

# INORGANIC ION EXCHANGERS

by

C. B. AMPHLETT, Ph. D., D. Sc.

*Chemistry Division,  
Atomic Energy Research Establishment  
Harwell, Berks (Great Britain)*

Elsevier Publishing Company  
Amsterdam — London — New York

1964

Ч. АМФЛЕТТ

# НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ИОНИТЫ

ПОД РЕДАКЦИЕЙ

Академика И. В. ТАНАНАЕВА

●  
ПЕРЕВОД

Канд. хим. наук С. С. РОДИНА

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР» МОСКВА

1966

82

5574 2  
66

46295

82

16295

~~74~~  
A 631~~591 183~~  
A 631

Книга посвящена последним достижениям в области разделения многих элементов с помощью новых материалов — неорганических ионитов. Эти материалы имеют ряд преимуществ по сравнению с широко применяемыми органическими ионообменными смолами, в частности они устойчивы к действию радиации и высоких температур. В книге рассматриваются цеолиты, глины, соли гетерополикислот, ряд гидроокисей и солей.

Книга представляет интерес для радиохимиков, химиков-аналитиков и представителей многих других специальностей, применяющих в своей работе метод разделения с помощью ионообменных материалов, в частности биохимиков и медиков.

## ПРЕДИСЛОВИЕ

В последние годы неорганические ионообменные материалы привлекают все большее внимание, главным образом вследствие их способности удовлетворять ряду требований, предъявляемых современной техникой; к ним относятся, в частности, устойчивость при повышенных температурах и достаточно интенсивном радиоактивном излучении. Как известно, существующие многочисленные органические ионообменные смолы, применение которых хорошо разработано, неустойчивы в указанных условиях.

Существует огромное множество неорганических веществ, которые, как кажется с первого взгляда, могли бы выполнять функции ионообменников в определенных экстремальных условиях. К ним относятся прежде всего многочисленные природные минералы с силикатным скелетом, включающие в свой состав наряду с такими типичными для них катионами, как алюминий, кальций, железо, магний и т. д., катионы щелочных металлов, чаще всего натрия и калия, наиболее способные к ионному обмену. Не меньшее значение имеют силикаты, в которых способные к обмену ионы водорода находятся в форме гидроксильных групп или ионов гидроксония.

Естественно, что природные вещества подобного рода стали изучать в отношении ионного обмена. Однако, как показывает опыт, эффективность природных материалов часто недостаточна. То же можно сказать и о многих синтетических ионообменниках (окисях и гидроокисях металлов, солях гетерополикислот и др.). Поэтому оказалось необходимым проводить широкие исследования как по улучшению

соответствующих свойств природных объектов, так и по синтезу новых веществ с заданными ионообменными характеристиками. Работы в этих направлениях развиваются в настоящее время настолько быстро, что появилась настоятельная необходимость сделать обзор литературы по неорганическим ионообменникам.

Книга Амфлетта — первая попытка обобщения и критического рассмотрения имеющихся в литературе данных по ионному обмену в неорганических системах. В ней читатель найдет и основные типы соответствующих природных и искусственных ионообменников, и ряд физико-химических характеристик, относящихся к специфическим условиям их использования, и, наконец, оценку их эффективности в тех или иных конкретных условиях практики.

Конечно, монография Амфлетта не исчерпывает имеющийся в настоящее время литературный материал по ионному обмену в неорганических системах и не освещает все теоретические стороны этой проблемы, однако несомненно, что собранные, систематизированные и обобщенные в книге сведения будут очень полезны широкому кругу читателей-химиков и послужат толчком к дальнейшим направленным исследованиям в этой крайне важной области современной химии и техники.

Следует отметить, что с момента опубликования монографии Амфлетта в 1964 г. в литературе появилось множество статей, посвященных изучению неорганического ионного обмена и синтезу новых неорганических ионитов (здесь не имеются в виду отдельные сборники статей или докладов по ионному обмену, в частности с участием цеолитов, или хроматографии, неоднократно издававшиеся в отечественной литературе.) Поэтому в дополнение к данному русскому переводу книги Амфлетта прилагается перечень статей, опубликованных в течение 1963—1965 гг.

*И. Тананаев*

## ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА

Исследование неорганических ионообменников в прошлом отеснялось на задний план интересом к органическим ионообменным смолам; в промышленности также преимущественно использовались органические смолы. В связи с этим интересно отметить, что первые систематические исследования ионного обмена были проведены на природных неорганических материалах; так, глинистые фракции почвы были исследованы еще в 1850 г. Более того, первыми ионообменниками, использованными в промышленности для очистки воды еще в начале столетия, были искусственные неорганические ионообменники. Последующее развитие органических ионообменников, обладавших большей устойчивостью, а также возможность проведения управляемого синтеза с целью получения продуктов с воспроизводимыми свойствами позволили им заместить своих неорганических двойников в современной технологии.

Возрождение интереса к неорганическим ионообменникам основывалось главным образом на их большей по сравнению с органическими ионообменниками устойчивостью к действию высоких температур и ионизирующих излучений. Были синтезированы новые типы ионообменников, обладающих большей устойчивостью, чем ранее известные алюмосиликатные ионообменники; селективность некоторых из них в отношении определенных ионов была значительно выше. Помимо возможного практического применения неорганических ионообменников, исследование их представляет самостоятельный интерес в смысле тех возможностей, которые позволяют осветить такие

проблемы, как сорбция ионов осадками, электрофоретические свойства суспензий, диффузия ионов в кристаллах, изотопный обмен в гетерогенных системах и многие вопросы, относящиеся к области структурной химии. Кроме того, для многих ненабухающих трехмерных ионообменников с жесткой структурой теоретическая обработка данных по термодинамике и кинетике ионного обмена часто бывает намного проще, чем для органических смол, даже в тех случаях, когда стерические эффекты и ограниченная взаимная растворимость твердых фаз могут приводить к осложнениям.

Данная монография не претендует на полноту и скорее является современным руководством в области применения неорганических ионообменников. В краткой вводной главе освещены некоторые общие вопросы ионного обмена и рассмотрен ряд неорганических ионообменников, на которые до сих пор обращалось небольшое внимание. Далее рассмотрены главные группы неорганических ионообменников, причем основное внимание уделяется сходству и различиям, существующим между ними.

Наблюдаемое в настоящее время быстрое развитие неорганических ионообменников, особенно типа фосфата и окиси циркония, напоминает явление, имевшее место 30 лет назад для органических смол. Однако, несомненно, неорганические ионообменники найдут свое место наряду с органическими смолами и не в роли конкурентов, а в качестве союзников, причем каждый из типов неорганических ионообменников будет выполнять наиболее характерные для него функции.

Ч. Амфлетт

Харуэлл, март 1964

## ПРИНЯТЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

Ниже представлены принятые в книге обозначения. Соответствующие определения приведены в тексте там, где это наиболее удобно.

- $K_d$  — коэффициент распределения (см. стр. 12);  
 $K_d^A$  — коэффициент распределения компонента А.  
 $K_A^B$  — коэффициент селективности (см. стр. 12) компонентов В и А.  
 $K'$  — константа равновесия, получена из выражения для закона действия масс (см. стр. 40) с учетом коэффициентов активности компонентов в растворе

$$K' = \frac{\gamma_A}{\gamma_B} \cdot K_A^B$$

- $K$  — термодинамическая константа равновесия (см. стр. 39).  
 $\alpha$  — фактор разделения двух ионов на ионообменнике; теоретический фактор разделения компонентов А и В

$$\alpha_A^B = K_d^B / K_d^A$$

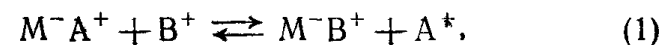
- [ ] — концентрация компонента, обычно выражается количеством миллиграмм-эквивалентов компонента, содержащимся в 1 мл раствора или 1 г твердого вещества.  
{ } — активность компонента.  
 $q_A$  — равновесное значение сорбции компонента А ионообменником, выраженное в мг-экв/г.

- $q_0$  — полная емкость<sup>1</sup> ионообменника, выраженная в мг-экв/г.
- $N_A$  — молярная доля иона-А в ионообменнике, равная  $q_A/q_0$ .
- $\gamma_A$  — коэффициент активности компонента А в растворе.
- $\Gamma_A$  — коэффициент активности компонента А в ионообменнике.
- $c_A$  — равновесная концентрация компонента А в растворе, выраженная в мг-экв/мл.
- $c_0$  — общая концентрация в растворе, выраженная в мг-экв/мл.
- $D^i$  — коэффициент диффузии ионов в твердой фазе (см. стр. 88).

<sup>1</sup> Используемый автором термин «saturation capacity» переводится как «полная емкость». — Прим. ред.

## ВВЕДЕНИЕ

При протекании ионообменных реакций имеет место обратимый обмен ионов между двумя веществами, одним из которых является ионообменник, нерастворимый в той среде, в которой происходит обмен. В качестве примера рассмотрим катионообменную смолу дауэкс-50, представляющую собой сульфированные сетчатые полимеры стирола с большим количеством связей. Если смола находится в так называемой водородной форме, то при погружении в водную среду она будет вести себя как сильная кислота; кислотные группы при этом полностью диссоциированы и кислотность водного раствора внутри смолы будет приблизительно 5 н. При обработке такой смолы щелочью кислота нейтрализуется и ионообменник переходит в соответствующую катионную форму. Частичное превращение в катионную форму также происходит при погружении смолы в раствор соответствующей соли, так как катионы свободно могут входить и выходить из полимерной решетки, если электронейтральность при этом сохраняется. В этом случае в силу того, что ионный обмен является равновесным процессом, полное превращение в катионную форму возможно только при условии, что применяется значительный избыток обмениваемого катиона или выделяющиеся со смолы ионы непрерывно удаляются из раствора (например, при использовании колонок). Подобный обмен катионов будет происходить между смолой, находящейся в одной из катионных форм, и другим катионом, присутствующим в растворе. Такой процесс можно представить следующим уравнением:



где  $M^-$  — полимерная решетка,  $A^+$  и  $B^+$  — обмениваемые катионы.

Анион, присутствующий в растворе, не участвует в обмене, так как, согласно принципу равновесия Доннана и ввиду того, что анион  $M^-$  ионообменника нерастворим, он не может входить в решетку. Указанное равновесие подчиняется закону действия масс, и для процесса ионного обмена можно определить термодинамическую константу равновесия. При описании процесса ионного обмена используются две экспериментально определяемые количественные характеристики:  $K_d$  — коэффициент распределения и  $K_A^B$  — коэффициент селективности.

Для расчета констант равновесия неидеальных систем необходимо знать коэффициенты активности обмениваемых ионов в твердой фазе и в растворе (стр. 39). Коэффициент распределения представляет собой отношение числа миллиграмм-эквивалентов иона, сорбированного 1 г ионообменника, к числу миллиграмм-эквивалентов этого иона, находящегося в 1 мл раствора в равновесных условиях. Таким образом, коэффициент распределения непосредственно характеризует степень извлечения ионообменником иона из раствора. С другой стороны, коэффициент селективности относится уже к двум ионам, участвующим в обмене, и равен отношению концентраций двух ионов в твердой фазе, деленной на отношение их концентраций в растворе (также в равновесных условиях). Этот коэффициент определяет преимущественную степень сорбции одного иона по сравнению с другим и иногда определяется равновесным соотношением, вытекающим из выражения (1)

$$K_A^B = \frac{[\bar{B}^+][A^+]}{[B^+][\bar{A}^+]}, \quad (2)$$

в котором компоненты с черточкой наверху представляют концентрации в твердой фазе, без черточек — концентрации в растворе. Между коэффициентами  $K_A^B$  и  $K_d$  может быть установлена взаимосвязь, если известна полная емкость ионообменника  $q_0$  (общее

число миллиграмм-эквивалентов обмениваемых ионов, содержащихся в 1 г ионообменника) и концентрация исходного раствора  $c_0$  (мг-экв/мл). Тогда  $[A^+] + [B^+] = c_0$  и  $[\bar{A}^+] + [\bar{B}^+] = q_0$ . Таким образом, если мы возьмем ионообменник, содержащий только катионы  $A^+$  (емкость  $q_0$ ), и погрузим его в раствор, содержащий только катионы  $B^+$  (концентрация  $c_0$ ), а их равновесные концентрации в растворе  $[A^+]$  и  $[B^+]$  и на ионообменнике  $[\bar{A}^+]$  и  $[\bar{B}^+]$ , то мы получим такие соотношения:

$$K_d^B = \frac{[\bar{B}^+]}{[B^+]}$$

и

$$K_A^B = \frac{[\bar{B}^+][A^+]}{[B^+][\bar{A}^+]} = \frac{[\bar{B}^+](c_0 - [B^+])}{[B^+](q_0 - [\bar{B}^+])} = K_d^B \cdot \frac{c_0 - [B^+]}{q_0 - [\bar{B}^+]}$$

Если мы примем, что сорбция катиона  $B^+$  происходит из раствора, в котором он находится в следовых количествах, т. е.  $[B^+] \ll c_0$  и  $[\bar{B}^+] \ll q_0$ , то приведенное выше уравнение можно записать приблизительно так:

$$K_A^B \approx K_d^B \frac{c_0}{q_0}, \quad (3)$$

а значения коэффициента  $K_A^B$  можно получить путем измерения коэффициентов распределения в тех же самых условиях. Преобразовав уравнение (3), получим

$$K_d^B \approx K_A^B \frac{q_0}{c_0}, \quad (4)$$

т. е. коэффициент распределения обратно пропорционален концентрации раствора. Если в растворе, содержащем ионы  $A^+$  и  $B^+$ , ион  $B^+$  присутствует в следовых количествах, то общая концентрация приблизительно равна концентрации  $[A^+]$ , и  $K_d^B$  пропорционален  $[A^+]^{-1}$  или, в более общем случае ионного обмена между ионами  $B^{n+}$  и  $A^+$ , пропорционален  $[A^+]^{-n}$ . Вообще, когда процесс обмена

подчиняется закону действия масс, на графике в системе координат  $\lg K_d^B - \lg [A^+]$  наклон прямой линии равен  $-n$ ; таким образом, можно определить величину заряда обмениваемого иона.

Смолы, содержащие кислотные остатки серной кислоты, имеют своих анионообменных двойников — сильноосновные смолы, у которых функциональные группы в полимерной решетке представлены положительно заряженными производными четвертичного аммония, а обменными группами являются группы  $\text{OH}^-$  или другие анионы. Кроме того, существуют слабоосновные и слабокислотные ионообменники, у которых диссоциация незначительна, конечно за исключением тех случаев, когда они находятся в кислых и основных растворах соответственно. Слабоосновные анионообменники (аниониты) содержат третичные аминогруппы, а слабокислые катиониты обычно содержат либо карбоксильные группы (диссоциируют при  $\text{pH} \geq 7$ ), либо фенольные группы (не диссоциируют при  $\text{pH} < 12$ ). Бифункциональные катиониты, такие, как фенолсульфопроизводные смолы, имеют два типа функциональных групп — одна сильноокислая, другая — обмениваемая только в щелочных растворах.

Данные, относящиеся к органическим ионообменным смолам, можно найти в известных руководствах [1].

### История развития ионообменных материалов

Самые ранние описания систематических исследований ионообменных свойств относятся к ионному обмену на почвенных минералах [2]. Прежде чем было доказано существование ионов в растворе и установлено кристаллическое строение соединений, было обнаружено, что при обработке почвы солями аммония ионы аммония поглощаются почвой и при этом вытесняется эквивалентное количество кальция. Как было показано, этот «ионный обмен» имеет обратимый характер и протекает с участием эквивалентных количеств поглощенного и выделенного

оснований. Было установлено также, что подобный обмен типичен для многих других солей. Однако прошло много лет, прежде чем был выяснен механизм явления, так как для этого были необходимы знания как ионной природы растворов, так и кристаллического строения и состава глинистых минералов. Исследование указанного явления имело важное значение в связи с изучением плодородия почв. Некоторые почвы обладают этим свойством в большей степени, чем другие; причем они гораздо плодороднее и способны в течение более длительного периода сохранять минеральные удобрения.

Для объяснения ионного обмена, протекающего в почвах, было предложено много гипотез [3], но окончательно были приняты во внимание только две. Одна из них исходит из признания необходимости присутствия гуминов и гуминовых кислот, особенно в почвах, богатых органическим веществом. При распаде таких почв образуется ряд органических соединений неопределенного состава, содержащих гидроксильные или карбоксильные группы, которые ведут себя подобно фенольным и гидроксильным группам ионообменных смол. Однако во многих почвах с низким содержанием органического вещества и в тех почвах, где органическое вещество было разрушено перекисью водорода, все же наблюдается значительная сорбция. При фракционировании почвы после удаления крупных частиц и многократного декантирования остается так называемая «коллоидная фракция», которая, согласно результатам петрографических и рентгеноструктурных исследований, состоит главным образом из глинистых минералов. Была установлена тесная связь между ионообменными и другими свойствами почвы и составом глинистых фракций. Найдено, что многие свойства почвы зависят от количества и типов глинистых минералов, находящихся в ней (см. стр. 39). Кроме того, другие алюмосиликаты, находящиеся в некоторых почвах, также могут определять их ионообменные свойства. Так, глауконит представляет собой аналогичный

цеолитам железоалюмосиликат, содержащий калий, который принимает участие в обмене. Глауконит имеет жесткий каркас с довольно мелкими порами. Обмен катионов может происходить только на поверхностях кристаллов глауконита, однако в коллоидном состоянии этот минерал обладает значительной обменной емкостью.

Первые синтетические ионообменники относились к неорганическим веществам, например полученные Гансом и другими авторами синтетические цеолиты или пермутиты, применявшиеся для уменьшения жесткости воды [4]. Эти соединения представляют собой искусственные алюмосиликаты натрия, в которых натрий может замещаться кальцием при фильтровании жесткой воды через колонку, заполненную пермутитом. Так как этот процесс обратим, то ионообменник после использования можно регенерировать, обработав его насыщенным раствором поваренной соли. Существуют два главных типа пермутитов: плавленные и гелеобразные. Первые получают при сплавлении смеси соды, поташа, полевого шпата и каолина и в принципе они подобны природным цеолитам (гл. 3), но имеют менее упорядоченное строение. Гелеобразные пермутиты можно получать по методу, который позволяет более тщательно контролировать условия протекания реакций, а следовательно, свойства и состав продукта. Согласно этому методу, к кислому раствору сульфата алюминия и силиката натрия прибавляют определенное количество щелочи; при этом образуется гелеобразный осадок, при сушке которого получают частицы неправильной формы, по внешнему виду похожие на силикагель.

Третий метод, широко используемый для исследования свойств синтетических кристаллических цеолитов, состоит в медленной гидротермальной кристаллизации при высоких температурах из растворов кремнезема, окиси алюминия и щелочи. Рассмотрим получение искусственных алюмосиликатов, имеющих общую формулу  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$ , где  $n=1-12$ . Продажный алюминат натрия («Alfloc») растворяют

в воде, отфильтровывают гидроокись железа и добавляют соответствующее количество щелочного раствора кремниевой кислоты (например, Syton X, содержащий 30 вес. %  $\text{SiO}_2$ , при  $\text{pH} \sim 10$ ). Вследствие способности кремниевой кислоты к гелеобразованию в присутствии ионов натрия растворы необходимо тщательно перемешивать. Затем для получения требуемого избытка натрия добавляется едкий натр, так чтобы отношение  $\text{Na} : \text{Al}$  было выше 1 : 1, после чего раствор нагревают при  $60-110^\circ$  в запаянных стеклянных пирексных трубках или при более высоких температурах — в автоклавах из нержавеющей стали. Смешанные натриево-калиевые формы цеолитов могут быть получены из растворов едкого кали и окиси алюминия добавлением едкого натра перед заключительной кристаллизацией.

Аналогичным способом были получены цеолиты, содержащие галлий и германий, например галлосиликат, галлогерманат и алюмогерманат [5]. В водном растворе  $\text{NaOH}$  растворяют  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  или  $\text{GeO}_2$ , фильтруют и подкисляют соляной кислотой, после чего  $\text{Ga}(\text{OH})_3$  или  $\text{H}_2\text{GeO}_3$  осаждают аммиаком. Затем щелочные растворы или диспергированные осадки (0,5 M  $\text{NaGaO}_2$  или  $\text{Na}_2\text{GeO}_3$ ) смешивают с соответствующими реагентами (галлат+кремниевая кислота, галлат+германат, алюминат+германат); конечная стадия приготовления ионообменника такая же, как и при получении алюмосиликатов.

Вслед за ранними этапами развития грубых искусственных цеолитов, применявшихся для умягчения воды, последовал период развития органических ионообменников, которые позднее, в текущем столетии, заменили первые как в научных исследованиях, так и на практике. Первые органические ионообменники, представлявшие собой вещества с неопределенной структурой, получали путем соответствующей обработки (окисление, сульфирование и т. д.) таких природных материалов, как каменный уголь и древесина. Разработанные позднее методы синтеза смол с помощью реакций конденсации и появившиеся вслед за ними методы получения их из эмульсий



полимеров на основе полистирола позволили получать смолы в виде сферических бусинок с заданными размерами, химическим составом и ионообменными свойствами. Кроме того, в современных ионообменных смолах обмен протекает гораздо быстрее, чем в цеолитах, а сами смолы обработкой кислотами можно перевести в кислые формы, в то время как алюмосиликаты неустойчивы в кислых растворах. Начиная с 1925 г. число исследований по изучению органических ионообменных смол сильно увеличилось, особенно в области практического применения [6]; в противоположность этому исследование неорганических ионообменников проводилось лишь исключительно в связи с вопросами структурной химии и диффузии в твердых телах.

Так как применение цеолитов ограничено в связи с их неустойчивостью в кислых растворах, а использование органических смол в водных системах при высоких температурах и под действием ионизирующих излучений приводит к их разрушению, в последние годы снова появился интерес к неорганическим ионообменникам, особенно в силу их устойчивости в указанных условиях. В настоящее время они используются для сорбции и фиксации высокоактивных сбросных растворов (в этих целях, в частности, широко используются глинистые минералы) [7], для очистки воды при высоких температурах и при проведении химических процессов с высокоактивными растворами. Все это способствовало проведению фундаментальных исследований систем, описанных в следующих главах.

### Основные типы неорганических ионообменных материалов

В целях удобства многочисленные неорганические ионообменники можно разделить на несколько главных типов. Некоторые из них детально описаны в следующих главах, другие, менее изученные, кратко описаны ниже. Основные типы неорганических ионообменников представлены на схеме.

- |   |  |
|---|--|
| <p>А. Ионообменники с кристаллическим строением</p>                             | <p>1. Алюмосиликаты:</p> <p>а) с двумерной слоистой структурой, например глины и слоистые цеолиты;</p> <p>б) с трехмерной сетчатой структурой, например цеолиты.</p> <p>2. Несиликатные соединения, например соли гетерополикислот</p> |
| <p>Б. Ионообменники с неясным кристаллическим строением и аморфные вещества</p> | <p>1. Гидроокиси многовалентных металлов</p> <p>2. Кислые соли многовалентных металлов и многоосновных кислот</p>  |

### Различные типы ионообменников

Кроме главных типов неорганических ионообменников, имеется несколько интересных объектов, которым ранее уделялось недостаточное внимание (табл. 1). Многие из них имеют сложный химический состав, но обладают отчетливо различаемым кристаллическим строением, причем анионообменниками являются только апатиты и меркарбиды.

Апатит — минерал, встречающийся в природе, содержит основной фосфат кальция; в природе известен также фторапатит — аналог, в котором гидроксильные группы замещены фтором. Гидроксильные группы апатита замещаются фтором при обработке апатита растворами, содержащими фтор-ионы; этот процесс обмена обратим. Катионный обмен может протекать в апатитах, содержащих гидроксильные группы, а так как эта форма является основным компонентом ткани костей и зубов, то данный процесс имеет важное физиологическое значение.

В отношении щелочных металлов наблюдается избирательная сорбция, поскольку натрий сорбируется

Таблица 1

## Некоторые типы неорганических ионообменников [20]

Ионообменник	Идеальная формула <sup>1</sup>	Емкость, мг-экв/г
Полифосфат калия	$K [PO_3]$	8,50
Трититанат натрия	$Na_2 [Ti_3O_7]$	6,62
Амидосульфонат ртути и натрия	$Na [HgNSO_3]$	3,30
Урановые слюды	$H_2O [UO_2PO_4] \cdot xH_2O$	2,60 (безводная)
	$H_2O [UO_2AsO_4] \cdot xH_2O$	2,33 (безводная)
	$H_2O [UO_2VO_4] \cdot xH_2O$	2,48 (безводная)
Гексаметилен-тетраамин-гексацианоферрат (III) магния	$Mg [Mg ((CH_2)_6N_4)_2 Fe (CN)_6]_2 \cdot 24H_2O$	1,74
Окись графита Соли меркарида	$C_7O_4H_2$	0,7—1,5
	$[C_2Hg_6O_2] Cl_2 \cdot 2H_2O$	1,5 (безводная)
	$[C_2Hg_6O_2] Br_2$	1,41 (безводная)
	$[C_2Hg_6O_2] (OH)_2$	1,50 (безводная)

<sup>1</sup> В прямых скобках заключены основные составные части структурного каркаса.

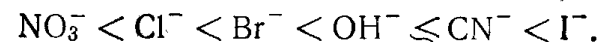
лучше калия [8]. Данные, полученные для ряда апатитов с переменной основностью [9], показывают, что они имеют общую формулу вида



где  $0 \leq x \leq 2$ ; наиболее распространенный член ряда имеет значение  $x=0$ , а соотношение  $PO_4 : Ca$ , равное 1,67, близко к наблюдаемому для большинства фосфатов циркония (стр. 126). Можно было предположить, что на апатитах возможен обмен ионов водорода и кальция, но в действительности этого не происходит. Следовательно, либо сродство иона водорода слишком велико, либо водород образует ковалентные связи в структуре самого ионообменника.

Апатит предложили [10] использовать для обработки радиоактивных сбросных растворов, содержащих  $Sr^{90}$ , причем было показано, что колонка, содержащая 50 г размельченного минерала (размер частиц 0,25—1,0 мм), при прохождении 27 объемов колонки с линейной скоростью 7 см/час из 3 М раствора  $NaNO_3$  при концентрации  $Sr(NO_3)_2$  2 мг/мл будет извлекать более 99% стронция.

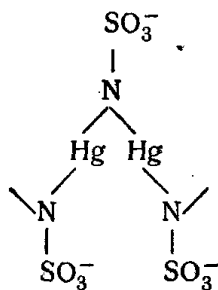
Меркарбид, или точнее соли меркарбида, получают [11] при нагревании смеси ртути и едкого кали в абсолютном спирте при температуре его кипения. При дальнейшей обработке полученного продукта азотной кислотой получается соединение состава  $(CHg_3O)_n^{n+}(NO_3)_n^-$ . В таком соединении нитрат-ионы могут замещаться другими анионами, причем сродство возрастает в следующем порядке:



Хотя структурная формула этого соединения неизвестна, вполне возможно, что оно содержит полимерные цепочки.

Катионный обмен наблюдался у многих конденсированных полифосфатов, таких, как полифосфат натрия [12]. Данные кондуктометрического титрования ацетатов кальция, бария и лантана и четыреххлористого тория интерпретировались как замещение одновалентного катиона полифосфата многовалентным катионом [13]. Соли ртутиамидосульфоната также образуют структуры с длинными цепочками, в которых возможно замещение катионов [12]. Строение нерастворимого аниона этих соединений

показано ниже:



Как полифосфаты, так и ртутьамидосульфаты легко набухают в органических растворителях, особенно в тех случаях, когда водородная связь между соседними цепочками отсутствует. Таким образом, оба типа соединений четвертичного аммония набухают в двух направлениях (вдоль самих цепочек и параллельно им). Однако в одно- и двузамещенных алкиламмонийфосфатах, где существование водородной связи вполне допустимо, набухание ограничено, и такие соединения проявляют свойства слоистых структур, в которых параллельные цепочки связаны водородными связями в виде плоских поверхностей.

В табл. 1 представлен также ряд истинно слоистых соединений, свойства и строение которых сходны со свойствами и строением глин (гл. 2).

Окись графита [14] и урановые слюды [15] обладают такой же набухаемостью, как и глинистые минералы, и, подобно им, способны сорбировать органические ионы с длинными цепочками. В урановых слюдах площадь элементарной слоистой ячейки, занимаемой одним катионом, рассчитанная по структурным данным и экспериментально измеренным значениям обменной емкости, составляет  $25 \text{ \AA}^2$ , а у слюдообразных глинистых минералов мусковита и биотита —  $24 \text{ \AA}^2$ ; в то же время поперечное сечение цепочки нормального парафина составляет приблизительно  $20 \text{ \AA}^2$ . Для того чтобы в межплоскостных пространствах урановых слюд разместить однослойные стеариламмониевые ионы ( $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{NH}_3^+$ ), необходимо их цепочки сориентировать в вертикальном

Таблица 2

Значения величин слоевого расширения ( $\Delta$ ) при сорбции алкилпроизводных аммония слюдами урана [15]

Алкильная группа	Расстояние между слоями в сухой форме ионообменника, $\text{ \AA}$	Значение $\Delta$ относительно $\text{NH}_4^+$ -формы, $\text{ \AA}$	Рассчитанное <sup>1</sup> значение $\Delta$ , $\text{ \AA}$
Пропил	13,2	6,9	6,0
Бутил	14,2	7,9	7,3
Пентил	15,3	9,0	8,5
Гексил	16,6	10,3	9,8
Гептил	18,2	11,9	11,0
Октил	18,6	12,3	12,3
Додецил	23,5	17,2	17,4
Стеарил	28,0	21,7	24,9

<sup>1</sup> Вычислено по формуле  $\Delta = 1,26(n-1) + 3,54$ , где  $n$  — число атомов углерода, содержащихся в цепочках алкильных групп.

направлении (стр. 55). Из данных табл. 2 следует, что межплоскостное расстояние в урановых слюдах, сорбирующих алкилпроизводное аммония, растет с увеличением длины цепочки замещающего иона. Это расстояние для безводной  $\text{NH}_4^+$ -формы равно  $6,3 \text{ \AA}$ , и его увеличение при замещении катиона группами  $\text{RNH}_3^+$  выражается как

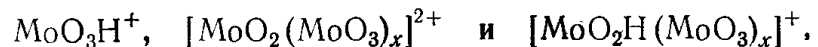
$$\Delta = [1,26(n-1) + 3,54] \text{ \AA},$$

где  $n$  — число атомов углерода в цепочке, а вклад метильной группы, находящейся в конце цепочки, принят равным  $3,54 \text{ \AA}$ .

Возникает вопрос — можно ли окись графита отнести к неорганическим ионообменникам, если ее группы с обменными функциями большей частью (если не полностью) являются карбоксильными. Пригодную для ионного обмена форму окиси графита можно приготовить [14] путем окисления графита либо  $\text{KClO}_3$  в смеси серной и азотной кислот,

либо раствором  $\text{NaNO}_3$  и  $\text{KMnO}_4$  в серной кислоте. В образцах, приготовленных таким образом, отношение углерод: кислород меняется от 2,53 до 2,83. Из данных титрования щелочью следует, что концентрация титруемых гидроксильных групп составляет  $\sim 6-10$  мг-экв/г, в то время как данные опыта этерификации с помощью различных реагентов и обмена с ионами кальция приводят к значениям от 0,4 до 7 мг-экв/г. Эти различия можно объяснить присутствием в окиси графита карбоксильных групп с различной кислотностью. При испарении суспензии окиси графита на пластинках пористого стекла были получены мембраны, которые использовались в концентрационных ячейках. Большие катионы легко проникали через мембраны, но ионы натрия и лития вызывали их набухание и деструкцию.

Недавно появилось сообщение [19] о новом катионите, полученном при смешении разбавленных растворов молибдата натрия и ферроцианида калия в 0,5 н.  $\text{HCl}$ ; полученный осадок промывали разбавленной  $\text{HCl}$  и сушили при  $100^\circ$ . Было установлено, что осадки такого типа имеют состав  $(\text{MoO}_2)_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ , когда соотношение молибдена и железа во взятых для синтеза реактивах равно 2:1. Однако при увеличении этого отношения состав полученного осадка изменяется до предельного соотношения  $\text{Mo}:\text{Fe}$ , равного 2,8:1, что дает основание предполагать существование полимерных и гидролизованных форм соединений молибденила следующего состава:



где  $x=1, 2, 3$ .

Продукт устойчив в разбавленных кислых растворах и обладает интересными и, вероятно, практически важными обменными свойствами, которые, по видимому, основаны на обмене иона водорода в соответствующих гидролизованных формах. В опытах по сорбции следовых количеств из 0,5 н. растворов  $\text{HNO}_3$  получены значения  $K_d$ , равные для цезия  $2 \cdot 10^4$ , для стронция  $6 \cdot 10^2$ , для европия  $8 \cdot 10^2$ . Значе-

ние  $K_d$ , полученное для стронция, сопоставимо со значением  $K_d$  для цезия на фосфате циркония (стр. 139); что позволяет сделать вывод о возможности совместного использования фосфата циркония и ферроцианида молибденила для удаления цезия и стронция из высокоактивных сбросных растворов продуктов деления, если редкие земли были выделены предварительно. Аналог этого ионообменника, содержащий вольфрам, устойчивее в кислых растворах и, следовательно, может оказаться еще более полезным.

#### Аналоги алюмосиликатов, изоморфное замещение

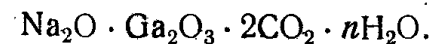
Выше уже упоминалось о получении галлиевых и германиевых аналогов цеолитов. Для сопоставления с цеолитами Селбин и Мэсон [16] приготовили аналоги следующего состава:

1.  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 2,8\text{SiO}_2$  и  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 1,27\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 3,15\text{SiO}_2$  — ни одно из них не обладает ионообменными свойствами, несмотря на то что второе вещество имеет строение, подобное содалиту.

2.  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 2,6\text{SiO}_2$  — имеет строение, аналогичное Linde Sieve 13X (см. стр. 75), их рентгеноструктурные данные почти идентичны; обладает ионообменными свойствами.

3. Смешанные галлий-алюминиевые соединения типа сит содержат от 7 до 20 вес. %  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ; соотношение  $\text{Al}:\text{Ga}$  приближается к 1:1. Все они имеют кристаллическое строение, подобное Linde Sieve 13X, и эффективно сорбируют *n*-гептан и толуол.

Другой класс аналогичных соединений — галлокарбонаты — имеет следующую общую формулу:



Соединения этого класса получают при взаимодействии растворов галлата натрия и бикарбоната натрия [17]; при перемешивании полученного продукта с раствором нитрата серебра при комнатной

температуре натрия замещается серебром, в результате чего образуется соединение состава  $1,1 \text{ Ag}_2\text{O} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 1,92 \text{ CO}_2 \cdot 5,7 \text{ H}_2\text{O}$ . Согласно рентгеноструктурным данным, оно имеет строение, отличное от того, которое имела бы смесь  $\text{Ga}(\text{OH})_3$  и  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ . Аналогичным способом можно получить алюмокарбонаты натрия, которые обладают такими же свойствами, но медленно разлагаются в присутствии воды даже при комнатной температуре и поэтому практически мало пригодны.

В этой книге рассмотрены такие реакции замещения, которые протекают при не слишком жестких условиях, например при обработке твердого вещества водными растворами при температурах, обычно не превышающих  $100^\circ$ . Реакции этого типа относятся, как правило, к ионообменным. Однако в некоторых случаях происходят более глубокие изменения, а именно изоморфное замещение, которое можно также рассматривать как одну из форм ионного обмена. Подобные явления часто наблюдаются среди алюмосиликатов, однако чтобы осуществить их, необходимо проводить кристаллизацию этих соединений из расплавов соответствующего состава; например, Si может обратимо замещаться на KAl или NaAl [18]. Синтез описанных выше аналогов, содержащих галлий и германий, можно рассматривать в качестве примера, когда замещение вполне возможно с точки зрения структуры, но осуществить его обычными средствами нелегко. Однако различие между поведением такого рода и истинным ионным обменом довольно условное, так как подвижность даже самых простых катионов в неорганических ионообменниках может весьма значительно меняться, а в некоторых случаях может быть равной нулю (стр. 69). Подобным же образом в глинистых минералах наблюдаются такие случаи, когда диффундирующие ионы фиксируются в решетке, что препятствует дальнейшему обмену (стр. 32). Эта область еще мало изучена, и можно ожидать, что в будущем она вызовет значительный интерес.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Kitchener J. A., Ion-Exchange Resins, Methuen, London, 1957; Гельфферих Ф., Иониты, ИЛ, М., 1962.
2. Thompson H. S., J. Roy. Agr. Soc., Engl., 11, 68 (1850); Way J. F., J. Roy. Agr. Soc., Engl., 11, 313 (1850); 13, 123 (1852).
3. Kelley W. P., Ion Exchange in Soils, Reinhold, N. Y., 1948.
4. Gans R., Jahrb. Preuss. Geol. Landesanstalt (Berlin), 26, 179 (1905); репр. пат. 174097 (1906).
5. Barrer R. M., Baynham J. W., Bullitude F. W., Meier W. M., J. Chem. Soc., 1959, 195.
6. Nachod F. C., Schubert J., Ion-Exchange Technology, Academic Press, N. Y., 1956.
7. Hatch L. P., Am. Scientist, 41, 410 (1953).
8. Stoll W. R., Neuman W. F., J. Am. Chem. Soc., 78, 1585 (1956).
9. Winand L., Dallemagne M. J., Duyckaerts G., Nature, 190, 164 (1961).
10. Ames L. L., McHenry J. R., Honstead J. F., Proc. Second Inter. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, United Nations, Geneva, 18, 76 (1959).
11. Weiss A., Weiss A., Z. anorg. Chem., 282, 324 (1955).
12. Weiss A., Michel E., Z. anorg. Chem., 296, 313 (1958); 306, 277 (1960); Z. Naturf., 15b, 679 (1960).
13. Thilo E., Sonntag A., Rattay K. H., Z. anorg. Chem., 283, 365 (1956).
14. Boehm H. P., Clauss A., Hofmann U., J. Chim. Phys., 58, 141 (1961).
15. Weiss A., Hartl K., Hofmann U., Z. Naturf., 12b, 351 (1957).
16. Selbin J., Mason R. B., J. Inorg. Nucl. Chem., 20, 222 (1961).
17. Пермякова Т. В., Лилеев И. С., ЖНХ, 5, 479 (1960).
18. Barrer R. M., Baynham J. W., J. Chem. Soc., 1956, 2892.
19. Baetslé L., Dejonghe P., Treatment and Storage of High-Level Radioactive Wastes, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1963, p. 553.
20. Barrer R. M., Chem Ind. (London), 1258 (1962).

Глинистые минералы включают различные группы алюмосиликатов, основные типы которых почти незаметно переходят один в другой. Строение части из них было установлено с помощью рентгеноструктурного и других физических методов анализа. Чтобы объяснить ионообменные свойства глин, необходимо хотя бы в общих чертах рассмотреть соответствующие структуры, только тогда можно представить существующие между ними различия и установить их связь с другими типами неорганических ионообменных соединений.

**Строение глинистых минералов и их ионообменные свойства**

Алюмосиликатный каркас у глин в основном состоит из чередующихся параллельных двумерных слоев, образованных силикатными тетраэдрами и алюминатными октаэдрами [1]. Расположение этих слоев, степень и природа изоморфных замещений внутри них в значительной степени определяют химические и физические свойства соответствующих материалов. Три основных типа глинистых минералов можно рассматривать как идеальные (рис. 1).

Простейший тип (рис. 1, а) характерен для каолинитовых глин, глинистых отложений в Китае. У этого типа основной единицей является двойной слой, состоящий из одного силикатного и одного алюминатного слоев с незначительными изоморфными замещениями внутри каждого из них. Структурные единицы подобного типа при построении ориентируются вдоль оси с кристалла, перпендикулярной плоскостям слоя, на краях и углах которого обыч-

но находятся свободные гидроксильные группы. Типичная формула каолинита  $Si_4Al_4O_{10}(OH)_8$ , однако состав отдельных членов ряда может отличаться от идеального. Свободные гидроксильные группы могут обмениваться с анионами при погружении в раствор

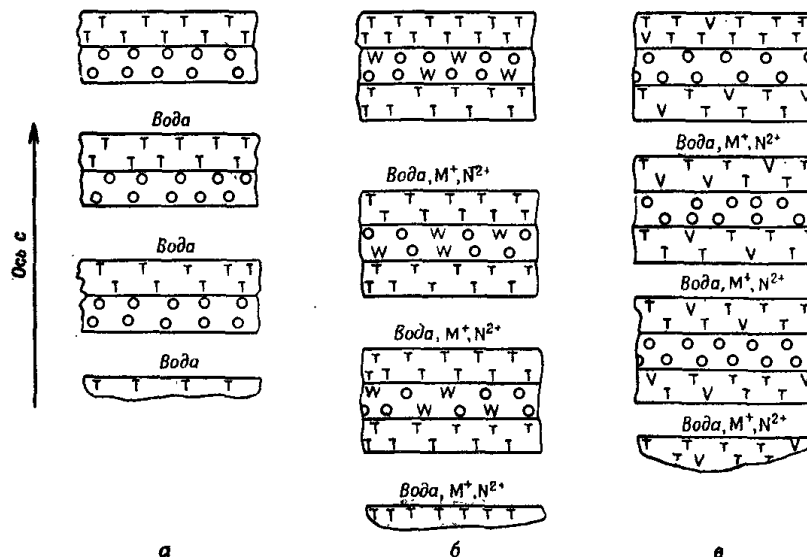


Рис. 1. Схематическое изображение трех основных типов глинистых минералов.

а — каолинит; б — монтмориллонит; в — иллит. Т — тетраэдрические силикатные слои; О — октаэдрические алюминатные слои; V — слои, изоморфно замещенные в тетраэдрическом положении; W — слои, изоморфно замещенные в октаэдрическом положении;  $M^+$ ,  $N^{2+}$  — катионы, уравнивающие заряд.

соли, и так как они представляют собой слабые кислоты, то содержащиеся в них ионы водорода могут также замещаться катионами. Поэтому каолинит имеет небольшую обменную емкость, примерно одинаковую для катионов и анионов.

В более сложных типах глинистых минералов наблюдается повторение структурной ячейки, состоящей из одного алюминатного слоя, расположенного между двумя силикатными слоями; идеальная формула структурной ячейки  $Si_8Al_4O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$ . Но в результате изоморфных замещений формулы этих соединений сильно отличаются от написанной, и среди

них можно отчетливо различить два типа. Такие замещения могут встречаться как в тетраэдрическом, так и в октаэдрическом слое; они зависят от размера и координационного числа ионов, замещающих алюминий и кремний. Например,  $Al^{3+}$  в октаэдрическом слое может быть замещен на  $Mg^{2+}$  и  $Fe^{2+}$  и другие ионы октаэдрического строения с соответствующими радиусами, а  $Si^{4+}$  в тетраэдрическом слое может быть замещен  $Al^{3+}$ , так как последний может иметь координационные числа 4 и 6. Таким образом, алюминий может находиться и в тетраэдрических, и в октаэдрических слоях некоторых глин. В любом случае исходный ион замещается ионом низшего положительного заряда и каркас приобретает отрицательный заряд при каждом акте замещения. Поэтому для сохранения электронейтральности катионы внедряются в межплоскостные пространства между каждой парой трехслойных ячеек (см. рис. 1, б и 1, в).

Если минерал находится в виде суспензии в водном растворе и молекулы воды могут проникать между отдельными слоями ячеек, то катионы минерала свободно перемещаются и могут обмениваться с катионами, присутствующими в растворе. Таким образом, катионообменная емкость этих двух типов глинистых минералов частично увеличивается благодаря обмену, происходящему на краях и углах граней, как в каолините, но в большей степени вследствие замещения катионов, находящихся в межплоскостных пространствах. Степень последнего зависит от интенсивности изоморфного замещения, но, как правило, она значительно выше, чем в первом случае. В результате катионообменные емкости этих двух типов минералов намного превышают их анионообменные емкости (табл. 3). Кроме того, если катионообменная емкость каолинита может значительно возрастать при уменьшении размера частиц, то емкость глин других типов гораздо в меньшей степени зависит от этого параметра. В каолиновых глинах отдельные ячейки связаны в направлении оси *c* слабыми силами Ван-дер-Ваальса и водородными связями, вследствие чего минералы очень быстро дис-

Таблица 3

## Катионообменные емкости некоторых глинистых минералов

Тип	Минерал	Емкость <sup>1</sup> , мг-экв/г
Группа каолинитов	Каолинит	0,02—0,10
	Группа иллитов	0,105
Волокнистые глины	Иллит	0,13—0,42
	Аттапульгит	0,18—0,22
	Нонтронит	0,57—0,64
Группа монтмориллонитов	Сапонит	0,69—0,81
	Монтмориллонит	0,8—1,5
Слюдообразные производные	Биотит	0,03
	Вермикулит (чистый)	1,0—1,5

<sup>1</sup> Значения, представленные для ряда образцов, могут сильно изменяться в каждом отдельном случае в зависимости от его происхождения и состава. В тех случаях, когда обмен происходит на краях и углах, емкость в значительной степени зависит от размера частиц, например каолинит и иллит. Если в основном обмениваются катионы, расположенные во внутренних слоях, влияние размера частиц невелико.

пергируются в воде, хотя в растворах солей может выпадать хлопьевидный осадок (стр. 50).

Изоморфное замещение в октаэдрических слоях, например в монтмориллонитовых глинах, одновременно с введением катионов в межплоскостные пространства приводит к усилению сил связи, действующих вдоль оси *c* благодаря электростатическим силам, даже несмотря на то, что они до некоторой степени экранируются соседними тетраэдрическими слоями. Хотя эти глины не очень быстро диспергируются в воде, они набухают при погружении в водные растворы, причем степень набухания (и поэтому расстояние по оси *c*) зависит от размера катиона, проникающего в слоистую структуру. Процесс набухания обычно обратим, но в том случае, когда катион слишком большой, силы притяжения преодолеваются и глины набухают необратимо без выпадения

хлопьевидного осадка. К этому типу глин относятся бентониты, монтмориллониты и фуллерова земля.

Если замещение происходит в тетраэдрических слоях, например в иллите или мусковите, электростатические силы, действующие между отрицательно заряженным каркасом и компенсирующими катионами, гораздо сильнее, чем в группе монтмориллонитов. Следовательно, структуры такого типа оказывают сопротивление расширению, возникающему при погружении в водные растворы, в связи с чем обычно происходит небольшое изменение расстояния по оси *c* (см., однако, стр. 56). Сопротивление набуханию, как правило, приводит к низкой скорости обмена, а большие катионы могут даже вообще не участвовать в обмене из-за пространственных затруднений, хотя следует заметить, что катионы, присутствующие в естественных минералах этого класса, наименьшие по размеру, например калий.

В отличие от цеолитов (см. стр. 61) обмен на глинистых минералах не подчиняется законам стехиометрии, и емкость может в значительной степени изменяться у минералов, имеющих подобные структуры, но отличающихся степенью изоморфных замещений.

Следует проводить четкое различие между полной обменной емкостью, равновесной сорбцией и скоростью обмена. Полная емкость зависит от химического состава глины и для катионов уменьшается в таком порядке: монтмориллонит > иллит > каолинит (см. табл. 3). Сорбция — равновесный процесс и зависит от термодинамики обмена, состава раствора и его концентрации; в отличие от полной емкости сорбция зависит от выбранного катиона и катионной формы глины, с которой он находится в равновесии. Скорость обмена — кинетическая характеристика и зависит от величины поверхности твердого вещества и скорости диффузии катионов из раствора в твердое вещество и наоборот. Благодаря тому что каолинит быстро диспергируется и обмен ионов протекает на поверхности частиц, а также вследствие слабого на-

бухания минералов иллитовой группы, скорости катионного обмена уменьшаются в таком порядке: каолинит > монтмориллонит >> иллит.

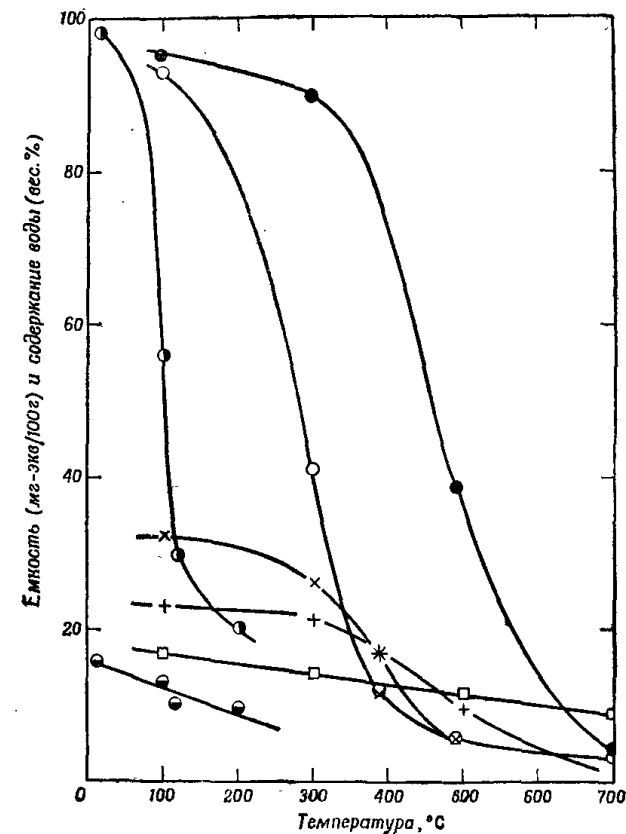


Рис. 2. Ионообменные емкости и потеря воды в различных катионных формах глин после их нагревания (M — монтмориллонит).

Изменение емкости: ● LiM, ○ CaM, ● NaM, □ иллит; потеря воды: ● LiM, × CaM, + NaM.

Глинистые минералы теряют воду обратимо в результате нагревания при низких температурах и необратимо — при высоких. При повышении температуры в первую очередь улетучивается подвижная межслоевая вода, затем гидратная, связанная со способными к обмену катионами, и, наконец, структур-



ная из каркаса. Обратимая потеря воды не сопровождается изменением обменной емкости, но последняя постоянно уменьшается, если вода теряется необратимо. В том случае, когда потеря воды происходит за счет структурных гидроксильных групп, решетка в конечном счете разрушается и катионы прочно связываются внутри каркаса. В этом случае они обладают очень большим сопротивлением к выщелачиванию и могут быть выщелочены только под действием активных реагентов. Температура, при которой происходит фиксация катионов, обычно ниже, если радиус негидратированного катиона невелик, поскольку такие катионы гораздо быстрее проникают в разрушенную структуру; как правило, эта температура лежит в пределах 500—1000° (рис. 2).

Подобная фиксация наблюдается даже при обычных температурах для некоторых катионов ( $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ), сорбированных на таких слабонабухающих минералах, как иллит, мусковит и вермикулит [2]. В этих минералах после начальной сорбции в межплоскостных пространствах катион может постепенно проникнуть в тетраэдрический слой, где он уже не будет способен замещаться. Это свойство «фиксации калия», присущее определенным почвам и имеющее важное агрономическое значение, по крайней мере частично обусловлено присутствием в почве указанных минералов [3]. Вопрос о данном типе фиксации на слабонабухающих глинистых минералах далее рассматривается более подробно (см. стр. 48).

#### **Селективность и равновесие обмена на глинах; обмен на монтмориллоните и аттапульгите**

Для глинистых минералов, как и для органических ионообменных смол, надежно установлено сродство некоторых групп элементов [4]. Сродство катионов возрастает в порядке уменьшения гидратированных ионных радиусов; например, для щелочных металлов порядок следующий:  $Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$ . Положение иона водорода в этом ряду трудно определить, так как при обработке кислотой

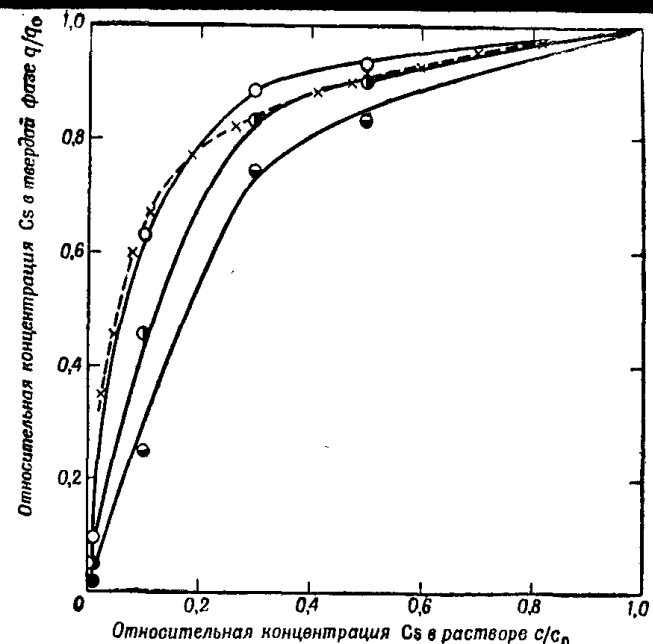
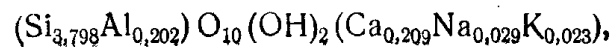
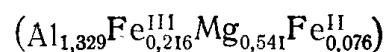
обычно происходит разрушение алюмосиликатного каркаса, сопровождающееся диспергированием глины и переходом иона алюминия в раствор. Поэтому результаты, полученные при титровании глин кислотами, следовало интерпретировать с большой осторожностью. Водородные формы глинистых минералов могут быть получены при отстаивании последних с катионообменной смолой, находящейся в  $H^+$  форме; для того чтобы в растворе поддерживать значения pH, приблизительно отвечающие нейтральной реакции, катионит обычно применяют в виде смеси с анионообменной смолой.

Получить точные термодинамические данные по ионному обмену в глинистых системах стало возможным только после того, как стали доступны образцы с хорошо воспроизводимым составом. О первой работе в этом направлении сообщалось в 1951 г. В статьях Томаса и его сотрудников содержатся данные о некоторых известных глинистых минералах, представленных Американским нефтяным институтом. Результаты по сорбции и элюированию, выраженные в виде кривых, были получены на колонках из смеси глины и асбеста, в которых минерал превращался из одной катионной формы в другую с помощью растворов различного состава. Методы, применяемые для изучения реакций ионного обмена, можно разделить на три типа. Во-первых, исследование превращения естественных глин, обычно находящихся в кальциевой или магниевой форме, в другую катионную форму, например цезиевую. Полную емкость минерала можно измерить при пропускании раствора цезия через колонку путем определения концентрации катионов в элюате или исходя из количества цезия, поглощенного колонкой. Во-вторых, можно показать обратимость процесса обмена путем исследования нескольких циклов обмена между глиной в цезиевой форме и, например, калием. В более общем случае можно осуществить изотопный обмен между неактивной цезиевой глиной и раствором цезия, меченного  $Cs^{137}$ , что может дать информацию о кинетике реакций обмена, интерпре-

тация которой будет упрощена, поскольку свободная энергия обмена для изотопной системы невелика. И наконец, для изучения равновесия между двумя катионами  $A^+$  и  $B^+$  их смешанные растворы с постоянной общей концентрацией, но с различными соотношениями между ними можно пропускать через колонку до тех пор, пока составы поступающих и вытекающих растворов не станут одинаковыми. Глина тогда будет находиться в равновесии с двумя катионами при условии постоянства общей концентрации ионов. Степень сорбции, соответствующую этим концентрациям, можно получить путем интегрирования выходной кривой или путем вымывания катионов из глины и анализа этого раствора. Поскольку общая концентрация в опытах по вымыванию известна, необходимо определить содержание лишь одного из ионов, что обычно делается с помощью соответствующего радиоактивного индикатора. Однако в некоторых случаях, когда сродство глины к двум катионам сильно отличается, можно определять концентрации обоих катионов, что позволяет получать более точные результаты.

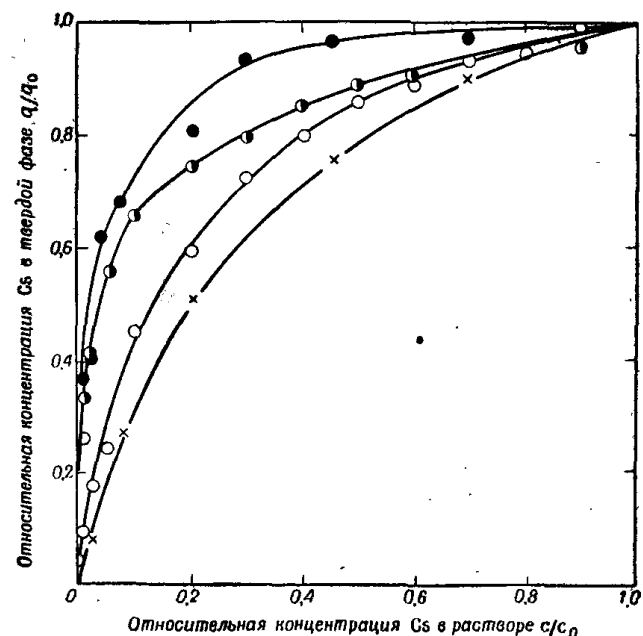
Если  $q_0$  — полная обменная емкость глины,  $q$  — количество данного иона, поглощенного после достижения равновесия,  $c_0$  — общая концентрация исследуемого раствора и  $c$  — концентрация искомого иона, то результаты могут быть выражены в форме изотермы, которая определяет зависимость относительного поглощения  $q/q_0$  от относительной концентрации  $c/c_0$ . Емкость и сорбция обычно выражаются в миллиграмм-эквивалентах (*мг-экв*) на 1 г обменника, а концентрация — в миллиграмм-эквивалентах на 1 мл раствора. На рис. 3 и 4 показаны характерные изотермы обмена на монтмориллоните [5] и аттапульгите [6].

Монтмориллонит, применявшийся в работе, был взят из отложений Чамберса (Аризона); его химический состав соответствует формуле



Р и с. 3. Изотермы обмена систем цезий — стронций и цезий — калий на монтмориллоните [5].

--- Cs—K, 0,01—0,04 н. раствор, комнатная температура;  
— Cs—Sr, 0,05 н. раствор, температура: ○ 5°, ● 25°, ● 75°.



Р и с. 4. Изотермы обмена щелочных металлов на аттапульгите [6].

Концентрация раствора 0,02 н.

● Cs—Na, ○ Cs—Na при 30° × Cs—K при 75°.

в которой в первых скобках представлены октаэдрически координированные ионы, во вторых — тетраэдрически координированные ионы, в последних — обменивающиеся катионы. Вычисленная для этого образца емкость, равная 1,32 мг-экв/г, хорошо совпадает с экспериментальной величиной (1,38 мг-экв/г).

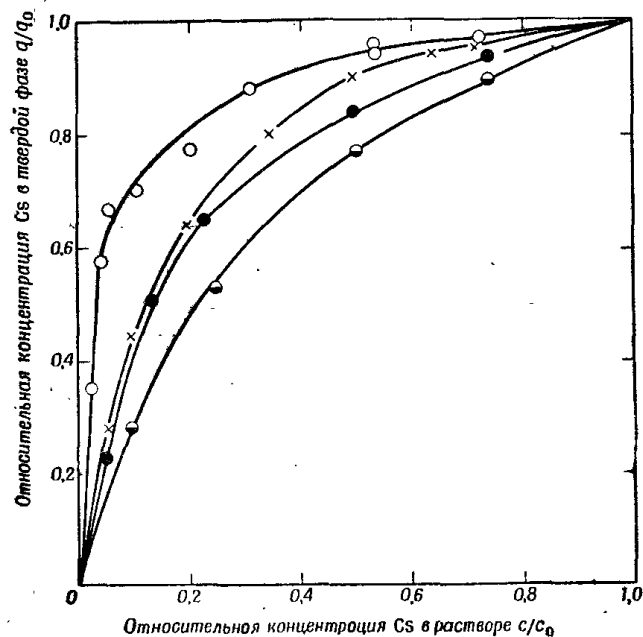


Рис. 5. Изотермы обмена на нижних зеленых песках при 20° [7].

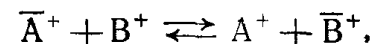
○ Cs—Na, 0,01—0,10 н. раствор; × Cs—NH<sub>4</sub>, 0,01—0,10 н.; ● Cs—Sr, 0,050 н.; ● Cs—Sr, 0,020 н.

Сравнение с формулой для идеального процесса, приведенной на стр. 29, показывает, что изоморфное замещение наблюдается как в октаэдрических, так и в тетраэдрических слоях, но преимущественно в первых. Атапульгит представляет собой волокнистый глинистый минерал, в тетраэдрических слоях которого часть атомов кремния замещена атомами алюминия, в октаэдрических слоях содержатся алюминий и магний. Избыточный отрицательный заряд в тетраэдрическом слое частично уравнивается поло-

жительным зарядом октаэдрического слоя, и суммарная емкость обмена (в основном для Ca<sup>2+</sup>) равна 0,2—0,3 мг-экв/г. В отличие от монтмориллонита состав образца, применявшегося в данной работе, не приводится, так как в нем содержится неизвестное количество необменивающихся примесей.

Описанный метод использовался также при изучении глинистой фракции нижних зеленых песков (Англия) [7]. В почве, просеянной через мелкое сито, органическое вещество разрушалось при кипячении с перекисью водорода. Некоторые характерные результаты представлены на рис. 5. Наиболее важными выводами, сделанными при рассмотрении этих кривых, являются следующие: 1) имеются отчетливо устанавливаемые ряды сродства; 2) для почв, у которых обменные свойства преимущественно связаны с глинистыми минералами, общие свойства будут определяться свойствами отдельных глин.

Обмен на глине между катионом A<sup>+</sup> и катионом B<sup>+</sup> раствора можно представить в виде уравнения



где  $\bar{A}^+$ ,  $\bar{B}^+$  — катионы твердой фазы. Термодинамическая константа равновесия такого обмена выражается уравнением

$$K = \frac{\{A^+\} \{\bar{B}^+\}}{\{A^+\} \{B^+\}} = \frac{[A^+] [\bar{B}^+] \Gamma_B \gamma_A}{[A^+] [B^+] \Gamma_A \gamma_B}, \quad (1)$$

в котором  $\{A^+\}$ ,  $\{B^+\}$  — термодинамические активности,  $[A^+]$ ,  $[B^+]$  — концентрации,  $\Gamma_A$  и  $\Gamma_B$  — коэффициенты активности ионов в твердой фазе,  $\gamma_A$  и  $\gamma_B$  — коэффициенты активности в растворе. Так как выражение  $[A^+] [\bar{B}^+] / [A^+] [B^+]$  представляет собой коэффициент селективности  $K_A^B$ , показывающий определенную при данных условиях эксперимента степень замещения иона A<sup>+</sup> ионом B<sup>+</sup>, то, преобразовав уравнение (1), получим

$$K = K_A^B \frac{\Gamma_{BVA}}{\Gamma_{AVB}}. \quad (2)$$

Для раствора соотношение  $\frac{\gamma_A}{\gamma_B}$  можно заменить на  $\frac{\gamma_{\pm}(AX)}{\gamma_{\pm}(BX)}$ , где X — используемый в опытах анион. Коэффициент  $\gamma_{\pm}$  часто применяют для растворов простых солей, взятых в чистом виде или в смеси, причем предыдущая обработка данных может дать значения для смешанных растворов. Таким образом, можно принять, что  $K' = K_A^B \cdot \frac{\gamma_A}{\gamma_B}$ , тогда

$$K = K' \frac{\Gamma_B}{\Gamma_A}. \quad (3)$$

Подобная же замена может быть использована для получения  $K'$ , когда заряды ионов A и B различны.

Используя величины  $[A^+]$ ,  $[B^+]$ ,  $[\bar{A}^+]$  и  $[\bar{B}^+]$ , полученные из изотерм, аналогичных приведенным на рис. 3—5, и известные значения коэффициентов активностей, можно рассчитать коэффициент  $K'$ , но для получения термодинамической константы  $K$  требуются дополнительные данные.

Последний вывод вытекает из первого принципа Гейнса — Томаса [8], согласно которому ионообменник состоит из твердого алюмосиликатного каркаса с точно установленным числом свободных для обмена катионов мест, способных сорбировать из окружающей среды воду, а не анионы. В общем случае, когда в обмене участвуют катионы  $A^{x+}$  и  $B^{y+}$  с соответствующими зарядами  $x$  и  $y$ , константа равновесия может быть представлена следующим выражением:

$$\ln K = (y - x) + \ln \frac{\Gamma_A^y(a)}{\Gamma_B^x(b)} + \int_0^1 \ln K' \cdot dN_B - xy \int_a^b n_s \cdot d \ln a_s, \quad (4)$$

где  $\Gamma$  и  $K'$  — величины, определенные ранее,  $N_B$  — доля компонента B в обменнике, выраженная в эквивалентах,  $n_s$  — количество воды, содержащееся в од-

ном обменном эквиваленте твердой фазы,  $a_s$  — активность воды. В четырехчленном выражении (4) первый член легко вычисляется, третий может быть получен интегрированием кривой  $\ln K'$  как функции величины  $N_B$ , которая идентична  $q/q_0$ . Второй член определяет вклад свободной энергии для реакции, относящейся к обоим типам глин в их моноионных формах, полученных при взаимодействии с бесконечно разбавленными растворами соответствующих ионов в условиях равновесия. Четвертый член определяет вклад, обусловленный изменением активности воды в твердой фазе при переходе от раствора, содержащего только ионы  $B^+$ , к раствору, содержащему только ионы  $A^+$ . Поскольку обычно в пределах экспериментальной точности вторым и четвертым членами выражения можно пренебречь, выражение (4) можно упростить, и тогда для различных величин зарядов ионов A и B получим

$$\text{а) } A^+ \text{ и } B^+ \quad (x = y = 1):$$

$$\ln K = \int_0^1 \ln K' \cdot dN_B = \int_0^1 \ln K_A^B \cdot dN_B + \int_0^1 \ln \frac{\gamma_A}{\gamma_B} \cdot dN_B,$$

$$\text{б) } A^{2+} \text{ и } B^+ \quad (x = 2, y = 1):$$

$$\begin{aligned} \ln K &= -1 + \int_0^1 \ln K' \cdot dN_B = \\ &= -1 + \int_0^1 \ln K_A^B \cdot dN_B + \int_0^1 \ln \frac{\gamma_A}{\gamma_B} \cdot dN_B, \end{aligned}$$

$$\text{в) } A^{3+} \text{ и } B^+ \quad (x = 3, y = 1):$$

$$\begin{aligned} \ln K &= -2 + \int_0^1 \ln K' \cdot dN_B = \\ &= -2 + \int_0^1 \ln K_A^B \cdot dN_B + \int_0^1 \ln \frac{\gamma_A}{\gamma_B} \cdot dN_B. \end{aligned}$$

Таким путем Томас с сотрудниками получил значения термодинамических констант равновесия, свободной энергии и энтропии обмена для ряда 1:1, 1:2 и 1:3 ионообменных систем с участием монтмориллонита [5, 10] и аттапульгита [6] и, работая при различных температурах, вычислил теплоты обмена с помощью изохоры Вант-Гоффа. Данные, приведенные в табл. 4, в которую также включены нижние зеленые пески [7], представляют собой количественную

Таблица 4

Термодинамические характеристики обмена  
на глинистых минералах

Ионообменник	Система <sup>1</sup>	K	$\Delta G^\circ$ , ккал/моль	$\Delta H^\circ$ , ккал/моль	Литература
Аттапульгит	$\text{Li}^+ \rightarrow \text{Cs}^+$	0,029 (30°)	2,14	4,1	6
		0,068 (75°)			
	$\text{Na}^+ \rightarrow \text{Cs}^+$	0,041 (30°)	1,93	3,8	
		0,090 (75°)			
	$\text{K}^+ \rightarrow \text{Cs}^+$	0,131 (30°)	1,22	2,9	
		0,243 (75°)			
Монтмориллонит	$\text{K}^+ \rightarrow \text{Cs}^+$	0,076 (20°)	1,5	—	5
	$\text{Sr}^{2+} \rightarrow \text{Cs}^+$	$1,9 \cdot 10^{-3}$ (25°)	3,7	6,5	5
		$7,2 \cdot 10^{-3}$ (75°)			
	$\text{Y}^{3+} \rightarrow \text{Cs}^+$	$3,8 \cdot 10^{-4}$ (30°)	4,7	6,6	10
$15,9 \cdot 10^{-4}$ (75°)					
Нижние зеленые пески (глинистая фракция)	$\text{Na}^+ \rightarrow \text{Cs}^+$	0,057 (20°)	1,85		
	$\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{Cs}^+$	0,128 (20°)	1,19		7
	$\text{Sr}^{2+} \rightarrow \text{Cs}^+$	$6,4 \cdot 10^{-4}$ (20°)	3,89		

<sup>1</sup>  $\text{A}^+ \rightarrow \text{B}^+$  условно обозначает, что ион  $\text{A}^+$  замещает ион  $\text{B}^+$  в глинне, т. е. равновесный обмен можно представить как  $\text{A}^+ + \text{BX} \rightleftharpoons \text{AX} + \text{B}^+$ , где X — каркас ионообменника.

характеристику рядов сродства, полученных в ранних работах. Эти данные показывают, что для большинства ионообменных реакций значения свободных энергий и теплот обмена невелики. Во всех случаях термодинамические константы равновесия не зависят от общей концентрации ионов, но это условие не выполняется по отношению к коэффициенту селективности  $K_A^B$  в том случае, когда заряды A и B не равны. Согласно закону действия масс, понижение общей концентрации соли способствует обмену высокозарядных ионов; это приводит к смещению изотерм, что и показано для цезия и стронция на рис. 3. Рассчитанные значения  $K_A^B$  как функции состава обменника и коэффициентов активности отдельных ионов в твердой фазе показывают, что система неидеальна, причем наименьшие отклонения от идеальности наблюдаются в случае обмена ионов одинакового заряда и размера. Так, например, обмен между ионом кальция и бария на монтмориллоните выражается линейной изотермой, где  $K_{\text{Ca}}^{\text{Ba}} = 1$  в интервале температур 20—70° при общих концентрациях от 0,02 до 0,05 н. [9]. Найдено, что содержание воды в глинне одинаково как для кальциевой, так и бариевой форм, поэтому термодинамические константы равновесия также должны быть одинаковыми. Однако при 220° барий поглощается немного сильнее, чем кальций:  $K_{\text{Ca}}^{\text{Ba}} = 1,2$  и  $\Delta H \approx 0,3$  ккал/моль. В противоположность этому близкому к идеальному случаю обмен на монтмориллоните между цезием и трехвалентным церием или иттрием необычайно сложен и имеет характер обратимой избирательной сорбции, зависящей от состава ионообменника, который в свою очередь зависит от общего состава и температуры [10]. Сигмообразные изотермы, полученные для такого обмена (рис. 6), напоминают изотермы обмена на некоторых цеолитах (см. стр. 81) и фосфате циркония (стр. 162). Причины такого поведения не ясны, но они могут быть обусловлены взаимным отталкиванием между соседними ионами, приводящим к менее благоприятным условиям обмена, так как большинство свобод-

ных мест будет занято высокозарядными ионами. В более простых случаях при обмене пар катионов щелочных металлов на монтмориллоните и аттапульгите в твердой фазе наблюдается меньшее отклонение от идеальности, однако заметные отклонения

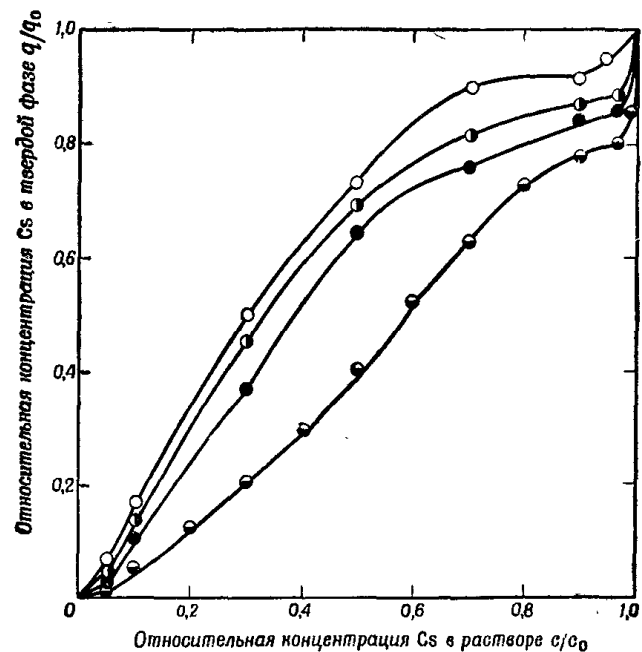


Рис. 6. Изотермы обмена системы цезий — итрий на монтмориллоните [10].

○ 30°, 0,04 н. раствор; ● 50°, 0,04 н.; ● 75°, 0,04 н.; ● 0,75°, 0,02 н.

наблюдались для разнозарядных пар ионов, таких, как  $Cs^{+}$  и  $Sr^{2+}$ . В этих случаях не наблюдалось обращения селективности и изотермы получались прямолинейными.

### Ионный обмен на слюде и вермикулите

Как с точки зрения строения, так и с точки зрения механизма ионного обмена слюды представляют интерес как предшественники типичных глинистых ми-

нералов, которые могут быть получены из них при выветривании, причем вермикулит соответствует промежуточной стадии превращения слюды в глину. В слюде изоморфные замещения  $Si^{4+}$  на  $Al^{3+}$  происходят в тетраэдрических слоях с участием ионов калия (баланс зарядов), расположенных в межплоскостных пространствах. Набухание в данном случае пренебрежимо мало, но ионы калия все же вытесняются, если мусковитная слюда помещается в раствор  $(NH_4)_2SO_4$  [11]; степень этого обмена зависит от размера частиц, и скорость его очень мала. Хотя емкость, по-видимому, также зависит от размера частиц, все же остается еще не ясным, диффундируют ли ионы внутрь решетки или обмен происходит на слоистых поверхностях.

При предварительном исследовании мусковита [13] (месторождение Бенгал-Руби), имеющего состав, близкий к идеальной формуле  $KAl_2(AlSi_3)O_{10}(OH)_2$ , влажные измельченные частицы различных размеров приводились в равновесие с исследуемыми растворами солей с целью замещения ионов калия. Замещенный катион приводили в равновесие с подходящей катионообменной мембраной, после чего определяли степень перехода этого катиона в мембрану. Водородную форму слюды, полученную после установления равновесия с катионообменной мембраной в  $H^{+}$ -форме, также титровали растворами солей в атмосфере азота. Результаты показали, что калий может быть замещен эквивалентным количеством цезия без какого-либо изменения размера поверхности. В повторных экспериментах по изотопному обмену с неактивными и активными растворами цезия было установлено, что сорбция постепенно уменьшается; это было приписано преимущественной сорбции примеси, находящейся в исследуемом растворе, так как  $Ba^{137}$ , дочерний изотоп  $Cs^{137}$ , поглощался сильнее, чем последний. Обмен на наружной поверхности частиц протекал быстро, а диффузия во внутренние слои — очень медленно. Время, необходимое для достижения равновесия, измерялось в первом случае минутами, во втором — днями. Найденное значение емкости

0,0015 мг-экв/г для частиц размером 40—60 меш можно сравнить с теоретическим максимальным значением 3,48, рассчитанным при предположении, что слои слюдяной пластинки наполовину доступны для калия, находящегося во внутренних слоях. Изучение обмена в кислых и щелочных растворах (как и в опытах по титрованию) ограничивается только действием на каркас (табл. 5), который теряет при этом алюминий и кремний [14]. В этих опытах растворялось

Таблица 5

Количества алюминия и кремния, выщелоченные из слюды в течение 24 час при 25° [14]

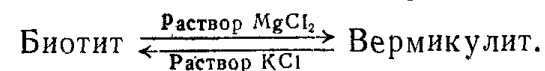
Выщелачивающий раствор	Размер частиц 20—40 меш		Размер частиц 100—200 меш	
	Al, мкг	Si, мкг	Al, мкг	Si, мкг
0,1 н. HCl	300	85	1280	380
0,1 н. KOH	140	310	300	470
0,1 н. KCl	0	0	0	5
Вода	0	5	5	10

менее 1% слюды, однако такого количества было более чем достаточно, чтобы насытить все доступные для обмена места. По-видимому, действие кислоты направлено преимущественно на грани октаэдрических алюминатных слоев, а более медленное действие щелочи — на тетраэдрические слоистые поверхности  $Si_3Al$ .

Вермикулит — минерал, интересный с научной точки зрения, так как он занимает промежуточное положение между слюдами и типичными «каркасными» глинистыми минералами, такими, как монтмориллонит. Вермикулит имеет также важное сельскохозяйственное значение, ибо, будучи обычным почвенным минералом, он может быть использован для различных целей в садоводстве. Продажный вермикулит внешне сходен со слюдой, но при быстром его нагревании вода, находящаяся внутри частиц, испаряется, что приводит к значительному расширению зерен в

направлении, перпендикулярном плоскости кристаллической решетки. Полученный при этом продукт, широко известный как «листовидный» вермикулит, применяется садоводами и специалистами по выращиванию семян, так как благодаря высокой пористости он способствует сохранению питательной среды, применяемой при выращивании растений. Низкая плотность и малая теплопроводность вермикулита позволяют использовать его также в качестве теплоизолятора.

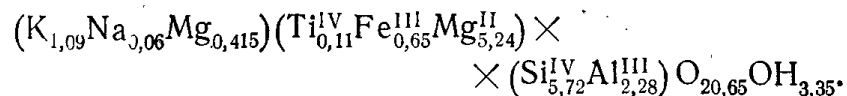
Вермикулит образовался из слоистого биотита, который, подобно мусковиту, имеет неправильную решетку с замещениями в тетраэдрических слоях, лишённую межплоскостной воды; обменным катионом является калий. Вермикулит имеет подобное строение, но обменными катионами в этом случае являются магний и калий, и в нем содержится межплоскостная вода. Возможно их взаимное превращение:



Замещение калия в биотите на магний происходит чрезвычайно медленно, и равновесие наступает через несколько месяцев. Большая часть продажного вермикулита — это не истинный вермикулит, а, скорее, гидробиотит, представляющий собой смешаннослоистый минерал, содержащий и вермикулит и биотит в различных пропорциях. Следовательно, обменивающиеся ионы — магний, кальций и калий — находятся в нем в пропорциях, которые соответствуют соотношениям вермикулита и биотита. В первом приближении, поскольку емкость биотита мала, соотношение обменных емкостей гидробиотита и истинного вермикулита ( $\sim 1,60$  мг-экв/г) равно содержанию последнего в минерале. Обменные свойства продажного вермикулита зависят от исследуемого катиона [15], причем большие ионы (в условиях гидратации) ( $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Li^+$  и  $Na^+$ ) обмениваются только с вермикуловыми слоями без внедрения в свободные полости, расположенные вдоль оси  $c$ , в то время как небольшие (также гидратированные) ионы ( $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Rb^+$

и Cs<sup>+</sup>) могут входить и в слои биотита. Кроме того, эти ионы вследствие их меньшего размера и меньшей степени гидратации вызывают разрушение вермикулитовых слоев и поэтому уменьшают размеры в направлении оси *c*. При сорбции малых по размеру ионов равновесие наступает медленнее вследствие диффузии ионов в нерасширяющиеся слои биотита, и, хотя обмен на прокаленном (листовидном) биотите идет быстрее, чем на природном вермикулите, емкости у них одинаковые. Медленный обмен в слоях биотита и разрушение слоев вермикулита при обмене малых по размеру ионов имеют важные последствия. Наличие вермикулита в почвах приводит к фиксации им указанных ионов [2], и минерал, таким образом, является как бы хранилищем калия, из которого К выделяется очень медленно, обеспечивая постоянное питание растений. Вермикулит также проявляет поразительную селективность по отношению к определенным катионам. Так, было обнаружено, что из раствора 0,1 н. по NaCl и 0,001 н. по CsCl образец вермикулита (из Южной Каролины) поглотил 96,2% Cs и 3,8% Na ( $K_{Na}^{Cs} = 2400$ ). Это свойство позволило предположить, что вермикулит можно использовать в качестве сорбента для удаления радиоактивных примесей. Высокая селективность некоторых сланцев по отношению к цезию объясняется теми дефектами решетки, которые возникают в иллите, входящем в состав этих сланцев, при сорбции цезия [16].

Опубликованы [17] термодинамические данные, полученные на вермикулите следующего состава:



Полная емкость, равная 0,8 мг-экв/г (что соответствует ~50%-ному содержанию истинного вермикулита), увеличивается при кипячении в 0,2 М растворе MgCl<sub>2</sub> до 1,45 мг-экв/г — величины, характерной для чистого вермикулита. Изучение ионного обмена на литиевой форме вермикулита проводили на колонках при температурах до 90° и в статических условиях при

температурах до 300°. При исследовании применяли нейтральные и щелочные растворы, причем даже в последних при 300° не наблюдалось разрушения каркаса. Как установлено, калий сорбируется необратимо, а обмен в системе литий — натрий протекает

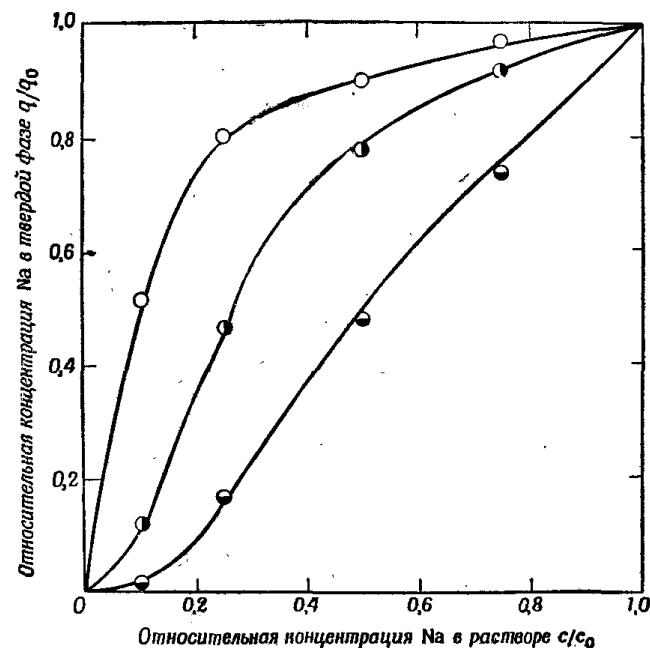


Рис. 7. Изотермы обмена системы литий — натрий на вермикулите из 0,05 н. нейтральных растворов [5].

○ 25°,  $K=7,68$ ; ◐ 80°,  $K=2,23$ ; ● 300°,  $K=0,69$ .

обратно и в нейтральных, и в щелочных растворах во всем интервале температур (рис. 7). Коэффициент селективности уменьшается с повышением температуры, так как в этом случае ионы менее гидратированы и различие в ионных радиусах (а следовательно, и в степенях сродства) менее ощутимо. Термодинамические константы обмена в системе Li<sup>+</sup>—Na<sup>+</sup> представлены в табл. 6.

Как показано в работе [18], кинетика катионного обмена натрия на вермикулите определяется диффузией частиц [19] и не зависит от концентрации



Таблица 6

Термодинамические данные обмена в системе литий — натрий на вермикулите [17]

Система <sup>1</sup>	Концентрация раствора, н.	Температура, °С	K
LiV + Na <sup>+</sup>	0,02	80	2,01
NaV + Li <sup>+</sup>	0,02	80	0,49
LiV + Na <sup>+</sup>	0,05	25	7,68
		80	2,23
		300	0,69 <sub>5</sub>
NaV + Li <sup>+</sup>	0,05	80	0,43

<sup>1</sup> V — каркас вермикулита.

раствора, за исключением области высоких концентраций. Скорость обмена уменьшается с увеличением размера ионов и для щелочноземельных элементов коррелируется с изменениями энтропии гидратации.

### Ионообменное равновесие на каолините

Вследствие низкой емкости каолинита и агрегации его частиц, зависящей от состава контактируемого раствора, статические методы и методы с применением обычных колонок не пригодны для исследования равновесной сорбции на каолините. Чтобы преодолеть эти трудности, Тамерс и Томас [20] медленно пропускали питающий раствор через непрерывно перемешиваемую суспензию, поддерживая таким образом состав внешнего раствора приблизительно постоянным. В растворах галогенидов щелочных металлов обмен катионов и анионов протекал одновременно. Хотя, как показали опыты по изотопному обмену, равновесие между раствором и твердым веществом устанавливается очень быстро, обменная емкость уменьшается со временем и ее конечная величина зависит от природы и концентрации применяемого катиона (рис. 8). Эти результаты можно легко

объяснить, предположив, что обмен происходит на гранях и поверхностях кристаллов, поскольку емкость в этом случае будет изменяться в соответствии со степенью хлопьеобразной коагуляции. При контакте с соевым раствором частицы медленно агрегируются,

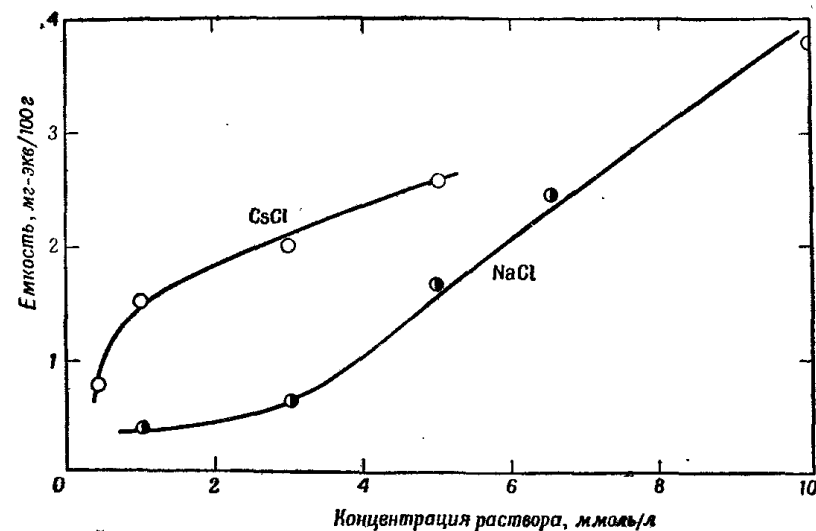


Рис. 8. Зависимость катионообменной емкости суспензии каолинита от природы и концентрации равновесного раствора [20].

что приводит к уменьшению числа обменных мест и, как следствие, к выделению катионов в раствор. При увеличении концентрации солей степень агрегации уменьшается, что вызывает увеличение емкости; в случае цезия это более заметно, чем для натрия, благодаря большей селективности глины к первому. Тот факт, что и катионо- и анионообменные емкости увеличиваются по мере увеличения концентрации солей, подтверждает, что обмен происходит на поверхности. Однако отклонение от простого соотношения 1:1 для анионо- и катионообменных емкостей указывает, что эта модель в количественном отношении неточна. Качественные различия в формах кривых для хлоридов цезия и натрия пытались объяснить различными способами агрегации, определяю-

щими различное число свободных для обмена мест, однако экспериментальных данных для получения точной картины недостаточно.

Различия в поведении, наблюдаемые при обмене катионов и анионов, можно объяснить тем, что катионы участвуют в обмене, связанном со слабой степенью изоморфного замещения, в равной степени, как и в обмене в сфере поверхностных гидроксильных групп, а анионы участвуют только в обмене на поверхности. В течение нескольких лет существовала иная гипотеза [21], согласно которой катионный обмен на каолините объясняется небольшой, но измеримой степенью изоморфного замещения; последние исследования на тальке и пирофиллите подтверждают эту точку зрения [22]. Состав талька выражается идеальной формулой  $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ , и в выбранном образце происходило замещение кремния на алюминий и железо с участием катионов натрия и калия, уравнивающих заряд. Образцы, переведенные в  $H^+$ -форму с помощью электролиза, давали при титровании раствором едкого натра емкость, равную  $0,0023 \text{ мг-экв/г}$ , независимо от размера частиц. Однако каолинит и пирофиллит имеют емкости  $0,01$ — $0,06$  и  $0,04 \text{ мг-экв/г}$  соответственно, причем зависящие от размера частиц. Пирофиллит имеет структуру, сходную со структурой талька, с той лишь разницей, что магний замещается алюминием. Тот факт, что алюминий (ионный радиус  $0,57 \text{ \AA}$ ) может заместить кремний ( $0,57 \text{ \AA}$ ) в тетраэдрических слоях, а магний ( $0,78 \text{ \AA}$ ) не может, обуславливает большую емкость каолинита и пирофиллита по сравнению с тальком. Однако в настоящее время нет достаточных данных, чтобы сделать выбор между двумя различными механизмами; вероятно, в каолините могут иметь место оба механизма.

### Органические производные глинистых минералов

Органические катионы, такие, как алкилзамещенные ионы аммония, могут также обмениваться с соответствующими глинами, если пространственные

факторы не мешают этому обмену; в результате получают материалы, эффективно сорбирующие газы. В то время как глины обычно не поглощают неполярные молекулы, введение органического катиона

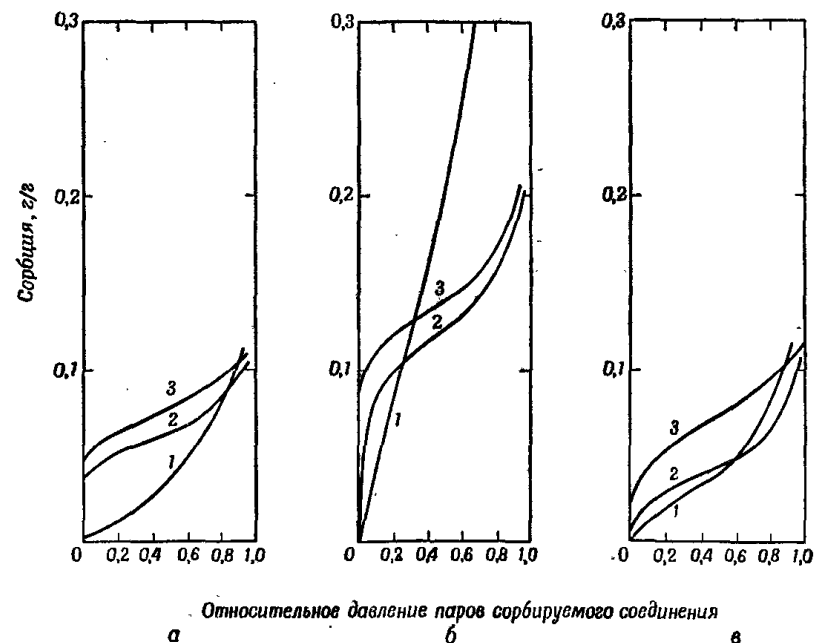


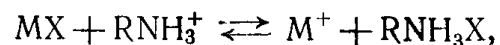
Рис. 9. Изотермы сорбции *n*-гептана, бензола и изооктана на тетраметиламмоний-, метиламмоний- и диметилдокодециламмонийных производных монтмориллонитов [23].

*a* — *n*-гептан; *b* — бензол; *в* — изооктан. 1 — бентонит-34; 2 —  $NH_4CH_3^+$ ; 3 —  $N(CH_3)_4^+$ .

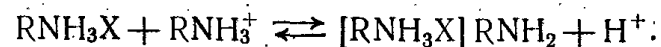
может привести к решению этой задачи двумя различными путями. Во-первых, малые почти сферические катионы, такие, как алкилзамещенные ионы четвертичного аммония, удерживаются слоями решетки на расстоянии, приблизительно равном диаметру ионов; расстояние между отдельными катионами примерно такое же. Образованные таким образом слоистые полости создают каналы, в которых могут сорбироваться постоянные газы, парафиновые и ароматические углеводороды. Во-вторых, обмен длинноцепочечных

моноалкиламмониевых ионов  $\text{NH}_3\text{R}^+$  при заполнении слоистых пространств может привести к сорбции углеводов путем перемешивания цепочек углеводов с цепочками обменивающихся катионов. Различие между двумя типами адсорбции проявляется в виде различных форм изотерм, наблюдаемых в этих двух случаях [23] (рис. 9). Стерические факторы позволяют использовать соответствующие производные глины для хроматографических разделений углеводов, а высокая степень специфичности позволяет в некоторых случаях разделить изомеры, например ксилолы. Поглощение длинноцепочечных алкиламмониевых ионов глинами делает последние менее гидрофильными по мере увеличения длины цепочки алкильного заместителя, и при длине цепочки 8—10 углеродных атомов глины становятся настолько органифильными, что поглощение катионов из раствора значительно превышает обычную полную емкость [24]. Было показано, что в последнем случае избыток сорбированного свободного амина удерживается преимущественно силами Ван-дер-Ваальса; при этом реакции протекают следующим образом:

а) поглощение до полной емкости



б) поглощение до значений емкости, превышающих полную



Протекание реакции (б) подтверждается уменьшением pH раствора, обусловленным выделением в раствор иона водорода при превышении полной емкости.

#### Зависимость ионообменных свойств от набухания глинистых минералов

Способность к набуханию в воде обусловлена главным образом межплоскостной катионной плотностью, которая часто определяет легкость обмена, по-

скольку силы, действующие между слоями, зависят в значительной степени от количества катионов на единицу поверхности. Из данных, приведенных в табл. 7, видно, что по мере увеличения площади, приходящейся на катион, степень набухания и обмена

Таблица 7

Плотность межплоскостных катионов в глинистых минералах в зависимости от набухания в дистиллированной воде [29]

Минерал	Удельная поверхность катиона, $\text{Å}^2$	Набухаемость в воде, $\text{Å}$	
		$\text{Na}^+$ -форма	$\text{Ca}^{2+}$ -форма
Маргарит	12	0	0
Мусковит	24	1,9	2,8
Глауконит	31	3,8	2,8
Иллит	32	4,2	2,8
Вермикулит	36	5,1	4,3
Нонтронит	46	$\infty$	9,2
Монтмориллонит	75	$\infty$	9,6
Гекторит	100	$\infty$	10,6
Пирофиллит	$\infty$	0	0

также увеличивается, а когда концентрация межслоевых катионов очень высока (как в слюдах) или близка к нулю (как в пирофиллите), то обмен и набухание очень малы. Для глин с умеренной плотностью катионов и хорошей набухаемостью, например для монтмориллонита, степень набухания в раство-

рах солей увеличивается как функция  $C^{-\frac{1}{2}}$ , где  $C$  — концентрация воды. При введении органических катионов в глину степень набухания зависит от отношения между площадью, приходящейся на катион (вычисляется из обменной емкости), и геометрической площадью последних. Если свободная площадь сравнима с площадью поверхности иона, то катионы будут укладываться параллельно плоскостям, но поскольку свободная площадь уменьшается в соответ-

ствии с размерами ионов, то эти катионы начинают укладываться под различными все время увеличивающимися углами и в предельном случае они укладываются вертикально. Степень набухания ионообменников, у которых катионы с длинными органическими цепочками размещены подобным образом, может быть очень большой. Способность таких производных поглощать органические жидкости (см. выше) позволяет применять большинство из них в роли сгустителей и гелеобразующих агентов, как, например,

Таблица 8

Обменные емкости и набухаемость некоторых слюдообразных минералов [28]

Минерал	Катион, присутствующий в минерале	Обменная емкость, мг-экв/г		Катионная форма минерала, набухающая в воде или в органических растворах
		неорганические ионы	тяжелые амины или диамины	
Маргарит	$\text{Ca}^{2+}$	$\leq 5$	$\leq 380$	$[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_x\text{NH}_3]^{2+}$ , $x > 10$
Мусковит	$\text{K}^+$	$\leq 5$	$\leq 250$	$[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_x\text{NH}_3]^{2+}$ , $x > 8$ ,
Биотит	$\text{Na}^+$ , $\text{Li}^+$			$\text{RNH}_3^+$ , $\text{R}_2\text{NH}_2^+$ ниже $30^\circ$ ; неорганические ионы, кроме $\text{K}^+$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{Rb}^+$ , $\text{Cs}^+$ , $\text{Ti}^+$
Иллит	$\text{K}^+$ ( $\text{Na}^+$ , $\text{Li}^+$ )	$\leq 35$	$\leq 200$	Как в мусковите
Вермикулит	$\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$ , ( $\text{Na}^+$ )	100—170	100—170	Все катионы, кроме $\text{K}^+$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{Rb}^+$ , $\text{Cs}^+$ , $\text{Ti}^+$
Монтмориллонит	$\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Na}^+$ , ( $\text{K}^+$ )	60—120	60—120	Все катионы

бентонит-34 (диметилдиоктадециламин бентонита — производное бентонита, принадлежащего к группе монтмориллонитов).

Интересно отметить, что катионы с длинной органической цепочкой могут полностью, хотя и медленно, заместить межплоскостные катионы даже в слюдах и альбите. При этом органические производные слюды проявляют гораздо более высокую емкость по отношению к неорганическим катионам, чем исходные слюды, поскольку протеканию обмена способствует высокая степень разделения указанных производных (табл. 8).

#### Возможные пути использования глин в качестве ионообменников

Несмотря на то что устойчивость глин в растворах кислот невелика, они были предложены для использования в качестве ионообменников в тех случаях, когда имеет значение их дешевизна, специфичность, а также устойчивость по отношению к радиации и нагреванию в водной среде. Монтмориллонит предложили использовать при переработке радиоактивных сбросных растворов, но из-за малых размеров его частиц для получения материала, который можно использовать в больших колонках, необходима некоторая предварительная обработка. Из двух изученных процессов один заключается в выдавливании материала из водяной пульпы в ионообменную колонку [25], другой — в смешивании глины со связующим раствором, например с этилортосиликатом, с последующим разложением смеси при нагревании. Последняя операция, однако, приводит к некоторой потере емкости [26]. Оба этих метода имеют свои недостатки, и, кроме того, полученные продукты неустойчивы в водных средах при высоких температурах. Согласно третьему способу [27], монтмориллонит отмывается разбавленными растворами кислоты и щелочи, удаляются частицы диаметром  $< 2$  мк и далее при рН 1 осаждаются хлопьевидный осадок, который отделяется центрифугированием. Затем 2%-ная

суспензия в течение трех недель подвергается электродиализу с применением дистиллированной воды для удаления ионов хлора. Полученная суспензия медленно испаряется досуха при температуре 70°. Твердое вещество размалывают, просеивают; в результате получается материал, состоящий из ориентированных агрегатов, в которых плоскости кристаллов параллельны внутренним слоям. В другом варианте хлопьевидный осадок сушат неполностью и прессуют для получения волокнистого материала с 50%-ной влажностью. Считают, что агрегаты, находящиеся в H<sup>+</sup>-форме, устойчивы в водных растворах при 300° и ионы водорода, содержащиеся в них, могут обратимо заменяться другими катионами. Так, емкость этого ионообменника по отношению к барию составляет приблизительно 1 мг-экв/г и при температуре 100°, и при 250°.

Вермикулит, также пригодный для данных целей, имеет, вероятно, то преимущество, что он не требует предварительной обработки. Для достижения наибольших скоростей обмена нужно использовать его расслоенную форму.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Grim R. E., Clay Mineralogy, McGraw-Hill, London, 1953.
2. Barshad I., *Am. Mineralogist*, **33**, 655 (1948); **34**, 675 (1949).
3. Martin J. C., Overstreet R., Hoagland D. R., *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **10**, 94 (1946).
4. Schachtschabel P., *Kolloid-Beih.*, **51**, 199 (1940).
5. Faucher J. A., Southworth R. W., Thomas H. C., *J. Chem. Phys.*, **20**, 157 (1952); Faucher J. A., Thomas H. C., *J. Chem. Phys.*, **22**, 258 (1954); Gaines G. L., Thomas H. C., *J. Chem. Phys.*, **23**, 2322 (1955).
6. Merriam C. N., Thomas H. C., *J. Chem. Phys.*, **24**, 993 (1956).
7. Amphlett C. B., McDonald L. A., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **2**, 403 (1956); **6**, 145 (1958).
8. Gaines G. L., Thomas H. C., *J. Chem. Phys.*, **21**, 714 (1953); Argersinger, Davidson, Bonner, *Trans. Karisak Akad. Sci.*, **53**, 404 (1950); Ekedahl, Högföldt, Silén, *Acta Chem. Scand.*, **4**, 556 (1950).

9. Leibenguth J. P., Wey R., *Compt. rend.*, **251**, 715 (1960).
10. Frysinger G. R., Thomas H. C., *J. Phys. Chem.*, **64**, 224 (1960).
11. Gardiner R. F., Shorey E. C., *J. Ind. Eng. Chem.*, **9**, 589 (1917); Jackson M. L., Truog E., *Soil. Sci. Soc. Am. Proc.*, **4**, 136 (1939).
12. Kelley W. P., Jenny H., *Soil Sci.*, **41**, 367 (1936); Schachtschabel P., *Kolloid-Beih.*, **51**, 199 (1940).
13. Gaines G. L., *J. Phys. Chem.*, **61**, 1408 (1957).
14. Gaines G. L., Rutkowski C. P., *J. Phys. Chem.*, **61**, 1439 (1957).
15. Frysinger G. R., *Proc. Natl. Conf. Clays and Clay Minerals*, **8**, 116 (1960).
16. Tamura T., Jacobs D. G., *Health Phys.*, **2**, 391 (1960).
17. Wilhelm E., *Thesis, Strasbourg*, 1962.
18. Keay J., Wild A., *Soil Sci.*, **92**, 54 (1961).
19. Kitchener J. A., *Ion-Exchange Resins*, Methuen, London, 1957, ch. 4.
20. Tamers M. A., Thomas H. C., *J. Phys. Chem.*, **64**, 29 (1960).
21. Robertson R. H. S., Brindley G. W., Mackenzie R. C., *Am. Mineralogist*, **39**, 118 (1954).
22. Kingery W. D., Halden F. A., Kurkijan C. R., *J. Phys. Chem.*, **59**, 378 (1955).
23. Barrer R. M., Kelsey K. E., *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 452, 625 (1961).
24. Cowan C. T., White D., *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 691 (1958).
25. Hatch L. P., *Am. Scientist*, **41**, 410 (1953); Ginell W. S., Martin J. J., Hatch L. P., *Nucleonics*, **12** (12), 14 (1954).
26. Beirne T., Grover J. R., Hutcheon J. M., *U. K. A. E. A. Report AERE CE/R — 1658* (1955).
27. Platzer R., Bittel R., *Silicates Ind.*, **24**, 550 (1959); C.E.A., франц. пат. 1208497 (1960).
28. Weiss A., *Z. anorg. Chem.*, **297**, 17 (1958).
29. Barrer R. M., *Chem. Ind. (London)*, 1258 (1962).

#### ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Фомин В. В., Канд. дисс., М. (1941). Действие водных растворов солей цезия на силикаты и алюмосиликаты.
- Кокотов Ю. А., Попова Р. Ф., Урбанюк А. П., *Радиохимия*, **3**, 199 (1961).
- Кокотов Ю. А., Попова Р. Ф., Лю Цзин-чжи, Мао Ши-ци, *Радиохимия*, **4**, 227 (1962).

- Сорбция долгоживущих продуктов деления почвами и глинистыми минералами.
- Ojima, Tsutomu, Toratani, Hirokazu, Fujimoto, Hiroshi, Ann. Rept. Radiat. Center Osaka Prefect., 3, 125 (1962).  
Влияние активности на сорбцию рубидия и кальция бентонитом.
- Bodenheimer W., Heller L., Kirson B., Variv S., Clay Minerals Bull., 5, 145 (1962).  
Металлоорганические комплексы глины. Часть II.
- Jacobs D., Internat. Clay Conf., Stockholm, 1963, Vol. 1, Oxford — London — New York — Paris, Pergamon Press, 1963, p. 239.  
Влияние расщепляющих кристаллическую решетку катионов на сорбцию цезия гидробиотитом.
- Coleman N. T., Craig D., Lewis R. J., Soil Sci. Soc. Am. Proc., 27, 287 (1963).  
Глины. Ионообменные реакции цезия.
- Waggener R. M., Wimpster K., Trans. Faraday Soc., 59, 959 (1963).  
Соотношение между степенью ионного обмена и внутрислойной сорбцией в алкиламмониевых монтмориллонитах.

## ЦЕОЛИТЫ

Цеолиты образуют другую группу алюмосиликатных минералов, построенных из тетраэдрических группировок  $AlO_4^{5-}$  и  $SiO_4^{4-}$  с общими углами, ребрами и гранями, образующих плотную структуру. Подобно глинистым минералам, они имеют отчетливо различаемое кристаллическое строение. В зависимости от строения и типа связи цеолиты существуют в виде волокнистых, слоистых или жестких трехмерных структур. Первые два класса цеолитов имеют строение, аналогичное волокнистым глинистым минералам (например, аттапульгиту, сепиолиту) и типичным слоистым глинистым минералам и слюдам соответственно. Третий класс цеолитов с сильной ковалентной связью по всем трем направлениям не имеет аналогов среди глинистых минералов. Цеолиты этого класса имеют прочную трехмерную кристаллическую решетку, которую обычно используют при описании цеолитов; ионообменные свойства этого класса цеолитов исследованы особенно детально, в частности этому посвящена работа Баррера с сотр. [1].

С точки зрения стехиометрии цеолиты можно рассматривать как производные соединения  $(SiO_2)_n$ , в котором кремний в различной степени замещен алюминием; суммарный отрицательный заряд, так же как в глинистых минералах, уравнивается введением эквивалентного числа катионов. В состав цеолита также могут входить молекулы воды и такие неструктурные анионы, как сульфат, карбонат и сульфид. Однако данное упрощенное описание не вскрывает сложных особенностей их строения и не дает никакого представления о тонких деталях, определяющих ионообменные свойства этих материалов, гораздо более сложные, чем в случае глинистых минералов. Первые два типа цеолитов имеют много общих свойств. Правильная по форме трехмерная решетка цеолитов

третьего типа определяется стехиометрической формулой в отличие от менее правильной решетки глинистых минералов, состав которой зависит от степени изоморфного замещения. В результате такого жесткого строения цеолитов этого типа их решетка не может набухать и вмещать в себя ионы, размер которых превышает определенную величину.

В табл. 9 [1] приведены некоторые типичные цеолиты и указаны их ионообменные емкости. Ссылка на эти данные приводится также при описании анионообменных смешанных окислов (см. стр. 117), которые формально можно считать аналогами цеолитов.

Детальное исследование строения цеолитов [1] позволило установить, что многогранники в них размещаются таким образом, что в решетке возникают каналы, позволяющие ионам проникать внутрь нее. Эти каналы могут пересекаться либо не пересекаться, могут проходить сквозь весь каркас либо заканчиваться внутри него. Диаметры каналов определяются структурой цеолита и изменяются даже по длине отдельного канала. Внутри решетки имеются почти сферические полости, которые могут с помощью каналов соединяться с наружной поверхностью. Внутри этих полостей и каналов размещаются катионы, неструктурные анионы (если они имеются) и молекулы воды. Очевидно, что катион, присутствующий в первоначальной структуре с момента синтеза цеолита, может обмениваться только в том случае, если размеры каналов позволяют ему свободно диффундировать во внешний раствор. Однако подобный обмен происходит только при условии, что диаметр обменивающихся ионов сопоставим с диаметром канала, т. е. если они могут диффундировать из раствора в решетку. Число свободных мест в ионообменнике ограничено также из-за присутствия молекул воды и анионов внутри самих каналов. Помимо чисто термодинамических факторов, от которых зависит селективность, существуют возможности изменения в широких пределах стерических факторов, влияющих на поведение ионообменника. Измеренный для ряда цеолитов интервал изменений диаметра каналов довольно

Таблица 9

Состав и ионообменные емкости некоторых цеолитов [1]

Цеолит	Состав <sup>1</sup>	Емкость <sup>2</sup> , мг-экв/г
<b>а) Волокнистые</b>		
Эдингтонит	Ba [Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ] · 4H <sub>2</sub> O	3,90
Натролит	Na <sub>2</sub> [Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ] · 2H <sub>2</sub> O	5,30
Сколесит	Ca [Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ] · 3H <sub>2</sub> O	5,00
<b>б) Слоистые</b>		
Стилбит	(Na, Ca <sub>1/2</sub> ) [AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ] · 3H <sub>2</sub> O	3,20
Хейландит	Ca [Al <sub>2</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>16</sub> ] · 5H <sub>2</sub> O	3,30
<b>в) Трехмерные</b>		
Аиальцит	Na [AlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ] · H <sub>2</sub> O	4,50
Морденит	(Ca <sub>1/2</sub> , Na) [AlSi <sub>5</sub> O <sub>12</sub> ] · 3,3H <sub>2</sub> O	2,30
Шабазит	(Ca <sub>1/2</sub> , Na) [AlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ] · 3H <sub>2</sub> O	4,00
Фюзит	(Ca, Na <sub>2</sub> ) [Al <sub>2</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>14</sub> ] · 6,6H <sub>2</sub> O	3,90
<b>г) Типа полевого шпата</b>		
Люсит	K [AlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ]	4,60
Содалит	Na [AlSiO <sub>4</sub> ] · 2/3 NaCl	9,20
Ультрамарин	Na [AlSiO <sub>4</sub> ] · 1/3 Na <sub>2</sub> S <sub>x</sub>	8,30
Канкринит	(Na, Ca <sub>1/2</sub> ) [AlSiO <sub>4</sub> ] · 2/3 (Na <sub>2</sub> , Ca) CO <sub>3</sub>	10,90

<sup>1</sup> Каркасная часть соединений заключена в квадратные скобки. Действительные формулы могут отличаться от приведенных вследствие переменного содержания воды или изоморфных замещений типа NaAl ↔ Si.

<sup>2</sup> Емкости получены для гидратированных форм.

широк, и в некоторых случаях наблюдается заметная разница между максимальными и минимальными размерами каналов данного материала (табл. 10). Жесткость структуры отчетливо иллюстрируется приблизительно постоянными размерами элементарных ячеек для различных катионных форм одного и того же минерала (табл. 11). Наибольшие изменения наблюдаются у минералов с малыми каналами, например ~5%-ное в ультрамарине и ~0,8%-ное в шабазите и фюзите.

Таблица 10  
Диаметры свободных полостей некоторых цеолитов [1]

Цеолит	Максимальный диаметр, Å	Минимальный диаметр, Å
Содалит	~ 6,6	~ 2,2
Шабазит	~ 7,3	~ 2,2—3,2
Сита типа Linde	~ 11,8	~ 4,2
Фюзит	~ 12	~ 9

Таблица 11  
Размеры элементарных ячеек некоторых катионных форм цеолитов [1]

Цеолит	Катионная форма	Размеры элементарной ячейки, Å		
		c	a	c/a
Ультрамарин (кубическая)	75% Li <sup>+</sup> , 25% Ag <sup>+</sup>	8,7		
	Ag <sup>+</sup>	8,97		
	Na <sup>+</sup>	9,05		
	80% K <sup>+</sup> , 20% Ag <sup>+</sup>	9,25		
Шабазит (гексагональная)	Na <sup>+</sup>	15,25	13,90	1,097
	Ag <sup>+</sup>	15,10	13,86	1,089
	Ca <sup>2+</sup>	15,00	13,85	1,083
	Ba <sup>2+</sup>	15,20	13,86	1,089
Фюзит (кубическая)	Na <sup>+</sup>	24,89		
	K <sup>+</sup>	25,03		
	Ag <sup>+</sup>	24,91		
	Tl <sup>+</sup>	25,06		
	Ca <sup>2+</sup>	24,87		
	Sr <sup>2+</sup>	25,01		
Ba <sup>2+</sup>	24,98			

Цеолиты как молекулярные сита

Пористое строение цеолитов позволяет использовать их для сорбции газов и паров при соответствующих температурах, если размеры каналов и полостей

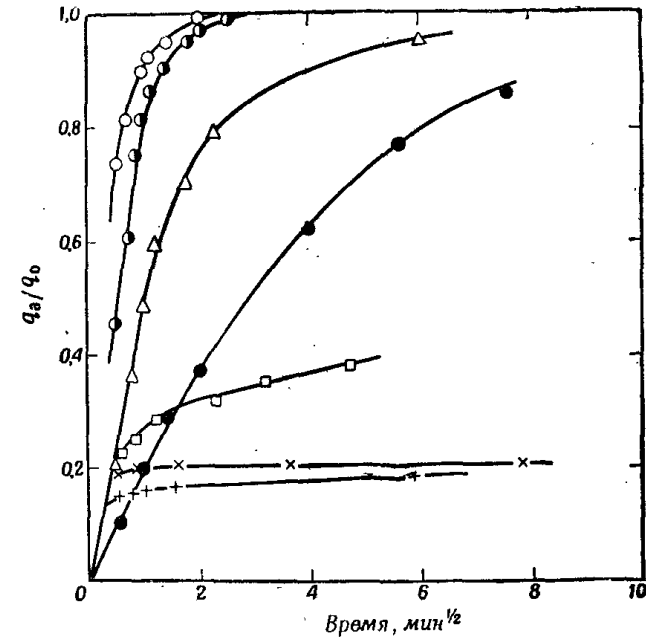


Рис. 10. Относительные скорости сорбции различных газов на Ca<sup>2+</sup>-форме морденита при -185° [3]. Для сравнения представлена сорбция кислорода при -78°.  
○ Ne, ● H<sub>2</sub>, ● He, □ O<sub>2</sub>, × N<sub>2</sub>, + Ar, △ O<sub>2</sub> при -78°.

пригодны для этих целей. Благодаря жесткости структуры и легкости, с которой могут изменяться размеры каналов при изменении ионной формы цеолита, их специфичность в отношении сорбции газов может быть изменена почти до желаемой степени [2]. На рис. 10 и 11 представлены скорости диффузии ряда газов в морденит и одного и того же газа (аргона) в различные катионные формы морденита [3]. На этих рисунках сорбция газа представлена как функция  $(\text{время})^{1/2}$ ; это сделано для удобства, так как



найденно, что первоначально сорбция подчиняется параболическому закону (см. стр. 88). Наиболее характерные черты процесса сорбции, представленного на рисунках, таковы: 1) для данной катионной формы сорбента сорбция уменьшается с ростом диаметра

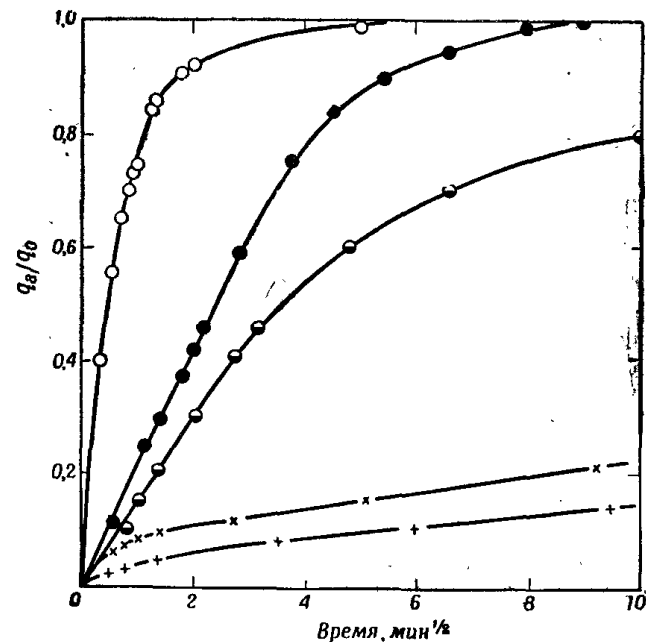


Рис. 11. Относительные скорости сорбции аргона при  $-78^\circ$  на различных катионных формах морденита [3].

○  $\text{Li}^+$ , ●  $\text{Na}^+$ , ◐  $\text{Ba}^{2+}$ , ×  $\text{K}^+$ , +  $\text{Ca}^{2+}$ .

атома или молекулы газа, причем большие молекулы могут вообще не сорбироваться; 2) для данного газа сорбция понижается, если диаметр канала уменьшается за счет увеличения диаметра катиона, находящегося в нем, или за счет введения внутрь каналов молекул воды и анионов.

Измерения теплот сорбции бензола и *n*-гексана на различных катионных формах Linde Sieves A и X при температурах от  $260$  до  $482^\circ$  показывают, как резко меняется сорбируемость, когда натрий заме-

щается другими катионами [21]. Для  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ -форм указанных сит теплоты сорбции равны  $16,0$  и  $12,0$  ккал/моль для бензола и *n*-гептана соответственно, в то время как значения теплот сорбции бензола  $\text{Me}^{2+}$ -формами равны  $11,6$  ( $\text{Mg}^{2+}$ ),  $21,8$  ( $\text{Ca}^{2+}$ ),  $11,2$  ( $\text{Zn}^{2+}$ ),  $23,3$  ( $\text{Sr}^{2+}$ ),  $24,0$  ( $\text{Cd}^{2+}$ ) и  $10,0$  ( $\text{Ba}^{2+}$ ). Высокое значение теплоты сорбции, наблюдаемое для кадмиевой формы, приводит к очень высоким отношениям ретенций для смесей бензол — *n*-гексан и гексен-1 — *n*-гексан и наводит на мысль, что эта форма материала окажется пригодной для газовой хроматографии при высоких температурах.

В соответствии с минимальными размерами диаметров промежуточных каналов Баррером [2] были введены три категории молекулярных сит. Однако следует отметить, что эта классификация не точна, так как сорбционная способность некоторых сит, имеющих каналы больших размеров, но вода из которых полностью удалена, может быть сходна с сорбционной способностью цеолитов, имеющих узкие каналы. При тщательном выборе катионных форм цеолита их можно эффективно использовать для широкого ряда хроматографических разделений. Область применения данного метода может быть значительно расширена путем использования его при различных температурах, так как две молекулы, сорбирующиеся с одинаковыми скоростями при одной температуре, могут иметь совершенно разные скорости сорбции при понижении температуры сорбции. Так как сорбционная емкость цеолитов обычно намного больше для полярных молекул, чем для неполярных, то разделить эти две группы соединений очень легко. Это различие в сорбции позволяет использовать цеолиты для осушки газов. Создание в последние годы молекулярных сит типа Linde (см. стр. 75) позволило проводить такие процессы в заводских масштабах. Более того, при использовании для осушки газов молекулярные сита имеют большие преимущества по сравнению с такими реагентами, как активированная окись алюминия и силикагель, в особенности там, где требуется эффективно

осушать большие объемы газов при повышенных температурах. Два основных типа таких осушителей (тип 4А и 5А) выпускаются промышленностью. Первый с диаметром канала  $\sim 4$  Å сорбирует большую группу полярных молекул ( $H_2O$ ,  $H_2S$ ,  $SO_2$ ,  $CO_2$ ,  $NH_3$ ), постоянных газов ( $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CH_4$ ) при низких температурах,  $C_2$ -углеводороды и низшие спирты. Осушитель типа 5А имеет диаметр канала  $\sim 5$  Å и сорбирует, кроме того, нормальные предельные углеводороды до  $C_{14}$ , нормальные олефины тяжелее, чем  $C_3$ , и нормальные спирты с более высоким молекулярным весом, но не сорбирует разветвленные предельные углеводороды и спирты, ароматические и циклические углеводороды. Молекулярные сита можно также использовать при осушке жидкостей, особенно когда молекулы последних не могут проникать внутрь ионообменника; эти сита легко регенерируются при нагревании и пропуске азота.

### Цеолиты как ионные сита

Цеолиты могут выполнять роль ионных сит, если диаметры их каналов слишком малы, чтобы катионы могли пройти через них, или если катионы достаточно велики, чтобы некоторое количество их, соответствующее числу обменных мест, могло удержаться во внутренних полостях цеолитов. В других случаях цеолит проявляет свойства полупроницаемой мембраны и для определенных пар ионов может быть достигнуто очень хорошее разделение.

Если цеолит обладает свойствами ионного сита (табл. 12), число ионов, способных к обмену, увеличивается, если структура цеолита становится более открытой, как это имеет место при переходе от ультрамарина к фюзиту; причем последний может захватывать не только более тяжелые катионы щелочных металлов, но также большие органические катионы и катионы двухвалентных металлов, которые плохо обмениваются в более плотных структурах. У фюзита степень обмена щелочноземельных элементов уменьшается в таком порядке:  $Ba^{2+} > Sr^{2+} >$

Таблица 12

Сравнение сорбируемости одновалентных катионов различными цеолитами [1]

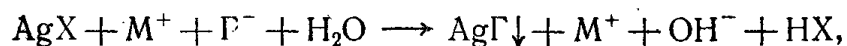
Ионообменник	Степень сорбируемости					
	нет	ничтожная	слабая	средняя	значительная	сильная
Ультрамарин	$Cs^+$		$NH_4^+$ , $Rb^+$		$Li^+$ , $Na^+$ , $Tl^+$	$Na^+$ , $Ag^+$
Анальцит	$Cs^+$		$Li^+$	$Rb^+$ , $H^+$		$Na^+$ , $K^+$ , $NH_4^+$ , $Tl^+$ , $Ag^+$
Морденит				$Li^+$	$K^+$ , $CH_3NH_3^+$	$H^+$ , $Na^+$ , $NH_4^+$
Шабазит					$Li^+$ , $Cs^+$ , $CH_3NH_3^+$	$H^+$ , $Na^+$ , $K^+$ , $NH_4^+$ , $Ag^+$
Фюзит		$N(C_2H_5)_4^+$	$N(CH_3)_4^+$ , $NH(CH_3)_3^+$		$NH_2(CH_3)_2^+$ , $NH_3CH_3^+$	$H^+$ , $NH_4^+$ , $Na^+$ , $K^+$ , $Rb^+$ , $Cs^+$ , $Tl^+$ , $Ag^+$

$>Ca^{2+} > Mg^{2+}$ , если считать, что ионы гидратированы. Однако в более плотных структурах, таких, как ультрамарин, наблюдаемое сродство к катионам щелочных металлов соответствует их негидратированному состоянию. Следует отметить, что среди цеолитов, помещенных в табл. 12, негидратированным является только один ультрамарин (см. табл. 9).

Это свойство ионных сит позволяет проводить некоторые специфические разделения. Например, на

анальците свободно протекает обмен ионов рубидия ( $r=1,48 \text{ \AA}$ ) и не происходит обмена ионов цезия ( $r=1,63 \text{ \AA}$ ) [4], в то же время на ультрамарине протекает обмен ионов калия ( $r=1,33 \text{ \AA}$ ) и не происходит обмена ионов цезия [5]. Даже в тех случаях, когда пространственные факторы допускают обмен обоих ионов, частичное разделение может быть достигнуто благодаря тому, что скорость обмена зависит от ионных радиусов; например, скорость замещения катионов щелочных металлов ионами серебра на ультрамарине уменьшается в таком порядке:  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ . Изучение активности анальцита как ионного сита, предпринятое с целью установления возможности отделения цезия от других щелочных металлов [6], показало, что при температуре  $100^\circ$  натрий и цезий можно количественно отделить на серебряной форме анальцита; причем цезий, свободный от натрия, захватывается кристаллами, а в растворе остается натрий, свободный от цезия. Таким же образом можно количественно удалить из раствора калий, но вместе с ним удаляется и небольшое количество цезия, так как при захвате калия серебряной формой анальцита имеет место переход твердой фазы из кубической в тетрагональную форму, а последняя может захватывать цезий. При замещении серебра натрием не происходит изменений решетки (сохраняется кубическая система), и цезий в данном случае совсем не сорбируется. Частичное разделение рубидия и цезия возможно, но при этом опять наблюдается захват кристаллами ионов цезия, и к тому же рубидий в этом случае трудно выделить количественно из раствора. Можно также использовать этот вид замещения ионов для приготовления некоторых цеолитов, находящихся частично в водородной форме. Обычно их не удается получить при действии кислоты на цеолит, так как в этих условиях анионная форма каркаса химически не устойчива и разрушается с выделением осадка гидроокиси кремния, алюминий при этом переходит в раствор. Однако, если серебряную форму анальцита обработать раствором соли галогенида, слишком большой катион которой

не может входить в структуру (например,  $\text{CsCl}$ ,  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Br}$ ), при этом, как установлено, из раствора выпадает осадок галогенида серебра, а сам раствор становится щелочным [6]. В общем виде реакция может быть записана следующим образом:



где X — каркас анальцита,  $\text{M}^+$  — большой катион и F — галоген. Подобное поведение наблюдалось также и для некоторых других цеолитов (ультрамарин, канкринит, шабазит, фюзит), причем до 60% способных к обмену катионов замещалось ионами водорода. Для работы с цеолитами в водородной форме следует применять растворы, не содержащие катионов, которые могли бы захватываться их каркасом. Кроме того, катионы, которые первоначально находились в ионообменнике, должны образовывать нерастворимые соединения с анионами, находящимися в растворе. Даже в том случае, когда диаметр каналов достаточно велик, чтобы пропустить катион, объемный эффект сита может возрасти, если ионы настолько велики, что внутренний объем ионообменника недостаточен, чтобы вместить число катионов, соответствующее емкости обменника [7]. В табл. 13 представлены данные о степени замещения ионов натрия алкиламмониевыми ионами в концентрированных растворах на двух ионообменниках с открытой структурой типа Linde Sieves A и X (см. стр. 75). Степень обмена постоянно падает с ростом катиона, и если для ионов аммония она превышает 90%, то для ионов  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^+$  на Linde Sieve X и  $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$  и  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^+$  на Linde Sieve A сорбция исключена, так как диаметр каналов для них слишком мал. Число ионов  $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ , которые могут находиться в полостях элементарной ячейки Linde Sieve X, можно считать равным  $\sim 30$ , так как это число соответствует полной емкости для неопентана  $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ , молекулы которого имеют такой же размер. Обменная емкость одной элементарной ячейки для натрия соответствует 82 катионам, и

Таблица 13

Степень замещения ионов натрия ионами алкиламмония на Linde Sieve X (синтетический цеолит, близкий по составу к фюзиту) [7]

Ион	Среда	Степень замещения, %	Размер ребра кубической ячейки, Å
$\text{NH}_4^+$	2 н. $\text{NH}_4\text{Cl}$	92	24,9
$\text{NH}_3\text{CH}_3^+$	2 н. $\text{NH}_3\text{CH}_3\text{Cl}$	58	24,9
$\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2^+$	1 н. $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$	37	24,9
$\text{NH}(\text{CH}_3)_3^+$	2 н. $\text{NH}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$	28	24,9
$\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$	1 н. $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Br}$	23	25,0
$\text{NH}_3\text{C}_2\text{H}_5^+$	2 н. $\text{NH}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	50	24,9
$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^+$	1 н. $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl}$	Нет	—

поэтому большие катионы могут занимать не более ~40% обменных мест. В силу необходимости сохранения электронейтральности действительное число больших катионов будет, конечно, значительно меньше, как это видно из табл. 13. Другое ограничение степени обмена следует из того факта, что замещаться будут также молекулы воды, так как органические катионы негидратированы и это с энергетической точки зрения может привести к нежелательным последствиям.

### Селективность в группах цеолитов

Даже в тех случаях, когда цеолиты не обладают свойствами ионного сита, из-за различий в термодинамических свойствах у них все же можно наблюдать заметную избирательность по отношению к некоторым ионам.

В табл. 14 представлены коэффициенты селективности  $K_B^A$  (определение см. на стр. 9) для различных пар ионов А и В [8]. Средство меняется неопре-

Таблица 14

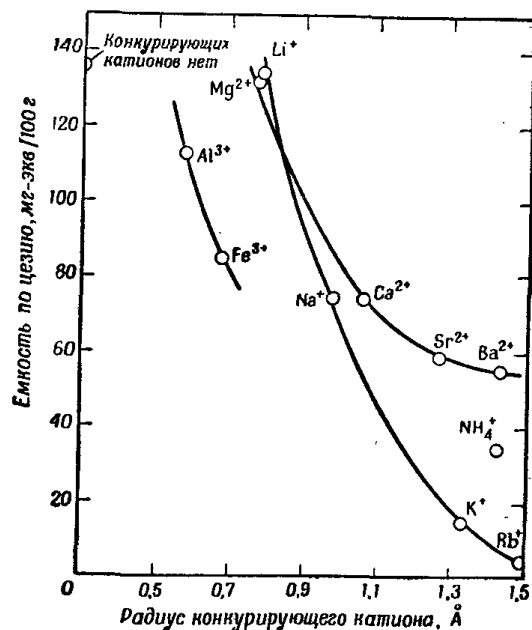
Коэффициенты селективности  $K_B^A$  различных цеолитов [8]

$\text{N}_A^1$	Содалит основной				Шабазит			Ультрамарин	Канкринит основной
	В	Na	Na	Na	Na	К	Na	Na	Na
	А	Li	К	Ag	Ag	Ag	Rb	Li	Li
$t, ^\circ\text{C}$		85	85	25	25,45	25	85	75	25, 85, 110
0,1		0,46	0,063	335	14	1,88	71,6	0,0038	13,8
0,3		0,47	0,064	335	13,0	1,27	29,2	0,0044	5,1
0,5		0,47	0,063	335	12,2	0,85	11,8	0,0053	1,9
0,7		0,47	—	335	11,4	0,57	4,7	—	0,7
0,9		—	—	335	10,6	0,38	1,9	—	0,3

<sup>1</sup> Молярная доля иона А в ионообменнике (см. стр. 10).

деленно и в некоторых случаях ( $\text{Na}^+ - \text{Rb}^+$  и  $\text{Na}^+ - \text{Ti}^+$  на шабазите) сильно зависит от катионного состава ионообменника. Для некоторых ионообменников отчетливо наблюдается определенная последовательность сорбции катионов. Так, например, для шабазита  $\text{K}^+ \gg \text{Na}^+$  для всех составов,  $\text{Ti}^+ > \text{K}^+ > \text{Ag}^+ \approx \text{Rb}^+ > \text{Na}^+$  при эквивалентной загрузке обоими катионами; для основного содалита  $\text{Ag}^+ \gg \text{Na}^+ > \text{Li}^+ > \text{K}^+$ . Несмотря на то что причины такой поразительной селективности еще не выяснены, ее можно использовать в ряде случаев. Так, например, основной содалит можно использовать в соответствующих условиях для количественного определения серебра, а клиноптилолит (см. стр. 82) — для удаления следовых концентраций цезия из растворов, содержащих большие количества натрия, и в качестве сорбента при переработке низкоактивных сбросных растворов [9]. Подобный случай известен в природе на примере концентрирования калия относительно на-

трия из морской воды минералом филлипситом, который обнаружен в глубинных морских отложениях. На рис. 12 показана высокая избирательность клиноптилолита по отношению к цезию.



Р и с. 12. Влияние конкурирующих катионов на емкость цезия при сорбции на клиноптилолите [9].

Концентрация цезия 0,01 и. Общая концентрация 1,01 и., рН 3 (для  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  рН 1,2), температура 25°. Колонка содержит 5 г минерала, размер частиц 0,25—1,0 мм.

В настоящее время избирательная сорбция цеолитов нашла применение, например для отделения изотопа франция  $\text{Fr}^{223}$  от материнского актиния и других радиоизотопов [10]. При этом многовалентные катионы  $\text{Ac}^{227}$ ,  $\text{Th}^{227}$ ,  $\text{Po}^{215}$  и  $\text{Pb}^{211}$  сорбируются, а  $\text{Fr}^{223}$ ,  $\text{Tl}^{207}$  и  $\text{Ra}^{223}$  проходят через колонку и могут быть в дальнейшем последовательно отделены друг от друга. Кроме того,  $\text{Fr}^{223}$ , образующийся при  $\alpha$ -распаде  $\text{Ac}^{227}$ , задержанного на колонке, можно через определенные

интервалы времени вымывать 0,5 н. раствором хлористого аммония. Таким образом, колонка с  $\text{Ac}^{227}$  может быть постоянным источником чистого франция.

### Молекулярные сита типа Linde — сита двойного действия

Молекулярные сита типа Linde, впервые синтезированные и изученные Бреком [11] и Баррером [12], являются интересным примером сит двойного действия, которое объясняется наличием в них каналов различного размера. Основные типы таких сит (Linde 4A в натриевой форме и Linde 5A в кальциевой форме) выпускаются промышленностью. Химический и рентгеноструктурный анализы сита Linde 4A указывают на то, что состав его отвечает следующей формуле:  $\text{Na}_{12}[\text{12AlO}_2 \cdot \text{12SiO}_2] \cdot \text{NaAlO}_2 \cdot 29\text{H}_2\text{O}$ , а сторона элементарной псевдокубической ячейки равна  $12,273 \pm 0,003 \text{ \AA}$  [13, 14]. В структурном отношении сито построено из тетраэдров  $\text{AlO}_4^{5-}$  и  $\text{SiO}_4^{4-}$ , образующих 4-, 6- и 8-членные кольца, которые соответствуют трем различным размерам клеток в решетке. Эти клетки образуют каналы следующих трех типов:

- $\alpha$ -клетка: 8-членные кольца, диаметр канала  $4,2 \pm 0,2 \text{ \AA}$ , диаметр клетки  $11,4 \text{ \AA}$ ;
- $\beta$ -клетка: 6-членные кольца, диаметр канала  $2,5 \pm 0,2 \text{ \AA}$ , диаметр клетки  $6,6 \text{ \AA}$ ;
- $\gamma$ -клетка: 4-членные кольца, с размерами настолько малыми, что ионы не могут диффундировать.

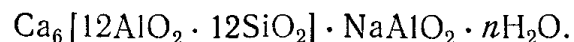
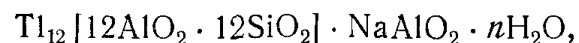
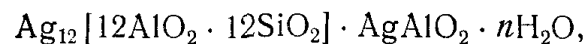
Данные рентгеноструктурного анализа показывают, что в каждой элементарной ячейке имеется одна  $\beta$ -клетка, которая, вероятно, содержит группировку  $\text{NaAlO}_2$ , как указано в приведенной выше формуле, так как эта группировка с трудом отделяется от соединения в целом. Размеры клетки почти совпадают с размерами структурных ячеек содалита. Интенсивный обмен наблюдался для ионов  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Tl}^+$ ,

Таблица 15

## Степень замещения ионов алкиламмония на Linde Sieve A [14]

Обмениваемый ион	Концентрация раствора, н.	Степень замещения, %	Число ионов $R_nN^+$ в ячейке	Число молекул $H_2O$ в ячейке
$NH_3CH_3^+$	8	77,7	10,10	12,8
$NH_3C_2H_5^+$	6	59,6	7,76	12,4
$NH_3C_3H_7^+$	6	26,0	3,38	20,3
$NH_3C_4H_9^+$	6	12,7	1,65	23,3
$NH(CH_3)_3^+$	5	14,2	1,84	27,6
$NH(CH_3)_4^+$	6	0	—	—
$N(C_2H_5)_4^+$	6	0	—	—

$Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  и  $Pb^{2+}$ , в то время как обмен с участием ионов  $NH_4^+$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  и  $Co^{2+}$  приводил к разрушению структуры [14]. В табл. 15 представлены данные о степени замещения, достигаемой при обмене алкиламмониевыми ионами. Постоянная элементарной ячейки изменяется незначительно, от 12,273 Å для NaA до 12,285 Å для T1A, тогда как содержание воды в ячейке уменьшается с увеличением радиуса катиона до 28,6 молекул для NaA ( $r_{Na} = 0,98$  Å) до 22,6 для T1A ( $r_{Tl} = 1,49$  Å). Химический анализ ионообменника, участвовавшего в обмене, показывает, что не всегда тринадцатый атом натрия, находящийся в  $\beta$ -клетке, может быть замещен. Так, например, предельные формы, полученные путем замещения натрия ионами серебра, таллия и кальция, отвечают следующим формулам:



В случае T1-формы полное замещение не происходит вследствие стерических затруднений, а в случае

Ca-формы следует учитывать действие электростатических сил, так как введение двухвалентного катиона в однозарядную  $\beta$ -клетку приводило бы к появлению незаряженной клетки в каком-то другом месте структуры и соответственно к делению заряда, невыгодному с энергетической точки зрения [15].

Рассмотрение предельных размеров радиусов обмениваемых катионов дает возможность оценить размеры каналов; полученные величины находятся в хорошем согласии с данными рентгеноструктурного анализа. Например, обмен возможен вплоть до ионов  $NH(CH_3)_3^+$  ( $r = 2,25$  Å), но с ионами  $N(CH_3)_4^+$  обмен не идет ( $r = 2,4$  Å), так как верхний предел диаметра канала находится в интервале 4,5—4,8 Å (измеренное значение равно  $4,2 \pm 0,2$  Å). Подобным образом полное замещение возможно для  $Ag^+$  ( $r = 1,26$  Å) и невозможно для  $Tl^+$  (1,44 Å), что позволяет оценить диаметр  $\beta$ -канала величиной, лежащей в интервале 2,5—2,9 Å (измеренное значение равно  $2,5 \pm 0,2$  Å). Таким образом, сито Linde 4A выполняет роль сита двойного ионного действия. Другие члены этого ряда цеолитов могут иметь различные величины отношения Al:Si в зависимости от числа катионов, приходящихся на одну ячейку. Это отношение может быть нецелым, и неполный обмен, наблюдаемый в этом случае, объясняется скорее отклонением от идеального состава, чем от истинного действия ионного сита. Из данных, помещенных в табл. 15, следует, что у длинноцепочечных алкиламмониевых ионов объемный эффект сита наблюдается в том случае, когда ион может войти в каналы в вытянутой форме. Это объясняется тем, что для замещения молекул воды, связанных с ионами натрия, оставшимися в клетках, необходимо значительно больше свободного места. Поэтому замещение таких молекул воды потребует дополнительной энергии, что приведет к росту энергии активации обмена. Количественное выражение двойного действия сит можно представить с помощью ряда изотерм, полученных для  $Na^+$ -формы сита Linde 4A [16]. Из рассмотрения этих изотерм следует, что если об-

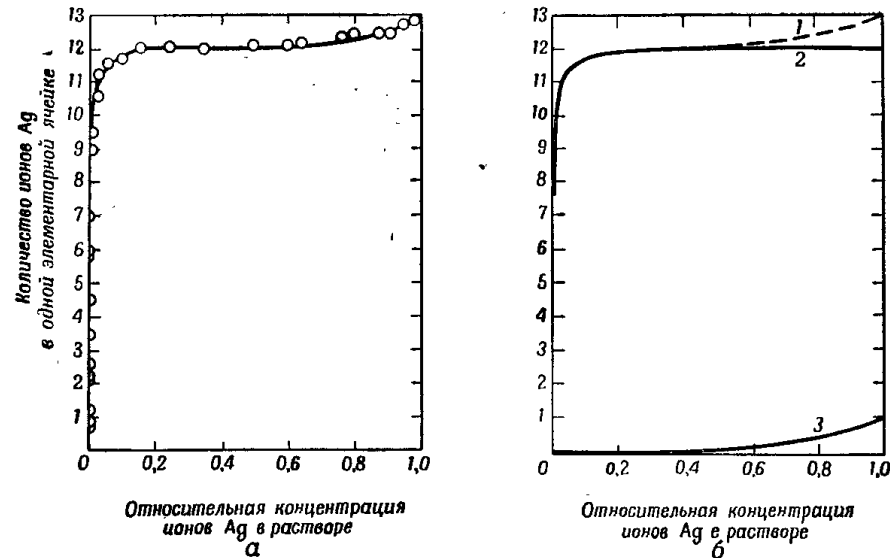


Рис. 13. Изотерма обмена системы серебро—натрий на молекулярном сите типа Linde Sieve 4A [16].

а — изотерма; б — анализ кривой согласно двум типам занимаемых мест. 1 — α-и β-положения; 2 — α-положение; 3 — β-положение.

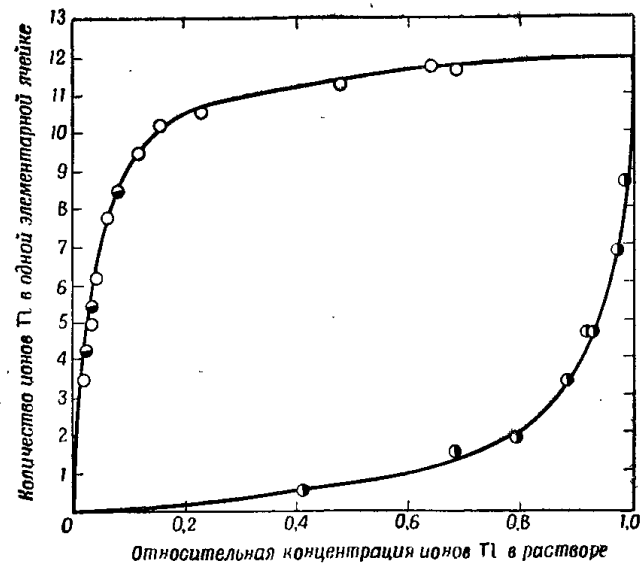


Рис. 14. Изотерма обмена систем таллий — натрий, таллий — серебро на молекулярном сите типа Linde Sieve 4A [16].

○  $Tl^+ \rightarrow Na^+$ , ●  $Na^+ \rightarrow Tl^+$ , ◐  $Tl^+ \rightarrow Ag^+$ .

мен в системе серебро—натрий протекает до конца (см. рис. 13), то в системах таллий—натрий и таллий—серебро в обмене принимают участие только двенадцать из тринадцати катионов, находящихся в каждой элементарной ячейке (см. рис. 14). Изотермы полностью обратимы, и ионообменник обладает высокой избирательностью по отношению к ионам серебра (ср. содалит, стр. 73). Сигмообразные кривые, наблюдаемые для обмена в системе серебро—натрий, были проанализированы при допущении, что обмен происходит в α- и β-положениях (см. рис. 13, б), а изотермы частичного обмена, представленные на рис. 14, — при допущении, что обмен протекал только в α-положении. Ниже представлены (табл. 15а) вычисленные на основании изложенного коэффициенты

Таблица 15а

Система	Положение	$K_A^B$	$K' = \gamma_S K_A^B$
$Tl \rightarrow Na$	α	$25,9 \pm 2,0$	$31,6 \pm 2,4$
$Tl \rightarrow Ag$	α	$0,0465 \pm 0,0042$	$0,0723 \pm 0,0065$
$Ag \rightarrow Na$	α	$535 \pm 12$ (335 для основного содалита)	$464 \pm 10$
	β	$0,136 \pm 0,15$	$0,118 \pm 0,012$

селективности  $K_A^B$  и константы действия масс  $K' = \gamma_S K_A^B$  ( $\gamma_S$  — отношение коэффициентов активности в растворе). Наличие в последней системе двух типов мест, пригодных для ионного обмена, приводит к сигмообразной форме изотерм, даже несмотря на возможность полного обмена; другие причины этого явления обсуждаются далее.

### Изотермы обмена на цеолитах

Жесткая структура, отсутствие набухания и относительно небольшое изменение содержания воды в

различных катионных формах цеолитов приводят в большинстве случаев к значительному упрощению термодинамического описания процесса обмена в цеолитах по сравнению с глинами и органическими

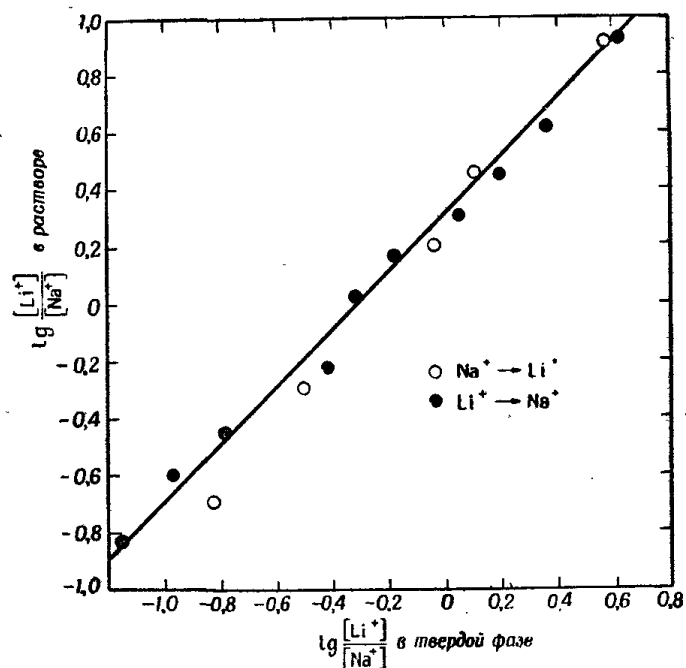


Рис. 15. Зависимость логарифмов отношений концентраций ионов в ионообменнике и растворе для обмена в системе литий — натрий на основном содалите при 85° [8].

ионообменными смолами; во многих случаях свойства цеолитов приближаются к идеальным. Для идеальной твердой фазы термодинамическая константа равновесия равна произведению коэффициента селективности и соответствующего соотношения коэффициентов активности в растворе (см. стр. 40). Например, обмен двух одновалентных ионов  $A^+$  и  $B^+$ , представленный в системе координат  $\lg [\bar{A}^+][B^+] - \lg [A^+][\bar{B}^+]$ , должен в таком случае выражаться прямой линией с наклоном, равным логарифму коэффициента селективности. Такое поведение наблюдалось

в немногих случаях, например при обмене  $Ag^+ - Na^+$  на шабазите [15] и  $Li^+ - Na^+$  на основном содалите [8] (см. рис. 15). Если поведение твердой фазы отклоняется от идеального, то коэффициент селективности

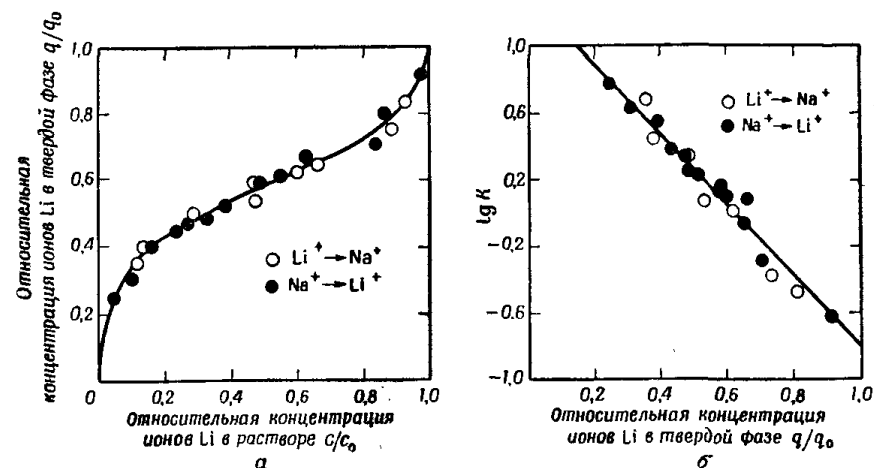


Рис. 16. Обмен в системе литий — натрий на основном канкрините при 85° [8].

$a$  — изотерма,  $b$  — кривая, построенная с помощью уравнения Квелланда

$$\lg K = \lg \frac{m_B N_A}{m_A N_B} + C(1 - 2N_A)$$

зависит от состава ионообменника, и в этом случае в выражение для термодинамической константы, кроме коэффициентов активностей в растворе, должны быть введены коэффициенты активности в твердой фазе. Но на практике процесс обмена обычно обратим, и термодинамическая константа может быть получена интегрированием по всему составу ионообменника, после чего коэффициенты активности для твердой фазы могут быть получены по методу, описанному Гайнесом и Томасом (см. гл. 2, [8]). В подобных случаях изотермы часто имеют форму сигмоиды, даже если имеется только один тип мест, пригодных для обмена, например как это наблюдается при обмене  $Li^+ - Na^+$  на основном канкрините [8] (см. рис. 16,  $a$ ). Эти кривые можно интерпретировать с помощью метода, предложенного Квелландом [17],



согласно которому коэффициенты активности в твердой фазе для ионов  $A^+$  и  $B^+$  определяются следующими уравнениями:

$$\lg \Gamma_A = CN_B^2 \quad \text{и} \quad \lg \Gamma_B = CN_A^2,$$

где  $C$  — константа,  $N_B$  и  $N_A$  — мольные доли двух ионов в ионообменнике, т. е.

$$N_B = [\bar{B}^+]/\{[\bar{A}^+] + [\bar{B}^+]\} \quad \text{и} \quad N_A = [\bar{A}^+]/\{[\bar{A}^+] + [\bar{B}^+]\}.$$

А так как  $N_A + N_B = 1$ , то термодинамическую константу равновесия можно выразить уравнением

$$\begin{aligned} \lg K &= \lg \frac{[B^+][\bar{A}^+]}{[\bar{B}^+][A^+]} + \lg \frac{\gamma_B}{\gamma_A} + \lg \frac{\Gamma_A}{\Gamma_B} = \\ &= \lg \frac{[B^+][\bar{A}^+]}{[\bar{B}^+][A^+]} + \lg \frac{\gamma_B}{\gamma_A} + C(1 - 2N_A). \end{aligned}$$

Для разбавленных растворов, содержащих два иона одинаковой валентности, отношение  $\gamma_B : \gamma_A$  равно  $\sim 1$ , и тогда зависимость  $\lg \frac{[B^+][\bar{A}^+]}{[\bar{B}^+][A^+]}$  от  $N_A$  или  $N_B$  изображается на графике прямой линией, по которой можно рассчитать  $K$  (см. рис. 16, б).

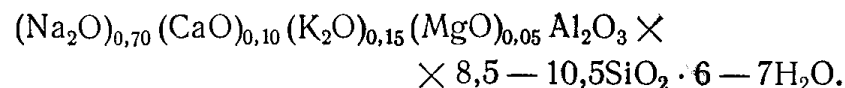
Таблица 16

Термодинамические данные обмена на шабазите и клиноптилолите [15, 18]

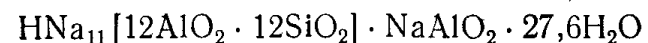
Ионообменник	Система	Температура, °C	$K$	$\Delta G^\circ$ , ккал/г-ион при 25°
Шабазит	$Na^+ \rightleftharpoons Ag^+$	25—45	11,4	-1,44
	$Na^+ \rightleftharpoons K^+$	25	13,6	-1,53
	$Na^+ \rightleftharpoons Rb^+$	85	12,6	-1,50
	$Na^+ \rightleftharpoons Tl^+$	45	96,2	-2,90
	$K^+ \rightleftharpoons Ag^+$	25	0,8 <sub>6</sub>	+0,10
Клиноптилолит	$Cs^+ \rightleftharpoons Na^+$	50	23,3	-2,02
		75	13,2	-1,79

Термодинамическую константу  $K$  в случае обратимого обмена можно также рассчитать при использовании метода, применяемого к глинистым минералам; результаты такого расчета, проведенного для шабазита, представлены в табл. 16 [15]. Наиболее характерное отличие этих данных состоит в небольших значениях свободной энергии  $\Delta G^0$  и теплоты обмена  $\Delta H^0$  и в сродстве, отвечающем ряду  $Na^+ < Ag^+$ ,  $Rb^+ < K^+ < Tl^+$ . В табл. 16 также включены недавно полученные данные [18] по обмену  $Cs^+ - Na^+$  на клиноптилолите. Этот минерал обладает более сильным сродством к цезию, чем монтмориллонит (см. стр. 42), поэтому его предложили использовать для выделения цезия из активных сбросных растворов на заводах по переработке ядерного горючего.

Состав клиноптилолита выражается следующей эмпирической формулой:



Его полная емкость, равная  $1,61 \pm 0,01$  мг-экв/г, сопоставима с полной емкостью монтмориллонита. Изотермы в форме сигмоид наблюдались также и для другого класса неорганических ионообменников, к которому принадлежат фосфат и окись циркония (см. стр. 163). Недавние измерения теплот и анализ изотерм обмена пролили свет на энергетику и механизм обмена на сите Linde 4A [22]. В качестве примера была взята его натриевая форма, содержащая всего лишь один ион водорода



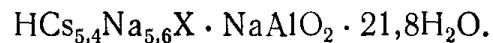
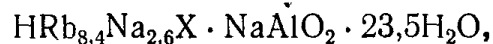
(см. стр. 75). Обработка растворами лития, калия и кальция приводит к полному замещению соответственно до следующих форм:



и



но в силу пространственных затруднений у  $Rb^+$ - и  $Cs^+$ -форм происходит только частичное замещение:



Для измерения теплот набухания, теплот равновесия различных форм и теплот частичного обмена как функции от состава ионообменника использовался простой калориметр, работающий в неизотермических условиях. Теплоты полного обмена получали суммированием теплот частичного обмена от двух чисто катионных форм до смешанной формы, за исключением  $Rb^+$ - и  $Cs^+$ -форм, где была необходима экстраполяция. С помощью соответствующих термодинамических расчетов можно получить в зависимости от состава ионообменника стандартные  $\Delta H_q^0$  и дифференциальные  $d(\Delta H_q^0)/dq$  теплоты неполного обмена. Стандартные величины свободной энергии  $\Delta G^0$  были получены либо из графиков, построенных по методу Киелланда, либо путем обработки данных, полученных по методу Гайнеса и Томаса (табл. 17).

Таблица 17

Стандартные термодинамические параметры обмена на Linde Sieve 4A [22]

Система	$\Delta H^0$ , ккал/г-экв	$\Delta G^0$ , ккал/г-экв	$T\Delta S^0$ , ккал/г-экв	Кoeffи- циент Киел- ланда, С
$NaA + Li^+ \rightleftharpoons LiA + Na^+$	+2,26	+1,30	+960	-0,21
$NaA + K^+ \rightleftharpoons KA + Na^+$	-2,39	+0,14	-2530	-0,20 <sub>5</sub>
$NaA + Rb^+ \rightleftharpoons RbA + Na^+$	-2,55	+0,68	-3230	-0,70
$NaA + Cs^+ \rightleftharpoons CsA + Na^+$	-3,80	+1,98	-5780	-2,30
$2NaA + Ca^{2+} \rightleftharpoons CaA_2 + 2Na^+$	+2,10	-0,14	+2240	—

Из термохимических данных следует, что обмен в системах  $Li^+—Na^+$ ,  $Cs^+—Na^+$  и  $Ca^{2+}—Na^+$  очень сильно отличается по энергетике процессов (см.

рис. 17); в других системах эти различия меньше. Первая кривая рисунка ступенчатая, что указывает на присутствие двух типов мест, пригодных для обмена, с 4—5 и 8—9 катионами соответственно. Эти данные находятся в удовлетворительном согласии с рентгеноструктурными данными, хотя положения ионов натрия в  $\beta$ -клетках установлены не очень точно. Более серьезные различия, наблюдаемые для систем  $Cs^+—Na^+$  и  $Ca^{2+}—Na^+$ , определяются в какой-то

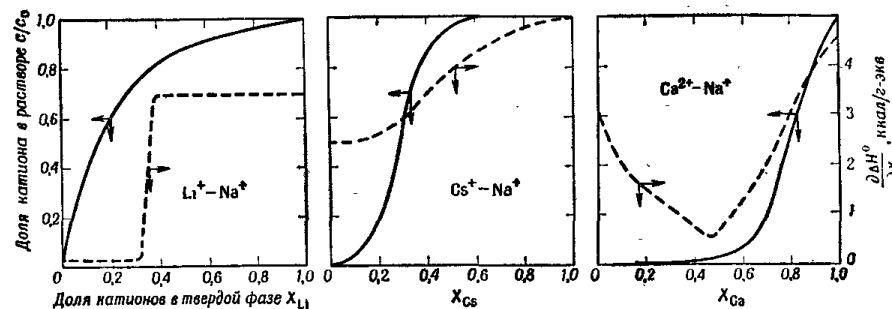


Рис. 17. Изотермы обмена и зависимость дифференциальных теплот частичного обмена от состава твердой фазы на молекулярном сите Linde Sieve 4A при 25° [22].

мере замещением катионами большего размера и более высокого заряда и также изменением степени гидратации. Изотермы обмена, изображенные в виде кривых по методу Киелланда (рис. 17), показывают непрерывное изменение растворимости твердой фазы в системах  $Li^+—Na^+$  и  $Cs^+—Na^+$ ; при обмене в системе  $Ca^{2+}—Na^+$  коэффициенты активности твердой фазы  $\Gamma_{Na}$  и  $\Gamma_{Ca}$  имеют соответственно максимум и минимум в зависимости от состава. Все представленные изотермы показывают первоначально большее сродство ко всем другим ионам по сравнению с  $Na^+$ , и только в случае иона кальция  $\Delta G^0$  имеет отрицательный знак; из этого следует, что сродство к натрию всегда предпочтительнее при одинаковых валентностях обмениваемых ионов (см. табл. 17).  $\Delta H^0$  и  $\Delta S^0$  имеют одинаковый знак, но противоположный  $\Delta G^0$  для всех элементов, за исключением лития, т. е. такого случая, когда замещение

небольшого одновалентного иона ионом большего размера сопровождается уменьшением  $H^0$  и  $S^0$ . Во всех случаях, кроме лития, знак  $\Delta G^0$  в основном определяется вкладом энтропии.

Если ионы щелочных металлов расположить в ряд по мере убывания сродства  $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Li}^+ > \text{Cs}^+$  (похожий ряд получен советскими исследователями для аналогичного ионообменника [23]), то становится очевидным, что сродство ионов к Linde Sieve 4A в отличие от сульфированных полимеров стирола уменьшается с увеличением радиуса катиона. Хотя  $\Delta H^0$  и  $T\Delta S^0$  имеют одинаковые знаки для обоих классов ионообменников, абсолютные величины их намного больше для цеолитов, что связано с большими изменениями степени гидратации катиона при обмене на цеолитах. Различия в рядах сродства ионов, наблюдаемые для цеолитов разного строения, указывают, что картина влияния различных факторов чрезвычайно сложна и необходимо проделать большую работу, сочетающую структурные, термохимические и термодинамические исследования, прежде чем влияние этих факторов будет выяснено.

Изотермы некоторых более компактных структур цеолитов (например, анальцита и основного канкринита) указывают на аномальные свойства, вытекающие из ограниченных растворимостей твердой фазы обоих конечных компонентов обмена. Это явление может быть еще более осложнено наличием заметного гистерезиса, связанного с необратимостью процесса, как, например, при обмене в системе  $\text{K}^+ - \text{Rb}^+$  на анальците [8] (рис. 18). Если ион калия замещает ион рубидия и содержание калия в анальците достаточно велико, то богатые калием кристаллы зарождаются и растут на обогащенной рубидием матрице. Свободная энергия этого процесса положительна благодаря вкладу энергии сил натяжения, действующих на каркас, и свободной энергии раздела фаз, которая в свою очередь связана с самопроизвольным ростом обогащенных калием кристаллов до тех пор, пока общий состав твердой фазы не будет соответствовать термодинамическому равнове-

сию. Подобное явление наблюдается и при обратном цикле, так что обмен в любом направлении приводит к изотерме с петлей гистерезиса. Из такого поведения вытекает, что если кристаллы анальцита обработать растворами, насыщенными одним из обмениваемых ионов, то положение конечной точки будет

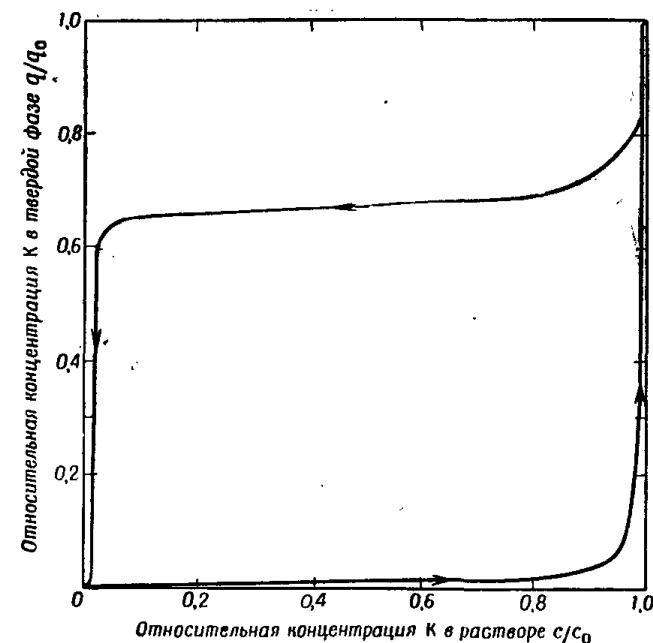


Рис. 18. Кривая обмена в системе калий—рубидий на анальците при  $95^\circ$  (имеет вид гистерезисной петли) [8].

зависеть от первоначального состава ионообменника. Статистическая обработка подобных систем была проделана Баррером и Фалконером [8].

#### Кинетика обмена на цеолитах

Стадией, которая обычно определяет скорости ионного обмена, является диффузия ионов либо внутрь самого ионообменника, либо внутрь тонкой пленки раствора, окружающего последний, в зависимости

от химических и физических параметров системы [19]. В цеолитах обмен обычно определяется диффузией в твердую фазу, и, как показал Баррер [20], для сферических частиц степень обмена выражается таким уравнением:

$$\frac{Q_t}{Q_\infty} = \frac{2A}{V} \sqrt{\frac{D^i t}{\pi}} = \frac{6}{r} \sqrt{\frac{D^i t}{\pi}},$$

где  $Q_t$  и  $Q_\infty$  — степени обмена за время  $t$  и при достижении равновесия соответственно,  $A$ ,  $V$  и  $r$  — площадь поверхности, объем и радиус частиц ионообменника,  $D^i$  — эффективный (или кажущийся) коэффициент диффузии, который определяется взаимной диффузией двух ионов, участвующих в обмене. В простом случае, т. е. при обмене катионов одинаковой валентности ( $A^{n+}$  и  $B^{n+}$ ),  $D_A^i = D_B^i = D^i$ , причем  $D^i$  не зависит от состава ионообменника. Однако при статистическом распределении катионов, приводящем к независимому перемещению двух катионов,  $D^i$  зависит от состава ионообменника, и в этом случае его физический смысл менее понятен. Эффективный коэффициент диффузии меняется с температурой, согласно выражению типа, данного Аррениусом,

$$D^i = D_0^i \exp(-E/RT),$$

и его значения для ряда цеолитов меняются в пределах от  $10^{-16}$  до  $10^{-12}$   $см^2/сек$  (табл. 18), в то время как энергия активации процесса диффузии составляет 10—30  $ккал/г-ион$ . Данные об обмене некоторых одно- и двухвалентных катионов на  $Na^+$ -форме ультрамарина [24] указывают, что реакционные способности катионов уменьшаются в порядке:  $Ag^+ > Ni^{2+} > Cu^{2+} > Co^{2+} > Mn^{2+}$ , соответствующем (за исключением  $Ag^+$ ) увеличению радиуса иона. Для всех указанных ионов, кроме  $Ni^{2+}$ , реакционная способность определяется главным образом величиной энергии активации, но в случае никеля высокое значение последней (24,6  $ккал/г-ион$ ) компенсируется необычно высоким показателем степени. Для ряда ионов

Таблица 18

Кинетические данные обмена на различных цеолитах и органических смолах [1]

Ионообменник	Система	Температура, °C	$D^i \times 10^{14}$ , $см^2/сек$	$E$ , $ккал/г-ион$
Канкринит основной	$Na^+ \rightleftharpoons Li^+$	95	5,66	13,3
		25	0,05	
Анальцит	$Na^+ \rightleftharpoons Tl^+$	110	45,2	14,9
		75	6,3	
Ультрамарин	$Na^+ \rightleftharpoons Ag^+$	95	22,2	22,4
		60	0,89	
	$Ag^+ \rightleftharpoons Na^+$	75	1,25	21,9
		45	0,047	
	$Ag^+ \rightleftharpoons Li^+$	75	45,5	27,0
		45	10,0	
$Ag^+ \rightleftharpoons K^+$	75	0,057		
Катионит амберлит IR 1	$Na^+ \rightleftharpoons Li^+$ $Na^+ \rightleftharpoons K^+$	30	$3,0 \cdot 10^8$	
		30	$3,5 \cdot 10^8$	
Катионит с функциональными фенолсульфогруппами	$NH_4^+ \rightleftharpoons N(C_2H_5)_4^+$ $NH_4^+ \rightleftharpoons N(CH_3)_4^+$	25	$5,0 \cdot 10^5$	5,1
		25	$2,4 \cdot 10^6$	—

коэффициенты диффузии имеют такой вид:

$$Ag^+ \quad D^i = 6,96 \cdot 10^{-3} \exp(-17\,700/RT),$$

$$Cu^{2+} \quad D^i = 0,245 \exp(-20\,780/RT),$$

$$Co^{2+} \quad D^i = 1,06 \exp(-22\,220/RT),$$

$$Ni^{2+} \quad D^i = 92 \exp(-24\,600/RT),$$

$$Mn^{2+} \quad D^i = 3,5 \exp(-23\,530/RT),$$

т. е. почти в  $10^6$  раз меньше таких же коэффициентов для органических смол, и отражают намного меньшие скорости обмена. Поэтому реакции обмена

на цеолитах обычно лучше проводить при температурах 100° и выше; низкие скорости обмена вообще не позволяют рекомендовать цеолиты в тех случаях, когда могут применяться органические ионообменники. Значения энергий активации сопоставимы с энергиями активации диффузии ионов в некоторых стеклах и в 2—4 раза выше, чем для органических смол. Однако сложный характер реакций на цеолитах затрудняет непосредственное сравнение с другими системами.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Barrer R. M., Proc. Chem. Soc., 99 (1958); Chem. Ind. (London), 1258 (1962).
2. Barrer R. M., Quart. Rev. (London), 3, 293 (1949).
3. Barrer R. M., Trans. Faraday Soc., 45, 358 (1949).
4. Barrer R. M., Baynham J. W., McCallum N., J. Chem. Soc., 1953, 4035.
5. Barrer R. M., Raitt J. S., J. Chem. Soc., 1954, 4641.
6. Barrer R. M., Sammon D. C., J. Chem. Soc., 1956, 675.
7. Barrer R. M., Sutherland J. W., Proc. Roy. Soc., A237, 439 (1956).
8. Barrer R. M., Falconer J., Proc. Roy. Soc., A236, 227 (1956).
9. Ames L. L., Am. Mineralogist, 45, 689 (1960).
10. Herr W., Riedel H. J., Radiochim. Acta, 1, 32 (1962).
11. Breck D. W., Eversole W. G., Milton R. M., Reed T. B., Thomas T. L., J. Am. Chem. Soc., 78, 5963 (1956).
12. Barrer R. M., Baynham J. W., Bultitude F. W., Meier W. M., J. Chem. Soc., 1959, 195.
13. Reed T. B., Breck D. W., J. Am. Chem. Soc., 78, 5972 (1956).
14. Barrer R. M., Meier W. M., Trans. Faraday Soc., 54, 1074 (1958).
15. Barrer R. M., Sammon D. C., J. Chem. Soc., 1955, 2838.
16. Barrer R. M., Meier W. M., Trans. Faraday Soc., 55, 130 (1959).
17. Kielland J., J. Soc. Chem. Ind., 54, 232 (1935).
18. Frysinger G. R., Nature, 194, 351 (1962).
19. Kitchener J. A., Ion-Exchange Resins, Methuen, London, 1957, ch. 4.

20. Barrer R. M., Hinds L., J. Chem. Soc., 1953, 1879; Barrer R. M., Falconer J., Proc. Roy. Soc., A236, 227 (1956).
21. Eberly P. F., J. Phys. Chem., 66, 812 (1962).
22. Barrer R. M., Rees L. V. C., Ward D. J., Proc. Roy. Soc., A273, 180 (1963).
23. Ермоленко Н. Ф., Ширинская Л. П., ЖФХ, 36, 1317 (1962).
24. May S., Goenvac H., Pinte G., Report CEA—1364, Saclay, 1959.

#### ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Цицишвили Г. В., Багратишвили Г. Д., Бежашвили К. А., Баркабишвили Д. Н., Шуакришвили М. С., ДАН СССР, 152, 1136 (1963).  
Получение и исследование свойств цеолитов типа X в аммониевой и водородной ионообменных формах.
- Ямагути С., Repts. Tokyo Metrop. Industr., Res. Inst., № 15, 88 (1963).  
Газовая хроматография на цеолитах.
- Стародубцев С. В., Абляев Ш. А., Ерматов С. Е., Азизов С. А., Сб. Радиационные эффекты в твердых телах, Ташкент, АН УзССР, 1963, стр. 19.  
Влияние  $\gamma$ -облучения на адсорбционные свойства синтетических цеолитов.
- Barrer R. M., Gibbons R. M., Trans. Faraday Soc., 59, 2569 (1963).  
Цеолитный аммиак. Часть I. Форма цеолита и теплота сорбции.
- Ермоленко Н. Ф., Левина С. А., Малашевич Л. Н., ДАН БССР, 7, 756 (1963).  
Катионный обмен двухвалентных металлов на синтетическом цеолите типа 13X.
- Топчьева К. В., Московская И. Ф., Стеценко В. Я., ЖФХ, 37, 1883 (1963).  
Изучение электропроводности синтетических цеолитов.
- Киселев А. В., Ломаткин А. А., Кинетика и катализ, 4, 786 (1963).  
Геометрическая структура полостей цеолитов типа А и X.
- Малашевич Л. Н., Левина С. А., Ермоленко Н. Ф., Сб. Ионобмен и сорбция из растворов, Минск, АН БССР, 1963, стр. 15.  
Закономерность ионного обмена на некоторых синтетических цеолитах.
- Левина С. А., Плющевский Н. И., Ермоленко Н. Ф., Сб. Ионобмен и сорбция из растворов, Минск, АН БССР, 1963, стр. 52.  
Влияние ультразвука на процесс кристаллизации цеолитов.

- Цицишвили Г. В., Крупенникова А. Ю., Раднохимия, **5**, 656 (1963).  
Сорбция ионов стронция на натриевом молекулярном сите.
- Сгусеану М., Дима М., An. stiint. Univ. Iasi, **10**, 207, 217 (1964).  
Синтетические цеолнты. II. Кинетика ионного обмена.  
Синтетические цеолнты. III. Сорбция антибиотиков на синтетических цеолнтах Са-формы.
- Жданов С. П., Овсян М. Е., ДАН СССР, **157**, 913 (1964).  
Некоторые калиевые синтетические цеолнты и их свойства.
- Ононси К., Кэмикару эндзиниярингу, **9**, 435 (1964).  
Адсорбция на молекулярных ситах.
- Жданов С. П., Бунтарь Н. Н., Егорова Е. Н., ДАН СССР, **154**, 419 (1964).  
К вопросу о структуре и адсорбционных свойствах цеолита Ж.
- Кочурихин В. Е., Зельвенский Я. Д., ЖФХ, **38**, 2594 (1964).  
Изотермы адсорбции и коэффициент разделения изотопов водорода при низкотемпературной адсорбции на синтетических цеолнтах.
- Близнаков Г., Гельбова И., Димов Н., Годишник Софийск. ун-т, Хим. фак., **57**, 121 (1964).  
Исследование молекулярно-ситовых свойств некоторых болгарских цеолнтов.
- Espe W., Rora a uhlie, **6**, 353 (1964).  
Синтетические цеолнты и их применение в высоковакуумной технике.
- Панченков Г. М., Толмачев А. М., Зотова Т. В., ЖФХ, **38**, 1361 (1964).  
Разделение изотопов водорода при сорбции его на синтетических цеолнтах.
- Bagger R. M., Endeavour, **23**, 122 (1964).  
Молекулярные сита.
- Bagger R. M., Proc. Brit. Ceram. Soc., № 1, 145 (1964).  
Подвижность ионов в некоторых цеолнтах и фельдшпатах.
- Молекулярные сита, Тематич. аннотир. библиогр. указатель. Составила Позина Р. Литература с 1955 по 1963 г. Центр. научно-техн. б-ка нефт. пром., М., 1964.
- Bagger R. M., Peterson D. L., Proc. Roy. Soc., **A280**, 466 (1964).  
Внутрикристаллическая сорбция в синтетических морденитах.
- Rees L. V. C., Williams C. I., Trans. Faraday Soc., **60**, 1973 (1964).  
Адсорбция криптона на молекулярном сите Линде 13X.
- Дубинин М. М., ДАН СССР, **159**, 166 (1964).  
Молекулярно-ситовые свойства синтетических цеолнтов типов А, X и в различных ионообменных формах.

- Неймарк Н. Е., Николина В. Я., Сб. Нефтехимия, Киев, 1964, стр. 25—38.  
Пути получения синтетических цеолнтов.
- Bagger R. M., Makki M. B., Canad. J. Chem., **42**, 1481 (1964).  
Молекулярные сита из клиноптилолита (цеолнт).
- Дубинин М. М., Жданов С. П., Жуковская Е. Г., Мурумиа К. О., Полетянов Е. Ф., Сакавов Н. Е., Шишаков Н. А., Изв. АН СССР, Сер. хим., № 9, 1573, 1964.  
Исследование адсорбционных свойств и вторичной пористой структуры адсорбентов, обладающих молекулярно-ситовым действием. Сообщение 10.
- Niementowski S., Kogonblit L., Kruszkа F., Koczogowicz B., Woszek B., Chemik, **17**, 226 (1964).  
Польские синтетические молекулярные сорбенты типа А.
- Daggyl H. G., Thomas H. C., J. Phys. Chem., **69**, 531 (1965).  
Ионный обмен на минерале клиноптилолите.
- Yates D. I. C., J. Phys. Chem., **69**, 1676 (1965).  
Стабильность металлических катионов в цеолнтах.
- Неймарк И. Е., Изв. АН СССР, Сер. хим., № 6, 959 (1965).  
Катионный обмен как средство химического и структурного модифицирования цеолнтов.
- Жданов С. П., Бунтарь-Самулевич Н. Н., Овсян М. Е., ДАН СССР, **161**, 384 (1965).  
Синтетические шабазиты и их адсорбционные свойства.
- Растрененко А. И., Антоновская С. Н., Неймарк И. Е., Коллоидн. ж., **27**, 269 (1965).  
О гидрофильных свойствах ионообменных производных цеолнта типа А.
- Материалы 2-го Всесоюзного совещания по цеолнтам, М.—Л., изд-во «Наука», 1965 г.  
Цеолнты, их синтез, свойства и применение.

ИОННЫЙ ОБМЕН НА СОЛЯХ  
ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ

Еще ранее было известно, что если при определении фосфора в виде фосфомолибдата аммония осадок промывают раствором нитрата калия, то ионы аммония частично замещаются ионами калия, а отмытый осадок можно вновь перевести в первоначальный по составу, обработав его раствором нитрата аммония [1]. Ионы аммония также замещаются ионами натрия, но менее эффективно, чем ионами калия, при этом степень обмена зависит от концентрации раствора, используемого для промывки осадка [2, 3]. Тистлетвайт [4] показал, что более  $\frac{2}{3}$  ионов аммония в молекуле  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  не замещается калием; в то же время было найдено, что сродство фосфомолибдата к более тяжелым катионам щелочных металлов растет в ряду  $\text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$  [5].

Первое систематическое исследование ионного обмена на фосфомолибдате аммония было проведено Бухвальдом и Тистлетвайтом [6], которые обрабатывали эту соль 0,1—1 М растворами, содержащими катионы I и II групп или ионы  $\text{Tl}^+$  в 0,08 М  $\text{HNO}_3$ . В отношении иона аммония соблюдался полный баланс масс, причем количество грамм-эквивалентов катиона в твердой фазе оставалось постоянным и равным трем для всех случаев. Исходя из этих результатов, можно предположить, что осажденный фосфомолибдат аммония не имеет приведенную выше идеальную формулу, а является кислой солью, и 1 г-моль этой соли содержит приблизительно 2,5 г-экв ионов аммония и 0,5 г-экв иона водорода. Оба этих иона могут замещаться другими катионами, но, очевидно, один ион аммония в молекуле связан более прочно, чем другие. Наблюдался интенсивный обмен ионов  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  и  $\text{Tl}^+$  и слабый об-

мен ионов  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  и катионов подгруппы IIa. Относительное сродство катионов щелочных металлов можно выразить количественно при посредстве коэффициентов распределения, определенных Смитом [7] (табл. 19).

Таблица 19

Коэффициенты распределения ( $K_d$ ) и теоретические факторы разделения ( $\alpha$ ) в 0,1 М  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,

$$\alpha_{\text{A}^+}^{\text{B}^+} = K_d^{\text{B}^+} / K_d^{\text{A}^+}$$

Катион	Фосфомолибдат аммония		Дауэкс-50	
	$K_d$	$\alpha$	$K_d$	$\alpha$
$\text{Na}^+$	~ 0	—	26	1,7
$\text{K}^+$	3,4	68	46	
$\text{Rb}^+$	230		52	
$\text{Cs}^+$	6000		62	
			260	1,1 <sub>3</sub>

Различие в поведении соседних по ряду катионов определяется значениями теоретического фактора разделения  $\alpha$ , который равен отношению соответствующих коэффициентов распределения для данной пары ионов. Как видно, эти значения намного больше подобных значений для органического ионообменника дауэкс-50, что является подтверждением высокоэффективного разделения следовых количеств щелочных металлов в 0,1 н. растворе  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , полученном на колонке высотой 1,6 мм и диаметром 5 мм (рис. 19). При более детальном исследовании [8] для специально приготовленных солей гетерополикислот 12-го типа были найдены коэффициенты распределения по отношению к катионам щелочных металлов,  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Tl}^+$  при pH 2,0 (табл. 20). Были исследованы следующие ионообменники: фосфо-, арсено- и кремнемолибдаты, фосфо-, арсено- и кремневоль-

фраматы аммония и фосфомолибдат оксихинолина. Результаты этой работы можно представить в виде следующих выводов:

1. При прочих равных условиях сорбция увеличивается с ростом радиуса негидратированного

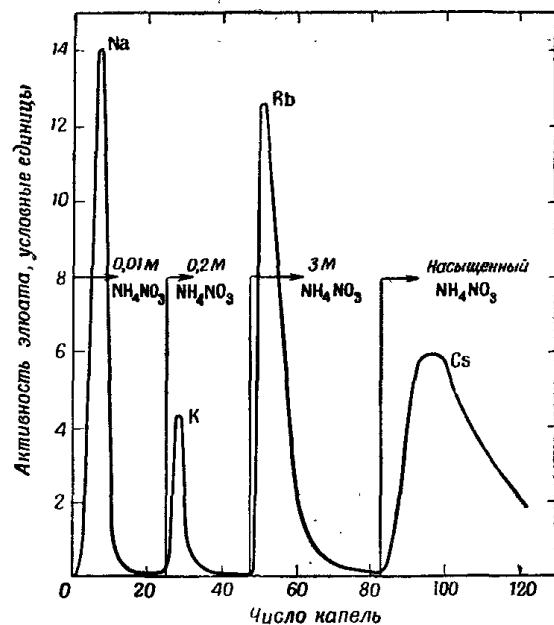


Рис. 19. Хромограмма разделения следовых количеств щелочных металлов на фосфомолибдате аммония [7].

Диаметр колонки 5 мм, высота 1,6 мм.

катиона, т. е. изменяется так же, как и в случае сильнокислых органических ионообменных смол.

2. Ионы  $Tl^+$  и  $Ag^+$  удерживаются более прочно, чем катионы щелочных металлов, близкие по размеру, что, возможно, свидетельствует о наличии в этом случае некоторой доли ковалентной связи.

3. Теоретические факторы разделения соседних в этом ряду элементов более чем в 10 раз превосходят значения тех же факторов дауэкса-50.

4. Коэффициенты распределения почти не зависят от pH в интервале от 1,1 до 4,5.

Таблица 20

Коэффициенты распределения одновалентных катионов на некоторых солях гетерополикислот [8]

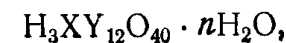
Ионообменник <sup>1</sup>	Способ получения	$K_d$ , мл/г		
		Cs <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>
AMP	Прямой	5504 ± 50	192 ± 1	4 ± 1
	Через свободную кислоту	5566 ± 70	—	—
AMA	Прямой	694 ± 4	125 ± 1	20 ± 1
	Через свободную кислоту	4155 ± 25	187 ± 1	5,5 ± 1
AWP	Через натриевую соль	377 ± 4	—	33 ± 0,5
	Через свободную кислоту	3280 ± 40	134	—
QMP	Через натриевую соль	3495 ± 15	136	5,5 ± 1
	Прямой	1505 ± 5	—	—

<sup>1</sup> AMP — фосфомолибдат аммония; AMA — арсеномолибдат аммония; AWP — фосфоровольфрамат аммония; QMP — фосфомолибдат оксихинолина.

5. Многозарядные катионы совсем незначительно обмениваются в кислых растворах, но сильно сорбируются из нейтральных растворов. Иттрий и церий, очевидно, сорбируются в форме трехвалентных ионов, а рутений, цирконий и ниобий — в виде комплексных ионов [23].

### Зависимость ионообменных свойств гетерополикислот от их строения

Исходные кислоты рассматриваемых в этой главе соединений принадлежат к классу гетерополикислот 12-го типа, имеющих общую формулу





где X может быть одним из элементов типа фосфора, мышьяка и кремния, а Y — такие элементы, как молибден, вольфрам и ванадий. Фосфоровольфрамат аммония, согласно рентгеноструктурным исследованиям [9], имеет строение (рис. 20),

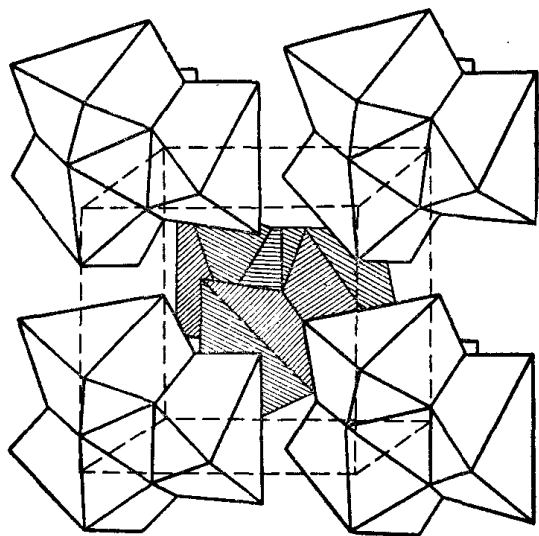


Рис. 20. Кубическая элементарная ячейка аниона фосфоровольфрамата в фосфоровольфраматах тяжелых щелочных металлов [9].

Каждая элементарная ячейка содержит два многогранника  $(PW_{12}O_{40})^{3-}$ , образованных октаэдрическими группами  $WO_6$ , размещенными в форме тетраэдра относительно центрального атома P. В соли цезия ионы  $Cs^+$  находятся в центрах плоскостей и в середине граней куба.

напоминающее структуру цеолитов (см. стр. 61): тетраэдр  $PO_4$ , окруженный двенадцатью соединенными октаэдрами  $WO_6$ , образует приблизительно сферический анион с атомами кислорода, находящимися в совместном владении. Кристаллическая решетка гетерополикислот содержит большое число таких сфер, между которыми во внутренних полостях расположены катионы и молекулы воды. Как катионы, так и молекулы воды, если позволяют их размеры,

могут свободно перемещаться внутри этих полостей, благодаря чему возможен обмен катионами между кристаллами и внешним раствором. В этом отношении рассматриваемая группа ионообменников проявляет тесное сходство с цеолитами. Ионы аммония, большие одновалентные катионы ( $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Tl^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Hg_2^{2+}$ ) и органические основания (например, оксихинолин) достаточно велики, чтобы прочно укрепиться в кристаллической решетке гетерополикислот и снизить энергию решетки до такой степени, что образуются нерастворимые кристаллы. Соли, содержащие другие катионы щелочных металлов, имеют много большую растворимость и не подходят для целей ионного обмена [10].

Несмотря на то что подобные взгляды на строение можно распространить на весь ряд гетерополикислот 12-го типа, все же различия в свойствах, наблюдаемые для отдельных кислот, до сих пор еще не объяснены. Так, например, если ионообменные свойства фосфоромолибдата аммония не меняются в зависимости от способа получения (т. е. получен ли он прямым осаждением, путем смешивания растворов фосфата и молибдата или путем добавления  $NH_4NO_3$  к свободной кислоте), то в случае фосфоровольфрамата и арсеномолибдата в зависимости от способа их получения наблюдаются большие различия во внешнем виде и в значениях  $K_d$ . Рентгеноструктурные исследования указывают на наличие в этих двух солях трех различных структурных форм (в различных соотношениях), причем только одна из этих форм может обмениваться. Фосфоромолибдат аммония содержит эту форму вне зависимости от способа получения, в то время как в некоторых препаратах других солей ее может не быть.

#### Разделение щелочных металлов на колонке из фосфоромолибдата аммония [11]

Фосфоромолибдат аммония, приготовленный обычным способом, состоит из мелких кристаллов, <200 меш, более крупные кристаллы разрушаются

в водных суспензиях. Таким образом, несмотря на то что такой мелкокристаллический препарат удобен при разделении микроколичеств веществ [7], для лабораторных или заводских работ необходимо использовать соответствующий наполнитель. Смит показал, что смесь фосфомолибдата аммония с асбестом, применяемым для тиглей Гуча, в соотношении 1:1 может быть использована для разделения макроколичеств щелочных металлов (рис. 21 и 22). Смеси ионообменника с асбестом позволяют получать нужные скорости элюата даже при умеренном давлении. При продолжительной работе колонки сама смесь при этом не разделяется, а асбест вносит совсем незначительный вклад в обменную емкость. Успешное разделение следовых количеств щелочных металлов подтвердилось и на больших количествах. И так как более легкие элементы образуют довольно растворимые соли, в связи с чем незначительно сорбируются ионообменником, то это обстоятельство позволило также отделить следовые количества тяжелых щелочных металлов от значительно больших количеств легких элементов этой группы, которые сильно перегрузили бы колонку, если бы они сорбировались. Подобные соображения применимы также в случае отделения тяжелых щелочных металлов от многовалентных катионов в кислых растворах, в которых последние плохо сорбируются. Очень высокая селективность цезия позволяет количественно выделить его из 20 л морской воды с помощью колонки, содержащей всего лишь 2 г смеси фосфомолибдата аммония и асбеста, несмотря на очень большие количества натрия и калия, присутствующих в растворе. Колонки с фосфомолибдатом аммония можно также использовать для выделения радиоактивного цезия из дождевой, речной и морской воды [12]. При разделении щелочных металлов с линейной скоростью около 1 см/мин на хроматограммах получаются достаточно симметричные кривые с резким спадом на концах.

Недавно Смитом описан метод [24] приготовления крупных кристаллов фосфомолибдата аммония, не

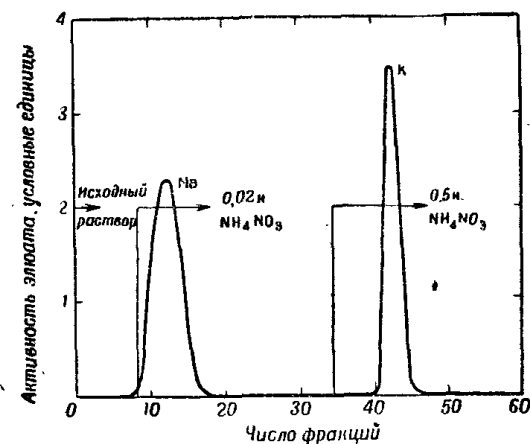


Рис. 21. Хроматограмма разделения натрия (104 мг) и калия (1,02 мг) на фосфомолибдате аммония [8].

Колонка размером 6,8 см × 0,81 см содержит 1,48 г фосфомолибдата аммония и 0,74 г асбеста.

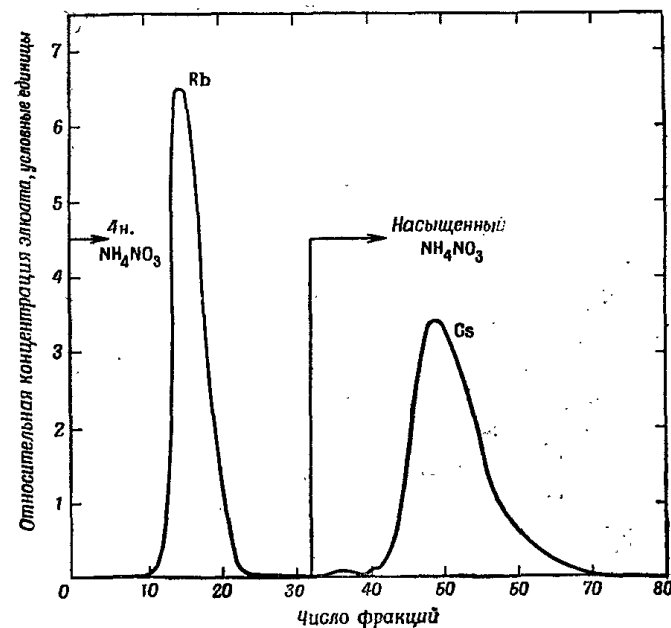


Рис. 22. Хроматограмма разделения рубидия (12,3 мг) и цезия (13,5 мг) на фосфомолибдате аммония [8].

Колонка размером 8,9 см × 1,54 см содержит 50 вес. % фосфомолибдата аммония и 50 вес. % асбеста.

разрушающихся при повторном проведении операций разделения. Если крупные кристаллы фосфоромолибденовой кислоты поместить в концентрированный раствор нитрата аммония (4—10 М), то при замещении ионов водорода ионами аммония образуется нерастворимая аммониевая соль; это замещение сопровождается потерей воды и необратимым фазовым переходом. По распределению частиц по размерам конечный продукт похож на исходный и, очевидно, состоит из устойчивых грубых агломератов мелких частиц, приблизительно сохраняющих правильную форму исходных кристаллов. Наиболее мелкие частицы агломератов имеют диаметр  $\sim 1-2$  мк, в то же время общий размер частицы может превышать 40 мк. Частицы не разрушаются при проведении нескольких циклов сорбции и элюирования, если они находятся в растворе электролита, однако при высушивании они разрушаются. Благодаря такой структуре обмен идет гораздо быстрее, чем можно было ожидать, исходя только из усредненного размера частиц, так как диффузия протекает относительно быстро ввиду того, что она в конечном счете определяется размером наиболее мелких частиц (стр. 168). При использовании этого материала вместо его смеси с асбестом можно получить более высокие плотности заполнения и объемную емкость и избежать нежелательного уплотнения слоя ионообменника, имеющего место при использовании асбеста.

Так как фосфоромолибдаты аммония и цезия изоморфны, то следует ожидать, что все три иона аммония должны быть равноценными и способными к обмену (теоретическая обменная емкость, рассчитанная для соединения  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , составляет 1,57 мг-экв/г). Анализ колонок, насыщенных цезием и рубидием, показал, что в действительности обмен в первом случае происходит только на  $\sim 60\%$  и на  $\sim 80\%$  — в другом, подтвердив тем самым трудность, которую испытывали более ранние исследователи, желая полностью заместить ионы аммония. Данное явление изучено недостаточно хорошо, но его можно объяснить тем, что большие катионы ча-

стично блокируют каналы ионообменника; это приводит к уменьшению подвижности катиона и создает препятствия для последующего обмена.

### Выделение цезия из сбросных растворов продуктов деления

Высокая избирательность солей гетерополиоксидов по отношению к цезию (даже в кислых растворах) и высокая устойчивость неорганических ионообменников к ионизирующим излучениям свидетельствуют о возможности их эффективного использования для извлечения цезия из сбросных растворов, полученных при переработке облученного ядерного топлива [13]. Согласно способу, разработанному для этой цели в США [14], в колонках использовался фосфоромолибдат аммония, непосредственно осажденный на силикагель. Полученный продукт содержал только 23 вес.%, или 10 об.%, ионообменника и, следовательно, обладал меньшей емкостью по сравнению с крупнокристаллическим ионообменным материалом или его смесью с асбестом. После пропускания раствора 0,1 н.  $\text{HNO}_3$  ( $\sim 100$  объемов колонки) фосфоромолибдат аммония выгружали из колонки: найденное значение емкости (0,25 мг-экв/г) служило основной величиной для расчета баланса поглощенного цезия и потерянной массы ионообменника.

Большой успех (практически без потерь ионообменника) был достигнут в опытах на колонках со смесью фосфоромолибдат аммония — асбест или с крупнокристаллическим фосфоромолибдатом аммония [15]. Опыты по разделению продуктов деления, содержащихся в искусственных сбросных растворах, показали, что цезий хорошо поглощается из растворов с кислотностью до 3 н. по  $\text{HNO}_3$ ; максимальная емкость 0,70 мг-экв/г соответствовала замещению 1,4 ионов аммония в 1 моле ионообменника. Все продукты деления, кроме рубидия и циркония (или ниобия), удалялись промыванием разбавленной соляной кислотой ( $\sim 1$  н.). Ниобий можно было удалить перед извлечением рубидия и цезия промыванием

щавелевой кислотой. Из-за высокой селективности ионообменника по отношению к этим ионам их вымывание с колонок сильно затрудняется, если только не применять концентрированные растворы, что приводит к постановке новой задачи — отделения цезия от большого избытка вытесняющего катиона. Наиболее обещающим представляется способ, согласно которому фосфоровольфрамат аммония на колонке растворяют в щелочи; в полученном растворе отношение цезия к другим катионам щелочных металлов будет достаточно велико, что позволит отделить его либо экстракцией, либо с помощью повторного ионного обмена. На этой стадии было предложено использовать более высокую селективность цезия по сравнению с натрием к другому неорганическому ионообменнику — фосфату циркония. После растворения фосфоромолибдата в NaOH раствор подкисляют до  $\text{pH} \sim 4$  и пропускают через колонку с фосфатом циркония для сорбции цезия, рубидия и натрия; натрий затем вымывают разбавленной кислотой ( $\sim 0,1$  н.); а цезий вместе с рубидием — 3 н. кислотой. Однако этот двустадийный процесс, сочетающий преимущества высокой селективности фосфоромолибдата со значительной легкостью десорбции с фосфата циркония, должен еще быть испытан в опытах большего масштаба на реальных сбросных растворах.

### Сорбция и разделение многовалентных катионов [25]

Как отмечалось ранее, двухвалентные и трехвалентные катионы плохо сорбируются из сильноокислых растворов и несколько лучше при  $\text{pH} 2-5$ ; поэтому для успешной сорбции макроколичеств ( $\text{pH} 4-5$ ) целесообразно использовать ацетат натрия. Щелочноземельные элементы можно вымывать растворами солей аммония, а трехвалентные катионы — растворами кислот. Таким образом можно проводить следующие разделения:

1. Следовые количества  $\text{Sr}^{2+}-\text{Y}^{3+}$ . После сорбции из нейтрального раствора стронций можно вы-

мыть 0,1 н.  $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 0,1$  н.  $\text{HNO}_3$ , а иттрий — 1 н.  $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 1$  н.  $\text{HNO}_3$ .

2. Макроколичества  $\text{Sr}^{2+}-\text{Y}^{3+}$ . Если сорбция проводится не из буферного раствора, то разделение неполное. При использовании буферного раствора разделение производится, как указано выше.

3.  $\text{Cd}^{2+}-\text{In}^{3+}$ . После сорбции при  $\text{pH} 4$  кадмий можно вымыть 0,125 н.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , а индий — 1 н.  $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 1$  н.  $\text{HNO}_3$ .

Детальное исследование поведения многовалентных катионов на фосфоромолибдате аммония позволило вскрыть интересные и сложные явления, связанные с механизмом ионного обмена. Определение равновесных значений  $K_d$  показывает, что, в то время как обмен в системе  $\text{Sr}^{2+}-\text{H}^+$  подчиняется закону действия масс (см. стр. 13), сорбция  $\text{Y}^{3+}$  достигает максимума при  $\text{pH} 3,5$  и уменьшается до 0 при  $\text{pH} 4$  (см. фосфоровольфрамат аммония, стр. 107), что находится в очевидном противоречии с отмеченным выше поведением. Одновременная сорбция  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Y}^{3+}$  в колоночных опытах из буферных растворов при  $\text{pH} 4-5$ , очевидно, объясняется тем, что равновесие не достигается за такое короткое время вследствие высокой начальной сорбции из свежих растворов при  $\text{pH} 4,5$ . При стоянии ионообменника в растворах с указанным  $\text{pH}$  происходит его частичное разрушение с выделением анионов фосфоромолибдата II-го типа в раствор. Вероятно, в этом случае имеет место непрерывное вымывание иттрия, связанное с образованием комплексов; так было найдено, что при контакте свежей порции ионообменника с раствором при  $\text{pH} 4,5$  вновь добавленный иттрий не сорбируется до тех пор, пока ионообменник не будет помещен в свежий раствор. Возможно, что первоначально наблюдаемая сильная сорбция иттрия на свежем ионообменнике из буферного раствора с  $\text{pH} 4,5$  связана с комплексообразованием в самом твердом ионообменнике. Условия сорбции и вымывания заметно отличаются; так, например, если  $\text{Y}^{3+}$  плохо сорбируется при  $\text{pH} < 3,5$ , то для его вымывания необходимо использовать по крайней мере 0,5 н.

раствор кислоты. Это дает основание предполагать, что сорбированный ион перемещается в менее доступное место или удерживается более сильными связями. Таким образом, хроматографическое разделение трехвалентных ионов с помощью солей гетерополиокислот невозможно, так как они не вымываются при требуемых значениях рН.

### Другие исследования, проведенные с солями гетерополиокислот

Несмотря на то что большая часть работ в этой области была проведена с фосфомолибдатом аммония (в частности, работы по разделению щелочных металлов), изучались и некоторые другие системы, хотя и менее детально.

Сравнение фосфомолибдатов калия, рубидия и цезия в отношении полноты извлечения следов цезия, стронция и иттрия из нейтральных растворов показывает, что ни один из них не превосходит аммониевую соль; фосфомолибдаты алкиламмония сорбируют указанные элементы наиболее плохо [16]. Цезий, стронций и итрий можно совместно сорбировать из нейтрального раствора; затем стронций и итрий вымывают последовательно 0,1 М и 2 М  $\text{HNO}_3$ , а для выделения цезия ионообменник растворяют в разбавленном растворе аммиака. В связи с этим интересно отметить, что если фосфомолибдат аммония заметно растворим в 2 М  $\text{HNO}_3$  ( $179 \times 10^{-6}$  моль/л), то его растворимость резко понижается в присутствии растворенных солей ( $1,3 \times 10^{-6}$  моль/л в  $1,4 \cdot 10^{-3}$  М  $\text{LiNO}_3$  и  $< 1 \cdot 10^{-6}$  моль/л в  $1,4 \cdot 10^{-3}$  М  $\text{CsNO}_3$ ).

Фосфоровольфрамат аммония был использован для разделения рубидия и цезия [17] и цезия, стронция и иттрия [18]. Сравнение сорбции цезия на фосфомолибдате и фосфоровольфрамате аммония [19] показывает, что первый ионообменник менее устойчив в кислом растворе, хотя емкость цезия в пересчете на 1 г-моль ионообменника больше для фос-

форовольфрамата. Коэффициенты распределения стронция и иттрия на фосфоровольфрамате аммония достигают максимума при  $\text{pH} \sim 3$  и  $\text{pH} \sim 1$  соответственно; максимальная сорбция в пересчете на моль

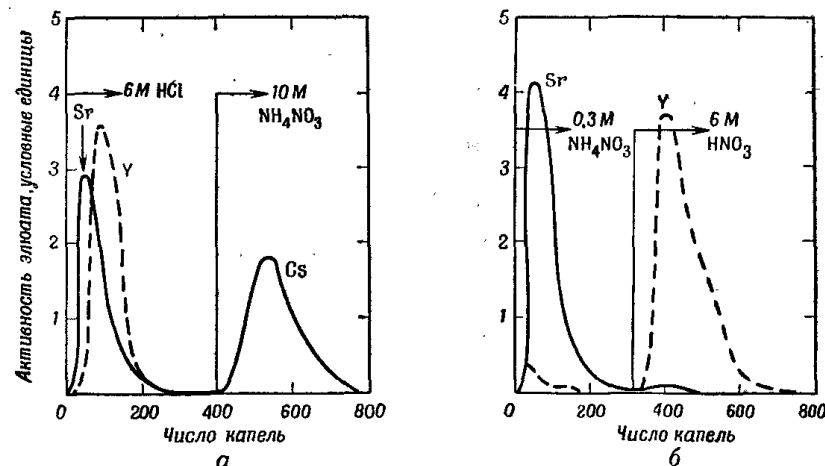


Рис. 23. Хроматограммы разделения следовых количеств цезия, стронция и иттрия на фосфоровольфрамате аммония [18].

а — отделение цезия от стронция и иттрия; б — отделение стронция от иттрия. Колонка содержит 0,2 г фосфоровольфрамата аммония и 0,2 г асбеста.

ионообменника составляет 0,18 моль для стронция и 1,8 моль для цезия. После сорбции этих ионов стронций и итрий могут быть разделены вымыванием раствором нейтральной соли; отделить цезий от других ионов можно вымыванием раствором кислоты (рис. 23). Опубликованы данные [20] об эффективном отделении цезия от рубидия и калия на фосфоровольфрамате таллия при вымывании их разбавленной кислотой. Эффективное разделение рубидия и цезия достигается также на молибденовольфрамате аммония, причем было показано [26], что коэффициенты распределения уменьшаются, если соотношение  $\text{Mo} : \text{W}$  уменьшается от 2 : 1 до 1 : 2. Рубидий и цезий вымывают 1 М  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и цезий — 10 М  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

### Хроматографические разделения на бумаге, пропитанной фосфомолибдатом аммония

Высокая селективность некоторых неорганических ионообменников была использована в хроматографии с применением бумаги, пропитанной соответствующими веществами [21] (см. также стр. 155). При применении фосфомолибдата аммония щелочные металлы с помощью раствора 0,1 н.  $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 0,2$  н.  $\text{HNO}_3$  можно разделить первоначально на три группы (Cs+Rb; K; Na+Li). Затем бумагу режут на три полоски, соответствующие этим группам, на первой полоске цезий и рубидий разделяют раствором 0,2 н.  $\text{HNO}_3 + 3,5$  н.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , а на третьей натрий и литий разделяют 95%-ным этиловым спиртом. Некоторые естественные радиоактивные элементы можно разделить либо с помощью хроматографии на бумаге, либо прямым фильтрованием через пропитанную бумагу [22]. В табл. 21 показано, что коэффициенты распределения ионов цезия и таллия из 0,1 М раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  при pH 2 имеют высокие значения. Принимая во внимание тенденцию роста коэффициентов распределения в ряду щелочных металлов, можно предполагать, что и для франция величина этого коэффициента должна быть очень высокой. Эти данные были использованы для отделения на бумаге  $\text{ThC}''(\text{Tl}^{208})$  от  $\text{ThB}(\text{Pb}^{212})$  и  $\text{ThC}(\text{Bi}^{212})$  6 М  $\text{HNO}_3$  (коэффициент разделения 250) и отделения также 6 М  $\text{HNO}_3$   $\text{AcK}(\text{Fe}^{233})$  и  $\text{AcC}''(\text{Tl}^{207})$  от  $\text{Ac}^{227}$  и его дочерних продуктов (в последнем случае коэффициент распределения увеличивается от  $2,2 \cdot 10^2$  до  $2 \cdot 10^3$  при повышении концентрации кислоты от 1 до 6 М).

Таблица 21

Коэффициенты распределения одновалентных катионов на фосфомолибдате аммония из 0,1 М  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  [22]

Ион	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Rb}^+$	$\text{Cs}^+$	$\text{Fr}^+$	$\text{Ag}^+$	$\text{Tl}^+$
$K_d$	0	4	190	5500	?	26	4300

## ЛИТЕРАТУРА

- Baxter G. P., Griffin R. C., Am. Chem. J., 34, 204 (1905).
- Terlet H., Briaux A., Ann. Fals. Fraudes, 28, 546 (1935).
- Gisiger L., Z. Anal. Chem., 115, 15 (1938).
- Thistlethwaite W. P., Analyst, 72, 531 (1947).
- Meier D., Treadwell W. D., Helv. Chim. Acta, 34, 155 (1951).
- Buchwald H., Thistlethwaite W. P., J. Inorg. Nucl. Chem., 5, 341 (1958).
- Smit J. van R., Nature, 181, 1530 (1958).
- Smit J. van R., Jacobs J. J., Robb W., J. Inorg. Nucl. Chem., 12, 95 (1959).
- Keggin J. F., Proc. Roy. Soc. (London), A144, 75 (1934); Illingworth J. W., Keggin J. F., J. Chem. Soc., 1935, 575.
- Healy T. V., Davis B. L., U.K.A.E.A., Reports AERE—C/R 2528 (1958); 2621 (1959); Healy T. V., Ingham G., C/R 2594 (1958); Healy T. V., Davis B. L., Ingham G., C/R 2577 (1958).
- Smith J. van R., Robb W., Jacobs J. J., J. Inorg. Nucl. Chem., 12, 104 (1959).
- Smith J. van R., Robb W., Jacobs J. J., Nucleonics, 17(9), 116 (1959).
- Amphlett C. B., Treatment and Disposal of Radioactive Wastes, Pergamon, Oxford, 1961, p. 29—49.
- Wilding M. W., U. S. reports IDO—14540 (1960); IDO—14544 (1961); Hickok R. L., U. S. report TID—7613 (1960).
- Smit J. van R., Pummery F. W., U.K.A.E.A. reports AERE—R 3884 (1961); 4006 (1962); 4039 (1962); Smit J. van R., Jacobs J. J., Pummery F. W., AERE—R 4245; H. M. Stationery Office, London, 1963.
- Broadbank R. W. C., Dhabanandana S., Harding R. D., J. Inorg. Nucl. Chem., 23, 311 (1961).
- Коуржим В., Лаврухина А. К., Родин С. С., ДАН СССР, 140, 832 (1961).
- Krtil J., J. Inorg. Nucl. Chem., 22, 247 (1961).
- Krtil J., Kouřim V., J. Inorg. Nucl. Chem., 12, 367, 370 (1960); 24, 1139 (1962).
- Caron H. L., Sugihara T. T., Anal. Chem., 34, 1082 (1962).
- Alberti G., Grassini G., J. Chromatog., 4, 423 (1960).
- Schroeder H. J., Radiochim. Acta, 1, 27 (1962).
- Krtil J., Zemanová J., J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 1069 (1963).

24. Smit J. van R., U.K. A. E. A., report AERE—R 3700 (1963).  
 25. Smit J. van R., Robb W., J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 509 (1964).  
 26. Krtil J., Křivý I., J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 1191 (1963).

## ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Kouřim V., Lavrukhina A. K., Rodin S. S., J. Inorg. Nucl. Chem., 21, 375 (1961).  
 Соосаждение франция и цезия с гетерополикислотами.  
 Лаврухина А. К., Коуржим В., Родин С. С., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 33, 309 (1962).  
 Новый метод хроматографического разделения радиоактивных рубидия и цезия (на аммонийных солях дигетерополикислот).  
 Krtil I., Křivý I., J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 1191 (1963).  
 Обменные свойства аммониевых солей гетерополикислот 12-типа. V. Сорбция щелочных металлов фосфомолибдатовольфрамом аммония.  
 Жэнь Хай-шэн, Ма Хоу-жун, Чэн Цзе-кэ, Юаньцзынэн, № 9, 862 (1964).  
 Smith J. R., Robb W., J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 509 (1964).  
 Ионный обмен на фосфомолибдате аммония. II. Двухзарядные и трехзарядные ионы.  
 Prasilova J., Sebesta F., J. Chromatogr., 14, 555 (1964).  
 Хроматография некоторых катионов на бумаге, импрегнированной фосфоровольфрамом аммония.  
 Smith J. R., Inorg. Nucl. Chem., 27, 227 (1965).  
 Ионный обмен на фосфомолибдате аммония. III. Получение и свойства аммонийных солей гетерополикислот в форме крупных частиц.  
 Martin H., Landelout H., J. chim. phys., 60, 1086 (1963).  
 Термодинамика обмена катионов щелочных металлов на глинах.  
 Izakova K., Novak I., Chem. zvesti, 17, 905 (1963).  
 Определение удельной поверхности бентонитов.  
 Haan F. A., Bolt G. H., Soil Sci. Am. Proc., 27, 636 (1963).  
 Измерение адсорбции анионов на глинах.  
 Нисидон М., Йокодзэки Д., J. Atomic Energy Soc. Japan, 5, 985 (1963).  
 Обменная адсорбция ионов стронция на прокаленном монтмориллоните.  
 Walker G. F., Internat. Clay Conf., Stockholm, Vol. 1, 1963, Oxford—London—New York—Paris, Pergamon Press, 1963, p. 177.  
 Катионообменные реакции на вермикулите.

- Савельева В. И., Миаев В. А., Писарев И. Д., Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 43, 95 (1963).  
 Применение подмосковной глины для сорбции радиоактивных элементов. Емкость в статических условиях по иону  $\text{Ca}^{2+}$  оказалась равной 0,95 мг-экв/г.  
 Hodaný L., Epitoanyag, 15, 168 (1963).  
 Обмен катионов каолинита. Десорбция в системах  $\text{Cs}^{134}$  — каолинит —  $\text{CsCl}$  (раствор) и  $\text{Ag}^{100}$  — каолинит —  $\text{AgNO}_3$  (раствор).  
 Stewart J. W., Geol. Surv. Profess. Paper, N 470—B, 32 (1963).  
 Определение зависимости ионообменной емкости от минералогического состава и размера зерен выветрившихся кристаллических пород в ядерной лаборатории штата Джорджия.  
 Russell L. S., Thomas H. C., J. Phys. Chem., 67, 1781 (1963).  
 Изучение адсорбции на глинистых минералах. VIII. Выяснение вопроса о согласовании с теорией при обменной сорбции в системах  $\text{Na}$  —  $\text{Cs}$  —  $\text{Ba}$  — монтмориллонит.  
 Street G., White D., J. Appl. Chem., 13, 288 (1963).  
 Адсорбция на органоминеральных глинах.  
 Thomas N. K., J. Geophys. Res., 69, 1083 (1964).  
 Исследование воды в глинах при помощи ядерного магнитного резонанса.  
 Graham J., Revs. Pure Appl. Chem., 14, 81 (1964).  
 Адсорбированная вода в глинах.  
 Greene-Kelly R., Clay Minerals Bull., 31, 392 (1964).  
 Удельные поверхности монтмориллонитов.  
 Кибарди С. А., ЖПХ, 37, 2757 (1964).  
 Извлечение металлов из разбавленных растворов при помощи колонок с гидроксилалпатитом.  
 Mortimer J. V., Gent P. L., Analyt. Chem., 36, 754 (1964).  
 Применение органоминеральных глин в качестве неподвижных фаз в газовой хроматографии.  
 Николаев В. М., Багрецов В. Ф., Крылов Е. И., Рогов В. Н., ЖПХ, 37, 1435 (1964).  
 Sawhney V. L., Soil Sci. Soc. Am. Proc., 28, 183 (1964).  
 Сорбция и фиксация микроколичеств цезия глинистыми минералами в зависимости от насыщающих их катионов.  
 Эйриш М. В., Коллоидн. ж., 26, 633 (1964).  
 О природе сорбционного состояния катионов и воды в монтмориллоните.  
 Anghileri L. J., Informe. Comis. Nac. energia atom., № 106, 10 (1964).  
 Адсорбция продуктов деления на бейтоините из Мендосы (Аргентина).  
 Фомин В. В., Радиохимия, 7, 228 (1965).  
 Обмен катионов на вермикулите при повышенных давлениях и температуре.

Кокотов Ю. А., Попова Р. Ф., В сб. Радиохим. методы определения микроэлементов, М.—Л., изд-во «Наука», 1965, стр. 76. Радиохроматографическое исследование сорбции микроколичеств  $Cs^{137}$  почвами, глинами, слюдами.

Райтбурд Ц. М., Слонимский М. В., ДАН СССР, 151, 163 (1965).

Синтез и химические свойства искусственных алюмосиликагелей. Сообщения I и II.

Смирнова Н. В., Душина А. П., Алесковский В. Б., ЖПХ, 38, 47, 51 (1965).

Синтез и химические свойства искусственных алюмосиликагелей. Сообщения I и II.

## ГИДРООКИСИ И НЕРАСТВОРИМЫЕ СОЛИ

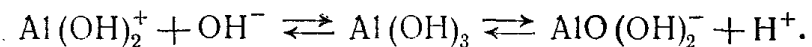
Способность многих нерастворимых окислов в форме водных суспензий сорбировать катионы или анионы часто усложняет проведение операций аналитического разделения, так как удалить ионы примесей очень сложно. Это явление неоднократно объяснялось различными причинами, однако его исследование как одной из областей химии ионного обмена началось лишь после открытия, сделанного в 1943 г. [1]. Исследователи обнаружили, что нерастворимое соединение фосфат циркония можно применить для отделения урана и плутония от продуктов деления. С тех пор ионообменниками этого типа начали интересоваться в ряде стран; причиной тому была их высокая устойчивость к действию ионизирующей радиации, высоких температур и большинства химических реагентов. Особое внимание к ним было проявлено в тех странах, в которых планировалось использование ядерной энергии, что связано с химической переработкой ядерного топлива, материалов, используемых в качестве замедлителей, и охлаждающей воды в реакторах, работающих при высоких температурах и давлениях.

Было исследовано большое число соединений; некоторые из них — более детально. В этой главе сначала будут описаны свойства гидроокисей и фосфата циркония, которым исследователи уделяли наибольшее внимание. Затем будут рассмотрены другие соединения и обсуждены различные общие вопросы, относящиеся ко всем типам неорганических ионообменников.



## Гидроокиси [2]

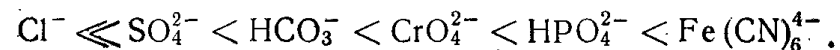
Многочисленные явления, относящиеся к сорбции ионов гидроокисями, могут быть истолкованы на основе ионообменного равновесия, хотя из результатов ранних работ не всегда ясно, протекает ли процесс сорбции во всем объеме твердой фазы или только на поверхности. Этот вопрос можно легко разрешить, определив полную емкость данной массы ионообменника в зависимости от его поверхности; однако до настоящего времени подобные определения проводились очень редко. Свежеосажденные окиси трехвалентных металлов — очень эффективные сорбенты; например, гидратированная окись железа хорошо сорбирует катионы щелочноземельных элементов (в соответствии с законом действия масс) [3]; другие двухвалентные катионы [4] сорбируются при рН выше 7. Можно предположить, что катионы щелочных металлов и щелочноземельных элементов сорбируются на поверхности и легко элюируются, а катионы с более высоким зарядом ( $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Pm}^{3+}$ ,  $\text{Ru}^{4+}$ ) сорбируются во всем объеме ионообменника и вымываются с трудом [5]. Пока еще неизвестно, в какой мере это явление связано с ионным обменом, так как подобные ионы могут также соосаждаться на окислах. Амфотерные окислы, такие, как гидроокись алюминия, в зависимости от рН раствора могут сорбировать либо катионы, либо анионы, что может быть выражено следующим уравнением [6]:



Широко известно применение  $\text{Al}_2\text{O}_3$  для хроматографических разделений [7], и, по-видимому, в данном случае сорбция протекает в основном на поверхности, так как свежеприготовленная окись, имеющая развитую поверхность, очень активна, а окись, в которой при стоянии прошла перекристаллизация, имеет менее развитую поверхность и одновременно теряет хроматографическую активность. Используя амфотерность  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в растворах с различными рН, можно разделить такие свободные от носителя изо-

топы, как  $\text{F}^{18}$ ,  $\text{Mo}^{99}$ ,  $\text{Tc}^{99\text{M}}$ ,  $\text{I}^{132}$ ,  $\text{Te}^{132}$ , находящиеся в растворе в виде анионов [8]. Так, молибдат- и вольфрамат-ионы были разделены при рН, равном 1, на окиси алюминия, предварительно прокаленной при  $1000^\circ$  и обработанной 2 н.  $\text{HCl}$ . Молибдат вымывали 4 н.  $\text{HCl}$ , вольфрамат — 8 н.  $\text{HCl}$  [9]. Окись цинка также обладает амфотерными ионообменными свойствами. Данные по титрованию окиси цинка кислотой и щелочью [10] показывают, что на ней могут сорбироваться ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , однако область значений рН, при которых обмен возможен, ограничена интервалом 6,5—9,5 [94].

Характер изменения Z-потенциала в зависимости от рН раствора на окиси тория и искусственном магнетите [88] был объяснен амфотерными свойствами поверхностных гидроксильных групп и использован для построения изотерм сорбции. Для окиси тория возможны два вида диссоциации со значениями  $pK_{\text{H}}=2,9$  и  $pK_{\text{OH}}=11,1$ ; причем если обмен может происходить во всем объеме ионообменника (стр. 122), то анионообменная сорбция протекает преимущественно на поверхности. Сродство к различным анионам у магнетита изменяется в таком порядке:



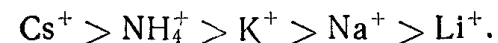
Амфотерные свойства магнетита, наблюдаемые при сорбции ионов из нейтральных растворов, были также установлены прямым путем [90], причем их взаимосвязь с содержанием ионов  $\text{OH}^-$  следует из того факта, что магнетит, приготовленный сухими методами, менее эффективен, чем полученный с помощью мокрых методов. Кристаллическая форма железной кислоты ( $\alpha$ -гематит) также обладает амфотерными свойствами [89], что следует из данных титрования растворами кислот и щелочей (изоэлектрическая точка при рН 8,5).

Свежеосажденная двуокись марганца уже давно используется для очистки некоторых элементов от продуктов деления. В ряде работ [11—13] было показано, что при встряхивании нестехиометрической

$\gamma$ -MnO<sub>2</sub> с водными растворами солей выделяются ионы H<sup>+</sup>. Было показано, что манганиты обладают ионообменными свойствами [14], а на поверхности MnO<sub>2</sub> происходит незначительный обмен с ионами двухвалентного марганца, находящегося в растворе [15].  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> обладает гораздо меньшей емкостью, чем  $\gamma$ -окись. Так,  $\beta$ -окись, находящаяся в виде суспензии в растворе соли цинка, обменивает  $\sim 10^{-2}$  мг-экв иона H<sup>+</sup> на эквивалентное количество Zn<sup>2+</sup> [13]. Такой же емкостью обладает  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> состава MnO<sub>1,92</sub>, погруженная в раствор двухвалентной соли марганца [16]. Невоспроизводимые свойства MnO<sub>2</sub> — электрода [11] и изменение его потенциала, наблюдаемое в первый момент после погружения электрода в раствор или при изменении концентрации раствора [17], связаны, вероятно, с ионообменными реакциями, протекающими между электродом и раствором. Содержащая избыток ионов двухвалентного марганца  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>, состав которой колеблется в пределах от MnO<sub>1,992</sub> до MnO<sub>1,997</sub>, слабо сорбирует ионы водорода из кислых (до 0,1 н.) растворов, при сорбции выделяется эквивалентное количество ионов Mn<sup>2+</sup>. Для различных образцов емкость колеблется от 0,05 до 0,2 мг-экв/г и зависит от размера частиц и интенсивности перемешивания. Обмен обратим и протекает быстрее при 100°, чем при комнатной температуре; но на образцах, которые нагревали в атмосфере кислорода в течение 48 час при 400°, он заметно меньше. Такая обработка приводит к окислению Mn<sup>2+</sup>, и состав MnO<sub>2</sub> приближается к стехиометрическому. Из данных по титрованию кислотой в растворах с общей концентрацией ионов хлора 0,1 М следует, что двуокись марганца содержит две функциональные группы, соответствующие значениям рК 3,8 и 5,2. Поверхность двуокиси (<0,1 м<sup>2</sup>/г) слишком мала, чтобы считать, что обмен происходит только на поверхности; в то же время из данных по кинетике сорбции следует, что вслед за быстрой начальной стадией сорбции на поверхности имеет место медленная диффузия внутрь ионообменника. Лучшее соответствие между величиной поверхности и емкостью

получено для  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>, обладающей более открытой структурой [13]. Обмен, происходящий между MnO<sub>2</sub> и растворами солей, требует, чтобы электроды из MnO<sub>2</sub> приводились в равновесие с раствором до того, как будут производиться измерения; такое предварительное приведение к равновесному состоянию необходимо выполнять каждый раз, когда концентрация изменяется.

На основании данных по исследованию обмена катионов щелочных металлов на MnO(OH)<sub>2</sub> был получен ряд с отчетливо выраженным средством [19]:



Этот ряд подобен наблюдавшимся для других неорганических ионообменников; насыщение достигалось при концентрации Cs 10<sup>-2</sup> мг в 1 мг MnO(OH)<sub>2</sub>, что соответствовало емкости 0,73 мг-экв/г.

Можно приготовить смешанные окислы, в которых второй катион имеет более высокий заряд, чем начальный катион данного окисла; полученный в результате избыточный положительный заряд будет уравниваться другими анионами, которые не входят в состав окиси или гидроокиси. Во многих окислах обмен анионов, которые уравнивают заряд, протекает обратимо [92]. В качестве примеров можно привести Zn(OH)<sub>2</sub>, в которой Zn<sup>2+</sup> частично замещен на Al<sup>3+</sup>, и Al(OH)<sub>3</sub>, содержащую Si<sup>4+</sup>, Ti<sup>4+</sup> или Zr<sup>4+</sup>, причем образовавшиеся продукты выражаются формулами Zn<sub>1-n</sub>Al<sub>n</sub>(OH)<sub>2</sub>X<sub>n</sub> и Al<sub>1-n</sub>M<sup>IV</sup><sub>n</sub>(OH)<sub>3</sub>X<sub>n</sub>, где M<sup>IV</sup> — четырехвалентный катион и X<sup>-</sup> — одновалентный анион. Так, при добавлении гидроокиси натрия, содержащей растворенную двуокись кремния, к раствору хлористого алюминия получается продукт, отвечающий составу Al<sub>0,86</sub>Si<sub>0,14</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl<sub>0,13</sub>. При нагревании до 150° он теряет воду (в случае хлорида выделяется HCl), и обменная емкость становится незначительной. Емкость непрокаленного ионообменника изменяется с изменением рН, и у Al—Si ионообменника наблюдаются амфотерные свойства. После сорбции длинноцепочечных органи-

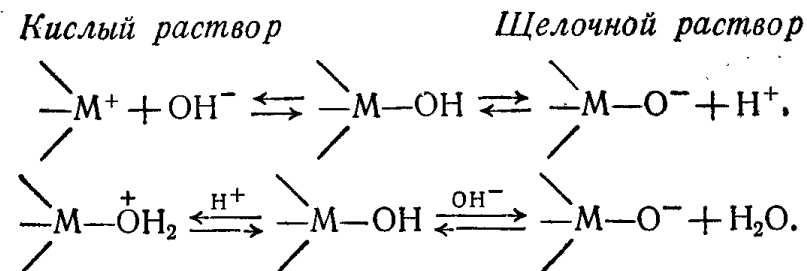
ческих анионов (например, стеаратов) ионообменники превращаются в гидрофобные твердые вещества. За исключением того, что такие ионообменники аморфны, они проявляют поразительное внешнее сходство с глинами и цеолитами.

### Оксиды четырехвалентных металлов

Несмотря на то что сорбционные свойства силикагеля по отношению к некоторым катионам издавна использовались для удаления примесей из растворов и что сорбция красителей и различных катионов окислами (например, окисью тория [91]) была объяснена с точки зрения ионного обмена, протекающего с участием поверхностных гидроксильных групп, только совсем недавно было проведено систематическое исследование ионообменных свойств таких оксидов четырехвалентных металлов, как  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$ . Строго говоря, используемые для ионного обмена соединения не отвечают представленным выше простым формулам, так как если они не прокалены при высокой температуре, то содержат различные количества воды. Содержащаяся в них вода не является гидратной, поскольку она теряется постепенно при нагревании в определенном интервале температур, не обнаруживая изобарного характера дегидратации, свойственного гидратированным соединениям. Подобные оксиды обычно называют гидроокисями, их строение детально рассматривается далее (см. стр. 129). В некоторых из них, например силикагеле, наличие гидроксильных групп было установлено методом ИК-спектроскопии, а также изучением обмена водорода этих групп на дейтерий при контакте твердой фазы с тяжелой водой.

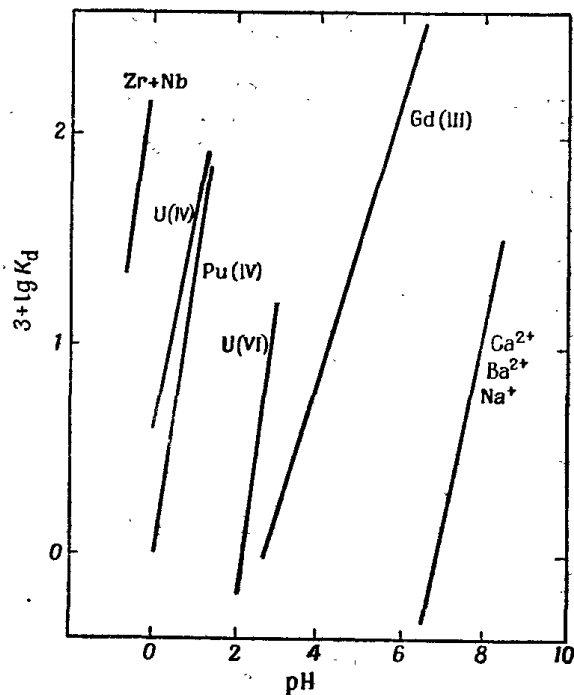
В принципе оксиды четырехвалентных металлов могут быть как катионо-, так и анионообменниками в зависимости от основности центрального атома металла и относительной прочности связи металл — кислород и кислород — водород в гидроксильной группе. До настоящего времени все еще не ясно, ка-

кой из следующих двух механизмов в большей степени соответствует действительности.



Таким образом, у данного типа ионообменников наблюдается переход от анионного обмена в кислом растворе к катионному обмену в щелочном растворе. Подобного перехода не наблюдается, если  $\text{M}$  — элемент с низкой основностью, например кремний. Переход от одного типа обмена к другому происходит в определенном интервале значений pH, зависящем от основности иона металла. Отсутствие резкого перехода, отвечающего этому изменению (здесь уместно сравнение с изоэлектрической точкой амфотерных ионов), и возможность в некоторых случаях одновременно и катионного и анионного обмена при определенном значении pH дают основание предполагать, что ионообменные группы неравноценны. Силикагель обладает только катионообменными свойствами [20]; высокое электронное средство у четырехвалентного иона кремния проявляется в форме очень слабой основности гидроксильных групп. Атомы водорода последних легко заменяются катионами даже в кислых растворах, особенно теми, которые легко координируются с кислородом. На рис. 24 представлено влияние pH раствора на величины коэффициентов распределения различных ионов при сорбции их на силикагеле. Из этих данных следует, что указанные ионы можно разделить при определенных значениях pH раствора. Этот метод был использован [21] для разделения урана, плутония и трехвалентных металлов (продукты деления) из растворов, полученных при растворении облученного урана в кислоте. Значения коэффи-

циентов распределения уранил-ионов, определенные при различных концентрациях кислоты, показывают, что ионообменное равновесие подчиняется закону действия масс (см. стр. 13), а полная емкость составляет 1,2—1,4 мг-экв/г. Исследования скорости

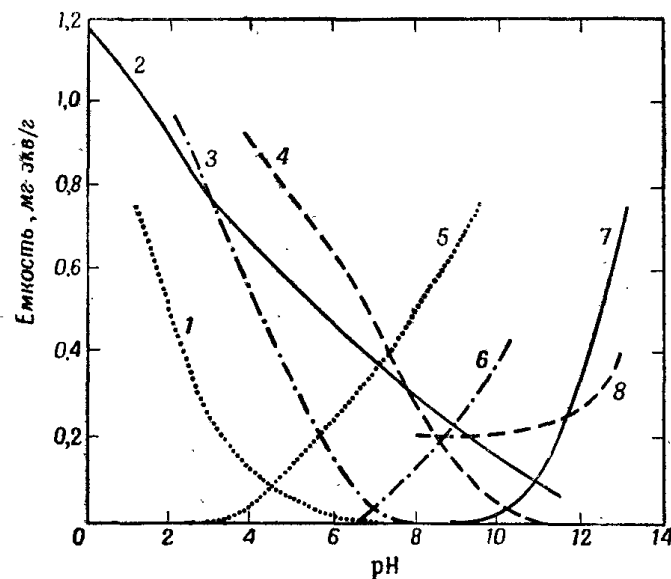


Р и с. 24. Зависимость коэффициентов распределения различных ионов, сорбированных на силикагеле, от pH раствора [20].

Размер частиц  $\text{SiO}_2$  50—100 меш.  
Концентрации катионов в растворе (ммоль/л):  
Zr, Nb—1,1; U (IV)—2,0; Pu (IV)—0,01; U (VI)—1,0;  
Gd (III)—0,092;  $\text{Ca}^{2+}$ —25;  $\text{Ba}^{2+}$ —25;  $\text{Na}^+$ —30.

сорбции показали, что катионы можно разбить на две группы. К первой принадлежат катионы с величиной заряда до +3 ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  и др.); они обмениваются достаточно быстро. Ко второй группе принадлежат более высокозарядные ионы ( $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{U}^{4+}$ ,  $\text{Pu}^{4+}$ ); они сорбируются медленно, но несколько быстрее из свежеприготовленных раство-

ров. Медленная сорбция высокозарядных ионов из длительно хранившихся растворов связана с наличием в них гидролизованых и частично полимеризованных форм соединений; перед сорбцией их следует превратить в простые формы.



Р и с. 25. Влияние pH раствора на анионо- и катионообменные емкости  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$  и  $\text{SnO}_2$ .

1— $\text{SnO}_2-\text{Cl}^-$  [226]; 2— $\text{ZrO}_2-\text{Cl}^-$  [236]; 3— $\text{ZrO}_2-\text{Cl}^-$  [226];  
4— $\text{ThO}_2-\text{Cl}^-$  [236]; 5— $\text{SnO}_2-\text{Na}^+$  [226]; 6— $\text{ZrO}_2-\text{Na}^+$  [226];  
7— $\text{ZrO}_2-\text{Na}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  [236]; 8— $\text{ThO}_2-\text{Na}^+$  [236].

Другие четырехвалентные окислы, например  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$ , обладают катионо- или анионообменными свойствами в зависимости от pH раствора. Из кривых, представленных на рис. 25, следует, что из-за более низкой основности олова переход от анионо- к катионообменным свойствам у  $\text{SnO}_2$  происходит при более низком значении pH, чем у  $\text{ThO}_2$  или  $\text{ZrO}_2$  [22, 236]. Несмотря на то что в кислых средах  $\text{ThO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$  проявляют свойства анионообменников, они также способны сорбировать катионы, легко образующие связи с кислородом, например

легко гидролизующиеся катионы ( $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ), и в меньшей степени катионы переходных двухвалентных металлов ( $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ ). Эти катионы могут сорбироваться из растворов при значениях pH 2—5 [23а, 93].

Гидратированную двуокись циркония и подобные ей окислы можно получить при действии щелочи на кислые растворы соответствующих солей, причем в зависимости от условий образуется хлопьевидный или гелеобразный осадок, который после высушивания имеет вид гранулированного продукта [23б], устойчивого в водных суспензиях при кислотности не выше 0,1 н. Емкость  $\text{ZrO}_2$ , высушенного при температуре ниже  $100^\circ$ , составляет  $\sim 1$  мг-экв/г, но она заметно падает при повышении температуры сушки [24] (табл. 22). Из данных, полученных при изучении анионообменного равновесия между  $\text{Br}^-$  и  $\text{NO}_3^-$ , следует, что оно подчиняется закону действия масс [22б]; скорости сорбции ионов на  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{ThO}_2$ , характеризующие скорость всего процесса, определяются их диффузией внутрь ионообменника (см. стр. 166).

К этой группе ионообменников, обладающих высокой обменной емкостью, относится также основной сульфат свинца [25], ионообменные свойства которого,

Таблица 22

Величины емкостей гидратированной  $\text{ZrO}_2$ , высушенной при разных температурах [24]

Температура сушки, $^\circ\text{C}$	Сорбция $^1 \text{CrO}_4^{2-}$ , ммоль/г	Сорбция $^2 \text{Na}^+$ , ммоль/г
32	1,31	0,80
105	1,25	0,72
202	0,91	0,63
320	0,45	0,50
500	0,15	0,18
800	0,05	0,05

<sup>1</sup> Сорбция из 0,1 М  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  + 0,2 М  $\text{HCl}$ .

<sup>2</sup> Сорбция из 0,1 М  $\text{NaOH}$ .

несомненно, определяются наличием гидроксильных групп, в то время как ионы сульфата придают соединению необходимую степень нерастворимости. Трехосновный сульфат свинца в кислых растворах является анионообменником, а в щелочных — катионообменником с предельной емкостью 7—9 мг-экв/г (табл. 23). Он может быть использован для удаления следов радиоактивных элементов из сбросных

Таблица 23

Влияние pH на емкость основного сульфата свинца [25]

pH	Анионообменная емкость, мг-экв/г	Катионообменная емкость, мг-экв/г
1	8,5	—
1,7	5,8	—
5,6	2,0	—
6,1	1,8	—
6,3	1,0	0,1
6,7	0,8	—
7,2	—	0,1
9,0	—	2,4
10,0	—	5,4
11,0	—	7,2
12,5	—	7,5

растворов и, вероятно, должен обладать высокой селективностью по отношению к редкоземельным элементам. Экспериментально найденные коэффициенты распределения редкоземельных элементов подтверждают возможность использования этого ионообменника для грубых разделений их смесей.

#### Нерастворимые соли многовалентных металлов, фосфат циркония

Фосфат циркония получают либо осаждением фосфорной кислотой или растворами фосфатов из кислых растворов некоторых солей циркония (например,

хлорида или нитрата цирконила), либо обработкой двуокиси циркония фосфорной кислотой. В последнем случае сорбция фосфата носит необратимый характер и преимущественно определяет анионообменные свойства окиси [22, 26, 27]. Обычно применяют первый способ приготовления. Еще в 1943 г. Бойдом с сотр. [1] было показано, что колонки, приготовленные из тонкоизмельченного фосфата циркония с фиксацией его на стеклянной вате, могут быть использованы для отделения урана и плутония от продуктов деления. Позже изучению катионообменных свойств фосфата циркония и подобных ему нерастворимых солей уделялось большое внимание. В настоящее время известно много подобных солей, содержащих цирконий, торий, титан, церий, алюминий, олово(IV), висмут, хром и тантал, наряду с такими анионами, как фосфат, арсенат, антимонат, ванадат, молибдат, вольфрамат, хромат, силикат, сульфид, оксалат и карбонат. Однако большинство выполненных работ посвящено фосфату циркония, который изучен гораздо полнее, чем другие соли.

#### ПРИГОТОВЛЕНИЕ ФОСФАТА ЦИРКОНИЯ

Физические свойства фосфата циркония, полученного осаждением, зависят от способа приготовления, но два главных типа этого соединения отчетливо различимы. Высокодисперсную микрокристаллическую форму, в которой отношение фосфата к цирконию равно  $\sim 2:1$ , что соответствует  $ZrO(H_2PO_4)_2$ , получают при медленном добавлении реагентов (например, растворов нитрата цирконила и фосфорной кислоты) к интенсивно перемешиваемому нагретому разбавленному раствору серной кислоты [28]. Медленное осаждение в условиях, когда нет значительного избытка ни одного реагента, а растворимость конечного продукта достаточно велика по сравнению с растворимостью при комнатной температуре, приводит к образованию мелких кристаллов, которые слишком малы для непосредственного наполнения ионообменных колонок, но их можно таблетиро-

вать под давлением без связывающего компонента, а затем зернить [29]. Если реагенты быстро смешиваются при комнатной температуре, то сразу образуется гелеобразный осадок, который оседает очень медленно до тех пор, пока он не будет отмыт декантацией от стабилизирующих противоионов, предотвращающих коагуляцию осадка [26, 30]. После промывания и фильтрования образуется гелеобразная масса, которая при высушивании сильно сжимается и растрескивается, в результате чего получается гранулированный продукт, напоминающий силикагель. Конечный продукт может быть белым, непрозрачным или стеклообразным, прозрачным. При погружении в воду кусочки продукта разрушаются с выделением пузырьков воздуха, захваченного гелем, и образуется гранулированный материал, устойчивый по отношению к воде, с размером частиц, не превышающим нескольких миллиметров. До настоящего времени еще не вполне установлены факторы, влияющие на физическое состояние получаемого продукта, хотя проводится интенсивная работа по их выяснению [31]. Известно, что твердый стеклообразный продукт обычно образуется из разбавленных растворов циркония, а из концентрированных растворов получается мягкий, похожий на мел продукт. В нитратных растворах обычно образуется непрозрачный гранулированный продукт, а в сернокислых — стеклообразный, в котором скорость сорбции катионов, особенно многовалентных, намного ниже. В гранулированном продукте, полученном при быстром осаждении, соотношение фосфата и циркония меньше  $2:1$  [26, 27, 31], и он имеет неопределенный состав. Указанное соотношение  $PO_4:Zr$  увеличивается до предельной величины  $\simeq 1,7$  при повышении соотношения между соответствующими реагирующими растворами; при меньших соотношениях реагентов (в пределах  $0,5-1,0$ ) можно получить продукт, содержание в котором фосфата соответствует содержанию его в исходном растворе циркония [26]. Исходный анион может быть обратимо замещен другими анионами, и, таким

образом, данный ионообменник обладает катионо- и анионообменными свойствами.

Веселы и Пекарёк показали [32], что даже в тех случаях, когда имеется значительный избыток фосфата, состав продукта зависит от условий его приготовления. При осаждении фосфатом натрия из раствора  $ZrOCl_2$  в 0,1 н. HCl соотношение  $PO_4 : Zr$  в продукте составляет только 0,69, в то время как при осаждении фосфорной кислотой также из раствора  $ZrOCl_2$  в 0,1 н. HCl оно равно 1,29; причем в обеих исходных смесях  $PO_4 : Zr = 1,5$ . Подобным образом, при осаждении фосфорной кислотой из раствора  $ZrOCl_2$  в 6 н. HCl образуется продукт, в котором  $PO_4 : Zr$  не превышает 1,66, в то время как в отсутствие соляной кислоты соотношение равно 1,86 и при обработке осадка 20%-ной  $H_3PO_4$  при  $60^\circ$  и последующем промывании водой до отрицательной реакции на фосфат может увеличиться до  $\approx 2,0$ . Эти результаты объясняют различие в составах продуктов, полученных Бэтсле и Пелсмакерсом [27] из 6 н. HCl, Нанколласом и Патерсоном [29] и Ларсеном и Виссарсом [33], применявших менее кислые растворы и получивших продукт с более высоким соотношением  $PO_4 : Zr$ , чем первые два автора. Веселы и Пекарёк обнаружили, что образцы, полученные при осаждении из 6 н. HCl, содержат до 2,9% ионов хлора, который можно удалить при промывке осадка водой, вероятно вследствие замещения их гидроксильными группами. В образцах с высоким содержанием фосфата ( $PO_4 : Zr = 1,8-2,0$ ), полученных из растворов, не содержащих HCl, после встряхивания их с 4 н. HCl, содержание фосфата уменьшается, и в осадках обнаружены заметные количества ионов хлора. Однако факты, найденные Веселы и Пекарёком, не объясняют всех различий в составе, установленных разными авторами, так как во многих случаях в образцах фосфата циркония соотношение  $PO_4 : Zr$  составляло  $\sim 1,7-1,8$ , хотя никаких других анионов, кроме фосфата, в них обнаружено не было.

Фосфат циркония можно также приготовить в форме сферических бусинок способом, применяе-

мым для получения различных катализаторов крекинга, например фосфата тория [34] и алюмосиликата натрия [35]. Можно рекомендовать два основных способа. Согласно первому способу [36], растворы нитрата цирконила и фосфорной кислоты быстро смешивались и распылялись в колонке, содержащей минеральное масло; осаждение происходило внутри сферических капелек во время прохождения через масло. При тщательном выборе условий осаждение и гелеобразование в капле завершалось до достижения водного слоя у основания колонки. После промывки и высушивания на воздухе при  $300^\circ$  получали шарики диаметром  $\sim 2$  мм. По второму способу [37] начало и скорость осаждения регулируются процессом комплексообразования циркония с цитрат-ионами, которое проводят перед смешиванием растворов и их впрыскиванием в колонку с маслом. При определенном образом выбранном соотношении цитрата и циркония осаждение может быть растянуто на любой заданный период времени. Аналогичные методы можно использовать для получения сферических бусинок  $ZrO_2$ ; в этом случае при осаждении вместо фосфорной кислоты используют  $NH_4OH$ . В принципе эти способы применимы для получения любого ионообменника данного класса.

#### ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФОСФАТА ЦИРКОНИЯ

Гранулированный фосфат циркония показывает поразительную устойчивость к воде даже при высоких температурах. Наблюдаемое в некоторых случаях разрушение образцов происходит медленно и не является катастрофическим. Определение размера частиц ионообменника, находившегося длительное время в воде при температуре  $300^\circ$ , показывает, что это соединение может длительно использоваться при указанной температуре [23а, 36]. После продолжительного промывания водой образцы фосфата циркония с отношением  $PO_4 : Zr < 2 : 1$  все еще дают кислую реакцию за счет гидролиза фосфата. В щелоч-

ных растворах, особенно при высоких температурах, происходит довольно заметное замещение фосфата гидроксильными группами. Устойчивость фосфата

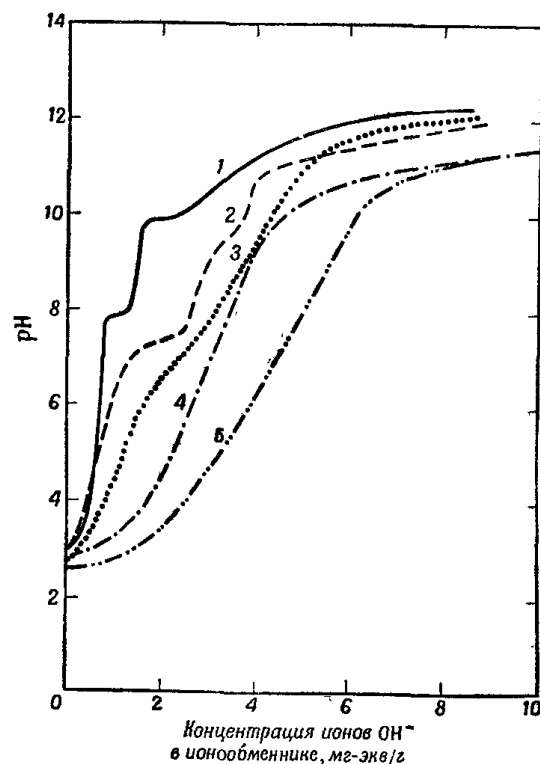


Рис. 26. Кривые pH-титрования образцов фосфата циркония, полученных различными способами.

Соотношение  $\text{PO}_4 : \text{Zr}$  в реагентах: 1—0,5, 2—1,4, 3—2,5 [26]; в полученных образцах: 4—0,94, 5—1,66 [27].

циркония к гидролизу при  $\text{pH} > 7$  зависит от способа его получения, однако она всегда выше устойчивости вольфрамата или молибдата циркония, сильно гидролизующихся при  $\text{pH}$  7—8. Растворимость фосфата циркония в 10 М НСl, равная  $\sim 2 \cdot 10^{-5}$  моль/л [38], хотя и низка, но все же значительно выше растворимости  $\text{ZrO}_2$  в воде ( $< 10^{-6}$  моль/л). Фосфат циркония весьма устойчив к кислотам, за исключением HF,

$\text{H}_2\text{SO}_4$  и щавелевой кислоты, которые легко образуют с цирконием комплексы. С другой стороны, двуокись циркония растворяется в кислотах, но устойчива в щелочных растворах.

Данные по pH-титрованию фосфата циркония, имеющего идеальную формулу (отношение  $\text{PO}_4 : \text{Zr} = 2 : 1$ ), показывают, что кислотные остатки в этом соединении — фосфатные группы — монофункциональны (рис. 26). Однако в образцах с недостатком фосфата часто наблюдаются более сложные кривые титрования, это дает основание предполагать, что такие соединения могут быть многофункциональными. Двуокись циркония при титровании кислотами проявляет свойства однокислотного основания.

#### СТРОЕНИЕ ДВУОКИСИ И ФОСФАТА ЦИРКОНИЯ

Исходя из фактов, что даже мелкокристаллический фосфат циркония имеет не явно выраженное кристаллическое строение, а гранулированные фосфат и двуокись циркония, образующиеся при быстром осаждении, почти совсем аморфны, можно сделать вывод, что их строение в основном аналогично строению комплексных ионов циркония, существующих в водных растворах. Рентгеноструктурные исследования гранулированной гидроокиси циркония [36], высушенной при разных температурах, показали, что уже при температуре  $\sim 300^\circ$  появляются признаки кристаллического строения, а при  $1000^\circ$  кристаллическая решетка идентична моноклинной решетке  $\text{ZrO}_2$ . В аналогичных исследованиях строения гранулированного фосфата циркония было установлено, что при температурах до  $500^\circ$  наблюдается аморфная структура, а при  $1000^\circ$  он имеет строение, присущее пирофосфату циркония  $\text{ZrP}_2\text{O}_7$ , химический состав которого уже отличается от состава исходного продукта. Все эти изменения связаны с необратимой потерей воды. Несмотря на то что детали процесса потери воды при нагревании по-разному истолковываются различными авторами [27, 29, 36], общим является то, что ни для фосфата, ни для двуокиси не найдено



подтверждения существования полного ряда гидратов. В фосфате циркония общая потеря воды при нагревании до  $1000^\circ$  составляет  $\sim 20\%$ , причем конституционная вода теряется при температуре выше  $300^\circ$ , преимущественно благодаря превращению фосфата в пирофосфат. Наблюдаемое при нагревании при температуре  $>300^\circ$  резкое уменьшение обменной емкости у двуокиси циркония совпадает с переходом тетрагональной структуры в моноклинную ( $290^\circ$ ) и может быть связано с перекристаллизацией соединения в более компактную форму.

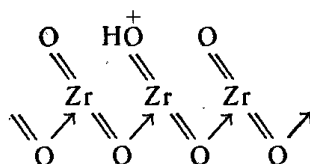
Представляют интерес данные о превращении при нагревании фосфата в пирофосфат, полученные при анализе инфракрасных спектров различных образцов фосфата циркония [32]. Спектры образцов, у которых отношение  $\text{PO}_4 : \text{Zr}$  равно 1,7—1,95, после нагревания до  $1000^\circ$  в течение 24 час подобны спектрам кубического пирофосфата циркония  $\text{ZrP}_2\text{O}_7$  [39, 40]. Образцы, у которых отношение  $\text{PO}_4 : \text{Zr}$  равно 1, имеют строение, сходное со строением смеси  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{ZrP}_2\text{O}_7$ , прокаленной до температуры  $1200^\circ$ , которую можно представить в виде пирофосфата цирконила  $(\text{ZrO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Конденсация кислых фосфатных групп, имеющая место в фосфате циркония с отношением  $\text{PO}_4 : \text{Zr}$ , равном 1,95, при различных температурах, была детально изучена путем наблюдения за характеристической частотой связи  $\text{P—O—P}$  в интервале  $958\text{—}983\text{ см}^{-1}$ . Данные, полученные из этих спектров, показывают, что конденсация начинается при относительно низкой температуре ( $260^\circ$ ), а завершается при  $850^\circ$ . Сопоставление спектра фосфата циркония со спектрами смесей фосфата и пирофосфата циркония позволяет установить, что  $\sim 20\%$  фосфатных групп конденсируются при  $260^\circ$  и  $\sim 60\%$  — при  $450^\circ$ . Возможно поэтому, что по крайней мере частичная потеря воды при сравнительно низких температурах происходит за счет конституционной воды, образующейся при конденсации кислых фосфатных групп. В натриевой или калиевой форме фосфата циркония, нагретой до  $1000^\circ$ , характеристические частоты связи  $\text{P—O—P}$  сильно подавлены; этот факт свидетель-

ствует о том, что замещению  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  на  $\text{H}^+$  кислых фосфатных групп, препятствует конденсация последних.

Цирконий редко даже в разбавленных растворах присутствует в виде простого иона  $\text{Zr}^{4+}$  или цирконил-иона  $\text{ZrO}^{2+}$ ; в основном он находится в виде комплексных ионов или гидролизованном состоянии с преобладанием полимерных форм. Именно такие формы присущи сравнительно концентрированным растворам, которые применяются для получения двуокиси циркония и фосфата циркония. Поэтому естественно, что строение этих продуктов пытаются объяснить исходя из строения тех ионов, из которых они образуются. Даже из данных по рН-титрованию очень разбавленных растворов и опытов по ультрацентрифугированию [41] следует, что цирконий существует в виде гидролизованных форм, таких, как  $\text{ZrOOH}^+$ , в то время как в более концентрированных солянокислых растворах он находится в виде полимерных ионов, например  $[(\text{ZrO})_3(\text{OH})_3]^{3+}$  и  $[(\text{ZrO})_4(\text{OH})_4]^{4+}$ . Другие данные, основанные на коагуляции отрицательно заряженных зольей  $\text{AgBr}$  и  $\text{AgI}$ , также подтверждают существование высокозарядных гидролизованных полимеров, содержащих до трех атомов циркония в каждом ионе [42]. Результаты исследования водных растворов оксигалогенидных соединений циркония и гафния методом рассеяния рентгеновских лучей [43] непосредственно подтверждают существование соединений типа  $[\text{M}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]\text{X}_8$ , где  $\text{M}$  — ион циркония или гафния, а  $\text{X}$  — ион галогена, причем допускается, что их строение сходно с установленным для кристаллических оксигалогенидов [44] и что полимеры могут содержать даже более четырех ионов циркония. Существование в растворе полимеров с четырьмя центральными ионами согласуется с рентгеновскими исследованиями основных солей таких четырехвалентных металлов, как  $\text{Ti}$ ,  $\text{Zr}$  и  $\text{Th}$  [45], синтезированных в гидротермальных условиях при  $50\text{—}250^\circ$ . Согласно этим исследованиям, цирконий образует полимерные цепочки типа  $[\text{Zr}_4(\text{OH})_6\text{CrO}_4]_n^{8+}$ ;

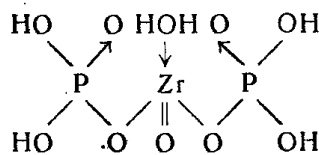
в растворах титана обнаружены цепочки  $(-\text{TiO}-)_n^{2n+}$ . При гидролизе и полимеризации циркония образуется сетчатая структура с  $-\text{O}-\text{Zr}-\text{O}-$  мостиками, осуществляющими поперечные связи с атомами циркония.

Теперь обратимся к химическим исследованиям, с помощью которых можно составить представление о составе и строении двуокиси циркония. Из опытов по дегидратации и термогравиметрических измерений следует, что гидроокиси не образуют гидратов определенного состава, и можно допустить [46], что при осаждении окисей ион  $\text{ZrOOH}^+$  образует, многократно повторяясь, следующую структуру:



В осаждении указанного положительно заряженного полиэлектролита должны принимать участие способные к обмену противоионы для поддержания электронейтральности. Подобная модель применима к гидроокиси тория, так как при изучении продуктов его гидролиза показано образование полимерных ионов состава  $\text{Th}[(\text{OH})_3\text{Th}]_n^{(n+4)+}$ . В щелочных растворах, когда окиси ведут себя как катионообменники, может иметь место нейтрализация оксониевых групп и образование связей с гидроксил-ионами.

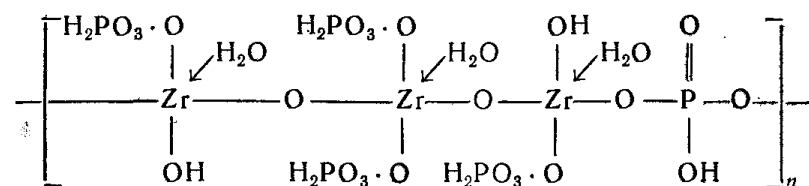
Результаты химических исследований фосфата циркония противоречивы, так как его состав и строение существенно зависят от способа получения. Патерсон [46] приписал веществу, в котором отношение  $\text{PO}_4 : \text{Zr}$  равно 2 : 1, формулу дифосфатоциркониевой кислоты [47]:



На кривых титрования этой кислоты в отличие от кривых титрования гранулированных гелей не наблюдается перегибов, а после продолжительной промывки в растворе обнаруживается только фосфат-ион, что указывает на медленно протекающий гидролиз данного соединения. Переход из  $\text{H}^+$ -формы в  $\text{Cs}^+$ -форму сопровождается потерей 2,5 ммоль воды на 1 мг-экв каждой обменной емкости. Протекание этого процесса подтверждается следующими данными: при нагревании до  $250^\circ$   $\text{H}^+$ -форма теряет 11 ммоль воды, а  $\text{Cs}^+$ -форма — 8 ммоль соответственно на 1 мг-экв емкости. В отличие от указанного для нескольких анионных форм гидроокиси циркония наблюдалось одинаковое содержание воды. Сопоставление экспериментально определенной емкости в кислой среде ( $\sim 0,6$  мг-экв/г) для ранее описанного образца фосфата циркония с емкостью, рассчитанной с учетом участия в обмене всех атомов водорода, дает основание предполагать, что только один из десяти атомов водорода в этих условиях участвует в обмене. Однако в щелочном растворе, где емкость фосфата циркония значительно выше, приблизительно половина всех атомов водорода участвует в обмене.

Бэтсле и Пелсмакерс [27] приготовили образцы фосфата циркония, в которых отношение фосфата к цирконию составляло 2 : 1; после продолжительной промывки отношение  $\text{PO}_4 : \text{Zr}$  снизилось до 1,67, и можно допустить, что этот осадок содержал полимерные ионы состава  $[(\text{ZrO})_3(\text{OH})_3]^{3+}$ , в которых фосфатные группы замещались на гидроксильные. Согласно термогравиметрическим данным, несколько отличающимся от приведенных Нанколласом и Патерсоном, с каждым тримером связаны три молекулы воды. Результаты работ по рН-титрованию согласуются с данными других исследователей [26]. При рН-титровании была обнаружена слабокислая группа ( $\text{pK} \approx 3$ ), что соответствует первой ступени ионизации фосфорной кислоты и присутствию в растворе групп  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . Исходя из максимальной емкости в щелочной среде, равной  $4,3 \pm 0,1$  мг-экв/г, и ранее

перечисленных фактов, Бэтсле предложил для полученного ими образца следующую структуру:



В соответствии с этой структурой в обмене участвуют только фосфат-ионы, и максимальная емкость составляет 4,56 мг-экв/г; если же в обмене принимают участие и гидроксильные группы, что гораздо менее вероятно, то емкость может достигать 6,84 мг-экв/г.

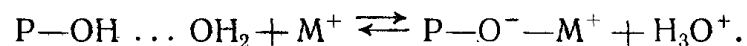
Подобные соображения были высказаны Майклом [36], согласно которым фосфатные группы замещают координационно связанные молекулы воды (но не гидроксильные группы или атомы кислорода) в тримерных группах с отношением  $\text{PO}_4 : \text{Zr} = 1,67$  (экспериментально найденное значение после продолжительного промывания равно 1,63), емкость которых составляла 0,67 моль  $\text{Cs}^+$  на каждый моль циркония. При нагревании образцов фосфата циркония, полученных в кислых растворах, образуется пирофосфат циркония  $\text{ZrP}_2\text{O}_7$ ; при нагревании образцов, полученных в щелочной среде, образуется ортофосфат  $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$ . Несмотря на то что оба примера подтверждаются довольно убедительными доказательствами, Веселы и Пекарек показали [32], что состав и строение фосфатов могут изменяться в очень широком интервале и зависят от способа получения.

В недавно опубликованной работе [97] показано, насколько сильно изменяются свойства фосфата циркония в зависимости от условий получения. Авторы указали на возможную структуру одной из форм кристаллического фосфата циркония. В этой работе сначала при добавлении кислого раствора хлористого циркониила к избытку фосфорной кислоты получали гелеобразный осадок, выдерживали его в течение

ночи в маточном растворе, отфильтровывали, промывали и высушивали. Термогравиметрический анализ показал, что полученное вещество, имеющее состав  $\text{ZrO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , отщепляет одну молекулу воды при 100—135° и вторую при 240—350°. В исходном продукте, почти полностью аморфном после его нагревания до 700°, с помощью рентгеноструктурного анализа обнаружен пирофосфат циркония, имеющий слабо выраженное кристаллическое строение; в результате прокалывания при 900° кристаллическое строение образца становится более отчетливым. Превращение в пирофосфат возможно при более низких температурах в присутствии избытка фосфата. При нагревании с обратным холодильником геля и фосфорной кислоты образуется явно кристаллический фосфат циркония того же состава:  $\text{ZrO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Это вещество обратимо отщепляет одну молекулу воды при 80—120°, при этом наблюдаются изменения в его строении. При 300—650° происходит отщепление второй молекулы воды, при 450° образец имеет беспорядочное строение. При дальнейшем нагревании до 700—750° происходит превращение его в пирофосфат. Кристаллический фосфат циркония теряет незначительное количество фосфат-ионов при промывании водой.

Ионообменные свойства описанных продуктов отличаются от аналогичных свойств образцов, приготовленных другими исследователями. При рН-титровании их растворами  $\text{NaCl} - \text{NaOH}$  наблюдаются две конечные точки, соответствующие отношениям  $\text{Na} : \text{Zr}$ , равным 1 : 1 и 2 : 1; максимальная емкость составляет ~5,1 мг-экв/г. Для гелеобразного образца получена менее отчетливая кривая титрования с несколькими перегибами; кроме того, он сильно гидролизует при  $\text{pH} > 7,5$ . Литий, натрий и калий хорошо обмениваются, однако сорбция цезия не наблюдалась. Рентгеноструктурные данные показали, что структура образца не изменяется, пока величина отношения  $\text{Na} : \text{Zr}$  находится в пределах 1 : 1; при других значениях решетка изменяется. Для объяснения этих наблюдений авторы предположили, что полученное

соединение имеет формулу  $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$  в отличие от  $ZrO(H_2PO_4)_2$  (см. стр. 132). Соединение, отвечающее первой из указанных формул, содержит два способных к замещению атома водорода на молекулу соли и должно легче и обратимо терять воду при низкой температуре без коренного изменения рентгенографически выявляемого изменения решетки. По данным предварительного рентгенографического исследования, кристаллы фосфата состоят из плоских элементарных ячеек, в которых часть атомов кислорода связана с атомами циркония, часть — с атомами водорода. Около 50% групп  $P-OH$  образуют водородные связи с фосфатными группами соседних слоев, остальные образуют водородные связи с молекулами воды. На основании рентгеноструктурных данных и данных по титрованию можно сделать вывод, что ионный обмен протекает в две стадии. На первой стадии замещаются ионы водорода в группах  $P-OH$ , которые связаны с молекулами воды:



При этом объем межплоскостного пространства не изменяется до тех пор, пока отношение  $M : Zr$  остается равным 1 : 1, после чего замещаются ионы водорода из групп  $P-OH$ , связанных с соседними слоями, и это приводит к увеличению межплоскостного пространства. Тот факт, что цезий не обменивается, объясняется тем, что на первой стадии обмена решетка не может соответственным образом увеличиться, чтобы вместить такой большой катион. Различие в свойствах гелеобразного и кристаллического продуктов объясняется тем, что первый имеет более беспорядочное строение. Большой объем межплоскостных пространств и более слабые водородные связи, действующие между отдельными плоскостями в гелеобразном образце, позволяют ионам цезия обмениваться, а также способствуют гидролизу фосфатных групп. Более того, можно ожидать водородных связей со значениями энергий, обуславливающими нечетко выраженный характер кривых титрования.

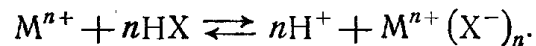
Несмотря на то что между результатами этой работы и работ других авторов имеются лишь незначительные расхождения, относящиеся к обмену цезия и гидролитической устойчивости, решение этих вопросов может быть достигнуто лишь при параллельном использовании различных методов исследования. Для уточнения условий приготовления фосфата циркония полезно было бы тщательно исследовать влияние старения осадка как при длительном его стоянии с маточным раствором, так и при кипячении с фосфорной кислотой. При длительном контакте фосфата циркония с горячими растворами наблюдаются фазовые превращения, которые, по-видимому, приводят к потере ионообменных свойств (стр. 141).

Очевидно, что строение и состав ионообменников этого класса установлены недостаточно точно. Данные, относящиеся ко всем другим соединениям, кроме фосфата циркония, позволяют лишь только предполагать, что их строение аналогично строению последнего. Согласно выдвинутому предположению, элементарная ячейка фосфата циркония состоит из линейных полимерных цепочек. Но высокая физическая устойчивость, отсутствие набухания и свойства ионного сита [48] — свойства, которые связаны с наличием жесткого трехмерного каркаса и характерны для цеолитов (см. стр. 61), а не для волокнистых или слоистых ионообменников. Поэтому возможно, что элементарную ячейку фосфата циркония правильнее изображать, согласно Клирфельду и Вону [44], в виде циклического полимера, а не в форме линейного полимера, по Краусу-Джонсону, с кислородными и гидроксильными мостиками, соединяющими каждую пару атомов циркония.

#### ИОННЫЙ ОБМЕН НА ФОСФАТЕ ЦИРКОНИЯ

Из данных по изучению химических свойств фосфата циркония и его инфракрасных спектров следует, что в ионном обмене на фосфате циркония участвуют атомы водорода кислых фосфатных групп, выполняющие роль, аналогичную роли сульфогрупп в сильно-

кислых катионитах. По кислотности фосфатные группы занимают промежуточное положение между полностью ионизированными сульфогруппами сильно-кислых смол и очень слабокислыми карбоксильными группами в слабокислых смолах. Таким образом, фосфат циркония обладает катионообменными свойствами в кислых растворах, а слабокислые смолы, такие, как амберлит IRC-50, могут применяться только в средах с  $pH > 7$ . В кислых растворах количество ионов водорода, выделившихся при обработке фосфата циркония растворами солей, эквивалентно количеству сорбированных катионов. Однако в щелочном растворе вследствие гидролиза указанный баланс нарушается. Емкость не зависит от размера частиц и определяется только массой ионообменника. Изучение сорбции двух катионов в зависимости от их концентрации показало, что сорбция подчиняется закону действия масс [49]. Если принять, что  $M^{n+}$  и  $H^+$  — два конкурирующих иона, то для разбавленных растворов, где их коэффициенты активности пренебрежимо малы, можно написать следующее уравнение:



Используя ранее принятые обозначения (см. стр. 39), получим

$$K_H^M = \frac{[M^{n+}][H^+]^n}{[M^{n+}][H^+]^n}.$$

Если  $[M^{n+}] \ll [H^+]$ , что имеет место при следовых концентрациях иона  $M^{n+}$ , то изменение величины  $[H^+]$  может быть ничтожно мало, и тогда равновесный коэффициент распределения иона  $M^{n+}$  выразится как

$$K_d^M = \frac{[M^{n+}]}{[M^{n+}]} = K_H^M \frac{[H^+]^n}{[H^+]^n} \approx \frac{K_1}{[H^+]^n}.$$

В тех случаях, когда система подчиняется закону действия масс, на графике в координатах  $\lg K_d^M - \lg [H^+]$  наклон прямой линии равен  $-n$ . На рис. 27 представлены кривые, имеющие наклон, равный  $-1$ ,  $-1$ ,  $-2$

и  $-3$  для ионных пар  $Cs^+ - H^+$ ,  $Rb^+ - H^+$ ,  $Sr^{2+} - H$  и  $Eu^{3+} - H^+$  соответственно.

Полная емкость фосфата циркония увеличивается от  $0,5$  мг-экв/г в кислых растворах до  $5-6$  мг-экв/г

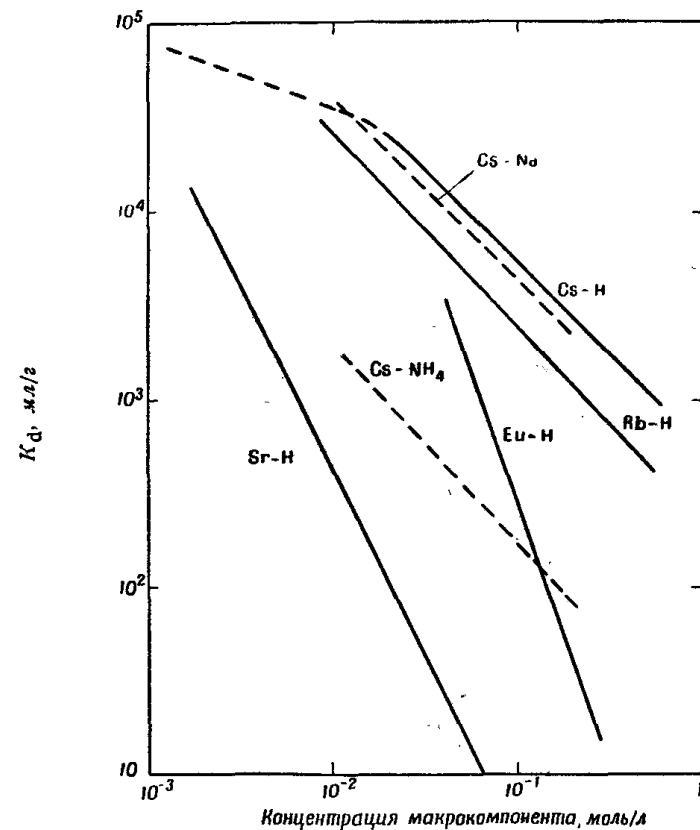


Рис. 27. Влияние концентрации макрокомпонента на коэффициенты распределения следовых количеств ионов на фосфате циркония [49].

в щелочных растворах. Другие ионообменники этого класса ведут себя аналогично, хотя их емкости отличаются между собой, и даже образцы одного и того же ионообменника в зависимости от способа приготовления могут иметь различные емкости (рис. 28).

При высушивании фосфата циркония при повышенных температурах обычно происходит уменьшение

его емкости в кислых растворах за счет необратимой потери воды при переходе фосфатных групп в пиррофосфатные, что происходит при температурах  $>350^\circ$ , однако емкость в щелочных растворах может быть частично восстановлена [26]. Имеются данные

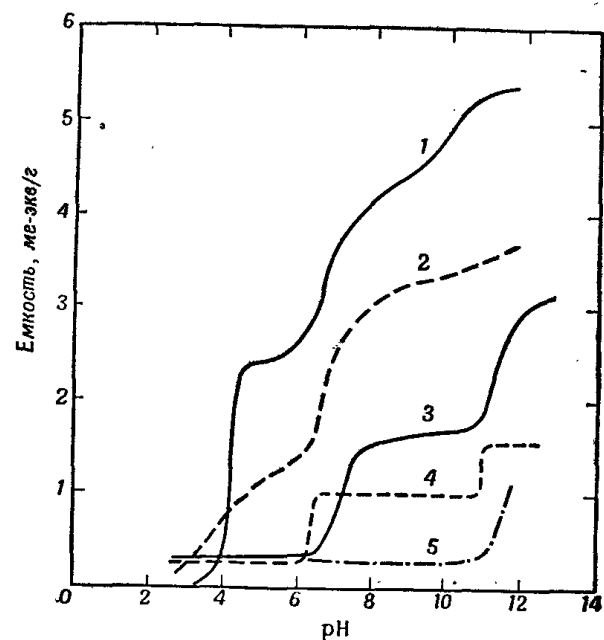


Рис. 28. Зависимость катионообменной емкости некоторых искусственных неорганических ионообменников от pH раствора [23а].

1 — фосфат циркония; 2 — фосфат титана; 3 — арсенат циркония; 4 — вольфрамат циркония; 5 — фосфат тория.

[36], согласно которым воду можно вновь присоединить и тем самым полностью восстановить емкость, если ионообменник, прокаленный даже при  $1000^\circ$ , погрузить в раствор при  $300^\circ$ . Молибдат и вольфрамат циркония гораздо чувствительнее к нагреванию по сравнению с фосфатом. Так, вольфрамат теряет полностью свою емкость при нагревании при  $100^\circ$ . Фосфат циркония сохраняет ионообменные свойства в растворах при  $300^\circ$ ; процесс обмена обратим, если

температура не изменяется [50]. Однако очевидно [51], что даже такие простые катионы, как  $K^+$ , которые захватываются в процессе обмена при  $300^\circ$ , остаются в ионообменнике при охлаждении растворов до комнатной температуры. Это свойство связано со структурными изменениями, так как содержание воды восстанавливается при такой обработке.

#### СЕЛЕКТИВНОСТЬ ФОСФАТА ЦИРКОНИЯ

Селективность фосфата циркония к одновалентным катионам изменяется в том же порядке, который наблюдается для органических смол, содержащих сульфогруппы:  $Li^+ < Na^+ < K^+$ ,  $NH_4^+ < Rb^+ < Cs^+$ . Хотя коэффициенты распределения, полученные различными авторами, несколько отличаются [22, 26, 49], положение в ряду не нарушается (табл. 24). Цезий и

Таблица 24

Коэффициенты распределения на фосфате циркония (Н-форма) [26]

Катион	Концентрация раствора, н.	$K_d$ , мл/г
$Li^+$	0,014	17
$Na^+$	0,014	36
$K^+$	0,014	84
$Rb^+$	0,013	182
$Cs^+$	0,013	200
$Mg^{2+}$	0,014	20
$Ca^{2+}$	0,014	56
$Sr^{2+}$	0,012	63
$Ba^{2+}$	0,014	91

рубидий, а также таллий сорбируются значительно лучше других щелочных металлов, серебро сорбируется значительно хуже. Опубликованы также данные [52] по сорбции ионов цезия и франция на фосфате, вольфрамате и молибдате циркония. Катионы

щелочноземельных элементов обычно сорбируются значительно хуже из кислых растворов, а редкоземельные элементы — еще слабее, что позволяет проводить эффективное разделение различных групп (см. далее). Цезий очень хорошо сорбируется даже из сильнокислых растворов и в присутствии значительного избытка многовалентных катионов (рис. 29).

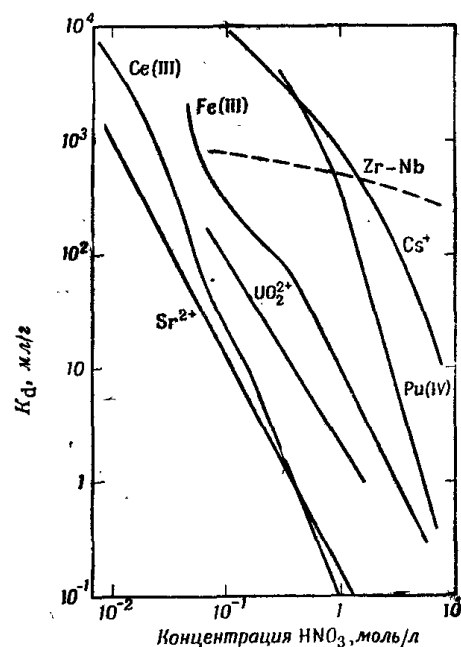


Рис. 29. Влияние концентрации азотной кислоты на коэффициенты распределения некоторых катионов на фосфате циркония [53].

Представленные на рис. 29 данные относятся к образцу, у которого отношение  $\text{PO}_4 : \text{Zr}$  равно 1,74, а емкость при pH 5 составляет  $2,2 \pm 0,1$  мг-экв/г; образец приготовлен [53] при добавлении избытка фосфорной кислоты к раствору  $\text{ZrOCl}_2$  в 1M HCl. Уранил-ионы сорбируются значительно лучше, чем другие двухвалентные катионы (ср. с.  $\text{SiO}_2$ , стр. 120).

В работе [32] приводятся коэффициенты распределения ряда катионов различной валентности на образцах фосфата циркония с отношением  $\text{PO}_4 : \text{Zr}$  от 1,0 до 1,87 после нагревания их при 40, 260 и 1000°. Коэффициенты распределения намного выше в об-

разцах с высоким содержанием фосфата, но с повышением температуры нагревания они уменьшаются, хотя некоторые катионы все же заметно сорбируются на образцах, нагревавшихся при 1000° (табл. 25). Это

Таблица 25

Зависимость коэффициентов распределения на фосфате циркония от температуры высушивания и отношения  $\text{PO}_4 : \text{Zr}$  [32]

Катион	$K_d, \text{ мл/г}$						
	$\text{PO}_4 : \text{Zr}$	1,0			1,87		
		температура высушивания, °C	40	260	1000	40	260
$\text{Na}^+$		—	—	—	10	8,8	—
$\text{K}^+$		9,5	8,0	9,6	19,5	21,0	3,7
$\text{Cs}^+$		26,3	14,8	10,0	349	126	4,3
$\text{Sr}^{2+}$		—	—	—	1,0	< 1	—
$\text{ZrO}^{2+}$		361	252	2,5	1400	450	24,0
$\text{UO}_2^{2+}$		< 1	—	—	897	176	—
$\text{Ce}^{3+}$		5,1	2,6	1,6	43,5	3,9	2,7
$\text{Fe}^{3+}$		37,9	34,2	< 1	6570	315	3,7
$\text{Bi}^{3+}$		700	219	< 1	> 8000	1000	8,7
$\text{RuNO}^{3+}$		5,3	—	—	5,8	—	—
$\text{Th}^{4+}$		130	75	< 1	2760	504	5,5
$\text{Pu}^{4+}$		1290	359	16,0	5580	684	32,4

не может быть приписано восстановлению кислых фосфатных групп при погружении в воду образца, прокаленного при 1000°, поскольку это не подтверждается соответствующими ИК-спектрами. Хотя возможно, что некоторые многовалентные катионы, такие, как, например,  $\text{Zr}^{4+}$  и  $\text{Pu}^{4+}$ , образуют нерастворимые фосфаты, в силу чего они могут сорбироваться на прокаленных при 1000° образцах по механизму, отличному от ионообменного, остается все же неясным, почему должны сорбироваться на этих образцах также и ионы тяжелых щелочных металлов.

## ФОСФАТ ЦИРКОНИЯ КАК ИОННОЕ СИТО [48]

Компактная структура фосфата циркония и относительно невысокая степень набухания при превращении его водородной формы в катионные формы дают основание предполагать, что он, подобно цеолитам (см. стр. 68), может обладать свойствами ионного сита. Исследования сорбции алкилзамещенных ионов аммония (табл. 26) подтверждают это предположение. Для указанных ионов были определены

Таблица 26

## Сорбция производных ионов аммония на фосфате циркония [49]

Все приведенные значения взяты по отношению к соответствующей величине для  $\text{NH}_4^+$

Катион	Равновесная сорбция, $q_A$	Насыщенная емкость, $q_0$	$q_A/q_0$
$\text{CH}_3\text{NH}_3^+$	0,82	0,80	1,02
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$	0,78	0,74	1,05
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_3^+$	0,68	0,72	0,94
$\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{NH}_3^+$	0,68	0,63	1,09
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_3^+$	0,62	0,57	1,09
$n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_3^+$	0,56	0,56	1,00
$n\text{-(C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}_2^+$	0,50	0,50	1,00
$n\text{-(C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}_2^+$	0,39	—	—
$\text{N(CH}_3)_4^+$	0,72	0,56	1,27
$\text{N(C}_2\text{H}_5)_4^+$	0,53	0,43	1,23
$\text{N(C}_3\text{H}_7)_4^+$	0,30	—	—

равновесная сорбция и полная емкость, с тем чтобы в первую величину ввести поправки на изменение последней. Когда это было сделано, выявилось 2 типа стericких факторов, затрудняющих обмен.

1. Для ионов  $\text{NR}_4^+$ , где R — алкильная группа. Сорбируемость и емкость уменьшаются по мере увеличения R. При этом предполагается, что ионообменник имеет неоднородное строение, причем его поры и каналы могут быть заняты только небольшими катионами.

2. Для неразветвленных одно- или двузамещенных ионов  $\text{RNH}_3^+$  и  $\text{RNH}_2^+$ . При некотором допущении их можно рассматривать как линейные катионы, площадь поперечного сечения которых почти равна площади иона аммония. Их сорбируемость уменьшается с увеличением длины цепочки R, однако отношение  $q_A/q_0$  изменяется незначительно. Это объясняется тем, что более длинные цепочки в вытянутом состоянии могут проникать в поры и каналы, доступные для ионов аммония, и будут закрывать свободные места внутри каналов, препятствуя дальнейшей сорбции.

## ДРУГИЕ ИОНООБМЕННИКИ ТИПА ФОСФАТА ЦИРКОНИЯ

Многие другие катионообменники можно приготовить с помощью методов осаждения, аналогичных применявшимся для получения фосфата циркония, например фосфаты тория и титана, арсенат, вольфрамат и молибдат циркония. Фосфат тория получали также [54] при нагревании раствора нитрата с силикагелем и последующей адсорбции фосфата на образовавшемся таким образом силикате тория. Эти ионообменники по устойчивости уступают фосфату циркония. Так, например, фосфат титана легко гидролизуются при  $200^\circ$  в 1 M растворе  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  [55], а молибдат и вольфрамат циркония заметно гидролизуются в почти нейтральных растворах при комнатной температуре. Фосфат тантала [55] сильно гидролизуются в щелочном растворе, а после нагревания при  $200^\circ$  в щелочной среде он полностью теряет свою емкость, которая в кислом растворе составляет 0,6 мг-экв/г. В общем емкость фосфата циркония несколько больше емкостей других ионообменников и значительно меньше изменяется при нагревании до



300°. Силикат циркония был получен [56] при добавлении  $\text{NH}_4\text{OH}$  к раствору, содержащему хлористый цирконил и силикат натрия; полученный гель может быть промыт и высушен при 70—80°. На этом ионообменнике очень хорошо сорбируется цезий с максимальной емкостью 1 мг-экв/г для образцов с мольным отношением  $\text{SiO}_2:\text{ZrO}_2$  в пределах 3—6. Силикат циркония разрушается в разбавленной  $\text{HCl}$  после высушивания уже при 250° с потерей 70% первоначальной емкости. Емкость также падает с одновременным переходом циркония в раствор при нагревании водной суспензии в автоклаве при 200°, и последующая обработка кислотой в этом случае дает незначительный эффект. Емкость увеличивается на ~30% при обработке силиката циркония  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , но полученный продукт весьма неустойчив к действию кислот.

Филлипс и Краус [57] показали, что некоторые ванадаты в кислых растворах имеют емкость, изменяющуюся от 0,5 до 2 мг-экв/г и обладают умеренной селективностью по отношению к цезию и рубидию при коэффициенте разделения  $\alpha_{\text{Rb}}^{\text{Cs}}$  от 3 до 5. Редкоземельные элементы сорбируются на ванадатах по-разному, коэффициент распределения церия и европия в 0,1 М  $\text{HNO}_3$  < 1 на ванадате ниобия и > 1000 на ванадате циркония. Антимонат циркония [58], полученный при добавлении аммиака к раствору хлористого цирконила, содержащему избыток солянокислого раствора пятихлористой сурьмы, проявляет интересный и непонятный обратный порядок селективности при вымывании катионов щелочных металлов:  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Na}^+$ . В отличие от фосфата циркония, из которого натрия удаляется даже при промывании водой, антимонат циркония сорбирует натрия из кислых растворов, и последний не вымывается даже концентрированной  $\text{HNO}_3$ , хотя его можно удалить из колонки 2 М  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Указанный антимонат характеризуется отношением  $\text{Sb}^{5+}:\text{Zr}^{4+}$ , приблизительно равным 2:1, довольно устойчив в щелочных и кислых растворах; его емкость изменяется от ~0,5 мг-экв/г в кислых растворах до ~5 мг-экв/г в 0,9 н.  $\text{NaOH}$ ; коэффи-

циенты распределения следовых количеств  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Cs}^+$  больше чем  $10^4$  и  $10^3$  соответственно. В работе [59] показано, что некоторые смешанные окислы висмута и других металлов [ $\text{Zr}$ ,  $\text{Th}$ ,  $\text{Sn(IV)}$ ] имеют в нейтральных растворах высокую селективность по отношению к ионам хлора. Продукт, представляющий собой фосфоросурьмяную кислоту [95], полученный добавлением пятихлористой сурьмы к фосфорной кислоте и высушенный при 80°, показал обратимую сорбцию некоторых одно- и двухвалентных катионов. Хорошо сорбированный калий легко вымывался 1 М растворами солей аммония. рН-титрование показало, что полученный продукт является относительно сильной одноосновной кислотой, сравнимой с  $\text{HSb(OH)}_6$ .

Несколько интересных ионообменников на основе циркония получено советскими исследователями [60], однако устойчивость полученных соединений довольно ограничена. Емкость хромата циркония (0,6 мг-экв/г) не зависит от рН раствора в интервале значений от 2 до 10. С помощью этого ионообменника были успешно разделены стронций и кальций, фактор очистки стронция составил  $1,2 \cdot 10^5$ . Оксалат и карбонат циркония обладают слабокислыми свойствами, подобно карбоксилатным смолам. Первый позволяет эффективно разделять лантан и кальций, второй — кальций и магний. Сульфид циркония, полученный при осаждении избытком сульфида натрия, имеет высокую селективность по отношению к ионам, образующим нерастворимые сульфиды. Это слабокислый ионообменник, емкость водородной формы которого очень мала по сравнению с емкостями других катионных форм. С помощью сульфида циркония было достигнуто высокое обогащение меди относительно кальция и железа.

#### НЕКОТОРЫЕ ПРИМЕРЫ ХИМИЧЕСКИХ РАЗДЕЛЕНИЙ

Недавно были описаны интересные и очень эффективные способы разделения с применением в качестве ионообменников окисей и нерастворимых кислых

солей, однако ионообменные свойства таких соединений в полную силу еще не используются<sup>1</sup>. Краус охарактеризовал их способности в отношении разделения следующим образом [226]:

1. Большинство гидроокисей предпочтительно сорбирует многовалентные анионы (хроматы, бораты, сульфаты, фосфаты); причем вымывание осуществляется только при помощи очень сильных реагентов, например растворами NaOH.

2. Фосфат циркония в водородной форме более прочно сорбирует катионы щелочных металлов, чем щелочноземельных; для аммониевой формы порядок обратный. В нейтральных и слабокислых растворах окиси сорбируют редкоземельные, щелочноземельные элементы и щелочные металлы (в порядке уменьшения сродства).

3. Хорошее разделение можно получить для отдельных щелочных металлов или щелочноземельных элементов на фосфате циркония в водородной форме или других подобных ионообменниках. В этих условиях более прочно сорбируются наиболее тяжелые катионы, например цезий можно извлечь из таких концентрированных растворов, как 13 M LiCl или Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Для окисей типа TiO<sub>2</sub> и UO<sub>3</sub> селективность изменяется в обратном порядке (Na > Cs).

Описано несколько способов разделения щелочных металлов. Полное разделение следовых количеств щелочных металлов было выполнено на вольфрамате циркония [61] (мольное соотношение W : Zr ~ 3 : 1), высушенном при 25°, путем последовательного вымы-

<sup>1</sup> В работе [Maesck W. J., Kussy M. E., Rein J. E., Anal. Chem., 35, 2086 (1963)] опубликованы данные по сорбируемости 60 ионов металлов на циркониевых неорганических ионообменниках (двуокиси, фосфате, молибдате и вольфрамате циркония) из азотнокислых сред, представленные графически в виде зависимости логарифма коэффициента распределения каждого иона от pH среды (см. приложение). В работе приведена также подробная характеристика сорбируемости различных групп элементов периодической системы на указанных ионообменниках. Данные этой работы представляют большую практическую ценность при проведении аналитических и, в частности, радиохимических разделений. — Прим. перев.

вания растворами различной концентрации (рис. 30). В подобных условиях рубидий и цезий были четко разделены на фосфате циркония вымыванием 1 M и насыщенными растворами NH<sub>4</sub>Cl соответственно [62].

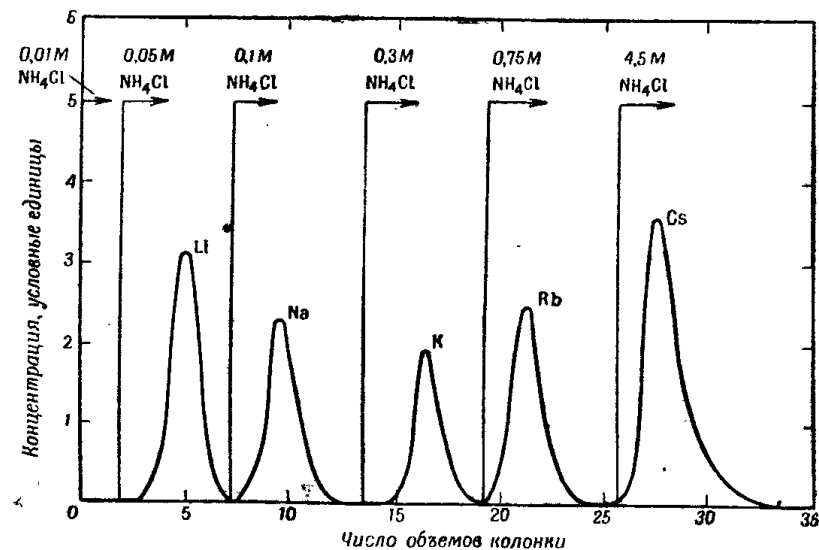


Рис. 30. Разделение следовых количеств щелочных металлов на вольфрамате циркония [61].

Размеры колонки 0,13 см<sup>2</sup> × 12,3 см; скорость ~ 0,75 см/мин.

Очень эффективное разделение макроколичеств рубидия и цезия было проведено на фосфате циркония [63]. Изучение оптимальных условий вымывания NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> в зависимости от концентрации и температуры элюэнта показало, что разделение лучше проводить при 83°, причем для вымывания рубидия нужно использовать 0,1 M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, а для цезия — смесь концентрированных NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> и HNO<sub>3</sub> (рис. 31). С помощью колонки длиной 2,5 см и диаметром 6 мм, загруженной на 10%, при скорости 8—9 мл/час получена фракция, содержащая более 97% рубидия, свободного от цезия, и фракция, содержащая более 99% цезия, свободного от рубидия. Величина коэффициента разделения  $\alpha_{Rb}^{Cs}$ , рассчитанного по этим данным, ле-

жит в пределах 3—5; в то же время для органической смолы дауэкс-50 он равен 1,3—1,5. По данным Крауса и Филлипа  $\alpha_{Rb}^{Cs}$  равен  $\sim 8$  в 0,1 M HCl,  $\sim 4$  в 6 M HCl и  $\sim 2,5$  в  $NH_4Cl$ . Очень

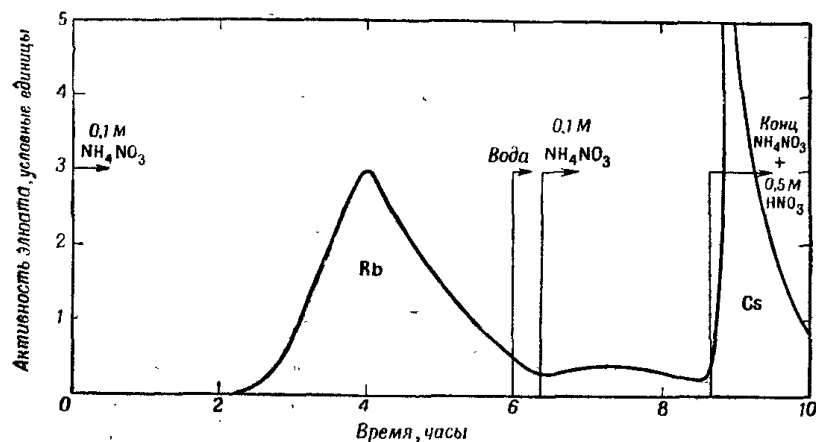


Рис. 31. Разделение макроколичеств цезия и рубидия на фосфате циркония [63].

Размеры колонки  $0,36 \text{ см}^2 \times 2,5 \text{ см}$ ; размеры частиц фосфата циркония  $-80 + 120$  меш; загрузка ионообменника 10%; скорость 8—9 мл/час; температура  $83^\circ$ .

небольшие колонки, наполненные вольфрамом циркония, использовались для быстрого разделения следовых количеств короткоживущих изотопов щелочных металлов, образующихся при делении ядер [64].

Отделение щелочных металлов от соответствующих щелочноземельных элементов легко проводить на фосфате циркония в водородной форме. Так, например, вначале 0,1 M  $NH_4NO_3$  вымывают стронций, а затем 1 M  $HNO_3$  — рубидий [23a].  $Ba^{137}$ , дочерний изотоп  $Cs^{137}$ , также можно удалить из колонки вымыванием 1 M HCl [65]. Этот способ очень удобен для получения чистых дочерних изотопов, которые постоянно накапливаются. Хорошее разделение следовых количеств щелочноземельных элементов было проведено на молибдате циркония [226], который также очень эффективен при разделении щелочных

металлов (рис. 32). Хромат циркония применялся для определения  $Cs^{90}$  в морской воде [66].

Гидроокиси могут быть использованы для группового разделения элементов, в частности для отделения щелочноземельных элементов от редкоземельных. Так, например, после совместной их сорбции на

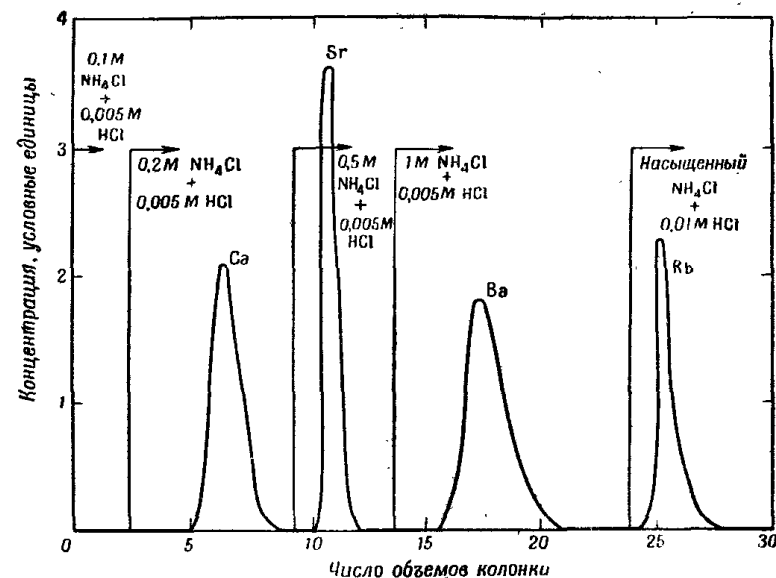


Рис. 32. Разделение следовых количеств щелочноземельных элементов на молибдате циркония [226].

Размеры колонки  $0,19 \text{ см}^2 \times 10,0 \text{ см}$ ; скорость 1,1 см/мин.

$ZrO_2$ , щелочноземельные элементы вымываются 1 M  $NH_4Cl$ , а редкоземельные — 1 M HCl; в этих опытах наблюдается обратный порядок вымывания [59]. Цезий и барий были разделены на  $UO_3$  вымыванием их 1 M NaOH и 10 M  $NH_4NO_3$ , цезий и европий — на  $ZrO_2$  с помощью 0,5 M  $NH_4NO_3$  и 1 M  $HNO_3$  [226]. Силикагель в щелочной среде использовался для разделения следовых количеств цезия и стронция [67].

Описано несколько способов разделения ионов переходных и тяжелых металлов, например ионов  $Co^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  на вольфрамите циркония [226], вымыванием

первого смесью 0,5 M  $KNO_3$  и 1 M  $HNO_3$  и второго — смесью 8 M  $LiCl$  и 0,1 M  $HCl$  (рис. 33). Медь(II) и золото(III) были разделены в солянокислых растворах, а серебро(I) и медь(II) — в сернокислых [68]; в обоих случаях для вымывания использовались растворы комплексных соединений.

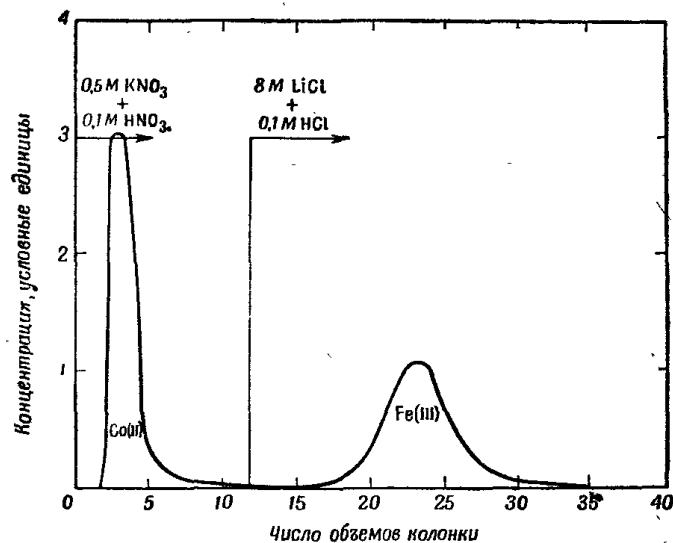


Рис. 33. Разделение ионов  $Co^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  на вольфрамите циркония [226].

Размеры колонки 0,09  $см^2 \times 5,5$  см; скорость 0,5 см/мин.

Отделение урана и плутония от продуктов деления проводилось на силикагеле [21, 69],  $MnO_2$  [70] и фосфатах циркония и титана [71]. На  $MnO_2$  после вымывания урана и плутония раствором 0,1 н.  $HNO_3$  остается 99,2% смеси продуктов деления. Фосфаты циркония и титана, применявшиеся для разделения, получали путем медленного осаждения из солянокислых растворов и перед использованием с целью достижения высокой емкости обрабатывали растворами фосфорной и соляной кислот. Для разделения парных смесей изотопов  $Sr^{90}$ ,  $Y^{90} + Ce^{144}$ ,  $UO_2^{2+}$  и  $Cs^{137}$  использовались соответственно следующие элюэнты:

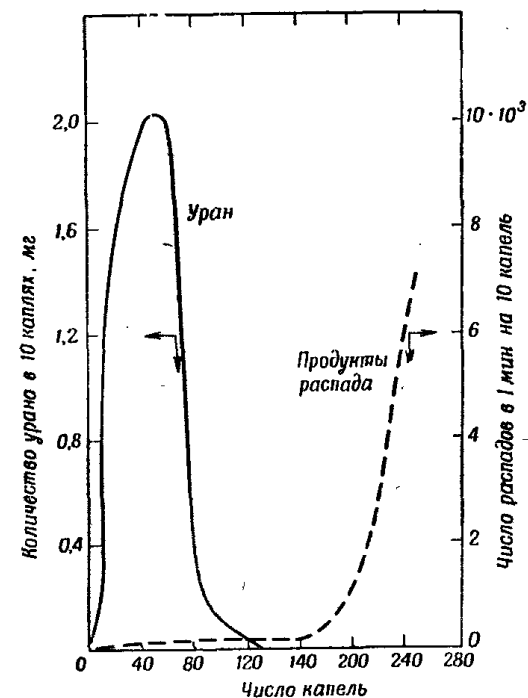


Рис. 34. Отделение урана от продуктов деления на фосфате циркония смесью трибутилфосфата и азотной кислоты [71].

Размеры колонки 0,26  $см^2 \times 8,0$  см. Элюат — трибутилфосфат, насыщенный 4 н.  $HNO_3$ ; скорость 0,2 см/мин.

0,1 н., 1 н., 6 н.  $HCl$  и 5 н.  $NH_4Cl$ . Для отделения урана в виде иона  $UO_2^{2+}$  от продуктов деления для вымывания применяли раствор трибутилфосфата (рис. 34).

#### ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ВЫСУШИВАНИЯ НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ ФОСФАТА ЦИРКОНИЯ

Как известно, селективность органических ионообменных смол возрастает с увеличением числа поперечных штифтов. Следовательно, если считать, что прогрессируемая конденсация фосфата циркония, вызываемая высушиванием при повышенной температуре

( $>100^\circ$ ), аналогична дополнительному поперечному сшиванию, то можно ожидать, что повышение температуры высушивания приведет к более высокой избирательности, вероятно, за счет некоторого уменьшения емкости. Это было установлено для образца фосфата циркония, высушенного при  $260^\circ$  [72], его емкость уменьшилась в интервале рН от 8 до 11 и несколько возросла при рН от 2 до 7. Таким образом, в конденсации участвуют наиболее слабокислые группы, что согласуется с ранее проводившимися измерениями емкости как функции температуры высушивания. В результате нагревания коэффициенты распределения некоторых катионов изменяются не в одинаковой степени, увеличение коэффициентов происходит в следующем порядке:  $\text{Pb}^+ > \text{K}^+ \gg \text{Rb}^+ \gg \text{Cs}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$  и  $\text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+}$ . Благодаря этому изменению факторы разделения  $\alpha$  также изменяются при изменении температуры высушивания. Кроме того, скорость сорбции уменьшается с ростом температуры высушивания, особенно для больших катионов. Опыты по разделению на колонках показали, что с помощью ионообменника, высушенного при  $260^\circ$ , можно достигнуть более эффективного отделения  $\text{Sr}^{2+}$  от  $\text{Cs}^+$  и  $\text{Li}^+$  от  $\text{Na}^+$ . Если температура высушивания слишком велика, то сорбция незначительна, как это видно на примере цезия (в 30 мл 2 н.  $\text{HCl}$  содержалось 0,25 мг-экв  $\text{Cs}$ ).

Температура высушивания, $^\circ\text{C}$ . . . . .	50	260	850
$K_d$ , мл/г . . . . .	7	45	<1

Результаты Веселы и Пекарека [32] находятся в некотором противоречии с этими данными (см. табл. 25). Согласно их данным, коэффициенты распределения всех катионов уменьшаются с ростом температуры высушивания. Однако, по данным этих авторов, нельзя установить, является ли это уменьшение одинаковым для всех катионов или различная степень изменения коэффициентов распределения приводит к росту факторов разделения. Одинаковое уменьшение следовало бы ожидать только в том случае, если повышение

температуры высушивания приводило бы лишь к уменьшению числа обменивающихся атомов водорода в кислых фосфатных группах. Однако если дополнительное возрастание поперечного сшивания приводит к стерическим затруднениям и уменьшению свободной энергии, особенно при отсутствии набухания, то это может привести к изменению констант равновесия и, следовательно, коэффициентов распределения. Вопрос этот сложный, и без дополнительных данных о влиянии температуры высушивания на ионообменные свойства нельзя сделать надежных выводов.

#### ХРОМАТОГРАФИЯ НА БУМАГЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ ФОСФАТА ЦИРКОНИЯ И ДРУГИХ ПОДОБНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Ионообменники, приготовленные из окисей и кислых солей, подобно солям гетерополикислот (стр. 108) также используются в хроматографии на бумаге. Для этих целей бумагу пропитывают кислым раствором соли циркония, а затем смачивают соответствующим осадителем ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , фосфат, молибдат и др.) для того, чтобы ионообменник находился внутри бумаги. Полученную таким образом бумагу промывают и сушат на воздухе [73, 74]. В табл. 27 приведен ряд значений  $R_f$  в солянокислом растворе, которые показывают, что можно достигнуть следующих разделений:

$\text{Co (II)}, \text{Cu (II)}, \text{Fe (III)}$ } $\text{Cr (III)}, \text{Cu (II)}, \text{Fe (III)}$ }	} 0,035 н. $\text{HCl}$ — 0,045 н. $\text{NaCl}$ ,
$\text{UO}_2^{2+}, \text{Fe (III)}, \text{Th (IV)}$ [или $\text{Ti (IV)}$ ]	
$\text{Mn (II)}$ [или $\text{Cr (III)}]$ , $\text{Al (III)}, \text{Fe (III)}$	0,5 н. $\text{HCl}$ .

Возможно также разделение тяжелых радиоактивных элементов [75], например  $\text{AcB—AcC''}$ ,  $\text{ThB—ThC}$  и  $\text{AcX—Fr}$ , а во многих случаях одного и того же элемента в различных валентных состояниях [96]. Интересно отметить, что ион таллия хорошо сорбируется

Таблица 27

Значения  $R_f$  для бумаги, пропитанной фосфатом циркония

Элемент	Проявляющий раствор		
	0,1 н. HCl	0,5 н. HCl	1,0 н. HCl
Li	0,82	—	—
Na	0,68	0,77	0,83
K	0,53	—	—
Rb	0,12	—	—
Cs	0	—	—
Ca	0,81	—	—
Sr	0,81	—	—
Ba	0,60	—	—
Ra	0,44	—	—
Co	0,67	—	—
Ni	0,61	0,80	0,85
Zn	0,69	—	—
Cu	0,59	—	—
Cd	0,60	—	—
Hg	0,67	—	—
Fe(III)	0	0	0,4
Al(III)	0,13	0,40	0,90
Cr(III)	0,75	0,80	—
Ce(III)	0,19	—	—
La(III)	0,31	0,73	0,80
Ti(IV)	0	0	0
Th(IV)	0	0	0
UO <sub>2</sub> (VI)	0	—	—

на фосфате циркония и слабо на окиси циркония. Щелочноземельные элементы (в сумме) могут быть отделены от цезия с помощью 0,5 н. раствора HCl на бумаге, пропитанной фосфатом циркония, после чего их можно разделить [76] с помощью 0,9 н. раствора NH<sub>4</sub>Cl. Точно так же можно с помощью 0,1 н. раствора HCl разделить Ag<sup>+</sup> и Cu<sup>2+</sup> на фосфате циркония [68] [ $R_f(\text{Ag}^+) = 0$ ;  $R_f(\text{Cu}^{2+}) = 0,7-0,8$ ].

## Термодинамика процессов обменного равновесия

Рядом исследователей были определены коэффициенты распределения различных катионов и коэффициенты селективности ряда пар ионов на фосфате циркония. Значительно меньше данных получено для различных анионов на гидроокиси циркония. Однако термодинамические характеристики систем можно получить только на основании таких экспериментов, в которых использовались идеальные системы или измерения проведены для широкого интервала изменений состава ионообменников.

Бэтсле и Хьюс [49] изучили распределение следовых количеств Cs<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Sr<sup>2+</sup> и Eu<sup>3+</sup> на фосфате циркония в H<sup>+</sup>-форме, а также распределение ионов Cs<sup>+</sup> и Sr<sup>2+</sup> из растворов, содержащих макроколичества ионов Na<sup>+</sup> или NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (от 0,001 до 0,5 моль/л). Кроме системы Sr<sup>2+</sup>—Na<sup>+</sup>, все изученные системы подчиняются закону действия масс; найденные значения коэффициентов селективности представлены в табл. 28. Системы Na<sup>+</sup>—H<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>—H<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>—H<sup>+</sup> и Sr<sup>2+</sup>—H<sup>+</sup>, содержащие макроколичества обоих ионов, были также изучены в статических условиях. Учитывая соответствие в значениях  $K_N^{\text{Sr}}$  для макроколичеств и следовых концентраций стронция, следует сделать вывод, что оба метода приводят по существу к одинаковым результатам. Однако этот вывод приводит к заблуждению, так как он не применим к другим системам, например  $K_N^{\text{Na}}$  не равен отношению  $K_{\text{Cs}}^{\text{Na}} : K_N^{\text{Cs}}$ , значения которых взяты из табл. 28. Кроме того, в области макроконцентраций коэффициент селективности довольно сильно меняется при изменении состава ионообменника. Авторы установили, что результаты сильно зависят от концентрации и что истинные термодинамические характеристики нельзя получить при отсутствии данных о коэффициентах активности, особенно если это касается твердой фазы. В появившейся позднее работе Бэтсле [77] сообщает о влиянии температуры (в интервале 5—71°) и кислотности растворов на равновесие в системах, содержащих следо-

Таблица 28

Коэффициенты селективности следовых количеств катионов на фосфате циркония [49]

Система <sup>1</sup>	$K_{\text{H}}^{\text{Me}}$	
	в равновесии находятся следовые количества	в равновесии находятся макроколичества <sup>2</sup>
Cs <sup>+</sup> → H <sup>+</sup>	127	—
Rb <sup>+</sup> → H <sup>+</sup>	50	—
K <sup>+</sup> → H <sup>+</sup>	—	$7,0 \cdot 10^{-2}$
Na <sup>+</sup> → H <sup>+</sup>	—	$1,0 \cdot 10^{-2}$
Sr <sup>2+</sup> → H <sup>+</sup>	$1,85 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$
Ca <sup>2+</sup> → H <sup>+</sup>	—	$2,0 \cdot 10^{-4}$
Eu <sup>3+</sup> → H <sup>+</sup>	$2,8 \cdot 10^{-2}$	—
Cs <sup>+</sup> → Na <sup>+</sup>	98	—
Sr <sup>2+</sup> → Na <sup>+</sup>	(440)	—
Cs <sup>+</sup> → NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	3,7	—
Sr <sup>2+</sup> → NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	28	—

<sup>1</sup> Первый ион является замещающим.

<sup>2</sup> Значения, полученные для макроконцентраций, проэкстраполированы на концентрацию, равную 0.

вые концентрации ионов Cs<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Eu<sup>3+</sup> и Ce<sup>3+</sup> на фосфате циркония в H<sup>+</sup>-форме. Для всех систем обмен подчиняется закону действия масс, однако если коэффициенты распределения следовых количеств уменьшаются с ростом температуры для щелочных металлов и в меньшей степени для щелочноземельных элементов, то в случае редкоземельных элементов наблюдается обратный порядок изменения. Вычисленные из этих данных коэффициенты селективности и соответствующие коэффициенты активности растворов использовали для расчета термодинамических данных при предположении, что поведение твердой фазы идеальное. Результаты (табл. 29) показывают, что если значения энтальпии и энтропии для обмена двух- и трехвалентных ионов сопоста-

Таблица 29

Термодинамические данные обмена на H<sup>+</sup>-форме фосфата циркония<sup>1</sup> [77]

Катион	$\Delta G^{\circ}, 20^{\circ},$ ккал/моль	$\Delta H^{\circ}, 5-70^{\circ},$ ккал/моль	$\Delta S^{\circ},$ кал/моль·град
Rb <sup>+</sup>	-2,28	-9,56	-24,8
Cs <sup>+</sup>	-2,60	-10,01	-25,0
Ca <sup>2+</sup>	1,93	-0,86	-9,3
Sr <sup>2+</sup>	1,69	-1,72	-11,1
Ce <sup>3+</sup>	1,34	1,06	-0,95
Eu <sup>3+</sup>	1,14	0,65	-1,67

<sup>1</sup> Поправки на активность введены только для раствора; твердая фаза принята идеальной.

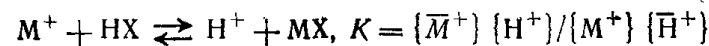
вимы с величинами, полученными для сульфированных полистирольных смол с высокоразвитыми поперечными связями, то избыток свободной энергии для обмена Rb<sup>+</sup> и Cs<sup>+</sup> в кислых растворах (но не легких щелочных металлов или в нейтральной среде) намного больше на фосфате циркония. Изменение энтропии  $\Delta S^{\circ}$  не коррелируется с величинами гидратированных ионных радиусов, однако оно линейно растет с увеличением радиуса иона как такового. Согласно этим данным, ионный обмен рассматривается как явление, происходящее между ковалентно связанным водородом и гидратированным катионом в межплоскостной жидкости, причем сродство обратно пропорционально степени гидратации. Во время обмена поляризованные гидратные оболочки перемещаются с занятого ими места, а выделяющиеся ионы водорода гидратируются. Общее изменение энтропий складывается из изменения энтропии за счет замещения одного катиона другим и разности энтропий гидратированных форм двух ионов. Таким образом, суммарная величина  $\Delta S^{\circ}$  всегда меньше для больших гидратированных ионов (Li<sup>+</sup> и Na<sup>+</sup>), у которых сильно изменяется степень гидратации по сравнению со слабогидратированными ионами (K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup> и

Cs<sup>+</sup>). Полученные значения  $\Delta H^0$  намного выше значений, полученных для сульфированных полистирольных смол, что является отражением более прочной химической связи. Очень сильное сродство, проявляемое ионами Rb<sup>+</sup> и Cs<sup>+</sup>, объясняется специфическим взаимодействием между недиссоциированными фосфатными группами и этими ионами. Однако предположение об идеальном поведении твердой фазы не позволяет распространить эти результаты на макроконцентрации; полученные данные непосредственно применимы только к следовым концентрациям.

Ларсен и Виссарс [33] попытались получить данные о свободных энергиях, теплотах и энтропиях обмена для катионов Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> и K<sup>+</sup> на фосфате циркония в H<sup>+</sup>-форме. Они использовали образцы фосфата циркония, полученные путем медленного осаждения из раствора ZrOCl<sub>2</sub> в HCl. При длительном промывании водой образцы теряли часть фосфата до PO<sub>4</sub>:Zr=1,16. Опыты проводились в статических условиях; в 0,1005 н. солянокислых растворах соответствующих хлоридов щелочных металлов при температурах от 1,17 до 44,5° катион щелочного металла замещался ионом меди с целью последующего анализа. Термодинамическая константа равновесия  $K$  была получена интегрированием кривой зависимости  $\lg K'$  от состава ионообменника (стр. 40), при этом предполагали, что результаты могут быть проэкстраполированы на весь интервал изменения состава ионообменника. Изменение свободной энергии рассчитывалось по формуле  $\Delta G^0 = -RT \ln K$ , а изменение энтропии — из соотношения  $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ , где изменение теплоты обмена  $\Delta H^0$  было получено из изохоры Вант-Гоффа для соответствующих значений  $K'$  при различных температурах. Полученные данные (табл. 30) количественно выражают ряд сродства, установленного с помощью коэффициентов распределения, причем  $\Delta G^0$  становится отрицательным с уменьшением гидратированного ионного радиуса. Значения  $\Delta S^0$  близки к величинам относительных энтропий ионов в водных растворах [78]. Надежность этих данных не ясна вследствие значительного числа экс-

Таблица 30

Термодинамические данные обмена в системе ион щелочного металла — ион водорода на фосфате циркония<sup>1</sup> [33]



Катион	$\Delta G^0$ , ккал/моль	$\Delta H^0$ , ккал/моль	$\Delta S^0$ , кал/моль·град
Li <sup>+</sup>	2,0	0,0	-6,7
Na <sup>+</sup>	1,1	-2,7	-13
K <sup>+</sup>	0,56	-5,7	-21

<sup>1</sup> Получены при экстраполяции данных, определенных для узкого интервала изменений состава твердой фазы.

траполяций, необходимых для вывода констант равновесия при предельных загрузках Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> и K<sup>+</sup>, соответственно равных ~10, 30 и 35%. Из опытов, в которых состав ионообменника изменялся в широких границах, были получены две серии данных, относящиеся к системам Cs<sup>+</sup>—H<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>—H<sup>+</sup> и Cs<sup>+</sup>—Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>—K<sup>+</sup> [79, 80]. Данные обрабатывались по методу, описанному ранее (см. стр. 40), результаты представлены в табл. 31. Эти исследования показывают, что изотермы данных систем качественно различаются. В случае Cs<sup>+</sup>—Rb<sup>+</sup> и Cs<sup>+</sup>—K<sup>+</sup> получаются прямолинейные изотермы, соответствующие преимущественному обмену одного из катионов данной пары во всем интервале изменений состава; системы Cs<sup>+</sup>—H<sup>+</sup> и Rb<sup>+</sup>—H<sup>+</sup> характеризуются S-образной изотермой, согласно которой селективность изменяется путем перехода от одного преобладающего иона Cs<sup>+</sup> (или Rb<sup>+</sup>) в области низкой сорбируемости к другому преобладающему иону H<sup>+</sup> в области высокой сорбируемости (рис. 35). Это наблюдалось для трех образцов, причем термодинамические данные, полученные для одного из них, сильно отличались от данных для двух других. Процесс оказался обратимым, что объясняется неравноценностью ионообменных групп (ср.



с Linde Sieve A, см. стр. 78) или влиянием стерических факторов. Маловероятно, что первое влияет на форму изотерм  $\text{Cs}^+ - \text{Rb}^+$  и  $\text{Cs}^+ - \text{K}^+$ , но второе

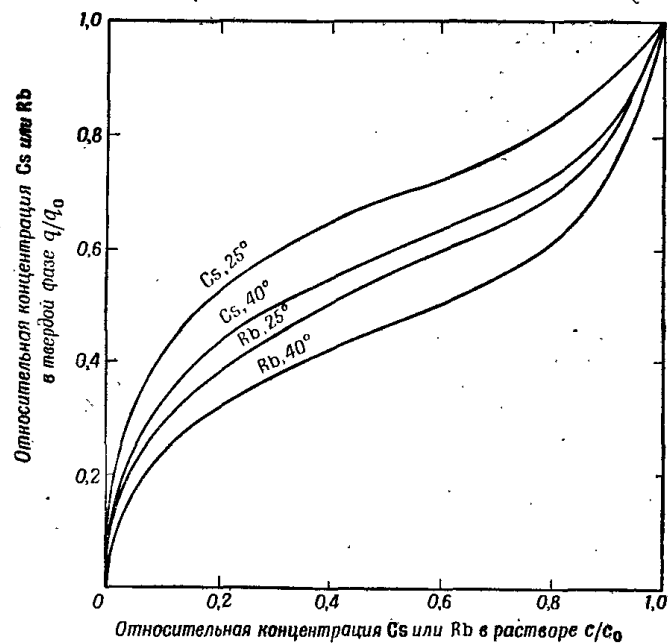


Рис. 35. Изотермы обмена систем ионов рубидий — водород, цезий — водород на фосфате циркония [79].

объяснение вполне правдоподобно. Вследствие различия в размерах ионов  $\text{Cs}^+$  и  $\text{Rb}^+$ , с одной стороны, и иона  $\text{H}^+$  — с другой, постепенное замещение небольшого катиона намного большим катионом в ионообменнике с незначительной набухаемостью будет все в большей степени затрудняться. При этом величина свободной энергии процесса обмена станет менее отрицательной за счет дополнительного вклада свободной энергии сил, действующих при натяжении каркаса. В системах  $\text{Cs}^+ - \text{Rb}^+$  и  $\text{Cs}^+ - \text{K}^+$  благодаря одинаковым размерам катионов не наблюдается отклонений от обычного поведения, и было бы интересно провести подобные эксперименты со всеми щелочными металлами,

Таблица 31

Термодинамические данные, относящиеся к равновесию в некоторых системах щелочных металлов на фосфате циркония<sup>1</sup> [79]

Система	K	$\Delta G^\circ$ , ккал/моль	$\Delta H^\circ$ , 25—40°, ккал/моль	$\Delta S^\circ$ , 25°, ккал/моль·град
$\text{Rb}^+ + \text{CsX} \rightleftharpoons \text{Cs}^+ + \text{RbX}$	0,56 (20°)	0,34	—	—
$\text{K}^+ + \text{CsX} \rightleftharpoons \text{Cs}^+ + \text{KX}$	0,10 (20°)	1,35	—	—
$\text{Rb}^+ + \text{HX} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{RbX}$	1,78 (25°)	—0,34	—7,6 (среднее)	—24,6 (среднее)
$\text{Cs}^+ + \text{HX} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CsX}$	1,00 (40°)	0,00	—8,8 (среднее)	—26,3 (среднее)
	2,36 (40°)	—0,53		

<sup>1</sup> При расчете использовались активности растворов; данные получены для всего интервала изменения состава твердой фазы.

Данные, представленные в табл. 31, в основном согласуются с данными, полученными Бэтсле (см. табл. 29), Ларсеном и Виссарсом (табл. 30). В частности, предельные значения  $\lg K'$ , полученные для близких к нулю загрузок по  $\text{Cs}^+$  и  $\text{Rb}^+$  на фосфате циркония, очень хорошо согласуются с величинами констант селективности, полученными Бэтсле для следовых концентраций (3,6 и 4,8 [79] и 3,8 и 4,3 [77]). Средние значения изменения энтропии, равные —24,6 и —26,3 энтропийных единиц для  $\text{Rb}^+$  и  $\text{Cs}^+$  соответственно, совпадают с данными, полученными Бэтсле (—24,8 и —25,0 энтропийных единиц). Средние значения несколько выше относительных энтропий ионов в водных растворах (—29,7 и —31,8 энтропийных единиц), что подтверждает данные, полученные Ларсеном и Виссарсом для более легких щелочных

металлов. Проведение подобных детальнейших исследований других равновесных систем было бы весьма желательным.

### Кинетика ионного обмена

Первые полуколичественные определения скоростей обмена ионов на гранулированном фосфате циркония и окиси циркония показали [23б, 26], что за быстрой начальной стадией сорбции следует более медленная стадия поглощения. Первая стадия соответствует обмену, протекающему на поверхности, а вторая — диффузии внутрь ионообменника. В растворах с концентрацией  $>10^{-3}$  н. скорость сорбции больших ионов уменьшается с ростом размера частиц и не зависит от скорости перемешивания раствора. Это указывает на то, что стадией, влияющей на скорость сорбции, является диффузия ионов внутрь твердой фазы. В растворах с концентрацией  $10^{-3}$  н. на скорость сорбции оказывают влияние как размер частиц, так и скорость перемешивания раствора, следовательно, скорость обмена определяется скоростью диффузии частиц и скоростью диффузии в пленке жидкости. В этом отношении их поведение сходно с поведением органических смол [81].

Нанколлас и Патерсон на примере гидроокиси тория и фосфата циркония количественно оценили влияние указанных факторов, используя два варианта статического метода [29]. В одном из них образцы ионообменника приводили в равновесие с раствором и через различные интервалы времени либо прямым титрованием выделившихся ионов водорода, либо потенциометрическим титрованием определяли степень обмена. Таким путем был изучен обмен в системах  $\text{Na}^+ - \text{H}^+$  на фосфате циркония из кислого раствора и на гидроокиси тория из щелочного раствора. По другому варианту методики образец фосфата циркония приводили в равновесие с раствором  $5 \cdot 10^{-5}$  М  $\text{CsCl} + 0,1$  М  $\text{KCl}$ , после чего тот же раствор, содержащий следы  $\text{Cs}^{137}$ , пропускали через колонку в течение заранее установленного времени,

затем по активности определяли количество сорбированного цезия. На графике (рис. 36), построенном в системе координат процент обмена — время, отчетливо видно, что за первоначальной быстрой стадией

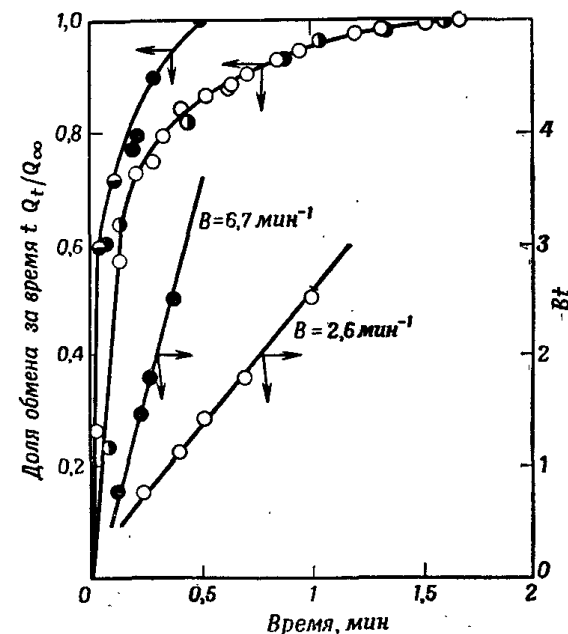


Рис. 36. Кинетика обмена в системе ионов натрия — водород на фосфате циркония [29].

Концентрация раствора (моль/л): ● 0,01; ○ 0,10;  
○ 0,01; ● 0,01. Размеры частиц:  
●, ○ — 160 + 200 меш; ○, ● — 60 + 100 меш.

сорбции следует медленная стадия обмена. В условиях проведенных опытов (концентрация ионов  $\text{Na}^+$  0,01—1,0 моль/л, размер частиц 60—200 меш) скорость сорбции не зависит от концентрации ионов натрия и скорости перемешивания или встряхивания раствора, но зависит от размера частиц. Последнее указывает на то, что диффузия является стадией, определяющей скорость сорбции. Анализ результатов производился по методике Бойда с сотр. [72], разработанной для диффузии внутрь сферических частиц, которая пригодна для более широкого интервала изменений

по сравнению с простой функциональной зависимостью  $\sqrt{t}$ , используемой Баррером (см. стр. 88). Согласно методике Бойда, доля обмена  $F$  за время  $t$  для частиц с радиусом  $r$  выражается уравнением

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-n^2 Bt)}{n^2}, \quad (1)$$

где  $B = \frac{\pi^2 D^1}{r^2}$ , а  $D^1$  — эффективный коэффициент диффузии двух ионов, обменивающихся внутри ионообменника. Значения величин  $Bt$  как функции  $F$  были получены из уравнения (1) и табулированы Рейхенбергом [83]. В том случае если скорость обмена зависит от диффузии, определяемой размером частиц, и  $D^1$  не зависит от  $F$ , то на графике, построенном в системе координат  $Bt-t$ , прямые линии пройдут через начало координат, причем  $B$  будет определять наклон этих линий. Кроме того, если известен радиус частиц, то значение величины  $D^1$  можно рассчитать. Рис. 36 показывает, что указанные условия соответствуют условиям почти полного обмена в системах, изученных Нанколласом и Патерсоном. Подобные исследования гранулированных ионообменников [84] показали, что, хотя они и отличаются более сложным поведением, при замещении до  $\sim 40\%$  наблюдается линейный ход кривых. Поэтому эффективные коэффициенты диффузии для них также могут быть рассчитаны.

Вычисленные значения  $D^1$  (табл. 32) указывают, что обмен в ионообменниках этого типа протекает гораздо быстрее, чем в алюмосиликатах (табл. 18), и по скорости обмена они занимают промежуточное положение между сильнокислыми сульфозамещенными смолами и слабокислыми карбоксилатными смолами, что находится также в соответствии с тем фактом, что по кислотности фосфат циркония занимает промежуточное положение также между двумя указанными типами смол. Величина  $D^1$  зависит от способа измерения радиуса частиц, так как для частиц неорганических ионообменников, имеющих

Таблица 32

Эффективные коэффициенты диффузии ионов ( $D^1$ ) для неорганических ионообменников

Ионообменник	Катион	$D^1$ , см <sup>2</sup> /сек	Литература
<i>Простые ионы</i>			
Фосфат циркония гранулированный (AERE)	Cs <sup>+</sup>	$1,1 \cdot 10^{-8}$ (20°, pH 2,5)	98
	Na <sup>+</sup>	$1,0 \cdot 10^{-6}$ (25°, pH 3)	29
прессованный мелкодисперсный	Na <sup>+</sup>	$4,1 \cdot 10^{-7}$ (25°, pH 13)	29
Окись тория непрокаленная	Na <sup>+</sup>		
Сульфированная полистирольная смола, содержащая	Na <sup>+</sup>		
	17% дивинилбензола	$1,15 \cdot 10^{-6}$	83
	5% дивинилбензола	$7,3 \cdot 10^{-6}$	
Карбоксилатная смола IRC-50	Na <sup>+</sup>	$3,92 \cdot 10^{-9}$ (20—25°)	99

*Алкилпроизводные ионов четвертичного аммония*

Фосфат циркония стеклообразный	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>+</sup>	$1,66 \cdot 10^{-9}$	отношение 4,7	98
	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> <sup>+</sup>	$3,54 \cdot 10^{-10}$		
Сульфифенолформальдегидная смола	N(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> <sup>+</sup>	$8,8 \cdot 10^{-11}$		
	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>+</sup>	$2,4 \cdot 10^{-8}$	отношение 4,8	100
N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> <sup>+</sup>	$5,0 \cdot 10^{-9}$			

неправильную форму, определение радиуса связано с затруднениями. Для определения радиуса применяются два метода. Первый заключается в прямом определении среднего радиуса на основании измерения радиусов ряда частиц под микроскопом, второй — в относительном определении с помощью адсорбции красителей. Второй способ дает лучшее согласие для частиц неправильной формы с экспериментами, что проверено по наклону кривых  $Vt - t$  для частиц двух размеров. При оценке величин  $D^1$  необходимо иметь в виду, что частицы неорганических ионообменников не являются такими однородными, как бусинки органических смол; они состоят из разнородных скоплений очень мелких частиц, которые, соединяясь вместе, образуют крупные твердые частицы. Поэтому диффузия имеет место как в каналах между микрочастицами, так и внутри них, причем истинный размер микрочастиц будет гораздо меньше эффективного размера частиц — агломератов. Следовательно, значения  $D^1$ , помещенные в табл. 32, дают завышенные значения скоростей диффузии по сравнению со скоростями диффузий в органические смолы. Практическое применение неорганических ионообменников показывает, что скорости обмена, наблюдаемые для них, приближаются к скоростям обмена на сильноокислых органических катионитах.

### Применение неорганических ионообменников в системах для очистки воды

Возможность применения неорганических ионообменников, таких, как фосфат и окись циркония, для непосредственного удаления примесей из нагретой до высоких температур воды, используемой в замкнутых системах реакторов, работающих под давлением, явилась причиной изучения их во многих странах. Было показано [23а, 36], что они обладают высокой физической устойчивостью как в статических, так и динамических условиях, и обмен эффективно протекает даже при 300°. Обычно вода,

применяемая в системах охлаждения реакторов, имеет нейтральную или щелочную реакцию, а в такой среде будут появляться нежелательные фосфат-ионы, образующиеся за счет гидролиза фосфата циркония. Так как окись циркония хорошо сорбирует фосфат-ионы из водных растворов в широком интервале изменений температуры при линейных скоростях потока не выше 11 см/мин, то можно использовать двойные колонки, содержащие фосфат и окись циркония, что позволяет удалить из воды катионы и анионы. При испытаниях отдельных ионообменников, проведенных на колонках, наблюдались следующие наиболее характерные особенности [36]:

1.  $ZrO_2$  неэффективно сорбирует  $Cs^{137}$  из исходного щелочного раствора (LiOH, pH 10,1) при 25°, преимущественно из-за высокого отношения  $Li^+ : Cs^+$  ( $10^4 : 1$ ) и относительно плохой селективности окиси; пропуск наблюдается после прохождения 10 объемов колонки.  $Sr^{89}$  очень хорошо сорбируется в тех же самых условиях; пропуск не наблюдается даже после прохождения 5000 объемов колонки, причем в среднем сорбируется 97,8%  $Sr^{89}$ . При температуре 25°  $Co^{60}$  сорбируется на 97%, а при 238° — на 93,5%.

2. Фосфат циркония сорбирует более чем 99,9%  $Sr^{89}$  при pH 3,7 и температуре 25° даже после прохождения 5700 объемов колонки.

3. Система, состоящая из двух последовательно соединенных колонок, содержащих фосфат и окись циркония, использовалась для сорбции следов цезия и иодид-ионов из исходного нейтрального раствора при температуре 25°. За счет выделения фосфат-ионов раствор после прохождения через первую колонку имел pH 3, и поэтому колонка с окисью циркония действовала как анионообменник. Иодид-ионы, сорбированные второй колонкой, постепенно замещались фосфат-ионами, что приводило к заметному пропуску иодида после прохождения ~2000 объемов колонки. Полное вымывание иодида происходило при превращении окиси в фосфат, после чего вторая колонка функционировала как катионообменник. Содержание фосфата в элюате было меньше чем 0,1 г.

на млн. Эти эксперименты не были повторены при 300°, и поэтому практическая пригодность таких систем в настоящее время не выяснена. Установлено [50], что из колонки, содержащей только фосфат циркония, при пропускании щелочного раствора с температурой 300° фосфат очень быстро удаляется. В связи с этим условия работы двойной колонки, в которой катионообменник и анионообменник быстро меняются местами, должны очень строго контролироваться. Поскольку другие изученные ионообменники этого типа менее устойчивы в отношении гидролиза, чем фосфат циркония, то, очевидно, исследование других систем ничего не даст. Вероятно, для удаления катионов из растворов с высокими значениями рН можно использовать окиси, однако их низкая селективность по отношению к Cs<sup>+</sup> и Rb<sup>+</sup>, содержащимся в продуктах распада, в присутствии больших количеств Li<sup>+</sup> и K<sup>+</sup>, определяющих рН растворов, делает их невыгодными. Для окончательной оценки их пригодности необходимо провести дальнейшие исследования.

### Неорганические ионообменные мембраны

Устойчивость неорганических ионообменников к ионизирующим излучениям, естественно, вызвала интерес к исследованиям возможностей их применения в качестве селективных полупроницаемых мембран. Неорганические мембраны имели бы значительные преимущества по сравнению с мембранами из органических смол, например при использовании в топливных элементах, где ионообменные мембраны применяются для переноса ионов водорода. Неорганические мембраны можно было бы использовать при высоких температурах и с большей эффективностью, кроме того, фосфат циркония гидрофилен и обладает почти в три раза большим числом мест, свободных для сорбции ионов водорода по сравнению с обычными сульфозамещенными органическими смолами.

Дравникс и Брегман [85] сконструировали сложную мембрану (диаметром 25,4 мм и толщиной около 1 мм), состоящую из диска, спрессованного из

порошкообразного фосфата циркония, соединенного с тефлоновым диском, покрытым смесью фосфата циркония и платиновой черни, к которому были присоединены платиновые электроды. Элемент с такой мембраной давал ток с плотностью 0,33 а/дм<sup>2</sup> при напряжении 0,6 в, но при температуре выше 100° необходимо было работать под давлением, для того чтобы поддерживалось постоянное содержание воды в ионообменнике. Ионная проводимость образца фосфата циркония с максимальным содержанием обменивающегося водорода (ZrO(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) была определена Хамленом [86], использовавшим для этих измерений порошкообразный фосфат циркония, спрессованный в форме диска, диаметром 17 мм и толщиной 3 мм. Термогравиметрические исследования показали, что одна молекула воды отщепляется при 470°, а вторая — при 600° при конденсации соседних групп H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, причем при температуре ниже 400° выделяется приблизительно 1,6 молекулы неконституционной воды. Были измерены сопротивления спрессованного сухого и частично гидратированного вещества и диска, который несколько дней находился в воде. Измеренное сопротивление приблизительно равно рассчитанному на основе аналитических данных о составе ионообменника, содержания в нем воды, а также при допущении, что ток переносится ионами H<sup>+</sup> и константа диссоциации фосфатных групп в ионообменнике равна второй константе диссоциации фосфорной кислоты (т. е. для равновесия H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> ⇌ HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> + H<sup>+</sup>). Энергия активации уменьшается с ~10 до ~3 ккал, если образец фосфата циркония становится более гидратированным; последняя величина характеризует проводимость в водных растворах. Продолжительное промывание приводит, естественно, к уменьшению электропроводности за счет гидролиза фосфата. Перекисноводородный топливный элемент, состоящий из мембраны толщиной 1 мм, полученной прессованием смеси, содержащей 90% фосфата циркония и 10% тефлона, под давлением 2500 атм имеет сопротивление 6000 ом/см.

(это значение получено из поляризационных кривых). Таким образом, большое сопротивление и гидролиз являются основным препятствием к использованию неорганических мембран в указанных целях.

Другой метод приготовления гетерогенных мембран, по-видимому не пригодных для топливных элементов, был описан Альберти [87]. Согласно этому методу, фосфат циркония осаждали из раствора на стекловолокно, затем промывали и после высушивания при 50° подпрессовывали до толщины 0,5 см. Проницаемость такой мембраны в 0,1 н. растворе составляла для Li<sup>+</sup> — 35, Na<sup>+</sup> — 45, K<sup>+</sup> — 64 и Cs<sup>+</sup> — 67%.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Russel E. R., Adamson A. W., Schubert J., Boyd G. E., U.S.A.E. Comm., Report CN—508 (1943); Beaton R. H., Cooper V. R., Fries B. A., Chappelle T. J., Scheffl I., Stoughton R. A., Turk E. H., CN—633 (1943).
2. Жаброва Г. М., Егоров Е. В., Успехи химии, **30**, 338 (1961).
3. Kurbatov J. D., Kulp J. L., Mack E., J. Am. Chem. Soc., **67**, 1923 (1945); Kurbatov M. H., Wood G. B., Kurbatov J. D., J. Chem. Phys., **19**, 258 (1951).
4. Ратнер А. П., Тезисы докторской диссертации, Радиевый институт АН СССР, Ленинград, 1948; Ратнер А. П., Симоняк З. Н., Сборник работ по радиохимии, Изд. АН СССР, 1955, стр. 17.
5. Вознесенский С. А., Середя Г. А., Долгих П. Ф., Басков Л. И., Доклады советских ученых на Второй Международной конференции по мирному использованию атомной энергии, **4**, 189 (1958); Kolářik Z., Kouřim V., Collection Czech. Chem. Commun., **25**, 1000 (1960), **26**, 1052 (1961).
6. Никольский Б. П., ЖФХ, **5**, 266 (1934).
7. Saccioni L., Discussions Faraday Soc., **7**, 173 (1949).
8. Tucker W. D., et al., Report BNL—3746, 1958.
9. Shishkov D. A., Godishnik Minno-Geol. Inst. Sofiya, **213** (1960); C. A., **57**, 2831 (1962).
10. Tewari S. N., Koll. Z., **149**, 2, 65 (1956).
11. Johnson R. S., Vosburgh W. C., J. Electrochem. Soc., **99**, 317 (1952).
12. Sasaki K., Mem. Fac. Eng., Nagoya Univ., **3**, 81 (1951).
13. Kozawa A., J. Electrochem. Soc., **106**, 552 (1959).
14. Jordan P., Helv. Chim. Acta, **34**, 699 (1951).
15. Polissar M. J., J. Am. Chem. Soc., **58**, 1372 (1936).
16. Buser W., Graf P., Helv. Chim. Acta, **38**, 810 (1955).
17. Maxwell K. H., Thirsk H. R., J. Chem. Soc., **1955**, 4054.
18. Covington A. K., Cressey T., Lever B. G., Thirsk H. R., Trans. Faraday Soc., **58**, 1975 (1962).
19. Gerevini T., Somigliana R., Energia Nucl. (Milan), **6**, 339 (1959).
20. Ahrland S., Grenthe I., Norén B., Acta Chem. Scand., **14**, 1059 (1960).
21. Ahrland S., Grenthe I., Norén B., Acta Chem. Scand., **14**, 1077 (1960).
- 22a. Kraus K. A., Phillips H. O., J. Am. Chem. Soc., **78**, 249 (1956).
- 22b. Kraus K. A., Phillips H. O., Carlson T. A., Johnson J. S., Proc. Second Int. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, United Nations, Geneva, **28**, 3 (1958).
- 23a. Amphlett C. B., Proc. Second Int. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, United Nations, Geneva, **28**, 17 (1958).
- 23b. Amphlett C. B., McDonald L. A., Redman M. J., J. Inorg. Nucl. Chem., **6**, 236 (1958).
24. Kraus K. A., Carlson T. A., Coombe D. J., Johnson J. S., Phillips H. O., U.S.A.E. Comm., Report ORNL—2004 (1957), p. 208.
25. Cohen P., Amavis R., франц. пат. 1249429 (1960).
26. Amphlett C. B., McDonald L. A., Redman M. J., J. Inorg. Nucl. Chem., **6**, 220 (1958).
27. Baetslé L., Pelsmaekers J., J. Inorg. Nucl. Chem., **21**, 124 (1961).
28. Larsen E. M., Fernelius W. C., Quill L., Ind. Eng. Chem., **15**, 512 (1949).
29. Nancollas G. H., Paterson R., J. Inorg. Nucl. Chem., **22**, 259 (1961).
30. Amphlett C. B., пат. США 3056647 (1962).
31. Michael N., Fletcher D. W., Trans. Am. Nucl. Soc., **3**(1), paper 9 (session 3) (1960).
32. Veselý V., Pekárek V., J. Inorg. Nucl. Chem., **25**, 697 (1963).
33. Larsen E. M., Vissars D. R., J. Phys. Chem., **64**, 1732 (1960).
34. Mills G. A., пат. США 2446547 (1948).
35. Marisic M. M., пат. США 2384946 (1945).

36. Michael N., Fletcher W. D., Croucher D. E., Bell M. J., Westinghouse Report CVNA-135 (1961).
37. Amphlett C. B., Nancollas G. H., Williams T., Chem. Ind. (London), 292 (1959).
38. Hevesy G., Kimura K., J. Am. Chem. Soc., 47, 2540 (1925).
39. Steger E., Lenkroth G., Z. anorg. Chem., 303, 169 (1960).
40. Haider S. Z., Anal. Chim. Acta, 24, 250 (1961).
41. Larsen E. M., Gamill A. M., J. Am. Chem. Soc., 72, 3615 (1950); Johnson J. S., Kraus K. A., J. Am. Chem. Soc., 78, 3937 (1956).
42. Matijević F., Mathai K. G., Kerker M., J. Phys. Chem., 66, 1799 (1962).
43. Muha G. M., Vaughan P. A., J. Chem. Phys., 33, 194 (1960).
44. Clearfield A., Vaughan P. A., Acta Cryst., 9, 555 (1956).
45. Lundgren G., Rec. Trav. Chim., 75, 585 (1956); Svensk Kem. Tidskr., 71, 200 (1959).
46. Paterson R., Thesis, Glasgow, 1962.
47. Blumenthal W. B., The Chemical Behaviour of Zirconium, Van Nostrand, Princeton, 1958, p. 297.
48. Amphlett C. B., McDonald L. A., Proc. Chem. Soc., 276 (1962).
49. Baetslé L., Huys D., J. Inorg. Nucl. Chem., 21, 133 (1961).
50. Grover J. R., Chidley B. E., Ind. Chemist, 39, 31 (1963).
51. Amphlett C. B., Jones P. J., неопубликованная работа.
52. Herr W., Riedel H. J., Radiochim. Acta, 1, 32 (1962).
53. Gal I., Ruvarac A., Bull. Boris Kidrich Ins. Nuclear Sci., 13, 1 (1962).
54. Kautsky H., Wesslau H., Z. Naturf., 9b, 569 (1954).
55. Phillips H. O., Kraus K. A., ORNL-2983 (1960), p. 50.
56. Naumann D., Kernenergie, 3, 10 (1960).
57. Phillips H. O., Kraus K. A., U.S.A.E., Comm. ORNL-3320 (1962), p. 81.
58. Phillips H. O., Kraus K. A., J. Am. Chem. Soc., 84, 2267 (1962).
59. Kraus K. A. et al., ORNL-2159 (1956), p. 41.
60. Бреслер С. Е., Синочкин Ю. Д., Егоров А. И., Перумов Д. А., Радиохимия, 1, 507 (1959).
61. Kraus K. A., Carlson T. A., Johnson J. S., Nature, 177, 1128 (1956).
62. Kraus K. A., Phillips H. O., J. Am. Chem. Soc., 78, 694 (1956).

63. Amphlett C. B., McDonald L. A., Burgess J. S., Maynard J. C., J. Inorg. Nucl. Chem., 10, 69 (1959).
64. Crouch E. A. C., Corbett J. A., Willis H. H., U.K.A.E.A., Report AERE-C/R 2325 (1957).
65. Phillips H. O., Nelson F., Kraus K. A., ORNL-2159 (1956), p. 37.
66. Синочкин Ю. Д., Радиохимия, 4, 198 (1962).
67. Milone M., Cetini G., Ricca F., Proc. Second Int. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, United Nations, Geneva, 18, 133 (1958).
68. Nunes da Costa M. J., Jerónimo M. A. S., J. Chromatog., 5, 456 (1961).
69. Cvjeticanin D., JENER Rept., 57 (1958).
70. Cvjeticanin D., Cvjeticanin N., JENER Rept., 54 (1958).
71. Gal I. J., Gal O. S., Proc. Second Int. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, United Nations, Geneva, 28, 24 (1958).
72. Alberti G., Conte A., Atti Accad. Naz. Lincei, Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat., 24, 782 (1959); J. Chromatog., 5, 244 (1961).
73. Alberti G., Grassini G., J. Chromatog., 4, 83 (1960).
74. Alberti G., Dobici F., Grassini G., J. Chromatog., 8, 103 (1962).
75. Adloff J. P., J. Chromatog., 5, 365 (1961).
76. Cabral J. M. P., J. Chromatog., 4, 86 (1960).
77. Baetslé L., J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 271 (1963).
78. Latimer W. M., Oxidation Potentials, Prentice-Hall, N. Y., 1952.
79. Amphlett C. B., Eaton P., McDonald L. A., Miller A. J., J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 297 (1964).
80. Harkin J., Nancollas G. H., Paterson R., J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 305 (1964).
81. Kitchener J. A., Ion-Exchange Resins, Methuen, London, 1957, ch. IV.
82. Boyd G. E., Adamson A. W., Myers L. S., J. Am. Chem. Soc., 69, 2836 (1947).
83. Reichenberg D., J. Am. Chem. Soc., 75, 589 (1953).
84. Amphlett C. B., McDonald L. A., неопубликованная работа.
85. Dravnieks A., Bregman J., Chem. Eng. News., 39 (42), 40 (1961).
86. Hamlen R. P., J. Electrochem. Soc., 109, 746 (1962).
87. Alberti G., Atti Accad. Naz. Lincei, Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat., 31, 427 (1961).
88. Anderson P. J., U.K.A.E.A. Reports M/R2046 (1956); 2194 (1957); Trans. Faraday Soc., 54, 130 (1957).

89. Parks G. A., Bruyn P. L., J. Phys. Chem., 66, 967 (1962).
90. Benton D. P., Horsfall G. A., J. Chem. Soc., 1962, 3899.
91. Prasad R., Dey A. K., J. Phys. Chem., 65, 1272 (1962); J. Sci. Ind. Res. (India), B20, 230 (1961); Koll. Z., 183, 71 (1962).
92. Duwell E. J., Shepard J. W., J. Phys. Chem., 63, 2044 (1959).
93. Amphlett C. B., Kennedy J., Chem. Ind. (London), 1200 (1958).
94. Жаброва Г. М., Егоров Е. В., Радиохимия, 1, 538 (1959).
95. Ito T., Abe M., Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 1736 (1961).
96. Sastri M. N., Rao A. P., J. Chromatog., 9, 250 (1962).
97. Clearfield A., Stynes J. A., J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 117 (1964).
98. Amphlett C. B., McDonald L. A., неопубликованная работа.
99. Conway, Green, Reichenberg, Trans. Faraday Soc., 50, 511 (1954).
100. Kressman, Kitchener J. A., Disc. Faraday Soc., 7, 101 (1949).

#### ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Алексеевский Е. В., Гольбрайх З. Е., Рачинский Ф. Ю., Соскин А. С., Томилов В. И., Активная двуокись марганца, ОНТИ, Химтеорет., Л. (1937).
- Рогинский С. З., Альтшулер О. В., Яновский М. И., Малинина Е. И., Мороховец А. Е., Радиохимия, 2, 431 (1960).  
Получение концентратов радиоактивного цезия с использованием ионообменных глауконитовых колонок.
- Рогинский С. З., Малинина Е. В., Яновский М. И., Альтшулер О. В., Мороховец А. Е., Радиохимия, 2, 438 (1960).  
Получение концентратов радиоактивных изотопов цезия на ферроцианидах тяжелых металлов из растворов с высоким содержанием посторонних солей.
- Прохоров В. М., Радиохимия, 4, 205 (1962).  
О диффузии  $\text{Sr}^{90}$  в почве и песке.
- Синочкин Ю. Д., Перумов Д. А., Патин А. С., Ажажа Э. Г., Радиохимия, 4, 198 (1962).  
Иониты на циркониевой основе. II. Применение цирконилколлатата для определения  $\text{Sr}^{90}$  по дочернему  $\text{Y}^{90}$  в пробах морской воды.
- Злобин В. С., Радиохимия, 4, 54 (1962).  
Адсорбция натрия и циркония фосфатами циркония.

- Пушкарев В. В., Ткаченко Е. В., Егоров Ю. В., Любимов А. С., Радиохимия, 4, 49 (1962).  
О сорбции некоторых радиоактивных изотопов активной двуокисью марганца из водных растворов.
- Родин С. С., Лаврухина А. К., Радиохимия, 4, 613 (1963).  
Метод быстрого разделения радиоактивных изотопов щелочных металлов на молибдате циркония.
- Левина С. А., Малашевич Л. Н., Сб. Ионный обмен и сорбция из растворов. Минск, АН СССР, 1963, стр. 97.  
Влияние прессования на структуру и адсорбционные свойства некоторых таблетированных гидроокисей металлов.
- Левина С. А., Ермоленко Н. Ф., Сб. Ионообмен и сорбция из растворов. Минск, АН СССР, 1963, стр. 100.  
Исследование структуры смешанных гидроокисных адсорбентов.
- Мартинчик Г. С., Старобинец Г. Л., Сб. Ионообмен и сорбция из растворов. Минск, АН СССР, 1963, стр. 20.  
Ионообменная сорбция щелочных металлов на полифосфате циркония.
- Шэнь Чжун, Хуасюэ сюэбао. Acta chim. sinica, 29, 67 (1963).  
Исследование теплостойкости силикагелей.
- Товбин М. В., Разовский Б. С., Товбина З. М., Укр. хим. ж., 29, 1135, (1963).  
О динамике извлечения вещества из пористых материалов.
- Кольцов С. И., Алесковский В. Б., Л., Госхимиздат, 1963, стр. 96.  
Силикагель, его строение и химические свойства.
- Ettel V., Verpek-Siška I., Chem. listy, 57, 785 (1963).  
Двуокись марганца.
- Савельева В. И., Минаев В. А., Труды МХТИ им. Менделеева, 1963, вып. 43, стр. 82.  
Получение сорбента на основе фосфата циркония.
- Морозова А. М., Фирсова Г. Н., Труды Новочерк. Политехн. ин-та, 1963 (1964), 146, 61. Определение свободной и связанной воды в гидратах окисей железа и алюминия.
- Barrer R. M., Bartholomew R. F., Rees L. V., J. Phys. and Chem. Solids, 24, 309 (1963).  
Ионный обмен на пористых кристаллах. Часть II. Соотношение между коэффициентами самодиффузии и обменной диффузии.
- Baetslé L., J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 271 (1963).  
Ионообменные свойства цирконилфосфатов. III. Влияние температуры на равновесие со следовыми количествами ионов.
- Лакомкин И. Г., Алексеевская Н. В., ЖНХ, 8, 1781 (1963).



- К вопросу об использовании фосфатов в качестве ионообменников.
- Barber R. M.**, *Appl. Mater. Res.*, **2**, 129 (1963).  
Диффузия в пористой среде. Обзор.
- Громов В. В., Спицын В. И.**, *Атомн. энергия*, **14**, 491 (1963).  
Изучение сорбционных свойств силикагеля, облученного нейтронами.
- Poděsva S., Kups M., Horak I.**, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **28**, 3257 (1963).  
Механизм сорбции церия на гидроокиси марганца (IV).
- Luone Yasushi**, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **36**, 1324 (1963).  
Исследование синтетических неорганических ионитов. III. Разделение продуктов ядерного распада с помощью ионита из фосфата олова (IV).
- Dollimore D., Neal G. R.**, *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 2386 (1963).  
Приготовление кремнезема с порами молекулярного размера.
- Oliveira M. G.**, *Rev. quim. industr.*, **32**, 13 (1963).  
Ионообменные кристаллы.
- Köpnig K. H., Schäfer H., Hoyer F., Rassi G.**, *Radiochim. acta*, **1**, 213 (1963).  
Крупнозернистые неорганические ионообменники на неактивных носителях.
- Alberti G., Conte A., Torrassa E.**, *Atti. Accad. Linc.*, **35**, 548 (1963).  
Изготовление и электрохимические свойства неорганических ионообменных мембран.
- Лаврухина А. К., Малышев В. В., Родин С. С.**, *Журн. ВХО*, **8**, 227 (1963).  
Применение молибдата циркония и двуокиси титана для групповых разделений элементов.
- Zabin V., Rollins C.**, *J. Chromatogr.*, **14**, 534 (1964).  
Неорганические ионообменники для хроматографии в тонком слое.
- Grassini G., Padiglione C.**, *J. Chromatogr.*, **13**, 561 (1964).  
Ионообменная емкость бумаг, пропитанных фосфатом.
- Ahrland S., Albertsson J., Johansson L., Nihlgård B., Nilsson L.**, *Acta Chem. scand.*, **18**, 1357 (1964).  
Неорганические ионообменники.  
Скорость сорбции и дегидратации на гелях фосфата и вольфрамата циркония.
- Ahrland S., Albertsson J.**, *Acta Chem. scand.*, **18**, 1861 (1964).  
Неорганические ионообменники.  
Равновесия в гелях фосфата циркония.
- Puri W. R., Ahluwalia J. S., Mahajan O. P.**, *Indian J. Technol.*, **2**, 357 (1964).  
Ионообменные реакции угля. Уголь в качестве катионита.

- Fanga G., Kikindai T.**, *Compt. rend. Acad. bulg. sci.*, **259**, 3949 (1964).  
Ионообменные свойства антимоната циркония.
- Gal I., Ruvagas A.**, *J. Chromatogr.*, **13**, 549 (1964).  
Отделение плутония от урана и продуктов деления на колонке из фосфата циркония.
- Кониси К., Кано И.**, *Бунсэки кагаку, Japan Analyst*, **13**, 299 (1964).  
Фосфат олова — новый твердый носитель для газожидкостной хроматографии жирных кислот.
- Рябчиков Д. И., Цитович И. К., Торпуджиян М. К.**, *АН СССР*, **156**, 110 (1964).  
Минеральные иониты на титановой основе.
- Pečárek V., Benesová M.**, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 1743 (1964).  
Исследование фосфатов уранила. I. Сорбционные свойства кислого фосфата уранила.
- Стародубцев С. В., Васильева Е. У., Расулев У. Х.**, *АН УзССР*, № 1, 17 (1964).  
Об адсорбции газов из смеси на облученном силикагеле.
- Синочкин Ю. Д., Перумов Д. А.**,  
Сб. Соосаждение и адсорбция радиоактивных элементов, М.—Л., изд-во «Наука», 1965, стр. 140.  
Иониты на циркониевой основе. III. Циркониларсенат.
- Матерова Е. А., Скабичевский П. А.**, *Вестн. ЛГУ*, № 10, 65 и 74.  
Ионообменные свойства цирконилфосфата. I. Исследование зависимости ионообменных свойств цирконилфосфата от условий его получения. II. Исследование обмена ряда одно- и двузарядных катионов на ионы водорода цирконилфосфата.
- Harkin J. P., Nancollas G. H., Paterson R.**, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 305 (1964).  
Обмен ионов церия и водорода на фосфате циркония.
- Huys D., Baetslé L. H.**, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 1329 (1964).  
Группа новых синтетических неорганических ионообменников, устойчивых к кислотам. I. Ферроцианилмолибдат.
- Krttil I.**, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 1862 (1965).  
Сорбция Sr, Ce, Ru и Zr на ферроцианиде вольфрама.
- Krttil I.**, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, в печати.  
Сорбция Rb и Cs на ферроцианиде вольфрама.
- Baetslé L. H., Dlyck D., Huys D.**, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 683 (1965).  
Ферроцианилмолибдат. Новый неорганический ионообменник. I. Химический состав и кристаллографическая структура.
- Harris H. R., Whitaker G.**, *J. Appl. Chem.*, **15**, 1 (1965).  
Поверхностные свойства двуокиси титана, полученной путем гидролиза. IV.  
Скорость сорбции на пористой двуокиси титана.

- Бойчикова Е. С., Харитоновна Э. В., ЖПХ, 38, 674 (1965).  
Неорганические ионообменники на основе полифосфатов.
- Буман Р. К., Вейс А. Р., Олте М. А., Изв. АН ЛатвССР, Сер. хим., № 1, 35 (1965).  
Кристаллические гидроксиды алюминия как сорбенты тонкослойной хроматографии.
- Kolarik Z., Krtil I., Coll. Czech. Chem. Comm., 29, 1604 (1964).  
Сорбция радиоактивных изотопов на осадках. XII. Вымывание продуктов деления из колонки с гидроксидом марганца.
- Тикавый В. Ф., Цукурова Л. И., Изв. АН СССР, Неорган. материалы, 1, 108 (1965).  
Ионообменные свойства фосфата циркония.
- Prout W. E., Russell E. R., Groh H. I., J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 473 (1965).  
Ионообменная адсорбция цезия гексацианокобальто(II)ферратом(II) калия.
- Журавлев Л. Т., Киселев А. В., ЖФХ, 39, 453 (1965).  
Концентрация гидроксильных групп на поверхности кремнезема.
- Lafebre I., Compt. rend. Acad. bulg. sci., 260, 5575 (1965).  
Сурьмяная кислота как ионообменник. Констатация явления и природа обмена.
- Казakov Е. В., Карпова И. Ф., Вестн. ЛГУ, № 10, 95 (1965).  
Ионообменные свойства ферроцианидов меди.
- Rekárek V., Veselý V., J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 1151 (1965).  
Исследование фосфатов уранила. II. Сорбция некоторых катионов (с валентностью от 1 до 4) на кислом уранилфосфате, подвергнутом нагреванию при различных температурах.
- Rekárek V., Veselý V., J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 1159 (1965).  
Исследование фосфатов уранила. III. Производство растворимости кислого уранилфосфата, уранилортофосфата и некоторых щелочных уранилфосфатов.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

# ГИДРОКСИДЬ ЦИРКОНИЯ

IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VI A	VIA	VIIA	VIII	IVB	VB	VIB
Li I	Be II	B III	C IV	N V	O	F VII	Ne VIII	Na I	Mg II	Al III	Si IV
K I	Ca II	Sc III	Ti IV	V V	Cr VI	Mn VII	Fe VIII	Zn II	Ga III	Ge IV	As V
Rb I	Sr II	Y III	Zr IV	Nb V	Mo VI	Tc VII	Ru VIII	Cd II	In III	Sn IV	Sb V
Cs I	Ba II	La III	Hf IV	Ta V	W VI	Re VII	Os VIII	Hg II	Tl III	Pb IV	Bi V
Fr I	Ra II	Ac III									

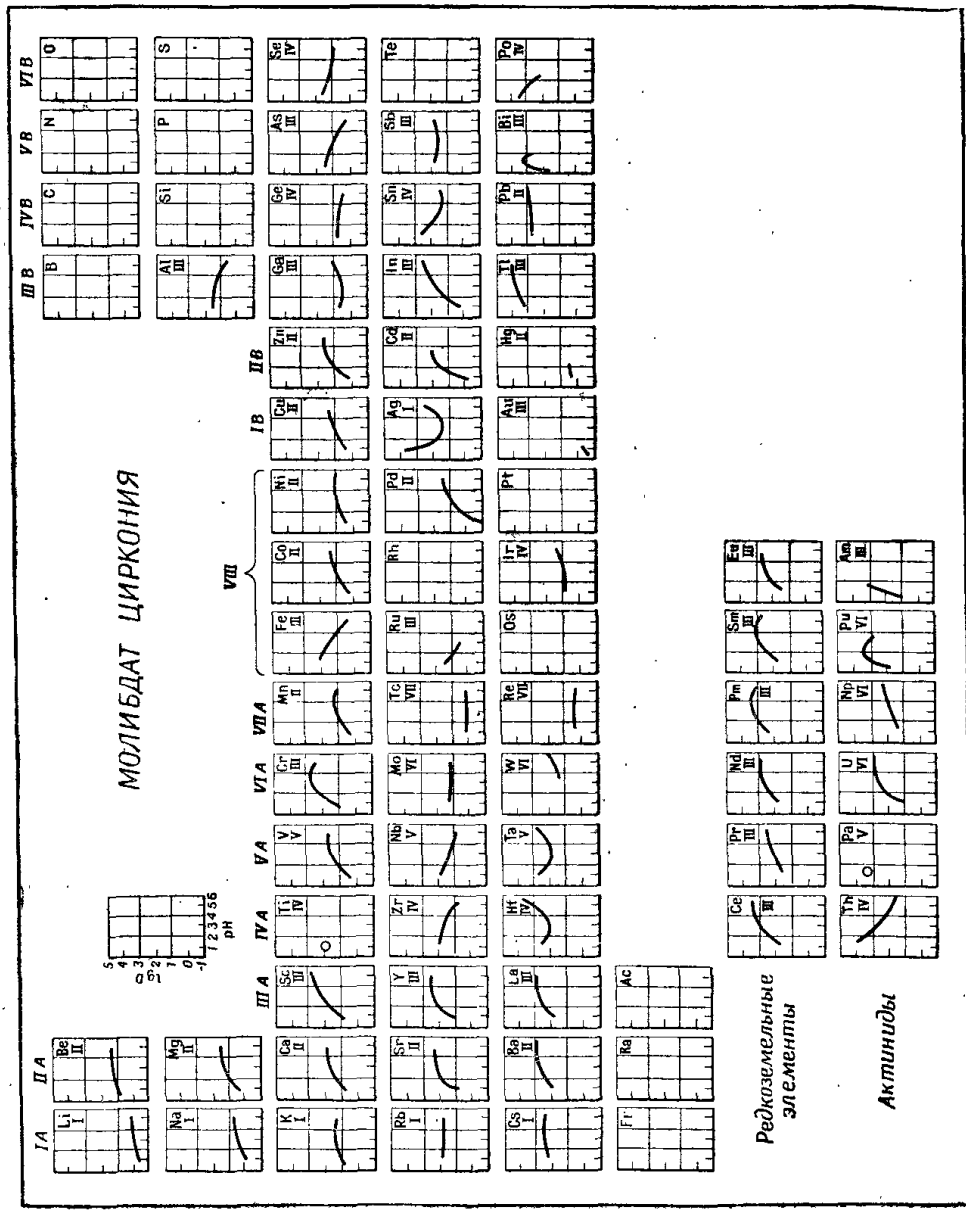
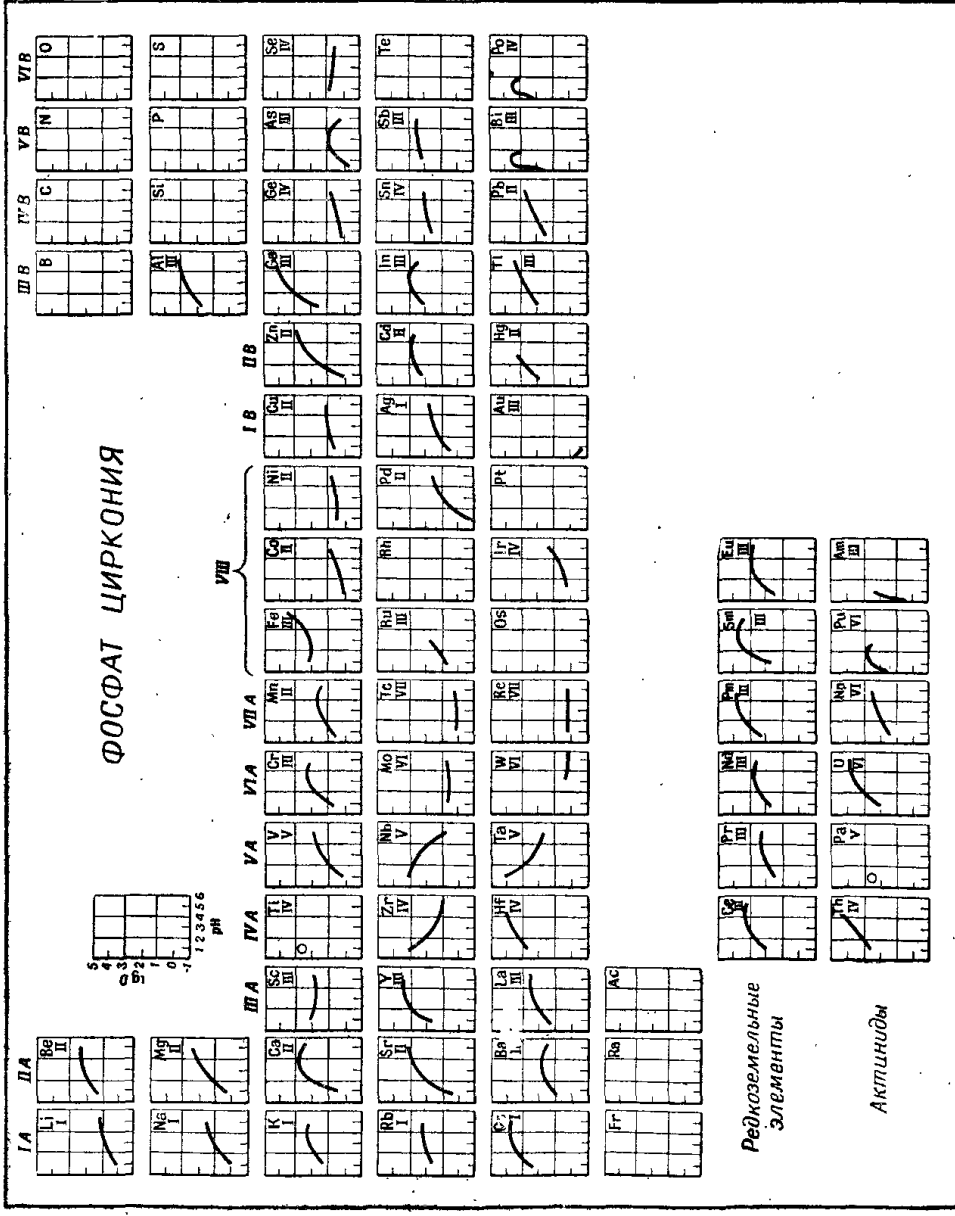
  

Eu III	Am III
Sm III	Pu VI
Pm III	Np VI
Nd III	U VI
Pr III	Pa V
Ce III	Th IV

Редкоземельные элементы

Актиниды





ВОЛЬФРАМАТ ЦИРКОНИЯ


**СОДЕРЖАНИЕ**

Предисловие	5
Предисловие автора	7
Принятые обозначения	9
<b>Глава 1. Введение</b>	<b>11</b>
История развития ионообменных материалов	14
Основные типы неорганических ионообменных материалов	18
Различные типы ионообменников	19
Аналоги алюмосиликатов, изоморфное замещение	25
Литература	27
<b>Глава 2. Глинистые минералы</b>	<b>28</b>
Строение глинистых минералов и их ионообменные свойства	28
Селективность и равновесие обмена на глинах; обмен на монтмориллоните и аттапульгите	34
Ионный обмен на слюде и вермикулите	44
Ионообменное равновесие на каолините	50
Органические производные глинистых минералов	52
Зависимость ионообменных свойств от набухания глинистых минералов	54
Возможные пути использования глин в качестве ионообменников	57
Литература	58
<b>Глава 3. Цеолиты</b>	<b>61</b>
Цеолиты как молекулярные сита	65
Цеолиты как ионные сита	68
Селективность в группах цеолитов	72
Молекулярные сита типа Linde — сита двойного действия	75
Изотермы обмена на цеолитах	79
Кинетика обмена на цеолитах	87
Литература	90
<b>Глава 4. Ионный обмен на солях гетерополикислот</b>	<b>94</b>
Зависимость ионообменных свойств гетерополикислот от их строения	97

Разделение щелочных металлов на колонке из фосфоро- молибдата аммония . . . . .	99
Выделение цезия из сбросных растворов продуктов деления . . . . .	103
Сорбция и разделение многовалентных катионов . . . . .	104
Другие исследования, проведенные с солями гетеро- поликислот . . . . .	106
Хроматографические разделения на бумаге, пропита- ной фосфоромолибдатом аммония . . . . .	108
Литература . . . . .	109
<b>Глава 5. Гидроокиси и нерастворимые соли . . . . .</b>	<b>113</b>
Гидроокиси . . . . .	114
Окиси четырехвалентных металлов . . . . .	118
Нерастворимые соли многовалентных металлов, фосфат циркония . . . . .	123
Термодинамика процессов обменного равновесия . . . . .	157
Кинетика ионного обмена . . . . .	164
Применение неорганических ионообменников в системах для очистки воды . . . . .	168
Неорганические ионообменные мембраны . . . . .	170
Литература . . . . .	172
Приложение . . . . .	181

#### Ч. А м ф л е т

#### НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ИОНИТЫ

Редактор *Р. И. Краснова*

Художник *А. И. Куцов* Художественный редактор *Е. И. Вескова*  
Технический редактор *А. В. Грушин* Корректор *Р. Я. Новик*

Сдано в производство 25/II 1966 г. Подписано к печати 27/VI 1966 г.

Бумага 84×108<sup>1</sup>/<sub>32</sub>=2,94 бум. л. 9,87 усл. печ. л., Уч.-изд. л. 8,87.

Изд. № 3/3524 Цена 64 коп. Зак. 105.

(Темплан 1966 г. изд-ва «Мир», пор. № 93)

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»  
Москва, 1-й Рижский пер., 2

Ленинградская типография № 2 имени Евгении Соколовой  
Главполиграфпрома Комитета по печати при Совете  
Министров СССР, Измайловский проспект, 29.