

УДК 546.185.712:543.226

Н.М. Антрапцева, Н.В. Ткачова

ТВЕРДОФАЗНІ ТЕРМІЧНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ $Mn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$

Встановлено послідовність фізико-хімічних і структурних перетворень, що супроводжують термоліз $Mn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$. Конкретизовано склад, інтервали утворення та термічної стабільності продуктів його часткового і повного зневоднення. Ідентифіковано кінцевий продукт термолізу — безводний дифосфат складу $Mn_2P_2O_7$ (моноклінна сингонія, пр. гр. $C2/m$, $Z=2$). Показано, що його утворення реалізується за двома напрямками. Перший — передбачає термічну дегідратацію вихідного дифосфату (до 70 %). Згідно з другим напрямком, до 30 % $Mn_2P_2O_7$ утворюється внаслідок твердофазної взаємодії продуктів часткового зневоднення.

Продукти повного та часткового зневоднення гідратованого манган (II) дифосфату широко застосовують як основу для створення сучасних неорганічних матеріалів — активних каталізаторів, пігментів, стекол, емалей, термочувливих фарб, люмінесцентних матеріалів ін. [1—4].

Для керування цим процесом і одержання матеріалів високої якості необхідне знання послідовності термічних перетворень, що супроводжують зневоднення кристалогідрату, складу та температурних інтервалів утворення проміжних фаз і кінцевого продукту.

Окремі питання термічної поведінки $Mn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$ розглядалися під час дослідження термічної дегідратації подвійних дифосфатів мангану (II) і лужних металів [5]. Зокрема, встановлено температури теплових ефектів на кривій диференціально-термічного аналізу, що відповідають дегідратації кристалогідрату, і температурний інтервал видалення основної маси води (523—573 К). В складі продуктів часткового зневоднення, одержаних при 573 К, відмічено наявність полімерних фосфатів, в тому числі тетрафосфату. Повністю зневоднений дифосфат ідентифіковано як α - $Mn_2P_2O_7$.

Однак результати наведеного в [5] якісного хроматографічного аналізу не можна визнати надійними, оскільки в роботах, присвячених дослідженню термічної дегідратації гідратованих середніх дифосфатів двовалентних металів (магнію, кобальту, нікелю, цинку), утворення конденсованих фосфатів, вищих за трифосфат, не встановлено [1, 2, 6, 8]. Ідентифікація безводного $Mn_2P_2O_7$ також потребує уточнення тому, що суперечить даним [3, 7]. Відповідно до [3], безводний манган

(II) дифосфат — єдиний з ряду ізоструктурних дифосфатів (Mg, Mn, Co, Ni, Zn) має одну форму. В роботі [7] наведено відомості також про одну форму $Mn_2P_2O_7$, але високотемпературну — β - $Mn_2P_2O_7$. Цілеспрямовані дослідження термічних перетворень $Mn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$ в літературі відсутні.

Мета даної роботи — встановити послідовність термічних перетворень, що супроводжують термоліз $Mn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$, склад та температурні інтервали утворення і термічної стабільності продуктів його часткового та повного зневоднення.

$Mn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$ синтезували осадженням Mn^{2+} з водного розчину сульфату дифосфат-йонном, використовуючи в якості осаджувача водний розчин калій дифосфату [9]. Термоліз досліджували в інтервалі температур 298—1273 К в умовах динамічного (дериватограф Q-1500D, тиглі керамічні, еталон — свіжепрокалений Al_2O_3 , наважка зразка — 300 мг, швидкість нагрівання 5, 10 град./хв) і квазіізотермічного (конічний тримач проб, наважка зразка — 200 мг, швидкість нагрівання 3 град./хв) режимів нагрівання.

Продукти термообробки, отримані при температурах, що відповідають тепловим ефектам на кривих ДТА, аналізували, використовуючи комплекс методів аналізу: хімічний, рентгенофазовий (ДРОН-4М, з'єднаний з обчислювальним комплексом на базі ЕОМ типу IBM PC/AT 486, FeK_{α} , внутрішній стандарт NaCl), ІЧ-спектроскопію (Nexus-470; таблетування фіксованої наважки зразку в матрицю KBr). Аніонний склад продуктів часткового і повного зневоднення встановлювали за допомогою кількісної хроматографії на папері [2].

Як показали результати диференціально-тер-

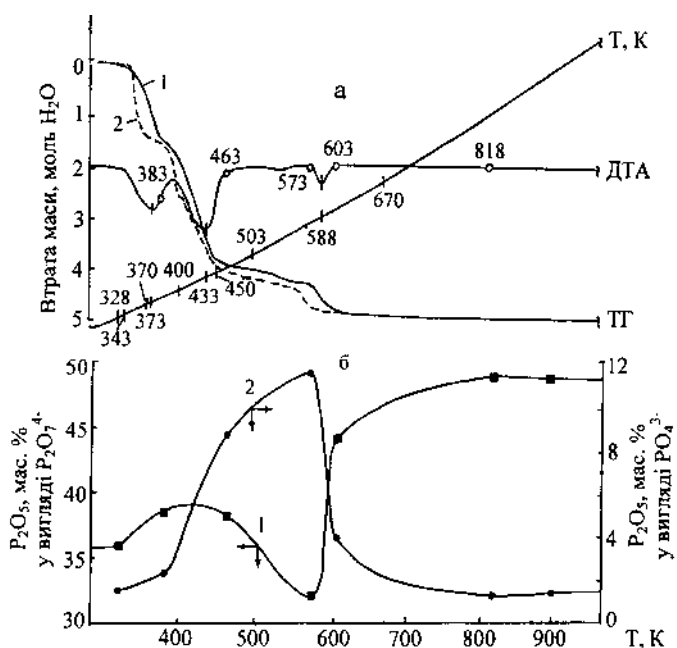


Рис. 1. Результати комплексного дослідження термолізу $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: *a* — криві термічного аналізу в умовах динамічного (1) і квазіізотермічного (2) режимів; *б* — температурна залежність вмісту ди- (1) і монофосфатів (2) у складі продуктів термолізу; —○— місце відбирання проб зразку для аналізу.

мічного аналізу, дифосфат складу $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ стійкий при нагріванні на повітрі зі швидкістю 5 град./хв до 328 К (рис. 1). Подальше підвищення температури до 603 К супроводжується втратою маси зразка, яка відбувається в три основні стадії. На термогравіметричній (ТГ) кривій вони реєструються трьома чіткими ступенями, що відповідають видаленню 1.44, 2.52 і 0.82 моль H_2O відповідно.

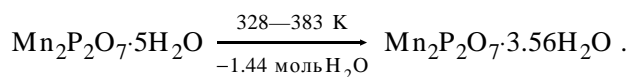
На кривій ДТА перша (328—383 К) і друга (383—463 К) стадії дегідратації реєструються ендотермічними ефектами з максимумами швидкості процесу при 373 і 433 К. На кривій ТГ вони розділяються доволі чітким перегином та зміною кута її нахилу. Продукт часткового зневоднення $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, що утворюється після видалення 3.96 моль H_2O (при 463 К), стійкий при нагріванні до 503 К. Процеси, що відбуваються за його подальшого нагрівання, фіксуються достатньо складними змінами в ході термічних кривих (особливо ТГ). Нагріванню до 573 К відповідає доволі положиста ділянка, в межах якої відбувається видалення 0.29 моль H_2O . При нагріванні зразка до 603 К вона переходить у чіткий ступінь втрати маси (0.46 моль), який на кривій ДТА

описується ендотермічним ефектом з максимумом процесу при 588 К. Термообробка продуктів зневоднення в інтервалі 603—818 К супроводжується видаленням останніх 0.22 моль кристалогідратної води. На кривій ДТА в цьому температурному інтервалі помітних змін не реєструється.

В умовах квазірівноважної термогравіметрії характер зневоднення $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ у цілому зберігається. Дві перші стадії видалення води фіксуються в інтервалах температур 343—370 і 370—450 К двома добре розділеними чіткими стадіями втрати маси. Третя стадія відбувається без стабілізації температури і завершується при 670 К. Інтерпретація ходу кривих на кожній з них, відповідно до класифікації процесів у квазіізотермічних умовах [10], свідчить про утворення на першій стадії сполуки змінного гідратного складу. Найбільш складною є друга стадія дегідратації, яка фіксується двома різними за характером ділянками ТГ-кривої. Перша з них відповідає видаленню в інтервалі 370—400 К 1.36 моль H_2O і за процесом аналогічна попередньому. Видалення наступної порції води (1.12 моль при 400—450 К) ускладнюється процесами деструкції і поліконденсації.

Комплексним аналізом продуктів термолізу $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, отриманих на кожній стадії його дегідратації, встановлено, що під час видалення 1.44 моль H_2O (перша стадія дегідратації) кристалічна структура вихідного кристалогідрату в цілому зберігається. На рентгенограмі зразку фіксуються дифракційні відображення, набір яких характерний для $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, але значення міжплосшинних відстаней дещо зменшуються (рис. 2), вказуючи на утворення дифосфату меншої гідратності. За даними хімічного аналізу, його склад відповідає дифосфату $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3.56\text{H}_2\text{O}$. В одержаному для нього ІЧ-спектрі поглинання в області, характеристичній для коливань дифосфатного аніона, лишаються практично незмінними. Змін знають смуги коливань молекул води: зменшується їх інтенсивність, зростає ширина сумарної огинаючої смуг в області $\nu(\text{OH})$, значення хвильових чисел їх максимумів зміщується у височастотну область спектра, зникає плече на смузі $\delta(\text{H}_2\text{O})$ (табл. 1).

Встановлені термічні перетворення свідчать про перебудову Н-зв'язків у структурі дифосфату і збереження основного структурного мотиву його кристалічної решітки. Видалення з $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 1.44 моль кристалізаційної води на першій стадії відбувається за молекулярним механізмом:



Більш складні термічні та структурні перетворення реєструються при нагріванні $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ до температур, що відповідають видаленню 3.96 моль H_2O (друга стадія дегідратації). Аналіз одержаного при 463 К продукту часткового зневоднення характеризує його як складну гетерофазну суміш декількох твердих фаз. Однією з них є дифосфат меншої гідратності складу $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, однозначно ідентифікований за відомими рентгенометричними даними [11]. В ІЧ-спектрі про його утворення свідчить зменшення майже вдвічі інтенсивності та істотне уширення смуги валентних коливань $\nu(\text{OH})$, що відбувається на фоні збереження поглинань дифосфатного аніона (табл. 1). $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ складає основну части-

ну продуктів зневоднення. Його кристалічна структура формується внаслідок перебудови структури вихідного дифосфату, що фіксується на рентгенограмах змінами як у наборі дифракційних відображень, так і в їх інтенсивності (рис. 2). Загальна дифузність рентгенівського спектру зразка, одержаного нагріванням до 463 К, та зменшення числа дифракційних відображень — ознака наявності рентгеноаморфної фази. Цією фазою, за результатами кількісної хроматографії на папері (табл. 2), є другий компонент продуктів зневоднення — монофосфат (8.7 % мас. у перерахунку на P_2O_5), що присутній у значно меншій кількості, ніж кристалічний дифосфат (38.2 % мас.). Він утворюється внаслідок термічної деструкції дифосфатного аніона, яка, відповідно до [12], може бути пов'язана з гідролітичним руйнуванням зв'язків $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ за схемою:



В ІЧ-спектрі ці перетворення реєструються змінами коливань аніонної підрешітки: максимуми смуг $\nu_{as}(\text{PO}_3) - 1084 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{as}(\text{POP}) - 999 \text{ см}^{-1}$ і $\nu_s(\text{POP}) - 715 \text{ см}^{-1}$ зміщуються у високочастотну область спектра (табл. 1), що характеризує зменшення кута POP дифосфатного аніона, пов'язане з пониженням симетрії йона $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ [7]. Крім того, в області спектра, характеристичний для коливань $\delta(\text{P}-\text{OH})$, з'являється нова смуга поглинання з максимумом 1200 см^{-1} .

Такі зміни у складі продуктів термолізу свідчать про те, що поряд з молекулярним реалізується дисоціативний механізм видалення води, який приводить до внутрішньомолекулярного гідролізу солі — явища широко відомого для монофосфатів [13]. Першою стадією цього процесу є протолітична дисоціація координаційно зв'язаної води і перенесення протона по лінії найбільш міцного H -зв'язку до аніону. Результатом цього процесу є утворення кислих і основних груп типу $\text{P}-\text{OH}$ і $\text{M}-\text{OH}$, які за подальшого підвищення температури здатні до процесів поліконденсації з утворенням полімерних фосфатів та оксидів [2, 8]. На користь реалізації цього механізму видалення води свідчить поглинання з максимумом 1200 см^{-1} (табл. 1), яке, відповідно до [7], співвідноситься з деформаційними коливаннями зв'язків $\delta(\text{P}-\text{OH})$ йонів $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$.

Руйнування структури кристалічного дифосфату, початок якого відзначений на другій стадії термолізу (383—463 К), продовжується при подальшому підвищенні температури. Тверда фаза,

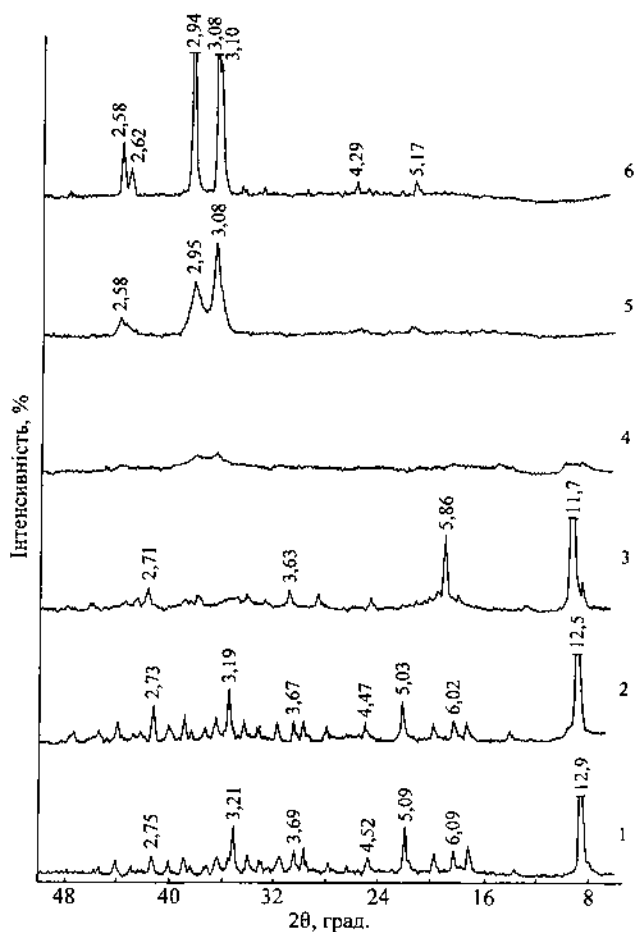


Рис. 2. Рентгенограми $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1) і продуктів його термолізу, одержаних при 383 (2), 463 (3), 573 (4), 603 (5) і 818 К (6).

Т а б л и ц я 1

Хвильові числа максимумів смуг поглинання (см⁻¹) в ІЧ-спектрах Mn₂P₂O₇·5H₂O і продуктах його термолізу

| Mn ₂ P ₂ O ₇ ·5H ₂ O | | | | | Mn ₂ P ₂ O ₇ | Віднесення смуг поглинання |
|--|---------|----------|----------|---------|---|------------------------------------|
| 298 К | 383 К | 463 К | 573 К | 603 К | 818–1273 К | |
| 3569 | 3587 | 3583 | — | — | — | v(H ₂ O) |
| — | — | — | 3450 | 3450 | — | |
| 3362 | 3373 | 3356 | — | — | — | |
| 3220 | 3221 | 3207 | — | — | — | |
| 3118 | 3117 | — | — | — | — | |
| 1658 | 1657 | 1656 | — | — | — | δ(H ₂ O) |
| 1644 | 1641 | 1638 пл. | 1628 | 1639 | — | |
| 1640 пл. | — | — | — | — | — | |
| — | — | 1200 | — | — | — | δ(P–OH) |
| 1134 | 1134 | 1135 | 1140 | 1153 | 1146 пл. | v _{as} (PO ₃) |
| 1082 | 1084 | 1089 | 1090 | 1086 | 1095 | |
| 1041 | 1040 | 1040 | 1039 пл. | — | — | v _s (PO ₃) |
| 1030 пл. | — | — | — | — | — | |
| 998 | 999 | 1007 | — | — | — | v _{as} (POP) |
| 930 | 932 | 932 | 943 | 978 | 982 | |
| 907 | 908 | 907 | 918 пл. | 964 | — | |
| 716 | 715 | 722 | 739 | 716 | — | v _s (POP) |
| 614 | 614 пл. | 614 пл. | — | 617 пл. | 604 пл. | δ(PO) |
| 570 | 573 пл. | 580 пл. | — | — | — | |
| 548 | 549 | 549 | 559 | 571 | 573 | |
| — | — | — | 540 пл. | 530 | 528 | |
| 481 | 481 | 483 | 482 | 503 пл. | — | |
| — | — | — | 467 пл. | — | — | M–O? |
| — | — | — | 436 | 422 | 424 | |

Т а б л и ц я 2

Аніонний склад продуктів термолізу Mn₂P₂O₇·5H₂O

| T, К | Втрати маси, моль H ₂ O | P ₂ O ₅ , % мас. | Вміст фосфатів, % мас.* у вигляді | | |
|------|------------------------------------|--|-----------------------------------|------|------------|
| | | | моно- | ди- | трифосфату |
| 298 | — | 37.62 | 1.5 | 36.1 | — |
| 383 | 1.44 | 40.79 | 2.3 | 38.5 | — |
| 463 | 3.96 | 46.92 | 8.7 | 38.2 | — |
| 573 | 4.32 | 47.94 | 11.5 | 32.1 | 4.3 |
| 603 | 4.78 | 49.32 | 3.9 | 44.1 | 1.3 |
| 818 | 5.0 | 50.00 | 1.2 | 48.8 | — |
| 1273 | 5.0 | 50.01 | 1.4 | 48.6 | — |

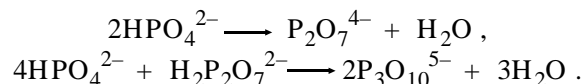
* У перерахунку на P₂O₅.

одержана при 573 К, практично повністю рентгеноаморфна і фіксується на рентгенограмах невеликою кількістю малоінтенсивних дифракційних відображень (рис. 2). Аморфізація продуктів термолізу відображується і в їх ІЧ-спектрах: смуги поглинання у всьому діапазоні спектра уширюються і стають розмитими, зменшується їх загальна кількість. Дублетні смуги v_{as}(PO₃) і v_{as}(POP) з частотами 1135, 1089 см⁻¹ і 932, 907 см⁻¹, відповідно, перетворюються у синглетні з максимумами 1090 і 943 см⁻¹; смуги v_{as}(POP) — 1007 см⁻¹, δ(PO) — 614, 580 см⁻¹ зникають; смуга поглинання v_s(POP) зміщується у високочастотну область спектра (табл. 1). Зміни, що спостерігаються в ІЧ-спектрі в області коливань P₂O₇-групи, характеризують подальше зменшення кута POP і зниження симетрії дифосфатного аніона.

Аніонний склад продуктів термолізу при 573 К відрізняється найбільшою складністю (табл. 2): поряд з моно- (11.5 % мас.) і дифосфатним аніоном (32.1 % мас.) в її складі наявний фосфат з більшим ступенем поліконденсації — трифосфат (4.3 % мас.). Порівняльний аналіз кількісних співвідношень фосфатних аніонів у продуктах термолізу, одержаних при 463 та 573 К (вміст дифосфату зменшується на 6.1 % мас., монофосфату — збільшується на 2.8 % мас., з'являється трифосфат — 4.3 % мас.), свідчить про те,

що в цьому температурному інтервалі переважають процеси аніонної конденсації. Ступінь термічної деструкції дифосфатного аніона складає 16 %, що адекватно участі монофосфатів у процесах конденсації (рис. 1, б).

Присутність монофосфату у кількостях менших, ніж це впливає із схеми (1), характеризує його участь у процесах аніонної конденсації як з моно-, так і з дифосфатним аніоном:



Видалення чергової порції кристалогідратної води (0.46 моль у температурному інтервалі 573—603 К) супроводжується спрощенням аніонного складу проміжних продуктів термолізу внаслідок твердофазної взаємодії трифосфату і оксиду, що відбувається за схемою:



Результатом цих перетворень є утворення кінцевого продукту термолізу — кристалічного безводного манган (II) дифосфату. Формування його структури фіксується на рентгенограмах рядом найбільш інтенсивних дифракційних відображень ($d_{\text{експ}}$ 3.08, 2.95, 2.85 Å), що відповідають відомим для $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [14]. Загальна спектральна картина також зазнає суттєвих змін: вузька синглетна смуга поглинання $\nu_s(\text{PO}_3)$ — 739 см^{-1} перетворюється на слабку широку смугу з максимумом 716 см^{-1} ; смуга поглинання, характерна для деформаційних коливань зв'язків P–O кінцевих PO_3 -груп (559 см^{-1}), розщеплюється на дві чіткі смуги (571 і 530 см^{-1}) і плече 617 см^{-1} (табл. 1).

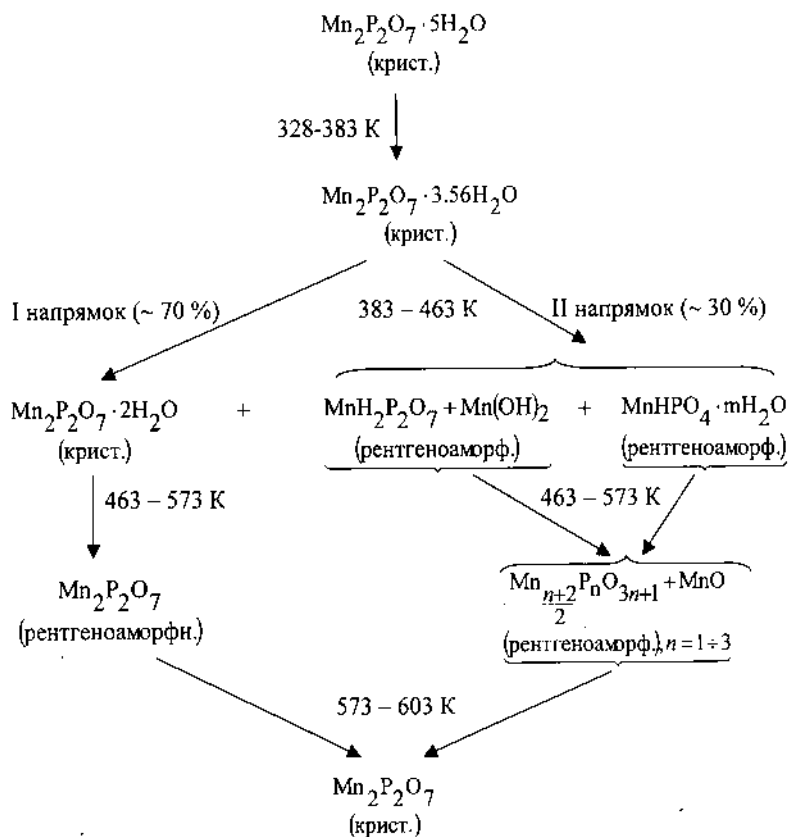
Остаточна кількість кристалогідратної води (0.22 моль) видаляється в доволі широкому температурному інтервалі — $603\text{--}818 \text{ К}$ (рис. 1). На рентгенограмах повністю зневодненого кристалічного дифосфату складу $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, отриманого при 818 К , фіксується зростання кількості дифракційних відображень (у порівнянні з дифосфатом, одержаним при 603 К), інтенсивність яких зростає при подальшому нагріванні до 1273 К . Встановлені зміни свідчать про удосконалення кристалічної структури $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ під час нагрівання від 603 до 818 К і його термічну стабільність в інтервалі температур $603\text{--}1273 \text{ К}$.

В ІЧ-спектрі $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ смуги поглинання в області коливань молекул води відсутні, реєструються лише три інтенсивні смуги, що відповідають коливанням дифосфатного аніона: дві з них синглетні з максимумами $\nu_{\text{ас}}(\text{PO}_3)$ — 1095 см^{-1} та $\nu_{\text{ас}}(\text{PO}_3)$ — 982 см^{-1} , одна — дублетна $\delta(\text{PO})$ — 573 та 528 см^{-1} . Ці смуги, відповідно до [7], характерні для кристалічного безводного $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Відсутність в ІЧ-спектрі $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ смуги $\nu_s(\text{PO}_3)$ в області $720 \pm 20 \text{ см}^{-1}$ свідчить про центросиметричну конфігурацію йону $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ (кут місткового зв'язку P–O–P становить практично 180°).

Кристалізується $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ в моноклінній сингонії (просторова група $C2/m$, $Z=2$). Розраховані для нього параметри елементарної комірки становлять, нм: $a = 0.6635$ (3), $b = 0.8590$ (4), $c = 0.4545$

(3); $\beta = 102.72$ (9) град; $V = 0.2527 \text{ нм}^3$ і добре узгоджуються з відомими для $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [14].

Загальну схему термічних перетворень, що супроводжують утворення $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, з деякими припущеннями можна подати у такий спосіб:



Таким чином, утворення $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ під час зневоднення $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ реалізується за двома напрямками. Перший — утворення до 70 % $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ в результаті термічної дегідратації гідратованого дифосфату, другий — до 30 % за рахунок твердофазної взаємодії продуктів часткового зневоднення.

РЕЗЮМЕ. Установлена послідовність фізико-хімічних і структурних превращень, супроводжуваних термолізом $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Конкретизовані склад, інтервали утворення і термічної стабільності продуктів його часткового і повного обезвоживання. Ідентифікований кінцевий продукт термолізу — безводний дифосфат складу $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (моноклінна сингонія, пр. гр $C2/m$, $Z=2$). Показано, що його утворення реалізується по двом напрямкам. Перше — передбачає термічну дегідратацію вихідного дифосфату (до 70 %). Згідно з другим напрямком, до 30 % $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ утворюється за рахунок твердофазного взаємодії проміжних продуктів термолізу.

SUMMARY. The sequence of physical and chemical and the structural transformations, which accompany the thermolysis $Mn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$, is established. The composition, intervals of formation and thermal stability of products of its partial and full dehydration is concretized. The final product of the thermolysis is waterless diphosphate of composition $Mn_2P_2O_7$ (monoclinic symmetry, space group $C2/m$, $Z=2$). It is shown, that its formation is realized on two directions. The first — provides thermal dehydration of initial diphosphate (up to 70 %). According to the second direction, up to 30 % of $Mn_2P_2O_7$ is formed for the account solidphase interactions of intermediate products of the thermolysis.

1. *Каназава Т.* Неорганические фосфатные материалы: Пер. с англ. -Киев: Наук. думка, 1998.
2. *Щегров Л.Н.* Фосфаты двухвалентных металлов. -Киев: Наук. думка, 1987.
3. *Констант З.А., Диндуне А.П.* Фосфаты двухвалентных металлов. -Рига: Зинатне, 1987.
4. *Чудинова Н.Н., Мурашова Е.В., Захарова Б.С.* // Журн. неорган. химии. -1998. -**43**, № 6. -С. 885—889.
5. *Голощанов М.В., Мартыненко Б.В.* // Неорган. материалы. -1976. -**12**, № 3. -С. 485—490.

6. *Лепилина Р.Г., Смирнова Н.М.* Термограммы неорганических фосфатных соединений: Справочник. -Л.: Наука, 1984.
7. *Мельникова Р.Я., Печковский В.В., Дзюба Е.Д., Малашинок И.Е.* Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Конденсированные фосфаты. -М.: Наука, 1985.
8. *Лавров А.В., Быканова Т.А.* // Неорган. материалы. -1979. -**15**, № 9. -С. 1653—1657.
9. *Antraptseva N.M., Tkachova N.V.* // Proc. The 4th Int. Conf. for Conveying and Handling of Particulate Solids. -Vol. 1. -Budapest (Hungary). -2003. -P. 2.29—2.34.
10. *Логвиненко В.А., Паулик Ф., Паулик И.* Квазиравновесная термогравиметрия в современной неорганической химии. -Новосибирск: Наука, 1989.
11. *Powder Diffraction File. JCPDS.* -Swarthmore, USA: Int. Centre for Diffraction Data, 1986. -к.к. 71-0760.
12. *Продан Е.А., Павлюченко М.М., Продан С.А.* Закономерности термических реакций. -М.: Наука и техника, 1976.
13. *Щегров Л.Н.* // Журн. неорган. химии. -1986. -**31**, № 11. -С. 2794—2801.
14. *Powder Diffraction File. JCPDS.* -Swarthmore, USA: Int. Centre for Diffraction Data, 1986. -к. 77-1244.

Національний аграрний університет, Київ

Надійшла 21.12.2006

УДК 544.726 : 661.686

А.А. Эннан, В.И. Байденко

МЕХАНИЗМ СОРБЦИИ ТЕТРАФТОРИДА КРЕМНИЯ АНИОНИТАМИ

Установлена взаимосвязь эффективности сорбции SiF_4 и природы связи воды с волокнистым ионитом. Показано, что сорбция газа возможна в условиях формирования полислоев молекул воды, энергия связи которых с ионитом соизмерима с энергией конденсации влаги, когда в ионите содержится "свободная" — обычная вода. Кремневая кислота в зависимости от физической формы ионита либо распределяется равномерно в его фазе, либо полимеризуется на поверхности до состояния геля, препятствующего свободному массопереносу продуктов гидролиза SiF_4 к ионогенным центрам. Состав продуктов сорбции, поглотительная емкость анионитов зависят от их физико-химических свойств.

Обмен ионов в системе ионит—раствор электролита, как известно [1], многостадийный процесс, скорость которого лимитируется стадиями их взаимодиффузии в прилегающем слое раствора и внутри зерен ионита. Более сложным процессом является сорбция ионитами газов, протекающая на границах раздела трех фаз (Г—Ж—Т) в специфических условиях, например, эксплуатации установок санитарной очистки воздуха и средств индивидуальной защиты органов дыхания (СИЗОД), при которых изменяются концентрации улавливаемых компонентов в газовой

и жидкой фазах, соотношение фаз Г—Ж, реализуются разнообразные химические реакции [2, 3]. Тем не менее при исследованиях механизма сорбции кислых и основных газов, как правило, практикуется упрощенный подход к решению поставленной задачи. Процесс сорбции трактуется как двухстадийный — растворение газа во влаге ионита с образованием ионов и собственно ионный обмен.

Судя по данным [2, 3], вода во всех случаях является не только реакционной средой, где осуществляются массообменные процессы, но и активным, участвующим в реакциях реагентом. Более

© А.А. Эннан, В.И. Байденко, 2007