

ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИИ КАТИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ РАЗЛИЧНЫМИ ФОРМАМИ ФОСФАТА ТИТАНА

В. Н. Беляков, В. В. Стрелко, А. И. Бортун,
А. Н. Ксаверов, С. А. Хайнаков, Т. Е. Митченко

В работах [1—3] было показано, что ионообменные характеристики дисперсных кремнезёмов во многом могут определяться особенностями строения связи Si—O, в частности возможностью дополнительного ($p-d$)- π -взаимодействия между неподеленными электронными парами атомов кислорода и свободными $3d$ -орбиталями атомов кремния. Было выявлено, что перераспределение электронной плотности по цепи силоксановых связей, вызываемое сорбцией катионов на силикагеле, может

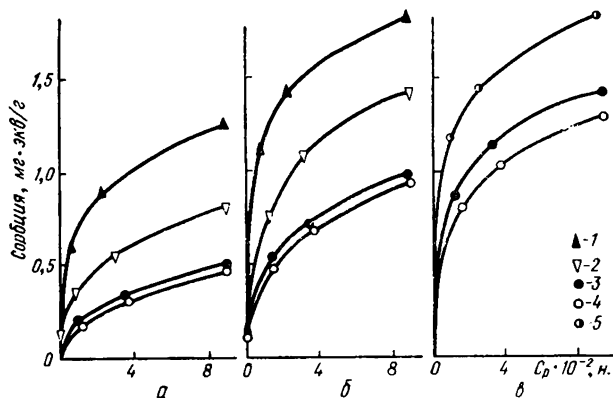


Рис. 1. Изотермы сорбции катионов Cu^{2+} (1), Cd^{2+} (2), Co^{2+} , (3), Ni^{2+} (4) водородной (а) и аммонийной (б) формами ФТ и катионов Cd^{2+} на аммонийной форме ФТ, насыщенной ионами NH_4^+ (в) при $\text{pH}=2$ (4), 3 (3); 6 (5).

приводить как к понижению кислотности силанольных групп, так и к обращению рядов сорбируемости катионов щелочных и щелочноземельных металлов [1, 2]. Обнаружено также, что замещение обменных протонов силанольных групп на катионы щелочных металлов, обладающих основным характером, приводит к увеличению поглощения силикагелем таких ионов комплексообразователей, как Al^{3+} , Fe^{3+} , La^{3+} [1, 3].

Известно, что дополнительное ($p-d$)- π -взаимодействие характерно также и для связей $\text{P}-\text{O}$ [4]. Поэтому, учитывая результаты [1—3], полученные для силикагеля, интересно было оценить возможность влияния дополнительного ($p-d$)- π -взаимодействия на сорбционные свойства фосфорсодержащих неорганических ионитов. Для этого мы изучили закономерности сорбции электронодонорных ионов, в частности некоторых катионов переходных металлов различными ионзамещенными формами фосфата титана с фосфатными функциональными группировками.

Фосфат титана (ФТ) получали по известной методике [5] при взаимодействии 3 М раствора фосфорной кислоты с 0,5 М раствором четыреххлористого титана в объемном соотношении 1:3. Образовавшийся гель отмывали от избытка кислоты дистиллированной водой до $\text{pH} 5$ в промывных водах, затем сушили на воздухе при $80-90^\circ$.

Ионзамещенные формы сорбента ($\text{Me}-\text{ФТ}$) с заданным содержанием вводимого катиона получали, используя количественные данные потенциометрического титрования в растворах хлоридов.

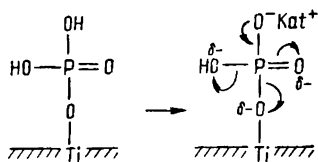
Сорбционные свойства образцов ФТ изучали в статических условиях при отношении навеска сорбента : раствор, равном 1:100. Концентрацию ионов Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} в растворе определяли комплексонометрически [6], а концентрацию ионов кадмия — методом «меченых атомов» с использованием изотопа $\text{Cd}^{115\text{m}}$.

Спектры диффузного отражения снимали на спектрофотометре «Specord UV-VIS» в диапазоне $12\,500-30\,000\text{ см}^{-1}$ на специально изготовленной приставке диффузного отражения. Для уменьшения ошибок,

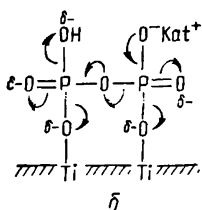
связанных с поглощением матрицы сорбента, из спектра отражения ионов Co^{2+} , адсорбированных ФТ, вычитали спектр отражения исходного фосфата титана, не содержащего ионы Co^{2+} .

Из приведенных на рис. 1 изотерм сорбции некоторых катионов переходных металлов на водородной (рис. 1, а) и аммонийной (рис. 1, б) формах ФТ видно, что замещение обменных протонов фосфатных группировок на ионы NH_4^+ приводит к росту сорбируемости катионов *d*-ряда. При этом увеличение поглотительной способности по отношению к ионам переходных металлов тем больше, чем выше степень замещения ионов водорода на ионы NH_4^+ в исходном сорбенте (рис. 1, в) *.

Обнаруженное увеличение поглощения катионов переходных металлов можно, на наш взгляд, объяснить, если принять во внимание



а



б

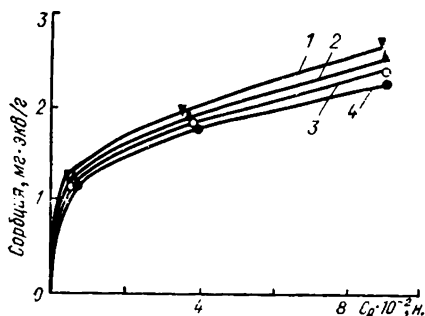


Рис. 2. Влияние адсорбированного одновалентного катиона на перераспределение электронной плотности в фосфатных (а) и пирофосфатных (б) группировках сорбента.

Рис. 3. Изотермы сорбции катионов Cu^{2+} на ФТ в NH_4^+ -(1), K^+ -(2), Na^+ -(3), Li^+ -(4) формах.

возможность передачи электронного влияния катионов в поверхностных фосфатных группах. Действительно, при замещении ионов водорода в функциональных дигидро- и гидрофосфатных группировках сорбента на ионы с меньшей электроотрицательностью (NH_4^+ , Na^+ , K^+ и др.) (рис. 2) должно наблюдаться увеличение эффективного отрицательного заряда на атомах кислорода групп $\text{P}-\text{O}-\text{NH}_4^+$ и, соответственно, усиление $(p-d)_\pi$ -взаимодействия в связи $\text{P}-\text{O}^-$ этой же группировки. В свою очередь этот эффект приводит к ослаблению $(p-d)_\pi$ -взаимодействия в соседних связях $\text{P}-\text{O}$, что сопровождается увеличением электронной плотности на остальных атомах кислорода фосфатной группы. Как отмечалось в работах [7, 8], селективность сорбции на неорганических ионитах определяется не только электростатическим взаимодействием противоионов, но и такими видами взаимодействий, как дисперсионное, донорно-акцепторное и др. Иными словами, при сорбции на неорганических ионитах реализуется комплексообразование между сорбируемым ионом и функциональными группами адсорбента. Поэтому повышение электронной плотности на атомах кислорода фосфатных группировок в результате замещения иона водорода на менее электроотрицательный катион должно усиливать комплексообразующую способность ионита и, соответственно, приводить к повышению сорбируемости катионов электроноакцепторных металлов.

Согласно этим представлениям величина поглощения одних и тех же ионов *d*-ряда различными солевыми (ионзамещенными) формами ФТ должна определяться электроотрицательностью (средством к элек-

* Аналогичные результаты получены для сорбентов, содержащих в качестве обменных не только катионы NH_4^+ , но и катионы щелочных и щелочноземельных металлов.

группировки) ионов соответствующих солевых форм ФТ (ср. [1, 3]). Действительно, из приведенных на рис. 3 изотерм сорбции ионов меди на солевых формах фосфата титана, содержащих в качестве обменных одно и то же количество (1,5 мг·экв/г) катионов NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Li^+ , видно, что наибольшей поглотительной способностью по отношению к ионам Cu^{2+} обладает NH_4^+ -форма, а наименьшей — Li^+ -форма ФТ. Этот результат соответствует ряду изменения электроотрицательности указанных обменных катионов — чем меньше их сродство к электрону, тем выше эффективный отрицательный заряд на анионном атоме кислорода и тем больше величина сорбции ионов меди (см. рис. 2).

Данный эффект еще в большей степени должен проявляться для ионитов, содержащих конденсированные, например пиррофосфатные,

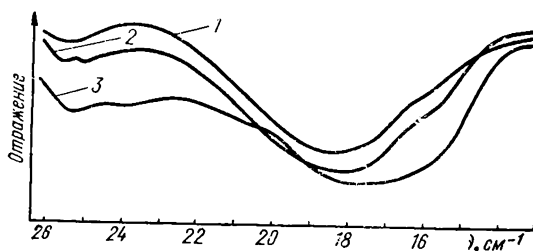
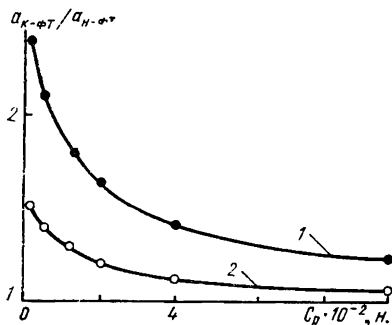


Рис. 4. Зависимость сорбционной емкости K^+ - и H^+ -формами ФТ по отношению к ионам меди ($a_{\text{K-FT}}/a_{\text{H-FT}}$) на термообработанном (1) и нетермообработанном (2) сорбентах.

Рис. 5. Спектры диффузного отражения ионов $\text{Co}(\text{II})$ на H -(1); Li -(2); Cs -(3) формах ФТ.

группировки, так как вследствие $(p-d)_\pi$ -взаимодействия в связях $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ передача электронного влияния по их цепи обеспечит включение большего числа атомов кислорода в сферу действия адсорбированного катиона (рис. 2).

Для подтверждения высказанного предположения мы изучили закономерности сорбции ионов меди на водородной и калиевой формах ФТ, прокаленного при 300° *.

Влияние ионов натрия на сорбцию кадмия из ацетатных растворов фосфатом титана
($C_0^{\text{Cd}^{2+}} = 200$ мг/л)

[NaAc], моль/л	Сорбция Cd^{2+} , мг/г	K_d^*	[NaAc], моль/л	Сорбция Cd^{2+} , мг/г	K_d^*
0	104	591	$1,04 \cdot 10^{-1}$	131	794
$5 \cdot 10^{-3}$	113	701	1,004	155	987
$1,4 \cdot 10^{-2}$	124	729			

$$* K_d = \frac{[\text{мг/г}] \text{ сорбент}}{[\text{мг/мл}] \text{ раствор}}$$

На рис. 4 приведены полученные зависимости отношения поглощения ионов меди от их содержания в растворе на H -ФТ и K -ФТ, подвергавшихся и не подвергавшихся термообработке. Из взаимного расположения кривых следует, что величина сорбции ионов при переходе от H - к K -форме ФТ увеличивается в большей степени именно для термообработанного образца, содержащего пиррофосфатные группировки, что, очевидно, согласуется с высказанным предположением.

* Известно [9], что в результате нагревания сорбентов на основе фосфатов титана и циркония при температурах свыше $120-150^\circ$ в их матрице начинают осуществляться конденсационные процессы, то есть образуются пиррофосфатные группировки.

Максимальное увеличение поглощения при переходе от Н- к К-форме ФТ (рис. 4) наблюдается при сорбции из разбавленных растворов, то есть при малых степенях обмена ионов K^+ на ионы Cu^{2+} . Этот факт, на наш взгляд, можно объяснить тем, что по мере увеличения степени обмена (по мере замещения ионов K^+ на ионы Cu^{2+} с большей электроотрицательностью) уменьшается электронная плотность на атомах кислорода фосфатных группировок. В свою очередь это вызывает ослабление указанных дополнительных видов взаимодействия между сорбируемыми ионами и «матрицей» ФТ и, как следствие этого, относительное уменьшение сорбции катионов меди.

Дополнительным подтверждением развиваемых представлений о влиянии ($p-d$)-взаимодействия в связи Р—О на сорбционные свойства ФТ, на наш взгляд, могут служить результаты, полученные при исследовании сорбции ионов кадмия из растворов с различным содержанием ацетата натрия. Из таблицы видно, что сорбция ионов возрастает с увеличением содержания в растворе ионов Na^+ . Этот несколько неожиданный на первый взгляд результат можно, очевидно, объяснить, учитывая, что по мере увеличения концентрации ионов натрия в растворе возрастает их поглощение сорбентом, а значит, и степень превращения ионита из Н- в Na^+ -форму. Это приведет к увеличению электронной плотности на атомах кислорода фосфатных группировок и, соответственно, возрастанию сорбируемости ионов кадмия.

Наглядной иллюстрацией изменений в электронной структуре функциональных группировок сорбента, происходящих при замещении ионов водорода более электроотрицательными ионами металлов, могут служить спектры диффузного отражения ионов Co^{2+} *, снятые на некоторых солевых формах ФТ (рис. 5). Анализируя полученные спектральные кривые, следует отметить, что они имеют сложный характер, не позволяющий четко выделить ту или иную координацию ионов Co^{2+} . Однако из этих спектров прежде всего следует, что замещение атомов водорода функциональных групп сорбента на ионы лития и цезия приводит к уменьшению отражения в области $14\ 000$ — $18\ 000\text{ см}^{-1}$ и $22\ 000$ — $26\ 000$. При этом чем меньше электроотрицательность замещающего атома, тем больше проявляются указанные изменения.

Известно, что для ионов Co^{2+} , введенных в матрицу твердого тела и находящихся в тетраэдрическом окружении, характерны две полосы поглощения — в области $15\ 000$ и $17\ 000\text{ см}^{-1}$ [10—14]; для октаэдрической координации свойственна полоса в области $19\ 000\text{ см}^{-1}$ с характерным плечом при $21\ 000\text{ см}^{-1}$ [10, 11], обусловленным спин-орбитальным взаимодействием [10]. В связи с этим изменения в спектре сорбированных ионов Co^{2+} в области $14\ 000$ — $18\ 000\text{ см}^{-1}$ можно, вероятно, отнести к увеличению доли тетраэдрически координированного кобальта на солевых формах ФТ; на Н-формах ФТ ионы Co^{2+} находятся в основном в октаэдрическом окружении. Изменения (увеличение интенсивности пика) в области $22\ 000$ — $26\ 000\text{ см}^{-1}$ связаны с переносом заряда [12, 13] и наглядно свидетельствуют о перераспределении электронной плотности с атомов кислорода решетки на катионы Co^{2+} . Иными словами, повышение электронной плотности на атомах кислорода фосфатных групп в солевых формах сорбента, усиливающее комплексобразующую способность ФТ, делает энергетически выгодным внедрение ионов Co^{2+} в тетраэдрические пустоты, образованные атомами кислорода матрицы сорбента. Только повышенная электронодонорная способность атомов кислорода решетки ФТ может объяснить переход ионов Co^{2+} из шестерной координации в растворе в четверную в сорбенте. Водородная же форма ФТ выступает, вероятно, лишь как би- или тридентатный поверхностный лиганд; при этом свободные места в октаэдрической координационной сфере Co^{2+} заполняются молекулами воды.

* Ион Co^{2+} выбран в данном случае в качестве спектрального зонда, поскольку спектроскопия этих ионов в различных координационных состояниях изучена наиболее обстоятельно.

ионитов на основе ФТ во многом могут определяться особенностями электронного строения связей Р—О, в частности наличием дополнительного $(p-d)_\pi$ -взаимодействия. Выявленное электронное влияние катионов щелочных металлов и ионов аммония на свойства связей Р—О обеспечивает повышенную комплексообразующую способность сорбента и обнаруживается по увеличению сорбируемости электроноакцепторных ионов металлов на соответствующих солевых формах ФТ.

1. *Mechanism of cation exchange on silica gels* / D. N. Strazhesco, V. V. Strelko, V. N. Belyakov, S. C. Rubanik.—*J. Chromatography*, 1974, **102**, p. 191—192.
2. *Беляков В. Н.* Сравнительное изучение механизмов ионного обмена на дисперсных двуокисях элементов IV группы: Автореф. дис. ... канд. хим. наук.—Киев, 1974.—28 с.
3. *О причинах обращения рядов сорбируемости ионов щелочных и щелочноземельных металлов на различных катионообменных формах силикагеля* / В. В. Стрелко, В. Н. Беляков, С. К. Рубаник, Д. Н. Стражеско.—*Адсорбция и адсорбенты*, 1975, вып. 3, с. 64—69.
4. *Олок Г.* Фосфоразотистые соединения.— М.: Мир, 1976.—564 с.
5. *Амфлетт Ч.* Неорганические иониты.— М.: Мир, 1966.—188 с.
6. *Шварценбах Г., Флашка Г.* Комплексометрическое титрование.— М.: Химия, 1970.—360 с.
7. *Причины селективной сорбции тяжелых щелочных катионов ионообменниками типа фосфата циркония* / Б. Н. Ласкорин, Т. А. Карасева, В. В. Стрелко, В. И. Денисов.—*Докл. АН СССР*, 1976, **229**, № 4, с. 910—913.
8. *Стрелко В. В., Карасева Т. А.* О причинах специфической сорбции ионов на неорганических ионитах типа фосфата циркония.—*Адсорбция и адсорбенты*, 1977, вып. 5, с. 71—77.
9. *Vesely V., Pekarek V.* A study of sorption on zirconyl phosphate and changes of its properties at higher temperatures.—*J. Inorg. and Nucl. Chem.*, 1963, **25**, N 6, p. 697—709.
10. *Тарасевич Ю. И., Сивалов Е. Т.* Электронные спектры аквакатионов двухвалентного кобальта, сорбированных монтмориллонитом.—*Теорет. и эксперим. химия*, 1975, **11**, № 3, с. 410—415.
11. *Бротиковский О. И., Швец В. А., Казанский В. Б.* Исследование координационного состояния Co^{2+} , нанесенных на поверхность силикагеля.—*Кинетика и катализ*, 1972, **13**, № 5, с. 1342—1344.
12. *Долгов В. Я., Спиридонов К. Н.* Спектроскопическое изучение молибдатов переходных металлов.—*Журн. физ. химии*, 1973, **47**, № 11, с. 2813—2816.
13. *Спиридов Д. Т., Свиридова Р. К., Смирнов Ю. Ф.* Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах.— М.: Наука, 1976.—266 с.
14. *Hathaway B. J., Lewis C. E.* Electronic Properties of transition-metal complex ions adsorbed on silica gel. Pt 2. Cobalt (2) and cobalt (3).—*J. Chem. Soc. (A)*, 1969, N 7, p. 1183—1188.

Институт общей и неорганической химии
АН УССР, Киев

Поступила 25.01.83

УДК 54—148:537.528

ВОЗДЕЙСТВИЕ ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ ИМПУЛЬСНЫХ РАЗРЯДОВ И НАТРИЕВЫХ СОЛЕЙ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА МОНТМОРИЛЛОНИТОВЫЕ СУСПЕНЗИИ

В. В. Пархоменко, Д. Н. Ляпис, В. Ю. Третинник

Приготовление структурированных силикатных дисперсных систем с малым содержанием дисперсной фазы, обладающих вязкостными, прочностными, тиксотропными свойствами — актуальная задача, в решении которой заинтересованы многие отрасли народного хозяйства. Это — строительная индустрия, производство различных фармацевтических препаратов, нефте- и газодобывающая промышленность и др. Снижение содержания твердой фазы является экономически оправданным процессом. Однако для поддержания необходимого каче-