в вакуум-эксикаторе в конечном продукте остается гидроксильных групп несколько больше, чем после высушивания на воздухе.

Порометрический анализ и результаты определения насыпного удельного веса показали, что условия синтеза влияют также на пористую структуру геля. Особенно сильно на последнюю влияет обработка влажного геля этиловым спиртом, которая при прочих одинаковых условиях приводит к увеличению объема пор в 20 раз и удельной поверхности в 6 раз.

От пористой структуры и содержания OH-групп в цирконогеле зависит его способность к молекулярной сорбции, например к сорбции некоторых органических перекисей, и к сорбции неорганических ионов. Статическая обменная емкость (СОЕ) по ионам меди (II) (из 0,1н. раствора CuSO₄) образца, осажденного из раствора ZrO(NO₃)₂ при pH 9 однонормальным раствором гидроксида аммония, примерно в 2 раза меньше, чем осажденного раствором едкого натра той же концентрации и при том же pH (1,02 и 2,00 мг-экв/г соответственно). Повышение температуры сушки геля выше 60°C сопровождается уплотнением образца (растет насыпной удельный вес) и ведет к резкому снижению СОЕ по ионам меди (II). Так, например, СОЕ и насыпной удельный вес образца, высушенного при

20°C, составляет 2,00 мг-экв/г и 0,83 г/см³, при 60°C – 1,73 мг-экв/г и 0,90 г/см³, при 90° – 1,47 мг-экв/г и 0,95 г/см³ и при 100°C – 1,20 мг-экв/г и 1,00 г/см³ [II]. Разницу в величине COE по ионам меди (II) образцов цирконогеля, полученных осаждением растворами гидроокиси аммония и гидроокиси натрия, нельзя объяснить только различным количеством сорбированных ионов NH₄⁺ и Na⁺. Анализ показал, что натрия в соответствующем образце 0,44%, а аммония – 0,23%, что значительно меньше значений COE по ионам меди.

Характер осадителя при получении гидратированной двуокиси циркония влияет на поглощение анионов. Это нами было показано на примере сорбции ионов шестивалентного хрома из 0,017М раствора бихромата калия (табл.3). В данном случае влияние осадителя сказывается на кинетике сорбции анионов хрома (VI), а статическая обменная емкость образцов цирконогеля практически одинакова.

Т а б л и ц а 3

Влияние характера осадителя при получении гидратированной двуокиси циркония на сорбцию анионов CrO₇²⁻ *

Осадитель	Зернение ионита	COE, ммоль/г		τ _{1/2} , мин	
		I-й цикл	2-й цикл	I-й цикл	2-й цикл
NaOH	Гранулы	0,140	0,165	18	18
	Порошок	0,150	0,190	5	5
NH ₄ OH	Гранулы	0,150	0,115	48	60
	Порошок	0,150	0,155	5	12

* Исходная соль ZrO(NO₃)₂, pH осаждения 10, первичный гель не созревал и не обрабатывался спиртом, температура сушки 80-100°C.

Для десорбции сорбированных ионов хрома (VI) применены

0,5 н. растворы гидроокиси аммония или гидроокиси натрия (в соответствии с методом получения образца). Раствор гидроокиси натрия является лучшим элюирующим электролитом, но при десорбировании и гидроокись натрия и гидроокись аммония с трудом вымываются последние ~20% поглощенного хрома (VI). Раствором гидроокиси аммония полностью регенерировать обменник не удалось. Это особенно заметно на гранулированном образце, емкость которого во втором цикле сорбции заметно уменьшилась. Из табл.3 видно, что после регенерации образцов раствором гидроокиси натрия несколько повышается их COE. Очевидно, регенерация раствором щелочи сопровождается некоторым разрушением структуры цирконогеля.

Приведенные данные показывают, что состав, структура и сорбционные свойства гидратированной двуокиси циркония определяются условиями ее получения и для того, чтобы конечный продукт обладал воспроизводимыми, заранее заданными свойствами, необходимо стандартизировать все условия.

Иониты с контролируемыми свойствами на основе циркония, содержащие фосфатные группы, можно получать, осаждая их фосфорной кислотой в присутствии комплексообразователей или применяя для осаждения полифосфаты. Осаждением фосфата циркония в присутствии фталевой или сульфосалициловой кислот получены полифункциональные иониты, содержащие в качестве ионогенных групп, кроме остатков фосфорной кислоты, также и остатки кислот – комплексообразователей – фталевой или сульфосалициловой. Эти обменники по сравнению с фосфатом циркония обладают меньшей чувствительностью к термической обработке, большей величиной полной обменной емкости и повышенной избирательностью к ионам некоторых поливалентных металлов, например к Fe(III) и Pb(II). Из литературных данных и результатов проведенных нами термографических и рентгеноструктурных ис-

следований известно, что потеря ионообменной емкости неорганических ионитов при нагревании связана с уменьшением количества ионогенных групп, в частности при нагревании фосфата циркония - с конденсацией фосфатных групп. Предполагается, что в полифункциональных ионитах остатки фосфатных групп более удалены друг от друга по сравнению с фосфатом циркония, что затрудняет их конденсацию.

Применяя сульфосалициловую кислоту в качестве комплексообразователя, мы совместно с Р.Б.Четверинной получили два образца модифицированного фосфата циркония, не содержащих остатков органической кислоты, но сохранивших селективность к ионам железа (III) и свинца (II). Эти образцы обладают большей пористостью по сравнению с фосфатом циркония, полученным в аналогичных условиях. Образец СФЦ-I получен осаждением фосфорной кислоты при pH 3,3 из раствора сульфосалицилата циркония. Образец СФЦ-II получен обработкой осадка сульфосалицилата циркония раствором фосфорной кислоты. Перед высушиванием влажные гели образцов СФЦ-I и СФЦ-II тщательно отмывались от сульфосалициловой кислоты.

Установлено, что кроме условий осаждения на свойства исследованных ионитов влияет созревание первичного геля. При созревании геля происходит формирование пористой структуры, а в ряде случаев и изменение химического состава ионитов. При созревании гелей пирофосфата циркония и фосфатов циркония, модифицированных сульфосалициловой кислотой, меняется характер и количество фосфорнокислых групп.

Термическая обработка модифицированных образцов фосфата циркония (СФЦ-I и СФЦ-II) меньше сказывается на величине их обменной емкости по сравнению с немодифицированным образцом фос-

фата циркония. Прокаливание фосфата циркония, полученного в аналогичных условиях, при 500°C приводит почти к полной потере способности сорбировать ионы железа (III) и свинца (II), в то время как образцы СФЦ-I и СФЦ-II сохраняют заметную обменную емкость даже после прокаливания при 700°C, а СОВ образца СФЦ-I по этим ионам составляет 0,10 мг-экв/г после прокаливания при 900°C.

Термографический и рентгеноструктурный анализ показал, что меньшая чувствительность модифицированных образцов к температурной обработке связана со сдвигом превращений этих образцов при нагревании в область более высоких температур: удаление конденсационной воды у фосфата циркония начинается при температуре ниже 300°C, а у образцов СФЦ-I и СФЦ-II - выше 300°C; кристаллизация образцов СФЦ происходит при 870°C (СФЦ-I) и 900°C (СФЦ-II), а фосфата циркония - при 790°C.

Ленинградский технологический институт
им.Ленсовета

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Б л ю м е н т а л ь У.Б. Химия циркония. Пер. с англ. М., Изд-во иностр.лит., 1963. 341 с. с ил.
2. Е л и н с о н С.В. и П е т р о в К.И. Аналитическая химия циркония и гафния. М., Наука, 1965, 240 с. с черт.
3. I n o r g a n i c i o n e x c h a n g e r s. II. Sorption rate and dehydration studies on zirconium phosphate and tungstate gels. -Acta Chem.Scand.", 1964, vol.18, No6, p.1357-1367.
4. К р а u s К. А., С a r l s o n Т. А., J o h n s o n J. S. Cation-exchange properties of zirconium (IV) - tungsten (VI) precipitates. - "Nature", 1956, vol.177, No4520, p.1128-1129.
5. А м ф л е т т Ч. Неорганические иониты. Пер. с англ. М., Мир", 1966, 188 с. с черт.

6. Amphlett C. B., McDonald L. A., Redman M. J. Synthetic inorganic ion-exchange materials. I. Zirconium phosphate. - J. Inorg. Nucl. Chem., 1958, vol. 5, No 3, p. 220-245.

7. Матерова Е. А., Белинская Ф. А., Милицина Э. А., Скабичевский И. А. Неорганические ионообменники. - В кн.: Ионный обмен. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1965, с. 3-42.

8. Киселев А. В. Влияние размера пор и химической природы поверхности силикатов на их адсорбционные свойства. - В кн.: Труды комиссии по аналитической химии. Т. 6(9). М., Изд-во Акад. наук СССР, 1955, с. 43-76.

9. Шейнфайн Р. Ю., Стасов О. Л., Неймарк Н. В. О получении и пористой структуре ксерогеля фторида магния. - Коллоид. журн., 1969, т. 31, № 6, с. 922-923.

10. Соколова И. А., Бойчинова Е. С. Сорбция перекиси бензоила окисью циркония для хроматографии. - Журн. физ. химии, 1970, т. 43, № 4, с. 798-803.

11. Черных О. А., Бойчинова Е. С. Влияние некоторых условий получения на ионообменные свойства гидратированной окиси циркония. - Журн. прикл. химии, 1971, т. 44, № 12, с. 2628-2632.

МЕХАНИЗМ ПОГЛОЩЕНИЯ ИОНОВ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ИОНООБМЕННИКОВ

В. В. Вольхин

Природа селективности неорганических ионообменников еще мало изучена, хотя уже давно известны некоторые эффекты, вызывающие специфическую избирательность процесса сорбции ионов [1].

Установлено также, что причины высокой селективности следует искать в индивидуальных свойствах сорбента и сорбата с учетом механизма процесса сорбции. Именно с этих позиций в настоящей работе проведено рассмотрение некоторых структурных факторов, влияющих на селективность поглощения ионов как легких, так и тяжелых щелочных элементов активной двуокисью марганца (γ - MnO_2), производным от нее ионоситовым катионитом ИСМ-Н и ферроцианидами переходных металлов.

Ионообменники готовили из коагулятов соответствующих химических соединений методом замораживания [2-3]. Ниже приводят составы и условные символы (в скобках) исследованных ионообменников: $Me_6Ni_5[Fe(CN)_6]_4$, где $Me = Na^+(ФОЦ Ni-Na)$, $Me = K^+(ФОЦ Ni-K)$, $Me = Rb^+(ФОЦ Ni-Rb)$; $Na_{10}CO_{13}[Fe(CN)_6]_9$ (ФОЦ Co-Na); $CsCu[Fe(CN)_6]_3$ (ФОЦ Cu-Cs); $Mn_2O_{3.5}OH(MnO_2-H)$ и ИСМ-Н. В обсуждение включены экспериментальные данные по сорбционным свойствам ионообменников, полученные в основном в статических условиях. Определение содержания ионов щелочных элементов в растворах проводили методом пламенной фотометрии (спектрограф ИСП-51 с фотоэлектрической приставкой ФЭП-1) и при изучении изотопного обмена - радиометрическим методом (по ^{137}Cs).

Для оценки селективности процесса ионного обмена использовали коэффициент избирательности $[I]$:

$$D_{1,2} = \frac{\bar{x}_1 \cdot x_2}{x_1 \cdot \bar{x}_2},$$

где $\bar{x}_1$, $\bar{x}_2$ - молярные доли ионов "1" и "2" в фазе ионита;
 x_1 , x_2 - то же в растворе.

Кроме того, о селективности сорбции судили по значениям весовых коэффициентов распределения обменивающихся ионов между

жидкой и твердой фазами K_d и по значениям концентрационных констант ионообменного равновесия K , которые в случае обмена I-I-зарядных ионов совпадают с $D_{1,2}$. При обсуждении полученных результатов проводили качественный учет энтальпийного (ΔH) и энтропийного (ΔS) вкладов в изменение изобарно-изотермического потенциала (ΔZ) при реакции ионного обмена.

Исследованные неорганические ионообменники характеризуются некоторыми общими свойствами. Они обладают достаточно жесткой кристаллической решеткой и не проявляют сколько-либо заметного набухания в водных растворах. По данным рентгеновского анализа ферроцианидов их первичные частицы имеют диаметр порядка $10^2 \text{ \AA}$ и почти не изменяются при гранулировании коагулятов методом замораживания. То же самое можно предполагать для $\gamma\text{-MnO}_2$. Агрегированные частицы обладают пористостью, и гранулированные ионообменники сохраняют высокие кинетические свойства, если не проявляется влияние дополнительных факторов. Обмен ионов идет в объеме частиц ионообменников, и сорбируемые ионы частично или полностью дегидратируются. Поэтому можно ожидать большого влияния на процесс ионного обмена структурных свойств как твердой, так и жидкой фаз системы. В начале рассмотрим роль структурных свойств твердой фазы ионообменников на примере некоторых процессов селективного поглощения ионов (рис. I).

При сорбции ионов Li^+ и Na^+ катионитом $\text{MnO}_2\text{-H}$ кривые, выражающие зависимость $\lg K_d$ от $-\lg C_{\text{H}^+}$, почти совпадают (рис. I, а), что дает основание предполагать близость величин ΔZ для соответствующих реакций ионного обмена. Характер рассматриваемой зависимости и, вероятно, величина ΔZ сохраняются для обмена ионов $\text{Li}^+ - \text{H}^+$ при переходе к катиониту ИСМ-Н (модифицирован-

Ж Сильное влияние pH растворов на сорбцию катионов сорбентом $\text{MnO}_2\text{-H}$ связано с низкой кислотностью ионообменника.

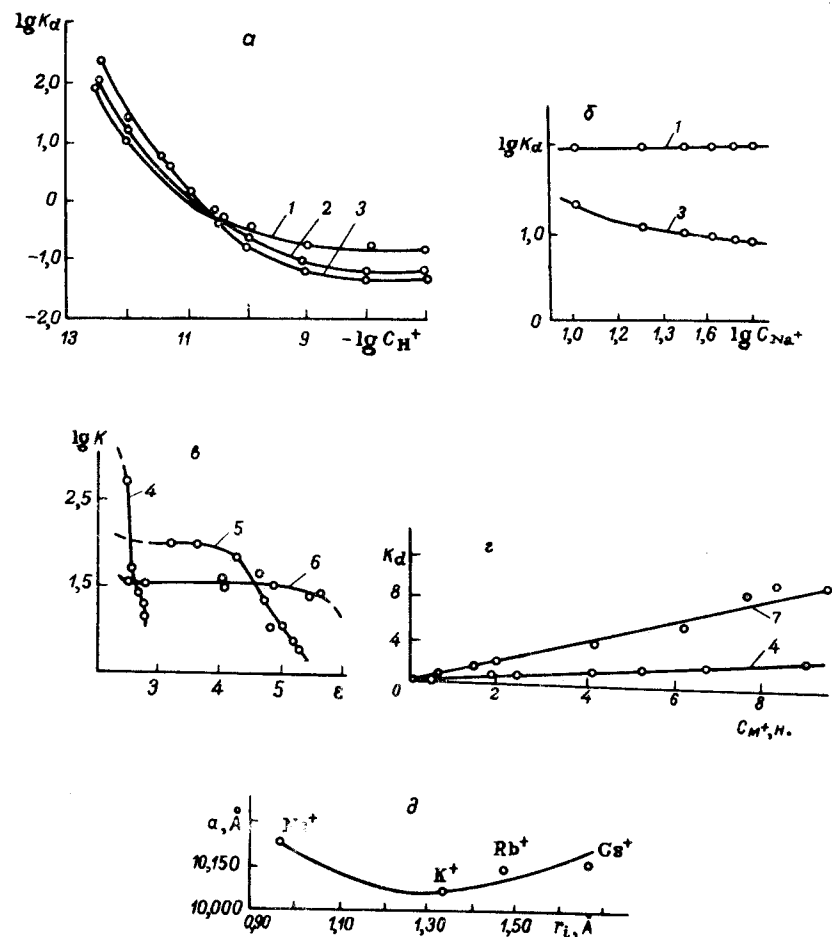


Рис. I. Влияние структурных свойств твердой фазы ионообменника на селективность сорбции ионов щелочных элементов.

1 - ИСМ-Н + Li^+ ; 2 - $\text{MnO}_2\text{-H} + \text{Na}^+$; 3 - $\text{MnO}_2\text{-H} + \text{Li}^+$;
4 - $\text{FOЦNi-Na} + \text{Cs}^+$; 5 - $\text{FOЦNi-Na} + \text{Rb}^+$;
6 - $\text{FOЦNi-Na} + \text{K}^+$; 7 - $\text{FOЦNi-Rb} + \text{Cs}^+$

ная $\gamma\text{-MnO}_2$). Продолжая аналогию, можно было бы ожидать подобных значений ΔZ и для обмена ионов $\text{Na}^+ - \text{H}^+$ на катионите ИСМ-Н. Однако последний почти совсем не сорбирует ионы Na^+ , и зависимость коэффициента распределения $\lg K_d$ от $\lg C_{\text{Na}^+}$ при сорбции ионов Li^+ катионитом ИСМ-Н носит иной характер, чем в случае катионита $\text{MnO}_2 - \text{H}$ (рис. I, б). Причина этого явления заключается в проявлении ионоситового эффекта, который можно интерпретировать исходя из кинетических соображений.

В общем виде зависимость константы скорости реакции (K) от энергии активации (ΔE_a) и энтропии активации (ΔS_a) можно выразить известным соотношением:

$$K = C \exp(-\Delta E_a/RT) \exp(\Delta S_a/R),$$

где C - постоянный коэффициент.

Согласно этому соотношению, проявление ионоситового эффекта при обмене ионов $\text{Na}^+ - \text{H}^+$ на катионите ИСМ-Н можно объяснить очень низким значением ΔS_a для процесса сорбции. Высокая величина $D_{1,2}$ (до 10^5) в данном случае отражает лишь условия кажущегося равновесия в обменной системе, которое, однако, устойчиво сохраняется во времени.

Ионоситовый эффект четко проявляется также при сорбции крупных катионов ($\text{C}_4\text{H}_9\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^+$) ферроцианидами. Так, FOC Ni-Na практически не сорбирует ионы $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^+$. При обмене половины от общего количества ионов Na^+ в его составе на ионы Cs^+ величина концентрационной константы ионообменного равновесия

$K_{\text{Cs}^+, \text{Na}^+}$ резко падает (рис. I, в), и предельное значение емкости составляет $E_{\text{Cs}} = 3$ мг-экв/мг-моль. Судя по зависимости $\lg K$ от E для обмена ионов на FOC Ni-Na , ограничение для сорбции снимается по мере уменьшения радиуса иона ($\text{Cs}^+ < \text{Rb}^+ < \text{K}^+$), хотя прочность образующихся соединений изменяется в обратном по-

рядке. Следовательно, особенности процесса обмена крупных ионов на FOC Ni-Na могут быть вызваны неблагоприятными значениями

ΔS (сильное ограничение свободы движения крупных ионов в фазе ионита). При обмене ионов Cs^+ на катионитах FOC Ni-Rb и FOC Ni-Na имеется существенное различие. Расчеты, проведенные по изотермам сорбции Ленгмюра (рис. I, г), позволили определить значения емкости E_{Cs} для ферроцианидов, которые оказались равными соответственно 1,04 (с учетом Ni^{2+}) и 3,0 мг-экв/мг-моль. Несовпадение значений E_{Cs} для одного и того же катионита, взятого в различных ионных формах, объясняется тем, что ионы щелочных металлов являются важными компонентами в структуре ферроцианидов и влияют на параметр их кристаллической решетки α , как это следует из зависимости α от радиуса иона r_i (рис. I, д). Ионы Na^+ не способны "стягивать" ячейку в той же мере, как более крупные катионы, для которых дисперсионный эффект взаимодействия с ионами каркаса решетки выше. Поэтому сорбция ионов Cs^+ на FOC Ni-Na идет при больших значениях ΔS_a , чем на FOC Ni-Rb . Определенную роль может играть и более низкое значение ΔH при обмене ионов $\text{Cs}^+ - \text{Rb}^+$ по сравнению с обменом ионов $\text{Cs}^+ - \text{Na}^+$. Изменение параметра решетки ионообменника в процессе ионного обмена представляется как одна из причин непостоянства величины K .

Ионный обмен на ферроцианидах может приводить и к более существенным изменениям в их кристаллической решетке. В качестве примера можно взять ионный обмен на FOC Co-Na . Кристаллическая решетка этого соединения индифицируется в тетрагональной системе ($a = 10,228$, $c = 12,249$). Причем размер элементарной ячейки таков, что она может включать ионы Rb^+ и Cs^+ . По отношению E_{Rb}/E_{Σ} и E_{Cs}/E_{Σ} (E_{Σ} - общее количество обменных ионов в составе ферроцианида) составляет соответственно 0,60 и 0,22,

то есть $< I$. Причина низкой сорбционной способности ФОЦ Со—Na по отношению к ионам Rb^+ и Cs^+ заключается в изменении типа решетки (тетрагональная переходит в кубическую) при ионном обмене. По данным рентгенофазового и ИК-спектроскопического анализа оба типа решетки сосуществуют, что не может не отразиться на величине ΔS_a прямой реакции обмена и соответствующем повышении ΔS .

При ионном обмене на ферроцианидах наблюдается также явление, которое можно интерпретировать как "заклинивание" части обменных ионов в кристаллической решетке. Так, установлено, что только половина ионов Cs^+ в составе ФОЦ Ni—Cs и ФОЦ Cu—Cs, приготовленных соосаждением, участвует в изотопном обмене (по Cs^{137}). Причина "заклинивания", вероятно, заключается не только в сжатии ячейки кристаллической решетки, но и в сильном дисперсионном и поляризационном взаимодействии ионов Cs^+ (и Rb^+), с ионами каркаса решетки. Это вызывает резкое повышение величины ΔE_a для реакции выхода ионов Cs^+ и Rb^+ из решетки и к установлению состояния кажущегося равновесия. Такими же причинами можно объяснить неодинаковые значения ϵ_{Cs} , проявляющиеся при сорбции ионов Cs^+ на ФОЦ Ni—Rb и совместном обмене ионов Cs^+ и Rb^+ на ФОЦ Ni—Na.

Селективность поглощения ионов металлов ферроцианидами определяется не только размерным, но и "зарядовым" соответствием. Поглощение ферроцианидами ионов типа Me^{2+} почти не происходит или идет с большим трудом (Ba^{2+}), несмотря на их размеры, которые приближаются к размерам ионов щелочных элементов, и создание условий, способствующих дегидратации и высаливанию данных ионов. Это явление можно объяснить несоответствием высокого положительного заряда катиона и низкого отрицательного заряда, прихо-

дящегося на элементарную ячейку полианиона. Локальный скачок положительного заряда в кристаллической решетке не отвечает общей тенденции изменения ΔZ системы.

Структурные свойства растворов могут оказывать влияние на распределение ионов между фазами в связи с изменением состояния ближней гидратации ионов [4]. Последняя характеризуется энергией активации выхода молекул воды из ближайшего окружения иона (ΔE_i) и энтропией структурных изменений воды, связанных с гидратацией ионов (ΔS_r). Гидратация ионов усиливается по мере роста величины ΔE_i и понижения величины ΔS_r .

Дополнительное влияние на гидратацию ионов и их поведение в процессах экстракции и ионного обмена оказывают электролиты — высаливатели, которые вызывают изменение потенциального барьера для выхода молекул воды из ближайшего окружения иона $\Delta E_{\text{выс}}$. В присутствии высаливателя коэффициент распределения (α) при экстракции изменяется согласно уравнению [5]

$$\alpha = A \exp(\Delta E_{\text{выс}}/RT),$$

где A — постоянный коэффициент.

В этом уравнении положительные значения $\Delta E_{\text{выс}}$ отвечают понижению и отрицательные — повышению энергии активации.

Величина $\Delta E_{\text{выс}}$ является комплексной и включает обезвоживающий вклад катионов ($\Delta E_{\text{об}}$) и оводняющий вклад анионов ($\Delta E_{\text{ов}}$) высаливателей:

$$\Delta E_{\text{выс}} = \Delta E_{\text{об}} - \Delta E_{\text{ов}}.$$

Причем вклад $\Delta E_{\text{об}}$ преобладает для слабо гидратированных высаливаемых ионов (усиливается по мере роста отрицательной гидратации ионов) и вклад $\Delta E_{\text{ов}}$ — для сильно гидратированных ионов.

При ионном обмене на неорганических катионитах влияние выса-

ливателей оказалось существенным, особенно в системе $Rb^+ + \text{ФЦ Ni-K}$ (рис. 2а, б, в). Введение в раствор $LiCl$ и $NaCl$ (до 0,2 н) повысило значения E_{Rb} , а в последнем случае и величину K , несмотря на то, что ионы Li^+ и Na^+ сами в ионном обмене непосредственного участия не принимают.

По аналогии с экстракцией при ионном обмене в системе $Rb^+ + \text{ФЦ Ni-K}$ была определена зависимость K_d от ΔS_r как для анионов, так и для катионов-высаливателей (рис. 2, г). В соответствии с предсказанием теории величина K_d понижается по ряду галогенидов от F^- к J^- (соли натрия), поскольку оводняющий эффект по отношению к ионам Rb^+ возрастает в большей степени, чем по отношению к ионам K^+ .

Влияние катионов-высаливателей на ионный обмен и той же системе оказалось более сложным и зависимость K_d от ΔS_r для них проявила экстремальный характер. Это явилось следствием сложения двух противоположных эффектов: оводняющего по отношению к ионам Rb^+ и K^+ и обезвоживающего по отношению к катионам поверхности ферроцианида. Дегидратация последних понижает ΔE_a для процесса проникновения обменных ионов в фазу ферроцианида и способствует более полной степени прохождения реакции ионного обмена. Заклинивание ионов Rb^+ в решетке ферроцианида, вероятно, способствует насыщению ферроцианида ионами этого элемента. Как видно из рис. 2, г, максимальные значения K_d достигаются в присутствии солей натрия ($NaCl, NaF$).

Некоторое влияние на ионный обмен Rb^+ и Cs^+ в системе $Me^+ + \text{ФЦ Ni-K}$ оказывает молекулярная сорбция их солей (рис. 2, б, в) [6-7]. Введение в раствор анионов $C_2O_4^{2-}, CO_3^{2-}$ и SO_4^{2-} усиливает оводнение ионов Rb^+ и понижает величину K . Однако при достаточно высоких концентрациях солей в растворе начинается их

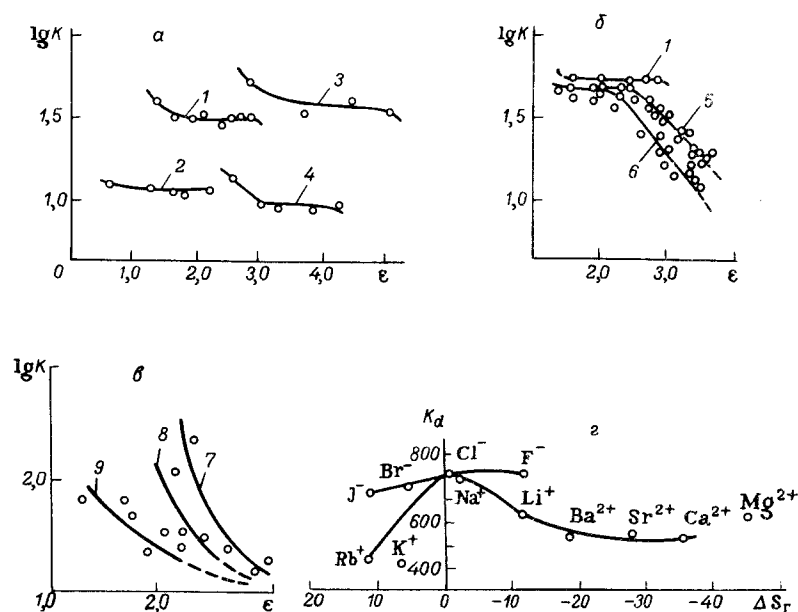


Рис. 2. Влияние структурных свойств растворов на селективность сорбции катионитом ФЦ Ni-K ионов Rb^+ и Cs^+ .

- 1 - $Rb^+(RbCl)$; 2 - $Rb^+(RbCl + KCl)$; 3 - $Rb^+(RbCl + NaCl)$; 4 - $Rb^+(RbCl + LiCl)$; 5 - $Rb^+(Rb_2CO_3, Rb_2SO_4)$; 6 - $Rb^+(Rb_2C_2O_4)$; 7 - $Cs^+(CsCl)$; 8 - $Cs^+(Cs_2SO_4)$; 9 - $Cs^+(Cs_2CO_3)$.

молекулярная сорбция ферроцианидом. Поступая в состав ферроцианида, многозарядные анионы должны ослаблять гидратацию поверхностных катионов, что, по-видимому, и является одной из причин повышения величины ϵ_{Rb} (рис.2б). Дополнительное влияние может оказывать изменение параметров кристаллической решетки ферроцианида.

Считаю своим приятным долгом выразить благодарность С.А.Колесовой, Е.А.Шульге, Г.В.Леонтьевой и М.В.Зильберману за участие в выполнении работы.

Пермский политехнический институт

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г р и с с б а х Р. Теория и практика ионного обмена. Пер.с нем. М., Изд-во иностр.лит-ры, 1963. 499 с. с ил.
2. В о л ь х и н В.В., З о л о т а в и н В.Л. Влияние замораживания на сорбционные свойства гидроокиси железа и двуокиси марганца. - Журн.прикл.химии, 1961, т.34, вып.6, с.1218-1225.
3. В о л ь х и н В.В., П о н о м а р е в Е.И., Л ь в о в и ч Б.И., К о л е с о в а С.А. Применение замораживания для коагуляции разбавленных коллоидных растворов и гранулирования неорганических сорбентов. - Изв.Сиб.отд-ния Акад.наук СССР, 1965, № II. Сер.хим.наук, вып.3, с.57-63.
4. С а м о й л о в О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М., Изд-во Акад.наук СССР, 1957. 182 с. с ил.
5. С а м о й л о в О.Я., Т и х о м и р о в В.И. Высаливание и обмен ближайших к ионам молекул воды в водных растворах. - "Радиохимия", 1960, т.2, № 2, с.183-191.
6. К о л е с о в а С.А., В о л ь х и н В.В. Влияние анионов на сорбцию щелочных элементов ферроцианидом никеля. - Изв. Акад.наук СССР. Неорган.материалы, 1966, т.2, № 6, с.III0-III4.

7. В о л ь х и н В.В., Ш у л ь г а Е.А., З и л ь б е р - м а н М.В. Ионный обмен, молекулярная сорбция и их вклад в общий процесс поглощения ионов смешанными ферроцианидами. - В кн.: Редкие щелочные элементы. (Сборник статей). Под ред.В.Е.Плищева. Пермь, Изд-во Пермск.политех.ин-та, 1969, с.337-345.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ФОСФАТОВ ТИТАНА (IV), НИОБИЯ (V) И ОЛОВА (IV) НА ИХ СОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Н.В.Д р а н и ц и н а, Ю.В.Е г о р о в,
Н.Н.К а л у г и н а, Н.Н.П у с т о в а л о в,
Ю.И.С у х а р е в, В.Е.Ф о м и н ы х

В настоящее время решаются вопросы приготовления сорбентов с нужными свойствами, т.е. селективных ионитов.

Существует несколько путей придания ионитам селективности: синтез сорбентов, обладающих кристаллической структурой, получение органо-минеральных ионитов, так называемый аппликационный синтез [1-5]. Предлагаемое сообщение посвящено исследованию некоторых сорбционно-кинетических характеристик фосфатов ниобия, титана и олова, полученных аппликационным методом [4,5]. Сущность метода аппликаций заключается в том, что гель ионообменника осаждается в присутствии того вещества, которое впоследствии предполагается извлекать из растворов. Осажденный гель обычно отфильтровывается и высушивается вместе с аппликантом. В дальнейшем это вещество удаляется из сорбента путем обычного элюирования.

Рассмотренные нами фосфатные ионообменники синтезированы в присутствии ионов: Fe^{3+} , Ce^{3+} , Cr^{3+} .

Синтез фосфата титана (и олова) заключался в быстром смешении кислых растворов фосфата натрия или калия и раствора хлорида четырехвалентного титана (и олова); фосфат ниобия получали путем смешения кислого раствора фосфата натрия и щелочного раствора

ниобата калия. Кислая среда растворов фосфата натрия и калия создавалась добавлением концентрированной соляной кислоты, количество которой определялось необходимой величиной pH равновесного раствора в зависимости от цели синтеза. В случае аппликационного синтеза добавляли еще раствор апплицианта. Осажденный гель оставляли в контакте с раствором для лучшего формирования осадка. После декантации и фильтрования гель высушивали либо до воздушно-сухого состояния, либо в сушильном шкафу при температуре 70–80°C. Высушенные образцы измельчали и отмывали от апплицианта в динамических условиях 0,5М раствором соляной кислоты до отрицательной реакции на апплицирующий ион.

Синтез подобных неорганических сорбентов довольно прост, но состав и свойства получающихся продуктов сильно зависят от условий получения. Рис. I дает представление о зависимости состава твердой фазы полученного материала от pH равновесного раствора. Величина $\bar{p}$, выражающая состав твердой фазы, имеет максимум в области pH 2,0 для фосфата титана и при pH 2,35 для фосфата ниобия. В экстремальной точке молярное отношение $P_2O_5:Nb_2O_5$ равно 1,05, а $P_2O_5:TiO_2$ равно 0,7. Уменьшение величины $\bar{p}$ в кислых растворах (pH < 2,0) происходит вследствие конкурентного влияния хлорид-ионов, а в менее кислых средах – вследствие возрастания основных свойств оксигидратов титана и ниобия. По-видимому, pH 2,0 и 2,35 – наилучшие области кислотности растворов при синтезе, так как в этом случае мы имеем при одинаковых составах раствора наибольшее значение параметра $\bar{p}$. Однако получение апплицированного материала нужно проводить в более кислой среде, чтобы исключить образование нерастворимых фосфатов апплицирующих добавок. Для идентификации синтезированного материала неапплицированные фосфаты титана, ниобия (и олова) получали в той же

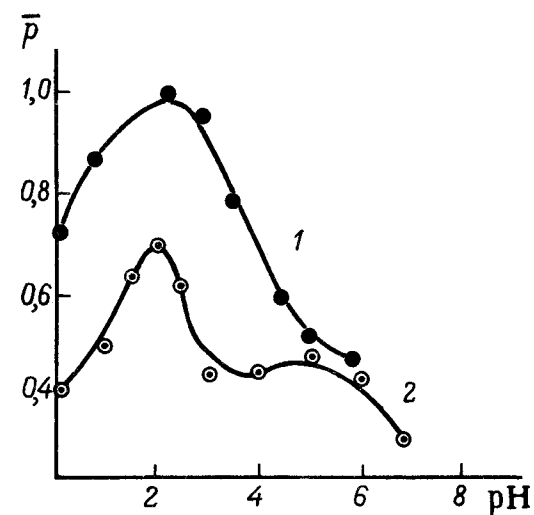


Рис. I. Зависимость состава ионитов ($\bar{p}$) от pH равновесного раствора. Молярные отношения в ионитах: 1 – $P_2O_5:Nb_2O_5$; 2 – $P_2O_5:TiO_2$.

среде.

Образование фосфатов многовалентных элементов носит ионообменный характер. В результате обменной реакции фосфат-ионов с гидроксильными ионами гидратированных оксидов титана, ниобия (и олова) образуются соединения фазопеременного состава, т.е. по-видимому, состав сорбентов является функцией состава исходного раствора (рис. 2).

В случае получения апплицированных фосфатов ниобия наблюдали увеличение количества фосфора в твердой фазе за счет обменного взаимодействия комплексных фосфатных ионов $[MeH_2PO_4]^{2+}$, где Me – это Ce^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} и свежеосажденного геля фосфата

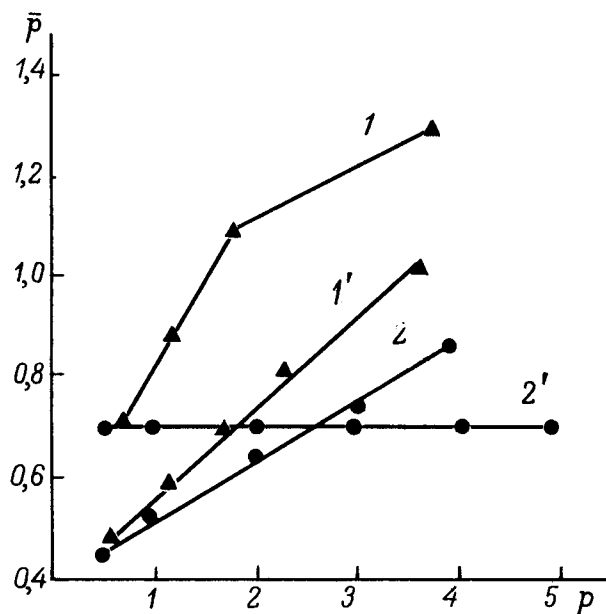


Рис.2. Зависимость состава ионитов ($\bar{p}$) от состава исходных растворов (p).
Изменение молярных отношений: 1 - $P_2O_5 : Nb_2O_5$ в неаплицированном образце, 1' - аплицированном; 2 - $P_2O_5 : TiO_2$ в неаплицированном образце, 2' - аплицированном.

ниобия [6]. Неотмытые от апплицианта образцы фосфата титана также содержат больше фосфора, чем неаплицированные. Отмывка ионообменного материала от апплицирующих добавок приводит к получению образцов постоянного состава, не зависящего от молярного отношения $P_2O_5 : TiO_2$ в исходных растворах (см.рис.2,2).

Апликационное получение ионитов сказывается и на сорбционно-кинетических характеристиках полученного ионообменного материала. Синтезированные ионообменники обладают достаточной обмен-

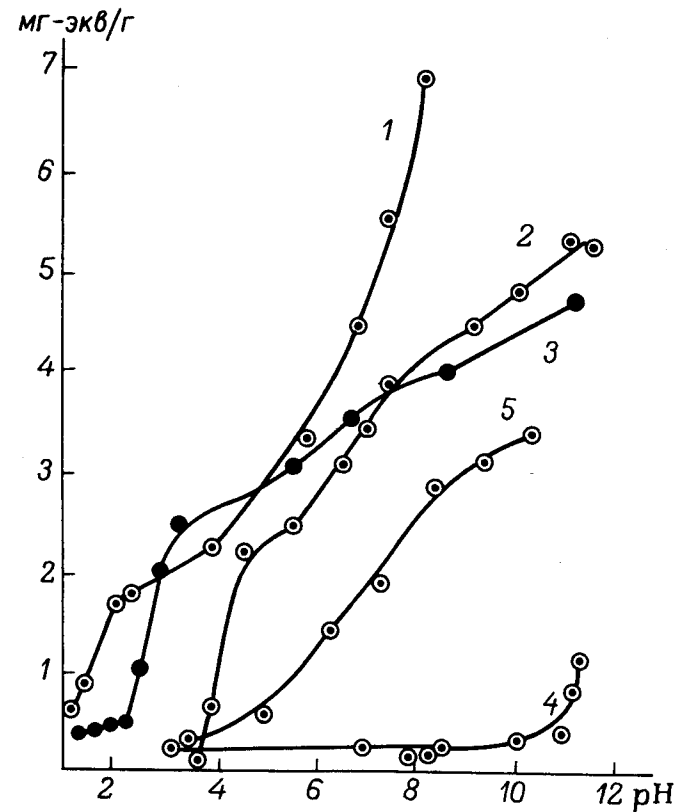


Рис.3. Ионообменная способность образцов фосфата титана и ниобия в сравнении с некоторыми сорбентами [7].
Фосфаты: 1 - титана; 2 - циркония; 3 - ниобия; 4 - тория; 5 - титана [7].

ной емкостью в кислых средах, которые в основном и применяются для выделения и разделения элементов. Рис.3 дает представление величин ионообменных способностей образцов фосфата титана и ниобия (кривые 1 и 3), вычисленных на основе потенциометрических исследований.

В данной работе изучалась сорбция ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ce^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} из растворов с pH 2. В статических условиях определены коэффициенты распределения названных ионов и теоретические коэффициенты разделения соответствующих трехвалентных ионов и иона магния. Апплицирование ионообменного материала на основе фосфата ниобия приводит к увеличению расчетных коэффициентов разделения трехвалентных ионов и иона магния. Так, коэффициент разделения $\text{Ce}^{3+}/\text{Mg}^{2+}$ увеличивается на порядок, а для системы $\text{Fe}^{3+}/\text{Mg}^{2+}$ возрастает для тех же образцов на 2 порядка.

Результаты опытов по сорбции двух- и трехвалентных элементов (в статических условиях) фосфатом титана показали, что особенности синтеза (получение сорбентов в присутствии трехвалентных катионов) почти не влияют на величину сорбируемости двухзарядных катионов. В случае сорбции трехвалентных элементов величины сорбируемости в зависимости от количества добавленного при синтезе и впоследствии удаленного из сорбента апплицианта имеют максимум (рис.4).

Особенности синтеза ионообменного материала влияют и на кинетику поглощения ионов. В настоящей работе изучалась кинетика сорбции ионов Ce^{3+} образцами фосфата титана и ниобия. Анализ экспериментальных результатов (определение коэффициентов диффузии) проводили по методикам Бойда [7] и Аксельруда [8]. Кислотность растворов, применяющихся при синтезе, оказывает существенное влияние на кинетические характеристики. Иониты, полученные в слабокислой среде, обладают ухудшенной кинетикой поглощения ионов Ce^{3+} по сравнению с материалом, синтезированным в сильно-кислых средах (рис.5). Фосфатные ионообменники, полученные в присутствии апплицирующих добавок, имеют лучшие кинетические характеристики по сравнению с неапплицированным материалом. По абсо-

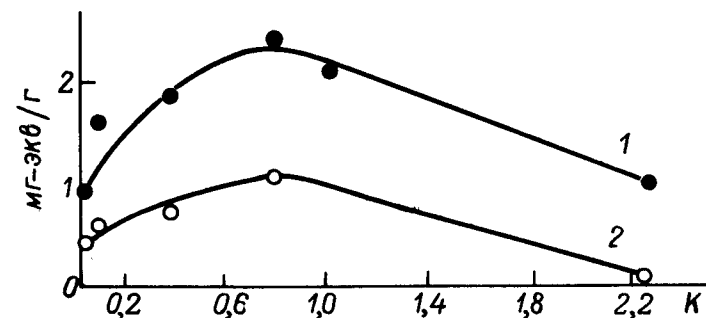


Рис.4. Зависимость сорбционной способности фосфата титана от количества добавленного апплицианта.
Сорбция: 1 - Fe^{3+} ; 2 - Ce^{3+} . K - молярное отношение $\text{Fe}^{3+}:\text{Ti}^{4+}$ в I литре исходного раствора.

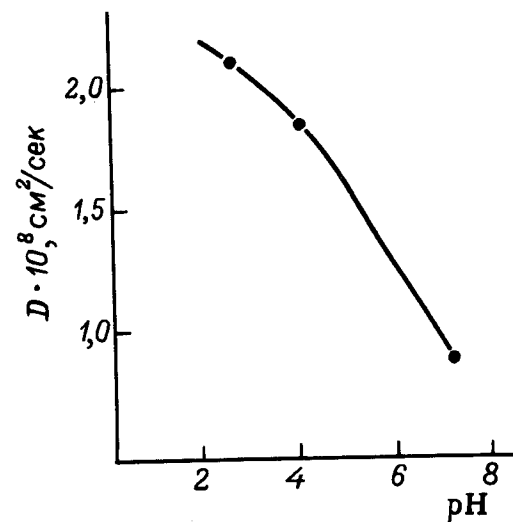


Рис.5. Зависимость коэффициента диффузии (D) от pH равновесного раствора при сорбции ионов Ce^{3+} апплицированным фосфатом титана.

лутной величине коэффициенты диффузии ионов в фазе фосфатов титана и ниобия близки коэффициентам диффузии в системах с органическими смолами $\sim 10^{-8}$ см²/сек.

Уральский политехнический институт им.С.М.Кирова
Свердловск

ЛИТЕРАТУРА

1. Alberti G., Cardini-Galli P., Costantino U., Torricasa E. Crystalline insoluble salts of polibasic metals. I. Ion-exchange properties of crystalline titanium phosphate. - J.Inorg.Nucl.Chem., 1967, vol.29, No2, p.571-578.
2. Clearfield A. and Smith G. D. The ion-exchange behaviour of crystalline zirconium phosphate towards alkaline earth cations. - J.Inorg.Nucl.Chem., 1966, vol.30, p.327-329.
3. Карпова И.Ф., Казачков Е.В. Синтез неорганических ионитов с высокой селективностью. - Вестн.Ленингр.ун-та, 1967, № 4, с.136-137.
4. Высоцкий З.З., Поляков М.В. К вопросу о приготовлении специфических адсорбентов. - Журн.физ.химии, 1956, т.30, № 8, с.1901-1902.
5. Гидратированная пятиокись ниобия как ионообменивающий амфолит. - Изв.Акад.наук СССР. Неорган.материалы, 1967, т.3, № 7, с.1210-1215.
6. Амфлетт Ч. Неорганические иониты. Пер.с англ. М., "Мир", 1966, 188 с. с черт.
7. Хроматографический метод разделения ионов. Сборник статей. Под ред.Е.Н.Гапонова. М., Изд-во иностр. лит., 1949, 400 с. с черт.

8. Аксельруд Г.А. Кинетика сорбции из растворов. - Журн.физ.химии, 1963, т.37, № 6, с.1251-1257.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ ЦИРКОНИЯ (IV) ФОСФАТОМ ОЛОВА ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

В.Н.Крылов, В.Г.Питалев, А.М.Трофимов

Впервые ионообменные свойства фосфата олова были отмечены Мерцем [1]. В дальнейшем [2,3] была усовершенствована методика синтеза и изучены некоторые свойства этого сорбента.

В настоящей работе изучалось влияние концентрации азотной кислоты, нитрата натрия, циркония, а также размера гранул и величины навески сорбента на извлечение Zr^{4+} фосфатом олова, синтезированным по методике [3]. Содержание циркония в растворах определялось радиометрически; в качестве индикатора использовался цирконий-95.

На рис.1 приведены данные по распределению Zr^{4+} между фосфатом олова и растворами HNO_3 различной концентрации. Максимум на кривых 2,3 зависимости коэффициентов распределения иона циркония $K_{d_{Zr}}$ от концентрации азотной кислоты можно объяснить следующим образом. При концентрации кислоты ниже 2М цирконий находится в растворе, очевидно, в виде гидролизных полимеров, которые сорбируются хуже, чем мономер Zr^{4+} . В работе [4] показано, что $K_{d_{Zr}}$ между смолой КУ-2 и растворами $HClO_4$ при постоянной ионной силе $\mu = 2$ остается постоянным при $C_{HClO_4} \geq 1,2$ М. Уменьшение значений $K_{d_{Zr}}$ при $C_{HClO_4} < 1,2$ объясняется [4] образованием полимерных гидролизных форм циркония. Максимум на наших экспериментальных кривых при 2М концентрации HNO_3 также, очевидно, связан с изменением ионного состояния циркония

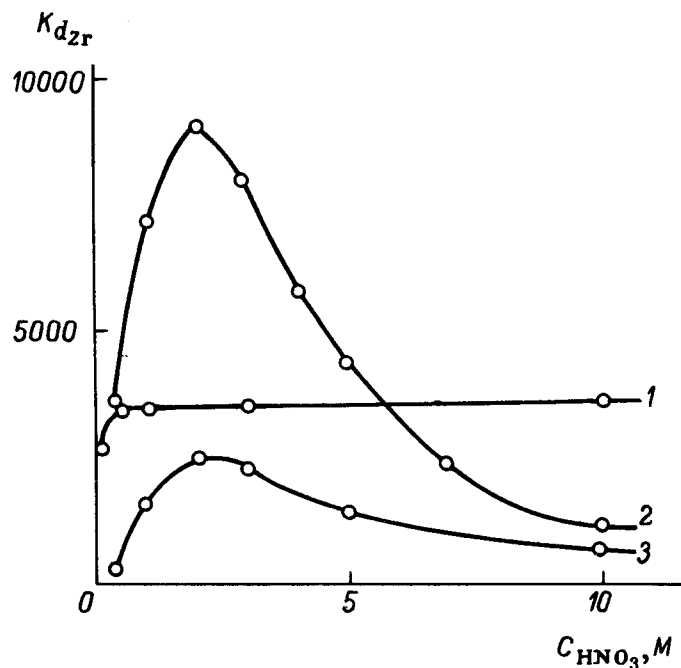


Рис.1 Зависимость сорбции циркония (IV) фосфатом олова от концентрации азотной кислоты.
1 - по данным работы [5]; 2 - образец № 1;
3 - образец № 2.

в растворе. Интересно отметить, что аналогичный характер имеет зависимость $K_{dZr} = f(C_{\text{HNO}_3})$ при сорбции циркония силикагелем [5]. Уменьшение K_{dZr} при $C_{\text{HNO}_3} \geq 2\text{M}$ может быть вызвано конкурентной сорбцией ионов H^+ или образованием нитратных комплексов циркония при больших концентрациях нитрат-ионов.

Это обстоятельство указывает на ионообменный характер процесса сорбции Zr^{4+} фосфатом олова.

Представленные на рис.2 данные показывают, что с увеличени-

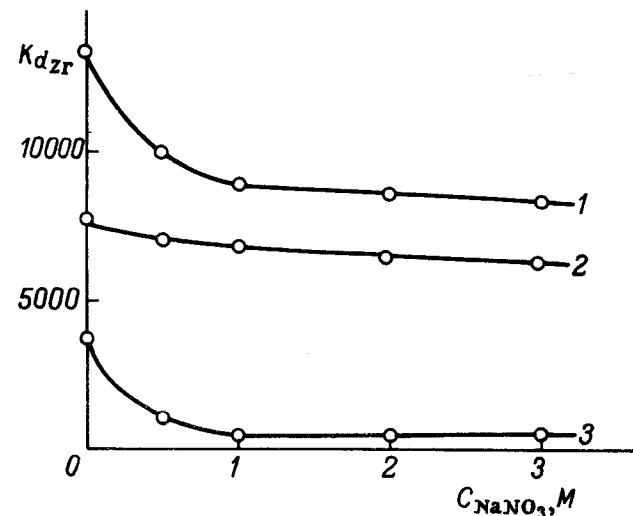


Рис.2. Зависимость сорбции циркония (IV) фосфатом олова (образец № 3) от концентрации нитрата натрия.

Концентрация HNO_3 :
1 - 2M; 2 - 1M; 3 - 0,4M.

ем концентрации NaNO_3 в растворе сорбция циркония ухудшается. Очевидно, несмотря на малую устойчивость нитратных комплексов циркония, закомплексованность его при высоких концентрациях нитрат-ионов достаточно велика, чтобы повлиять на сорбцию Zr^{4+} .

Свойства фосфата олова плохо воспроизводятся от синтеза к синтезу. Образцы фосфата олова № 1 и № 2 синтезировались в одинаковых условиях, по методике японских исследователей [8]. Тем не менее сохраняя одинаковый характер зависимости коэффициентов распределения циркония от концентрации HNO_3 (см.рис.1), эти образцы резко различаются по своей способности сорбировать цирконий, и объяснить это явление в настоящее время трудно. Возможно, имеет место плохая воспроизводимость структуры сорбента, что

проявляется в различной величине удельной поверхности и объема пор для разных образцов. Следует отметить также, что зависимость

$K_{dZr} = f(C_{HNO_3})$, приведенная в работе [3], имеет совершенно иной вид: незначительный рост K_{dZr} при увеличении C_{HNO_3} . Это обстоятельство, вероятно, может быть объяснено различием методик приготовления исходных растворов Zr^{4+} . Известно, что свойства растворов Zr^{4+} в значительной степени зависят от способа их приготовления: кислотности, температуры, времени выдержки и т.д. Именно различное состояние Zr^{4+} в растворе может являться причиной отмеченного выше противоречия. Было установлено (рис.3), что величина K_{dZr} зависит от величины навески сорбента, причем K_d растет с увеличением m . При отсутствии необратимых процессов величина K_d , по данным Шуберта, не должна зависеть от соотношения объема раствора и навески v/m [6]. Нами были получены следующие данные по влиянию величины гранул сорбента на сорбцию циркония:

Размер гранул фосфата

олова, мм	0,03-0,08	0,08-0,1	0,1-0,25	0,25-0,5
K_{dZr}	1150	476	237	195

Если представить, что цирконий сорбируется главным образом поверхностным слоем сорбента, то увеличение K_d с ростом m можно объяснить повышением вероятности необратимой сорбции циркония при больших навесках фосфата олова.

Данные по влиянию концентрации циркония на степень его извлечения фосфатом олова из 2М HNO_3 можно использовать для грубой оценки емкости данного сорбента по цирконии из изотермы сорбции (рис.4).

Величина емкости сорбента по цирконии 0,4-0,6 мг-экв/г представляется вполне реальной при полной емкости фосфата олова

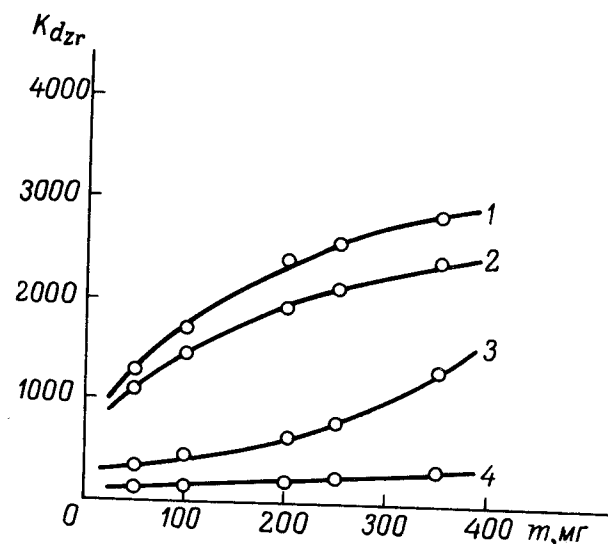


Рис.3. Зависимость K_{dZr} от величины навески сорбента. Концентрация HNO_3 : 1 - 4М; 2 - 2М; 3 - 1М; 4 - 0,4М.

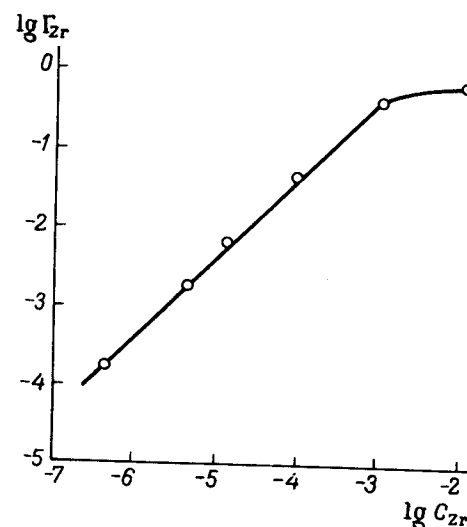


Рис.4. Изотерма сорбции циркония (IV) фосфатом олова (образец № 5) из 2 н. азотной кислоты.

I, 5-8, 7 мг-экв/г. Расчет емкости Γ при концентрации циркония больше 10^{-2} г-ион/л теряет смысл, так как даже при 2М концентрации HNO_3 средняя степень полимеризации циркония в растворе чрезвычайно высока и, кроме того, неизвестны ни величина заряда полимерных частиц, ни форма, в виде которой цирконий сорбируется фосфатом олова.

Радиовый институт им. В.Г. Хлопина
Ленинград

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. M e r z E. Untersuchungen mit Leitisotopen über die Ionenaustauschereigenschaften anorganischer Zinn- und Zirkoniumverbindungen. - Zs. Electrochem., 1959, Bd. 63, Nr. 2, S. 288-292.

2. I n o u e Yasuchi. Studies on the synthetic inorganic ion exchangers. I. Synthesis of stannic phosphate and some of its properties. - J. Inorg. Nucl. Chem., 1964, vol. 26, No 12, p. 2241-2253.

3. I n o u e Yasuchi. Studies of the synthetic inorganic ion exchangers. 11. The properties of stannic phosphate. - "Bull. Chem. Soc. Japan", 1963, vol. 36, No 9, p. 1316-1323.

4. П а р а м о н о в а В.И., С е р г е е в А.Н. Применение ионного обмена к изучению состояния вещества в растворе. 5. Изучение процесса комплексообразования циркония с азотной кислотой. - Журн. неорганической химии, 1958, т. 3, № 1, с. 215-221.

5. Н и к о л ь с к и й Б.П., Т р о ф и м о в А.М., П а н ф и л о в а Г.Г. Адсорбция циркония и ниобия силикагелем. - "Радиохимия", 1959, т. I, № 3, с. 288-289.

6. S c h u b e r t Y. The use of ion exchangers for the determination of physical-chemical properties of substances, particularly radiotracers in solution. - J. Phys. Colloid. Chem., 1948, vol. 52, No 2, p. 340-350.

ИОНООБМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛОВ ГЕТЕРОВАЛЕНТНЫМИ КОМПОНЕНТАМИ

В.И. Г р е б е н ц и к о в а, Р.В. Б р ы з г а - л о в а, Д.М. Р о г о з и н, И.В. Ч е р н и ц к а я

Процессы обособления изовалентных компонентов, когда один из компонентов находится в микроконцентрации, могут быть представлены простыми реакциями обмена катионов и охарактеризованы коэффициентом кристаллизации D , который по своему смыслу идентичен константе ионного обмена изовалентных компонентов при образовании смешанных кристаллов.

При образовании твердых растворов гетеровалянтными компонентами реакции ионного обмена могут иметь сложный характер, который определяется механизмом образования аномальных смешанных кристаллов. При образовании твердых растворов гетеровалянтными компонентами в результате эквивалентного обмена катионов без нарушения анионной части кристаллической решетки основного вещества распределение микрокомпонента между фазами будет описываться законом действующих масс в выражении идентичном уравнению Никольского для ионообменных процессов. В этом случае практически определяемый коэффициент кристаллизации D , показывающий обогащение или обеднение твердой фазы микрокомпонентом относительно основного вещества, будет зависеть от концентрации макрокомпонента. Зависимость коэффициента кристаллизации D от концентрации макрокомпонента может быть выражена уравнением Киргинцева $[1]$.

При образовании твердых растворов гетеровалянтными компонентами в результате обмена катионов с нарушением в анионной части кристаллической решетки основного вещества распределение микро-

компонента может быть описано также законом действующих масс с учетом изменения концентрации общего аниона в обеих фазах. В этом случае экспериментально определяемый коэффициент кристаллизации D может не зависеть от концентрации катиона макрокомпонента, но будет изменяться с изменением концентрации общего аниона.

Поэтому изучение зависимости коэффициента кристаллизации D от концентрации общего аниона и конкурирующего катиона макрокомпонента позволяет установить возможные варианты ионообменного механизма образования смешанных кристаллов гетеровалентными компонентами.

Экспериментальное изучение зависимости распределения микрокомпонента между кристаллической и жидкой фазами от концентрации катиона макрокомпонента при практически постоянной концентрации общего аниона может быть выполнено только при использовании метода изотермического снятия пересыщения соли основного вещества. При условии послынного роста кристаллов основного вещества, равновесного распределения микрокомпонента между каждым слоем в момент его отложения и всем объемом раствора, а также при отсутствии заметной диффузии в твердой фазе коэффициент кристаллизации для гетеровалентной примеси может быть рассчитан с помощью уравнения Дернера-Госкинса [2]. В этом случае смешанные кристаллы образуются в результате обмена в твердой фазе одного катиона макрокомпонента на один ион микрокомпонента с соответствующей перестройкой анионной части кристаллической решетки из-за требования электронейтральности решетки в целом.

Если смешанные кристаллы гетеровалентных компонентов образуются в результате эквивалентного обмена катионов без нарушения анионной части решетки основного вещества, то распределение мик-

рокомпонента при изотермическом снятии пересыщения будет подчиняться уравнению Гордона [3], которое является следствием применимости закона действующих масс к ионному обмену микро- и макрокомпонентов между каждым нарастающим слоем кристаллов и раствором.

Для исследования ионообменных процессов при образовании смешанных кристаллов гетеровалентными компонентами была выбрана система: оксалат тория - макрокомпонент, оксалат европия - микрокомпонент.

Как было показано в работах [4-5], процесс адсорбции европия на стабильной поверхности осадка гексагидрата оксалата тория, согласно классификации Кольтгоффа-Ратнера явлений адсорбции на кристаллических осадках [6-7], может быть отнесен к первичной обменной адсорбции. При совместном осаждении [4] или при перекристаллизации осадка оксалата тория в растворах, содержащих европий [8], в данной системе образуются смешанные кристаллы оксалатов тория и европия без нижней границы смешиваемости.

Зависимость захвата европия осадком оксалата тория от концентрации ионов тория была исследована методом изотермического снятия пересыщения. В табл. I приведены значения коэффициентов кристаллизации европия, полученные на основании нескольких экспериментов с различной концентрацией тория в исходном пересыщенном растворе и при практически постоянной концентрации оксалатных ионов, обеспечиваемой значительным избытком щавелевой кислоты по отношению к торию. Значения коэффициентов кристаллизации рассчитывались, во-первых, на основании предположения об образовании смешанных кристаллов в результате обмена одного иона тория на один ион европия (выполнимость уравнения Дернера-Госкинса), во-вторых, при предположении эквивалентного обмена трех ионов то-

рия на четыре иона европия (выполнимость уравнения Гордона).

Т а б л и ц а I

Зависимость коэффициента кристаллизации европия при изотермическом снятии пересыщения от начальной концентрации тория

$C_{Th},$ $M \cdot 10^{-5}$	Число опытов	λ	λ'
$C_{HNO_3} = 1 M$		$C_{H_2C_2O_4} = 0,05 M$	
7	6	$1,6 \pm 0,1$	$6,5 \pm 0,3$
2,7	5	$1,6 \pm 0,1$	$7,7 \pm 0,3$
1,8	3	$1,6 \pm 0,1$	$8,2 \pm 0,4$
1,2	2	$1,9 \pm 0,2$	$10,5 \pm 0,7$
0,5	2	$1,8 \pm 0,2$	$13,2 \pm 0,6$
$C_{HNO_3} = 1 M$		$C_{H_2C_2O_4} = 0,01 M$	
38	4	$0,6 \pm 0,04$	$2,0 \pm 0,1$
26	5	$0,6 \pm 0,06$	$2,3 \pm 0,1$
17	4	$0,7 \pm 0,06$	$2,6 \pm 0,2$
5	2	$0,7 \pm 0,1$	$3,1 \pm 0,3$
0,8	4	$0,6 \pm 0,06$	$4,1 \pm 0,4$

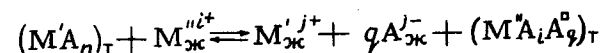
Примечание: λ рассчитана при условии обмена одного Eu^{3+} на один Th^{4+} ; λ' — четырех Eu^{3+} на три Th^{4+} .

Как видно из табл. I, при изменении концентрации тория в растворе коэффициент кристаллизации λ , рассчитываемый по уравнению Дернаера-Госкинса, сохраняет постоянное значение. Коэффициент уравнения Гордона λ' изменяется. Это позволяет нам, как наиболее вероятное, рассматривать механизм захвата европия осадком оксалата тория как обмен одного иона тория на один ион европия с возникновением дополнительных нарушений в анионной части кристаллической решетки.

Следует отметить, что вхождение европия в решетку оксалата тория происходит только с частичной дегидратацией. Как показал анализ состава смешанных кристаллов, количество воды, приходящееся на один внедряющийся ион европия, составляет ~ 8 молекул.

Распределение истинно изоморфного микрокомпонента плутония (IV) при изотермическом снятии пересыщения оксалата тория также описывается уравнением Дернаера-Госкинса, что подтверждает послойный рост кристаллов осадка при снятии пересыщения.

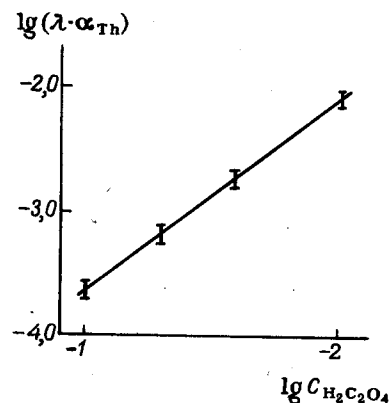
При захвате гетеровалентного микрокомпонента в результате обмена одного иона макрокомпонента на один ион микрокомпонента распределение микрокомпонента должно зависеть от концентрации общего аниона. Например, если предположить, что обмен сопровождается возникновением анионных вакансий для компенсации недостающего заряда европия, в соответствии с реакцией:



(A^o — анионная вакансия; M' — катион макрокомпонента; M'' — катион микрокомпонента; A'^- — анион; n, i — число анионов, приходящихся на один катион макро- и микрокомпонентов соответственно; q — число анионов, вытесняемых в раствор при внедрении одного иона микрокомпонента; $T, ж$ — соответственно твердая и жидкая фаза), то в соответствии с константой равновесия данной реакции коэффициент кристаллизации будет обратно пропорционален концентрации общего аниона в растворе в степени числа анионов, вытесняемых из твердой фазы одним ионом европия:

$$D = K/[A'^-]^q. \quad (I)$$

В действительности же, как показывает эксперимент, коэффициент кристаллизации с увеличением концентрации оксалатных ионов



Зависимость приведенного коэффициента кристаллизации европия от концентрации щавелевой кислоты в растворе.

увеличивается [5]. Если же учесть долю незакомплексованной формы тория в жидкой фазе (α_{Th}) с изменением содержания оксалатных ионов, то, как видно из рисунка, с увеличением концентрации щавелевой кислоты приведенный коэффициент кристаллизации $\lambda \cdot \alpha_{Th}$ уменьшается, как и можно было ожидать согласно уравнению (I). Тангенс угла наклона логарифмической зависимости коэффициента кристаллизации от концентрации щавелевой кислоты, характеризующий величину q в уравнении (I), оказался равным 1,5, что не имеет физического смысла, так как не соответствует разности зарядов ионов тория и европия. По-видимому, щавелевая кислота помимо комплексообразования с компонентами в растворе оказывает еще дополнительное действие на процесс захвата европия. Это сказывается прежде всего в следующей зависимости величины насыщения поверхности осадка оксалата тория европием от концентрации оксалатных ионов:

Концентрация $H_2C_2O_4$ в растворе, М $2,5 \cdot 10^{-3}$; $1 \cdot 10^{-2}$; $5 \cdot 10^{-2}$; 0,1
Отношение $Eu:Th$ на поверхности 0,29; 0,48; 0,67; 0,91

С увеличением концентрации оксалатных ионов количество европия на поверхности осадка оксалата тория, отвечающее насыщению поверхности увеличивается. Кроме того, нами была замечена способность осадка оксалата тория захватывать небольшое сверхэквивалентное количество щавелевой кислоты из раствора.

Т а б л и ц а 2

Сорбция щавелевой кислоты на поверхности осадка гексагидрата оксалата тория

Навеска $Th(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$, мг	$C_{H_2C_2O_4}$ в растворе над осадком, г-экв/л	Количество $H_2C_2O_4$ на поверхн. осадка, г-экв/г	Отношение количе- ства поглощенной $H_2C_2O_4$ к вели- чине обменной по- верхности
216	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$	0,22
288	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$4,3 \cdot 10^{-6}$	0,17
285	$2,17 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^{-6}$	0,14
345	$2,05 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-6}$	0,15
400	$1,17 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$	0,15
310	$2,15 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-6}$	0,12

В табл.2 показана сорбция щавелевой кислоты на поверхности осадка. Хотя абсолютное количество адсорбированной щавелевой кислоты ничтожно мало, однако оно составляет 15-20% от общей обменной поверхности осадка.

Радиовый институт им.В.Г.Хлопина
Ленинград

ЛИТЕРАТУРА

1. Киргинцев А.Н. Некоторые закономерности при образовании аномальных смешанных кристаллов. - Журн.неорган.химии, 1956, т.I, № 10, с.2390-2402.
2. Doerner H. A., Hoskins W. H. Coprecipitation of Ra and Ba sulphates. - J.Amer.Chem.Soc., 1925, vol.47, No3, p.662-675.
3. Gordon L., Ginsburg L. Coprecipitation studies with ferric periodate precipitated from homogeneous solution. - "Anal.Chem.", 1957, vol.29, No1, p.38-46.
4. Гребенщикова В.И., Брызгалова Р.В., Рогозин Ю.М. Захват европия осадком оксалата тория. - "Радиохимия", 1970, т.I2, № 5, с.705-710.
5. Гребенщикова В.И., Брызгалова Р.В., Рогозин Ю.М. и Черницкая И.В. Сорбция европия поверхностью осадка оксалата европия. - "Радиохимия", 1970, т.I2, № 6, с.824-829.
6. Ratner A. P. Contribution to the theory of adsorption of radioactive elements on polar crystals. - "Acta physico-chim.U.R.S.S.", 1939, vol.11, No3, p.475-483.
7. Kolthoff I. M. Theory of coprecipitation. The formation and properties of crystalline precipitates. - J.Phys.Chem., 1932, vol.36, No3, p.860-881.
8. Гребенщикова В.И., Брызгалова Р.В., Рогозин Ю.М. Применение метода частичной перекристаллизации для определения коэффициента кристаллизации λ в случае гетерогенного распределения микропримеси. 2. Система $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{Eu}^{(\text{III})}(\text{Pu}^{(\text{IV})}) - (\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O})$. - "Радиохимия", 1970, т.I2, № 6, с.819-824.

О ХАРАКТЕРЕ СОРБЦИИ ТРЕХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ ЦИРКОНИЛФОСФАТОМ В КИСЛЫХ СРЕДАХ

Л.Н.Филатова, С.Л.Новичкова,
Т.Н.Наумова

Несмотря на то, что в некоторых работах высказывались предположения о связи избирательности цирконилфосфата с прочностью металлфосфатных комплексов [1], систематического сопоставления этих характеристик не проводилось. В настоящей работе сообщается об экспериментальном подтверждении корреляции между устойчивостью ортофосфатных комплексов трехвалентных металлов и степенью их сорбции цирконилфосфатом, а также о некоторых особенностях их взаимодействия с данным сорбентом в сильноокислых средах.

Работа выполнялась на двух образцах аморфного цирконилфосфата, синтезированных по способу Амфлетта [2]. Отношение содержания фосфора к цирконии в обоих образцах было одинаковым ($= 1,72$), однако степень поперечной связанности отличалась вследствие различной температуры сушки: образец 1 высушивался при 80° , а образец 2 - при температуре 210° , т.е. в условиях, когда согласно [3] в заметной степени протекает конденсация кислых фосфатных групп с образованием P-O-P связей.

Для наиболее четкого выявления характера взаимосвязи между тенденцией металла к комплексообразованию с фосфатными группами и степенью его сорбции цирконилфосфатом было целесообразно выбрать для изучения ряд катионов, для которых склонность к образованию комплексов с фосфатсодержащими лигандами была бы наиболее характерной. Таковыми являются трехзарядные катионы с высоким ионным потенциалом - Al^{3+} , Sc^{3+} , Fe^{3+} , La^{3+} , Nd^{3+} , Ga^{3+} .

Распределение этих катионов между раствором и сорбентом изучалось в статических условиях при помощи радиоактивных изотопов Sc^{46} , Fe^{59} , La^{140} , In^{114} , Ga^{67} . Скорость счета исходных и равновесных растворов измерялась на установке „Волна“ со счетчиком МСТ-17. При изучении распределения алюминия концентрация металла в исходном и равновесном растворах определялась колориметрически по реакции с алюминоном. Время установления равновесия – 3 недели при периодическом перемешивании, размер частиц сорбента 0,06 – 0,09 мм. Сорбция проводилась из растворов 0,1 – 5 М хлорной кислоты, когда образование нерастворимых фосфатов полностью исключается. Зависимость коэффициентов распределения ряда катионов от их ионного радиуса изображена на рис. I. Вид этой зависимости в целом совпадает с рядом относительной устойчивости ортофосфатных комплексов трехвалентных металлов, выраженной в виде % вымывания фосфорной кислотой того или иного металла, поглощенного сульфокатионитом [4]. Такое сходство ряда избирательности с рядом относительной устойчивости ортофосфатных комплексов независимо от степени поперечной связанности сорбентов показывает, что сорбционные свойства цирконилфосфата тесно связаны с тенденцией металла к комплексообразованию с H_2PO_4^- -группами, входящими в его состав. Таким образом, из всей гаммы факторов, влияющих на избирательные свойства ZrP для трехвалентных металлов, решающей является способность металла к комплексообразованию с фосфатными лигандами.

Следует заметить, H_2PO_4^- -группы в составе ZrP проявляют более эффективные лигандные свойства, чем свободная ортофосфорная кислота. Так, образец I цирконилфосфата с малой величиной поперечной связанности и, следовательно, лучшей координационной доступностью фосфатных групп практически полностью извлекает

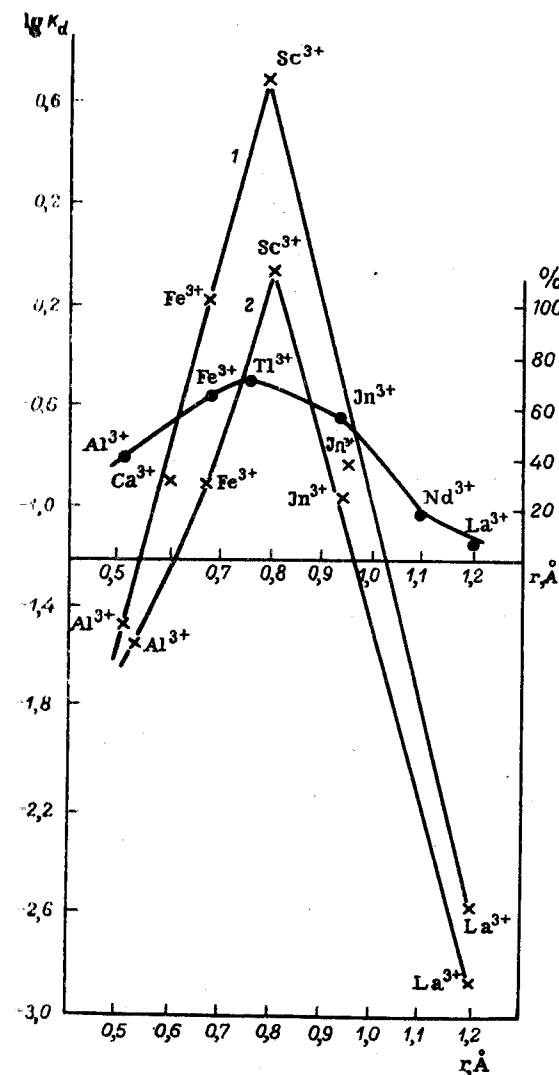


Рис. I. Зависимость сорбции металлов цирконилфосфатом и прочности фосфатных комплексов от ионного радиуса.

1, 2 – коэффициенты распределения ионов металлов на образцах цирконилфосфата: 1 и 2 соответственно. Кривая, отнесенная к правой ординате, выражает относительную прочность фосфатных комплексов в виде % вымывания металла с сульфокатионита фосфорной кислотой.

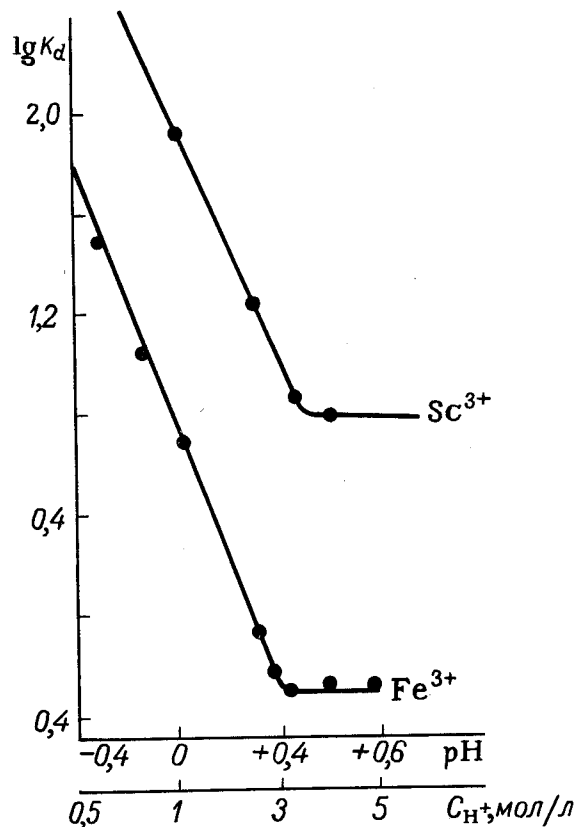


Рис.2. Зависимость коэффициентов распределения от кислотности раствора.

скандий из кислых растворов, содержащих значительные по сравнению с навеской сорбента количества ортофосфорной кислоты:

Концентрация H_3PO_4 в растворе, М	0;	0,05;	0,2;	0,4;	1,0;	2,0
Сорбция скандия, %	98,3;	99,1;	98,6;	98,6;	98,4;	96,3

Влияние полимерной неорганической матрицы на комплексообразующие свойства фосфатных групп может быть связано с эффектом

замещения у тетраэдрического атома фосфора [5]. Это влияние приводит к увеличению электронной плотности на фосфорильном кислороде и, следовательно, упрочнению связи P-O-Me. Об участии P-O-групп в образовании связей с металлами можно судить на основании зависимости K_d от C_{HClO_4} (рис.2). Из рис.2 видно, что до $C_{H^+} = 3M$ происходит ионообменная сорбция Me^{3+} с вытеснением H^+ из ZrP. В интервале 3-5 M $HClO_4$ K_d практически не изменяется, т.е. сорбция происходит за счет взаимодействия сольвата металла с P-O-группой сорбента.

Всесоюзный институт химических реактивов и особых чистых химических веществ
Москва

ЛИТЕРАТУРА

1. Lederer M., Ossicini L. The adsorption of metal ions on exchangers with phosphoric groups from perchloric acid solution. - J.Chromatogr., 1966, vol.22, No1, p.200-203.
2. Amphlett C. B., McDonald L. A., Redman M. J. Synthetic inorganic ion-exchange materials. I. Zirconium phosphate. - J.Inorg.Nucl.Chem., 1958, vol.6, No3, p.220-235.
3. Vesely V., Pekarek V. A study of sorption on zirconyl phosphate and changes of its properties at higher temperatures. - J.Inorg.Nucl.Chem., 1963, vol.25, No6, p.697-709.
4. Genge J.A.R., Salmon J. E. Ion-exchange studies of phosphates. Part III. Complex formation between trivalent metals and orthophosphoric acid. - J.Chem.Soc., 1959, No4, p.1459-1463.

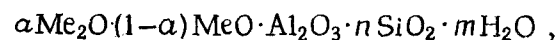
5. Х а д с о н Р. Структура и механизм реакций фосфорорганических соединений. Пер. с англ. М., „Мир“, 1967, 361 с. с черт.

КАТИОННЫЙ ОБЪЕМ НА ЦЕОЛИТАХ И ЕГО СПЕЦИФИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ

С.П.Ж д а н о в

В отличие от большинства ионообменников цеолиты являются кристаллическими материалами; эта их особенность при разнообразии структур их кремнеалюмоокислородных каркасов и общих закономерностях, управляющих изменениями химического состава кристаллов, делает цеолиты весьма интересными объектами для исследования процессов ионного обмена.

Состав любого цеолита может быть описан формулой общего вида:



в которой Me_2O — окисел щелочного металла; MeO — окисел щелочноземельного металла; n изменяется в пределах $2 \leq n \leq 10$, а m для разных природных и синтетических цеолитов изменяется от 2 до 12.

В каркасах цеолитов Si изоморфно замещается Al, находящимся в тетраэдрах, несущих избыточный отрицательный заряд, который компенсируется эквивалентным количеством щелочных и щелочноземельных катионов. Все эти катионы являются обменными и, следовательно, максимальная обменная емкость цеолитов может быть непосредственно определена из их химического состава. Очевидно, что обменная емкость цеолитов увеличивается вместе с увеличением содержания Al_2O_3 в их составе. В реальных природных и синтетичес-

ких цеолитах обменная емкость, рассчитанная на 1 г безводных кристаллов, изменяется от 2 до 7 мг-экв. Но если состав кристаллов определяет обменную емкость, то специфические черты ионообменного поведения цеолитов обусловлены особенностями структуры их кремнеалюмоокислородных каркасов и особенностями распределения обменных катионов по разным кристаллографическим позициям в решетке.

Благодаря тому, что рентгеновская техника теперь позволяет достаточно надежно определять позиции обменных катионов в цеолитах, они становятся уникальными модельными ионообменниками, на которых можно проследить за последовательностью замещения катионов в разных структурных позициях в процессе обмена, за изменениями позиций катионов в результате обмена и при дегидратации кристаллов. Возможности такого рода исследований отсутствуют для подавляющего большинства других ионообменников.

Общие черты структуры кремнеалюмоокислородных каркасов цеолитов

Структура почти всех известных природных и синтетических цеолитов в настоящее время расшифрована [1]. Кремнеалюмоокислородные каркасы цеолитов во всех случаях построены из связанных вершинами через общие кислороды кремне- и алюмоокислородных тетраэдров. Несмотря на существенное разнообразие архитектуры каркасов цеолитов, их общей особенностью является наличие системы каналов и полостей, сообщающихся с помощью разных по размерам „окон“. Эти окна образованы кольцами связанных кремне- и алюмоокислородных тетраэдров, и размеры их зависят от числа тетраэдров в кольце и конфигурации кольца. Для каркасов цеолитов известны четыре типа окон: шести-, восьми-, десяти- и двенадцатичленные. Диаметры самых малых шестичленных окон составляют 2,2 – 2,6 Å, диаметры са-

мых больших - от 6 до 7,5 Å. Наиболее часто встречающиеся в каркасах цеолитов восьмичленные кольца имеют диаметры от 2,7 до 5,7 Å [1].

Внутрикристаллические полости, ограниченные окнами разных размеров, являются местами расположения обменных катионов и молекул воды в цеолитах, которые в обычных условиях всегда присутствуют в кристаллах. Число молекул H_2O , приходящихся на один обменный одновалентный катион в разных цеолитах, может изменяться от одной до пяти. Эти молекулы воды в большинстве случаев входят в ближайшую координационную сферу катионов, и, следовательно, обменные катионы в цеолитах нельзя рассматривать как дегидратированные ионы. В отличие от многих других ионообменников цеолиты обладают жестким, ненабухающим каркасом, и содержание воды в них задается структурой каркаса, природой и количеством обменных катионов, а степень гидратации каждого катиона - его кристаллографической позицией.

Рентгеновские данные, особенно полученные в последнее время [1-6], показывают, что обменные катионы в цеолитах могут находиться в разных структурных положениях. На рис. I, по данным [2], схематически показаны кристаллографические позиции обменных катионов в решетке наиболее хорошо теперь изученного цеолита - фожазита. Его синтетические структурные аналоги, известные под названием цеолитов X и Y, находят теперь в разных катионных формах широкое практическое применение в адсорбции, хроматографии и особенно в катализе.

Структура фожазита может быть представлена образованной из связанных друг с другом особым образом кубооктаэдров (содалитовых блоков) или шестигранных призм. На рис. I схематически показаны 3 такие призмы и одна кубооктаэдрическая ячейка. Пять разных позиций могут занимать одно- и двухвалентные обменные катионы в фо-

жазите. Эти позиции на рис. I обозначены I, I', II', II и II*
Позиция I - внутри гексагональных призм; I' - у плоскости шестичленного кольца призмы в содалитовой ячейке; II' - в содалитовой ячейке у плоскости шестичленного кольца, являющегося входом в большую полость; II - у плоскости такого же кольца в большой полости и II* - внутри большой полости.

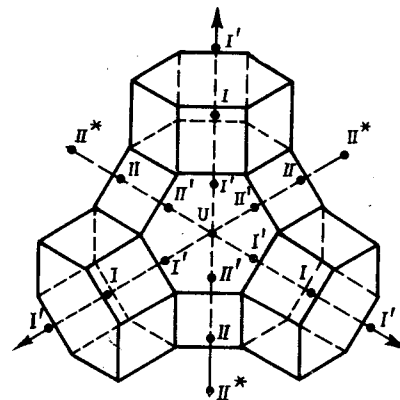


Рис. I. Позиции катионов в цеолитах типа фожазита. I - в центре гексагональной призмы; I' - в содалитовой полости у шестичленного кольца призмы; II' - в содалитовой полости у шестичленного кольца, разграничивающего большую и содалитовую полости; II - у этого же шестичленного кольца, но со стороны большой полости; II* - внутри большой полости

Т а б л и ц а I
Распределение катионов в гидратированных цеолитах NaX и природном фожазите

Цеолит	Общее к-во катионов на элементарную ячейку	Распределение по позициям в				Число неэквивалентных катионов	Литературная ссылка
		призмах	кубооктаэдрах	больш. полостях	II		
		I	I'	II'	II		
NaX синтетический	80	16	-	-	32	32	[3]
	88	9	8	-	24	47	[4]
Фожазит природный	48	-	17	-	-	26	[5]

В табл. I приведены фактические рентгеновские данные по распределению обменных катионов в фожазитах.

Из данных табл. I видно, что значительная часть обменных катионов в фожазитах остается нелокализованной. Эти катионы являются подвижными и располагаются вместе с окружающими их молекулами H_2O в больших полостях. Позиции локализованных катионов должны быть существенно различными не только по силе связи их с атомами каркаса, но и по доступности для поглощающихся при обмене катионов из раствора. Катионы цеолита, находящиеся в позициях I, I', II', в известной мере блокированы, поскольку окна, ведущие в кубооктаэдры и призмы, имеют малые размеры (около 2,2 - 2,4 Å). Катионы в позициях II и II* и подвижные гидратированные катионы в больших полостях должны более легко обмениваться, поскольку двенадцатиленные окна, ведущие в большие полости, имеют диаметры около 7,5 Å.

Такого рода распределение обменных катионов по позициям, в разной мере доступным для поглощаемых катионов из-за чисто стерических ограничений, имеет место и в структурах других цеолитов, например в структурах цеолитов: эрионита, оффретита и цеолита L [7,8], и это должно приниматься во внимание при исследовании катионного обмена на цеолитах в связи с возможным ионоситовым эффектом.

Ионоситовый эффект при обмене на цеолитах

Недоступность части или всех катионов, находящихся в цеолитах для обмена на катионы больших размеров из-за ограничений, обусловленных геометрией каркасов цеолитов, может быть причиной значительного понижения обменной способности цеолита или полного ее отсутствия при обмене на катионы с большими ионными радиуса-

ми. Явление такого рода, названное Баррером [9] ионоситовым действием, характерно для обмена ионов на цеолитах. Ионоситовая селективность проявляется в тех случаях, когда размеры обмениваемых катионов сравнимы с размерами входных окон, ведущих во внутрикристаллические полости цеолитов, или превосходят их. Эффект обнаруживается по резкому замедлению процесса обмена и его полному отсутствию в крайних случаях.

Ряд ионоситовой селективности может быть построен для любого цеолита. Баррер [10] отметил ионоситовый эффект для цеолитов с шести-, восьми- и двенадцатиленными окнами:

Ионообменник	Геометрия окна	Обменивается на:	Не обменивается на:
Ультрамарин	6-членное	K^+	Cs^+
Основной канкринит	6-членное	Pb^+	Cs^+
Шабазит	8-членное	Cs^+	$(CH_3)_4N^+$
Цеолит A	8-членное	$CH_3NH_3^+$	$(CH_3)_4N^+$
Фожазит	12-членное	$(CH_3)_4N^+$	$(C_2H_5)_4N^+$

Ионоситовый эффект отчетливо проявляется при обмене на комплексные ионы кобальта и хрома. Практически полное отсутствие обмена отмечено для цеолита A на ионы $Co(NH_3)_6^{3+}$ [II] и $Cr(H_2O)_6^{3+}$ [12] в то время, как на цеолитах X и Y обмен на эти ионы имеет место.

Проявлением ионоситового эффекта является неполнота обмена K^+ на Na^+ на синтетическом эрионите - оффретите, отмеченная в [13], так же как и неполнота обмена на другие катионы [17]. В этом случае около 20-25% ионов K^+ оказываются блокированными в канкринитовых полостях и из-за малых размеров ведущих в них окон (~1,8 Å) не обмениваются на другие катионы. Аналогичные случаи неполноты обмена K^+ , объясняемые ионоситовым действием, наблюдаются при обмене на цеолите L [8, II, 15].

Примером ограниченного ионоситового действия может быть обмен на Rb^+ и Cs^+ на цеолитах типа фожазита. Предельная степень обмена Na^+ в цеолитах X и Y по данным [14,16-19] и по нашим данным составляет лишь около 65-70%, что может быть объяснено невозможностью проникновения Rb^+ ($d = 2,96 \text{ \AA}$) и Cs^+ ($d = 3,38 \text{ \AA}$) через шестичленные окна для замещения Na^+ в позициях I и I'.

Ограниченное ионоситовое действие проявляется в цеолитах, в структуре которых ионообменные катионы занимают разные кристаллографические позиции, часть которых вследствие стерических ограничений оказывается недоступной для поглощаемых более крупных катионов.

Проявление термодинамической селективности при обмене ионов на цеолитах

Термодинамическая селективность обмена ионов на цеолитах выявляется при исследовании изотерм обмена. На рис.2 приведены изотермы обмена Na^+ на некоторые одновалентные катионы на цеолитах X и Y по данным [20], иллюстрирующие разные примеры селективности. Величины Z и S , отложенные по осям, представляют собой эквивалентные доли катионов соответственно в кристаллах цеолитов и в растворе. Из изотерм видно, что Ag^+ и Cs^+ селективно поглощаются Na-формами цеолита Y, тогда как в случае Li селективность во всем интервале изменения S отсутствует. В случае обмена на K^+ селективность обмена наблюдается лишь в начальной части изотермы.

Термодинамическая селективность цеолита по отношению к какому-либо катиону определяется изменениями свободной энергии Гиббса в процессе ионного обмена. Эти изменения складываются из разностей энергий взаимодействия обменивающихся ионов A и B с отрицательно заряженным каркасом цеолита, с одной стороны, и раз-

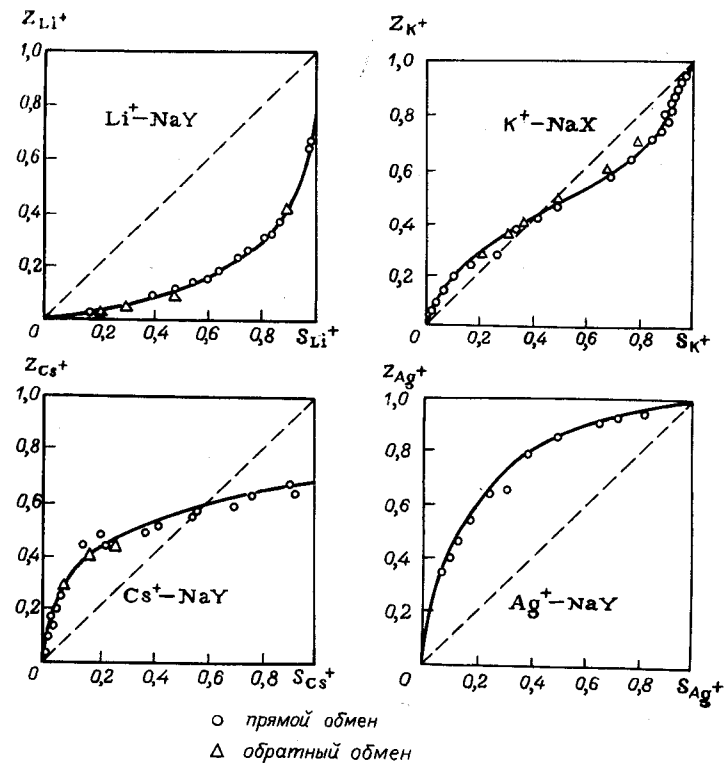


Рис.2. Изотермы обмена катионов на цеолитах типа фожазита, иллюстрирующие разные проявления селективности обмена (при $25^\circ C$, 0,1 н.растворы).

ностей энергий их гидратации в растворе и цеолите, с другой

$$\Delta G_{AB} = (G_A^u - G_B^u) - (G_A^{гид} - G_B^{гид}).$$

Эйзенман [21] рассчитал изменение свободной энергии при обмене разных катионов на стекле, допустив, что их взаимодействие со сложным анионом является кулоновским, и воспользовавшись для энергий гидратации катионов табличными значениями энтальпий гид-

ратации. Были построены зависимости изменения свободной энергии от эффективных радиусов r_a сложного аниона для разных катионов. Зависимости такого рода, пересчитанные для обмена Na^+ на другие щелочные катионы в [20], приведены на рис.3. Из кривых этого рисунка следует, что с изменением силы поля сложного аниона должны изменяться и ряды термодинамической селективности обмена катионов. По числу пересечений кривых возможны 11 рядов селективности, данных в подписи к рис.3.

Поскольку сила поля каркасов цеолитов зависит от содержания отрицательно заряженных алюмокислородных тетраэдров, число которых у разных цеолитов может существенно варьироваться, цеолиты представляют собой удобные объекты для исследования термодинамической селективности катионного обмена. По [20] известные ряды селективности обмена на цеолитах не нарушают упомянутые выше одиннадцать возможных случаев, однако существующие экспериментальные данные для цеолитов пока еще нельзя считать достаточно полными и надежными, чтобы их можно было использовать для окончательных сопоставлений.

Изменение позиций катионов в цеолитах при обмене и термообработке

При наличии в каркасах цеолитов фиксированных анионных групп в виде несущих избыточный электрон алюмокислородных тетраэдров существенным представляется вопрос о том, являются ли фиксированными также и обменные катионы. Для ионообменников, не обладающих кристаллической структурой, ответ на этот вопрос не может быть получен непосредственно из эксперимента. В случае цеолитов соответствующую информацию дают рентгеноструктурные исследования.

Как видно из табл.2, составленной по данным [6], катионы Na^+ , K^+ и Ag^+ , хотя и находятся в одних и тех же кристаллогра-

ΔF_{R_x} , ккал/экв

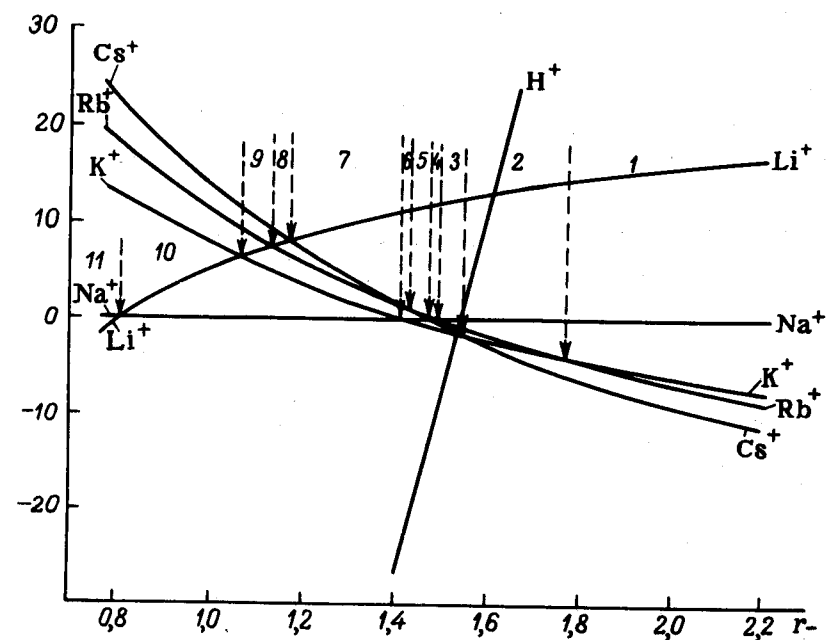


Рис.3. Изменение свободной энергии при обмене ионов Na^+ на другие одновалентные катионы, рассчитанное в зависимости от эффективного радиуса полианиона, и ряды селективности обмена.

Ряды селективности определяются последовательностью пересечения кривых.

Цифрами обозначены пределы изменения Z_- для каждого ряда селективности.

- 1- $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$; 2- $\text{Cs}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$;
 3- $\text{K}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$; 4- $\text{K}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Na}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Li}^+$;
 5- $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Li}^+$; 6- $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Li}^+$;
 7- $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Li}^+$; 8- $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Li}^+ > \text{Cs}^+$;
 9- $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Li}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$; 10- $\text{Na}^+ > \text{Li}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$;
 11- $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$.

Т а б л и ц а 2

Изменение позиций обменных катионов после ионного обмена на дегидратированном цеолите Y (общее количество катионов в элементарной ячейке 57)

Катионная форма	Распределение по позициям в			
	призмах	кубооктаэдрах		больших полостях
	I	I'	II'	II
NaY	7,5±0,5	19,5±0,5	-	30,0±0,5
KY	12,0±0,3	14,2±0,3	-	30,0±0,3
AgY	16,0±0,6	10,7±0,6	-	28,3±0,6

фических позициях, однако их распределение по этим позициям существенно различно. Из этих данных следует, что даже для катионов равной валентности энергетически выгодное распределение катионов по одним и тем же кристаллографическим позициям не одинаково.

Позиции обменных катионов существенно изменяются в результате нагревания цеолитов и их частичной или глубокой дегидратации.

Данные табл.3 свидетельствуют о том, что при изменении содержания воды в цеолитах происходит значительное перераспределение катионов по их кристаллографическим позициям. Этот процесс, по-видимому, обратим, но нужны дополнительные данные для подтверждения обратимости в разных случаях.

Т а б л и ц а 3

Изменение позиций обменных катионов в цеолитах в результате их гидратации

Цеолит	Состоя- ние гид- ратации	Распределение по позициям в					Лите- ра- тур- ная ссыл- ка
		призмах	кубооктаэд- рах		больших по- лостях		
			I	I'	II''	II	
Ca-фомазит	Гидрат.	-	9,7Ca	II,5Ca	-	2,2Ca	[22]
Ca-фомазит (475°С, 12час)	Дегидрат.	I4,2 Ca	2,6Ca	-	II,4 Ca	-	[23]
Na,Ce-фомазит	Гидрат.	-	18,Na	-	-	6Ce***	[24]
Na,Ce-фомазит	Дегидрат. (частично)	3,4Na	II,5Ce	-	10,7Na	-	[24]
LaX	Гидрат.	-	12 La	-	17La	4 La	[24]
LaX	Дегидрат. (частично)	-	30 La	-	-	-	[24]
SrX (400°С, 16час)	Дегидрат. (частично)	II,2Sr	7,0Sr	4,2Sr	19,5Sr	-	[25]
SrX (680°С, 16час)	Дегидрат.	6,1 Sr	12,0Sr	6,4Sr	20,3Sr	-	[25]

* Эта позиция отвечает центру двенадцатичленного кольца внутри больших полостей [24].

** Шесть других катионов периферии не локализованы.

Особенность обмена на редкоземельные катионы

Увеличившееся за последние годы внимание к получению и исследованию редкоземельных (РЗ) цеолитов обязано большой каталитической активности этих катионных форм цеолитов. Одной из особенностей обмена щелочных катионов в цеолитах на РЗ-катионы является неполнота обмена при комнатной температуре даже при очень длительном контакте с раствором солей редкоземельных металлов.

Этот результат объясняется трудностями диффузии через шестичленные окна цеолитов сильно гидратированных РЗ-катионов, имеющих размеры, значительно превышающие размеры окон [14]. При температурах около 100°C дегидратация катиона, требующая определенной энергии активации, становится возможной, а вместе с этим возможным становится проникновение дегидратированного катиона в кубо-октаэдрические полости цеолита и полное замещение щелочных катионов на редкоземельные катионы в цеолитах типа фожазита.

Другой особенностью обмена на РЗ-катионы является проявление кислотных свойств у дегидратированных РЗ-цеолитов, обязанных

гидроксилам в группах $\begin{array}{c} \text{HO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Al} \quad \text{Si} \end{array}$, спектроскопически проявляющих себя аналогично таковым у Н-форм цеолитов (полоса 3640 см⁻¹). Имеющиеся аналитические данные по составам РЗ-цеолитов свидетельствуют о вполне эквивалентном обмене: $\text{PZ}^{3+} + 3\text{NaX}$

$\rightleftharpoons \text{PZX}_3 + 3\text{Na}^+$ при полном равенстве суммы эквивалентов катионов и содержания Al в каркасе. Поэтому появление кислотных свойств не могло быть связано с частичным обменом щелочных катионов на протоны в сравнительно кислых растворах РЗ-солей или с участием в обмене частично гидратированных РЗ-катионов типа $[\text{PZ}(\text{OH})]^{2+}$.

Одним из принятых в настоящее время объяснений этого факта является допущение разложения РЗ-катионом остаточных молекул воды при дегидратации с образованием свободного гидроксила и протона, который, реагируя с каркасом, образует кислотную группу

$\begin{array}{c} \text{HO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Al} \quad \text{Si} \end{array}$, а освободившийся гидроксил частично компенсирует заряд РЗ-катиона.

Материалы, приведенные в этой статье, свидетельствуют о том, что привлечение результатов прямых структурных методов при исследовании особенностей катионного обмена на цеолитах может дать су-

щественно новую информацию о позициях, состоянии и поведении обменных катионов в кристаллах цеолитов.

Институт химии силикатов
им. Гребенщикова АН СССР
Ленинград

ЛИТЕРАТУРА

1. Meier W. M., Olson D. H. Zeolite frameworks.- In: Molecular sieve zeolites. The Second International Conference. Vol.1. Wash.Amer.Chem.Soc., 1971, p.155-170. (Advances in chemistry series No101).
2. Smith J. V. Faujasite-type structures. Aluminosilicate framework. Positions of cations and molecules. Nomenclature. - In: Molecular sieve zeolites. The Second International Conference. Vol.1. Wash.Amer.Chem.Soc., 1971, p.171-200. (Advances in chemistry series No101).
3. Broussard L., Shoemaker D. P. The structures of synthetic molecular sieves.- J.Amer.Chem.Soc., 1960, vol.82, No5, p.1041-1051.
4. Olson D. H. A reinvestigation of the crystal structure of the zeolite hydrated NaX. - J.Phys.Chem., 1970, vol.74, No14, p.2758-2764.
5. Baur W. H. On the cation and water positions in faujasite.- Amer.Mineralogist", 1964, vol.49, No5-6, p.697-704.
6. Eulenberger G. R., Shoemaker D. P., Keil J. G. The crystal structures of hydrated and dehydrated synthetic zeolites with faujasite aluminosilicate frameworks. I. The dehydrated sodium, potassium and silver forms. - J.Phys.Chem., 1967, vol.71, No6, p.1812-1819.

7. Gard J. A., Tait J. M. Structural studies on erionite and offretite. - In: Molecular sieve zeolites. The Second International conference. Vol.1. Wash.Amer.Chem.Soc., 1971, p.230-236 (Advances in chemistry series No101).

8. Barrer R. M., Villiger H. The crystal structure of the synthetic zeolite L. - Zs.Kristallogr., 1969, Bd.128, H.3-6, S.352-370.

9. Barrer R. M., Falconer J. D. Ion-exchange in feldspathoids as a solid-state reaction. - "Proc.Royal Soc. Ser.A. Math. and Phys.Sci.", 1956, vol.236, No1205, p.227-249.

10. Barrer R. M., Meier W. M. Structural and sieve properties of a synthetic crystalline exchanger. - Trans. Faraday Soc., 1958, vol.54, pt. 7, p.1074-1085.

11. Жданов С.П., Шубаева М.М., Пирятко М.М. Исследование обмена на комплексные ионы кобальта на синтетических цеолитах А, Х, У и L. - Докл.Акад.наук СССР, 1972, т.203, № 4, с.874-877.

12. Ходаков Ю.С., Михайкин И.Д., Нахшонов В.С. и др. Исследование структуры и термической устойчивости цеолитов типа А, Х, У, содержащих трехвалентный хром. - Изв.Акад.наук СССР. Сер.хим., 1969, № 3, с.528-529.

13. Жданов С.П., Новиков Б.Г. Условия получения и свойства синтетического эрионита и некоторых других высококремнеземистых цеолитов. - Изв.Акад.наук БССР. Сер.хим., 1966, № 1, с.44-58.

14. Sherry H. S. Cation exchange on zeolites. - In: Molecular sieve zeolites. The Second International conference. Vol.1. Wash.Amer.Chem.Soc., 1971, p.350-379. (Advances in chemistry series No101).

15. Шубаева М.А., Жданов С.П. Некоторые данные по катионному обмену на цеолитах в растворах с комплексными ионами кобальта. - Наст.сборник, с.182-191.

16. Barrer R. M., Rees L.V.C., Shamsuzzoha. Thermochemistry and thermodynamics of ion-exchange in a near-faujasite. - J.Inorg.Nucl.Chem., 1966, vol.28, No2, p.629-643.

17. Barrer R. M., Davies J. A., Rees L.V.C. Comparison of the ion-exchange properties of zeolites X and Y. - J.Inorg.Nucl.Chem., 1969, vol.31, No8, p.2599-2609.

18. Theng B.K.G., Vansant E., Uytterhoeven J. B. Ion-exchange in synthetic zeolites. I. Ammonium and some of its alkyl derivatives in Linde sieves X and Y. - "Trans. Faraday Soc.", 1968, vol.64, No552, pt.12, p.3370-3382.

19. Левина С.А., Ермоленко Н.Ф., Малахович Л.Н., Прокопович А.А. Исследование некоторых замещенных форм цеолита NaX - Докл.Акад.наук БССР, 1964, т.8, № 7, с.452-454.

20. Sherry H. S. The ion-exchange properties of zeolites. - In: Ion-exchange. A series of advances. Ed.by. J.B.Martinez. Vol.2. N.-Y., Dekker, 1969, p.89-133.

21. Eisenman G. Cation selective glass electrodes and their mode of operation. - Biophys.J., 1962, vol.2, No2, pt.2, p.259-323.

22. Bennett J. M., Smith J. V. Positions of cations and molecules in zeolites with the faujasite-type framework. III. Hydrated Ca-exchanged faujasite. - "Math.Res.Bull.", 1968, vol.3, No12, p.933-940.

23. Bennett J. M., Smith J. V. Positions of cations and molecules in zeolites with the faujasite-type framework. I. Dehydrated Ca-exchanged faujasite. - "Math.Res.Bull.", 1968, vol.3, No8, p.633-642.

24. Olson D. H., Kokotailo G. T., Charnell J. F. The crystal chemistry of rare earth faujasite-type zeolites. - J.Colloid and Interface Sci., 1968, vol.28, No2, p.305-314.

25. Olson D. H., Dempsey E. The crystal structure of the zeolite hydrogen faujasite. - J.Catalysis, 1969, vol.13, No2, p.221-231.

ОСОБЕННОСТИ ИОННОГО ОБМЕНА НА СИНТЕТИЧЕСКИХ ЦЕОЛИТАХ

М.А.Пионтковская, О.М.Тарануха,
Ф.М.Бобонич, И.Е.Неймарк,
П.Н.Галич, Я.С.Лебедев

Ионному обмену на цеолитах посвящено много работ [1-10]. В некоторых из них изучены [5,10] закономерности ионного обмена, в других [1-4,6-9] катионный обмен использован как путь модифицирования химического состава и изменения молекулярно-ситового действия синтетических цеолитов. При изучении ионного обмена на цеолитах отмечаются некоторые аномалии. К аномалиям относятся прежде всего гидролитическое разложение катионзамещенных форм при отмывке их от солей, являющихся продуктами обмена. Далее, подобно пермутамам [11], у цеолитов существует тесная связь обменной емкости с гидратацией соответствующих ионов. Известно, что с увеличением гидратационной способности иона уменьшается поглощение его обменником. Поэтому особенно прочная связь ионов с кристаллической решеткой возникает тогда, когда одновременно со связыванием ионов

происходит в дегидратации последних, или в случае, когда обмен идет не в водной среде.

Следует указать также, что при ионном обмене на цеолитах имеет место особый вид избирательности, основанный на ионоситовом действии [12,13,14]. Баррером [12,13] было показано, что в цеолите NaA обмен иона натрия на тетраметиламмонийный катион не происходит из-за большого размера катиона по сравнению с "окнами" полостей цеолита. В цеолите NaX по тем же причинам не происходит обмен иона натрия на ион $[(C_2H_5)_4N]^+$. Даже в том случае, если катион алкиламмония может проникнуть в элементарную полость, ее объем может оказаться недостаточным для размещения всех катионов, необходимых для нейтрализации заряда каркаса. Известно [15], что для нейтрализации заряда одной элементарной ячейки решетки цеолита NaX требуется 82 катиона натрия. Между тем в больших полостях элементарной ячейки этого цеолита (по расчетам Баррера) [12,13] может разместиться не более 30 катионов $[(CH_3)_4N]^+$. Следовательно, ионный обмен натрия в цеолите NaX на тетраметиламмонийный катион может пройти лишь на 40%.

В нашей работе [16] было показано, что на цеолитах CaX, CaY и HM наблюдается сверхэквивалентное поглощение четвертичных аминов из растворов их солей. Количество сверхэквивалентной порции зависит от типа кристаллической решетки и природы компенсирующего иона. Анализ равновесных растворов и цеолита, находящегося в контакте с раствором, позволил сделать вывод о том, что неэквивалентность ионного обмена обусловлена поглощением продуктов гидролитического разложения метиламмонийных солей. При больших концентрациях амина нарушение эквивалентности обмена на цеолитах наблюдали авторы [17,18]. В случае цеолитов сверхэквивалентное поглощение имело место во всем исследованном в [16] интервале

концентраций амина (от 0,01 до 0,50 г-экв/л).

Для выяснения наиболее вероятного распределения ионов в структуре цеолита, установления последовательности занятия компенсирующими ионами кристаллографических мест и для решения других важных вопросов ионного обмена нами использован метод ЭПР. Спектры ЭПР регистрировались на стандартном приборе 3-сантиметрового диапазона РЭ-1301. В качестве иона-индикатора взят ион двухвалентного марганца. Выбор этого катиона обусловлен тем, что ион Mn^{2+} может занимать все кристаллографические позиции катионов в структуре цеолитов, не вызывая заметного изменения параметров кристаллической решетки в процессе ионного обмена. Кроме того, спектры ЭПР Mn^{2+} в других кристаллических системах хорошо изучены [19].

Исследования проведены на цеолитах типа NaA, NaX, NaY и аморфных алумосиликатах, соответствующих по химическому составу цеолитам A, X и Y. Содержание марганца в синтезированных образцах было различным. Изучены также образцы, подвергавшиеся обратному обмену. Для их приготовления в цеолит вначале вводили ионы Mn^{2+} в количествах 67,0; 25,0 и 10,0% от обменной емкости, а затем марганец вытесняли ионами калия, пока содержание Mn^{2+} в образцах не достигало 1,0% от обменной емкости. Были сняты спектры ЭПР на разных катионных формах цеолита типа Y после вакуум-термической обработки при различных температурах откачки. Образцы для этих опытов приготовлены путем предельного замещения натрия в исходной форме катионами металлов первой группы (а также аммонием) и второй группы таблицы Менделеева с последующим введением в них ионов марганца (степень обмена по Mn^{2+} составляла 0,1 - 5,0% от обменной емкости).

При комнатной температуре и при содержании марганца 1,0% от

обменной емкости спектр ЭПР воздушно-сухого цеолита NaY не обнаруживает заметного разрешения (рис.1,а). Аналогичная картина наблюдалась в случае цеолита NaX. При низких температурах из-за заторможенного движения катионов Mn^{2+} и молекул воды возникает интенсивный сигнал с хорошо разрешенной сверхтонкой структурой, характерной для двухвалентного марганца (рис.1,б).

Подвижность этих ионов в гидратированных образцах можно оценить на основании анализа графика температурной зависимости интенсивности линий сверхтонкой структуры (СТС) сигнала ЭПР Mn^{2+} [20]. Излом кривых (рис.2) определяет температурную точку замораживания движений катионов. Существенно, что движения катионов замораживаются при той же температуре ($200^{\circ}K$), при которой, согласно данным ЯМР [21-23], происходит замерзание адсорбированной цеолитом воды. Специальными опытами было показано, что подвижность ионов Mn^{2+} в образцах, подвергавшихся обратному обмену, заметно выше, чем в образцах, полученных путем прямого обмена. Нами установлено, что в продукте обратного обмена с содержанием Mn^{2+} 1,0% от обменной емкости исходного цеолита NaY движения гидратированных ионов Mn^{2+} замораживаются приблизительно при $160^{\circ}K$. Отсюда следует, что ионы марганца в цеолите типа Y, подвергавшемся прямому и обратному обмену, занимают различные кристаллографические позиции. В связи с этим, на наш взгляд, интерес представляют результаты авторов [21,22], которые появление подвижных молекул воды объяснили наличием большого числа дефектов в структуре воды, замерзшей в порах цеолитов. Согласно [21, 22], движения указанных дефектов замораживаются при температуре $160^{\circ}K$. Очевидно, часть гидратированных ионов Mn^{2+} , оставшихся в образце после обратного обмена, при замерзании адсорбированной воды захватываются дефектами льдистой структуры.

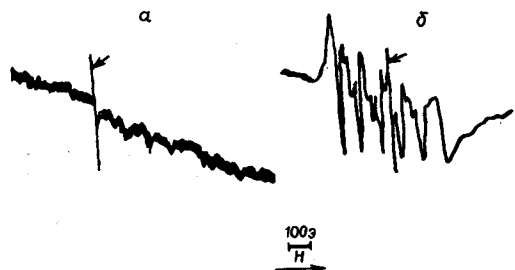


Рис.1. Зависимость вида спектра ЭПР катионов Mn^{2+} в цеолите типа Y от температуры измерения.
а - комнатная температура; б - температура жидкого азота.
Стрелками обозначен эталонный сигнал дифенилпикрилгидразила, ампула с которым помещалась рядом с ампулой с образцом.

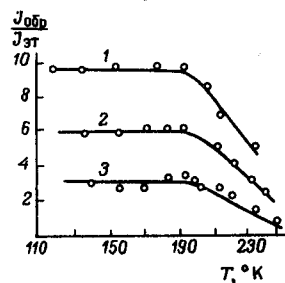


Рис.2. Температурная зависимость интенсивностей линий сверхтонкой структуры сигналов ЭПР Mn^{2+} в цеолите NaY.
Содержание Mn^{2+} в образцах: 1 - 0,1 %, 2 - 1,0 %, 3 - 3,0% от обменной емкости исходного цеолита.

Как показал наш эксперимент, обратный обмен на цеолитах типа А и X не происходит. Благодаря диполь-дипольному взаимодействию между ионами Mn^{2+} спектр ЭПР на цеолитах типа А и X после обратного обмена представляет собой широкий синглет. Обратный обмен в цеолитах А и X затруднен, по-видимому, потому, что в этих цеолитах расстояние между алюмоокислородными тетраэдрами меньше, чем в Y, вследствие чего связь двухвалентного марганца с анионным каркасом прочнее. Этот вывод представляет интерес, так как проливает свет на закономерности ионного обмена в цеолитах разных структурных типов. В цеолите типа А не удалось получить разрешенный сигнал ЭПР Mn^{2+} также при прямом обмене, несмотря на широкий диапазон исследованных составов (от 0,1 до 10,0% от обменной емкости NaA). Спектры ЭПР Mn^{2+} были сняты при различных температурах. Аналогичный результат был получен и в случае аморфных алумосиликатов, соответствующих по химическому составу цеолитам X и Y. Картина не изменилась после дегидратации данных образцов. Все это свидетельствует о возможном влиянии эффектов второго порядка, проявлению которых способствует искажение симметрии поля лигандов. Как показано в работах [24,25], эффекты второго порядка могут вызвать смазывание сверхтонкой структуры сигналов ЭПР в цеолитных образцах. При записи спектров ЭПР ионов Mn^{2+} в 3-сантиметровом диапазоне длин волн разрешенный сигнал в виде секстета возникает в случае локализации этих ионов в кристаллографических позициях, обладающих достаточно высокой симметрией поля. Для фюажитов такими местами являются центры гексагональных призм (места S_1) [26,27].

Интерес представляют опыты по дегидратации. Дегидратацию проводили в течение двух часов при температурах 200 и 400°C в вакууме 10^{-5} мм рт.ст. Спектры ЭПР регистрировались при темпера-

туре 77°К. Следует отметить, что для всех поликатионных форм цеолитов типа Y в гидратированном состоянии при температуре жидкого азота наблюдалась сверхтонкая структура спектра. Как видно из рис.3, спектр ЭПР цеолита Li,Na,MnY, дегидратированного при 400°С (содержание Mn^{2+} в образце 1,6% от обменной емкости NaY), имеет хорошее разрешение. Не наблюдается изменение вида спектра с изменением температуры измерения, что свидетельствует о расположении ионов Mn^{2+} в центре гексагональных призм. Аналогичный результат получен для цезий- и аммонийзамещенных форм. Эти данные позволили сделать вывод о том, что ионы лития, цезия и аммония с трудом замещают ионы натрия в позициях S_I . При исследовании цеолитов K,Na,MnY и Ba,Na,MnY, дегидратированных при 200 и 400°С, в спектрах ЭПР отсутствовала СТС. Этот факт указывает на то, что в дегидратированных образцах K,Na,MnY и Ba,Na,MnY ионы Mn^{2+} занимают позиции с низкой симметрией лигандного поля (кристаллографические места S_{II} и S_{III}).

Поведение стронций-, натрий- и кальцийсодержащих цеолитов оказалось более сложным. Распределение катионов в структуре этих форм зависит от режима термообработки. Например, в образце Na,MnY при малом содержании Mn^{2+} (0,1% от обменной емкости) (рис. 4,а), после дегидратации при 400°С сигнал с сверхтонкой структурой не наблюдался, в то время как при относительно большом его содержании (1,0% и выше) (рис.4,б) сигнал ЭПР, записанный как при комнатной температуре, так и при 77°К, был хорошо разрешенным. По-видимому, Mn^{2+} в образце с малым содержанием только частично занимал положение S_I и чувствительность радиоспектрометра позволяла обнаружить сигнал ионов Mn^{2+} , находящихся в S_I , только при большом их содержании. После дегидратации при 200°С сверхтонкая структура не регистрировалась в температурном интервале

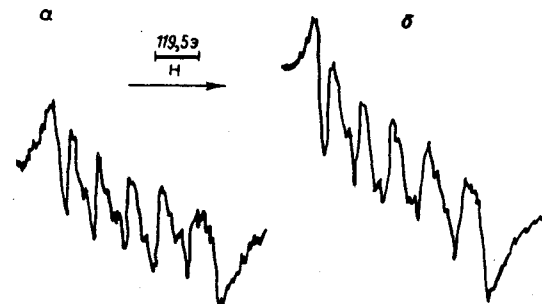


Рис.3. Спектры ЭПР Mn^{2+} в образце Li,Na,MnY, записанные при температурах: а - комнатной; б - температуре жидкого азота.

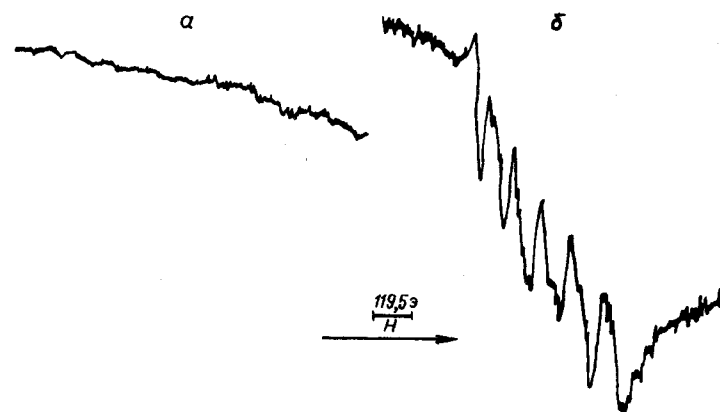


Рис.4. Спектры ЭПР Mn^{2+} в образцах Na,MnY. Содержание Mn^{2+} в образцах: а - 0,1%; б - 1,0%.

300-77°K ни при большом, ни при малом процентном содержании марганца в образцах. Это, вероятно, связано с тем, что при сравнительно низких температурах (200°С) ионы марганца не могут преодолеть активационный барьер для проникновения в позиции S_I .

Результаты, полученные в опытах по дегидратации, указывают на то, что при вакуум-термической обработке происходит миграция ионов двухвалентного марганца в позиции S_I из других кристаллографических мест. Существенно отметить, что наблюдаемое перемещение может быть использовано в процессе ионного обмена для увеличения степени замещения ионов натрия на ионы двухвалентного марганца. Миграцию катионов в результате нагрева цеолитов отмечали и другие авторы [26-29].

Институт физической химии
им. Л.В. Писаржевского АН УССР

Сектор нефтехимии при
институте высокомолекулярных соединений АН УССР

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Barrer R. M., Buser W., Grütter W. F. Synthetischer "Faujasit". Eigenschaften und Ionenaustauschcharakter. - "Helv. chim. Acta", 1956, vol. 39, No 2, p. 518-530.

2. Неймарк И.Е., Растрenenко А.И., Федоровская В.П., Плачинда А.С. Изменение адсорбционных свойств цеолитов в зависимости от степени обмена иона натрия на другие катионы. - В кн.: Синтетические цеолиты. Получение, исследование и применение. М., Изд-во Акад. наук СССР, 1962, с. 46-48.

3. Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г. Синтез и сорбционные свойства некоторых цеолитов. - В кн.: Синтетические цеолиты. Получение, исследование и применение. М., Изд-во Акад. наук СССР, 1962, с. 117-128.

4. Неймарк И.Е., Пионтковская М.А., Ауняш А.Е., Тютюнник Р.С. Синтез искусственных цеолитов и исследование их адсорбционных свойств. - Коллоид. журн., 1961, т. 23, № 4, с. 454-461.

5. Плачинда А.С. Некоторые особенности ионного обмена на цеолите типа А. - Укр. хим. журн., 1964, т. 30, № 10, с. 1027-1027.

6. Пионтковская М.А., Неймарк И.Е., Тютюнник Р.С. и др. Свойства магнийзамещенного цеолита. - Укр. хим. журн., 1965, т. 31, № 8, с. 761-767.

7. Пионтковская М.А., Неймарк И.Е., Ямoko Г.С. и др. О некоторых свойствах различных ионообменных форм цеолитов типа А. - В кн.: Цеолиты, их синтез, свойства и применение. (Материалы II Всесоюзного совещания по цеолитам). М.-Л., "Наука", 1965, с. 97-103.

8. Неймарк И.Е., Пионтковская М.А., Растрenenко А.И. Синтез и основные свойства различных ионообменных и изоморфнозамещенных форм цеолитов. - В кн.: Цеолиты, их синтез, свойства и применение (Материалы II Всесоюзного совещания по цеолитам). М.-Л., "Наука", 1965, с. 146-157.

9. Пионтковская М.А., Еременко А.М., Неймарк И.Е., Матяш И.В. Свойства металлзамещенных цеолитов. - Изв. Акад. наук БССР. Сер. хим. наук, 1966, № 1, с. 73-73.

10. Ширинская Л.П., Ермоленко Н.Ф., Плющевский Н.И. Электронно-микроскопическое исследование замещенных форм синтетического цеолита типа 4А. - В кн.: Ионообмен и сорбция из растворов. Минск, Изд-во Акад. наук БССР, 1963, с. 41-44.

11. Грисбах Р. Теория и практика ионного обмена. Пер. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1963, 499 с. с ил.

12. Barrer R. M. New selective sorbents: Porous crystals as molecular filters. - "Brit. Chem. Engng.", 1959, vol. 4, No 5, p. 267-279.

13. Barrer R. M. Some features of ion-exchange in crystals. - "Chem. and Ind.", 1962, No 28, p. 1258-1266.

14. Неймарк И.Е. Катионный обмен как средство химического и структурного модифицирования цеолитов. - Изв. Акад. наук СССР. Сер. хим., 1965, № 6, с. 959-968.

15. Дубинин М.М. О составе кубооктаэдрических структурных единиц синтетических цеолитов. - В кн.: Синтетические цеолиты. Получение, исследование и применение. М., Изд-во Акад. наук СССР, 1962, с. 86-90.

16. Неймарк И.Е., Пионтовская М.А., Денисенко Г.И. Алкиламмонийзамещенные цеолиты. - Укр. хим. журн., 1969, т. 35, № 1, с. 3-9.

17. Давыдов А.Т., Скоблионов Р.Ф. Зависимость обменной сорбции органических ионов от их строения. - Коллоид. журн., 1956, т. 18, № 1, с. 31-38.

18. Давыдов А.Т., Скоблионов Р.Ф. Зависимость обменной сорбции ионов от их строения. 2. Сорбция двухвалентных аминов. - Коллоид. журн., 1957, т. 19, № 2, с. 183-187.

19. Альтшулер С.А., Козырев Е.М. Электронный парамагнитный резонанс. М., Физматгиз, 1961, 368 с. с ил.

20. Тарануха О.М., Галич П.М., Лебедев Я.С. Дослідження рухливості катіонів Mn^{2+} у цеоліті типу У методом ЕПР. - Доповіді Акад. наук УРСР. Сер. Б, 1970, № 7, с. 610-616.

21. Иллидзе В.И., Киселев В.Ф., Серинини В.В. Исследование ЯМР протонов воды в цеолитах низких температурах. - Докл. Акад. наук СССР, 1965, т. 165, № 1, с. 1111-1114.

22. Иллидзе В.И. Исследование спектров ЯМР протонов в цеолитах при низких температурах. - В кн.: Цеолиты, их свойства и применение (Материалы II Всесоюзного совещания по цеолитам). М.-Л., Наука, 1965, с. 42-46.

23. Минк В.В., Матяш И.В., Пионтовский М.А. и др. Спектры ЯМР воды, адсорбированной на различных формах цеолитов типа А и X. - Журн. структ. химии, 1970, т. 11, № 1, с. 12-17.

24. Тихомирова Н.Н., Джашишвили Л.Г. Анализ спектров ЭПР ионов Mn^{2+} в синтетических цеолитах на частотах 9000 и 37500 мГц. - Журн. структ. химии, 1966, т. 7, № 6, с. 1111-1113.

25. Джашишвили Л.Г., Тихомирова Н.Н., Цицишвили Г.В. Параметры спектров ЭПР структурно неидентичных ионов марганца в решетке цеолита. - Журн. структ. химии, 1967, т. 8, № 3, с. 453-456.

26. Bagry T. I., Lay L. A. Selective exchange of cation sites in zeolites observed by electron spin resonance of Mn^{2+} . 1. Linde X. - J. Phys. Chem. Solids, 1966, vol. 27, No 11/12, p. 1831-1831.

27. Bagry T. I., Lay L. A. Selective exchange of cation sites in zeolites observed by electron spin resonance of Mn^{2+} . II. Linde Y. - J. Phys. Chem. Solids, 1968, vol. 29, No 8, p. 1405-1405.

28. Tung Shuo E., McIninch E. Zeolitic aluminosilicate. II. Surface oxide diffusion, dynamic (time variant) Lewis acids and catalytic activity with hexane on dicationized Y. - J.Catalysis, 1968, vol.10, No2, p.175-182.

29. Миначев Х.М., Мирзабекова Н.В., Богомоллов В.И., Исаков Я.И. К вопросу о миграции катионов в фюазитах. - Изв.Акад.наук СССР. Сер.хим., 1969, № 10, с.2346.

ПРИМЕНЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ЦЕОЛИТОВ ДЛЯ ИОНООБМЕННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСЕЙ ИОНОВ

А.М.Толмачев, В.А.Федоров,
И.В.Баранова

Использование ионоситовых свойств синтетических цеолитов для эффективного разделения смесей ионов и изотопов представляет весьма интересным. Поэтому нами было проведено подробное исследование кинетики [1], равновесия [2-7] и некоторых закономерностей динамики [8-9] ионного обмена на промышленных образцах формованных цеолитов типа А и X. При этом особое внимание было уделено вопросу устойчивости кристаллической решетки цеолитов в процессах ионного обмена [10]. Было показано, что синтетические цеолиты являются высокоэффективными ионообменниками и могут успешно применяться для разделения смесей катионов, что было подтверждено на примере элюативного разделения ионов щелочных металлов [11] и выделения Rb^+ из его смеси с K^+ , Na^+ , Cs^+ [12] на противоточной непрерывнодействующей ионообменной установке [13]. Подробное обсуждение этих работ дано в [14].

Одним из основных факторов, определяющих эффективность

ионообменного разделения, является избирательность ионита к одному из равноценных ионов. При этом существенное значение имеет не только величина однократного коэффициента разделения (α), характеризующего избирательность ионита, но и его зависимость от соотношения компонентов в разделяемой смеси, растворителя, концентрации раствора, температуры и т.д.

Результаты, полученные нами ранее [2-7], показывают, что величина α (для обмена равновалентных ионов $\alpha \equiv K$, где K - коэффициент равновесия) для различных пар ионов щелочных металлов, как правило, заметно уменьшаются при увеличении доли более сильно сорбируемого иона. При этом изотермы ионного обмена часто имеют S-образную форму, что в соответствии с [15] создает известные трудности при выборе смесей ионов, которые могут быть разделены в противоточной ионообменной установке.

Это обстоятельство, а также тот факт, что цеолиты типа А и X устойчивы только в нейтральных и щелочных растворах (при условии, что цеолиты формируются в гранулы без добавления связующего [16]), ограничивают в известной степени область применения цеолитов в качестве ионитов. Несомненно, однако, что синтез новых и, в частности, кислотоустойчивых образцов цеолитов и совершенствование методов их формования в гранулы будут непрерывно расширять область их применения в качестве ионитов.

Сравнение избирательности цеолитов и органических ионитов можно провести на основании данных табл. I, в которой приведены значения рассчитанных нами термодинамических констант равновесия ионного обмена $[K]$ различных пар ионов на цеолитах [5,6] и соответствующие коэффициенты равновесия K на органических ионитах КУ-1 и КУ-2 [17,18].

Т а б л и ц а I

Сравнение избирательности цеолитов и органических ионитов

Система	Цеолит А	Цеолит X	КУ-1	КУ-2
$\text{Li}^+ + \text{NH}_4\text{R}$	0,13	0,16	-	0,48
$\text{Na}^+ + \text{NH}_4\text{R}$	1,13	1,90	-	0,69 (1,45)
$\text{K}^+ + \text{NH}_4\text{R}$	1,65	2,75	-	1,10
$\text{Rb}^+ + \text{NH}_4\text{R}$	0,70	1,86	-	1,20 (0,83)
$\text{Cs}^+ + \text{NH}_4\text{R}$	0,30	0,36	-	1,27 (0,79)
$\text{Na}^+ + \text{KR}$	0,76	-	0,50	0,63
$\text{K}^+ + \text{LiR}$	12,90	-	-	2,55
$\text{Rb}^+ + \text{KR}$	0,38	0,55	1,40 (0,71)	1,04 (0,96)
$\text{Cs}^+ + \text{RbR}$	0,30	0,20	1,55 (0,65)	1,04 (0,96)

Пр и м е ч а н и е: В скобках приведены значения $1/K$.

Приведенные данные показывают, что ряды избирательности цеолитов отличаются от ряда избирательности для органических ионитов:

Цеолит А $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Li}^+$

Цеолит X $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Rb}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Cs}^+ > \text{Li}^+$

Органические иониты КУ-1 и КУ-2 ... $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$

Это обстоятельство существенно расширяет возможности ионообменного разделения ионов, так как при разделении многокомпонентных смесей на противоточной ионообменной установке $[13]$ в чистом виде могут быть получены лишь наименее и наиболее сильно сорбируемые компоненты. Из данных табл. I видно также, что избирательность цеолитов ($\bar{K}$ характеризует "среднюю" избирательность цеолитов, которая может меняться с изменением состава смеси), как правило, в 1,5-4 раза выше по сравнению с КУ-1 и КУ-2. Следует подчеркнуть высокую селективность цеолитов по отношению к

ионам $\text{Rb}^+, \text{K}^+, \text{Cs}^+$, разделение которых имеет большое практическое значение.

Эффективность применения ионита для разделения смеси ионов в значительной степени определяется максимальной производительностью ионообменной установки, которая может быть достигнута при ее использовании. Производительность установки будет тем выше, чем больше величина вводимого в установку потока разделяемой смеси (г/сек/мин) и чем больше возможная доля отбора чистых целевых компонентов (в процентах к вводимому потоку смеси ионов).

Данные, приведенные в табл. 2, 3, 4 показывают, что применение ионитов позволяет значительно повысить производительность ионообменной установки.

Т а б л и ц а 2

Зависимость коэффициентов разделения от концентрации внешнего раствора для цеолитов и КУ-1

Концентрация раствора (н.)	$\bar{K}_{\text{Rb}^+}^{\text{Cs}^+}$			$\bar{K}_{\text{K}^+}^{\text{Rb}^+}$		
	Цеолит А	Цеолит X	КУ-1	Цеолит А	Цеолит X	КУ-1
0,1	0,3	0,2	1,55	0,38	0,55	1,40
0,11	-	-	1,40	-	-	-
0,15	-	-	1,30	-	-	-
0,2	-	-	-	-	-	1,22
1,0	0,3	0,2	1,19	0,38	0,55	1,19

Т а б л и ц а 3

Удельные веса (d г/см³) и обменные емкости (E мг-экв/см³) для цеолитов и набухших органических ионитов КУ-1 и КУ-2

Катион- ная форм- ма	Цеолит А		Цеолит X		КУ-1		КУ-2	
	d	E	d	E	d	E	d	E
Li ⁺	2,24	2,40	1,88	2,16		0,71		1,70
Na ⁺	2,14	2,78	2,04	2,52		0,70		1,70
K ⁺	2,19	3,06	2,05	2,54	1,3-1,7	0,72	1,2-1,4	2,00
Rb ⁺	2,31	3,14	2,18	3,08		-		-
NH ₄ ⁺	2,09	3,00	1,92	2,36		0,73		2,10
Cs ⁺	2,58	2,78	2,19	3,10		0,81		-

Т а б л и ц а 4

Доли отбора Rb⁺ в процентах к вводимому потоку смесей Rb⁺, K⁺ и Rb⁺, Cs⁺ для цеолитов и КУ-1 (0,1 н.растворы)

Rb ⁺ во вводимой смеси, %	Смесь K ⁺ , Rb ⁺			Смесь Rb ⁺ , Cs ⁺	
	Цеолита А	Цеолит X	КУ-1	Тип X	КУ-1
0,5	0,3	0,2	0,2	2,0	0,2
10,0	5,2	4,5	3,9	29,0	3,6
50,0	26,0	23,0	17,0	67,0	18,0
90,0	49,0	44,0	26,0	78,0	31,0
99,5	51,0	50,0	28,0	80,0	35,0

Поскольку максимально допустимые скорости подачи раствора в установку определяются началом флюидизации ионита, цеолиты за счет больших удельных весов повышают этот предел в 1,5-2 раза. Кроме того, коэффициент равновесия в случае цеолитов в отличие от органических ионитов не зависит от концентрации раствора. Это позволяет, не уменьшая селективности, вводить в установку в 5-10

раз более концентрированные растворы. При этом обменная емкость цеолитов (мг-экв/см³) в 2-3 раза больше, чем для КУ-1 и КУ-2, что позволяет проводить процесс при меньших скоростях движения твердой фазы.

В целом в случае цеолитов поток разделяемой смеси, вводимый в установку, может быть в 10-20 раз больше, чем в случае органических ионитов.

При этом, как видно из табл.4, доли отбора целевых компонентов в случае цеолитов также в 2-10 раз больше. Это является естественным следствием высокой селективности цеолитов.

Таким образом, применение цеолитов позволяет в ряде случаев повысить общую производительность установки в несколько десятков раз.

Важной технологической характеристикой разделительной установки является, как известно, высота эквивалентной теоретической ступени (ВЭТС). Соответствующие данные [18,19] приведены в табл.5.

Т а б л и ц а 5

Значение ВЭТС (см) для различных систем при элюровании 0,1 н.растворами NH₄Cl и KCl со скоростью 2,4 см/мин.

Элюируе- мый ион	NH ₄ Cl			KCl		
	Цеолита А	Цеолит X	КУ-2	Цеолита А	Цеолит X	КУ-2
Li ⁺	2,8	3,2	0,7	3,4	3,7	1,0
Na ⁺	2,4	2,7	0,6	2,9	3,2	0,9
K ⁺	1,5	1,7	0,4	-	-	-
Rb ⁺	1,4	1,5	0,4	2,0	2,2	0,6
Cs ⁺	1,3	1,4	0,4	1,9	2,1	0,6
NH ₄ ⁺	-	-	-	2,1	2,3	0,7

Размер частиц ионитов был во всех случаях одинаков (0,25-0,5 мм). Из табл.5 видно, что ВЭТС в случае цеолитов в 3-5 раз

больше, чем для КУ-2. Однако этот недостаток цеолитов в значительной степени компенсируется высокими значениями коэффициентов равновесия, что приводит к тому, что необходимые высоты ионообменных колонн при использовании цеолитов оказываются такими же, как и при использовании органических ионитов (а иногда и меньшими). Кроме того, известно [8,9], что при одинаковой величине потока (г-экв/мин) ВЭТС будет меньше при подаче более концентрированного раствора с меньшей скоростью. Как уже отмечалось, цеолиты позволяют проводить разделение из более концентрированных растворов, при меньших скоростях взаимного перемещения фаз, т.е. в условиях, когда ВЭТС относительно малы.

Проведенное сравнение показывает, что синтетические цеолиты являются высокоэффективными ионитами и должны найти широкое применение в ионообменной практике, конечно с учетом ограничений, которые были обсуждены выше. Так, в работах [12,14] была показана высокая эффективность использования цеолитов для выделения Rb^+ и Cs^+ из их смесей друг с другом, а также с K^+ и Na^+ .

Дальнейшее увеличение эффективности цеолитов как ионообменников может быть достигнуто при проведении ионного обмена из смешанных водно-органических растворителей. При этом основное отличие цеолитов от органических ионитов состоит в том, что молекулы органического растворителя (ацетон, спирты, фенол, пиридин и т.п.) не могут проникать в фазу цеолита типа А, что делает весьма интересным термодинамическое изучение таких систем.

В качестве примера укажем на возможность применения водно-фенольных растворов для повышения коэффициента разделения Rb^+ и Cs^+ за счет того, что слабее сорбирующиеся ионы цезия образуют с фенолом более прочные комплексы, чем рубидий [19].

Т а б л и ц а 6

Зависимость $K_{NH_4}^{K^+}$ при степени обмена 0,5 от состава растворителя для цеолита А *

Содержание органич. растворителя, об. %	Вода - Ацетон		Вода - Этанол
	$C_{K^+ + NH_4^+} = 0,1$ н.	$C_{K^+ + NH_4^+} = 0,026$ н.	$C_{K^+ + NH_4^+} = 0,1$ н.
0	1,6	1,6	1,6
20	1,9	2,3	2,0
40	2,4	2,6	2,7
60	3,0	3,3	3,5

* В цеолите $K^+ : NH_4^+ = 1 : 1$

В табл.6 приведены полученные нами предварительные результаты по зависимости коэффициента разделения модельной смеси хлоридов аммония и калия от состава водно-органического растворителя (вода-ацетон, вода-этанол) на цеолите типа А. Полученные результаты показывают, что введение органического растворителя не только существенно влияет на величину K , но и меняет зависимость $K=f(N_i)$, что открывает новые возможности при выборе систем для разделения.

Весьма перспективным представляется применение цеолитов для извлечения из растворов малых количеств ценных компонентов (Ag^+ , Au^+ , Rb^+ и т.п.), а также очистки растворов от радиоактивных примесей. Высокая термическая стабильность цеолитов позволяет использовать их при проведении ионообменных процессов в расплавах до температур 400-600°C.

Московский государственный университет

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Панченков Г.М., Толмачев А.М. Синтетические цеолиты как ионообменники. I. Изучение кинетики ионного обмена. - "Кинетика и катализ", 1963, т.4, № 6, с.853-858.

2. Толмачев А.М., Федоров В.А. и Панченков Г.М. Синтетические цеолиты как ионообменники 3. Получение различных катионных форм цеолита типа А. - Журн. физ. химии, 1963, т.37, № II, с.2548-2550.

3. Федоров В.А., Толмачев А.М., Панченков Г.М. Изучение равновесия обмена одновалентных ионов на синтетическом цеолите типа А. - Журнал физ. химии, 1964, т.38, № 5, с.1248-1253.

4. Толмачев А.М., Федоров В.А., Панченков Г.М. Исследование ионообменных свойств синтетического цеолита типа А. - В кн.: Исследование свойств ионообменных материалов. М., "Наука", 1964, с.88-95.

5. Толмачев А.М., Федоров В.А., Панченков Г.М. Определение коэффициентов активности одновалентных ионов в синтетическом цеолите типа А. - Вестн. Моск. ун-та. Сер.2. Химия, 1964, № 4, с.7-12.

6. Толмачев А.М., Федоров В.А. Изучение ионообменных свойств цеолита типа X. - Журн. физ. химии, 1965, т.39, № 9, с.2259-2264.

7. Толмачев А.М., Федоров В.А. Изучение равновесия обмена ионов кальция и аммония на синтетических цеолитах. - Вестн. Моск. ун-та. Сер.2. Химия, 1966, № 4, с.34-38.

8. Толмачев А.М., Федоров В.А., Панченков Г.М. О зависимости ВЭТТ в ионообменной хроматографии от подвижности ионов. - Журн. физ. химии, 1965, т.39, № 5, с.1168-1170.

9. Толмачев А.М., Федоров В.А.,

Панченков Г.М., Зуева Н.Н. О расчете ВЭТТ в ионообменной хроматографии по значениям подвижности ионов. - Журн. физ. химии, 1965, т.39, № 7, с.1780-1783.

10. Толмачев А.М., Зотова Т.В., Федоров В.А., Мирский Я.В. Об устойчивости кристаллической решетки различных катионных форм цеолитов типа А и X. - Журн. физ. химии, 1966, т.40, № 10, с.2598-2600.

11. Толмачев А.М., Денисова Л.В., Федоров В.А., Панченков Г.М. Элютивное разделение ионов щелочных металлов на синтетическом цеолите типа А. - Вестн. Моск. ун-та. Сер.2. Химия, 1964, № 2, с.20-22.

12. Горшков В.И., Федоров В.А., Толмачев А.М. Использование синтетического цеолита типа А для очистки рублия от калия, цезия и натрия непрерывным противоточным ионообменным методом. - Журн. физ. химии, 1966, т.40, № 7, с.1436-1439.

13. Горшков В.И., Кузнецов И.А., Панченков Г.М. Непрерывный противоточный ионообменный метод разделения. - Докл. Акад. наук СССР, 1962, т.143, № 3, с.643-645.

14. Федоров В.А. Ионообменные свойства синтетических цеолитов типа А и X. - Автореф. дисс. на соискание учен. степени канд. хим. наук. М., 1964, 162 с. (Моск. гос. ун-т им. М.В. Ломоносова).

15. Толмачев А.М., Горшков В.И., Панченков Г.М. К вопросу о динамике обмена ионов разной валентности. - Журн. физ. химии, 1963, т.37, № 7, с.1635-1636.

16. Мирский Я.В., Дорогочинский А.3. Гранулированные синтетические цеолиты, не содержащие связующих

веществ. - Докл.Акад.наук СССР, 1966, т.170, № 3, с.644-647.

17. Кузнецов И.А., Кустова Л.В., Горшков В.И., Панченков Г.М. Равновесие обмена катионов щелочных металлов на катионитах КУ-1 и КУ-2. - Вестн.Моск.ун-та". Сер.2.Химия, 1963, № 2, с.10-13.

18. Горшков В.И., Панченков Г.М., Савенкова Н.П., Савостьянова С.У. Непрерывный противоточный ионообменный метод разделения рубидия и цезия на катионите КУ-1. - Журн.неорган.химии, 1963, т.8, № 12, с.2800-2805.

19. Кузнецова Е.М., Медведева Л.В. Коэффициенты распределения и однократного разделения при экстракции из водного раствора солей цезия и рубидия фенолом с использованием различных разбавителей. - Журн.физ.химии, 1969, т.43, № II, с.2903-2906.

20. Горшков В.И., Королев Ю.З., Шабанов А.А. Влияние добавок органических растворителей на равновесие ионного обмена.3. Влияние метанола и фенола на равновесие обмена ионов цезия и рубидия. - Журн.физ.химии, 1966, т.40, № 8, с.1878-1883.

ИОНООБМЕННЫЕ СВОЙСТВА МОРДЕНИТА

М.М.Дубинин, Б.А.Баран, И.М.Беленькая, И.И.Криштофори

Ионообменные свойства цеолитов представляют самостоятельный интерес с точки зрения теории и практики ионного обмена; цеолиты являются одним из важных классов неорганических ионообменников, отличающихся жестким ненабухающим каркасом и микропористостью, обуславливающей в ряде случаев ионоситовый, а также молекулярно-

ситовый эффект [1]. С другой стороны, ионный обмен служит мощным средством модифицирования кристаллов, что приводит к изменению адсорбционных, каталитических и молекулярно-ситовых свойств цеолитов [2].

Мы использовали ионный обмен для получения модифицированных адсорбентов на основе высококремнистого цеолита - морденита. Процесс обмена катионов на водород и в случае высококремнистых цеолитов связан с деалюминированием [3,4,5], которое может протекать достаточно глубоко без разрушения основного кристаллического скелета, но с некоторым изменением пористой структуры кристаллов.

Морденит (природный и синтетический) представляет собой кристаллический пористый алюмосиликат ромбической структуры. "Идеализированный" состав элементарной ячейки выражается формулой $Me_{2/n}Al_8Si_{40} \cdot 6H_2O$, где n - валентность металла (Me - в природном мордените Na, K, Ca, в синтетическом - Na). Кристаллическая структура морденита была расшифрована Мейером [6]. Локализация обменных катионов в мордените полностью не установлена. По Мейеру в Na-форме морденита четыре из восьми ионов Na^+ расположены на стыках боковых каналов, открывающихся из соседних главных каналов; остальные четыре, вероятно, находятся в больших каналах.

Баррер показал [7], что в мордените в общем довольно легко протекают реакции ионного обмена на одно- и двухзарядные катионы.

Объектами нашего исследования служили природный морденит Сибирской платформы и синтетический, опытно-промышленного производства, в Na-форме (NaM). Для получения водородных форм были также использованы некоторые катионозамещенные синтетического морденита, полученные нами путем пятикратной обработки его 1,5 н.

растворами хлоридов соответствующих катионов при температуре кипящей водяной бани и постоянном энергичном перемешивании; продолжительность одной обработки 90 мин. Степень обмена Na^+ на соответствующие катионы такова:

Катион NH_4^+ K^+ Li^+ Ba^{2+} Ca^{2+} Mg^{2+}
 Степень обмена, % ... 97,5 98,0 87,0 82,6 74,0 56,5

Как это видно из приведенных данных, в случае NH_4^+ и K^+ был достигнут практически полный обмен. Катионы по степени обмена располагаются в той же последовательности, что у Баррера для природного морденита [7] в соответствии с возрастанием радиусов гидратированных ионов.

Для получения водородных форм морденита исходные образцы подвергали действию соляной кислоты. Водородная форма морденита перспективна как адсорбент и катализатор. В отличие от морденита при обмене катионов на водород в низкокремнеземных цеолитах происходит перестройка структуры, приводящая к разрушению их кристаллической решетки. В настоящее время считается, что атака протона разрывает одну связь $\text{Al}-\text{O}$, причем алюминий переходит в трехкоординатное состояние, а водород входит в состав гидроксила, связанного с кремнием [8]. Кроме этого действие кислоты во всех случаях вызывает в той или иной мере деалюминирование (табл. I).

Сохранение кристаллической структуры у всех образцов проверено рентгенографически. Анализ данных табл. I показывает, что синтетический морденит легко переходит в водородную форму (НМ), причем деалюминирование в выбранных условиях очень мало. Обмен катионов природного морденита очень затруднен. Во всех случаях основная масса катионов обменивается в первой обработке кислотой и увеличение числа обработок меняет картину незначительно (для 20°C эти данные в табл. I не приведены). Обмен двухзарядных ка-

Т а б л и ц а I

Ионный обмен и деалюминирование природного и синтетического морденитов при обработке 1,5 н. HCl (продолжительность каждой обработки 30 мин.)

Обработка	Температура обработки, $^\circ\text{C}$	Найдено в фильтрате в % от содержания в образце*					
		Na_2O	K_2O	CaO	Al_2O_3	Na_2O	Al_2O_3
		Природный морденит			Синтетический морденит		
I +2 +3-я	20	46,54	47,0	31,2	3,6	98,1	2,9
I-я	98	74,5	28,9	27,9	3,9	91,2	18,7
2-я	98	13,7	13,2	7,0	1,4	6,9	9,1
3-я	98	4,8	10,1	6,0	1,1	1,7	6,2
I +2 +3-я	98	93,0	52,2	40,9	6,4	99,8	34,0

* В расчете на окислы.

тионов на водород при 20° практически не идет. Действие кислоты на катионзамещенные формы морденита CaM , BaM и MgM дает смешанные водородно-катионные формы. Данные табл. I показывают, что для синтетического морденита подбор соответствующего температурного режима приводит к желаемой степени деалюминирования в широком интервале за счет числа последовательных обработок кислотой. Получить водородную форму природного морденита путем обмена катионов морденита на H^+ кислоты невозможно, так как нельзя разделить процессы обмена и деалюминирования.

Деалюминирование заметно зависит от природы обменного катиона, и, как видно из табл. 2, торможение этого процесса тем больше, чем меньше Na^+ обменено на данный катион.

Эти опыты подтверждают, что деалюминированию подвергаются те AlO_4^- -тетраэдры, возле которых металлический катион предварительно заменен на водород. Интересно, что понижение степени

Т а б л и ц а 2

Зависимость степени деалюминирования морденита от природы обменного катиона (1,5 н. HCl, 20°C)

Обработка	Al в фильтрате в % от содержания в образцах*					
	NH ₄ M	KM	Li,NaM	Ba,NaM	Ca,NaM	Mg,NaM
I-я	23,0	22,2	19,8	17,6	14,5	13,5
2-я	7,0	6,0	5,4	6,6	6,8	7,2
3-я	4,1	4,2	3,9	4,2	4,8	5,2
I +2 +3-я	34,1	32,4	29,1	28,4	26,1	25,1

* В расчете на окисел.

деалюминирования Li,NaM; Ba,NaM; Ca,NaM; Mg,NaM по сравнению с KM и NH₄M имеет место только при первой обработке, две последующие удаляют во всех образцах примерно одинаковые количества Al₂O₃. По-видимому, обменные катионы при их введении в морденит локализуются на внешних поверхностях кристаллов и более доступных местах каналов, прежде всего подвергаемых атаке кислоты при деалюминировании.

Нами были изучены условия получения водородной формы морденита путем разложения при нагревании аммонийной формы. Этот способ применялся ранее для получения H-формы низкокремнеземных цеолитов [9]. Оказалось, что этот метод является единственным для получения водородной формы природного морденита. В связи с этим обращает на себя внимание тот факт, что на ион аммония легко и практически полностью обмениваются все три катиона природного морденита.

Водородные формы морденита были нами охарактеризованы рентгенографически, термостабильностью, величинами обменной емкости по Na⁺ и измерением адсорбции паров воды.

Определение обменной емкости проводили путем обработки НМ нейтральным раствором NaCl в статических условиях столько раз, сколько требовалось для достижения максимального обмена, результаты опытов приведены в табл.3.

Т а б л и ц а 3

Ионообменная емкость H-форм морденита по Na⁺

Название образца	Метод получения H-формы	Температура термообработки, °C	Обменная емкость, мг-экв/г дегидратир.
НМприродный	Нагревание NH ₄ M в токе воздуха	350	0,75
	Нагревание NH ₄ M в токе инертного газа	350	1,86
		400	1,74
		600	1,18
НМсинтетический	Нагревание NH ₄ M в токе инертного газа	800	0,25
		350	0,55
		350	1,00
		400	1,02
	Обмен на H ⁺ при 20°C	500	1,18
		700	0,15
		800	0,10
		800	0,10
НМ синтетический, деалюминированный, SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 23,8	Обмен на H ⁺ при 98°C	-	1,77
		400	1,55
		600	0,80
		800	0,10
		420	0,93
		600	0,37
		800	0,06

Величины обменных емкостей Н-форм, не подвергавшихся термической обработке (за исключением полученных из NH_4M в токе воздуха), составляют примерно 80% от теоретически вычисленной (по составу) обменной емкости. Следовательно, несмотря на структурную перестройку, водород почти полностью сохраняет свои обменные свойства. Видимо, гидроксил при алюминии в значительной мере протонизирован в отличие от тех гидроксидов, которые образуются в деалюминированных ячейках. Деалюминированный образец имеет пониженную обменную емкость, что связано с уменьшением катионных мест. Термическая обработка выше 400° вызывает резкое падение величины обменной емкости Н-форм вследствие депротонизации, механизм которой, очевидно, заключается в выделении воды из двух соседних гидроксидов.

Обмен H^+ на Na^+ осложняется еще дополнительным деалюминированием, что следует отнести за счет действия кислоты, образующейся при реакции обмена.

Термическая обработка Н-форм приводит не только к депротонизации их, но и к более глубоким изменениям кристаллической ячейки. Предварительное нагревание катионных форм морденита существенно снижает их обменную емкость по водороду, а параллельно с этим и степень деалюминирования и тем более, чем выше температура нагревания. Для иллюстрации этого явления приводим данные по NaM (табл.4).

Объяснение этого явления требует более детального исследования с привлечением других методов. На основании некоторых наших данных можно предположить, что вызываемое термической обработкой сжатие кристаллической решетки уменьшает подвижность обменных катионов. Деалюминирование может тормозиться как вследствие понижения скорости ионного обмена, так и непосредственно под действием сжатия кристалла.

Т а б л и ц а 4

Зависимость обмена Na^+ на H^+ от температуры предварительной термической обработки NaM (1,5 н. HCl , на холоду)

Обработка	Обнаружено в фильтрате в % от содержания в образце*					
	Na_2O	Al_2O_3	Na_2O	Al_2O_3	Na_2O	Al_2O_3
	20°C		700°C		800°C	
1-я	77,0	2,8	57,5	0,95	16,5	0,47
2-я	7,6	0,24	10,0	0,01	7,5	нет
3-я	5,5	0,18	5,0	нет	4,3	—
4-я	1,3	0,16	2,5	—	3,0	—
5-я	1,1	0,1	2,5	—	5,0	—
I +2 +3 +4 +5-я	92,5	3,48	77,5	0,96	36,3	0,47

* В расчете на окислы.

Ужгородский государственный университет
Институт физической химии АН СССР

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ваггер Р. М. Some aspects of molecular sieve science and technology. - "Chem. and Ind.", 1968, No9, p.1203-1213.

2. Пионтковская М.А., Неймарк И.Е., Шамеко Г.С. и др. О некоторых свойствах различных ионообменных форм цеолитов типа А. - В кн.: Цеолиты, их синтез, свойства и применение (Материалы II Всесоюзного совещания по цеолитам). М.-Л., "Наука", 1965, с.97-108.

3. Ваггер Р. М., Макки М. В. Molecular sieve sorbents from clinoptilolite - Canad.J.Chem., 1964, vol.42, No6, p.1481-1487.

4. Беленькая И.М., Дубинин М.М., Криштофори И.И. Образование и свойства водородной формы морденита. I. Исследование получения водородной формы синтетического морденита, сопутствующего ему процесса деалюминирования и ионообменных свойств цеолита. - Изв.Акад.наук СССР. Сер.хим., 1967, № 10, с.2164-2171.

5. Беленькая И.М., Дубинин М.М., Криштофори И.И. Образование и свойства водородной формы морденита. 2. Исследование получения водородной формы природного морденита и сопутствующих процессов. - Изв.Акад.наук СССР. Сер.хим., 1968, № 10, с.2184-2190.

6. Meier W. M. The crystal structure of mordenite (ptilolite). - Zs.Kristallogr., 1961, Bd.115, Nr6, p.439-450.

7. Barger R. M. Synthesis and reactions of mordenite. - J.Chem.Soc., 1948, No12, p.2158-2163.

8. Жданов С.П., Новиков Б.Г. Условия получения и свойства синтетического эрионита и некоторых других высококремнеземистых цеолитов. - Изв.Акад.наук БССР. Сер.хим., 1966, № 1, с.44-58.

9. Barger R. M. Preparation of some crystalline hydrogen zeolites. - "Nature", 1949, vol.164, No4159, p.112-113.

10. Дубинин М.М., Федорова Г.М., Плавник Г.М. и др. Рентгенографическое исследование деалюминированных морденитов. - Изв.Акад.наук СССР. Сер.хим., 1968, № II, с.2429-2432.

ДЕКАТИОНИРОВАНИЕ И ДЕАЛЮМИНИРОВАНИЕ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНЫХ ЦЕОЛИТОВ ДЕЙСТВИЕМ СЛАБЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

Н.Ф.Ермоленко, Л.П.Ширинская

Особый интерес в качестве адсорбентов, обладающих рядом специфических свойств, катализаторов и носителей катализаторов представляют водородные формы цеолитов [1,2,3,4]. Кристаллическая решетка таких высококремнеземных цеолитов, как эрионит и цеолит L, обладает достаточной устойчивостью в кислых средах при pH 2-3 [5,6]. Однако длительная обработка их кристаллов растворами минеральных кислот наряду с декатионированием приводит к частичному деалюминированию [7-9]. В связи с этим представляло интерес выяснить возможность декатионирования эрионита и цеолита L в более мягких условиях слабыми органическими кислотами, а именно бензойной и ее производными, отличающимися характером и положением замещающих групп, величиной их дипольного момента и константой диссоциации.

Получение водородных форм цеолитов проводилось при постоянном соотношении цеолит - кислота и числе обработок, равном пяти. Декатионирование бензойной кислотой проводилось также и при более мягких условиях, когда соотношение цеолит - кислота уменьшалось, а число обработок доводилось до девяти. Для о-нитробензойной кислоты в качестве сравнения была взята 0,04 н. концентрация.

Как видно из данных таблицы, в зависимости от природы кислоты и ее константы диссоциации K при одних и тех же условиях декатионирования могут быть получены разные по химическому составу и свойствам декатионированные формы. Декатионирование бензойной

Результаты декатионирования цеолита K, NaL и эрионита K, NaЭ органическими кислотами

Условия декатионирования	K, NaL			K, NaЭ			
	Декатио- нирование %,	Деалюми- нирование %,	Адсорбция па- ров воды, см ³ /г	Дека- тио- ниро- вание, %	Деалю- мина- рова- ние, %	Адсорбция паров воды, см ³ /г	
Исходные цеолиты	-	-	0,117	0,152	-	0,137	0,155
Бензойная к-та XX/ (0,02 н.)	36,76	-	0,146	0,181	36,60	0,156	0,176
Бензойная к-та (0,04 н.)	54,22	14,53	0,125	0,165	63,20	0,147	0,178
о-Нитробензойная к-та	79,83	52,13	0,115	0,158	-	-	-
о-Нитробензойная к-та (0,04 н.)	97,83	81,31	0,080	0,130	96,61	0,112	0,149
м-Нитробензойная к-та	60,72	24,29	0,137	0,188	73,41	0,168	0,195
Антрахионовая к-та	54,13	13,30	0,135	0,163	68,59	0,120	0,145
Салициловая к-та	85,79	70,57	0,091	0,146	82,89	0,120	0,165

* Степени декатионирования и деалюминирования рассчитывались по отношению к кремнезему - компоненту, не переходящему в раствор.

XX 3 г. цеолита на 450 мл. раствора кислоты 0,02 н. концентрации.

кислотой в более мягких условиях не приводит к деалюминированию цеолитов, тогда как при более жестких условиях декатионирования, принятых одинаковыми для всех кислот, имеет место, хотя и незначительное деалюминирование. Наибольшее деалюминирующее действие проявляют салициловая и о-нитробензойная кислоты.

При рассмотренных условиях декатионирования структура цеолитов сохраняется практически без изменения. Исключение составляют образцы, декатионированные салициловой и о-нитробензойной (0,04н.) кислотами, для которых наблюдается некоторое падение интенсивности линий. Межплоскостные расстояния остаются при этом теми же. Сравнивая эти данные с нашими же данными по декатионированию эрионита и цеолита L соляной кислотой [9], можно видеть, что декатионирование органическими кислотами дает возможность уменьшить степень деалюминирования и сохранить структуру цеолитов при достаточно высокой степени декатионирования. Так при декатионировании цеолита L соляной кислотой структура сохранялась до степени деалюминирования 43%, тогда как при декатионировании довольно сильной о-нитробензойной кислотой падение интенсивности линий наблюдается лишь при степени деалюминирования 52,13%, а появление аморфной фазы (в случае салициловой кислоты) при степени деалюминирования 70,5%. При декатионировании эрионита соляной кислотой структурные изменения имеют место при мольном отношении $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 9$, тогда как при декатионировании органическими кислотами порог деалюминирования наступает при более высоком мольном отношении $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 14$.

В процессе декатионирования цеолитов меняется не только катионная плотность на поверхности доступных для адсорбции полостей, но и химическая природа самой поверхности: происходит образование кислотных центров [10-12]. Это приводит к разной ад-

сорбционной активности образцов, что видно из величин адсорбции паров воды, полученных в вакуумной установке при 25°C и приведенных в таблице. К тому же в результате обмена ионов калия и натрия цеолита на протон кислоты увеличивается объем внутрикристаллического сорбционного пространства. Это является причиной возрастания сорбционной емкости декатионированных форм по сравнению с исходными. Наблюдаемое падение адсорбционной емкости для сильно деалюминированных форм связано прежде всего с некоторыми изменениями в структуре цеолитов, а также с уменьшением адсорбционного потенциала вследствие изменения катионной плотности в адсорбционных полостях.

Чтобы выяснить влияние декатионирования эрионита и цеолита **L** на спектр колебаний кристаллического остова, были сняты ИК-спектры исходных цеолитов и их декатионированных форм. Спектры снимались на спектрофотометре ИКС-14А с призмами из LiF и NaCl по методике таблетирования в KBr. Как видно из приведенных на рис. 1 и 2 ИК-спектров, наиболее чувствительными к изменению состава эрионита и цеолита **L**, так же как и при декатионировании соляной кислотой, оказались полосы 726-780 см⁻¹ и 783-780 см⁻¹, интенсивность которых по мере увеличения степени деалюминирования несколько уменьшается, что особенно характерно для полосы 726 см⁻¹ и образцов эрионита, декатионированных о-нитробензойной и салициловой кислотами. Это дает основание рассматривать их как полосы, относящиеся к колебаниям связи Al-O внутри алюмоокислородных тетраэдров с различной координацией ионов Al [13]. Широкая интенсивная полоса в области 900-1300 см⁻¹, характеризующая колебания силикатного каркаса, претерпевает в процессе декатионирования незначительные изменения: интенсивность ее несколько увеличивается при переходе от исходной формы к декатионированной.

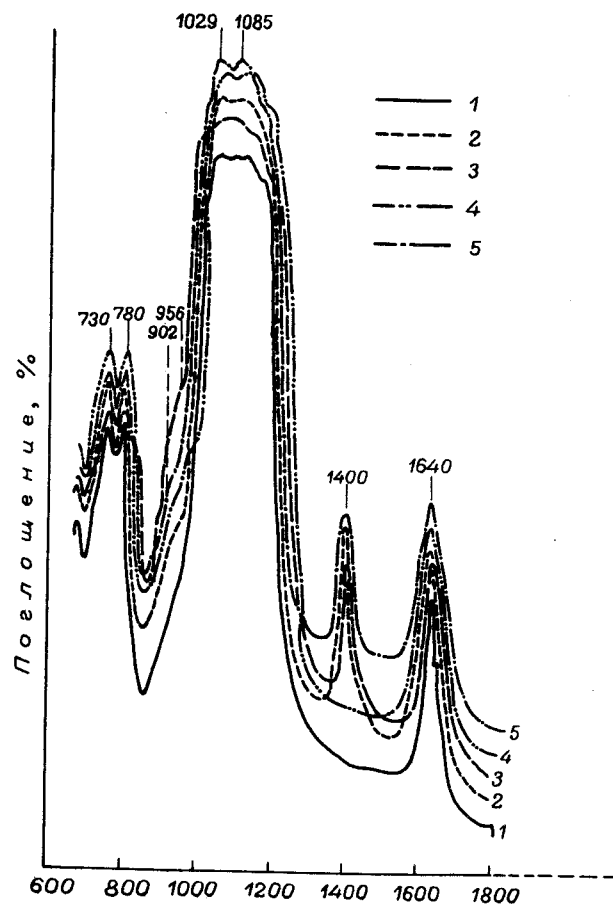
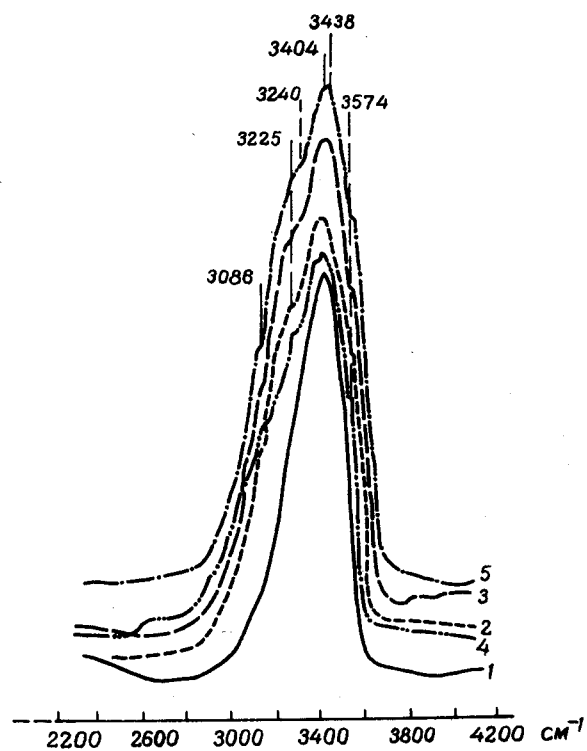


Рис. 1. ИК-спектры цеолита **L**
1 - KNaL - исходный;
кислотами: 2 - бензойной,
4 - антралиновой,



и его декатионированных форм.
образцы, декатионированные
3 - о-нитробензойной,
5 - м - нитробензойной.

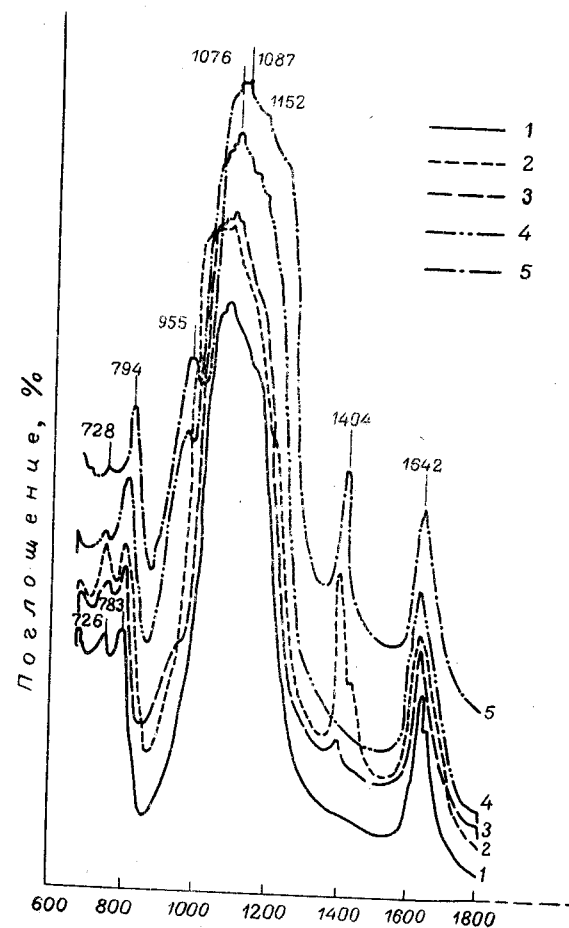
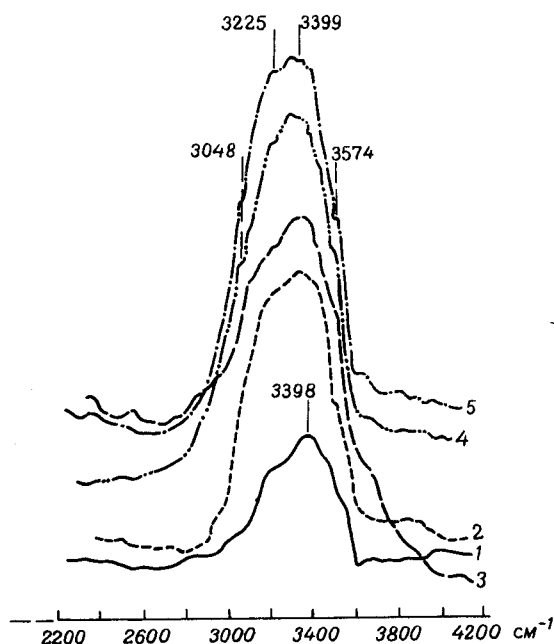


Рис.2. ИК-спектры эрионита
1 - K,NaZ исходный; образцы,
3 - антралиловой, 4 -



и его декатионированных форм.
 декатионированные кислотами: 2 - бензойной,
 салициловой, 5 - о-нитробензойной.

Однако во всех декатионированных формах цеолита L появляется плечо в области 902 см^{-1} , которое с ростом степени деалюминирования несколько расширяется, а в случае о-нитробензойной кислоты смещается в сторону больших частот - 956 см^{-1} . На ИК-спектрах сильно декатионированных форм эрионита (полученных через о-нитробензойную и салициловую кислоты) также появляется хорошо выраженное плечо при 955 см^{-1} и 952 см^{-1} соответственно, что, вероятно, связано с высокой степенью деалюминирования.

Некоторые изменения наблюдаются в спектре валентных и деформационных колебаний OH-групп. Так почти во всех образцах появляется интенсивная полоса с максимумом в 1400 см^{-1} , которая отсутствует или едва намечается в образцах, декатионированных салициловой и антралиловой кислотами. Эта полоса, вероятно, может быть отнесена к деформационным колебаниям структурных OH-групп, образующихся при декатионировании. Полоса 1640 см^{-1} , относящаяся к деформационным колебаниям молекул воды, присутствует во всех формах. Характерная для цеолита L и эрионита интенсивная полоса с максимумом 3488 и 3398 см^{-1} значительно расширяется, интенсивность ее возрастает со степенью декатионирования, в результате чего в области $2700-4000\text{ см}^{-1}$ намечается ряд новых полос, которые или отсутствуют в спектре исходных форм или выражены слабо, а именно 3399 , 3404 , 3220 , 3574 см^{-1} для цеолита L и 3048 , 3225 , 3574 см^{-1} для эрионита, указывающих на различные энергетические состояния OH-групп в каркасе цеолита [14]. Полосы OH-колебаний 3605 и 3550 см^{-1} , принадлежащие гидроксильным группам H-центров [6,13,15], на наших спектрах не выражены, хотя полоса 3574 см^{-1} , также относящаяся к H-центрам водородных форм, фиксируется почти во всех декатионированных формах. Таким образом, декатионирование эрионита и цеолита органическими кислота-

ми протекает через образование структурных ОН-групп.

Все декатионированные формы способны к обратному замещению протонов на ионы Na^+ , о чем свидетельствуют кривые потенциометрического титрования. Однако обратимость данной реакции зависит от степени деалюминирования, которая определяется константой диссоциации кислоты.

Каталитические свойства образца цеолита L со степенью декатионирования 36,76% проверялись на модельной реакции дегидратации изопропилового спирта, протекающей по кислотно-основному типу. Дегидратирующая способность исходного цеолита практически равна нулю, тогда как его декатионированная форма является активным катализатором данной реакции, причем степень превращения возрастает до 95,5% с уменьшением температуры реакции до 250°C, что не наблюдается для форм, декатионированных соляной кислотой. Это еще раз указывает на преимущество данного метода декатионирования, позволяющего получать активные адсорбенты и катализаторы.

Институт общей и неорганической химии
АН БССР

ЛИТЕРАТУРА

1. Миначев Х.М., Гранин В.И., Харламов В.В. и др. - Изв. АН СССР. Сер. хим., 1969, № 8, с.1737-1742.

2. Топчиева К.В., Хиши Тхоанг. Каталитические свойства деалюминированных цеолитов типа фожазита. - Кинетика и катализ, 1970, т. II, вып. 2, с. 490-499.

3. Топчиева К.В., Хо Ши Тхоанг. Каталитическая активность декатионированных и катионных форм цеолитов типа фожазита с повышенным содержанием окиси кремния. - Докл. Акад. наук СССР, 1970, т. 193, № 3, с. 641-644.

4. Топчиева К.В., Хо Ши Тхоанг. Деалюми-

нированные цеолиты типа фожазита и их каталитические свойства в реакции крекинга. - Нефтехимия, 1970, т. 10, № 4, с. 525-530.

5. Николлина В.Я., Красный Э.Б., Ширинская Л.П. и др. Высокремнистый цеолит типа L и некоторые его свойства. - Изв. Акад. наук БССР. Сер. хим. наук, 1967, № 4, с. 38-42.

6. Жданов С.П., Егорова Е.Н. Химия цеолитов. Л., "Наука", 1968, 158 с.

7. Жданов С.П., Новиков Б.Г. Условия получения и свойства синтетического эрионита и некоторых других высококремнеземистых цеолитов. - Изв. Акад. наук БССР. Сер. хим., 1966, № 1, с. 44-58.

8. Kerr G. T. Chemistry of crystalline aluminosilicates. V. Preparation of aluminium-deficient faujasites. - J. Phys. Chem., 1968, vol. 72, N 7, p. 2594-2596.

9. Ширинская Л.П., Ермоленко Н.Ф., Николлина В.Я. и др. Исследование процесса деалюминирования при получении H-формы синтетического эрионита. - Изв. Акад. наук БССР. Сер. хим. наук, 1969, № 3, с. 14-18.

10. Хвощев С.С., Жданов С.П., Белоцерковский Г.М., Редин В.И. Адсорбция CO_2 на цеолитах в связи с содержанием катионов в их кристаллических решетках. - Журн. физ. химии, 1968, т. 42, № 1, с. 171-176.

11. Ward J. W. A spectroscopic study of the surface of zeolite Y: the adsorption of pyridine. - J. Colloid and Interface Sci., 1968, vol. 28, No 2, p. 269-278.

12. Uytterhoeven J. B., Christner L. G., Hall W. K. Studies of the hydrogen held by solids. VIII. The decationated zeolites. - J. Phys. Chem., 1965, vol. 69, No 6, p. 2117-2126.

13. Жданов С.П., Лыгин В.И., Титова Т.И. Инфракрасные спектры цеолитов различной структуры. - В кн.: Цеолиты, их синтез, свойства и применение (Материалы Всесоюзного совещания). М.-Л., "Наука", 1965, с.53-58.

14. Лазарев А.Н. Колебательные спектры и строение силикатов. Л., "Наука", 1968, 347 с.

15. Рыскин Я.И., Жданов С.П., Гессен И.В. и др. О природе кислотных центров в декатионированном эрионите. - "Теор. и эксперим.химия", 1967, т.3, № 3, с.324-330.

НЕКОТОРЫЕ ДАННЫЕ ПО КАТИОННОМУ ОБМЕНУ НА ЦЕОЛИТАХ В РАСТВОРАХ С КОМПЛЕКСНЫМИ ИОНАМИ КОБАЛЬТА

М.А.Шубаева, С.П.Жданов

Имеющиеся в литературе [1-4] данные по обмену на комплексные катионы на цеолитах ограничены и противоречивы. Для понимания особенностей обмена на комплексные ионы существенно иметь изотермы обмена в возможно более широкой области изменения соотношений концентраций обменивающихся ионов.

В данной работе исследовался обмен щелочных катионов в цеолитах А, Х, У и L на ионы кобальта из водных растворов $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, в которых кобальт присутствует в виде комплексных ионов $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ [5-8].

На рис.1 представлены изотермы обмена из 0,1 н. водного раствора $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, а на рис.2 - изотермы обмена из 0,075 н.* раствора $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. Изотермы строились по данным фотоколориметрического анализа равновесного раствора на ион кобальта [9] после 24-часового контакта цеолита с раствором при температуре 25°C в координатах:

* Концентрация 0,075 н. отвечает насыщенному водному раствору $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$.

$$Z = \frac{[\text{Co}]_c}{[\text{Co}]_c + [\text{R}]_c} \quad \text{и} \quad S = \frac{[\text{Co}]_p}{[\text{Co}]_p + [\text{R}]_p},$$

где $[\text{Co}]_c$ и $[\text{Co}]_p$ - числа граммэквивалентов кобальта, а $[\text{R}]_c$ и $[\text{R}]_p$ - числа граммэквивалентов щелочных катионов соответственно в цеолите и в растворе. В некоторых случаях % замещения на кобальт контролировался по данным анализа кристаллов цеолитов.

Из соотношения размеров комплексных ионов [8] и диаметров "окон" цеолитов [10,11] можно было ожидать, что оба исследуемых комплексных иона могут участвовать в обмене только в случае цеолитов X, Y и L, а на цеолите A вследствие ионситового эффекта обмен не должен наблюдаться.

Как видно из рисунков, изотермы обмена щелочных катионов на кобальт из обоих исследованных растворов близки для цеолитов одного и того же структурного типа как по характеру и расположению, так и по предельным замещениям. В случае цеолита A обмен на кобальт наблюдается только из раствора $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, обмен же из раствора $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ практически не происходит (рис.2).

Общей особенностью всех исследованных цеолитов, как это видно из изотерм рис.1,2, является неполнота обмена. На цеолитах X и Y обмен проходит приблизительно на 65-70%, на цеолите L обменивается всего лишь около 30% катионов. Вместе с тем ход изотерм обмена свидетельствует о значительной селективности исследуемых цеолитов по отношению к ионам Co, особенно в области малых концентраций Co в растворах.

Из состава кристаллов (см.таблицу) видно, что во всех

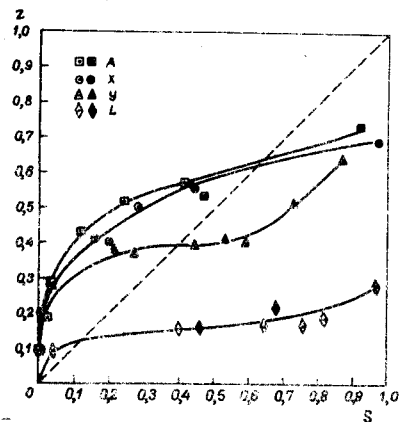


Рис.1. Изотермы обмена на кобальт в растворе $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ на цеолитах А, X, Y и L. Незачерненные знаки на кривых - по данным анализа раствора, зачерненные - по данным анализа цеолита.

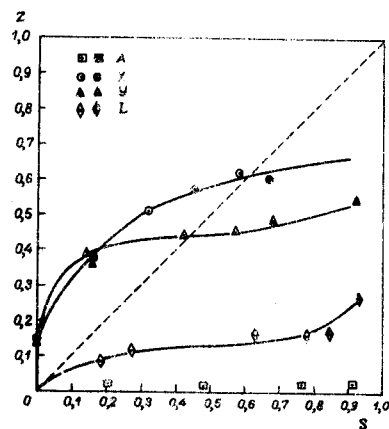


Рис.2 Изотермы обмена на кобальт в растворе $(\text{Co}(\text{NH}_3)_6)\text{Cl}_3$ на цеолитах А, X, Y и L. Обозначения те же, что на рис.1.

Соотношения компонентов в цеолитах по данным анализа кристаллов

Тип цеолита	Состав исходного образца	Состав Co-формы	$\frac{\text{Co}+\text{Na}+\text{K}}{\text{Al}}$	$\frac{\text{NH}_3}{\text{Co}}$
NaA	$\text{Na}_{0,96}(\text{AlO}_2)_1(\text{SiO}_2)_1(\text{H}_2\text{O})_{2,21}$	$\text{Co}_{0,365}\text{Na}_{0,22}(\text{AlO}_2)_1$	0,95	-
NaX	$\text{Na}_{0,92}(\text{AlO}_2)_1(\text{SiO}_2)_{1,14}(\text{H}_2\text{O})_{2,73}$	$\text{Co}_{0,345}\text{Na}_{0,28}(\text{AlO}_2)_1$ $\text{Co}_{0,025}/\text{Co}(\text{NH}_3)_{6/0,162}\text{Na}_{0,35}(\text{AlO}_2)_1$	0,97 0,88	- 5,25
NaJ	$\text{Na}_{1,01}(\text{AlO}_2)_1(\text{SiO}_2)_{2,75}(\text{H}_2\text{O})_{4,01}$	$\text{Co}_{0,32}\text{Na}_{0,42}(\text{AlO}_2)_1$ $\text{Co}_{0,01}/\text{Co}(\text{NH}_3)_{6/0,18}\text{Na}_{0,28}(\text{AlO}_2)_1$	1,06 0,85	- 5,70
Na, KL	$\text{K}_{1,00}\text{Na}_{0,06}(\text{AlO}_2)_1(\text{SiO}_2)_{3,02}(\text{H}_2\text{O})_{11,92}$	$\text{Co}_{0,14}\text{Na}_{0,01}\text{K}_{0,73}(\text{AlO}_2)_1$ $\text{Co}_{0,025}/\text{Co}(\text{NH}_3)_{6/0,073}\text{K}_{0,68}\text{Na}_{0,05}(\text{AlO}_2)_1$	1,02 1,00	- 5,80

Со-формах, полученных при обмене из раствора $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, сумма эквивалентов катионов ($\text{Co} + \text{Na} + \text{K}$) оказывается близкой к содержанию Al только при допущении, что валентность кобальта в кристаллах равна двум, как и в ионе $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, существующем в растворе. С другой стороны, из содержания NH_3 в Со-формах цеолитов, полученных при обмене в растворе $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, отношение NH_3/Co в кристаллах оказывается близким к 6. Это свидетельствует о том, что подавляющая часть Co в кристаллах цеолитов должна находиться в виде комплексного иона $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Только в этом случае, как это видно из состава кристаллов, обеспечивается баланс положительных и отрицательных зарядов в решетке цеолитов. Присутствие в кристаллах некоторого количества избыточного кобальта ($\text{NH}_3/\text{Co} \approx 6$) указывает на то, что в обмене участвует частично ион двухвалентного кобальта. Образование таких ионов может быть результатом частичного распада гексааммиачного комплекса в водных растворах.

Следовательно, данные химических анализов подтверждают, что кобальт участвует в обмене из раствора $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ преимущественно в виде трехвалентного комплексного иона $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, а при обмене из раствора $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ — в виде двухвалентного иона. В случае цеолитов X, Y и L таким двухвалентным ионом может быть комплексный ион $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, размеры которого ($4,7 \text{ \AA}$) существенно меньше размеров „окон“ цеолитов ($7,5 - 8,0 \text{ \AA}$), а количество воды, содержащееся в Со-формах этих цеолитов, всегда более чем достаточно для того, чтобы каждый из ионов кобальта имел по шесть молекул воды в своей ближайшей координационной сфере. Размер окон цеолитов A ($4,2 \text{ \AA}$) меньше размеров иона $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, и при обмене должен был бы проявиться эффект ультрапористости, как это имеет место при обмене на близкий по

размеру ($4,8 \text{ \AA}$) ион $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

Поскольку в случае цеолита A, как это видно из наших данных и данных других авторов [2, 12], обмен на Co из растворов этих солей наблюдается, следует допустить, что проникновение комплексного иона кобальта в полости цеолита A происходит в результате непрерывно происходящего обмена между молекулами воды ближайшей координационной сферы катиона и молекулами воды растворителя. В этом случае через узкие окна, ведущие в полости цеолита, проходит не комплексный ион $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ как таковой, а как бы свободный ион Co^{2+} , непрерывно меняющий свои лиганды. Но, по-видимому, и в этом случае кобальт в кристаллах гидратированного цеолита A присутствует в виде гексааквокомплексов. Косвенное подтверждение этому можно видеть, например, в ограничении предельной степени обмена на кобальт для цеолита A. В большой полости элементарной ячейки цеолита A размещаются, как известно, 12 катионов $\text{Na}^+ [10]$, которые по своему положению могли бы, вероятно, полностью заместиться на ионы Co^{2+} . Однако из экспериментальных данных следует, что только около девяти катионов Na^+ фактически замещаются на Co^{2+} , т.е. в большой полости цеолита A может разместиться в среднем только около 4,5 ионов кобальта. Если эти ионы в цеолите находятся в виде гексааквокомплекса, то в расчете на одну большую полость с ними должно быть связано 27 молекул H_2O ($4,5 \times 6$). Это число удивительно хорошо отвечает предельно возможному содержанию воды в большой полости цеолита NaA.

Таким образом, ионный обмен Na^+ на кобальт в случае цеолита типа A в основном, по-видимому, ограничивается емкостью большой полости по отношению к молекулам воды, входящим в координационную сферу гексааквокомплексных ионов кобальта. Неполно-

та обмена на кобальт, наблюдающаяся в случае цеолитов X, Y и L, не может быть объяснена ограниченностью объема внутрикристаллических пустот, поскольку в них вполне могут разместиться все комплексные ионы кобальта даже при 100% замещении ими щелочных катионов. По-видимому, ограниченность обмена в этих случаях связана с недоступностью части катионов в цеолитах X, Y и L для обмена на крупные комплексные ионы кобальта вследствие стерических препятствий [13-15].

При исследовании ионного обмена на кобальт существенным является вопрос о стабильности структуры цеолитов при обмене. Авторы [2,12] на основании ослабления интенсивности линий на рентгенограммах Co-форм приходят к заключению о разрушении кристаллической решетки этих цеолитов. К таким же выводам приходят и авторы [16,17], исследовавшие Ba и Cs-формы цеолитов. Однако нами было обнаружено, что после обратного обмена кобальта на натрий наблюдалось полное восстановление интенсивностей и положения пиков на рентгенограммах рекатионированных Na-форм, что указывает на сохранение структуры цеолитов при обмене на кобальт. Наблюдающиеся при этом изменения интенсивностей могут быть, по-видимому, связаны с незначительной деформацией каркаса цеолита, подобно тому, как это происходит при обмене на Ba^{2+} и Cs^{+} [18,19].

О стабильности структуры каркаса Co-форм цеолитов свидетельствуют также и адсорбционные данные рис.3. Из изотерм адсорбции воды, приведенных на этом рисунке, видно, что высокая адсорбционная емкость наблюдается и у Co-форм цеолита X, указывая на сохранение структуры каркаса и отсутствие заметной аморфизации.

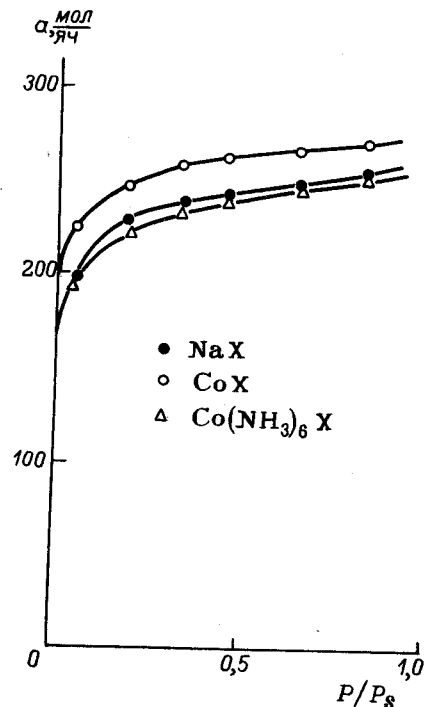


Рис.3. Изотермы адсорбции H_2O при $18^\circ C$ на Na-и Co-формах цеолита X.

Институт химии силикатов
им.Гребенщикова АН СССР
Ленинград

ЛИТЕРАТУРА

И. Неймарк И.Е., Пионтковская М.А., Растрененко А.И. и др. Синтез и основные свойства различных ионообменных и изоморфозамещенных форм цеолитов. - В кн.: Цеолиты, их синтез, свойства и применение (Материалы II Всесоюзного совещания по цеолитам). М.-Л., "Наука", 1965, с.146-157.

2. Толмачев А.М., Федоров В.А., Панченков Г.М. Синтетические цеолиты как ионообменники 3. Получение различных катионных форм цеолита типа А. - Журн.физ.химии, 1963, т.37, № II, с.2548-2550.

3. Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г. Синтез и сорбционные свойства некоторых цеолитов. - В кн.: Синтетические цеолиты. Получение, исследование и применение. М., Изд-во Акад.наук СССР, 1962, с.117-128.

4. Ходаков Ю.С., Михайкин И.Д., Нахшунов В.С. и др. Исследование структуры и термической устойчивости цеолитов типа А, X, Y, содержащих трехвалентный хром. - Изв.Акад.наук СССР. Сер.хим., 1969, № 3, с.523-529.

5. Желиговская Н.Н., Черняев И.И. Химия комплексных соединений. М., "Выш.школа", 1966, 388 с. с черт.

6. Гринберг А.А. Введение в химию комплексных соединений. Л.-М., Госхимиздат, 1951, 464 с. с черт.

7. Ключников Н.Г. Руководство по неорганическому синтезу. М., "Химия", 1965, 390 с. с ил.

8. Яцимирский К.Б. Термохимия комплексных соединений. М., Изд-во Акад.наук СССР, 1951, 252 с. с черт.

9. Бабко А.К. и Филипенко А.Т. Колориметрический анализ. М.-Л., Госхимиздат, 1951, 408 с. с ил.

10. Breck D. W. Crystalline molecular sieves. - J.Chem. Educ., 1964, vol.41, No12, p.678-689.

11. Barrer R. M., Villiger H. The crystal structure of the synthetic zeolite L. - Zs.Kristallogr., 1969, Bd.128, H.3-6, S.352-370.

12. Ширинская Л.П., Ермоленко Н.Ф., Плущевский Н.И. Электронномикроскопическое исследова-

ние замещенных форм синтетического цеолита типа 4А. - В кн.: Ионообмен и сорбция из растворов. Минск, Изд-во Акад.наук БССР, 1963, с.41-44.

13. Broussard L., Shoemaker D. P. The structures of synthetic molecular sieves. - J.Amer.Chem.Soc., 1960, vol.82, No5, p.1041-1051.

14. Eulenberger G. R., Shoemaker D. P., Keil J. G. The crystal structures of hydrated and dehydrated synthetic zeolites with faujasite aluminosilicate frameworks. I. The dehydrated sodium, potassium and silver forms. - J.Phys.Chem., 1967, vol.71, No6, p.1812-1819.

15. Baug W. H. On the cation and water positions in faujasite. - "Amer.Mineralogist", 1964, vol.49, No5-6, p.697-704.

16. Barrer R. M., Meier W. M. Structural and ion sieve properties of a synthetic crystalline exchanger. - "Trans. Faraday Soc.," 1958, vol.54, pt.7, p.1074-1085.

17. Левина С.А., Ширинская Л.П., Зарецкий М.В., Ермоленко Н.Ф. Структура и адсорбционные свойства катион-замещенных форм цеолита СаА. - Докл.Акад.наук БССР", 1962, т.6, № 3, с.164-167.

18. Толмачев А.М., Зотова Т.В., Федоров В.А. и Мирский Я.В. Об устойчивости кристаллической решетки различных катионных форм цеолитов типа А и X. - Журн.физ.химии, 1966, т.40, № 10, с.2598-2601.

19. Sherry H. S., Walton H. F. The ion-exchange properties of zeolites. II. Ion-exchange in the synthetic zeolite Linde 4-A. - J.Phys.Chem., 1967, vol.71, No5, p.1457-1465.

ОБМЕН ИОНОВ И ПРИРОДА ОБМЕННЫХ ЦЕНТРОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ДИСПЕРСНЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ

Д.Н.С т р а ж е с к о

В работах [1-3] впервые прямыми радиометрическим и потенциометрическим методами было установлено, что, вопреки имевшимся в литературе утверждениям [4-6], подкисление растворов нейтральных солей при их контакте с силикагелем обусловлено не наличием в нем каких-то примесей - сильных кислот [4,5], следов алюминия [6] и т.п., а совершенно реальным обменом H^+ -ионов наружной обкладки двойного слоя адсорбента на катионы соли. Этот вывод был в дальнейшем подтвержден и авторами [7-II и др.], обнаружившими также, что силикагель поглощает катионы разной природы и валентности в весьма неодинаковой степени, то есть проявляет при обмене ярко выраженную сорбционную избирательность [7,10]. Было показано, далее, что обмен катионов в кислой области (при pH 2-5) происходит не только на силикагеле, но и на других дисперсных кремнеземах: аэросиле, пористых стеклах, пористых стекловолокнах и т.д., причем рассчитанные на единицу поверхности величины сорбции ионов оказались во всех случаях, независимо от вида и способа получения кремнезема, практически одинаковыми [II]. Результаты описанных выше адсорбционных измерений находятся в хорошем согласии с полученными различными методами данными определений изоэлектрической точки поликремневой кислоты [12-14], из которых следует, что эта точка лежит в интервале pH 1,5-2,0.

Таким образом, сейчас уже не может быть сомнений в том, что на поверхности дисперсных кремнеземов имеются сильнокислотные центры, ответственные за обмен катионов в кислых растворах. Чис-

ло подобных центров, видимо, невелико. Судя по величинам сорбции катионов типа Na^+ или Ca^{2+} кремнеземами, они составляют не более нескольких десятых долей процента от общего количества протонных групп, вступающих в обмен с катионами в щелочной среде [2,7,8]. Что же касается причин возникновения и истинной природы сильнокислотных обменных центров на поверхности кремнеземов, то по этому вопросу в литературе нет единого мнения. Одни авторы [2,7,8,15] объясняют повышенную кислотность и способность таких центров к катионному обмену неравноценностью обычных, моносиланольных групп $\equiv Si-OH$, другие [16-18] связывают эти факты с наличием на поверхности кремнеземов некоторого числа силандиольных группировок $\equiv Si \begin{smallmatrix} OH \\ < OH \end{smallmatrix}$, третьи, наконец, с координационным присоединением воды к поверхностным атомам кремния [19,20].

Новый подход к истолкованию механизма и оценке избирательности сорбции катионов кремнеземами, базирующийся на учете особенностей электронного строения силоксановой связи - основного структурного элемента кремнеземистых адсорбентов, был предложен в [21,22]. В этих работах на основании анализа литературных данных [23-25 и др.] было высказано предположение, что сродство катионов к поверхности кремнезема должно определяться - наряду с электростатическими силами - характером распределения электронной плотности в поверхностных группировках $Si-O^-Me^{n+}$ между атомами кремния и ионом металла Me^{n+} . Это предположение было проверено и качественно подтверждено опытами по сорбции большого числа ионов металлов главных подгрупп I-III групп периодической системы и катионов переходных элементов d и f-рядов на кальциевой форме силикагеля с основными (электронодонорными) обменными ионами Ca^{2+} .

Чтобы правильно судить об общности развитых в [21,22] представлений, мы считали необходимым проверить их и на других ионо-

обменных формах кремнезема, содержащих отличные от Ca^{2+} электроноакцепторные обменные ионы. С этой целью С.К.Рубаник и В.В.Стрелко изучили в нашей лаборатории сорбцию значительной части исследованных в [21, 22] катионов на водородной и алюминиевой (точнее, смешанной алюминиево-водородной) формах силикагеля. Методика приготовления и главные характеристики Н- и Са-образцов приведены в [2, 21]. Алюминиевую форму получали обработкой Са-силикагеля подкисленным водным раствором азотнокислого алюминия до полного удаления ионов кальция из сорбента (проба с радиоактивным изотопом Ca^{45}); полученный таким способом адсорбент содержал 1,46 мэкв/г обменных ионов алюминия. Исследуемые соли метились по катиону соответствующими радиоактивными изотопами (Na^{22} , Cs^{134} , Ca^{45} , Sr^{90} , Ba^{133} , Co^{60} , Zn^{65} , Cd^{115} , Sc^{46} , Y^{91} , La^{140} , Ce^{144} , Nd^{147} и Tb^{160}), и их адсорбция определялась описанным в [2, 3] прямым радиометрическим методом. На основании сопоставления измеренных при одинаковых условиях (концентрации, pH, температуры) величин сорбции составлялись ряды адсорбируемости однотипных катионов на водородной и алюминиевой формах силикагеля [21, 22]. Приведем часть из них:

Н- и Al-силикагели: $\text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$,

Са-силикагель: $\text{Ba}^{2+} \approx \text{Sr}^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{Be}^{2+}$,

Н-, Al- и Са-силикагели: $\text{La}^{3+} < \text{Y}^{3+} < \text{Sc}^{3+}$, $\text{La}^{3+} < \text{Ce}^{3+} < \text{Nd}^{3+} <$

$< \text{Gd}^{3+} < \text{Tb}^{3+} < \text{Er}^{3+} < \text{Tm}^{3+} < \text{Yb}^{3+} < \text{Lu}^{3+}$.

(Данные для Са-силикагеля взяты из работ [21, 22]).

Из приведенных рядов видно, что порядок расположения однотипных катионов в рядах сорбируемости их силикагелем зависит как от природы обменных катионов, компенсирующих своим зарядом отрицательный заряд групп SiO^- обменных центров на поверхности, так

и от свойств самих поглощаемых ионов. Так, при сорбции катионов щелочноземельных металлов Са-силикагелем имеет место обращение ряда сорбируемости этих ионов сравнительно с тем, который наблюдается на обычной (водородной) или алюминиевой формах этого сорбента. В то же время последовательность расположения трехзарядных катионов редкоземельных элементов в рядах сорбируемости оказалась на всех трех исследованных формах кремнезема практически одинаковой (аналогичная картина наблюдалась и при сорбции типичных ионов-комплексобразователей Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} и др.).

Попытаемся теперь, опираясь на данные работ [21-25], истолковать указанные выше весьма любопытные факты.

Рассмотрим прежде всего строение поверхности водородной формы кремнезема, находящегося в контакте с достаточно кислым (pH 2-5) раствором исследуемой соли. Как уже отмечалось, в этих условиях на поверхности кремнезема, например Н-силикагеля, имеется лишь очень небольшое число сильнокислотных обменных центров, окруженных со всех сторон недиссоциированными силанольными группами (рис. I, а). Мы не будем вдаваться здесь в обсуждение пока еще весьма дискуссионного (см. выше) вопроса о природе подобных центров. Укажем только, что вблизи таких центров имеются группы OH с высокой электроноакцепторной способностью, т.е. большой электроотрицательностью X (по Полингу); последнее видно из приведенных ниже данных [25-28]:

	H	Li	Na	K	Rb	Cs	Ag	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
X	2,1	1,0	0,9	0,8	0,8	0,7	1,9	1,5	1,2	1,0	1,0	0,9

	Zn	Cd	Al	Sc	Y	La-Lu	Si	O(OH)	Fe, Co, Ni
X	1,6	1,7	1,5	1,3	1,2	1,1-1,0	1,8	3,5	1,8

Присутствие групп OH должно создавать вследствие передачи влияния этих групп по цепочке силоксановых связей [29] (см. рис.

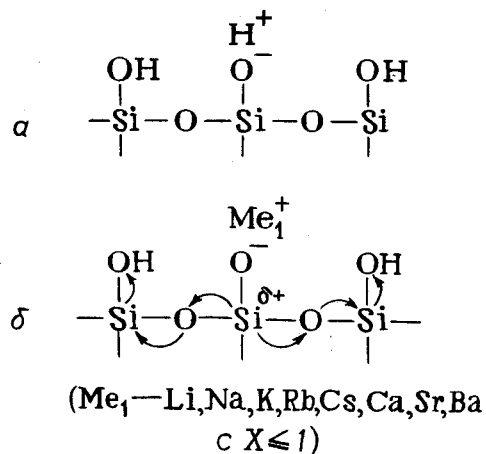


Рис. I. Схематическое изображение строения поверхности Н-силикагеля в кислых растворах до (а) и после (б) сорбции им основных катионов Me_1^+ .

I, σ^* — значительный эффективный положительный заряд δ^+ на атомах кремния поверхностных группировок $\text{Si}-\text{O}^-\text{H}^+$ (или, в общем случае, $\text{Si}-\text{O}^-\text{Me}^{n+}$), усиливающий $d\pi-p\pi$ взаимодействие атомов кремния и анионного кислорода в этих группировках [21, 25].

Очевидно, что интенсивность такого π -взаимодействия в связях $\text{Si}-\text{O}^-$ должна возрастать с повышением отрицательного заряда (электронной плотности) на анионном кислороде групп $\text{Si}-\text{O}^-\text{Me}^{n+}$ [21, 24, 25]. В свою очередь, величина этого заряда, то есть степень полярности связи $\text{O}^--\text{Me}^{n+}$, растет с уменьшением электроно-акцепторной способности поглощаемого иона (соответствующего потенциала ионизации). Поэтому наиболее выгодной энерге-

* Предполагаемая здесь эффективная передача влияния групп OH возможна благодаря наличию $d\pi-p\pi$ -сопряжения в силоксановых связях [30].

тически будет в данном случае сорбция ионов, характеризующихся минимальным потенциалом ионизации ($X \leq I$). Установленный на опыте порядок расположения катионов щелочноземельных (см. ряды, приведенные выше) и щелочных [I, II] металлов по их сродству к поверхности Н-силикагеля находится в хорошем согласии с этим заключением.

Поскольку высказанные выше соображения применимы не только к обычной, водородной форме силикагеля (кремнезема), а по существу к любой его форме, несущей на своей поверхности достаточно электроноакцепторные группы (например, группировки $\text{Si}-\text{O}^-\text{Me}^{n+}$, где Me^{n+} — ион-комплексобразователь), можно было думать, что во всех подобных случаях из числа однотипных катионов щелочных и щелочноземельных металлов сильнее всего будут сорбироваться наиболее основные ионы (соответственно Cs^+ и Ba^{2+}). И действительно, результаты опытов с Al-силикагелем, поверхность которого тоже должна быть отнесена к акцепторному типу, подтверждают справедливость этой точки зрения.

Рассмотрим теперь распределение электронной плотности в связях $\text{Si}-\text{O}$ поверхности какой-либо солевой формы силикагеля, содержащей в качестве обменных достаточно основные катионы Me_1^+ (например, Na^+ [31] или Ca^{2+} [21, 22]). Этот случай схематически представлен на рис. 2, а, из которого явствует, что практически каждый атом кремния поверхности связан здесь с анионным кислородом, несущим намного большую электронную плотность, чем кислород в связях $\text{Si}-\text{OH}$. Связь $\text{Si}-\text{O}^-\text{Me}_1^+$ имеет здесь, очевидно, в основном ионный (электростатический) характер — такой же, как и в группировках $\text{Si}-\text{O}^-\text{H}^+$ сильноокислотных обменных центров на поверхности обычного силикагеля (рис. I, а).

Основываясь на данных авторов [23-25 и др.], мы высказали

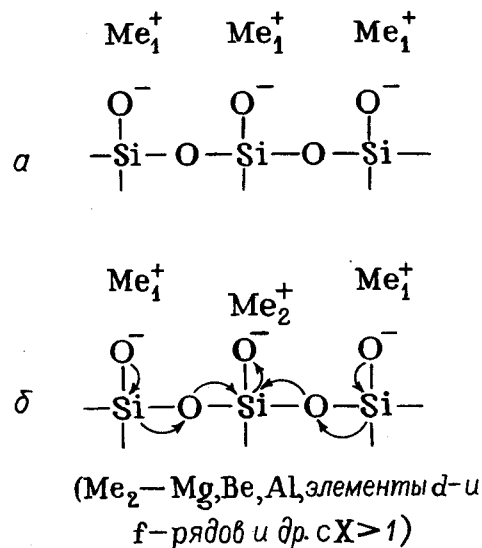


Рис.2. Схематическое изображение строения поверхности солевой формы силикагеля с основными обменными катионами Me_1^+ до (а) и после (б) сорбции на нем акцепторных ионов Me_2^+ .

в работе [21] предположение, что наблюдаемые на опыте "обращенные" ряды сорбции катионов на кальциевой и других, подобных ей ионообменных формах силикагеля, обуславливаются неодинаковым вкладом ковалентной составляющей в энергию в основном электростатического взаимодействия сорбируемых ионов с поверхностью кремнезема. С этой точки зрения на поверхности, схематически изображенной на рис.2, из ряда однотипных катионов лучше всего должны сорбироваться такие ионы Me_2^+ , которые способны наиболее успешно конкурировать с атомом кремния за электронную плотность на кислоро-

де*, иными словами, ионы с наиболее выраженными акцепторными свойствами (рис.2,б). При этих условиях степень π -взаимодействия во всей системе поверхностных силоксановых связей будет, очевидно, максимальной: при частичном обмене основных катионов Me_1^+ на акцепторные ионы Me_2^+ последние будут оттягивать электронную плотность с ближайших атомов кремния (из-за сильного π -взаимодействия в связи O^--Me_2^+), что, благодаря передаче влияния, должно повысить эффективный положительный заряд этих атомов и тем самым долю их π -связывания с анионным кислородом в группировках $\text{Si}-\text{O}^--\text{Me}_1^+$ (рис.2,б).

Опытные данные, полученные нами [21], а также авторами [18,31,32], показывают, что среди однотипных катионов наибольшее сродство к поверхности Na-и Ca-силикагелей, действительно, проявляют ионы с максимальным потенциалом ионизации, то есть с наиболее выраженными акцепторными свойствами.

В свете всего изложенного независимость порядка сродства трехзарядных катионов явно акцепторного типа (см.ряды адсорбируемости), а также ионов элементов d-рядов типа Co^{2+} или Cd^{2+} от природы поверхности кремнезема (акцепторной - рис.1 или анионной - рис.2) можно объяснить только тем, что интенсивность π -взаимодействия в связях $\text{O}^--\text{Me}^{n+}$ этих ионов с поверхностью намного превышает описанные выше энергетические изменения кратности поверхностных силоксановых связей. Именно по этой причине сорбируемый акцепторный ион и не способен "чувствовать" природу обменного иона, отделенного от него цепочкой силоксановых связей и определяющего, как было показано ранее, анионный или акцепторный характер поверхности кремнеземистого адсорбента.

* Такая конкуренция возможна, по-видимому, только в случае сорбции ионов элементов, электроотрицательность которых хоть в какой-то степени сопоставима с электроотрицательностью кремния [25] (см.рис.2,б).

Изложенные в настоящей работе соображения позволяют, стало быть, истолковать с единой точки зрения найденные на опыте закономерности поглощения катионов силикагелями с различной природой поверхности. В основу этого объяснения положено представление о возможности значительного изменения электронного характера поверхностных силосановых связей и об их чувствительности к влиянию отдельных заместителей [21, 22]. Независимые подтверждения правильности развиваемых представлений были получены при изучении ИК-спектров ряда катионзамещенных форм силикагеля в области 700-1500 cm^{-1} [21] и адсорбции на них уксусной кислоты из газовой фазы.

Институт физической химии
им. Л.В.Писаржевского АН УССР

ЛИТЕРАТУРА

1. Стражеско Д.Н., Глазман Ю.М., Янковская Г.Ф. Исследование адсорбции ионов с применением радиоактивных индикаторов. - В кн.: Тезисы докладов сессии Академии наук Украинской ССР, посвященной вопросам использования атомной энергии в мирных целях. Киев, Изд-во Акад.наук УССР, 1956, с.97-99.

2. Стражеско Д.Н., Янковская Г.Ф. Исследование адсорбции электролитов силикагелем с применением радиоактивных индикаторов. - Укр.хим.журн., 1959, т.25, № 4, с.471-476.

3. Кириченко Л.Ф., Стражеско Д.Н., Янковская Г.Ф. Обмен катионов на силикагелях, полученных в присутствии ионов алюминия. - Укр.хим.журн., 1965, т.31, № 2, с.160-165.

4. Каргин В.А. Адсорбция электролитов на кремнекис-

лоте, полуторных окислах и их смешанных гелях. - "Успехи химии", 1939, т.8, № 7, с.998-1019.

5. Неймарк И.Е., Шейнфайн Р.Ю. О влиянии промывной жидкости на процесс формирования структуры силикагеля. - Коллоид.журн., 1958, т.15, № 1, с.45-50.

6. Никольский Б.П., Трофимов А.М. и Панфилова Г.Г. Адсорбция циркония и ниобия силикагелем. - Радиохимия", 1959, т.1, № 3, с.283-289.

7. Ahrland S., Grenthe I., Noren B. The ion-exchange properties of silica gel. I. The sorption of Na^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , UO_2^{2+} , Gd^{3+} , Zr(IV) + Nb, U(IV) and Pu(IV). - "Acta Chem.Scand.", 1960, vol.14, No5, p.1059-1076.

8. Ahrland S., Grenthe I., Noren B. The ion-exchange properties of silica gel. II. Separation of plutonium and fission products from irradiated uranium. - "Acta Chem.Scand.", 1960, vol.14, No5, p.1077-1090.

9. Громов В.В., Спицын В.И. Изучение сорбционных свойств силикагеля, облученного нейтронами. - Атомн.энергия, 1963, т.14, № 5, с.491-493.

10. Dugger D. L., Stanton J. H., Irby B. N. et al. The exchange of twenty metal ions with the weakly acidic silanol group of silica gel. - J.Phys.Chem., 1964, vol.68, No4, p.757-760.

11. Кириченко Л.Ф. Изучение ионообменной сорбции катионов на кремнеземистых сорбентах из кислых сред. Автореф.дис. на соискание учен.степени канд.хим.наук. Киев, 1968, 179 с. (Ин-т физ.химии им.Л.В.Писаржевского Акад.наук УССР).

12. Stigter D., Bosman J., Dittmarsch R. On the acid and basic sites in silica alumina cracking catalysts. - "Rec.trav.chim.", 1958, t.77, No5, p.430-438.

13. Parks G. A. The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems. - "Chem.Rev.", 1965, vol.65, No2, p.177-198.

14. Климентова Ю.П., Кириченко Л.Ф., Висоцкий З.З. Синерезис та ізоелектрична точка кислотних гідрогелів полікремневої кислоти. - Укр.хим.журн., 1970, т.36, № 1, с.54-56.

15. Schindler P., Kamber H. R. Die Acidität von Silanolgruppen. - "Helv.chim.Acta", 1968. vol.51, no7, p.1781-1786.

16. Миессеров К.Г. Обменная адсорбция алюминия на силикагеле. - Докл.Акад.наук СССР, 1952, т.87, № 5, с.809-812.

17. Coates J. R., Anderson K. Acidic properties of quartz. - "Soil Sci.", 1956, vol.81, No4, p.277-282.

18. Душина А.П. Реакции поликремневой кислоты с ионами металлов в водных растворах. - Автореф.дис.на соискание учен.степени д-ра хим.наук. Л., 1968. 354 с. (Ленингр.технол. ин-т им.Ленсовета).

19. Кириченко Л.Ф., Висоцкий З.З. Зависимость сорбции катионов щелочных металлов на силикагелях от кислотности раствора. - Докл.Акад.наук СССР, 1967, т.175, №3, с.635-638.

20. Игнатьева Л.А., Киселев В.Ф., Чукин Г.Д. О природе кислотных центров на поверхности силикатов. - Докл.Акад.наук СССР, 1968, т.181, № 4, с.914-917.

21. Рубаник С.К., Баран А.А., Стражеско Д.Н., Стрелко В.В. Исследование избирательной адсорбции катионов I, II и III групп периодической системы на различных ионообменных формах силикагеля. - "Теор. и эксперим.химия", 1969, т.5, № 3, с.361-366.

22. Стрелко В.В., Стражеско Д.Н., Солошенко Н.И. и др. Сорбция ионов переходных и редкоземельных элементов кальциевой формой силикагеля. - Докл.Акад.наук СССР, 1969, т.186, № 6, с.1362-1364.

23. Воронков М.Г. О гетеролитических реакциях расщепления силоксанов. - В кн.: Химия и практическое применение кремнеорганических соединений. Труды конференции. Вып.6. Л., Изд-во Акад.наук СССР, 1961, с.136-152.

24. Лазарев А.Н. О гибкости сложных анионов и молекул со связями Si-O-Si и P-O-P. - В кн.: Структурные превращения в стеклах при повышенных температурах. М.-Л., "Наука", 1965, с.233-258.

25. Noll W. Die silicatische Bindung vom Standpunkt der Elektronentheorie. - "Ang.Chem.", 1963, Bd.75, Nr2, S.123-130.

26. Бацанов С.С. Электроотрицательность элементов и химическая связь. Новосибирск, Изд-во Сиб.отд-ния Акад.наук СССР, 1962. 196 с. с граф.

27. Dailley B. P., Shooley J. N. The electron withdrawal power of substituent groups. - J.Amer.Soc., 1955, vol.77, No15, p.3977-3981.

28. Muller N., Fritchard D. E. C^{13} splittings in proton magnetic resonance spectra. II. Bonding in substituted methanes. - J.Chem.Phys., 1959, vol.31, No6, p.1471-1476.

29. Стрелко В.В. Механизм полимеризации кремневых кислот. - Коллоид.журн., 1970, т.32, № 3, с.430-436.

30. Шусторович Е.М. Электронное строение полимерных молекул с кратными связями в основной цепи. М., "Наука", 1967. III с. с черт.

31. Milone M., Getini G. Cromatografia di ioni inorganici su silicagel basico. - Atti accad.Sci.Torino. Classe sci.fis.mat. e nat.", 1955, t.90, p.3-12.

32. Bartell F. E., Ying Fu. Adsorption from aqueous solutions by silica. - J.Phys.Chem., 1929, vol.33, No5, p. 676-687.

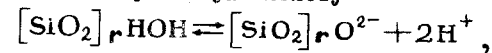
33. Стрелко В.В., Рубаник С.К. Характер связей Si-O и химические (ионообменные) свойства дисперсного кремнезема. - В кн.: Неорганические ионообменные материалы. Тезисы докладов Всесоюзного совещания. Л., 1970, с.46-47 (Акад. наук СССР. Всесоюз.хим.о-во им.Д.И.Менделеева).

ПРИРОДА НЕОРГАНИЧЕСКИХ ИОНИТОВ И ИХ ДЕСТРУКЦИОННО-ЭПИТАКСИАЛЬНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ

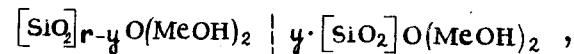
В.Б.Алесковский

При изучении свойств ионитов часто необходимо рассматривать всю макромолекулу в целом, а не только "поверхностные" комплексы [1]. Предпринятое нами [2] изучение силикагеля позволило охарак-

теризовать его как поликремневую кислоту



продукты ионного обмена как поликремневокислые соли металла типа $[\text{SiO}_2]_r \text{OMe}$ или $[\text{SiO}_2]_r \text{O}(\text{MeOH})_2$, а продукты последующей "молекулярной сорбции", образование которых связано с деструкцией поликремневой кислоты, как "пространственно-разделенные" аддукты поликремневой соли с гидросиликатом, принадлежащие к гомологическому ряду:



где $y \rightarrow r$, а пунктирной линией обозначена граница раздела.

При этом удалось определить константы равновесия для соответствующих процессов синтеза [3].

В качестве примера синтезированных нами поликремневокислых солей можно указать на кислые поликремневокислые соли кальция, образующие генетический ряд $[\text{SiO}_2]_r (\text{HOH})_{1-x} \text{O}_x (\text{CaOH})_{2x}$, где $x \rightarrow 1$. При $x = 1$ получали соль $[\text{SiO}_2]_r \text{O}(\text{CaOH})_2$. Подбирая в качестве образца исходной поликремневой кислоты мелкопористые силикагели, получали ранее неизвестные активные хорошо регенерирующиеся неорганические катиониты, названные Са-силикагелями. Они обладают даже при pH 2 полной обменной емкостью 5 мг-экв/г и динамической обменной емкостью 3 мг-экв/г [2].

При более длительном действии достаточно концентрированными растворами комплексов металлов, например аммиаката меди, на крупнопористый силикагель вслед за быстрым образованием средней поликремневокислой соли наблюдалось медленное превращение силикагеля, которое при комнатной температуре через несколько месяцев заканчивалось образованием в пределах зерен силикагеля нового твердого вещества, а именно гидросиликата металла. Нагревание приводило к подобным результатам значительно быстрее; гидротер-

мальный синтез проходил за несколько часов.

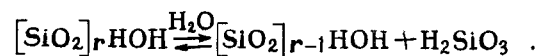
Детальное количественное изучение этого процесса показало [3,4], что он идет путем эпитаксиального осаждения гидросиликата, произведение растворимости которого достигается благодаря растворению, т.е. постепенной деструкции кремнекислородного остова силикагеля и увеличению таким образом в растворе, содержащем комплекс металла, концентрации силикатных ионов.

В последнее время выяснилось, что деструкционно-эпитаксиальному превращению (ДЭП) подвергаются также гидраты окислов алюминия, хрома, железа и другие вещества, обладающие прочным остовом. Продукты ДЭП представляют двойкий интерес. В теоретическом плане пространственно разделенные аддукты (ПРА), например аддукты средней поликремневокислой соли меди и гидросиликата меди $[\text{SiO}_2]_{r-y}\text{O}(\text{CuOH})_2; y[\text{SiO}_2]\text{O}(\text{CuOH})_2$, это соединения нового типа. В практическом отношении продукты ДЭП („дэпиты“) привлекают внимание как совершенно новый класс сорбентов и катализаторов.

В качестве примера приведем некоторые данные совместного исследования с И.Е.Неймарком и В.М.Чертовым [5]. При обработке крупнопористых силикагелей аммиачным буферным раствором хлорида магния получали образцы гидросиликатов, в составе которых отношение $\text{MgO}:\text{SiO}_2$ было равно 1,5. Диаметр пор составлял $20\text{ \AA}$ независимо от того, имел ли исходный силикагель поры диаметром 240, 530 или $1200\text{ \AA}$. Физико-химические исследования, включая рентгеноструктурные, показали, что данные продукты ДЭП представляют собой слабо окристаллизованные слоистые гидросиликаты магния типа сепиолита или антигорита. Поражали большая величина удельной поверхности „дэпитов“ (в ряде случаев выше $650\text{ м}^2/\text{г}$) и тот факт, что исходные силикагели имели значительно меньшую удельную поверхность (в некоторых опытах порядка $100\text{ м}^2/\text{г}$). Сравнение изо-

терм сорбции, полученных в исследовании [5] для исходного силикагеля и гидросиликата магния, не оставляет сомнений в том, что последний представляет собой необыкновенно активный и очень своеобразный сорбент.

Изучая взаимодействие силикагеля, алюмогеля и некоторых других неорганических ионитов с различными катионами, мы пришли к выводу, что в чистом виде первую, сорбционную стадию данного взаимодействия наблюдать не так просто. Дело в том, что все твердые вещества в той или иной мере растворимы. Так, при контакте силикагеля с раствором, содержащим катионы Me^{2+} , например Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , благодаря деструкции поликремневой кислоты в раствор переходят молекулы мономера:



Молекулы кремневой кислоты взаимодействуют с сорбируемыми ионами, образуя с ними ионные пары:



Когда устанавливается равновесие, то

$$[\text{Me}^{2+}] = \frac{[\text{MeSiO}_3][\text{H}^+]^2}{K_{\text{MeSiO}_3}[\text{H}_2\text{SiO}_3]}, \quad (*)$$

т.е. концентрация сорбируемых ионов Me^{2+} находится в обратной зависимости от концентрации мономеров кремневой кислоты H_2SiO_3 и в прямой зависимости от квадрата концентрации водородных ионов. Это видно также из опытных данных [3,4]. Следовательно, при определении изотермы сорбции концентрацию ионов Me^{2+} нельзя считать независимой переменной. Сорбционная стадия вряд ли наблюдается в „чистом“ виде даже в тех случаях, когда концентрации Me^{2+} или H_2SiO_3 настолько малы, что произведение растворимости

соответствующего силиката $[\text{SiO}_3^{2-}] \cdot [\text{Me}^{2+}]$ не достигается. С самого начала процесса в растворе имеются и потому сорбируются силикагелем и катионы, и ионные пары, причем с повышением концентрации мономера доля последних на поверхности увеличивается и при достижении произведения растворимости процесс переходит в стадию молекулярной сорбции.

Таким образом, изотерма сорбции в общем случае представляет собой гиперболическую функцию*. Одновременно с сорбцией, которая довольно быстро завершается с покрытием всей поверхности ионами Me^{2+} , т.е. с образованием поликремневой соли этого металла, при достаточно высокой концентрации Me^{2+} идет процесс ДЭП. При более детальном рассмотрении следует иметь в виду, что сорбируемые катионы в умеренно кислых растворах находятся в однозарядной форме MeOH^+ , например MgOH^+ , отсюда - образование гидросиликатов $(\text{MeOH})_2\text{SiO}_3$ на последней стадии процесса. Подчеркнем, что деструкционно-эпитаксиальное превращение не обязательно связано с высокой щелочностью раствора. Когда концентрация сорбирующихся катионов, определяемая соотношением (*), превышает величину $K \cdot \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{SiO}_3]}$, где $K = \frac{[\text{MeSiO}_3]}{K_{\text{MeSiO}_3}}$, оно может наблюдаться и в кислых растворах. Как мы видим, при контакте ионита с раствором соли металла имеет место значительно более сложное взаимодействие, чем принято думать.

Ленинградский технологический институт
им.Ленсовета

ЛИТЕРАТУРА

1. А л е с к о в с к и й В.Б. Исследование природы поглотителей. - В кн.: Вопросы и методы химического анализа. М.-Л., ж Отсюда возможность получения линейной зависимости интересующих нас параметров.

Госхимиздат, 1953, с.29-45 (Труды Ленингр.технол.ин-та им.Ленсовета, вып.27).

2. Д у ш и н а А.П., А л е с к о в с к и й В.Б. Силикагель - неорганический катионит.Л., Госхимиздат, 1963, 91 с. с. граф.

3. Д у ш и н а А.П., А л е с к о в с к и й В.Б. О связи процесса сорбции ионов металлов силикагелем с растворимостью образующихся сорбционных соединений.1. К теории взаимодействия поликремневой кислоты с ионами металлов в водных растворах. - Журн. общ.химии, 1968, т.38, № 7, с.1419-1427.

4. А л е к с е е в а И.П., Д у ш и н а А.П., А л е с к о в с к и й В.Б. О связи процесса сорбции ионов металлов силикагелем с растворимостью образующихся сорбционных соединений.2. Взаимодействие ионов цинка с силикагелем в аммиачном растворе. - Журн.общ.химии, 1968, т.38, № 7, с.1428-1438.

5. Ч е р т о в В.М., Н е й м а р к И.Е., С м и р н о в а М.Ф. и др. Исследование текстуры силикатов магния, полученных на основе силикагелей различной пористости. - Коллоид.журн., 1969, т.31, № 6, с.606-610.

ИОНООБМЕННАЯ ТЕОРИЯ СТЕКЛЯННОГО ЭЛЕКТРОДА И ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ СТЕКЛООБРАЗОВАТЕЛЕЙ И МОДИФИКАТОРОВ В СТЕКЛАХ

А.А.Б е л о с т и н

В целях выявления характера влияния отдельных типов компонентов стекол на их электродные свойства в 1955-65 гг. были проведены исследования электродов из стекол простых систем - бинарных и тройных - систематически изменяющегося состава. В результате этих исследований сложилась определенная система взглядов,

объединяющая ионообменную теорию стеклянного электрода и объяснение влияния состава и структуры стекла на его электродное поведение [1,2], что позволило в ряде случаев на основании данных об электродных свойствах стекла делать заключения о структурной роли его компонентов. Теперь появилась возможность распространить этот способ суждения о структурной роли компонентов стекла – «электродный метод» – на четырехкомпонентные стекла.

В электродном поведении стекла отражаются в основном три фактора, связанные с его структурой [3]:

1. Энергетический, определяемый разностью прочностей связи подвижных в стекле ионов с твердой фазой и раствором.

2. Миграционный, определяемый качественно механизмом диффузии, а количественно – отношением подвижностей электромоторно-активных ионов в стекле.

3. Фактор общей компактности структуры стекла, выраженный также в его химической устойчивости.

Разделение этих факторов производится лишь для удобства рассмотрения. В наиболее сжатом виде они отражены в основном уравнении для э.д.с. E элемента со стеклянным электродом:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln(a_H + K_{HMe} a_{Me}) .$$

Здесь K_{HMe} – константа специфичности, в которую указанные первый и второй факторы простейшим образом (см. также [4]) входят так:

$$K_{HMe} = (u_{Me}/u_H) K_{HMe}^{обм} ,$$

где u_{Me} и u_H – подвижности соответствующих ионов в поверхностных слоях стекла; $K_{HMe}^{обм}$ – константа равновесия реакции ионного обмена между стеклом и раствором; в ней наиболее непосредственно выражен энергетический фактор:

$$\ln K_{HMe}^{обм} = - (1/RT) [(\mu_H^0 - \mu_{Me}^0)^{стекло} - (\mu_H^0 - \mu_{Me}^0)^{раствор}] ,$$

где μ_i^0 – стандартные химические потенциалы ионов в соответствующих фазах.

Непосредственно определяемой при измерении э.д.с. величиной является константа специфичности K_{HMe} . Через нее мы и будем далее характеризовать электродные свойства стекол. Вклад энергетического фактора, связанный с различным закреплением ионов в различных по природе ионогенных группах стекла [1-3], проявится в ней наиболее отчетливо лишь в том случае, если перенос ионов через стеклянную мембрану будет совершаться по определенному механизму – вакансионному или крокетному [4]. По-видимому, этому условию отвечает перенос иона H^+ , поскольку для электродной функции именно этого иона достигнута максимальная специфичность:

$K_{HMe} \sim 10^{-10} - 10^{-16}$ для стекол, содержащих только силикатные слабокислотные ионогенные группы типа $[SiO_{3/2}]OH$.

Эта величина резко увеличивается (что отвечает уменьшению специфичности) до $10^{-2} - 10^{-3}$, когда в стекле появляются ионогенные группы, отвечающие элементам-стеклообразователям R , узлы которых имеют $[R^{n+}O_{n/2}]^{(n-)/2}$, где n – степень окисления, а K – координационное число R по кислороду, несут избыточный отрицательный заряд. По результатам исследования электродных свойств трехкомпонентных стекол образование подобных групп характерно для $Be, B, Al, Ga, Fe(III), Ge(IV), Sn(IV), V(IV), V(V), P(V)$. Другие изученные элементы – модификаторы-собственных ионогенных групп не образуют, но, находясь вблизи силикатных групп в трехкомпонентном стекле, а также при силикатных или элемент-кислородных группах в четырехкомпонентных и более сложных стеклах, изме-

няют присущие им значения K_{HMe} в ту или иную сторону.

Для последующего рассмотрения стекла сгруппированы в соответствии со структурной ролью их компонентов.

1. Два стеклообразователя и два модификатора в стекле

Один модификатор подвижный, другой неподвижный. Типичный пример: стекла систем $Me_2O-R'O-R''O_x-SiO_2$. На рис. I представлены изменения

$pK_{HMe} = -lg K_{HMe}$ стекол с 22 мол.% Na_2O при изменении соотношения концентраций второго стеклообразователя - Al_2O_3 или V_2O_5 - и неподвижного при низких температурах модификатора $R'O$. Строго говоря, концентрация первого стеклообразователя SiO_2 тоже меняется, но как показало изучение бинарных щелочносиликатных стекол [5,6], в некоторых пределах влияние этого изменения на величину K_{HMe} несущественно.

Из рис. I, а (нижняя кривая) видно, что при последовательном введении в стекло окиси алюминия значения pK_{HMe} резко падают от II до I. Это отражает преимущественное проявление в электродном поведении сильнокислотных алюмосиликатных групп по сравнению со слабокислотными силикатными [5].

Вид кривой изменяется, когда производим совместное введение в стекло Al_2O_3 и $R'O$. При той же концентрации Al_2O_3 (2-6 мол.%)

pK_{HMe} значительно больше для четырехкомпонентных стекол, чем для трехкомпонентных. Присутствие $R'O$ ослабляет эффект Al_2O_3 . По-видимому, в расплаве стекла узлы $AlO_4/2$ взаимодействуют с катионами R^{2+} , которые и в застывшем стекле остаются вблизи этих узлов вследствие относительной неподвижности R^{2+} . Катионы R^{2+} к обмену на ионы H^+ из раствора практически неспособны; их роль состоит в том, что они связывают, нейтрализуют алюмосиликатные узлы, препятствуя их проявлению в электродных свойствах.

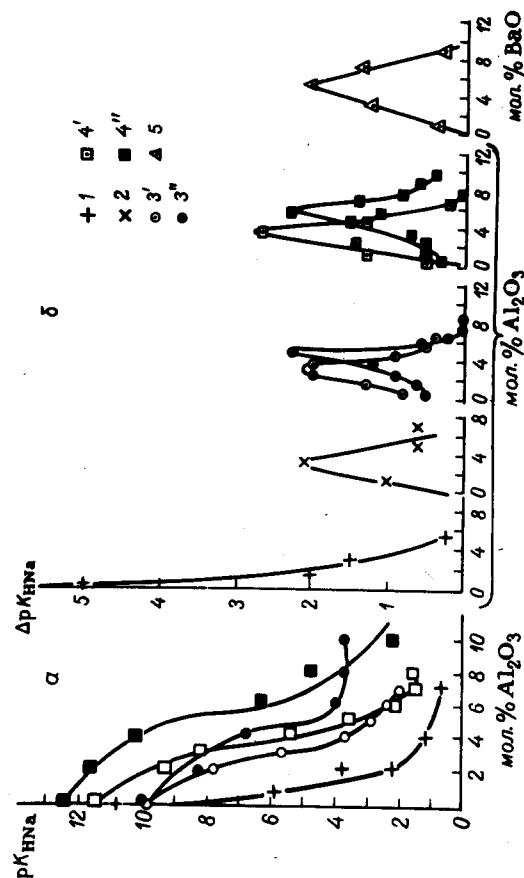


Рис. I. Проявление эффекта "нейтрализации" в электродных свойствах стекол Na_2O (22 мол.%) - $R'O(Cs_2O) - R''O_x - SiO_2$.

а - зависимость pK_{HNa} от концентрации Al_2O_3 в стекле;

б - зависимость pK_{HNa} от концентрации окислов в стекле.

1 - 0 мол.% $R'O$; 2-5 мол.% Cs_2O ; 3'-5 мол.% MgO ; 3''-10 мол.% MgO ;

4'-5 мол.% MgO ; 4''-10 мол.% CaO ; 5 - 6 мол.% Al_2O_3 .

Кривые рис.1,а напоминают кривые потенциметрического титрования основания кислотой. На рис.1,б это сходство подчеркнута тем, что эти, а также некоторые другие данные представлены в дифференциальной форме. "Точка нейтрализации" сдвигается в сторону увеличения количества Al_2O_3 в ряду $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{BaO}$. В системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2^*$, данные для которой также приведены на рис.1,б, и в системах $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}(\text{MgO})-\text{V}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ [7], $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ [8], $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [9,10], $\text{Li}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$ [11], $\text{Na}_2\text{O}-\text{RO}-\text{SnO}_2-\text{SiO}_2^*$, где $\text{R} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ba}$, наблюдаются аналогичные явления.

Два подвижных модификатора. Этот случай разобран нами ранее [3] на примере системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$; суммарная концентрация Me_2O в стекле составляла 24 мол.%, а Al_2O_3 2 и 12 мол.%. На обоих уровнях концентрации Al_2O_3 наблюдался рост значений pK_{HMe} при пер-
вых (до 4-6%) заменах одного щелочного окисла другим. Этот рост тем круче, чем больше разница в размерах и, следовательно, проч-
ностях связи и подвижностях изученных пар щелочных ионов: Li^+ и Na^+ , Li^+ и K^+ , Li^+ и Cs^+ , Na^+ и K^+ , Na^+ и Cs^+ [12]. Объяснение эф-
фекта при замене меньшего иона на больший сводится к предыдущему случаю, т.е. главный действующий фактор - энергетический. Эффект обратной замены требует рассмотрения и остальных действующих фак-
торов, т.е. миграционного и "фактора компактности структуры" [3].

П. Три модификатора в стекле

Своеобразный случай представляет собой "сочетание" трех мо-
дификаторов, из которых один - подвижный (Li или Na), другой -
относительно неподвижный (Cs , или Ca , или Ba), а третий -

* Данные для этих систем получены А.М.Гусевым и Э.С.Николаевой.

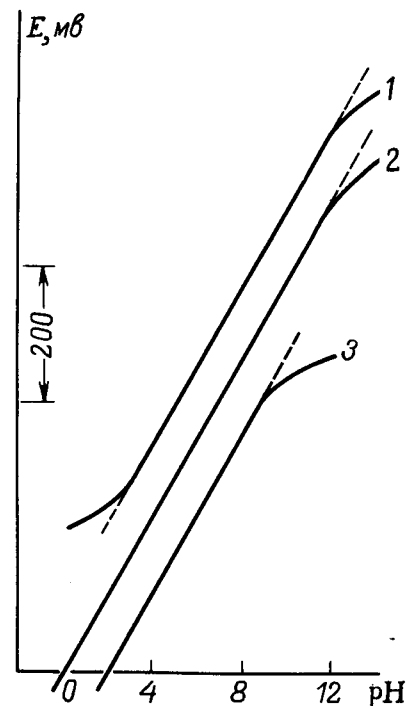


Рис.2. Схематическое представление зависимостей $E - \text{pH}$, характерных для стекол указанных систем.

- 1 - $\text{Li}_2\text{O}-\text{Cs}_2\text{O}(\text{BaO})-\text{SiO}_2$;
- 2 - $\text{Li}_2\text{O}-\text{Cs}_2\text{O}(\text{BaO})-\text{La}_2\text{O}_3-\text{Nd}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$;
- 3 - $\text{Li}_2\text{O}-\text{La}_2\text{O}_3(\text{Nd}_2\text{O}_3)-\text{SiO}_2$.

- так называемый [13] интермедиат-модификатор. Схематически этот случай изображен на рис.2. Конкретные данные содержатся в [14-16]. Взаимодействие первых двух типов модификаторов приводит в трех-
компонентных стеклах к увеличению pK_{HMe} (первый и второй фак-
торы), но наблюдаются отклонения от H -функции в области низких pH
вследствие низкой компактности и химической неустойчивости полу-

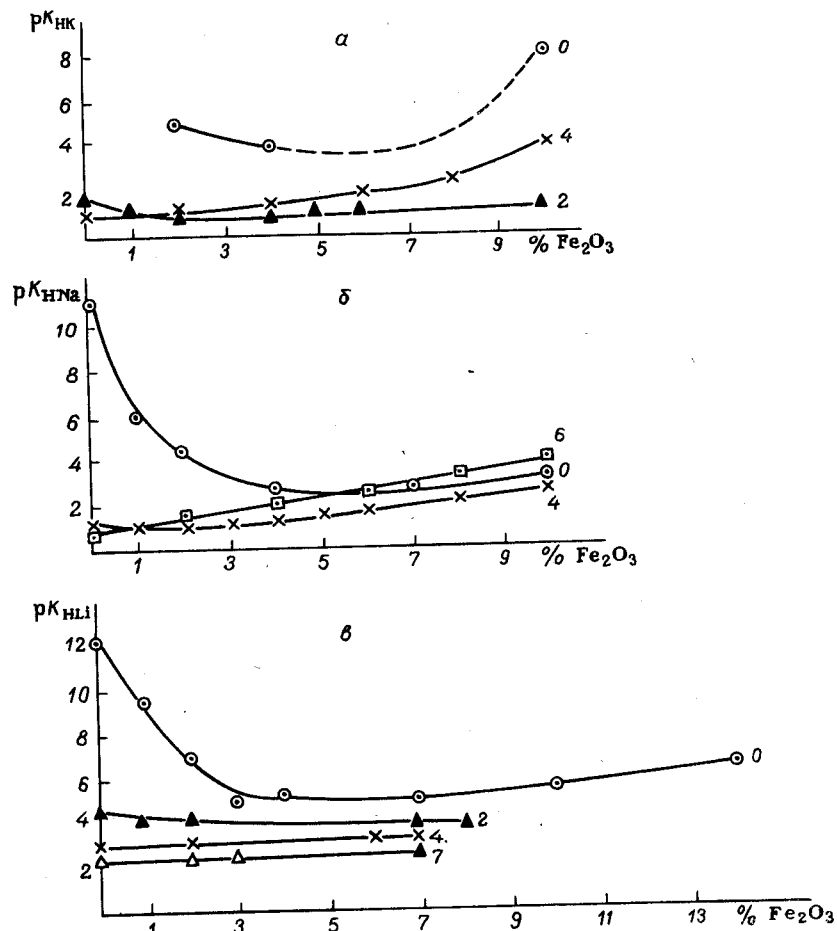


Рис.3. Зависимость pK_{HMe} от концентрации Fe_2O_3 и Al_2O_3 в щелочнокислых стеклах а $Me_2O-xFe_2O_3-yAl_2O_3-(100-a-x-y)SiO_2$.

Концентрация щелочных окислов в стекле: а - 20 мол.% K_2O ; б - 20 мол.% Na_2O ; в - 24 мол.% Li_2O . Цифры у кривых обозначают мол.% Al_2O_3 .

чающихся стекол. Введение в двухкомпонентное стекло La_2O_3 или Nd_2O_3 снимает кислотные отклонения, так как компактность стекол и их химическая устойчивость при этом увеличиваются [17], но положение верхнего предела H-функции и величины pK_{HMe} практически не меняются. Объединение CS_2O или BaO , с одной стороны, и La_2O_3 или Nd_2O_3 , с другой, приводит к суммированию положительных эффектов. Это, а также эффект нейтрализации кислотных окислов неподвижными основными, отмеченный нами в связи с рис.1, используется при разработке набора рецептов электродных стекол для pH-метрии [18].

III. Три стеклообразователя в стекле

Наиболее типичный случай - система $Na_2O-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ будет рассмотрен отдельно [19]. Здесь мы разберем электродные свойства стекол системы $Me_2O-Al_2O_3-Fe_2O_3-SiO_2$ в сопоставлении с подробно изученными нами ранее свойствами соответствующих тройных систем [20-23]. Интерпретация данных затруднена многообразием валентных и структурных положений железа в стекле, но основные явления, сопровождающие взаимодействие трех стеклообразователей в стекле, могут быть продемонстрированы на этом примере.

На рис.3 и 4 приводятся значения pK_{HMe} стекол с постоянной концентрацией щелочного окисла и изменяющимся соотношением концентраций стеклообразователей: замена SiO_2 на Fe_2O_3 при постоянной концентрации Al_2O_3 (рис.3) и при постоянных концентрациях SiO_2 и Me_2O и постоянной сумме концентраций Al_2O_3 и Fe_2O_3 (рис.4).

На рис.3 для всех тройных щелочножелезосиликатных стекол (0 мол.% Al_2O_3) отмечается эффект Fe_2O_3 -стеклообразователя (до 5-7 мол.% Fe_2O_3) и затем эффект модификатора, который может быть связан главным образом с $Fe(III)$, но также отчасти и с

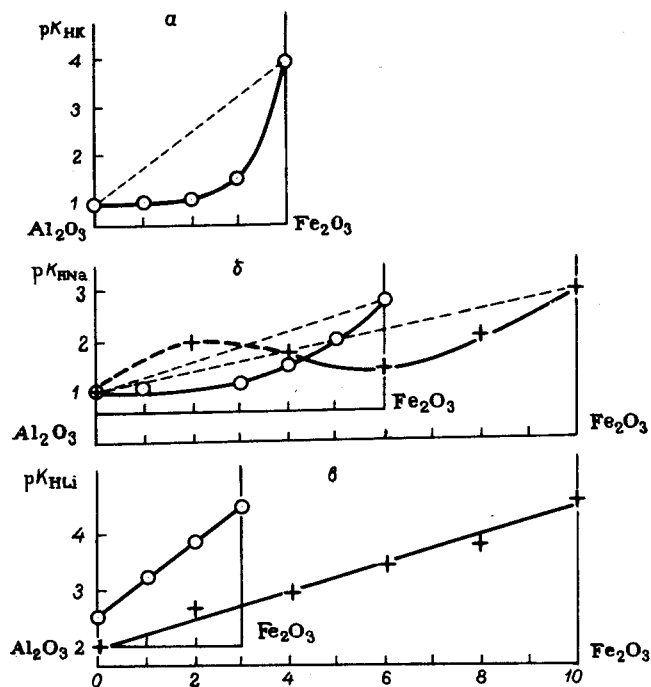


Рис.4. Зависимость pK_{HMe} от концентрации Fe_2O_3 и Al_2O_3 в щелочносиликатных стеклах $aM_2O - zFe_2O_3 - (b - z)Al_2O_3 - (100 - a - b)SiO_2$.

Концентрация щелочных окислов в стеклах та же, что и на рис.3.

$Fe(III)$ [20-23]. Введение Al_2O_3 гораздо более эффективно снижает значения pK_{HMe} . Только на уровне 2 мол.% Al_2O_3 еще может быть отмечена некоторая тенденция к дальнейшему уменьшению

pK_{HMe} при первых добавках Fe_2O_3 . При более высоких уровнях Al_2O_3 в литиевых стеклах Fe_2O_3 вообще не проявляется в электродных свойствах (рис.3,в), а в калиевых и натриевых стеклах (рис.3,а,б) наблюдается рост pK_{HMe} , связанный с более ранним проявлением $Fe(III)$ -модификатора, чем в тройных стеклах. Алюминий как бы вытесняет в положение модификатора железо, менее склонное быть стеклообразователем.

Несколько иные закономерности выявляются в электродных свойствах стекол с постоянными уровнями SiO_2 (рис.4). Если для литиевых стекол, по-видимому, характерна аддитивность влияния Al_2O_3 и Fe_2O_3 (рис.4,в), то в натриевых и калиевых стеклах замена Al_2O_3 на Fe_2O_3 при сохранении постоянной суммы их концентраций приводит к уменьшению значений pK_{HMe} по сравнению с ожидаемыми по аддитивному ходу. Попытка объяснения подобного явления будет предпринята в связи с изучением системы натриевых алюмоборосиликатных стекол [19].

Ленинградский государственный университет

ЛИТЕРАТУРА

1. Шульц М.М. Зависимость электродных свойств от их структуры. - Вестн.Ленингр.ун-та, 1963, № 4, с.174-186
2. Никольский Б.П., Шульц М.М., Белястин А.А. Структура и электродные свойства стекла в свете периодической системы элементов. - В кн.: Сто лет периодического закона химических элементов. М., "Наука", 1969, с.318-335.

3. Никольский Б.П., Шульц М.М., Белястин А.А. Структурные факторы электродного поведения стекол. - В кн.: Стеклообразное состояние. Труды пятого Всесоюзного совещания. Ленинград, 26-30 мая 1969. Л., "Наука", 1971, с.357-360.

4. Шульц М.М. Специфичность электродных функций ионообменных мембран и механизм переноса заряда в них. - Докл.Акад. наук СССР, 1970, т.194, № 2, с.377-380.

5. Шульц М.М., Белястин А.А. Электродные свойства натриевосиликатных стекол, содержащих окислы алюминия, галлия и индия. - Вестн.Ленингр.ун-та, 1962, № 16, с.116-124.

6. Бобров В.С., Калмыкова Л.П., Шульц М.М. Исследование стабильности электродных характеристик щелочно-силикатных стекол. - "Электрохимия", 1968, т.4, вып.11, с.1822-1827.

7. Иванова Е.А., Белястин А.А., Шульц М.М. Электродные свойства сложных ванадийсодержащих натриевосиликатных стекол. - Журн.прикл.химии, 1966, т.39, № 12, с.2690-2697.

8. Белястин А.А., Шульц М.М. Электродное поведение натриевосиликатных стекол, содержащих окислы элементов главных подгрупп IV и V групп периодической системы. - Вестн. Ленингр.ун-та, 1963, № 4, с.149-155.

9. Никольский Б.П., Исакова Н.П., Шульц М.М. Влияние состава боро-алюмосиликатных стекол на их электродные и кислотные свойства. - Докл.Акад.наук СССР, 1962, т.142, № 6, с.1331-1334.

10. Шульц М.М., Белястин А.А. Влияние борного ангидрида на электродные свойства простых натриевосиликатных стекол. - Вестн.Ленингр.ун-та, 1963, № 4, с.135-142.

11. Шульц М.М., Парфенов А.И., Панфилова Н.П. Влияние двуокиси циркония на электродные свойства и химическую устойчивость щелочносиликатных стекол. - Вестн.Ленингр.ун-та, 1963, № 4, с.143-148.

12. Хайденрайх Э. Электродные свойства двушелочных силикатных и алюмосиликатных стекол. По специальности 073-физическая химия. Автореф.дисс. на соискание учен.степени канд.хим. наук. Л., 1968. 15 с. (Ленингр.гос.ун-т им.А.А.Жданова).

13. Аппен А.А. Химия стекла. Л., "Химия", 1970. 351 с.

14. Шульц М.М., Парфенов А.И., Чень Дев и др. Электродные свойства стекол системы окислов $Li_2O-Cs_2O-La_2O_3-SiO_2$. - Вестн.Ленингр.ун-та, 1963, № 4, с.155-160.

15. Шульц М.М., Пешехонова Н.В., Липец Т.В. Исследование электродных свойств и химической устойчивости литиевосиликатных стекол, содержащих окислы бария и лантана. - Вестн.Ленингр.ун-та, 1963, № 4, с.160-162.

16. Никольский Б.П., Шульц М.М. Электродные свойства стекла. - В кн.: Стеклообразное состояние. Труды третьего Всесоюз.совещания. Ленинград, 16-20 ноября 1959. Л., Изд-во Акад.наук СССР, 1960, с.292-300.

17. Парфенов А.И., Шульц М.М., Некрасова Т.Н., Полозова И.П. Электродные свойства и химическая устойчивость литиевосиликатных стекол, содержащих окислы редкоземельных элементов и окись иттрия. - Вестн.Ленингр.ун-та, 1963, № 4, с.126-134.

18. Беневоляский А.С., Парфенов А.И., Шульц М.М., Юновский В.П. Электродные стекла для pH-метрии. - Вестн.Ленингр.ун-та, 1966, № 10, с.111-117.

19. Саруханова Э.П., Долидзе В.А., Белястин А.А., Шultz М.М. Проявление в электродных свойствах стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ взаимодействия стеклообразователей. - Наст.сборник, с.222-230.

20. Белястин А.А., Писаревский А.М. К вопросу о структурном состоянии железа в стекле. Результаты изучения электродных свойств натриевожелезосиликатных стекол. - Журн.физ.химии, 1964, т.38, вып.12, с.2913-2919.

21. Багдасарова Г.С., Белястин А.А., Писаревский А.М. Электродные свойства литиевожелезосиликатных стекол. - "Электрохимия", 1968, т.4, вып.П, с.1328-1335.

22. Майснер Р. Электродные свойства щелочных алюможелезосиликатных стекол. Автореф.дис.на соискание учен.степени канд.хим.наук. Л., 1969. 19 с. (Ленингр.гос.ун-т им.А.А.Жданова).

23. Белястин А.А., Исаева Г.С., Майснер Р. и др. Структурное состояние железа в щелочносиликатных стеклах. - В кн.: X.Szilikatipari konferencia. X конференция силикатной промышленности. Budapest, 1970, с.802.

ПРОЯВЛЕНИЕ В ЭЛЕКТРОДНЫХ СВОЙСТВАХ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СТЕКЛООБРАЗОВАТЕЛЕЙ

Э.П.Саруханова, В.А.Долидзе,
А.А.Белястин, М.М.Шultz

Стекла указанной системы важны в практическом отношении прежде всего как основа ряда технических и оптических стекол. Особую роль сыграли они при разработке составов электродных стекол для определения активности Na^+ и Ag^+ в растворах [1-7]. В

настоящее время в СССР выпускаются электроды ЭСД-5I-Г-04 и -05 (лабораторные) и ЭСП-05I4 (промышленные), предназначенные для определения активности Na^+ и разработанные на основе стекол этой системы [8]. Свойства лабораторных электродов подробно описаны [9].

В этой статье нас интересует та информация, которую можно получить о структурном состоянии и взаимодействии В и Al в стекле, применив электродный метод исследования.

На рис.1 представлены кривые $E-pH$ трех серий стекол интересующей нас системы, различающихся содержанием Na_2O . Внутри серии Al_2O_3 заменяется на B_2O_3 через 3% при постоянной их сумме 15%. Опыты проводились по методике, описанной в [10], при концентрации Na^+ в растворе, равной 1 н. Ввиду неустойчивости стекол в кислых растворах большинство электродов не удалось исследовать при тех значениях pH, где они могли бы проявить H^+ -функцию. Ее положение определено приблизительно, по данным других опытов (где $C_{\text{Na}^+} = 0,1$ н. или $C_{\text{Li}^+} = 3$ н.). Эти опыты показали, что значения pK_{Hme} и pK_{Hli} близки между собой для разных стекол и равны в среднем $0,3 \pm 0,1$ и $3,0 \pm 0,1$ соответственно. В связи с этим мы искусственно совместили на рис.1 горизонтальные участки кривых, отвечающие Na^+ -функции, так что стало видно значительное расширение переходной области от H^+ к Na^+ -функции при увеличении концентрации B_2O_3 в каждой серии стекол. Такое явление обычно объясняют увеличением набора энергетических состояний подвижных ионов в стекле. Возможно также, что это результат замедленности установления потенциала у электродов из стекол, содержащих больше B_2O_3 , что отмечалось нами и в [11,12]*. Скорее всего эти причины взаимосвязаны.

* Заметим, однако, что у натриевоборосиликатных стекол без Al_2O_3 переходная область гораздо более резкая [13,14].

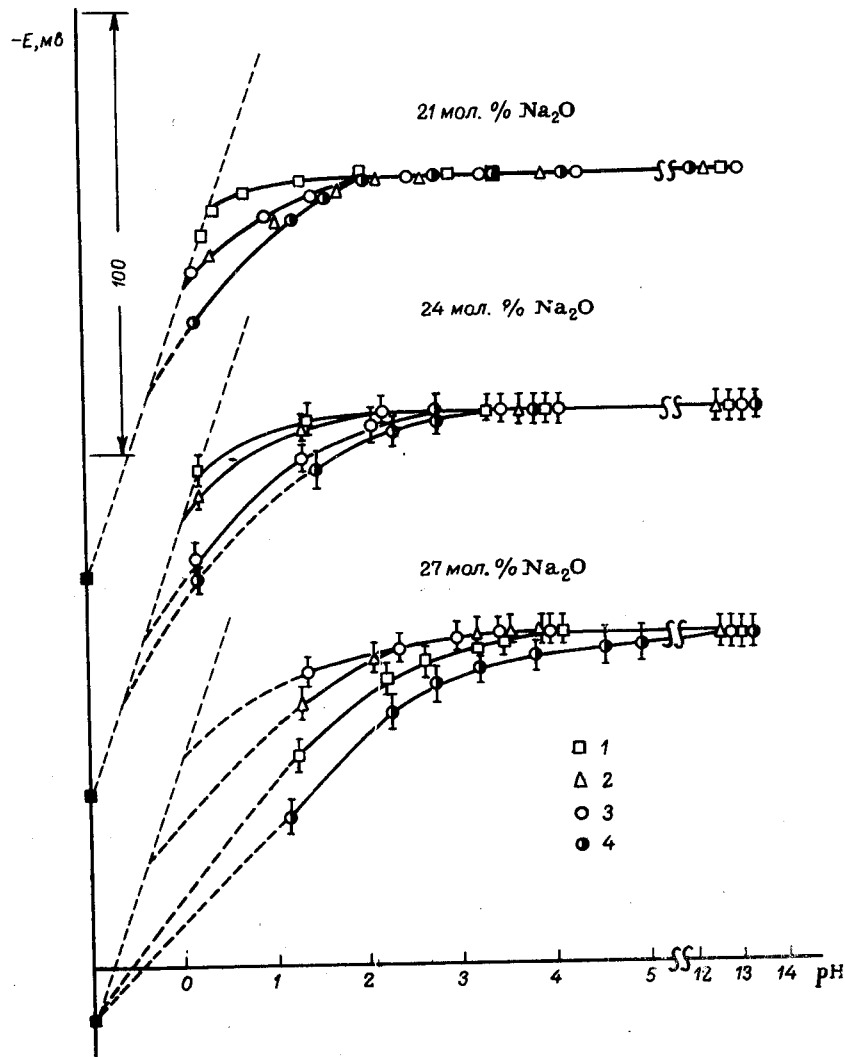


Рис.1. Кривые $E-pH$ для электродов из стекол системы $Na_2O-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ (при 1 н. концентрации Na^+).
Содержание Al_2O_3 и B_2O_3 : 1 - 12 и 3; 2 - 9 и 6;
3 - 6 и 9; 4 - 3 и 12 мол.%, соответственно.

Исследования электродных свойств стекол указанной системы были многочисленны, но мало систематичны. Мы попытались сопоставить их с единой точки зрения, а именно проследить, какие изменения по сравнению с электродными свойствами стекол тройных систем вносит сочетание B_2O_3 и Al_2O_3 в одной четверной системе.

В качестве сравниваемого параметра выбрана величина pK_{HNa} . Ее значения для различных стекол либо приводятся авторами работ [3-6, 11, 12, 14-19], либо рассчитаны нами по их данным, либо измерены нами.

Оказалось, что вид получающихся зависимостей pK_{HNa} от состава различается для разных интервалов изменения параметра состава X (см. подпись к рис.2). Принято, что по физическому смыслу $X < 1$ - это доля сильнокислотных групп от общей концентрации ионогенных групп в стекле. Наиболее многочисленны данные и наиболее сложны зависимости для стекол с $0,5 \leq X \leq 1,3$ (см. рис.2, а). На фоне значительного разброса точек четко выделяются две области. В области I, ограниченной линиями, соединяющими точки для тройных стекол, нет точек для четырехкомпонентных стекол: все они расположились в области II, лежащей ниже. Это отражает тот факт, что четверные стекла обладают более специфичной Na^+ -функцией. Как будто бы алумоборосиликаты в стекле являются более сильными кислотами, чем алюмо- и боросиликаты.

Объяснение этого явления не укладывается в рамки обычных чисто энергетических и структурных представлений и требует привлечения данных о подвижности ионов (так называемый "миграционный фактор"). Величина K_{HMe} состоит по крайней мере из двух сомножителей: $K_{HMe} = (u_{Me}/u_H) K_{HMe}^{обм}$, где u_{Me} и u_H - подвижности ионов в стекле; $K_{HMe}^{обм}$ - константа ионобменного равновесия между стеклом и раствором. При замене Al_2O_3 на B_2O_3 , судя

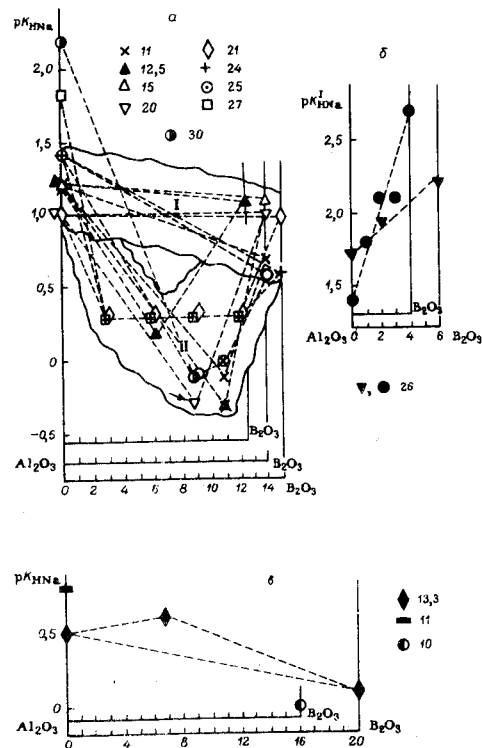


Рис. 2. Зависимость pK_{HNa} стекол системы $Na_2O-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ от состава ($X = \{[Al_2O_3] + [B_2O_3]\} : [Na_2O]$).
а - $0,5 \leq X \leq 1,3$, $[Al_2O_3] + [B_2O_3]$ составляет для разных стекол 12,5, 14 и 15 мол.%; б - $0,15 \leq X \leq 0,25$, $[Al_2O_3] + [B_2O_3]$ составляет 4 и 6 мол.%; в - $X > 1,5$, $[Al_2O_3] + [B_2O_3]$ составляет 16 и 20 мол.%.
Цифры у знаков - концентрация Na_2O в мол.%. Пунктирные линии соединяют точки, отвечающие одной серии стекол. Например, точка, показанная на рис. 2, а стрелкой, относится к стеклу: 20 мол.% Na_2O , 9 мол.% B_2O_3 , 5 мол.% Al_2O_3 , 66 мол.% SiO_2 .
Области I и II в тексте.

Цифры у знаков - концентрация Na_2O в мол.%. Пунктирные линии соединяют точки, отвечающие одной серии стекол. Например, точка, показанная на рис. 2, а стрелкой, относится к стеклу: 20 мол.% Na_2O , 9 мол.% B_2O_3 , 5 мол.% Al_2O_3 , 66 мол.% SiO_2 .
Области I и II в тексте.

по данным об электропроводности стекол тройных систем и диффузии Na^+ в них (суммировано в [20]), подвижность ионов в четырехкомпонентных стеклах будет уменьшаться под воздействием двух факторов: уменьшения концентрации Al_2O_3 и эффекта, связанного с введением B_2O_3 (особенно первых порций). По данным [21], характер влияния указанных окислов на электропроводность не изменяется при переходе к четырехкомпонентному стеклу. Сложение действий этих факторов и приводит к наблюдаемым значительным отклонениям от аддитивности. При этом предполагается, что $K_{HMe}^{обм}$ изменяется мало, а u_H уменьшается сильнее, чем u_{Na} , так что в результате K_{HNa} увеличивается (pK_{HNa} уменьшается), что мы и наблюдаем. При концентрациях Al_2O_3 менее 3-5% электродные свойства стекол в большей мере определяются борным ангидридом.

В рассмотренной области составов лежат и стекла, описанные в связи с рис.1. Из данных рис.1 и 2, а следует, что в практическом отношении при разработке составов электродных стекол с натриевой функцией следует ограничиться добавками 3-5% B_2O_3 , поскольку этот окисел, улучшая технологические свойства стекол и уменьшая специфичность их H^+ -функции, в больших концентрациях приводит к таким неблагоприятным явлениям, как растяжение переходной области и инерционность установления потенциала.

В других интервалах изменения X зависимости проще. Из рис.2, б видно, что при $0,15 \leq X \leq 0,25$, т.е. в той области, где введение B_2O_3 и Al_2O_3 примерно одинаково уменьшает электропроводность и подвижность Na^+ , мы сталкиваемся с аддитивным ходом кривых зависимости pK_{HMe} от состава.

Для области составов с $X > 1,5$ (рис.2, в) мало данных. В стекле, содержащем 13,3% Na_2O , 7% B_2O_3 , 13% Al_2O_3 и 66,7% SiO_2 , мала вероятность образования боросиликатных ионогенных

групп, так как весь натрий находится преимущественно в группах $[AlO_{4/2}]^-Na^+$, и pK_{HNa} для этого стекла в пределах ошибки опыта та же, что у тройного стекла с 20% Al_2O_3 .

Подобные гипотетические объяснения, примененные к случаям типичных стеклообразователей - B_2O_3 и Al_2O_3 , частично можно отнести и к системам, содержащим Al_2O_3 и Fe_2O_3 или Ga_2O_3 и т.п. [22], но с поправкой на возможность проявления последними эффектов модификаторов.

Тбилисское СКБ аналитического
приборостроения

Ленинградский государственный
университет

ЛИТЕРАТУРА

I. H o r o v i t z K. Der Ionenaustausch am Dielektrikum. I. Die Elektrodenfunktion der Gläser. - Zs.Phys., 1923, Bd.15, H.6, S.369-398.

2. S c h i l l e r H. Über die elektromotorischen Eigenschaften der Gläser. - "Ann.Phys.", 1924, Bd.74, Nr10, S.105-135.

3. L e n g y e l B., B l u m B. The behaviour of the glass electrode in connection with its chemical composition. - "Trans.Faraday Soc.", 1934, vol.30, pt.5, p.461-471.

4. Ш у л ь ц М.М. Исследование натриевой функции стеклянных электродов. - Учен.зап.Ленингр.ун-та, 1958, № 169, с.80-156.

5. Ш у л ь ц М.М., О в ч и н н и к о в а Т.М. Влияние посторонних ионов на натриевую функцию стеклянных электродов. - Вестн.Ленингр.ун-та, 1954, № 2, с.129-139.

6. Ш у л ь ц М.М., А й о Л.Г. Электродные стекла с натриевой функцией. - Вестн.Ленингр.ун-та, 1955, № 8, с.153-162.

7. Ш у л ь ц М.М., Б е л ь с т и н А.А. Разработка,

исследования и применения стеклянных электродов с металлическими функциями. - В кн.: Б е й т с Р. Определение pH. Теория и практика. Пер.с англ. Л., "Химия", 1968, с.319-334. (Доп.2 к гл.10).

8. Ш у л ь ц М.М., С а р у х а н о в а Э.П., Д о л и д - н о В.А., Б а г а т у р о в а В.А. Электродное стекло для изготовления электродов с натриевой функцией. Авт.свид.СССР, кл. H2b, 3/30 (C 03c), № 206023, заявл.13.06.66, опублик.16.01.68.

9. Т а р а с я н ц Р.Р., Б о н д а р е в с к а я Е.А., Ш о л у д я к о в а Л.Л. Потенциометрическое определение натрия с помощью селективного стеклянного электрода. - Журн.аналит.химии, 1970, т.25, № 10, с.1876-1879.

10. Ш у л ь ц М.М., П а р ф е н о в А.И., П е ш е х о - н о в а Н.В., Б е л ь с т и н А.А. Методика исследования электродных свойств и химической устойчивости стекол. - Вестн. Ленингр.ун-та, 1963, № 4, с.98-104.

11. I s a r d J. O. Alkali ion determinations by means of glass electrodes. - "Nature", 1959, vol.184, No4699, p.1616-1618.

12. S a v a g e J. A., I s a r d J. O. Additional studies of cation sensitive glass electrodes. - "Phys.Chem.Glasses", 1966, vol.7, No2, p.60-67.

13. Н и к о л ь с к и й Б.П., И с а к о в а Н.П., Ш у л ь ц М.М. Влияние состава бороалюмосиликатных стекол на их электродные и кислотные свойства. - Докл.Акад.наук СССР, 1962, т.142, № 6, с.1331-1334.

14. Ш у л ь ц М.М., Б е л ь с т и н А.А. Влияние борного ангидрида на электродные свойства простых натриевосиликатных стекол. - Вестн.Ленингр.ун-та, 1962, № 4, с.135-142.

15. Н и к о л ь с к и й Б.П., Ш у л ь ц М.М., П е ш е х о -

нова Н.В. Теория стеклянного электрода. 7. Влияние посторонних ионов на натриевую и калиевую функции стеклянных электродов. - Журн. физ. химии, 1958, т. 32, № 1, с. 19-26.

16. Никольский Б.П., Шульц М.М., Пешехонова Н.В. Теория стеклянного электрода. 8. Переход стеклянных электродов от одной металлической функции к другим. - Журн. физ. химии, 1958, т. 32, № 2, с. 262-269.

17. Шульц М.М., Белястин А.А. Электродные свойства натриевосиликатных стекол, содержащих окислы алюминия, галлия и индия. - Вестн. Ленингр. ун-та, 1962, № 16, с. 116-124.

18. Lengyel B., Csakvari B. Uber den Alkalifehler der Glaselektrode. II. - "Acta chim. Acad. Sci. Hung.", 1960, vol. 25, No 3, p. 369-377.

19. Schwabe K., Dahms H. Vergleichende Untersuchungen der elektromotorischen Eigenschaften und des chemischen Verhaltens von Glaselektroden mit Hilfe radioaktiver Indikatoren. I. Untersuchungen im Gebiet des Alkalifehlers. - Zs. Elektrochem., 1961, Bd. 65, Nr 5, S. 518-526.

20. Евсепьев К.К. Диффузионные процессы в стекле. Л., Стройиздат, 1970. 168 с. с ил.

21. Аппен А.А. и Гань Фу-си. Борная и алюмоборная аномалии свойств силикатных стекол. - В кн.: Стеклообразное состояние. Труды третьего Всесоюзного совещания. М.-Л., Изд-во Акад. наук СССР, 1960, с. 493-498.

22. Белястин А.А. Ионобменная теория стеклянного электрода и представления о взаимодействии стеклообразователей и модификаторов в стеклах. - Наст. сборник, с. 209-222.

НАТРИЕВАЯ ФУНКЦИЯ СТЕКЛЯННЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

С.Я. Тарасенко, П.А. Крюков,
А.И. Парфенов, А.А. Жилин

При средних и низких температурах электродные свойства стекол, в том числе стекол с натриевой функцией, достаточно подробно исследованы [1-4]. Установлена связь между их химическим составом и электродными свойствами, и разработаны методы применения стеклянных электродов для исследования равновесий и состояния веществ в растворах электролитов.

При повышенных температурах электродные свойства стеклянных электродов изучены недостаточно, а стеклянные электроды с металлической функцией практически не изучены. В литературе имеются единичные данные, посвященные изучению электродных свойств таких электродов при температурах до 100° [4, 5, 6, 7].

В то же время имеется целый ряд процессов, протекающих при повышенных температурах, контроль которых наиболее целесообразно можно было бы осуществлять с помощью стеклянных электродов (водородных и натриевых). Например, процессы, протекающие при переработке руд, нефти, процессы в гидролизной промышленности, гидротермальные процессы, протекающие в земной коре и т.д.

В данном сообщении рассмотрены результаты исследования натриевой функции стеклянных электродов при температурах до 150° и показано их применение для изучения карбонатных равновесий. Для исследований было выбрано натриево-алюмо-боросиликатное стекло ЭСЛ-5I-04, обладающее натриевой функцией в широкой области pH-растворов и выпускаемое нашей промышленностью.

Прежде всего было изучено положение области натриевой функции стекла по шкале pH и ее изменение при температурах 20, 60, 90°. Для измерений применялся стеклянно-каломельный элемент.



Результаты исследований представлены на рис. I

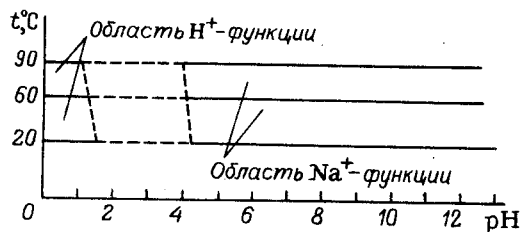
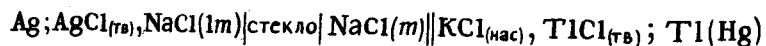


Рис. I. Положение по шкале pH областей натриевой и водородной функций для электродов из стекла ЭСЛ-5I-04 при разных температурах.

Из рис. I видно, что влияние температуры на протяженности функций незначительно. Область водородной функции несколько сокращается, а натриевой расширяется. Натриевая функция проявляется не только в щелочных средах, но и в нейтральных и даже слабокислых средах, следовательно, натриевую функцию стеклянных электродов при температурах выше 100° можно исследовать в нейтральных средах, в частности, в растворах хлористого натрия. Для исследований электродного поведения в растворах NaCl нами применялись элементы с переносом:



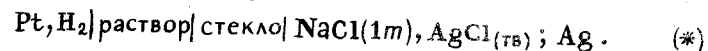
и без переноса:



Конструкция высокотемпературных электродов и автоклава, в котором производились опыты, описана в работе [8].

Результаты исследований показали, что во всем изученном интервале температур от 20 до 150° и составов сред стеклянные электроды обладают натриевой функцией. Эти данные приведены в работе [9].

После того как было показано, что натриевая функция стеклянных электродов при температурах до 150° достаточно строго выполняется и стеклянные электроды обладают вполне удовлетворительной воспроизводимостью, эти электроды были применены для исследования равновесий в растворах карбоната и бикарбоната натрия при температурах от 25 до 150°. Для изучения равновесия в указанной системе использовался гальванический элемент без переноса:



Опыты производились в автоклавной ячейке, снабженной устройством для измерения парциального давления водорода [10].

Исследование системы карбонат-бикарбонат натрия производилось с целью определения второй константы диссоциации угольной кислоты через э.д.с. стеклянно-водородного элемента. В табл. I приведены результаты измерения э.д.с. исследуемого элемента, отнесенные к нормальному давлению водорода (760 мм.рт.ст.) в зависимости от температуры и концентрации растворов (причем $m_{\text{HCO}_3^-} = m_{\text{CO}_3^{2-}}$).

Э.д.с. стеклянно-водородного элемента (*) рассчитывалась по уравнению:

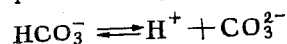
$$E = E^0 - \frac{2,303RT}{F} \log \frac{m_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{H}^+}}{m_{\text{Na}^+} \cdot \gamma_{\text{Na}^+}}, \quad (I)$$

Т а б л и ц а I

Зависимость э.д.с. стеклянно-водородного элемента от температуры и концентрации электролитов

t, °C	E, мВ						
	0,010	0,015	0,020	0,023	0,025	0,027	0,030
25	746,1	752,8	758,4	763,0	762,3	766,0	765,5
50	761,2	769,5	775,9	779,9	780,1	781,9	783,9
75	777,3	785,0	791,0	795,2	797,5	798,9	800,7
100	785,1	798,2	805,2	811,2	812,6	815,0	817,3
125	793,8	811,2	821,0	826,4	828,9	832,4	834,4
150	804,0	820,8	830,5	837,0	839,9	843,4	849,2

а величина константы равновесия реакции



по уравнению

$$K_2 = \frac{m_{\text{H}^+} \cdot m_{\text{CO}_3^{2-}} \cdot \gamma_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{CO}_3^{2-}}}{m_{\text{HCO}_3^-} \cdot \gamma_{\text{HCO}_3^-}} \quad (2)$$

Подставляя m_{H^+} из (2) в (1), получаем

$$-\log K'_2(\mu=0) = -\log K_2 = \frac{E - E^0}{\Theta} + \log \frac{m_{\text{HCO}_3^-}}{m_{\text{Na}^+} \cdot m_{\text{CO}_3^{2-}}} + \log \frac{\gamma_{\text{HCO}_3^-}}{\gamma_{\text{Na}^+} \cdot \gamma_{\text{CO}_3^{2-}}} \quad (3)$$

где K'_2 — кажущаяся вторая константа ионизации угольной кислоты при ионной силе, равной нулю;

m и γ — моляльности и моляльные коэффициенты активности соответствующих ионов;

E^0 — стандартный потенциал стеклянного электрода;

K_2 — термодинамическая вторая константа ионизации угольной

кислоты;

$$\Theta = \frac{2,303RT}{F}$$

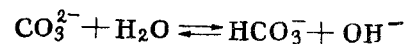
Член $\log \frac{\gamma_{\text{HCO}_3^-}}{\gamma_{\text{Na}^+} \cdot \gamma_{\text{CO}_3^{2-}}}$ вычислялся по уравнению Дебая-Гюккеля [11]

$$\log \frac{\gamma_{\text{HCO}_3^-}}{\gamma_{\text{Na}^+} \cdot \gamma_{\text{CO}_3^{2-}}} = -\frac{2A\sqrt{\mu}}{1 + B\bar{a}\sqrt{\mu}} \quad (4)$$

где A и B — постоянные коэффициенты уравнения Дебая-Гюккеля;

$\bar{a}$ — средняя величина сближения ионов (принималась равной $4\text{\AA}$).

При вычислении отношения $m_{\text{HCO}_3^-} / m_{\text{CO}_3^{2-}}$ необходимо учитывать гидролиз карбоната:



Термодинамическая константа равновесия (K_h) этой реакции определялась по уравнению

$$K_h = \frac{K_w}{K_2} = \frac{m_{\text{HCO}_3^-} \cdot m_{\text{OH}^-} \cdot \gamma_{\text{HCO}_3^-} \cdot \gamma_{\text{OH}^-}}{m_{\text{CO}_3^{2-}} \cdot \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (5)$$

где K_w — константа диссоциации воды.

Для вычисления обозначим стехиометрические моляльности следующим образом:

$$m_1 - \text{CO}_3^{2-}, \quad m_2 - \text{HCO}_3^-, \quad x - \text{OH}^-.$$

Действительные моляльности карбоната и бикарбоната тогда будут равны

$$m_{\text{CO}_3^{2-}} = m_1 - x, \quad m_{\text{HCO}_3^-} = m_2 + x.$$

Из уравнения (5) получим

$$\frac{K_w}{K_2} \cdot \frac{\gamma_{\text{CO}_3^{2-}}}{\gamma_{\text{OH}^-} \cdot \gamma_{\text{HCO}_3^-}} = \frac{x(m_2 + x)}{m_1 - x} \quad (6)$$

Значения величин K_w взяты из работы [12]. Соотношение коэффициентов активности в уравнении (6) определялось выражением

$$\log \frac{\gamma_{\text{CO}_3^{2-}}}{\gamma_{\text{OH}^-} \cdot \gamma_{\text{HCO}_3^-}} = - \frac{2A\sqrt{\mu}}{1 + B a \sqrt{\mu}},$$

полученным аналогично уравнению (4).

Из формулы (3) видно, что для расчета второй константы диссоциации угольной кислоты надо знать стандартный потенциал стеклянного электрода (E^0). Эта величина была определена из э.д.с. стеклянно-хлорсеребряного элемента без переноса путем экстраполяции (рис.2).

Для выяснения надежности величины стандартного потенциала стеклянного электрода и проверки воспроизводимости работы элемента, состоящего из стеклянного и водородного электродов, предварительно были выполнены с этим элементом измерения э.д.с. при температурах от 25 до 150° с использованием стандартных буферных растворов буры (0,01M) и едкого натра (0,1M), величины pH которых путем независимых измерений были определены ранее [10,12].

Проверка заключалась в том, что измерялась э.д.с. элемента, состоящего из стеклянного и водородного электродов, и по формуле

$$\text{pH} = \frac{E - E^0}{\Theta} - \log a_{\text{Na}^+}^*$$

рассчитывались величины pH буферных растворов. Сопоставление полученных нами величин pH с литературными данными показали, что расхождение не превышает $\pm 0,03$ pH, что лежит в пределах погрешности выбранной методики исследования и указывает на надежность работы нашего элемента.

Таким образом, убедившись в надежности работы элемента при повышенных температурах, мы использовали его для определения вто-

* a_{Na^+} принимается равной средней активности соответствующего электролита (NaOH , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$).

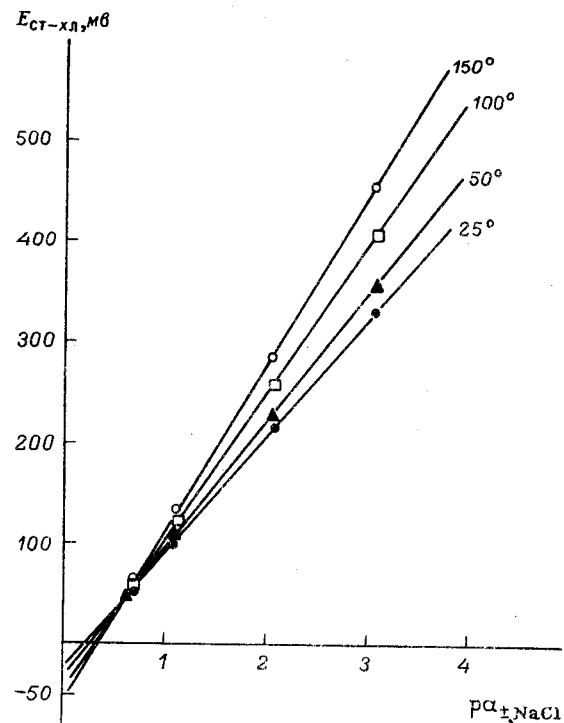


Рис.2. Зависимость э.д.с. стеклянно-хлорсеребряного элемента от величины

$p a_{\text{NaCl}}$

рой константы диссоциации угольной кислоты. Величины второй константы диссоциации были найдены методом последовательных приближений. Значения $-\log K_2$, полученные в последовательных приближениях, приведены в табл.2.

Расчет при данной температуре считался законченным, когда величины в двух последовательных приближениях совпадали.

На рис.3 представлены значения $-\log K_2$, полученные в последних приближениях как функция ионной силы раствора. Путем

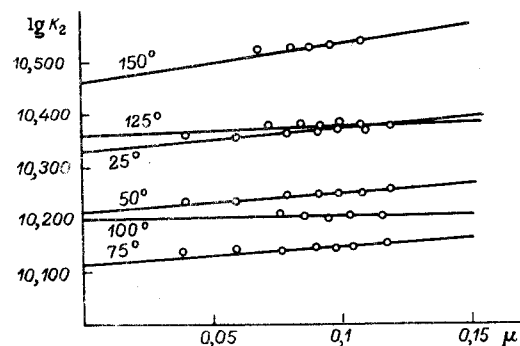


Рис.3. Зависимость $-\log K_2$ от ионной силы раствора.

Т а б л и ц а 2

Значения $-\log K_2$, полученные при последовательных приближениях

$t, ^\circ\text{C}$	Порядок приближения							
	1-й	2-й	3-й	4-й	5-й	6-й	7-й	8-й
25	10,335	10,340	10,340					
50	10,160	10,215	10,215					
75	10,035	10,107	10,115	10,115				
100	10,043	10,175	10,200	10,200				
125	9,930	10,180	10,300	10,350	10,360	10,360		
150	9,793	10,057	10,228	10,387	10,415	10,450	10,460	10,462

экстраполяции приведенных зависимостей на нулевую ионную силу были определены термодинамические константы при различных температурах.

Полученные нами величины второй константы ионизации угольной кислоты приведены в табл.3 и сопоставлены с литературными данными.

Т а б л и ц а 3
Сопоставление значений $K_2 \cdot 10^{11}$, полученных различными авторами

$t, ^\circ\text{C}$	Harned, Scholes [13]	Робинсон и Стокс. [11]	Mac-Innes Belcher [14]	Рыженко [15]	Чута, Штрауба [16]	Наши данные
25	4,67	4,67	5,61	4,69	-	4,62
50	6,73	6,73	-	6,73	5,95	6,10
75	-	7,57	-	7,76	7,18	7,67
100	-	6,97	-	7,32	7,00	6,31
125	-	5,46	-	5,96	-	4,36
150	-	3,74	-	4,30	-	3,45

Зависимость второй константы ионизации угольной кислоты от температуры (в интервале от 25 до 150 $^\circ\text{C}$) описывается эмпирическим уравнением:

$$-\log K_2 = \frac{2764}{T} - 5,790 + 0,023 T,$$

рассчитанным по методу наименьших квадратов.

Таким образом, выполненные исследования доказали, что стеклянные электроды типа ЭСЛ-51-04 при температурах от 100 до 150 $^\circ\text{C}$ обладают в водных растворах натриевой функцией и что эти электроды могут быть использованы для определения p_{Na} и для изучения кислотно-основных равновесий с участием ионов Na^+ .

Институт неорганической химии Ленинградский государственный
Сибирского отделения АН СССР университет

Л И Т Е Р А Т У Р А

И. Н и к о л ь с к и й Б.П., Т о л м а ч е в а Т.А. Теория стеклянного электрода.3. Влияние борного ангидрида и окиси алюминия на электродные свойства стекла. - Журн.физ.химии, 1967, т.10, № 3. с.504-512.

2. Шульц М.М. Исследование натриевой функции стеклянных электродов. - "Учен. зап. Ленингр. ун-та", 1953, № 169, с. 80-156.

3. Шульц М.М. Зависимость электродных свойств стекол от их структуры. - Вестн. Ленингр. ун-та, 1963, № 4, с. 174-186.

4. Glass electrodes for hydrogen and other cations. Principles and practice. Ed. by G. Eisenman. N.-Y., Dekker, 1967, 582 p.

5. Никольский Б.П., Шульц М.М., Пешехонова Н.В. Теория стеклянного электрода. 8. Переход стеклянных электродов от одной металлической функции к другим. - Журн. физ. химии, 1958, т. 32, № 2, с. 262-269.

6. Никольский Б.П., Шульц М.М., Пешехонова Н.В. Теория стеклянного электрода. 9. Применение ионообменной теории к стеклянным электродам с различными металлическими функциями. - Журн. физ. химии, 1959, т. 33, № 9, с. 1922-1927.

7. Шульц М.М., Пешехонова Н.В., Плотникова М.Я. Влияние температуры на электродные свойства стекол различных структурных типов. - "Электрохимия", 1966, т. 2, № 9, с. 1067-1072.

8. Крюков П.А., Перковец В.Д., Старостина Л.И., Смоляков Б.С. Стандартизация величин pH буферных растворов при температурах до 150°. - Изв. Сиб. отд-ния Акад. наук СССР, 1966, № 7, с. 29-34.

9. Тарасенко С.Я., Жилин А.А., Крюков П.А. и др. Исследование натриевой функции стеклянных электродов при повышенных температурах. Новосибирск, 1969. 13 с. с ил. (Ин-т неорг. химии Сиб. отд-ния Акад. наук СССР, № 1239-69 Деп.).

10. Перковец В.Д., Крюков П.А. Стандартиза-

ция величин pH буферных растворов при температурах до 150°. Измерения в цепях без переноса. - Изв. Сиб. отд-ния Акад. наук СССР, 1968, № 14, с. 22-30.

11. Робинсон Р.А. и Стокс Р.Г. Растворы электролитов. Пер. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1963, 646 с. с черт.

12. Перковец В.Д., Крюков П.А. Константа ионизации воды при температурах до 150°C. Новосибирск, 1967. 7 с. (Ин-т неорг. химии Сиб. отд-ния Акад. наук СССР, № 189-68 Деп.).

13. Harned H. S., Scholes S. R. The ionization constant of HCO_3 , from 0 to 50°. - J. Amer. Chem. Soc., 1941, vol. 63, No 6, p. 1706-1709.

14. MacInnes D. A., Belcher D. The thermodynamic ionization constants of carbonic acid. - J. Amer. Chem. Soc., 1933, vol. 55, No 7, p. 2630-2646.

15. Рыженко Б.Н. О величинах констант диссоциации угольной кислоты при повышенных температурах. - Докл. Акад. наук СССР, 1963, т. 149, № 3, с. 639-641.

16. Чута Ф., Штрафельда Ф. Вторая константа диссоциации угольной кислоты в границах от 60 до 90°. - В кн.: Сборник чехосл. хим. работ, 1955, т. 20, № 1, с. 9-15.

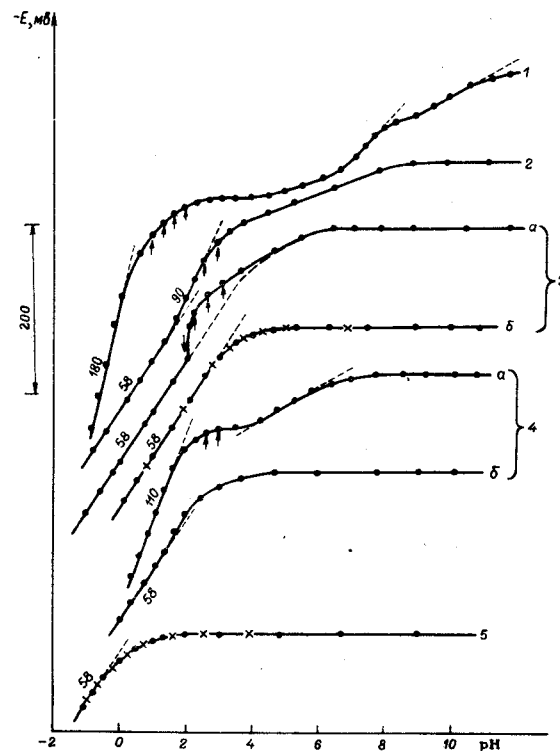
ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ СВОЙСТВ И ХИМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ЩЕЛОЧНЫХ ФОСФАТНЫХ И БОРАТНЫХ СТЕКОЛ

В.С. Бобров, Л.П. Калмыкова,
Р.И. Евстафьева, Т.И. Кочетова

Изучение электродных свойств стекол разных систем показало, что при использовании общепринятой методики исследования электродных свойств [I] на многих химически малоустойчивых стеклах (в том

числе и силикатных) не удается получить зависимости $E-pH$, подчиняющейся уравнениям ионообменной теории Б.П.Никольского [2,3] в ее различных вариантах (1937, 1953 гг.). Отступления от теории, наблюдающиеся обычно в кислых средах, проявляются в наличии на кривых $E-pH$ линейных участков, наклоны которых значительно превышают теоретический для водородного электрода. На рисунке приведены наиболее характерные зависимости $E-pH$ для стекол разных систем, полученные при интенсивном перемешивании буферных растворов [4]. Причины, вызывающие отклонения от теории, рассмотрим на примере несиликатного стекла (3), содержащего 36 мол.% Li_2O , 6 мол.% Al_2O_3 , 12 мол.% P_2O_5 и 46 мол.% B_2O_3 (условно состав стекла обозначен так: $LiAlPB \ 3606I246$). В водных средах, с pH несколько более двух и выше, потенциалы электродов в процессе установления стационарных значений длительное время смещаются „вверх“ (кривая 3а); однако при переходе к более кислой среде ($pH = 2,0$) потенциалы электродов начинают резко смещаться вниз, быстро достигая стационарных значений. В средах с $pH \leq 2,0$ электроды приобретают теоретическую водородную функцию. Исследования химической устойчивости этого стекла показали, что в слабокислых средах ($pH \approx 3,0$) стекло интенсивно выщелачивается, в более кислых средах ($pH = 1$ и 0) полностью растворяется. Очевидно, вблизи $pH \ 2,0$ происходит изменение характера разрушения стекла, что и сопровождается резким изменением электродного потенциала.

Мы полагаем, что стационарные значения электродных потенциалов, полученные в слабокислых растворах, не являются равновесными. Вероятно, ионообменному равновесию между стеклом и раствором в этих средах отвечают первые, практически мгновенно устанавливающиеся значения электродных потенциалов, которые хорошо укладываются на пунктирную линию (см. рисунок) и в интервале значений



Зависимости $E-pH$ для разных стекол, полученные в литиевых буферных растворах ($C_{Li^+} = 0,1$ н.).

1 - силикатное стекло, $LiBSi36II53$; 2 - боросиликатное, $LiBSi333334$; 3 - несиликатное, $LiAlPB3606I246$;

4 - щелочноборатное, $LiB3664$; 5 - щелочнофосфатное,

$LiP3664$. а - водная среда; б - спиртоводная среда, содержащая 85 об.% этилового спирта.

Точки на кривых - экспериментальные данные, крестики - данные, рассчитанные по уравнению "простой" ионообменной теории. Стрелками отмечено смещение потенциалов электродов "вверх" и "вниз". Значения наклонов линейных участков приведены в мВ/pH.

pH от 2,0 до 3,5 дают теоретическую водородную функцию. Последующее смещение потенциалов „вверх“ с течением времени обусловлено, очевидно, интенсивным процессом выщелачивания стекла и влиянием на потенциалы электродов локального значения pH выщелоченного слоя стекла, в котором происходит накопление продуктов разрушения стекла. Предполагаемый механизм установления потенциалов во времени согласуется с результатами исследования изучаемого стекла в спиртоводных растворах, где скорость разрушения стекла значительно меньше и указанные выше процессы практически не влияют на потенциалы. Соответствующая зависимость E-pH в спиртоводных растворах представлена кривой 3б, на которой переход от теоретической водородной функции к теоретической литиевой функции хорошо описывается уравнением простой теории Б.П.Никольского [2].

Приведенные выше результаты свидетельствуют о том, что при достаточно интенсивном процессе разрушения (выщелачивания) стекла состояние его поверхностного слоя оказывает существенное влияние на значения электродных потенциалов, при этом электрод теряет способность работать в качестве обратимого водородного электрода. Мы полагаем, что и на других исследованных здесь стеклах - силикатном (1), боросиликатном (2) и щелочноборатном (4) - нестабильность потенциалов и аномально высокие наклоны имеют аналогичное происхождение.

В связи с выше изложенным возникает вопрос, почему на химически устойчивых силикатных стеклах, обладающих водородной или металлической функциями, наличие выщелоченного слоя не нарушает обратимую работу стеклянных электродов. Дело в том, что характер электродного поведения определяется, как мы полагаем, отношением скоростей разрушения стекла и диффузионных процессов, протекающих в выщелоченном слое стекла.

Если скорость разрушения стекла значительно меньше скорости процессов диффузии, то стеклянный электрод работает как обратимый водородный или металлический электрод. Если эти скорости соизмеримы, то в процессе работы электрода в растворах создаются условия, когда выщелоченный слой приобретает локальные значения концентраций ионов вследствие накопления в нем продуктов разрушения стекла. В этом случае стеклянный электрод своим потенциалом отвечает на эти локальные значения концентраций ионов водорода или металла, т.е. практически работает необратимо, так как его потенциал не имеет прямого отношения к состоянию ионов в буферном растворе. Следует отметить, что химически устойчивые специальные электродные стекла теряют способность обратимо работать в агрессивных средах (концентрированные кислоты, фторидные среды) или при высоких температурах, т.е. в условиях, когда скорости разрушения стекол резко возрастают. Эти факты находятся в соответствии с выше сказанным.

Исследования химической устойчивости ряда борофосфатных стекол показали, что в кислых средах растворение стекол с высоким содержанием борного ангидрида протекает в области диффузионной кинетики. Это необходимо учитывать при интерпретации зависимости E-pH. В тех случаях, когда диффузионные ограничения скорости разрушения стекол удается устранить при соответствующей постановке опыта (интенсивность перемешивания, среда, температура), получаемые зависимости E-pH подчиняются уравнениям ионообменной теории. Так, для бинарного щелочноборатного стекла (кривая 4б) и бинарного щелочнофосфатного стекла (5) были получены кривые E-pH, удовлетворительно описываемые уравнением „простой“ теории Б.П.Никольского [2].

Систематическое исследование более сложных химически устой-

чивых несиликатных стекол показало, что для них, как и для силикатных систем, справедливы некоторые положения обобщенной ионообменной теории. Так стекла, включающие два стеклообразователя, например P_2O_5 и Al_2O_3 , имеют зависимости $E-pH$ с двумя линейными участками водородной функции, что свидетельствует о проявлении в электродном поведении стекол влияния различных ионогенных групп стекла [3].

Высокая специфичность фосфатных стекол к металлическим ионам (см. рисунок, кривая 5) и удовлетворительная их химическая устойчивость свидетельствуют о возможности практического применения фосфатных стекол для определения активностей щелочных ионов в растворах.

Ленинградский государственный университет

ЛИТЕРАТУРА

1. Шульц М.М., Парфенов А.И., Пешехонов Н.В., Белястин А.А. Методика исследования электродных свойств и химической устойчивости стекол. - Вестн. Ленингр. ун-та, 1963, № 4, с.98-104.
2. Никольский Б.П. Теория стеклянного электрода. I. - Журн. физ. химии, 1937, т.10, № 3, с.495-503.
3. Никольский Б.П. Теория стеклянного электрода. 5. Обобщенная теория стеклянного электрода. - Журн. физ. химии, 1958, т.27, вып.5, с.724-743.
4. Бобров В.С., Калмыкова Л.П., Шульц М.М. О проявлении координационного состояния бора в электродном поведении литевых боросиликатных стекол. - Журн. прикл. химии, 1965, т.38, № 4, с.766-771.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ ЩЕЛОЧНО-СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ В РАСПЛАВАХ СОЛЕЙ

И.М.Б у ш у е в а, Т.А.К у з ь м и н а,
Т.В.П е т р о в а, С.Р.С е р г е е в а

В последние годы отмечается значительный интерес к использованию стеклянных электродов в расплавленных солях. Однако рациональное применение их требует изучения ионообменных равновесий на границе стекло-расплавленный электролит и выяснения взаимосвязи между ионообменными процессами и структурой электродного стекла. Одним из важных аспектов изучения электродного поведения стекла является и проблема специфичности основной функции стеклянного электрода в присутствии других ионов металлов, как одно-, так и двухзарядных. В этом плане и развиваются исследования в лаборатории электрохимии стекла ЛГУ.

В наших первых работах было изучено поведение серии натриево-силикатных стекол* с добавками окислов-стеклообразователей Al_2O_3 , B_2O_3 , а также модификаторов CaO , BaO и др. в расплавах нитратных солей, содержащих однозарядные ионы Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ag^+ при $350^\circ C$ [1]. Полученные результаты зависимости $E_{эсп} = f(-lg a_{NaNO_3})$ показали для всех стекол в расплавах $NaNO_3-MeNO_3$ ($Me = K, Rb, Cs$) в широком концентрационном интервале ($N_{NaNO_3} = 0,1-1$)** наличие натриевой функции, а при $N_{NaNO_3} < 0,1$ отклонения, связанные с влиянием ионов Li^+ , K^+ , Rb^+ и Cs^+ на электродное поведение всех стекол. Исследования этих же стекол в расплавах $NaNO_3-AgNO_3$ позволили установить, что

* $NaAl IIIIO_3$, $NaAl I5IIIO_3$, $NaAl 2005$, $NaAl 250905$, $NaAl 3015$, $NaKBaCaMg 1204050503$.

** N - молярная доля соответствующего компонента в расплаве.

уже при малых добавках AgNO_3 ($N_{\text{AgNO}_3} = 0,01$) наблюдаются отклонения от натриевой функции у всех исследованных стекол, связанные с переходом к серебряной функции. Сопоставление полученных данных $E_{\text{экс}}$ и рассчитанных констант специфичности показало, что однозарядные катионы по влиянию на натриевую функцию всех стекол располагаются в следующий ряд: $\text{Ag}^+ > \text{Li}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+$. Проведенные при 350°C исследования обнаружили дифференциацию в электродных свойствах стекол разных „структурных“ типов, по-видимому, обусловленную различием в энергетике связи однозарядных ионов с анионными группировками стекла.

Представлялось интересным выяснить, как изменяются электродные свойства всех стекол при повышении температуры до 600°C , а также возможно ли варьированием состава, „структурных“ свойств стекол и их компактности изменить порядок ионов в полученном ранее ряде селективности. В связи с этим серии стекол были расширены по составам*.

Результаты, полученные при исследовании электродных свойств стекол в расплавах $\text{LiCl}-\text{AgCl}$ и $\text{NaCl}-\text{AgCl}-\text{PbCl}_2$ (600°C), показали наличие функции соответствующего щелочного иона во всем исследованном концентрационном интервале независимо от „структурного“ типа стекла.

Для сопоставления данных по изучению электродного поведения стекол при 350 и 600°C нами приводятся результаты исследования алумосиликатных стекол близкого состава (рис.1 и 2).

Обнаруженное при 600°C отсутствие влияния иона серебра на

* Кроме указанных ранее [1], Na 20 , NaAl 200I , NaAl 2007 , NaCa 200I , NaCa 2007 , NaBaI 150905 , NaKBaI 404200I .

** PbCl_2 вводили в расплав для понижения температуры плавления расплава и расширения концентрационных пределов исследования в этих расплавах. При содержании в расплаве, равном 80 мол.%, ионы Pb^{2+} не влияют на электродное поведение стекол [2].

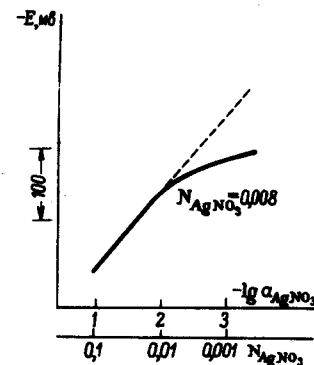


Рис. 1. Зависимость э.д.с. гальванического элемента $\text{A} \mid \text{NaNO}_3 \mid \text{стекло} \mid \text{NaNO}_3 - \text{AgNO}_3 \mid \text{A}$ от логарифма активности азотнокислого серебра в расплаве $\text{NaNO}_3 - \text{AgNO}_3$ при 350°C . А и А' — внешний и внутренний электроды сравнения. Пунктирная линия отвечает проявлению стекляннным электродом серебряной функции ($\mathcal{F} = 124$ мВ).

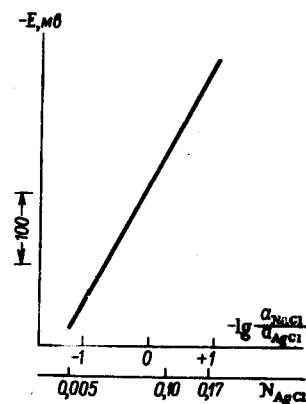


Рис. 2. Зависимость э.д.с. гальванического элемента $\text{Ag} \mid \text{AgCl}, \text{NaCl}, \text{PbCl}_2 \mid \text{стекло} \mid \text{AgCl}, \text{NaCl}, \text{PbCl}_2 \mid \text{Ag}$ от логарифма отношения активностей хлоридов натрия и серебра в расплаве $\text{NaCl}-\text{AgCl}-\text{PbCl}_2$ при 600°C . $N_{\text{AgCl}} \text{ const}$, $N_{\text{NaCl}} \text{ переменна}$. Сплошная линия отвечает проявлению стекляннным электродом натриевой функции ($\mathcal{F} = 173$ мВ).

электродные свойства стекол связано, вероятно, с особенностями его состояния в стекле при данной температуре. Серебро, так же как литий или натрий, в результате ионообменного процесса входит в структуру стекла, о чем свидетельствует изменение окраски стекол (они приобретают желто-коричневый цвет). Однако следующей стадией при 600°C, по-видимому, является восстановление серебра до атомарного, образование коллоидных частиц и распределение их в фазе стекла [3,4]. Таким образом, серебро в электрохимическом отношении становится неактивным и не проявляется в электродном поведении всех исследованных стекол.

Нами было проведено также изучение влияния двухзарядных ионов на электродное поведение серии натриевосиликатных стекол* с добавками окислов - стеклообразователей (Al_2O_3 , SnO_2 , ZnO), а также модификаторов (CaO). Исследования проводились при 600°C в расплавах NaCl-MeCl_2 , где $\text{Me} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Pb}$. Результаты этой работы привели к неожиданным выводам. Почти все исследованные стекла обнаружили наличие натриевой функции в области малых концентраций хлорида натрия ($N_{\text{NaCl}} = 0,01-0,3$), т.е. при высоких концентрациях двухзарядного иона в расплаве [2]. Аналогичные результаты были получены позднее на стекле "пирекс" в работе [5].

В области высоких концентраций хлорида натрия ($N_{\text{NaCl}} = 0,3-0,7$) на всех стеклах независимо от "структурного" типа и во всех системах расплавов наблюдались значительные отклонения от прямолинейной зависимости, отвечающей выполнению натриевой функции. Эти отклонения, вероятно, связаны с влиянием комплексообразования [6] на электродное поведение всех исследованных стекол в этой концентрационной области. Из всех возможных комплексов типа

* $\text{Na}_2\text{O}, \text{NaAl 200I}, \text{NaAl 2005}, \text{NaCa 2001}, \text{NaCa 2005}, \text{NaSn 2001}, \text{NaSn 2005}, \text{NaZn 2001}, \text{NaZn 2005}$.

$[\text{MeCl}_4]^{2-}, [\text{Me}_2\text{Cl}_5]^{-}, [\text{MeCl}]^{+}$, по-видимому, на электродное поведение стекол может оказывать влияние катионная частица типа $[\text{MeCl}]^{+}$. В настоящее время ведутся работы по проверке этого предположения с помощью изучения диффузии радиоактивного Cl^{35} в исследованные стекла.

Ленинградский государственный университет

ЛИТЕРАТУРА

1. Шульц М.М., Бушueva И.М., Кузьми-на Т.А. Исследование влияния ионов $\text{Li}^{+}, \text{K}^{+}, \text{Rb}^{+}, \text{Cs}^{+}$ и Ag^{+} на натриевую функцию некоторых алюмосиликатных и алюмоборосиликатных стекол при $t = 350^\circ\text{C}$. - Вестн. Ленингр. ун-та, 1969, № 4, с.102-108.
2. Шульц М.М., Бушueva И.М., Петрова Т.В., Ковалева С.Р. Исследование поведения стеклянных электродов в расплавах. - В кн.: Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков. Ч. I. Труды IY Всесоюзного совещания. Киев, октябрь 1969 г. Киев, "Наук.думка", 1969, с.181-188.
3. Richter M. Ueber die Temperaturabhängigkeit der Silber-Einwanderung in Gläser. - "Glastechn. Ber.", 1933, Bd.11, April, S.123-128.
4. Pask J. A., Parmelee C. W. Study of diffusion in glass. - J. Amer. Ceram. Soc., 1943, vol.26, No8, p.267-277.
5. Bartlett H. E., Crowther P. The sodium Pyrex glass electrode in molten zinc chloride. - "Electrochim. Acta", 1970, vol.15, No5, p.681-688.
6. Марков Б.Ф., Волков С.В. Термодинамические свойства систем $\text{ZnCl}_2\text{-MeCl}$ ($\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) в расплавленном состоянии. - В кн.: Физическая химия расплавленных солей. Труды 2-го Всесоюзного совещания. М., "Металлургия", 1965, с.210-216.

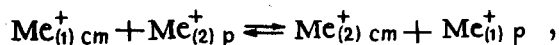
МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНСТАНТЫ ОБМЕНА В СИСТЕМЕ СТЕКЛО-РАСПЛАВЛЕННАЯ СОЛЬ

Т.В.Пермякова, В.В.Моисеев

В целом ряде работ, появившихся за последние годы, делаются попытки расчета константы обмена ионов, происходящего при взаимодействии стекол с расплавами солей [1-7].

Интерес к определению этой величины вполне закономерен, так как она отражает относительную прочность связи различных катионов с каркасом стекла, что в свою очередь имеет большое значение не только для процессов упрочнения стекол и применения стеклянных электродов для определения концентрации ионов в расплавах солей, но и для исследования строения стекла.

Процесс взаимодействия щелочесодержащих стекол с расплавами солей одновалентных металлов является в целом процессом ионообменного замещения согласно реакции:



равновесие которой сильно смещено вправо (индекс ст - стекло, p - расплав). Изучать равновесные процессы в такой системе можно, только сдвигая равновесие реакции влево путем понижения концентрации компонентов в левой части уравнения реакции, что практически достигается при работе с расплавами солей небольших концентраций и при понижении содержания щелочного окисла в стекле.

В литературе известны два метода определения константы обмена в системе стекло-расплавленная соль.

В работах [1-4] предлагается определять константу обмена по формуле

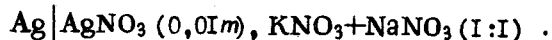
$$K = \frac{a_{Me_{(2)}^{+} c_{ст}} \cdot a_{Me_{(1)}^{+} p}}{a_{Me_{(1)}^{+} p} \cdot a_{Me_{(2)}^{+} c_{ст}}}$$

как константу равновесия реакции обмена, где буквой a с индексами обозначены активности ионов в соответствующих фазах.

Активности компонентов в твердой фазе являются функциями активностей компонентов в расплаве. Однако независимо от того, принимается ли за равновесную концентрация ионов в поверхностном слое или в объеме стекла, в области реально используемых концентраций расплавов (ионная доля катиона в расплаве $N_{Me_{(2)}^{+}} \approx 0,001$ и выше), равновесие сдвигается вправо, и постоянства величины K не наблюдается. Отсутствие постоянства величины константы обмена K в работах [1,5] трактуется авторами как результат наличия двухфазной структуры стекла. Это объяснение кажется несколько спорным, так как в области использованных авторами концентраций расплавов можно говорить не об истинной константе равновесия реакции, а только о некоторой условной величине K_t , которая, безусловно, будет характеризовать относительную прочность связи различных катионов со стеклом только при определенном времени взаимодействия.

Другим возможным методом определения константы обмена является электрохимический метод, основанный на измерении э.д.с. гальванических элементов, включающих мембраны из стекла. Этот метод применяется с использованием двух различных типов ячеек.

В работе [7] для определения константы обмена измерялась э.д.с. элемента $A | NaNO_3 | \text{стекло} | NaNO_3 - MeNO_3 | A'$, (1) где A и A' - внешний и внутренний электроды сравнения



Константа обмена рассчитывалась на основании зависимости

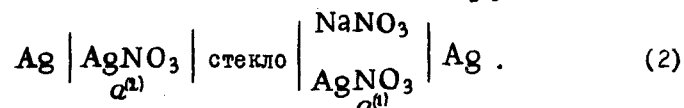
$$E = E_0 + 2,3 \frac{RT}{F} \lg (a_{Na^{+} p} + K' a_{Me^{+} p}) ,$$

где E - измеренная э.д.с. элемента; E_0 - стандартная э.д.с., не зависящая от активностей ионов в расплаве; $K' = K \frac{u_{Me^{+}}}{u_{Na^{+}}}$,

где u_{Me^+} и u_{Na^+} — подвижности ионов Me^+ и Na^+ в стекле. Для ряда стекол были получены значения $K'_{Na^+-Me^+}$ для следующих ионов Me^+ : K^+ , Li^+ , Rb^+ , Ag^+ . Здесь и далее экспериментально определяется не константа обмена K , а константа селективности K' .

Однако этот метод неприменим в двух случаях: при очень высокой специфичности второй металлической функции или, наоборот, в том случае, когда вторая функция практически не достигается. Так, в случае обмена $Na_{cm}^+ \rightleftharpoons Ag_p^+$ даже при минимальных добавках к расплаву $AgNO_3$ стеклянные электроды проявляют серебряную функцию, в случае обмена $Na_{cm}^+ \rightleftharpoons Cs_p^+$, наоборот, участок цезиевой функции не достигается, и точный расчет K' невозможен.

Другой тип ячейки был предложен в работе [8]:



Э.д.с. данной ячейки представляет собой алгебраическую сумму электродных потенциалов серебра в расплавах двух различных составов (E_3) и мембранного потенциала стекла (E_M), равного сумме межфазных потенциалов на границе стекла с расплавами и диффузионного потенциала внутри стекла

$$E = E_3 + E_M = \frac{RT}{F} \left[\ln \frac{a_{Na^+}^{(1)} + K \frac{u_{Ag_{cm}^+}}{u_{Na_{cm}^+}} a_{Ag^+}^{(1)}}{a_{Na^+}^{(2)} + K \frac{u_{Ag_{cm}^+}}{u_{Na_{cm}^+}} a_{Ag^+}^{(2)}} + \ln \frac{a_{Ag^+}^{(2)}}{a_{Ag^+}^{(1)}} \right],$$

где индекс 1 отвечает внешнему расплаву, а 2 — внутреннему. Так как внутренний расплав представляет собой расплав чистого нитрата серебра, то $a_{Ag^+}^{(1)} = 1$, $a_{Na^+}^{(1)} = 0$ и $K \frac{u_{Ag_{cm}^+}}{u_{Na_{cm}^+}} = \frac{a_{Na^+}^{(2)}}{a_{Ag^+}^{(2)} \left[\exp \frac{EF}{RT} - 1 \right]}$.

Из одного измерения э.д.с. ячейки можно определить величину K' .

В настоящей работе была использована ячейка (2) для определения величины K' для стекол трех составов. При расчетах было принято, что система $NaNO_3-AgNO_3$ является регулярным раствором, а коэффициенты активности даются уравнениями

$$\ln \gamma_{Na^+} = \frac{840}{RT} N_{AgNO_3}^2 \quad \text{и} \quad \ln \gamma_{Ag^+} = \frac{840}{RT} N_{NaNO_3},$$

где N — молярная доля компонента в смеси, а $\Delta H = 840$ кал/моль — теплота смешения компонентов [8].

В таблице приведены наши экспериментальные результаты и данные работы [7], полученные на основании измерения э.д.с. ячейки типа (I).

Состав стекла, мол. %				Молярная доля $AgNO_3$ в расплаве	K'	
Na_2O	Al_2O_3	B_2O_3	SiO_2		Наши данные	Данные работы [7]
II	3	II	75	0,001	7,0	~ I
				0,005	7,1	
				0,01	7,1	
				0,1	7,8	
I5	3	II	71	0,005	4,0	~ I
				0,01	4,0	
3I,5	6	—	62,5	0,001	$7,1 \cdot 10^2$	$6,5 \cdot 10^2$
				0,005	$6,4 \cdot 10^2$	

Полученные нами результаты показывают хорошую сходимость при всех концентрациях $AgNO_3$ во внешнем расплаве. Расхождение с данными работы [7] объясняется, очевидно, невозможностью точного определения величины K' в данной системе с помощью стек-

лянного электрода.

Вывод уравнений мембранного потенциала стекла и соответственно величины $K' = K \frac{U_{Me(II) cm}}{U_{Me(I) cm}}$ основан на предположении о постоянстве отношения подвижностей ионов в стекле. В целом ряде появившихся за последнее время работ [9,10] показано, что это отношение не сохраняется постоянным по мере протекания процесса ионообменной диффузии. В связи с этим вычисление K с помощью электрохимических методов на основании приведенных выше уравнений в системе стекло-расплавленная соль справедливо лишь при очень небольших концентрациях диффундирующих ионов в расплаве.

Институт химии силикатов
им. Гребенникова АН СССР
Ленинград

ЛИТЕРАТУРА

1. D o r e m u s R. H. Ion-exchange with a two-phase glass. - J.Phys.Chem., 1968, vol.72, No7, p.2665-2666.
2. D o r e m u s R. H. Electrical potentials of glass electrodes in molten salts. - J.Phys.Chem., 1968, vol.72, No8, p.2877-2882.
3. D o r e m u s R. H. Exchange and diffusion of sodium and silver ions in Pyrex glass. - "Phys.Chem.Glasses", 1968, vol.9, No4, p.128-132.
4. B a r t o n J. L. L'aspect thermodynamique de l'echange d'ions entre un verre et un sel fondu. - "Verres Refract.", 1968, vol.22, No3, p.268-271.
5. G a r f i n k e l H. M. Electrochemical properties of glass membranes in molten salts. - J.Phys.Chem., 1969, vol.73, No6, p.1766-1773.

6. N o t z K., K e e n a n A. G. Cation selectivity of Pyrex glass electrode in fused ammonium nitrate. - J.Phys.Chem., 1966, vol.70, No3, p.662-666.

7. Ш у л ь ц М.М., Бушueva И.М., Кузьмина Т.А. Исследование влияния ионов Li^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ и Ag^+ на натриевую функцию некоторых алюмосиликатных и алюмоборосиликатных стекол при $t = 350^{\circ}C$. - Вестн.Ленингр.ун-та, 1969, № 4, с.102-108.

8. L a i t y R. W. Fused salts concentration cells with transference activity coefficients in the system silver nitrate-sodium nitrate. - J.Amer.Chem.Soc., 1957, vol.79, No8, p.1849-1851.

9. L a c h a r m e J. P. Determination des coefficients de diffusion du sodium et du potassium dans des verres contenant ces deux alcalins. - In: IX^e Congres international du verre. Versailles, 1971. Communications scientifiques et techniques. Vol.1. Paris, Institut du Verre, 1971, p.67-73.

10. R e e n e n T. J., N i e k e r k M., van, W e t W. J., de. Investigations on the ion-exchange and ionic transport properties of glass membranes in molten salts by electrolytic transport technique. - J.Phys.Chem., 1971, vol.75, No18, p.2815-2822.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСИЯ ОБМЕНА ИОНОВ НА ЩЕЛОЧНОБОРАТНЫХ СТЕКЛАХ В РАСПЛАВАХ СОЛЕЙ

А.А.Шабанов, О.В.Давыдова, Е.М.Банникова

С появлением новых неорганических ионообменных материалов, обладающих высокой термостойкостью, повысился интерес исследователей к изучению закономерностей ионного обмена в расплавах солей [1,2].

Анализ работ, посвященных этому вопросу [3,4,5], показывает, что амфотерные неорганические обменники – стекла – имеют практические преимущества по сравнению с кристаллическими ионообменными материалами (цеолиты, полицирконилфосфаты и др.).

Настоящая работа была поставлена с целью сравнения равновесных ионообменных характеристик (направление селективности обмена, коэффициенты разделения) различных двухфазных систем, где в качестве ионита используется как жидкое расплавленное стекло, так и твердое стекло, а в качестве ионной жидкости – бинарные ионные расплавы солей щелочных металлов, имеющие различные свойства (сульфаты и нитраты).

Изучались две системы: расплав стекла – бинарный расплав сульфатов (система I), твердое стекло – бинарный расплав нитратов (система 2). В качестве ионообменника было выбрано щелочно-боратное стекло состава $Me_2O \cdot 4B_2O_3$, где $Me = Li, Na, K$. Предварительно было установлено, что в процессе обмена ионов происходит стехиометрическое замещение ионов одного вида на ионы другого вида без изменения мольного состава стекла: отношение числа молей окиси бора к сумме числа молей окислов щелочных металлов остается постоянным в процессе перехода из одной ионной формы обменника в другую ионную форму. Предварительно было уста-

новлено также, что взаимная равновесная растворимость фаз (стекла и расплава ионной соли) незначительна.

Система I. Четыре платиновых тигля с одинаковыми навесками стекла и прокаленных и высушенных сульфатов помещались на 4 часа в электропечь марки ШОЛ II,6/I2, снабженную дополнительным терморегулирующим устройством, позволявшим поддерживать температуру с точностью $\pm 1^\circ C$. Время установления равновесия было определено в предварительных экспериментах. Перемешивание фаз не применялось. Визуально наблюдалось резкое разделение фаз расплава стекла и бинарного расплава сульфатов с четкой границей раздела между каплей солевого расплава, окруженной прозрачным расплавом стекла. Такое распределение фаз позволяло после охлаждения легко механически разделить твердые фазы. Тигли извлекались из печи, резко охлаждались в воде, взвешивались для определения весовых потерь (последние не превышали 0,5%), после чего соль механически извлекалась из стеклообразного плава.

Система 2. Навески твердого измельченного стекла (средний размер частиц 0,1–0,2 мм) и проплавленных и высушенных нитратов помещались в четыре кварцевые ампулы. Последние запаивались и помещались в печь на 25–26 часов. Терморегулирующее устройство печи в течение длительного опыта поддерживало температуру с точностью $\pm 2^\circ C$. По окончании опыта ампулы извлекались, охлаждались и вскрывались. Из смеси стекла и соли холодной водой отмывалась соль, затем стекло несколько раз промывалось водой от оставшейся соли.

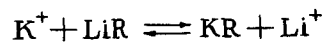
В стекле и соли определялось методом фотометрии пламени отношение концентраций ионов. Таким образом для каждой точки изотермы обмена получали четыре независимых значения относительных концентраций ионов в каждой из фаз. Расхождения в этих величинах

не превышали 3-5%.

Последовательно изменяя начальные соотношения ионов в соли и используя стекло в различных ионных формах, получили изотермы обмена для широкого интервала равновесных концентраций ионов в стекле и соли.

Для системы I были сняты изотермы обмена ионов лития и калия при 900, 950 и 1000°C, а для обмена лития и натрия – при 950 и 1000°C. Для системы 2 были определены изотермы обмена лития и калия при 400 и 450°C. На рис. I приведены некоторые изотермы обмена.

Были рассчитаны также коэффициенты разделения ионов, K_c , которые для схематической реакции обмена типа:



определялись так: $K_c = \frac{[KR]}{[LiR]} / \frac{[K^+]}{[Li^+]}$, где $\frac{[K^+]}{[Li^+]}$ и $\frac{[KR]}{[LiR]}$

– отношения концентраций ионов в соли и стекле соответственно.

На рис. 2 приведены зависимости величин K_c от эквивалентной доли Li^+ в равновесном расплаве сульфатов.

Сравнение положений изотерм обмена для двух исследованных систем (рис. I) показало, что расплавленное стекло (жидкий обменник) в равновесии с расплавом сульфатов обладает повышенным сродством к тяжелым ионам большего размера (K^+ и Na^+), а твердое стекло в равновесии с расплавами нитратов преимущественно поглощает легкий ион малого размера (Li^+), причем с повышением температуры селективность поглощения этого иона обменником увеличивается.

Для оценки причины такого изменения селективности обмена был поставлен дополнительный эксперимент. Твердое стекло было приве-

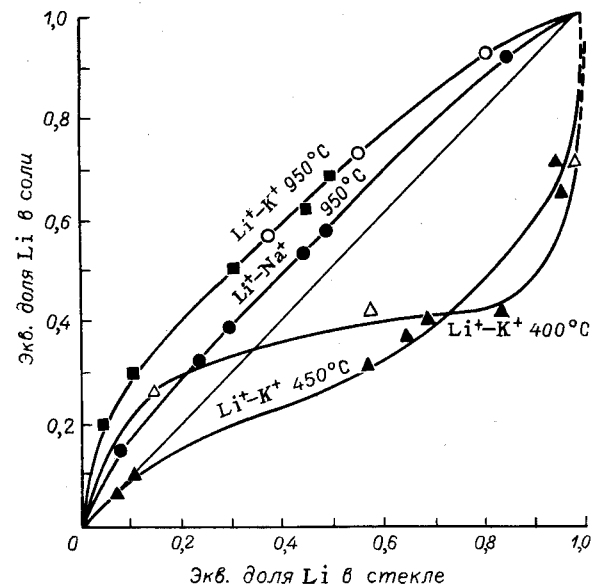


Рис. I Изотермы обмена ионов щелочных металлов.

дено в равновесие с бинарным расплавом сульфатов калия и лития, что оказалось возможным для узкого интервала концентраций ионов, соответствующего области эвтектики системы $Li_2SO_4-K_2SO_4$. Начальное соотношение концентраций лития и калия в стекле также было выбрано близким к эвтектическому. Температура опыта 600°C. Значение K_c приведено на рис. 2, а (отдельная точка). Оказалось, что и в этом случае стекло обладает большим сродством к иону калия ($K_c > 1$), причем K_c выше, чем для других температур.

Это позволило предположить, что поскольку ионообменные характеристики расплавленного и твердого стекла отличаются незначительно, то, очевидно, расплав стекла при температурах, не сильно отличающихся от температур ликвидуса [10], сохраняет структуру,

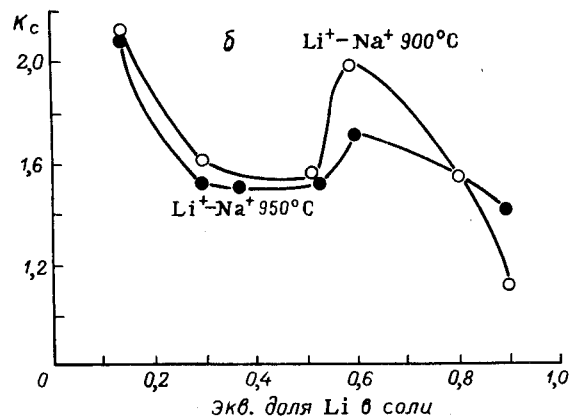
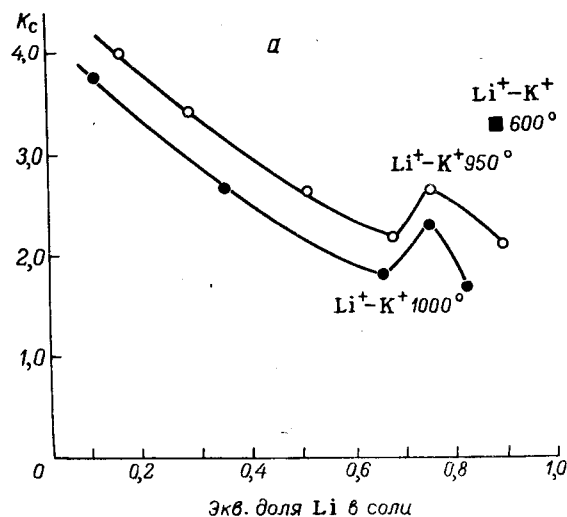


Рис.2. Зависимость K_c от относительной концентрации Li^+ в равновесных расплавах.
а - $Li_2SO_4-K_2SO_4$; б - $Li_2SO_4-Na_2SO_4$.

олискую к структуре твердого стекла.

Очевидно также, что свойства бинарного ионного расплава соли определяют характер равновесного распределения ионов в исследованных системах. С этим обстоятельством мы связываем наблюдаемое обращение селективности обмена при переходе от расплава сульфатов к расплаву нитратов.

Известно, что бинарные расплавы сульфатов щелочных металлов, содержащие Li_2SO_4 , имеют довольно сложное строение. В расплаве предполагается наличие комплексных двойных солей типа $MeLiSO_4$ [6]. Химические соединения такого типа идентифицируются на диаграмме состояния при мольных соотношениях солей I:I [7,8].

Как видно из приведенных данных (рис.2), ход зависимости K_c от состава солевого расплава имеет экстремальный характер. Положение минимумов и максимумов не изменяется с температурой. Интересно, что для обмена Li^+-K^+ (рис.2,а) и Li^+-Na^+ (рис.2,б) положение минимумов на кривых находится в области соотношения ионов I:I, что соответствует области образования химических соединений типа $MeLiSO_4$, а положение максимумов на кривых находится в области тех соотношений концентраций, которые соответствуют эвтектике химических соединений и чистого Li_2SO_4 [9].

Московский государственный университет

ЛИТЕРАТУРА

1. L i q u o r n i k M., M a r c u s Y. Ion-exchange in molten salts. I. The ion-exchange properties of sodium zeolite A in molten $NaNO_3$; Exchange reactions with alkali metal, thallium and silver cations. - J.Phys.Chem., 1968, vol.72, No8, p.2885-2889.

2. A l b e r t i G., A l l u l l i S., C a r d i n i G. Ion-exchange in fused salts. 1V. Ion-exchange properties of crys-

talline zirconium phosphate in molten $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ at 450° . - J. Chromatogr., 1969, vol.45, No2, p.298-303.

3. R o w e l l M. N. Liquid-liquid extraction in the sodium oxideboron oxide - sodium chloride system. - "Inorg.Chem.", 1965, vol.4, No12, p.1802-1806.

4. R o w e l l M. H. Borate glass ion exchangers for fused salts. - "Inorg.Chem.", 1966, vol.5, No10, p.1828-1829.

5. F r e i l i n g E. C., R o w e l l M. H. Ion-exchange in molten systems. - In: Ion-exchange. A series of advances. Ed. by J.B.Marinsky. Vol.2, N.-Y., Dekker, 1969, p.43-88.

6. А к о п о в Е.К., Б е р г м а н А.Г. Взаимоотношение сульфатов лития, натрия, калия и таллия в расплавах. - Докл. Акад.наук СССР, 1954, т.96, № 3, с.523-526.

7. А к о п о в Е.К. Термографический и рентгенофазовый анализы системы $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$. - Журн.неорганич.химии, 1968, т.13, № 7, с.1941-1945.

8. А к о п о в Е.К. Фазовая диаграмма и электропроводность двойной системы из сульфатов лития и калия. - Укр.хим.журн., 1967, т.33, № 5, с.446-449.

9. С п р а в о ч н и к по плавкости систем из безводных неорганических солей. Т.1. Двойные системы. М.-Л., Изд-во Акад. наук СССР, 1961, 846 с.

10. Б у а з и з Р. Двойная система окись лития - борный ангидрид. - В кн.: Литий. Сборник переводов. Под ред.Е.В.Плющева. М., Изд-во иностр.лит., 1959, с.108-109.

ИОННЫЙ ОБМЕН В СТЕКЛОДЕЛИИ

О.К.Ботвинкин, О.Н.Денисенко, Т.Г.Чернякова

В последние 10-15 лет появились перспективы практического использования ионного обмена в стеклоделии для упрочнения стекол, окрашивания или изменения других поверхностных свойств. В основе упрочнения стекла этим методом лежат процессы гетеродиффузии ионов, источником которых является окружающая стекло среда (в частности, расплавы солей). Различают высокотемпературный и низкотемпературный методы упрочнения. В первом случае при температуре, несколько превышающей t_g , катион стекла обменивается на меньший катион из расплава (например, Na^+ на Li^+). Благодаря подвижности анионных группировок происходит их переориентация применительно к новым катионам; меняется структура поверхностного слоя, в котором произошли ионообменные процессы. Этот слой не является однородным по составу. В указанном случае обмена концентрация ионов лития максимальна на границе стекло-расплав соли (слой $\alpha_0\alpha_1$) (рис.1) и приближается к нулевому значению в слое α_n . Наоборот, концентрация ионов Na^+ в слое α_n достигает максимума, а на поверхности близка к нулю. В первом приближении можно считать, что наименьшее значение коэффициента линейного термического расширения (КТР) у слоя α_0 , а наибольшее у неизмененного стекла. При охлаждении различие КТР приводит к появлению напряжений сжатия на поверхности, благодаря которым стекло или стеклоизделие становятся более прочными.

Экспериментами, проведенными в нашей лаборатории, установлено, что в результате высокотемпературного ионного обмена прочность обычного промышленного стекла возрастает в два раза. Литиево-силикатный поверхностный слой повышает химическую стойкость уп-

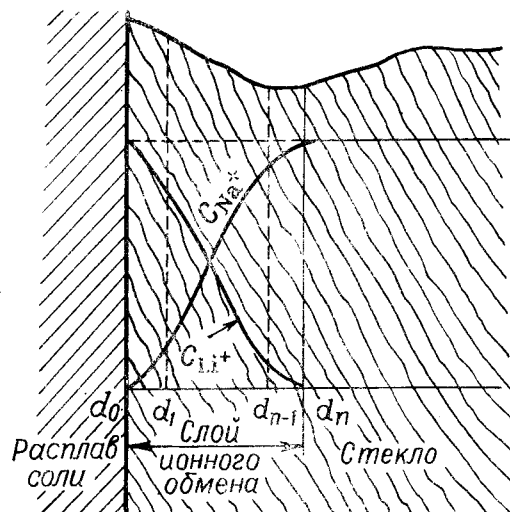


Рис. I. Схематичное изображение распределения концентрации катионов лития и натрия в ионообменном слое стекла.

проченного стекла более чем в два раза при одновременном росте микротвердости и термостойкости всего изделия. Температура размягчения ионообменного слоя понижается на $30-40^{\circ}$, благодаря чему имеющиеся на поверхности дефекты сглаживаются, заплывают, что дает определенный вклад в общее упрочнение [1,2]. Однако полного устранения дефектов не достигается.

Приведем значения прочности стекла (в кг/мм^2), достигнутые при различных условиях обработки (по данным испытания 50 образцов):

Исходное значение	13,7
Высокотемпературный ионный обмен	26,0
Удаление в HF слоя в 50 мкм	56,4
Обработка в HF и выдержка в муфеле 1 час при 600°C	24,0
Обработка в HF и высокотемпературный ионный обмен	41,5

Удаление дефектного слоя с помощью растворов плавиковой кислоты повышает прочность обычного неполированного стекла в 3-4 раза. Если такое стекло выдерживать некоторое время при высокой температуре ($400-600^{\circ}$), то его прочность резко снижается, приближаясь к исходному значению. Это объясняется тем, что под действием высокой температуры из бездефектного поверхностного слоя удаляется вода; слой становится хрупким и частично разрушается. Обработка бездефектного стекла при той же температуре в расплаве солей лития не приводит к резкому снижению прочности, поскольку ионный обмен как бы фиксирует исходное состояние поверхности, а в дальнейшем сжатый поверхностный слой служит своеобразной защитой стекла от разупрочнения. Интересно отметить, что следы травления в HF после ионного обмена становятся менее выраженными и качество поверхности стекол, упрочненных таким комбинированным способом, улучшается.

Высокотемпературный ионный обмен успешно сочетается и с воздушной закалкой. В этом случае прочность стекла может быть увеличена в 3-4 раза за счет сложения составляющих поверхностного напряжения сжатия от ионного обмена и закалки.

Большой эффект упрочнения может быть достигнут на специальных типах стекол системы $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}$, в которых после

высокотемпературного ионного обмена образуется поверхностный слой стекла, близкий по составу к сподуменовым или эвкрипитовым стеклам. Соответствующая термическая обработка приводит к кристаллизации поверхностного слоя и образованию β -эвкрипитита или β -сподумена с низким или отрицательным КТР.

Нами проведены исследования по упрочнению высокотемпературным ионным обменом стекол и ситаллов в системе $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$. Катион Mg^{2+} в магневоалюмосиликатных стеклах способен к диффузионному замещению на два катиона Li^+ из расплава соли, вследствие чего в поверхностном слое при температуре 850° кристаллизуются литиевые алюмосиликаты с низким КТР. Найденный режим ионообменной обработки обеспечивает упрочнение стекла в 3-3,5 раза. Увеличение концентрации MgO в стекле не приводит к интенсификации обмена и появлению новых кристаллических фаз в поверхностном слое.

В ситаллах указанной выше системы (например, ситалла I29) упрочнение методом высокотемпературного обмена имеет место только при наличии достаточного количества подвижных катионов в стеклофазе. Для интенсификации обмена в ситалле I29 рекомендуется дополнительно вводить в исходный состав до 5 вес.% MgO или увеличивать количество щелочей в стеклофазе. Однако в обоих случаях это приведет к существенному изменению технологических и физических свойств ситалла [3,4].

Упрочнение высокотемпературным ионным обменом возможно не для всех составов стекол. Например, у стекла I3-B (состав вес.%: 65,5 SiO_2 ; 15,5 Al_2O_3 ; 13 CaO ; 4 MgO и 2 Na_2O) нами не обнаружено ни ионообменного слоя, ни упрочнения. Это можно объяснить тем, что количество модифицирующих ионов в стекле невелико и они прочно связаны в структурных агрегатах стекла.

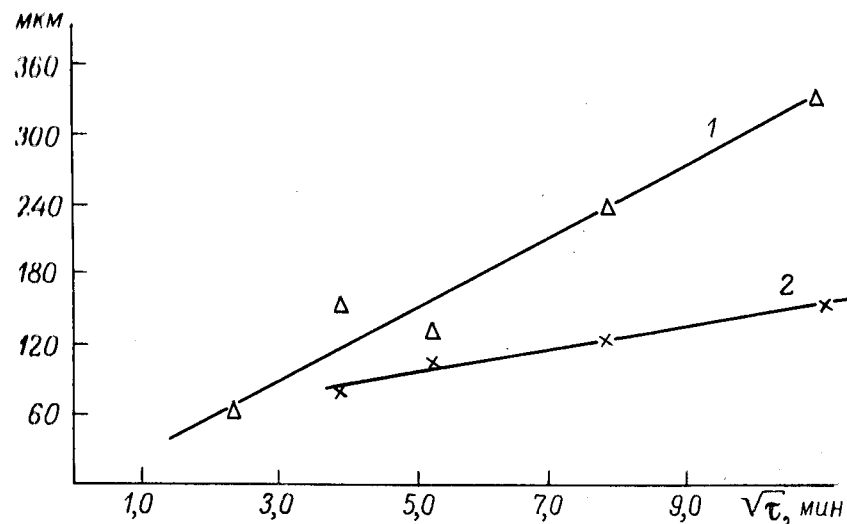


Рис. 2. Зависимость толщины ионообменного слоя в стеклах ВВ (1) и пирекс (2) от квадратного корня из времени контакта с расплавом ($t^\circ \text{const}$).
1 - 580°C ; 2 - 700°C .

В стеклах типа „пирекс“ (состав в вес.%: 80 SiO_2 , 6 Al_2O_3 , 8 Na_2O , 6 B_2O_3) ионный обмен происходит, однако толщина обменного слоя меньше, чем у стекла ВВ (при соответствующих температурах стеклования) (рис. 2). Кроме того, в поверхностном слое индуцируются не напряжения сжатия, как в обычном стекле, а напряжения растяжения. В средней части образца образуются сжимающие напряжения. Причина такой инверсии заключается, по-видимому, в присутствии в составе стекла B_2O_3 , который повышает структурную плотность каркаса.

Если обмен Li^+ из стекла на Na^+ из расплава проводить при температуре ниже t_g , то эффекта упрочнения не наблюдается. Благодаря замороженности элементов каркаса, малому размеру катио-

нов лития и большой их силе поля ($\alpha/r^2 = 2,78$) происходят хрупкие разрывы в обменном слое, и стекло покрывается сеткой трещин, ослабляющих его прочность. При обмене катиона стекла на более крупный катион (K^+, Rb^+, Cs^+) удельный объем (ΔV) поверхностного слоя увеличивается, и слой только тогда сможет существовать на нижележащем стекле, если он подвергнется напряжениям сжатия в направлении, параллельном поверхности раздела. Таким образом, в поверхностном слое образуются напряжения сжатия, релаксация которых наступит при температурах, близких к t_g . Сказанное выше характеризует низкотемпературный ионный обмен, преимущества и недостатки которого в сравнении с высокотемпературным видны из таблицы.

Задаваемые условия и измеряемые величины	Ионный обмен	
	Высокотемпературный	Низкотемпературный
Обменивающиеся ионы	$Na^+_{на} Li^+; K^+_{на} Na^+$	$Li^+_{на} Na^+; Na^+_{на} K^+$
Солевые расплавы	$Li_2SO_4; Na_2SO_4$	$NaNO_3; KNO_3$
Температурный интервал процесса	Выше t_g	Ниже t_g
Время обмена, мин.	30-60	240-300
Глубина обменного слоя, мкм	150-200	30
Величина напряжений сжатия в поверхностном слое, кг/мм ²	4-6	70
Увеличение прочности стекла	2 раза	2,5-4 раза
Изменение химической стойкости	Значительно возрастает	Уменьшается
Микротвердость	Увеличивается	-

Для получения больших величин упрочнения при высокотемпературном обмене необходимо увеличить разницу КТР обменного слоя и основного стекла. Это может быть достигнуто выбором состава стекла или расплава соли (например, расплава с цинком) [5]. С целью интенсификации процесса низкотемпературного обмена применяются ультразвук или электрическое поле [6,7].

В нашей лаборатории проводятся исследования, позволившие объединить достоинства двух видов ионного обмена. Первоначально проводится высокотемпературный обмен с тем, чтобы в обычном натриевокальциевосиликатном стекле получить литиевокальциевосиликатный поверхностный слой. Далее в этом слое осуществляют обратный обмен Li^+ на Na^+ при температуре, значительно ниже той, при которой возможна релаксация созданных напряжений. Образуются две зоны сжатого слоя, толщина которого порядка 200 мкм. Этот слой надежно защищает стекло от разупрочнения в результате внешнего абразивного воздействия. Прочность стекла по сравнению с исходным повышается в 6 раз (при испытании на удар стальным шариком).

Практическое осуществление ионообменного процесса в стеклах с целью их упрочнения имеет ряд особенностей. Главным из них является насыщение расплава упрочняющей соли катионами, выходящими из стекла.

В случае высокотемпературного обмена увеличение в расплаве концентрации катионов натрия приводит к смещению рабочей (в данном случае эвтектической) точки на диаграмме плавкости системы $Li_2SO_4-Na_2SO_4-K_2SO_4$ [8] в сторону более высоких температур, и может наступить момент, когда расплав солей затвердеет при температуре упрочнения. Для устранения такого нежелательного явления в расплав следует периодически или постоянно вводить определенное количество сернистого лития, контролируя состав распла-

ва с помощью пламенного фотометра.

Для проведения низкотемпературного ионного обмена используют обычно нитраты калия или натрия. Возрастание концентрации катионов, выходящих из стекла, не приведет к затвердеванию расплава. Но наличие этих катионов в расплаве в количестве, превышающем 0,03%, будет снижать эффект упрочнения, поскольку скорость их диффузии в стекле выше, чем более крупных катионов основной расплавленной соли. Вот почему рекомендуется вводить в расплав такие соединения, которые активно поглощают катионы, выходящие из стекла. Например, при упрочнении литиевосиликатного стекла в расплаве нитрата натрия необходимо вводить в расплав бой натриево-силикатного стекла или дисиликат натрия. Происходящий в них обмен Na^+ на Li^+ уменьшает концентрацию в расплаве ионов лития.

Московский государственный институт стекла

ЛИТЕРАТУРА

1. Ботвинкин О.К., Денисенко О.Н. Повышение механической прочности и термической стойкости стекла с помощью ионного обмена. - "Стекло и керамика", 1963, № 10, с.1-8.

2. Ботвинкин О.К., Денисенко О.Н. Ионный обмен и повышение прочности стекла. - Изв.Акад.наук СССР. Неорганические материалы, 1966, т.2, № 11, с.2029-2032.

3. Ботвинкин О.К., Денисенко О.Н., Катаева Г.В., Щеглова О.В. Ионнообменное упрочнение ситаллов системы $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. - Изв.Акад.наук СССР. Неорганические материалы, 1970, т.6, № 7, с.1318-1321.

4. Ботвинкин О.К., Денисенко О.Н., Катаева Г.В., Щеглова О.В. Особенности ионнообменного упрочнения стекол и ситаллов системы $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. - "Стекло. Информ. материалы ин-та стекла", 1969, № 2, с.17-24.

5. Ботвинкин О.К., Денисенко О.Н. Об упрочнении стекла в расплавах солей. - "Стекло и керамика", 1969, № 4, с.9-10.

6. Абримов В.А., Гудков А.Д. Установка для упрочнения стекол. Авт.свид.СССР, кл.32а, 27/00(С 03b), № 249575, заявл.25.03.68, опублик.18.12.69.

7. Method and apparatus for strengthening glass by ion exchange. U.S.Patent, cl.204-130 (B 01k 1/00), No 3 486 995, Appl. 17 12 65, publ.30 12 69.

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ДИФфуЗИИ ИОНОВ НАТРИЯ В АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ

В.А.Хабров, В.В.Моисеев, И.М.Шалавина

Для суждения о возможном механизме диффузии обычно анализируют значения корреляционного фактора в уравнении Эйнштейна-Нернста

$$D = f \frac{bKT}{N(ze)^2},$$

где D - коэффициент диффузии; b - удельная электропроводность; K - постоянная Больцмана; T - абсолютная температура в $^{\circ}\text{K}$; N - число ионов в 1 см^3 стекла; e - заряд электрона; z - заряд иона; f - корреляционный фактор.

Ранее [1-4] сообщалось о результатах совместного изучения диффузии и электропроводности в натриевых алюмо-, боро- и галло-силикатных стеклах. Настоящая работа посвящена анализу значений корреляционного фактора в алюмосиликатных стеклах трех серий составов: $\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, $x\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,15\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ и $\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2-2x)\text{SiO}_2$.

В таблице приведены значения корреляционных факторов для стекол этих серий.

Зависимость корреляционного фактора (f) от состава стекла (x) и температуры

x	Температура, °C				
	100	125	150	200	250
$\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$					
0,00	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
0,01	0,3	0,3	0,3	0,7	0,7
0,03	0,3	0,4	0,3	0,4	0,5
0,05	0,5	0,5	0,6	0,3	0,3
0,10	0,8	0,5	0,5	0,5	0,3
0,15	1,9	1,1	0,7	0,3	0,2
0,20	1,7	1,0	0,9	0,5	0,3
0,30	0,6	0,5	0,5	0,5	0,4
0,50	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
$x\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,15\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$					
0,5	0,6	0,4	0,4	0,3	0,2
0,7	0,9	0,7	0,5	0,4	0,2
0,9	1,4	0,9	0,6	0,4	0,2
1,0	1,9	1,1	0,7	0,3	0,2
1,25	0,8	0,6	0,5	0,3	0,1
$\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2-2x)\text{SiO}_2$					
0,05	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3
0,10	0,7	0,5	0,5	0,4	0,4
0,15	0,6	0,5	0,5	0,3	0,3
0,20	0,6	0,5	0,4	0,3	0,3
0,30	0,7	0,7	0,7	0,7	0,8

Из таблицы видно, что величина корреляционного фактора в ионных системах стекол меняется в широких пределах: от 1,9 до 0,1. С повышением температуры, как правило, f уменьшается, достигая величины 0,2 – 0,4. Такие значения корреляционного фактора при температурах выше 250°C характерны для многих стеклообразных систем [5].

В стеклах возможны междуузельный, вакансионный и эстафетный (непрямой междуузельный) механизмы диффузии, причем для многослойных стекол наиболее вероятен последний [6]. Междуузельный механизм предполагает корреляционный фактор, равный единице, для других механизмов f зависит от геометрии решетки и может принимать различные значения, причем для определенных типов кристаллической решетки f могут быть рассчитаны с большой точностью. В случае эстафетного механизма в одном акте диффузии участвуют, по крайней мере два иона, причем прыжки этих ионов могут быть коллинеарные (согласованные) и неколлинеарные. Конечно, в стеклах маловероятны чисто коллинеарные прыжки ионов, но можно предположить, что имеются прыжки ионов близкие к ним. Для каждого прыжка ионов (коллинеарного и неколлинеарного) имеется свое значение корреляционного фактора [7,8].

В стекле состава бисиликата натрия, по-видимому, возможны только коллинеарные прыжки ионов, так как значение корреляционного фактора близко к 0,33, т.е. к такому же значению, которое характерно для коллинеарных прыжков в ионных кристаллах. По мере введения окиси алюминия в стекла системы $\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ при температуре 100° наряду с коллинеарными становятся возможными и неколлинеарные прыжки ионов со своими значениями корреляционного фактора, что приводит к постепенному переходу от одних значений корреляционного фактора к другим. Повышение вероятности не-

коллинеарных прыжков имеет место благодаря изменениям в структуре алюмосиликатных стекол, которые происходят по мере введения окиси алюминия [3,4]. По-видимому, для стекла состава $\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,15\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ наиболее вероятны коллинеарные прыжки ионов со значениями корреляционного фактора $\sim 1,82$ (такое значение f найдено для диффузии Cs^+ в CsCl [9]). Дальнейшее введение окиси алюминия уменьшает вероятность неколлинеарных прыжков с $f \approx 1,9$ и увеличивает вероятность неколлинеарных переходов с другими значениями корреляционного фактора (например, 0,62; 0,73; 1,0 и 1,44 [9]) и коллинеарных переходов с $f = 0,33$.

На примере изменения корреляционного фактора в системе $x\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,15\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ наиболее отчетливо видно изменение f с температурой. Для всех стекол этой серии значения корреляционного фактора с повышением температуры уменьшаются. Можно предположить, что с повышением температуры различия в прочности закрепления ионов натрия, связанных с алюмоокислородными тетраэдрами и с кремнекислородными тетраэдрами исчезают, вероятность коллинеарных переходов возрастает и они становятся преобладающими. В стекле состава бисиликата натрия, где нет различия в прочности закрепления ионов натрия, корреляционный фактор не зависит от температуры.

В стеклах состава $\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2-2x)\text{SiO}_2$ наблюдается две тенденции в изменении корреляционного фактора с температурой и составом. Если для стекла состава бисиликата натрия корреляционный фактор равен 0,3 и не зависит от температуры, то по мере эквивалентной замены SiO_2 на Al_2O_3 корреляционный фактор стремится достичь другого постоянного, не зависящего от температуры, значения $\sim 0,7$, что и выполняется для стекла $\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,30\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,4\text{SiO}_2$. Для стекол внутри этого интервала составов корреляционный фактор

изменяется с температурой от 0,7 до 0,3.

Таким образом, анализ значений корреляционного фактора в уравнении Эйнштейна-Нернста для алюмосиликатных стекол трех серий составов позволил предположить междуузельный механизм диффузии с возможными коллинеарными и неколлинеарными прыжками ионов.

Институт химии силикатов
им. Гребенщикова АН СССР
Ленинград

ЛИТЕРАТУРА

1. Жабров В.А., Моисеев В.В. Изучение самодиффузии ионов натрия в алюмосиликатных стеклах. - В кн.: Стеклообразное состояние. Труды IV Всесоюзного совещания. М.-Л., "Наука", 1965, с.287-291.
2. Moiseev V. V., Zhabrev V. A. Etude par traceur radio-actif de la diffusion des ions sodium dans les verres. - "Silicates Industr.", 1965, t.30, No9, p.495-499.
3. Моисеев В.В., Жабров В.А. Исследование самодиффузии ионов натрия в алюмосиликатных стеклах методом радиоактивных индикаторов. - Изв.Акад.наук СССР. Неорг.материалы, 1969, т.5, № 5, с.934-938.
4. Жабров В.А., Моисеев В.В. Сравнительное исследование самодиффузии ионов натрия и электропроводности алюмо- и боросиликатных стекол. - В кн.: Стеклообразное состояние. Т.5, вып.1. Физика и химия стекла. Ереван, Изд-во Акад.наук Арм. ССР, 1970, с.143-147.
5. Евстропьев К.К. Диффузионные процессы в стеклах. Л., Стройиздат, 1970, 168 с. с ил.
6. Haven Y., Stevels J. M. Note on the mechanism

of ionic transport in glass. - In: Travaux du 1V^e Congrès international du verre. Paris, Commission internationale du verre, 1965, p.343-347.

7. М у р и н А.Н., Д у р ь е Б.Г. Диффузия меченых атомов и проводимость в ионных кристаллах. Л., 1967, 100 с. с черт. (Ленингр.гос.ун-т им.А.А.Жданова).

8. С о м р а а н К., Н а в е н Y. Correlation factor for diffusion in solids. - "Trans.Faraday Soc.," 1956, vol.52, pt.6, p.786-801.

9. С о м р а а н К., Н а в е н Y. Correlation factor for diffusion in solids. Pt.2. Indirect interstitial mechanism. - "Trans.Faraday Soc.," 1958, vol.54, pt.10, p.1498-1508.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ ПРОТАКТИНИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА СИНТЕТИЧЕСКИХ АМФИБОЛАХ

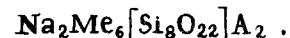
Б.П.Н и к о л ь с к и й, Н.Б.В ы с о к о -
о с т р о в с к а я, И.В.М у р ы с и н а,
Т.А.М а к а р о в а

Из-за малой доступности элемента химия протактиния до настоящего времени изучена еще очень слабо. Особенно мало сведений в литературе относительно сорбционного поведения протактиния. Вместе с тем в последние годы интерес к химии протактиния вообще и к методам избирательного выделения его в частности очень возрос. Это связано, с одной стороны, с его возможным значением в ядерной технологии, с другой стороны - интересом к нему, как к члену актиноидного ряда.

В ряде работ показано, что протактиний проявляет большую склонность к гидролизу и это обуславливает его высокую сорбцию

даже из сильноокислых сред на различных кислородсодержащих сорбентах: силикагеле [1-10], стеклах [12; 13* с.1987; 14, 15], окислах [16-17]. Можно было ожидать высокой избирательности сорбции протактиния и на волокнистых силикатах (амфиболах), обладающих широкоразвитой поверхностью и имеющих в своей структуре кремнекислородные тетраэдры.

Нами изучены условия сорбции протактиния на некоторых синтетических волокнистых силикатах - гидроксил и фторсодержащих амфиболах, характеризующихся следующей формулой:



Здесь Me - двухвалентный катион с ионным радиусом 0,57-0,91 Å. A - анион F⁻ или OH⁻.

В работе применялись следующие амфиболы, синтезированные в Институте химии силикатов АН СССР [18]:

Марка	Химическая формула
ГА-1	$\text{Na}_2\text{Mg}_6[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$
ГА-3	$\text{Na}_2\text{CO}_3\text{Mg}_3[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$
ФА-6	$\text{Na}_2\text{Cu}_{0,5}\text{Mg}_{5,5}[\text{Si}_8\text{O}_{22}]\text{F}_2$
ФА-7	$\text{Na}_2\text{ZnMg}_5[\text{Si}_8\text{O}_{22}]\text{F}_2$

Опыты по определению условий поглощения протактиния производились в статических условиях при комнатной температуре. В работе использовался β-активный изотоп протактиния Pa²³³, полученный из радиохимически чистого нептуния-237. Радиохимическая чистота препарата проверялась γ-спектрометрически.

Навеску сорбента встряхивали с раствором до установления равновесия. Затем раствор анализировался на содержание протактиния. Поглощение протактиния определялось по разности активности исходного и равновесного растворов. Pa²³³ анализировался радио-

* Доклад Старика И.Е. и Шейдиной Л.Д.

метрически путем измерения β -активности на торцовом счетчике на установке типа „Б-2“ с точностью $\pm 3\%$. Работа производилась с индикаторными количествами протактиния-233.

На рис. I приведены данные, характеризующие поглощение протактиния различными амфиболами в зависимости от кислотности раствора. Из данных рис. I следует, что в растворах азотной кислоты протактиний поглощается всеми исследованными амфиболами, причем процент сорбции протактиния не зависит от концентрации азотной кислоты в интервале значений от I до 12 М. В большем проценте сорбция протактиния происходит на амфиболе марки ГА-3, который в дальнейшем был исследован более детально. Среднее значение коэффициента распределения протактиния для амфибола ГА-3 составляет $3,4 \cdot 10^4$, что значительно больше, чем для стекла и силикагеля [10, 11].

Сорбция протактиния в присутствии других элементов (рис. 2) падает. Это в первую очередь относится к ниобию и цирконии, которые в значительной мере сорбируются сами из сильноокислых растворов. По степени влияния на сорбцию протактиния элементы располагаются в ряд: $Zr > Nb > Np(IV) > U(VI) > Al > Na$. Влияние температуры на сорбцию протактиния незначительно (рис. 3). Что касается механизма сорбции Pa^{233} амфиболами, то целый ряд экспериментальных фактов свидетельствует против ионного обмена:

- 1) отсутствие обратимости обмена;
- 2) изменение величины коэффициента распределения протактиния (K_d^{Pa} с изменением соотношения объема раствора и навески амфибола (V/m) (рис. 4);
- 3) сорбция протактиния из сильноокислых растворов, где катионной формы протактиния нет (отсутствие катионной формы протактиния в сильноокислых растворах показано в работе [19]);

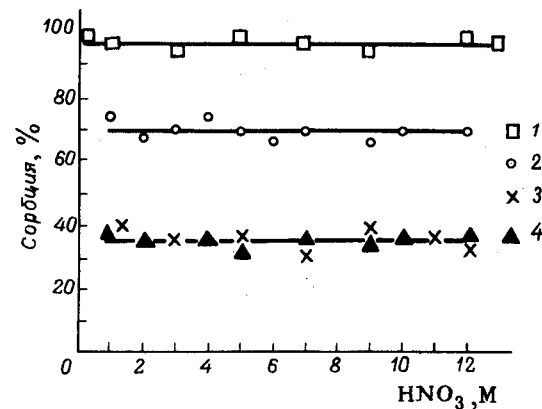


Рис. I. Сорбция Pa^{233} различными амфиболами из растворов азотной кислоты при $20^\circ C$.
1-ГА-3; 2-ГА-1; 3-ФА-6; 4-ФА-7.

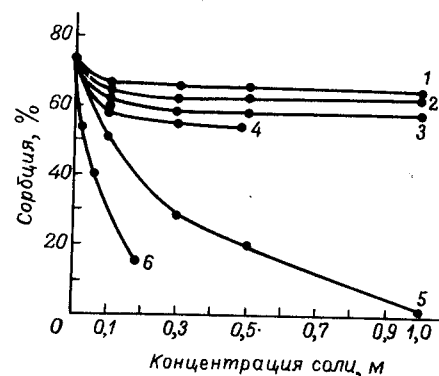


Рис. 2. Сорбция Pa^{233} амфиболом ГА-3 из 6 М раствора азотной кислоты в присутствии нитратов некоторых металлов.
1 - натрия, 2 - алюминия, 3 - урана (VI),
4 - нептуния (IV), 5 - железа (III), 6 - циркония.

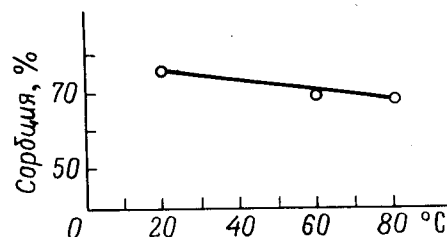


Рис.3. Сорбция Ra^{223} амфиболом ГА-3 при разных температурах.

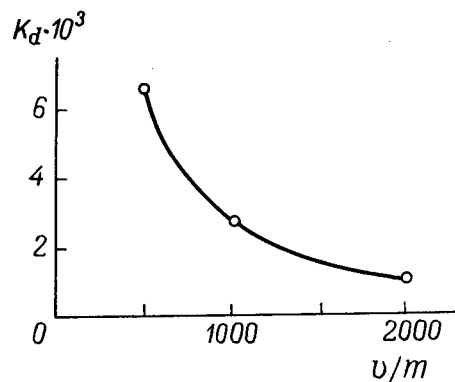
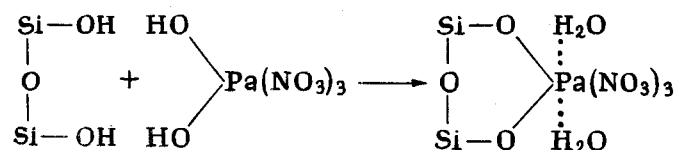


Рис.4. Зависимость коэффициента распределения (K_d^{Pa}) от соотношения объема раствора и навески амфибола (v/m).

4) отсутствие зависимости сорбции протактиния от концентрации азотной кислоты (рис.1).

По-видимому, сорбция протактиния амфиболами происходит по механизму гидролитической сорбции подобно тому, как это имеет место для ряда тяжелых металлов на силикагеле [11,20,21]. Этот механизм позволяет объяснить многие экспериментальные факты. Согласно этому механизму сорбируется гидролизованная форма в виде гидроокисей, или основных солей. Так, сорбцию протактиния для одной из возможных нейтральных форм можно представить в виде следующей схемы:



Нейтральные гидролизованные формы протактиния по литературным данным существуют во всем интервале значений концентрации азотной кислоты от 2 до 12 М. [19].

Десорбция протактиния с амфиболов может быть осуществлена растворами неорганических и органических комплексообразующих реагентов. Для десорбции могут быть использованы и спиртовые растворы азотной кислоты. Наиболее полная десорбция достигается при применении смеси 3М азотной кислоты и этилового спирта в соотношении 1:1. По десорбирующей способности исследованные реагенты располагаются в ряд $\text{HNO}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(1:1) > \text{HNO}_3 > \text{H}_2\text{O}_2 > \text{H}_3\text{PO}_4 > \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 > \text{HCl}$.

Вместе с протактинием также эффективно сорбируются из азотнокислых растворов ниобий (рис.5,а). Однако из азотнокислых растворов в присутствии щавелевой кислоты ниобий амфиболами не поглощается и не влияет на сорбцию протактиния. На этом основан метод разделения протактиния и ниобия на амфиболах.

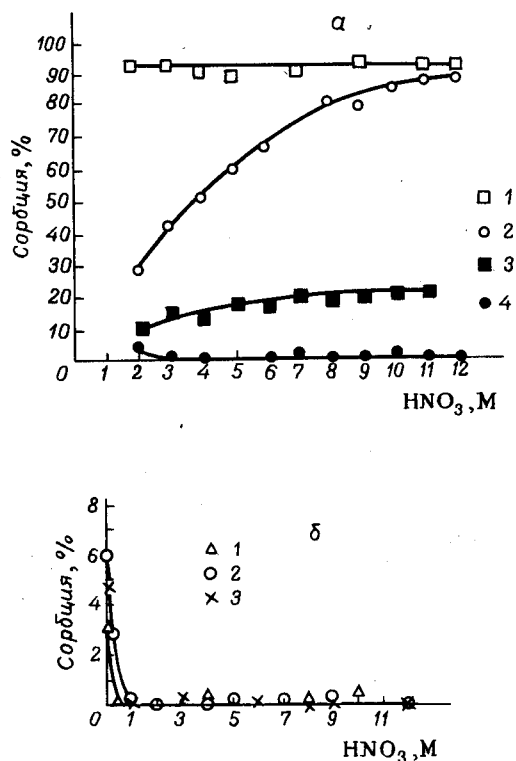


Рис.5 .Сорбция некоторых элементов амфиболом ГА-3 в

растворе азотной кислоты.

а - некоторые продукты ядерных превращений: 1- Pa^{233} ,
2- Nb^{95} , 3- Zr^{95} , 4- Nb^{95} в присутствии 2г/л $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$
б - актиниды: 1- Th , 2- U(VI) , 3- Np(IV) .

Сорбция тория, урана и нептуния происходит только при низкой кислотности раствора (рис.5,б). При кислотности раствора более двух молей эти элементы не поглощаются. Это обстоятельство было положено в основу метода разделения протактиния-233 и его материнского вещества нептуния-237. На этом может быть основан и метод разделения протактиния и тория, протактиния и урана на амфиболах.

Радиевый институт им.В.Г.Хлопина

ЛИТЕРАТУРА

1. Rydberg J. Two methods for the isolation of tracer amounts of plutonium. - "Acta Chem.Scand.", 1955, vol.9, No8, p.1252-1260.
2. Флэнери Дж.Р. Отделение урана и плутония от продуктов деления путем экстракции трибутилфосфатом. - В кн.: Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии, состоявшейся в Женеве 8-20 августа 1955 г. Том 9. Л., Госхимиздат, 1958, с.648-652.
3. Salutsky M. L., Shaver K., Elminge A., Curtis M. L. Separation of protactinium from uranium residues. - J. Inorg.Nucl.Chem., 1956, vol.3, No5, p.289-295.
4. Грески А.Т. Отделение U^{233} и тория от продуктов деления путем экстракции трибутилфосфатом. - В кн.: Химия ядерного горючего. М., Госхимиздат, 1956, с.141-152. (Доклады иностранных ученых на Междунар.конф.по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1955).
5. Hardy C. J., Scargill D., Fletcher

J. M. Studies on protactinium (V) in nitric acid solutions. - J. Inorg. Nucl. Chem., 1957, vol. 7, No 3, p. 257-275.

6. К ал л е р Ф. Л. Переработка реакторного горючего и материалов оболочки методом экстракции растворителями. - В кн.: Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии, состоявшейся в Женеве 8-20 августа 1955 г. Том 9. Л., Госхимиздат, 1958, с. 571-596.

7. Н и к о л ь с к и й Б. П., Т р о ф и м о в А. М., П а н - ф и л о в а Г. Г. Адсорбция циркония и ниобия силикагелем. - "Радиохимия", 1959, т. I, № 3, с. 283-289.

8. S c h e r f f H. I., H e r r m a n n G. Bestimmung von Spuren Protactinium-231. - "Radiochim. Acta", 1964, Bd. 2, N. 3, S. 141-146.

9. Д а в ы д о в А. В., М ы с о е д о в Б. Ф., Н о в и - к о в Ю. П. и др. Концентрирование и очистка Pa^{231} и Pa^{233} . - В кн.: Концентрирование веществ в аналитической химии. М., "Наука", 1965, с. 64-79. (Труды комиссии по аналитической химии. Т. I5).

10. Д а в ы д о в А. В., П а л е й П. Н. Концентрирование на силикагеле протактиния-233 из облученного нейтронами тория. - В кн.: Концентрирование веществ в аналитической химии. М., "Наука", 1965, с. 368-374. (Труды комиссии по аналитической химии. Т. I5).

11. П а л ь ш и н Р. С., М ы с о е д о в Б. Ф., Д а в ы - д о в А. В. Аналитическая химия протактиния. М., "Наука", 1968, 240 с. с черт.

12. С п и ц ы н В. И., Д ь я ч к о в а Р. А. и К а м е н с - к а я А. Н. О возможности получения весовых количеств протакти-

ния-231 из облученного нейтронами тория. - Докл. Акад. наук СССР, 1969, т. I84, № 2, с. 379-382.

13. Д а в и д е н к о Н. К. Третье украинское республиканское совещание по неорганической химии. - Журн. неорган. химии, 1958, т. 3, № 8, с. I986-I989.

14. С т а р и к И. Е., Ш е й д и н а Л. Д., И л ь м е н к о - в а Л. И. Состояние протактиния в водных растворах. 6. Адсорбционные свойства протактиния. - "Радиохимия", 1962, т. 4, № I, с. 44-49.

15. Ш е й д и н а Л. Д., К о в а р с к а я Е. Н. Метод выделения Pa^{233} - "Радиохимия", 1969, т. II, № 6, с. 721-723.

16. С п и ц ы н В. И., Д ь я ч к о в а Р. А. Выделение весовых количеств чистого протактиния-231. - Докл. Акад. наук СССР, 1960, т. I84, № 5, с. I111-I114.

17. С п и ц ы н В. И., Д ь я ч к о в а Р. А. Концентрирование Pa^{231} из отходов уранового производства. - "Атомн. энергия", 1964, т. I6, № 2, с. I34-I37.

18. Ф е д о с е е в А. Д., Г р и г о р ь е в а Л. Ф., М а - к а р о в а Т. А. Волокнистые силикаты. Природные и синтетические асбесты. М.-Л., "Наука", 1966, I84 с.

19. С п и ц ы н В. И., Д ь я ч к о в а Р. А., Х л е б н и - к о в В. П. Состояние протактиния в азотнокислых растворах. - Докл. Акад. наук СССР, 1964, т. I57, № I, с. I35-I38.

20. Д у ш и н а А. П., А л е с к о в с к и й В. Б. Хромография тяжелых металлов на силикагеле. - Журн. неорган. химии, 1968, т. 8, № 9, с. 2194-2197.

21. К и с е л е в А. В. О кислотно-основном механизме адсорбции на силикагеле. - Докл. Акад. наук СССР, 1956, т. I06, № 6, с. I046-I049.

ПРИМЕНЕНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОРБЕНТОВ В РАДИОХИМИЧЕСКОМ
АНАЛИЗЕ МОРСКОЙ ВОДЫ (ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ Sr^{90} и Cs^{137})

В.Н.Крылов, А.М.Трофимов

Использование селективных сорбентов для извлечения и концентрирования отдельных радионуклидов делает более быстрым и простым определение содержания их в морской воде.

Процесс определения Sr^{90} или Cs^{137} в морской воде можно представить следующим образом. Через слой сорбента, селективного к стронцию или цезию, соответственно фильтруется морская вода. Фильтрацию можно производить за бортом корабля, используя специальную капсулу с сорбентом. Фолсом [1] использовал аналогичный прием при определении Cs^{137} .

Далее сорбент извлекается из капсулы и промывается дистиллированной водой. На этом заканчивается стадия концентрирования, которая ввиду высокой селективности сорбции включает также групповое разделение элементов и в значительной степени - радиохимическую очистку. Десорбцией или растворением сорбента стронций или цезий переводятся в раствор, производится определение содержания стабильного изотопа и измерение удельной активности раствора. Удельную активность радионуклида относят к единице веса стабильного изотопа, а так как содержание стабильных изотопов стронция и цезия в морской воде весьма постоянно, полученное значение активности можно отнести к единице объема воды.

Данная схема может быть использована для определения содержания радионуклидов, которые удовлетворяют следующим требованиям:

- а) хорошее изотопное смешивание радиоактивного и природного стабильного изотопов;
- б) идентичность форм радиоактивного и стабильного изотопов

в морской воде;

в) постоянство концентрации стабильного изотопа в морской воде.

Этим условиям отвечают и Sr^{90} , и Cs^{137} [2]. Для определения содержания других радионуклидов, очевидно, необходимо знать степень их извлечения сорбентом.

В качестве сорбента для извлечения стронция был использован сульфат бария, активированный кальцием при термической обработке смеси $BaSO_4$ и $CaSO_4$ по методу Берака [3]. Наибольшей способностью сорбировать стронций из морской воды обладает сорбент, полученный обработкой эквимолекулярной смеси сульфатов. Так, при сорбции стронция из морской воды с соленостью 36% коэффициент распределения $K_d = 4600$ для зернения 0,1-0,25 мм и $K_d = 3350$ для зернения 0,25-0,50 мм. Изменение солености от 36% до 9% практически не влияет на сорбцию стронция. Уменьшение pH морской воды от 8,1 до 2,2 приводит к уменьшению K_d от 4460 до 3210, однако следует иметь в виду, что морская вода обладает буферными свойствами ($pH \approx 8$).

Изучение кинетики сорбции стронция сульфатом бария в статических условиях ($m = 50$ мг; $V = 25$ мл) показало, что уже через 0,5 часа извлекается примерно 50% всего стронция.

Принципиальная схема определения содержания Sr^{90} в морской воде приведена на рис.1. При величине $K_d = 2000$ сто грамм сорбента извлекают примерно 800 мг стронция. Сорбент промывают дистиллатом и обрабатывают в течение часа 250 мл 0,1 н. HNO_3 . Определение Sr^{90} обычно производят, измеряя β -активность дочернего Y^{90} . Для отделения Y^{90} от стронция и кальция раствор пропускают через колонку с катионитом Дауэкс-50X8 в водородной форме. При этом происходит дополнительная радиохимическая очистка Sr^{90} .

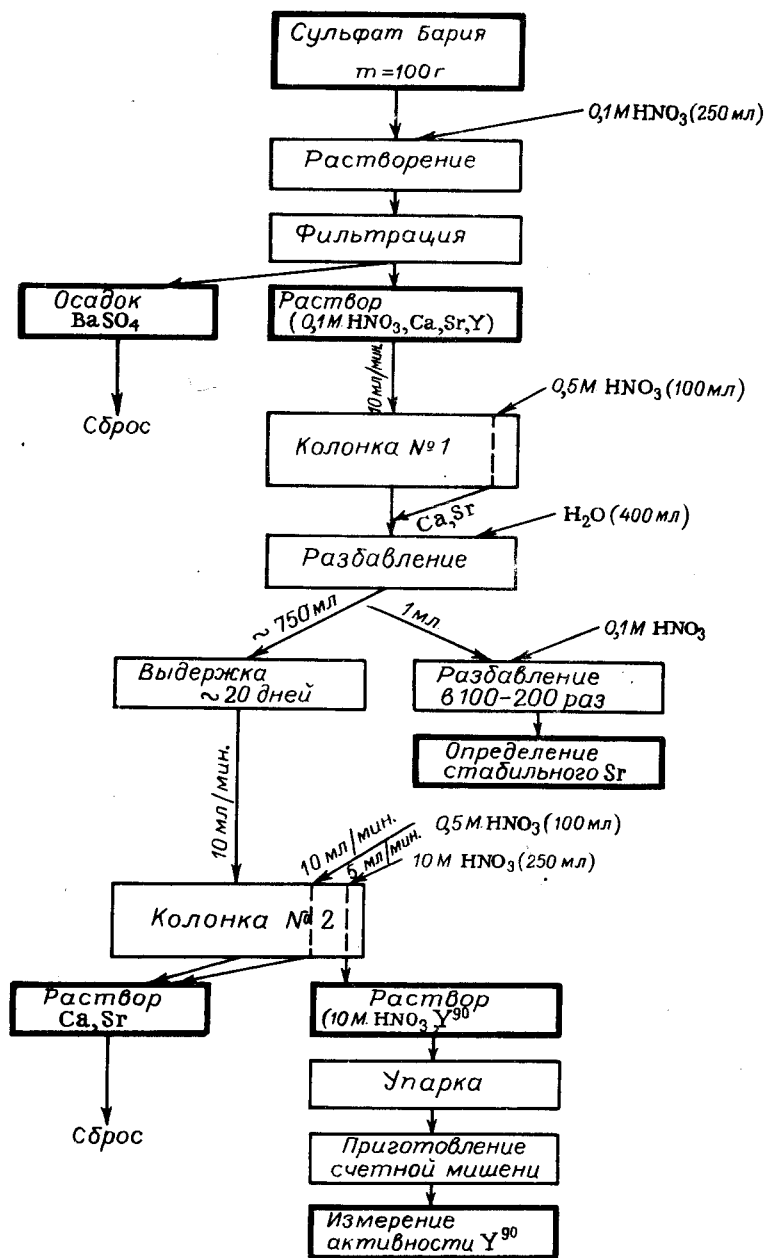


Рис. I. Схема определения содержания Sr^{90} в морской воде.

Стронций вымывается $0,5\text{ н } \text{HNO}_3$, раствор выдерживается в течение 20 дней для накопления Y^{90} . Аликвота этого раствора (1 мл) разбавляется $0,1\text{ н } \text{HNO}_3$ в 100-200 раз и поступает на определение стабильного стронция, а основная часть пропускается через вторую колонку, аналогичную первой. Y^{90} сорбируется катионитом, а частично сорбирующиеся стронций и кальций удаляются при промывке колонки $0,5\text{ н } \text{HNO}_3$. Y^{90} десорбируют 250 мл $10\text{ н } \text{HNO}_3$, этот раствор упаривают, разбавляют водой и наносят на счетную мишень. Чтобы учесть наличие стабильного и радиоактивного изотопов в сорбенте, одновременно анализируется холостая проба. Приведенная выше схема достаточно проста и позволяет производить одновременную обработку нескольких проб.

С целью выбора сорбента, селективно извлекающего Cs^{137} из морской воды, был синтезирован и испытан ряд неорганических сорбентов. Оказалось, что наиболее эффективным сорбентом является ферроцианид титана ($K_d = 10^4 - 10^5$), синтезированный по модернизированной методике [4].

Было установлено, что повышение кислотности реакционной смеси до $2\text{ н } \text{HCl}$ способствует повышению химической устойчивости сорбента и механической прочности его гранул. Синтезированные нами образцы ферроцианида титана хорошо сорбируют цезий в широком диапазоне значений солености и pH морской воды. Уменьшение солености морской воды в 4 раза от 36‰ до 9‰ приводит лишь к незначительному снижению коэффициентов распределения цезия (от $1,4 \cdot 10^5$ до $9,2 \cdot 10^4$), а изменение pH воды от 8,1 до 4,1 практически не влияет на сорбцию цезия.

Кинетика сорбции ферроцианидом титана такова, что 50 г сорбента в статических условиях извлекают $\sim 99\%$ цезия из 30 л морской воды.

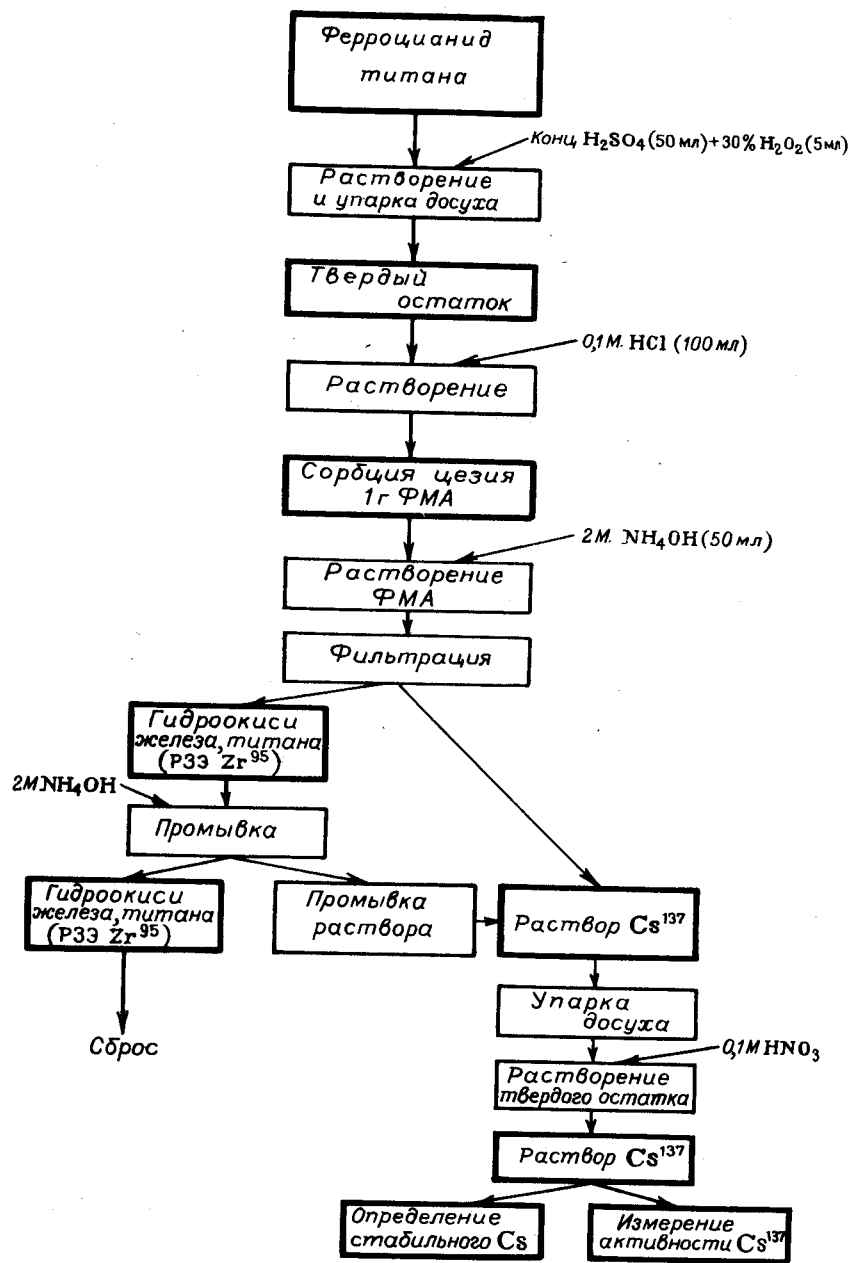


Рис.2. Схема определения содержания Cs^{137} в морской воде.

Принципиальная схема определения Cs^{137} в морской воде приведена на рис.2. Сорбент, 100 г которого извлекает весь цезий из 200 л морской воды, промывается дистиллатом и растворяется в смеси концентрированной H_2SO_4 и 30% H_2O_2 . Раствор упаривается досуха, и твердый остаток растворяется в 0,1 н. HCl или HNO_3 . Далее обработку можно вести двумя способами. По первому варианту производится сорбция цезия несколькими порциями фосфомолибдата аммония с последующим растворением этого сорбента в 2 н. NH_4OH . Образующиеся при этом гидроокиси железа и титана удаляются фильтрацией. Этим достигается дополнительная радиохимическая очистка Cs^{137} . Аммонийный раствор, содержащий Cs^{137} , упаривается досуха, твердый остаток растворяется в 0,1 н. HNO_3 и раствор поступает на определение стабильного Cs (пламеннофотометрическим методом при $\lambda = 8521 \text{ \AA}$) и измерение активности Cs^{137} .

Второй способ отличается от первого лишь тем, что вместо сорбции цезия фосфомолибдатом аммония производится осаждение гидроокисей железа и титана. Эта операция позволяет выделить из раствора тяжелые металлы, т.е. произвести химическую и радиохимическую очистку цезия. Оба способа в равной степени успешно могут быть использованы для определения содержания Cs^{137} в морской воде.

Считаем приятным долгом выразить благодарность Н.В.Егоровой за помощь в проведении эксперимента.

Радиевый институт им.В.Г.Хлопина
Ленинград

ЛИТЕРАТУРА

I. Folsom T. R., Sreekumaran C. The Ure-
chis programm: Rapid survey of fallout cesium in the ocean. -
In: Manuscript of the paper read at the American Geophysical Me-
eting. April 21, 1966. Wash. D.C., 1966. 15 p.

2. Шведов В.П., Патин С.А. Радиоактивность океанов и морей. М., Атомиздат, 1968, 287 с. с черт.

3. Berá k L., Münich J. Barium sulfate activated for sorption of strontium by heat treatment with calcium sulfate.- In: "Collection Czechoslov.Chem.Communi.", 1966, vol.31, No2, p.881-901.

4. Lieser K. H., Bastian J., Hecker A.B.H., Hild W. Ionenaustauschigenschaften von Titanhexacyanoferrat (II). - J.Inorg.Nucl.Chem., 1967, vol.29, No3, p.815-825.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ ОТ ВЗВЕСЕЙ И РАДИОАКТИВНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

В.П.Шведов, В.Е.Игнатов, А.А.Копырин, В.Б.Соловьев, В.А.Апхутин, В.М.Седов, Ю.В.Кузнецов, В.К.Легин

Интенсивное развитие ядерной энергетики связано с образованием осколков деления и радиоактивных продуктов коррозии. Незначительная часть этих продуктов перерабатывается с целью выделения радиоактивных изотопов, остальное количество представляет собой радиоактивные отходы [1-3]. К числу таких отходов относятся и жидкие радиоактивные отходы (ЖРО). Для их обезвреживания применяются различные способы: коагуляция, сорбция, экстракция, фильтрация и др. [4-5].

Целью настоящей работы являлось изучение возможности очистки ЖРО от взвесей и радиоактивных примесей путем фильтрации через

намывные фильтры без добавки и с добавкой сорбентов.

Для изучения удаления взвесей из ЖРО была использована установка с намывным фильтрующим слоем. В качестве фильтрующего материала использовались диатомит и перлит неклассифицированный (ВТУ-79-68) и классифицированный. Эти материалы обладают хорошими фильтрационными свойствами и в настоящее время являются лучшими отечественными фильтрующими материалами [6-7]. Для сравнения использовался американский диатомит *Hiflo supercell*. Нанесение фильтрующего слоя осуществлялось из расчета 0,5-0,6 кг/м² для перлитового и 0,8 - 1,0 кг/м² для диатомитового порошка. Опыты по удалению взвесей проводились с использованием растворов, содержащих 5 г/л солей, 100 мг/л твердых веществ и радиоизотопы Mn^{54} , Co^{60} , Cs^{137} , Sr^{89+90} общей активностью $5 \cdot 10^{-5}$ к/л. Контроль эффективности извлечения радиоактивных взвесей производился при помощи методов ультрафильтрации, нефелометрии и центрифугирования. Радиоактивность растворов определялась пропорциональным счетчиком с геометрией 4-π и γ-спектрометром с датчиком $NaJ(Tl)$ 40×40 мм [8].

Полученные данные по удалению взвесей и радиоактивных примесей на намывных фильтрах представлены в табл. I.

Из таблицы следует, что намывные фильтры высокоэффективны для удаления взвесей из ЖРО, при этом наилучшими характеристиками обладает классифицированный перлит, у которого коэффициент очистки выше, чем у американского диатомита.

Радиохимический контроль процесса фильтрования показал, что удаление взвесей на намывных фильтрах приводит к существенному извлечению изотопов из ЖРО*.

* Специальными исследованиями было показано, что при фильтровании практически полностью удаляются радиоизотопы, обладающие способностью сорбироваться на взвешях.

Т а б л и ц а I

Степень очистки ЖРО от взвесей и некоторых радиоактивных изотопов на намывных фильтрах

Фильтрующий материал*	Коеф-фици-ент очист-ки от взве-сей	Радиохимический состав и степень извлечения изотопов, %			Σ ра-ак-тивность
		Mn ⁵⁴	Co ⁶⁰	Cs ¹³⁷	
Диатомитовый порошок	50	54	59	19	32
Перлитовый порошок не-классифицированный	75	58	69	19	36
Перлитовый порошок классифицированный	100	64	79	27	30
Диатомит американский	74	60	69	19	30

* В качестве подпитки в этих опытах использовался тот же материал в количестве, равном содержанию взвеси в ЖРО.

Для оценки степени извлечения радиоизотопов в процессе сорбции подпиточным материалом предварительно были поставлены опыты по статической сорбции ряда изотопов на перлите и диатомите при различных значениях pH. Далее, с целью подбора неорганического материала для улучшения очистки ЖРО от радиоизотопов, находящихся в ионной и коллоидной формах, была исследована сорбция тех же изотопов на природных сорбентах вермикулите, глауконите и пиролизите, известных своей способностью извлекать из растворов некоторые радиоизотопы [9-10]. Опыты проводились на модельных системах, включающих в себя следующие радиоизотопы: Mn⁵⁴, Co⁶⁰, Cs¹³⁷ и Sr⁸⁹⁺⁹⁰. Сорбция смеси изотопов проводилась в статических условиях в интервале pH исходного раствора 5 - 11. Навеска сорбента определялась из расчета оптимального количества подпиточного материала, необходимого при фильтровании на намывных фильтрах,

и оставляла 1 г/л. Время контакта сорбента с раствором 0,5 - 1,0 час. После центрифугирования пробы проводился радиохимический анализ указанной смеси изотопов в жидкой фазе.

Полученные зависимости сорбции Mn⁵⁴, Co⁶⁰, Cs¹³⁷, Sr⁸⁹⁺⁹⁰ на изученных природных неорганических сорбентах от pH раствора представлены на рис. I - 4. Как видно из рисунков, перлит обладает невысокой сорбционной способностью и, следовательно, является хорошим фильтроматериалом, когда задача состоит только в удалении радиоактивных взвешенных частиц. В случае диатомита наблюдается большая эффективность сорбции изотопов, находящихся в растворе, и поэтому диатомит более перспективен в случае схемы, предусматривающей удаление различных форм радиоизотопов из растворов. Вермикулит недостаточно хорошо сорбирует Mn⁵⁴, Co⁶⁰, Sr⁸⁹⁺⁹⁰, поэтому он не может быть рекомендован в качестве подпиточного материала для очистки от смеси указанных радиоизотопов. Глауконит и пиролизит в тех же условиях извлекают эти радиоизотопы в значительно большей степени.

На основании найденных зависимостей в качестве добавочных сорбентов были выбраны глауконит, пиролизит и диатомит. Наиболее высокие степени очистки при фильтровании на намывных фильтрах были получены при использовании смеси диатомит-пиролизит и диатомит-глауконит (табл. 2).

На основании вышеизложенного можно сделать заключение, что основная масса гидролизующихся изотопов в ЖРО, находящаяся на взвесах, эффективно извлекается на намывных фильтрах на основе перлита. Применение дополнительного сорбционного материала в процессе фильтрования ЖРО обеспечивает эффективное удаление радиоизотопов, присутствующих в ионной форме (Cs¹³⁷, Sr⁸⁹⁺⁹⁰). Поэтому рассматриваемый метод обеспечивает эффективную очистку сбросных

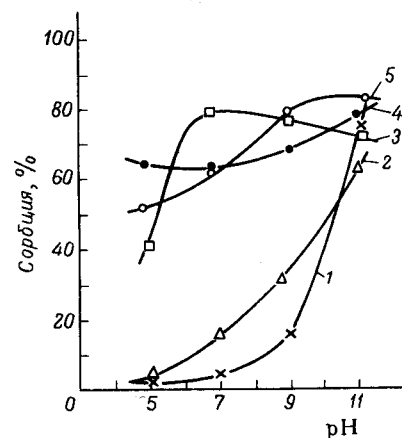


Рис.1. Зависимость сорбции Co^{60} на природных неорганических материалах от pH раствора.
1 - перлит; 2 - вермикулит; 3 - глауконит;
4 - диатомит; 5 - пиролузит.

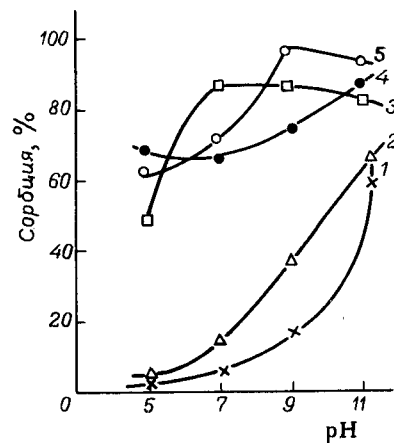


Рис.2. Зависимость сорбции Mn^{54} на природных неорганических материалах от pH раствора.
Обозначения те же, что на рис.1.

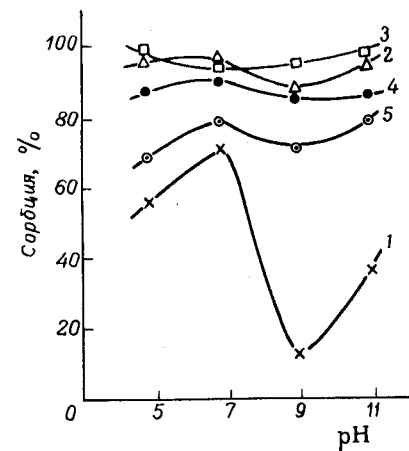


Рис.3. Зависимость сорбции Cs^{137} на природных неорганических материалах от pH раствора.
Обозначения те же, что на рис.1.

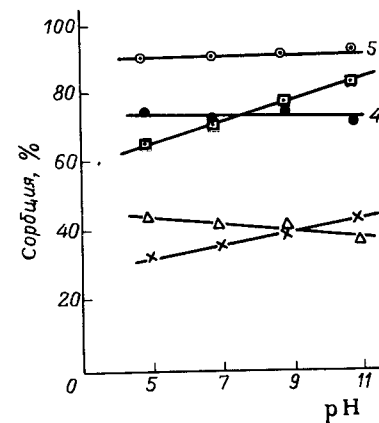


Рис.4. Зависимость сорбции Sr^{89+90} на природных неорганических материалах от pH раствора.
Обозначения те же, что на рис.1.

Т а б л и ц а 2

Степень извлечения некоторых радиоизотопов из модельных растворов на намывных фильтрах с подпиткой (фильтрующий материал „фильтрперлит“ классифицированный)

Подпиточный материал	рН	Радиохимический состав и степень извлечения радиоизотопов, %			
		Mn ⁵⁴	Co ⁶⁰	Cs ¹³⁷	Sr ⁸⁹⁺⁹⁰
Смесь диатомита и глауконита	7	80	75	98	72
	9	88	70	95	78
Смесь диатомита и пиролюзита	7	72	60	78	90
	9	92	76	68	91

радиоактивных отходов как от взвешенных, так и ионных форм радиоэлементов.

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р а д и о х и м и я и химия ядерных процессов. Под ред. А.Н.Мурина и др. Л., Госхимиздат, 1960, 784 с. с ил.
2. С т р а у б К.П. Малоактивные отходы. Хранение, обработка и удаление. Пер.с англ. М., Атомиздат, 1966, 262 с. с ил.
3. К у з н е ц о в Ю.В., Щ е б е т о в с к и й В.Н., Т р у с о в А.Г. Основы дезактивации воды. М., Атомиздат, 1968, 318 с. с ил.
4. Х о н и к е в и ч А.А. Дезактивация сбросных вод радиохимических лабораторий и экспериментальных атомных реакторов. М., Атомиздат, 1964, 110 с. с черт.
5. С п и ц и н Е.Я. Переработка и захоронение радиоактивных отходов лабораторий. М., Атомиздат, 1965, 132 с. с черт.
6. Ч е м е з о в В.А., Б а р а н о в Г.П. Исследование фильтрационных свойств вспомогательных веществ. - „Хим.пром-сть“,

1961, № 2, с.53-55.

7. Б у д н и к о в П.П., Ж у к о в А.В., А р б и т я н С.П. Исследования в области производства фильтровальных перлитовых порошков. - Укр.хим.журн., 1968, т.34, № 5, с.515-522.

8. К о к о т о в Ю.А., П о п о в а Р.Ф. О некоторых возможностях применения метода последовательной десорбции при изучении адсорбции ионов из растворов. - В кн.: Радиохимические методы определения микроэлементов. Сборник статей. М.-Л., Наука, 1965, с.59-69.

9. Б а л у к о в а В.Д., К у л и ч е н к о В.В., Н а з а р о в А.И. и др. Последние исследования и достижения в обработке отходов низкого и среднего уровня активности в Болгарии, Венгрии, СССР и Чехословакии. - In: Practices in the treatment of low- and intermediate-level radioactive wastes. Proceedings of a symposium held in Vienna, 6-10 December 1965, Vienna, Intern. Atomic Energy Agency, 1966, p.841-867.

10. J a c o b s D. Y. Cesium exchange properties of vermiculite.- "Nuclear Sci. and Engng.", 1962, vol.12, No2, p.285-292.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СМЛИКАТНО-КАЛЬЦИЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ РАЗЛИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

А.П.Д у ш и н а, В.Б.А л е с к о в с к и й,
М.Ф.С м и р н о в а, И.П.А л е к с е е в а,
Г.А.С и м о н о в

Загрязнение естественных водоемов промышленными стоками приобретает все более угрожающий характер. Только предприятия цветной металлургии ежегодно сбрасывают в реки и озера около

2 млрд м³ неочищенных или частично очищенных стоков [1], содержащих от одного до нескольких сот мг в литре ионов цветных и тяжелых металлов [2,3]. Благодаря высокой токсичности ионов цветных металлов проблема эффективной и дешевой очистки сточных вод от меди, свинца, цинка, кадмия, хрома и др. приобрела огромное народнохозяйственное значение.

Практически единственным способом очистки стоков от ионов металлов, применяемым в цветной металлургии и других отраслях промышленности, является осаждение ионов металлов в виде их гидроксидов с помощью извести. Однако при относительной дешевизне этого способа его применение во многих случаях не дает требуемой санитарными нормами глубины очистки.

Что касается использования для очистки вод органических ионитов, то недостаточная их избирательность, а главное высокая стоимость не позволяют применять их в сколько-нибудь широких масштабах.

В ЛТИ им. Ленсовета на кафедре химии твердых веществ был разработан эффективный метод извлечения ионов металлов из сильно разбавленных растворов с помощью силикатно-кальциевых сорбентов [4], который затем был предложен для очистки промышленных стоков.

Было показано, что кальциевый силикагель и другие силикатно-кальциевые материалы, в том числе металлургические шлаки и шламы, избирательно сорбируют из сильно минерализованных растворов ионы цветных и тяжелых металлов [4]. Сущность происходящих при этом процессов — образование в результате реакции обмена силикатов металлов, значительно менее растворимых, чем силикат кальция. Изучение растворимости силикатов металлов [5-8] показало, что с помощью силикатно-кальциевых материалов должно достигаться более полное извлечение ионов металлов из растворов, чем при при-

менении извести, так как силикаты металлов менее растворимы, чем соответствующие гидроксиды.

Все сказанное позволило рекомендовать силикатно-кальциевые материалы в качестве эффективных сорбентов для очистки вод от ионов цветных и тяжелых металлов, а использование металлургических шлаков и шламов, являющихся отходами производства, соединяет глубину очистки вод с экономичностью.

Шлаки и шламы были успешно применены для глубокой очистки вод от ионов ряда металлов, в том числе цинка, свинца, кадмия, хрома, никеля, кобальта, железа (III) и др. Эффективность метода была проверена не только на искусственно приготовленных растворах, состав которых менялся в широких пределах, но и при очистке производственных стоков ряда промышленных предприятий. Высокоосновной металлургический шлак был испытан в производственных условиях [9-11].

Степень очистки при применении силикатно-кальциевых материалов значительно превосходила достигаемую при помощи извести. Так, например, при использовании шлака степень очистки вод от ионов цинка возрастала в среднем более чем в 15 раз, от ионов свинца — более чем в 30 раз. При этом остаточные концентрации всех ионов оказывались значительно ниже общесанитарных норм, превышаемых, как правило, для ионов свинца и цинка при очистке стоков известью (таблица).

Силикатно-кальциевые материалы обладают большой сорбционной емкостью, так как работающим является не только поверхностный, но и внутренние слои сорбента. Максимальная сорбционная емкость определяется содержанием силиката кальция в сорбенте.

Благодаря большой сорбционной емкости возможно многократное использование шлаков в процессе очистки стоков и накапливание в

Сравнение степени очистки вод при использовании извести и шлака

Условия	Содержание ионов в водах, мг/л		
	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Pb ²⁺
По общесанитарным нормам	1,0	0,1	0,1
До очистки*	28,1-15,5	0,12	1,2
После очистки:			
а) известью*	1,7-1,5	0,1	0,66
б) шлаком	0,1	0,01	0,02

* По среднегодовым данным предприятия.

составе сорбента ионов металлов, извлекаемых из раствора. Количество ионов цветных металлов при этом достигает более 10% от веса сорбента и приближается к их содержанию в некоторых продуктах передела свинцово-цинкового сырья - шлаках свинцовой плавки и кеках после выщелачивания цинкового огарка. Это открывает возможность использования обогащенных ионами цветных металлов силикатно-кальциевых сорбентов вместе со шлаками и кеками в процессах шлакоотдувки, вальцевания или электротермического восстановления и таким образом возврата металлов в основной цикл производства.

Работы по очистке промышленных стоков проводились в содружестве с рядом предприятий цветной металлургии.

Авторы особенно признательны за содействие в работе Ю.Н.Свядоцу.

Ленинградский технологический институт им.Ленсовета

ЛИТЕРАТУРА

1. Рекомендации Всесоюзной школы по обмену опытом очистки сточных вод металлургических предприятий. М., Ин-т "Цветметинформация" 1969, 40 с.

2. Крейнс Р.З., Ремизова В.Г., Сычева Н.Н. Состояние очистки сточных вод цинковых и свинцовых заводов. - "Цветн.металлы", 1966, № 7, с.48-50.

3. Милушева М.А., Дадабаев А.Ю., Мокришев А.И., Хобдабергенов Р.Х. Очистка промышленных сточных вод от кадмия, цинка, таллия с помощью ионитов. - Труды Ин-та металлургии и обогащения Акад.наук Каз.ССР, 1966, т.17, с.106-111.

4. Душина А.П., Алесковский В.Б. Силикагель - неорганический катионит. Л., Госхимиздат, 1968, 91 с. с граф.

5. Душина А.П., Алесковский В.Б. О связи процесса сорбции ионов металлов силикагелем с растворимостью образующихся сорбционных соединений 1. К теории взаимодействия поликремневой кислоты с ионами металлов в водных растворах. - Журн.общ.химии, 1968, т.38, № 7, с.1419-1427.

6. Алексеева И.П., Душина А.П., Алесковский В.Б. О связи процесса сорбции ионов металлов силикагелем с растворимостью образующихся сорбционных соединений 2. Взаимодействие ионов цинка с силикагелем в аммиачном растворе. - Журн.общ.химии, 1968, т.38, № 7, с.1428-1438.

7. Душина А.П., Алесковский В.Б., Смирнова М.Ф. Сорбция ионов марганца силикагелем из аммиачного буферного раствора. - Журн.прикл.химии, 1968, т.41, № 8, с.1780-1786.

8. Душина А.П., Алесковский В.Б., Кондрашева А.Л. Взаимодействие ионов кальция с силикагелем и алюмосиликатами. - Журн.прикл.химии, 1968, т.41, № 9, с.1939-1946.

9. Смирнова М.Ф., Душина А.П., Алесковский В.Б., Комиссаренков А.А. Использование силикатно-кальциевых материалов в качестве сорбентов. Очистка промышленных сточных вод от ионов хрома. - В кн.: Краткие сообщения научно-техн.конф. Ленингр.технол.ин-та им.Ленсовета 15-20 сентября 1970 г. Секция исследований в области химии твердых веществ. Л., 1970, с.35-36.

10. Алексеева И.П., Душина А.П., Алесковский В.Б., Федоров В.А. Применение силикатно-кальциевых материалов для очистки производственных сточных вод от ионов цинка. - В кн.: Краткие сообщения научно-техн.конф. Ленингр.технол.ин-та им.Ленсовета 15-20 сентября 1970 г. Секция исследований в области химии твердых веществ. Л., 1970, с.34-35.

11. Сигналов И.Н., Душина А.П., Алесковский В.Б. Применение силикатно-кальциевых материалов для очистки сточных вод от ионов лития. - "Цветн.металлы", 1972, № 6, с.27-30.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ИОНООБМЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ В КАЧЕСТВЕ СРЕДСТВ МЕДИЦИНСКОЙ ПОМОЩИ ПРИ ИНТОКСИКАЦИЯХ РАДИОАКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

В.П.Борисов, М.М.Кендыш, С.М.Михайлович, Л.И.Селецкая, Т.Н.Скоорохова

Широкое использование радиоактивных веществ в народном хозяйстве, в различных областях науки и техники ставит перед медицинской службой новые задачи, связанные с разработкой надлежащих способов и средств защиты человека от вредного воздействия проникающих излучений. Одним из таких путей защиты является применение

препаратов (антидотов), препятствующих всасыванию радиоизотопов из пищеварительного тракта в случае их поступления с пищей и водой.

Из продуктов деления урана особенно большую опасность представляют долгоживущие изотопы - стронций-90 и цезий-137. Эти элементы хорошо всасываются из пищеварительного тракта (на 30-40% и 100% соответственно) и затем на длительное время депонируются в тканях и органах.

В настоящем сообщении представляются экспериментальные данные по применению неорганических ионитов и сорбентов в качестве лекарственных средств при поражении указанными радиоизотопами.

По отношению к цезию особенно большой прогресс был достигнут после появления работ советских химиков и радиохимиков [1,2], установивших высокие специфические свойства ферроцианидов как коллекторов для этого элемента. Появившиеся на этой основе радиобиологические работы иностранных и отечественных авторов [3,4,5, 6,7] подтвердили возможность использования ферроцианидов в качестве специфических средств при интоксикациях радиоцезием.

Наши данные с цезием-137, полученные в опытах на животных (рис.1), характеризуют снижение накопления этого изотопа в организме белых крыс при лечебном применении ферроцианидов. Эти данные достаточно хорошо коррелируют с известными показателями (коэффициент распределения, емкость) сорбционных свойств отдельных ферроцианидов. Особенно высокий эффект показали ферроцианиды железа, кобальта и никеля. Исключение составляют ферроцианиды цинка и кадмия, которые в условиях организма теряют способность к поглощению радиоцезия в результате конкуренции с биосубстратами.

Характерно, что эффективность ферриферроцианида в организме по отношению к Cs^{137} не зависит от наличия в пищевых продуктах

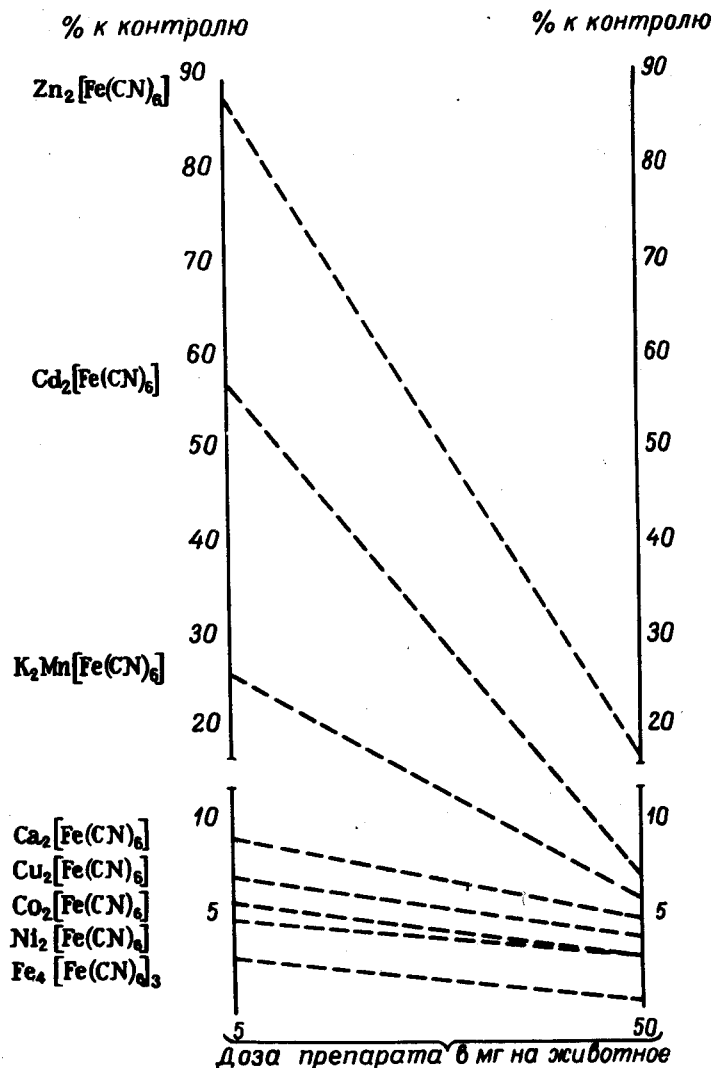


Рис. I. Степень снижения накопления цезия-137 в организме крыс под влиянием ферроцианидов различных металлов, испытанных в двух дозах (5 и 50 мг).
Доза цезия-137 - 15 мкюри на животное.

(или препарате) калия.

Следует отметить, что для биологических целей препараты берлинской лазури, выпускаемые промышленностью под названием "Милори", оказались мало пригодными. По-видимому, непрямой метод получения ферриферроцианида по способу Милори (осаждение ферроцианида двухвалентным железом с последующим окислением бертолетовой солью) приводит к изменению кристаллической структуры препарата и резкому снижению "цеолитного" эффекта по отношению к цезию.

В то время как заводские препараты Милори снижают содержание цезия в организме до уровня 30-50% от контроля, образцы, полученные прямым методом осаждения ферроцианида трехвалентным железом, снижают этот уровень до 90-95%, а в максимальных дозах (рис.2) - до долей процента от контроля.

Еще большую эффективность показали препараты коллоидно-растворимых (пептизирующихся) форм ферроцианидов, осажденных при избытке желтой кровяной соли. Так, например, пептизирующиеся ферроцианиды Fe^{3+} , Co^{2+} и Ni^{2+} оказались в 1,5-2 раза более биологически активными, чем обычная, нерастворимая берлинская лазурь.

Другим радиоэлементом, для которого проблема снижения реабсорбции в пищеварительном тракте весьма актуальна, является стронций. Для защиты от этого элемента в настоящее время рекомендуются пектины, альгинаты (манукол), а также различные катионообменные смолы [8,9]. Некоторый положительный эффект получен при введении в пищу избыточных количеств кальция.

Нами были проведены исследования, показавшие возможность снижения всасывания радиостронция из кишечника при сорбции его на нерастворимых осадках сульфатов бария и стронция. Опыты проводились со Sr^{90} , Sr^{89} и Sr^{85} на собаках, кроликах, крысах и мышах.

В наших первых исследованиях 1949-1955 гг. было показано

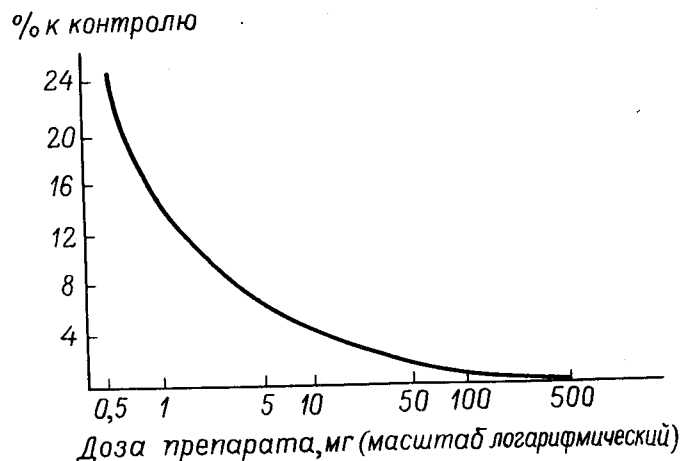


Рис. 2. Эффективность ферриферроцианида в зависимости от дозы. Содержание цезия-137 в организме крыс выражено в процентах к контролю. Цезий-137 вводился в количестве 10 мкюри на животное.

[10], что обычный сернокислый барий, применяемый в медицине для рентгенографии, может снижать резорбцию радиостронция, радиобария и некоторых других остеотропных изотопов из продуктов деления урана, но в сравнительно незначительной степени (на 30-70%).

В 1956-1957 гг. нами на основании изучения процессов соосаждения радиоактивных изотопов с носителями непосредственно в желудке было доказано, что свежесозаженный мелкодисперсный сернокислый барий обладает повышенной эффективностью и обеспечивает снижение всасывания стронция на 95-99%. Наши эксперименты позволили выявить отрицательные особенности обычных промышленных методов получения BaSO_4 (длительное отстаивание и фильтрация, обработка острым паром), в результате которых происходит рекристаллизация осадка с резким ухудшением адсорбционных свойств. Нами была раз-

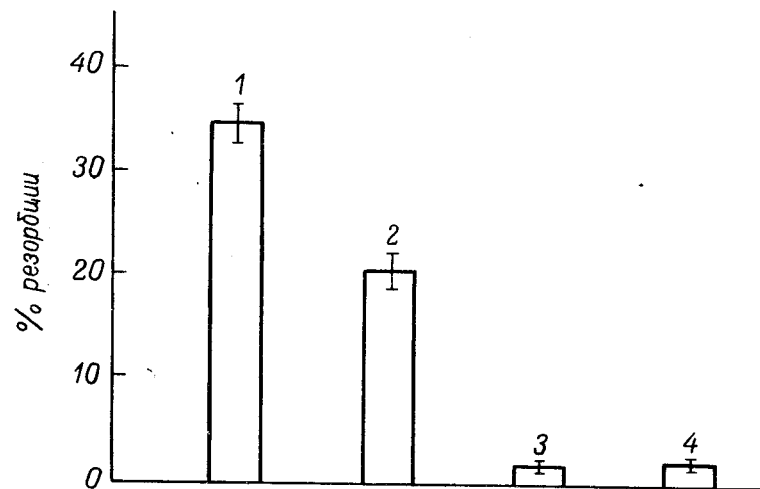


Рис. 3. Эффективность BaSO_4 различных способов изготовления при поражении крыс стронцием-90 в дозе 20 мкюри на животное.

I — контроль; 2 — сульфат бария заводской, для рентгенографии; 3 — сульфат бария свежесозаженный; 4 — мелкодисперсный сульфат бария (препарат адсобар) после трехлетнего хранения.

работана методика, позволившая стабилизировать свежесозаженные осадки и задерживать процессы старения (рис. 3). Большое значение в стабилизации свежесозаженных осадков имел избыток в исходных растворах и промывных водах сульфата натрия, а также замена декантирования быстрым центрифугированием и высушиванием. Препараты сульфата бария, полученные новым методом, снижали депонирование стронция-90 в организме в 22-43 раза, то есть уже оказывали реальную защиту от этого опасного радиоизотопа. Опыты на собаках и белых крысах показали, что мелкодисперсный препарат сернокислого бария снижает содержание стронция-90 в крови и накопление

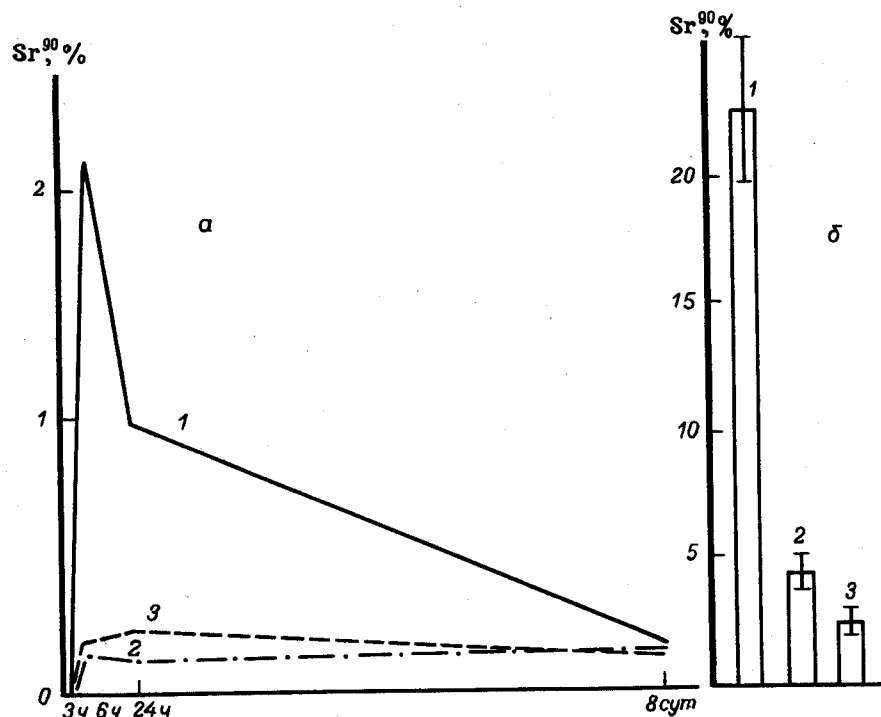


Рис.4. Опыты с мелкодисперсным сульфатом бария (препарат адсобар) на собаках.

а - динамика содержания стронция-90 в крови; б - содержание стронция-90 в скелете на 8-е сутки.

I - контроль; 2,3 - препарат адсобар в дозах 30 и 60 г. соответственно. Доза стронция-90 - 20 мкюри/кг. Данные в процентах от введенной дозы.

его в костной ткани до долей процента по сравнению с контролем (рис.4). Учитывая, что эффект от дозы в 30 и 60 г оказался практически одинаковым (различия статистически несущественны), для практического использования рекомендуется минимальная доза в 25-30 г на прием. Препарат сульфата бария с развитой адсорбционной

поверхностью в настоящее время уже внедрен в медицинскую практику и разрешен под названием адсобар для клинического применения, как антидот при поражении радиостронцием и радиобарием, а также неразделенной смесью продуктов деления урана.

В последние годы, совместно с кафедрой физической химии ЛГУ им.Жданова [11,12], нами были подробно исследованы неорганические полимеры сурьмы как антидоты при поражении радиостронцием. Специфическая селективность этих препаратов позволила получить биологический эффект при значительно сниженных лечебных дозах (2-4 г на прием вместо 15-25 г для солей альгиновой кислоты типа манукола или 25-30 г для $BaSO_4$). В отличие от растворимых солей сурьмы неорганические полимерные катиониты на основе сурьмы не обладали токсичностью.

Авторы выражают благодарность проф.Г.Б.Сейфер, преподавателям кафедры физической химии ЛГУ Е.А.Матеровой и Ф.А.Белинской за ценные советы при проведении настоящей работы и предоставление необходимых препаратов.

Всесоюзный институт биофизики Минздрава СССР
Москва

ЛИТЕРАТУРА

1. Тананаев И.В., Глушкова М.А., Сейфер Г.Б. Ряд растворимости ферроцианидов. - Журн.неорган.химии, 1956, т.1, № 1, с.66-68.
2. Рогинский С.З., Малинина Е.В., Яновский М.И. и др. Получение концентратов радиоактивных изотопов цезия на ферроцианидах тяжелых металлов из растворов с высоким содержанием посторонних солей. - "Радиохимия", 1960, т.2, № 4, с.438-445.
3. Фадеев Н.П. К вопросу о кишечной циркуляции цезия-

-137. - В кн.: У научно-практическая конференция по радиационной гигиене. Материалы к конференции 12 декабря 1967 г. Л., 1967, с. 176. (Ленингр.науч.-исслед.ин-т радиационной гигиены).

4. Ф а д е е в Н.П. Современное состояние вопроса об ускорении выведения радиоактивного цезия из организма. - В кн.: У научно-практическая конференция по радиационной гигиене. Материалы к конференции 12 декабря 1967 г. Л., 1967, с.176-177. (Ленингр. науч.-исслед.ин-т радиационной гигиены).

5. N i g r o v i c h W. Enhancement of the excretion of radiocaesium in rats by ferric cyanoferrate. - Intern.J.Radiat. Biol., 1963, vol.7, No3, p.307-309.

6. R i c h m o n d C. R., B u n d e t D. E. Enhancement of caesium-137 excretion by rats maintained chronically on ferric ferrocyanide. - "Proc.Soc.Exp.Biol. a. Med.", 1966, vol.121, No3, p.664-669.

7. M ü l l e r W. H. Cs-137 - Dekorporation mit kolloidal-öslichem Berliner Blau bei der Ratte. - "Strahlentherapie", 1969, Bd.137, Nr6, S.705-707.

8. Р а з у м о в с к и й Н.О. и Т о р ч и н с к а я О.Л. Предупреждение поступления радиоактивного стронция из желудочно-кишечного тракта в скелет с помощью ионообменных смол (катионитов). - В кн.: Распределение и биологическое действие радиоактивных изотопов. Сборник статей под ред.Ю.И.Москалева. М., Атомиздат, 1966, с.482-488.

9. M i c h o n G., J e a n m a i r e L. L'emploi des resines échangeuses d'ions en cas de contamination interne par des radioelements. - C.R.Acad.Sci.Paris, 1957, t.244, No3, p.396-398.

10. С е м е н о в Д.И. Снижение резорбции излучателей из желудочно-кишечного тракта и применение комплексонов для удаления из организма резорбированной доли их. - В кн.: Обмен радиоизотопов в животном организме. Свердловск, 1966, с.151-158. (Труды ин-та биологии Уральск.филиала Акад.наук СССР, вып.46).

11. Б е л и н с к а я Ф.А., М а т е р о в а Е.А., Ш у - в а л о в а О.П. и др. Получение и свойства неорганического ионообменника на основе сурьмы и фосфора. - В кн.: Ионный обмен. Л., Изд-во Ленингр.ун-та, 1965, с.43-55.

12. Н о в и к о в Б.Г., Б е л и н с к а я Ф.А., М а т е р о в а Е.А. Получение и некоторые свойства кристаллического сурьмянокислого катионита. - Вестн.Ленингр.ун-та, 1969, № 10, с.97-105.

С о д е р ж а н и е

I. Общие вопросы теории обмена ионов

Б.П. Никольский. Основные проблемы химии ионообменных процессов	3
М.М. Шулъц. Развитие термодинамических представлений в теории ионообменных процессов.	8
Л.К. Архангельский. Некоторые вопросы термодинамического описания систем ионит-равновесная с ним фаза	20
А.В. Николаев, Н.П. Соколова, О.Н. Бочкарева, В.Л. Богатырев. Термодинамическое рассмотрение ионообменных равновесий в концентрированных растворах электролитов	31
Н.Н. Туницкий. О современном состоянии теории кинетики ионного обмена	39
М.С. Сафонов, В.И. Горшков. Основные задачи динамики ионного обмена.	50
II. Неорганические обменники на основе окислов и нерастворимых солей III-IV групп периодической системы	
Б.А. Матерова. Ионообменники на основе элементов IV-VI групп периодической системы.	56
Ф.А. Белинская, Б.А. Матерова, Э.А. Милицина, Б.Г. Новиков, Л.А. Карманова, В.П. Степанова. Катиониты на основе соединений сурьмы	67
Б.С. Бойчинова. Получение неорганических ионитов с контролируемыми свойствами на основе циркония.	78

В.В. Вольхин. Механизм поглощения ионов и селективность неорганических ионообменников	86
---	----

Н.В. Драницина, Ю.В. Егоров, Н.Н. Калугина, Н.Н. Пустовалов, Ю.И. Сухарев, В.Е. Фоминых. Влияние условий получения фосфатов титана (IV), ниобия (V) и олова (IV) на их сорбционные характеристики	97
---	----

В.Н. Крылов, В.Г. Питалев, А.М. Трофимов. Исследование сорбции циркония (IV) фосфатом олова из азотнокислых растворов	105
---	-----

В.И. Гребенщикова, Р.В. Брызгалова, Ю.М. Rogozin, И.В. Черницкая. Ионообменные процессы при образовании смешанных кристаллов гетеровалентными компонентами	III
--	-----

Л.Н. Филатова, С.Л. Новичкова, Т.Н. Наумова. О характере сорбции трехвалентных металлов цирконийфосфатом в кислых средах	II9
--	-----

III. Синтетические цеолиты

С.П. Жданов. Катионный обмен на цеолитах и его специфические особенности	I24
--	-----

М.А. Пионтковская, О.М. Тарануха, Ф.М. Бобонич, И.Е. Неймарк, П.Н. Галич, Я.С. Лебедев. Особенности ионного обмена на синтетических цеолитах	I40
--	-----

А.М. Толмачев, В.А. Федоров, И.В. Баранова. Применение синтетических цеолитов для ионообменного разделения смесей ионов.	I52
--	-----

М.М. Дубинин, Б.А. Баран, И.М. Белень- кая, И.И. Криштофори. Ионнообменные свойства морденита	162
Н.Ф. Ермоленко, Л.П. Ширинская. Де- катионирование и деалюминирование высококремнеземных цео- литов действием слабых органических кислот.	171
М.А. Шубаева, С.П. Жданов. Некоторые данные по катионному обмену на цеолитах в растворах с комплексными ионами кобальта.	182
IУ. Ионнообменники на основе кремнезема, ионнообменные и электродные свойства стекол	
Д.Н. Стражеско. Обмен ионов и природа об- менных центров на поверхности дисперсных кремнеземов. . .	192
В.Б. Александровский. Природа неорганических ионитов и их деструкционно-эпитаксиальное превращение . .	204
А.А. Беляustin. Ионнообменная теория стеклян- ного электрода и представления о взаимодействии стеклооб- разователей и модификаторов в стеклах.	209
Э.П. Саруханова, В.А. Долидзе, А.А. Беляustin, М.М. Шулц. Проявление в электрод- ных свойствах стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ вза- имодействия стеклообразователей	222
С.Я. Тарасенко, П.А. Крюков, А.И. Парфенов, А.А. Жилин. Натриевая функция стек- лянных электродов при повышенных температурах	231
В.С. Бобров, Л.П. Калмыкова, Р.И. Ев- стафьева, Т.И. Кочетова. Исследование электродных свойств и химической устойчивости щелочных фосфатных и боратных стекол	241

И.М. Бушуева, Т.А. Кузьмина, Т.В. Петрова, С.Р. Сергеева. Исследование элект- родных свойств некоторых щелочносиликатных стекол в рас- плавах солей	247
Т.В. Пермякова, В.В. Моисеев. Методы определения константы обмена в системе стекло - расплав- ленная соль.	252
А.А. Шабанов, О.В. Давыдова, Е.М. Банникова. Исследование равновесия обмена ионов на щелочноборатных стеклах в расплавах солей	258
О.К. Ботвинкин, О.Н. Денисенко, Т.Г. Чернякова. Ионный обмен в стеклоделии . . .	265
В.А. Жабрев, В.В. Моисеев, И.М. Ша- лавина. К вопросу о механизме диффузии ионов натрия в алюмосиликатных стеклах	273
У. Некоторые применения неорганических ионнообменников	
Б.П. Никольский, Н.Б. Высокоост- ровская, И.В. Мурцкина, Т.А. Макаро- ва. Исследование сорбции протактиния из водных раство- ров на синтетических амфиболах	278
В.Н. Крылов, А.М. Трофимов. Применение неорганических сорбентов в радиохимическом анализе мор- ской воды (определение содержания Sr^{90} и Cs^{137}	288
В.П. Шведов, В.Е. Игнатов, А.А. Ко- пырин, В.Б. Соловьев, В.А. Апухтин, В.М. Седов, Ю.В. Кузнецов, В.К. Легин. Использование некоторых неорганических материалов для очистки жидких радиоактивных отходов от взвесей и радио- активных загрязнений	294

А.П. Душина, В.Б. Алесковский, М.Ф. Смирнова, И.П. Алексеева, Г.А. Си- монов. Использование силикатно-кальциевых материалов для очистки промышленных сточных вод от ионов различных металлов	301
--	-----

В.П. Борисов, М.М. Кендыш, С.М. Ми- хайлович, Л.И. Селецкая, Т.Н. Ском- орова. Использование неорганических ионообменных материалов в качестве средств медицинской помощи при ин- токсикациях радиоактивными веществами	306
---	-----

CONTENTS

I. General Aspects of the Ion-Exchange Theory

B. P. Nikolskii. Main problems of the chemistry of ion-exchange processes	3
M. M. Shults. Development of thermodynamic ideas in the theory of ion-exchange processes	8
L. K. Arkhangel'ski. Some aspects of thermodynamic description of the ion exchanger-equilib- rium phase systems.	20
A. V. Nikolaev, N. P. Sokolova, O. N. Bochkareva, V. L. Bogatyrev. Thermodynamic consideration of ion-exchange equilibria in the concentrated solutions of electrolytes	31
N. N. Tunitski. Modern state of the the- ory of ion-exchange kinetics	39
M. S. Safonov, V. I. Gorshkov. Main tasks of the ion-exchange dynamics	50

II. Inorganic Exchangers on the Base of Oxides and Insoluble Salts of Groups IV - VI of the Periodic System

E. A. Materova. Ion exchangers on the ba- se of elements of Groups IV - VI of the periodic system.	56
F. A. Belinskaya, E. A. Matero- va, E. A. Milit'sina, B. G. Novikov, L. A. Karmanova, V. P. Stepanova. Cation exchangers on the base of antimony compounds.	67

E. S. Boichinova. Preparation of zirconium-base inorganic ion exchangers with controlled properties	78
V. V. Volkhin. Mechanism of ion sorption and selectivity of inorganic ion exchangers	86
N. V. Dranitsina, Yu. V. Egorov, N. N. Kalugina, N. N. Pustovalov, Yu. I. Sukharev, V. E. Fominykh. Influence of conditions of preparation of titanium (IV), niobium (V) and stannic (IV) phosphates on their sorption characteristics	97
V. N. Krylov, V. G. Pitalev, A. N. Trofimov. Study of sorption of zirconium (IV) by stannic phosphate from nitrogen-acid solutions . . .	105
V. I. Grebenshchikova, R. V. Bryzgalova, Yu. M. Rogozin, I. V. Chernitskaya. Ion-exchange processes in formation of mixed crystals by heterovalent components	III
L. N. Filatova, S. L. Novichkova, T. N. Naumova. On the nature of sorption of trivalent metals by zirconyl phosphate in acid media .	II9
III. Synthetic Zeolites	
S. P. Zhdanov. Cation exchange on zeolites and its specific features	I24
M. A. Piontkovskaya, O. M. Taranukha, F. M. Bobonich, I. E. Neimark, P. N. Galich, Ya. S. Lebedev. Peculiarities of ion-exchange on synthetic zeolites	I40

A. M. Tolmachev, V. A. Fedorov, I. V. Baranova. Application of synthetic zeolites for ion-exchange separation of mixed ions . . .	I52
M. M. Dubinin, B. A. Baran, I. M. Belenkaya, I. I. Krishtofori. The ion-exchange properties of mordenite	I62
N. F. Ermolenko, L. P. Shirinskaya. Decationization and dealuminization of high-silica zeolites by weak organic acids.	I71
M. A. Shubaeva, S. P. Zhdanov. Some data on the cation exchange on zeolites in solutions with cobalt complex ions	I82
IV. Ion Exchangers on the Base of Silica; Ion-Exchange and Electrode Properties of Glasses	
D. N. Strazhesko. Ion-exchange and the nature of exchange centers at the surface of dispersed silica	I92
V. B. Aleksovski. The nature of inorganic ion exchangers and their destruction-epitaxial transformation	204
A. A. Belyustin. Ion-exchange theory of glass electrodes and some ideas on the interaction of network formers and network modifiers in glasses . . .	209
E. P. Sarukhanova, V. A. Dolidze, A. A. Belyustin, M. M. Shults. The	

electrode properties of glasses of the system $\text{Na}_2\text{O}-$ $-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ and the interaction of network formers	222
S. Ya. Tarasenko, P. A. Kryukov, A. I. Parfenov, A. A. Zhilin. Sodium function of glass electrodes at elevated temperatures V. S. Bobrov, L. P. Kalmykova, R. I. Evstrafeva, T. I. Kochetova. Study of the electrode properties and chemical durability of alkali phosphate and borate glasses.	231
I. M. Bushueva, T. A. Kuzmina, T. V. Petrova, S. R. Sergeeva. Investigation of the electrode properties of some alkali silicate glasses in molten salts	241
T. V. Permyakova, V. V. Moiseev. Methods of determination of the ion-exchange constant in the system glass-molten salt	247
A. A. Shabanov, O. V. Davydova, E. M. Bannikova. Study of the ion-exchange equilibrium on alkali borate glasses in molten salts	252
O. K. Botvinkin, O. N. Denisenko, T. G. Chernyakova. Ion-exchange in glass-making	258
V. A. Zhabrev, V. V. Moiseev, I. M. Shalavina. On the mechanism of diffusion of sodium ions in aluminosilicate glasses	265
	273

V. Some Applications of Inorganic Ion Exchangers

B. P. Nlkolski, N. B. Vysokoostrovskaya, I. V. Murysina, T. A. Makarova. Study of sorption of protactinium from water solutions on synthetic amphiboles	278
V. N. Krylov, A. M. Trofimov. Use of inorganic sorbents in radiochemical analysis of sea-water (determination of Sr^{90} and Cs^{137} contents)	288
V. P. Shvedov, V. E. Ignatov, A. A. Kopyrin, V. B. Solovyev, V. A. Apukhtin, V. M. Sedov, Yu. V. Kuznetsov, V. K. Legin. Use of some inorganic materials for purification of liquid radioactive wastes from suspensions and radioactive pollutions	294
A. P. Dushina, V. B. Aleskovski, M. F. Smirnova, I. P. Alekseeva, G. A. Simonov. Use of calcium silicate materials for purification of industrial waste water from ions of various metals	301
V. P. Borisov, M. M. Kendysh, S. M. Mikhailovich, L. I. Seletskaya, T. N. Skomorokhova. Application of inorganic ion-exchange materials as means of medical attendance in intoxications by radioactive substances	306

УДК 541.183

Основные проблемы химии ионообменных процессов. Н и к о л ь с - к и й Б.П. - В кн.: Неорганические ионообменные материалы. Межвузовский сборник I. Под ред. акад. Б.П. Никольского. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1973, с. 3 - 8.

Рассмотрены основы химии ионообменных процессов и история развития этой области химии. Показано, что общим законом любого равновесия является закон действующих масс, и приведены примеры процессов, к которым он применим. Дана общая характеристика неорганических ионообменных материалов.

УДК 541.183, 536.7

Развитие термодинамических представлений в теории ионообменных процессов. Ш у л ь ц М.М. - В кн.: Неорганические ионообменные материалы. Межвузовский сборник I. Под ред. акад. Б.П. Никольского. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1973, с. 8 - 20.

На основании статистического подхода к описанию ионитов показано, что выражение для потенциала мембранного электрода может быть получено методом термодинамики необратимых процессов или квазитермостатического рассмотрения. Конкретизируются представления о механизме переноса заряда ионами в мембране в связи со специфичностью ионообменных электродов. Библиогр.-22 назв.

УДК 541.183, 536.7

Некоторые вопросы термодинамического описания систем ионит-равновесная с ним фаза. А р х а н г е л ь с к и й Л.К. - В кн.: Неорганические ионообменные материалы. Межвузовский сборник I. Под ред. акад. Б.П. Никольского. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1973, с. 20-31.

Последовательно рассмотрены общие условия равновесия систе-

мы ионит-равновесная с ним фаза с использованием обобщенных сил, уравнения связи между химическими потенциалами в таких системах, зависимость химических потенциалов веществ в фазе ионита от их концентраций и расчет коэффициентов активности в фазе ионита, влияние выбора единиц концентрации на величины термодинамических характеристик. Библиогр.-7 назв.

УДК 661.183.123 : 541.135.

Термодинамическое рассмотрение ионообменных равновесий в концентрированных растворах электролитов. Н и к о л а е в А.В., С о - к о л о в а Н.П., Б о ч к а р е в а О.Н., Б о г а т ы р е в В.Л. - В кн.: Неорганические ионообменные материалы. Межвузовский сборник I. Под ред. акад. Б.П. Никольского. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1973, с. 31 - 38.

На примере исследованных равновесий обмена ионов щелочных металлов на протон на сульфокатионите в концентрированных растворах сульфатов и хлоридов показано влияние свойств равновесного раствора, сорбции растворителя и анионов из раствора на величину коэффициента селективности ионита. Ил. - 3, табл. - I, библиогр. - 2 назв.

УДК 661.183.123+532.72

О современном состоянии теории кинетики ионного обмена. Т у - н и ц к и й Н.Н. - В кн.: Неорганические ионообменные материалы. Межвузовский сборник I. Под ред. акад. Б.П. Никольского. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1973, с. 39 - 49.

Рассматриваются методы измерения коэффициентов диффузии ионов в ионитах. Приводится теоретическое выражение, связывающее среднее время десорбции с коэффициентами диффузии ионов в ионитах и другими параметрами. Показано, что коэффициент диффузии в

ионите зависит от концентрации внешнего раствора. Обсуждается вопрос о кинетических теориях коэффициентов самодиффузии. В заключение рассматривается связь коэффициентов диффузии и взаимной диффузии в ионитах. Табл. - 2, библиогр. - 15 назв.

УДК 661.183.123 + 532.72

Основные задачи динамики ионного обмена. Сафонов М.С., Горшков В.И. - В кн.: Неорганические ионообменные материалы. Межвузовский сборник I. Под ред. акад. Б.П. Никольского. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1973, с. 50 - 56.

Показано, что постулаты одномерной диффузионной модели массообменных процессов в колоннах и закон сохранения приводят к системе двух дифференциальных уравнений второго порядка по координате и первого по времени. Записаны дополнительные условия для основных типов хроматографических процессов и выделены наиболее важные случаи, когда система уравнений переноса может быть сведена к одному уравнению второго порядка и решена. Библиогр. - 3 назв.

УДК 541.183, 536.7 + 541.11

Ионообменники на основе элементов IV-VI групп периодической системы. Матерова Е.А. - В кн.: Неорганические ионообменные материалы. Межвузовский сборник I. Под ред. акад. Б.П. Никольского. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1973 г., с. 56 - 67.

Дана классификация ионитов на основе соединений элементов IV и VI групп периодической системы. Приведены характеристики аморфных и кристаллических двухкомпонентных ионитов. Показано, что найденная зависимость селективности от состава ионита позволяет получить иониты с заданной избирательностью. Ил. - 4, библиогр. - II назв.

УДК 541.183.12 + 546.86

Катиониты на основе соединений сурьмы. Белинская Ф.А., Матерова Е.А., Милицина Э.А., Новиков Б.Г., Карманова Л.А., Степанова В.П. - В кн.: Неорганические ионообменные материалы. Межвузовский сборник I. Под ред. акад. Б.П. Никольского. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1973, с. 67-78.

Обзор результатов по синтезу и исследованию полисурьмяной кислоты, фосфорносурьмяного и титаносурьмяного катионитов. Катиониты представляют собой комплексные полимерные соединения. Особенности обмена ионов на этих катионитах рассмотрены на примере их кривых титрования. Ил. - 3, библиогр. - 9 назв.

УДК 541.183,12 : 546.831

Получение неорганических ионитов с контролируемыми свойствами на основе циркония. Бойчинова Е.С. - В кн.: Неорганические ионообменные материалы. Межвузовский сборник I. Под ред. акад. Б.П. Никольского. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1973, с. 78-86.

Получены результаты по влиянию условий осаждения (рН, состава солевого фона, условий созревания и высушивания гелей) на физико-химические свойства гидратированной окиси циркония. Показана возможность получения фосфатов циркония с контролируемыми свойствами при синтезе в присутствии комплексообразователей или путем осаждения полифосфатами. Табл. 3, библиогр. - II назв.

УДК 541.183.12 + 546.31 + 661.871.16.872.84

Механизм поглощения ионов и селективность неорганических ионообменников. Ольхин В.В. - В кн.: Неорганические ионообменные материалы. Межвузовский сборник I. Под ред. акад. Б.П. Никольского. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1973, с. 86-97.

Рассмотрены роль структурных свойств при обмене ионов щелоч-

ных металлов на смешанных ферроцианидах, активной и модифицированной двуокиси марганца. Показано, что ионный обмен может происходить с изменениями в структуре ионита и селективность определяется взаимодействием противоионов с полианионным каркасом ионитов, величинами энтропии активации процесса сорбции и энтропии структурных изменений воды. Ил. - 2, библиогр. - 7 назв.

УДК 541.183.123 : 546.185.882.814

Влияние условий получения фосфатов титана (IV), ниобия (V) и олова (IV) на их сорбционные характеристики. Д р а н и ц и н а М.В., Е г о р о в Ю.В., К а л у г и н а Н.Н., П у с т о в а л о в Н.Н., С у х а р е в Ю.И., Ф о м и н ы х В.Е. - В кн.: Неорганические ионообменные материалы. Межвузовский сборник I. Под ред. акад. Б.П. Никольского. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1973, с. 97-105.

Работа посвящена синтезу ионитов TiP , NbP , SnP с применением метода аппликаций, в качестве апплициентов использованы $Ce(III)$, $Fe(III)$, $Cr(III)$. Изучена зависимость состава ионитов от условий синтеза (рН осаждения, соотношение P/Me ($Me-Ti, Nb, Sn$) в исходных растворах, влияние третьего компонента. Показано, что аппликационный синтез позволяет получить сорбенты с улучшенными сорбционно-кинетическими характеристиками. Ил. - 5, библиогр. - 8 назв.
УДК 541.183.24 + 546.831

Исследование сорбции циркония (IV) фосфатом олова из азотнокислых растворов. К р ы л о в В.Н., П и т а л е в В.Г., Т р о ф и м о в А.М. - В кн.: Неорганические ионообменные материалы. Межвузовский сборник I. Под ред. акад. Б.П. Никольского. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1973, с. 105 - 110.

Изучена зависимость сорбции циркония (IV) фосфатом олова от концентраций азотной кислоты, нитрата натрия и циркония в раст-

воре, а также от величины навески и размера гранул сорбента. Установлено, что мономерные формы циркония сорбируются лучше чем гидролизные и нитратные комплексы. Показан характер зависимости сорбции от способа синтеза сорбента. Ил. - 4, библиогр. - 6 назв.

УДК 541.183.5 : 546.661

Ионообменные процессы при образовании смешанных кристаллов гетеровалентными компонентами. Г р е б е н щ и к о в а В.И., Б р ы з г а л о в а Р.В., Р о г о з и н Ю.М., Ч е р н и ц к а я И.В. - В кн.: Неорганические ионообменные материалы. Межвузовский сборник I. Под ред. акад. Б.П. Никольского. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1973, с. III - IIV.

Процесс образования твердых растворов гетеровалентными компонентами представлен реакциями обмена катионов основного и примесного вещества. На примере соосаждения оксалатов тория и европия показано, что наиболее вероятной реакцией образования смешанных кристаллов является реакция обмена ионов тория на ионы европия в соотношении 1:1. Высказано предположение о дополнительном влиянии щавелевой кислоты на процесс захвата европия осадком оксалата тория. Ил. - 1, табл. - 2, библиогр. - 8 назв.

УДК 541.183.123 : 546.185 - 325.831

О характере сорбции трехвалентных металлов цирконилфосфатом в кислых средах. Ф и л а т о в а Л.Н., Н о в и ч к о в а С.Л., Н а у м о в а Т.Н. - В кн.: Неорганические ионообменные материалы. Межвузовский сборник I. Под ред. акад. Б.П. Никольского. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1973, с. II9 - I24.

Для ряда трехвалентных катионов (Sc, Fe, Zn, Al, La) наблюдается корреляция между избирательностью цирконилфосфата и устойчивостью комплексов с H_3PO_4 . Показано, что кислые фос-

фатные группы ZrP проявляют более эффективные лигандные свойства, чем H_3PO_4 , вследствие чего Sc и Fe полностью извлекаются из растворов, содержащих значительные количества фосфорной кислоты. Ил. - 2, библиогр. - 5 назв.

УДК 541.183.1 2

Катионный обмен на цеолитах и его специфические особенности.

Жданов С.П. - В кн.: Неорганические ионообменные материалы. Межвузовский сборник I. Под ред. акад. Б.П. Никольского. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1973, с. 124 - 140.

Приведены наиболее современные рентгеновские данные о позициях обменных катионов в цеолитах и их изменениях в результате дегидратации кристаллов и в результате самого обмена. Рассмотрено проявление ионоситовой и термодинамической селективности при обмене на цеолитах. Сообщаются данные об особенностях обмена на редкоземельные катионы. Ил. - 3, табл. - 3, библиогр. - 25 назв.

УДК 541.128 + 541.183

Особенности ионного обмена на синтетических цеолитах. Понтовская М.А., Тарануха О.М., Бобонич Ф.М., Неймарк И.Е., Галич П.Н., Лебедев Я.С. - В кн.: Неорганические ионообменные материалы. Межвузовский сборник I. Под ред. акад. Б.П. Никольского, Изд-во Ленингр. ун-та, 1973, с. 140 - 152.

Из результатов исследования методом ЭПР поликатионных форм фоказитов сделан вывод о влиянии природы компенсирующих катионов на распределение ионов марганца по кристаллографическим позициям в пористых кристаллах и установлена миграция катионов в процессе дегидратации образцов. Ил. - 4, библиогр. - 29 назв.

УДК 661.183.124

Применение синтетических цеолитов для ионообменного разделения смесей ионов. Толмачев А.М., Федоров В.А. Баранова И.В. - В кн.: Неорганические ионообменные материалы. Межвузовский сборник I. Под ред. акад. Б.П. Никольского. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1973, с. 152 - 162.

Показано, что синтетические цеолиты А и Х являются высокоселективными ионитами, позволяющими проводить разделение смесей ионов со значительно большей эффективностью, чем при использовании органических ионитов КУ-1 и КУ-2. Селективность цеолитов заметно возрастает при проведении обмена из водно-органических растворов. Табл. - 5, библиогр. - 20 назв.

УДК 661.183.124

Ионообменные свойства морденита. Дубинин М.М., Баран Б.А., Беденькая И.М., Криштофори И.И. - В кн.: Неорганические ионообменные материалы. Межвузовский сборник I. Под ред. акад. Б.П. Никольского, Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1973, с. 162 - 170.

Рассмотрены ионообменные свойства природного и синтетического морденита, а также его катионозамещенной и водородных форм, полученных различными способами. Приводятся количественные данные о деалюминировании морденита при образовании водородной формы и влияние термической обработки на величину обменной емкости водородных форм. Табл. - 4, библиогр. - 10 назв.

УДК 541.183.12 + 542.936+661.183.6

Декатионирование и деалюминирование высококремнеземных цеолитов действием слабых органических кислот. Ермоленко Н.Ф., Ширинская Л.П. - В кн.: Неорганические ионообменные ма-

териали. Межвузовский сборник I. Под ред. акад. Б. П. Никольского. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1973, с. 171 - 182.

Изучена возможность декатионирования высококремнеземных цеолитов типа L и эрионита бензойной кислотой и ее окси-, нитро- и аминопроизводными и показаны преимущества метода. Методом ИК-спектроскопии показано, что в результате декатионирования спектр колебаний алюмосиликатного каркаса существенных изменений не претерпевает, тогда как в спектре валентных и деформационных колебаний OH-групп появляются новые полосы (1400 см^{-1} , 3220 см^{-1} , 3574 см^{-1}). Ил. - 2, табл. - 1, библиогр. - 15 назв.

УДК 541.188.1 2

Некоторые данные по катионному обмену на цеолитах в растворах с комплексными ионами кобальта. Ш у б а е в а М. А., Ж д а н о в С. П. - В кн.: Неорганические ионообменные материалы. Межвузовский сборник I. Под ред. акад. Б. П. Никольского. Изд-во Ленингр. ун-та, 1973, с. 182 - 191.

Получены изотермы обмена щелочных катионов цеолитов A, X, Y и L на комплексные ионы $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ и $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$. Найденная для обоих ионов на цеолитах X, Y и L неполнота обмена объясняется недоступностью позиций части катионов для крупных комплексных ионов кобальта. Отсутствие обмена на цеолите A из раствора $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ обусловлено ионоситовым эффектом. Ил. - 3, табл. - 1, библиогр. - 19 назв.

УДК 541.188.1 2 : 549.514.5

Обмен ионов и природа обменных центров на поверхности дисперсных кремнеземов. С т р а ж е с к о Д. Н. - В кн.: Неорганические ионообменные материалы. Межвузовский сборник I. Под ред. акад. Б. П. Никольского. Л. Изд-во Ленингр. ун-та, 1973, с. 192 - 204.

На основании анализа литературных и собственных экспериментальных данных предложен подход к истолкованию механизма и оценке избирательности сорбции катионов кремнеземами, учитывающий различное распределение электронной плотности в поверхностных группировках $\text{Si-O}^-\text{Me}^{n+}$. Развитые представления подтверждены опытами по сорбции ионов металлов главных подгрупп I-III групп периодической системы и катионов переходных элементов d- и f-рядов на водородной, алюминиевой и кальциевой формах силикагеля. Ил. - 2, библиогр. - 33 назв.

УДК 541.124/128 + 541.183

Природа неорганических ионитов и их деструкционно-эпитаксиальное превращение. А л е с к о в с к и й В. Б. - В кн.: Неорганические ионообменные материалы. Межвузовский сборник I. Под ред. акад. Б. П. Никольского. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1973, с. 204 - 209.

Взаимодействие силикагеля с водными растворами солей рассматривается как многостадийный процесс, состоящий из ионного обмена, деструкции ионита и последующего эпитаксиального превращения с образованием гидросиликата металла. Продукты ДЭП обладают повышенной удельной поверхностью. Глубина ДЭП зависит от величины произведения растворимости гидросиликата. Библиогр. - 5 назв.

УДК 541.9 : 541.67 : 661.01

Ионообменная теория стеклянного электрода и представления о взаимодействии стеклообразователей и модификаторов в стеклах. Б е л ю с т и н А. А. - В кн.: Неорганические ионообменные материалы. Межвузовский сборник I. Под ред. акад. Б. П. Никольского. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1973, с. 209 - 222.

В электродном поведении стекол проявляются три фактора, связанные с их структурой: энергетический, миграционный и фактор об-

щей компактности структуры и химической устойчивости. Изученные четырехкомпонентные стекла сгруппированы в соответствии со структурной ролью их компонентов. Рассмотрено проявление трех указанных факторов в каждом из частных случаев. Ил. - 4, библиогр. - 23 назв.

УДК 541.9 : 541.67 : 661.01

Проявление в электродных свойствах стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ взаимодействия стеклообразователей. Саруханова Э.П., Дolidзе В.А., Белюстин А.А., Шулц М.М. - В кн.: Неорганические ионообменные материалы. Межвузовский сборник I. Под ред. акад. Б.П. Никольского. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1973, с. 222 - 230.

По литературным и собственным данным обнаружен различных характер изменения величины $pK_{\text{HNa}} = -\lg K_{\text{HNa}}$, где K_{HNa} - коэффициент специфичности функции, при постепенной замене Al_2O_3 на B_2O_3 , в зависимости от интервала изменения доли сильнокислотных ионогенных групп в стекле X. При $0,15 \leq X \leq 0,25$ изменение pK_{HNa} носит аддитивный характер, при $0,5 \leq X \leq 1,3$ значения pK_{HNa} для всех бороалюмосиликатных стекол ниже, чем у боро- и алюмосиликатных. Ил. - 2, библиогр. - 22 назв.

УДК 541.135.58

Натриевая функция стеклянных электродов при повышенных температурах. Тарасенко С.Я., Крюков П.А., Парфенов А.И., Жилин А.А. - В кн.: Неорганические ионообменные материалы. Межвузовский сборник I. Под ред. акад. Б.П. Никольского. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1973, с. 231 - 241.

В области температур 20-150°C исследована натриевая функция стеклянных электродов в цепях с переносом и без переноса в широ-

ком интервале концентраций хлористого натрия. Показана возможность применения натриевого стеклянного электрода сравнения в цепях без жидкостного соединения при повышенных температурах. Ил. - 3, табл. - 3, библиогр. - 16 назв.

УДК 541.135.58 : 661.113.81 27 18

Исследование электродных свойств и химической устойчивости щелочных фосфатных и боратных стекол. Бобров В.С., Калмыкова Л.П., Евстафьева Р.И., Кочетова Т.И. - В кн.: Неорганические ионообменные материалы. Межвузовский сборник I. Под ред. акад. Б.П. Никольского. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1973, с. 241 - 246.

Исследования электродных свойств и химической устойчивости стекол силикатных и несиликатных систем показали, что отклонения от ионообменной теории стеклянного электрода могут быть обусловлены процессами, происходящими в щелоченном поверхностном слое стекла. Показана связь между стабильностью электродных характеристик стекол и характером разрушения стекол в растворах. Ил. - 1, библиогр. - 4 назв.

УДК 541.135.58 : 666.112.2

Исследование электродных свойств некоторых щелочносиликатных стекол в расплавах солей. Бушueva И.М., Кузьмина Т.А., Петрова Т.В., Сергеева С.Р. - В кн.: Неорганические ионообменные материалы. Межвузовский сборник I. Под ред. акад. Б.П. Никольского. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1973, с. 247 - 251.

Влияние однозарядных ионов на натриевую электродную функцию стекол в нитратных расплавах при 350°C уменьшается в ряду $\text{Ag}^+ > \text{Li}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+$ а в хлоридных расплавах щелочных металлов и серебра при 600°C в ряду $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ag}^+$. Влияние двузарядных ионов зна-

чительнее у ионов меньшего радиуса (Zn^{2+}) и слабее у ионов большего радиуса (Pb^{2+}). Более специфичны к двузарядным ионам стекла, содержащие в своей структуре анионные узлы типа $[RO_{4/2}]^{2-}$ и $[RO_{6/2}]^{2-}$, а также натриево-кальциево-силикатные стекла, из которых может обмениваться Ca^{2+} . Ил. - 2, библиогр. - 6 назв.

УДК 546.38 623, 284 : 666.I : 543.544.6

Методы определения константы обмена в системе стекло-расплавленная соль. Чермякова Т.В., Моисеев В.В. - В кн.: Неорганические ионообменные материалы. Межвузовский сборник I. Под ред. акад. Б.П. Никольского. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1973, с. 252 - 257.

Рассмотрены различные методы определения константы обмена в системе стекло - расплавленная соль. Сравниваются экспериментальные и литературные данные в случае обмена $Na_{cr}^{+} + Ag_p^{+} \rightleftharpoons Ag_{cr}^{+} + Na_p^{+}$ для щелочесодержащих стекол трех составов. Табл. - I, библиогр. - 10 назв.

УДК 66I.I83.I23 : 666.II3.3I 27

Исследование равновесия обмена ионов на щелочнообратных стеклах в расплавах солей. Шабанов А.А., Давыдова О.В., Баникова Е.М. - В кн.: Неорганические ионообменные материалы. Межвузовский сборник I. Под ред. акад. Б.П. Никольского. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1973, с. 258 - 264.

Получены изотермы обмена щелочных ионов в системах расплав - бинарный расплав сульфатов, твердое стекло - бинарный расплав нитратов, а также зависимости коэффициентов разделения K_c от концентрации ионов в расплаве солей. Положение равновесия ионного обмена в исследованных системах в основном определяется свойствами расплавов солей. Ил. - 2, библиогр. - 10 назв.

УДК 666.I.053.65 + 539.4.25

Ионный обмен в стеклоделии. Ботвинкин О.К., Дони-сенко О.Н., Чернякова Т.Г. - В кн.: Неорганические ионообменные материалы. Межвузовский сборник I. Под ред. акад. Б.П. Никольского. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1973, с. 265 - 273.

Отмечены преимущества и недостатки методов упрочнения стекла с помощью высоко- и низкотемпературного ионного обмена на примере упрочнения стекла и ситаллов в системе $SiO_2-Al_2O_3-MgO$ стекла И3-В и пирекс, а также промышленного натриевосиликатного стекла с помощью двойного обмена. Рассмотрены некоторые особенности упрочнения ионным обменом, связанные с насыщением расплава катионами из стекла. Ил. - 2, табл. - I, библиогр. - 7 назв.

УДК 666.II3.32,28 : 532.72

К вопросу о механизме диффузии ионов натрия в алюмосиликатных стеклах. Жабров В.А., Моисеев В.В., Шалавина И.М. - В кн.: Неорганические ионообменные материалы. Межвузовский сборник I. Под ред. акад. Б.П. Никольского. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1973, с. 273 - 278.

На основании анализа значений корреляционного фактора в уравнении Эйнштейна-Нернста для трех серий алюмосиликатных стекол сделан вывод об эстафетном механизме диффузии ионов натрия с возможными при этом коллинеарными и неколлинеарными прыжками ионов. Обсуждается изменение величины корреляционного фактора в зависимости от состава стекла и температуры. Табл. - I, библиогр. - 9 назв.

УДК 541.15 : 541.183 + 546.796 + 546.799

Исследование сорбции протактиния из водных растворов на синтетических амфиболах. Никольский Б.П., Высокоостровская И.Б., Мурсина И.В., Макарова Т.А. - В кн.: Неорганические ионообменные материалы. Межвузовский сборник I. Под ред. акад. Б.П. Никольского. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1973, с. 278 - 287.

Рассматриваются экспериментальные данные по исследованию сорбции протактиния-233 на синтетических амфиболах (ГА-1, ГА-3, ФА-6, ФА-7) в азотнокислых растворах в зависимости от состава раствора и температуры. Сделаны предположения о механизме сорбции протактиния. Ил. - 5, библиогр. - 21 назв.

УДК 541.183.12 + 543.58

Применение неорганических сорбентов в радиохимическом анализе морской воды (определение содержания Sr^{90} и Cs^{137}). Крылов В.Н., Трофимов А.М. - В кн.: Неорганические ионообменные материалы. Межвузовский сборник I. Под ред. акад. Б.П. Никольского Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1973, с. 288 - 294.

Предложены методики для определения содержания Sr^{90} и Cs^{137} в морской воде, основанные на селективном извлечении этих радионуклидов неорганическими сорбентами. Для извлечения цезия применяется ферроцианид титана, а для сорбции стронция - сульфат бария, активированный термической обработкой, в смеси с сульфатом кальция. Опубликованные ранее методики изготовления этих сорбентов существенно модернизированы. Изучена кинетика сорбции и десорбции ионов цезия и стронция. Определено влияние солености, pH морской воды и размера зерен сорбента. Ил. - 2, библиогр. - 4 назв.

УДК 541.183.12 + 621.372.01

Использование некоторых природных ионообменных материалов для очистки жидких радиоактивных отходов от взвесей и радиоактивных загрязнений. Шведов В.П., Игнатов И.В., Копырин А.А., Соловьев В.Б., Апухтин В.А., Седов В.М., Кузнецов Ю.В., Легин В.М. - В кн.: Неорганические ионообменные материалы. Межвузовский сборник I. Под ред. акад. Б.П. Никольского. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1973, с. 294-301.

В работе приводятся результаты лабораторных исследований по использованию природных сорбентов (диатомит, перлит, вермикулит, пиролизит и глауконит) для очистки сбросных вод от взвесей и некоторых радиоактивных изотопов на намывных фильтрах. Для моделирования сбросных вод применены радиоактивные изотопы: Mn^{54} , Co^{60} , Cs^{137} , Sr^{89+90} . Показана перспективность использования смеси сорбентов диатомит-глауконит и диатомит-пиролизит в качестве подпиточного материала. Ил. - 4, табл. - 2, библиогр. - 10 назв.

УДК 628.548.142 : 666.965

Использование силикатно-кальциевых материалов для очистки промышленных сточных вод от ионов различных металлов. Душина А.П., Александровский В.Б., Смирнова М.Ф., Алексеева И.П., Симонов Г.А. - В кн.: Неорганические ионообменные материалы. Межвузовский сборник I. Под ред. акад. Б.П. Никольского. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1973, с. 301-306.

Разработан эффективный метод извлечения ионов металлов из сильно разбавленных растворов с помощью силикатно-кальциевых сорбентов, металлургических шлаков и шламов. Шлаки и шламы использованы для глубокой очистки вод от ионов Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} ,

Ni^{2+} , Cr^{2+} , и Fe^{3+} . Эффективность метода проверена на промышленных водах. Табл. - I, библиогр. - II назв.

УДК 541.183.12 : 614.876

Использование неорганических ионообменных материалов в качестве средств медицинской помощи при интоксикациях радиоактивными веществами. Борисов В.П., Кендыш М.М., Михайлович С.М., Селецкая Л.И., Скоморохова Т.Н.
- В кн.: Неорганические ионообменные материалы. Межвузовский сборник I. Под ред. акад. Б.П. Никольского Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1973, с. 306 - 315.

Рассмотрены экспериментальные результаты по применению различных неорганических ионитов и сорбентов в качестве лекарственных средств (антидотов) при интоксикации радиоактивными веществами. Наиболее эффективными сорбентами радиоактивного цезия являются ферроцианиды железа, кобальта, меди и никеля. Снижение всасывания остеотропных изотопов достигается применением облученного свежесаженого мелкодисперсного сернокислого бария и неорганических катионитов на основе полимеров сурьмы. Ил. - 4, библиогр. - 12 назв.

Неорганические ионообменные материалы. Вып. I

Редактор И. И. Муликовская

Техн. редактор Г. С. Орлова

Корректор Л. Н. Горбачева

М- 08013 Подписано к печати 4/I 1974 г.

Формат бумаги 60 x 90 1/16. Бум. тип. № 3. Печ. л. 21,5

Уч.-изд. л. 16,55.

Тираж 1300 экз.

Заказ 192

Цена 1 р. 44 к.

Издательство ЛГУ им. А.А. Жданова

Тульская типография "Союзполиграфпрома" при Государственном комитете Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли

г. Тула, пр. Ленина, 109