

**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. *Каназова 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 4<sup>th</sup> 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

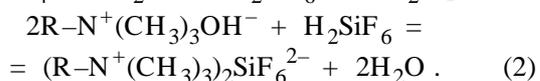
© А.А. Эннан, В.И. Байденко, 2007

того, она образуется при взаимодействии кислых газов с анионитами в ОН-форме. Авторы работ, посвященных исследованиям сорбции газов ионитами, объясняя выявленную зависимость их сорбционной активности от количества содержащейся в ионитах влаги, подчеркивали при этом взаимосвязь набухаемости и доступности ионогенных групп, отметили существование некоего уровня "критического влагосодержания" ионитов, ниже которого их сорбционная активность резко уменьшается. Не остался без внимания и вопрос самостоятельной (вне связи с химическим взаимодействием) роли воды — вклада необменной сорбции газов. Однако выводы по этому поводу — чисто эмпирическая трактовка обнаруженных явлений на качественном уровне. В этом контексте представленные ниже результаты являются фактически первой попыткой оценки роли воды при сорбции ионитами кислых газов, в частности, тетрафторида кремния в количественных показателях.

Газообразный тетрафторид кремния  $\text{SiF}_4$  — токсичное соединение, содержание которого в отходящих газах суперфосфатного и других производств, воздухе рабочих и санитарно-защитных зон лимитируется жесткими санитарными нормами [4].

Интерес к исследованию механизма сорбции  $\text{SiF}_4$  анионитами вызван стремлением получить не только объективные данные о поглотительной емкости и времени их защитного действия, но и новую информацию о составе и свойствах продуктов гидролиза  $\text{SiF}_4$  и взаимодействии комплексных фторидов с азотсодержащими основаниями.

Впервые сведения о составе продуктов взаимодействия  $\text{SiF}_4$  с анионитами (IRA-410, IR-45, АВ-17) были опубликованы в статьях [5, 6], посвященных исследованию сорбции смеси  $\text{SiF}_4$  и HF. Сорбцию  $\text{SiF}_4$  их авторы, основываясь, очевидно, на известном уравнении гидролиза  $\text{SiF}_4$  (1), представили уравнением (2):



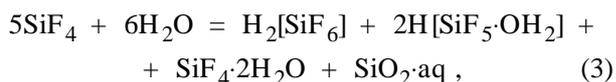
Однако уже в работах [7—9] сообщалось о сложном составе продуктов взаимодействия анионита АВ-17 со смесью HF и  $\text{SiF}_4$ , а также с кремнефтороводородной кислотой (КФК). Так, авторами [8, 9] на основании анализа ИК-спектров анионита АВ-17, использованного для сорбции  $\text{SiF}_4$  и HF в статических и динамических условиях, был сделан вывод об образовании в фазе смолы соединений  $\text{R}_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{R}\cdot\text{SiF}_5$ ,  $\text{R}\cdot\text{HF}_2\cdot\text{SiF}_4$  и

$\text{R}\cdot\text{HF}_2(\text{HF})\cdot\text{SiF}_4$ . Причем последние два названы аддуктами, что, судя по результатам исследования комплексообразования  $\text{SiF}_4$  и HF с азотсодержащими органическими основаниями [10], является грубой ошибкой, поскольку при взаимодействии  $\text{SiF}_4$  и HF с влажными полимерными четвертичными аммониевыми основаниями происходит, в конечном счете, обмен ионов с образованием солей (фторосиликатов и гидрофторидов). Не вполне корректен и вывод о существовании  $\text{SiF}_5^-$  на основании фиксации в ИК-спектре полосы одного деформационного колебания при  $445\text{ см}^{-1}$ : известно [11], что  $\text{SiF}_5^-$  со структурой тригональной бипирамиды обнаруживаются в безводной среде, а в водных растворах в результате гидролиза  $\text{SiF}_6^{2-}$  образуются аквапентафторосиликат-ионы  $[\text{SiF}_5\cdot\text{OH}_2]$ , имеющие, как и молекулы  $\text{SiF}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , октаэдрическую конфигурацию [12].

Авторы работы [7], изучая сорбцию КФК анионитом АВ-17, судили о его поглотительной способности по содержанию фтора в жидкой и твердой фазах в условиях равновесия. Априори (на основании данных [13]) принималось, что каждая функциональная группа анионита может связать до 4 молекул HF. Вывод о возможности сорбции ионов  $\text{HSiF}_6^-$  и  $\text{SiF}_5^-$  был сделан на основании того, что в первом случае обнаруживалось в 1.3—1.5 раза, во втором — в 1.25 раза больше фтора, чем в опытах с HF. Между тем ионы  $\text{SiF}_5^-$ , как отмечено выше, в этих условиях не образуются. Что касается ионов  $\text{HSiF}_6^-$ , то и в более поздних работах речь шла о возможности их существования [14—16]. Для доказательства использовались результаты исследования электропроводности  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и КФК [17], скорости инверсии тростникового сахара [18]. Неудачное, по нашему мнению, сравнение КФК с серной кислотой может служить примером того, что сходство следствий не всегда означает аналогичность их причин. Свидетельство этому в данном случае — отсутствие кислых солей КФК.

Сорбции  $\text{SiF}_4$  анионитом АВ-17 в ОН-форме посвящено исследование [19]. На основании сравнительного анализа ИК-спектров образцов анионита, насыщенных  $\text{SiF}_4$ , и его "гексафторосиликатной формы" (методика ее получения не описана) авторами был сделан вывод об обменной сорбции  $\text{SiF}_6^{2-}$ -ионов в соответствии со схемой (2). Доказательство — колебания связей Si—F в  $\text{SiF}_6^-$  ионе (полосы  $740$  и  $436\text{ см}^{-1}$ ) не исчезают при промывании анионита абсолютным этанолом. При этом вопрос о полосе  $1105\text{ см}^{-1}$ , характерической для связи Si—O, остался открытым.

Нами на основании данных [20, 21] и представлений Рысса–Буслаева о природе равновесий в растворах КФК [22, 23] вместо известного уравнения (1) была предложена своя версия реакции гидролиза  $\text{SiF}_4$  — уравнение



учитывающее образование, кроме гексафторосиликат-ионов, еще и аквапентафторосиликат-ионов [24]. Последнее согласуется с выводом [25] о доминирующем в растворах КФК стехиометрического состава ( $\varphi = \frac{\sum F/19}{\sum Si/28} = 6$ ) равновесном взаимодействии:

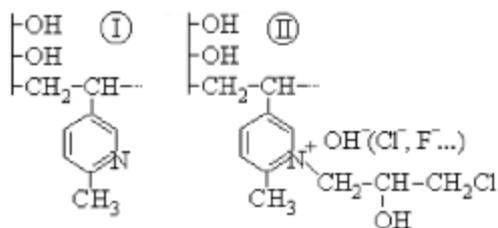


и подтверждено данными ЯМР-спектроскопии  $\text{F}^{19}$  [26].

В настоящей статье представлены результаты систематических исследований механизма сорбции  $\text{SiF}_4$  анионитами.

С учетом изложенного выше и практической направленности предпринятой работы задача по сути сводилась к выяснению роли воды и  $\text{SiO}_2$ , взаимосвязи состава продуктов сорбции, поглощательной емкости и физико-химических свойств анионитов при сорбции  $\text{SiF}_4$ .

Для исследований нами были выбраны применяемые для снаряжения легких противогазовых и газопылезащитных респираторов волокнистые ионообменные материалы (ИВМ) — аниониты ЦМ-А1 (I) и ЦМ-А2 (II) [27]:



Слабоосновный анионит (I) — это привитой сополимер целлюлозы — вязкозного волокна (ВВ) с полиметилвинилпиридином; среднеосновный анионит (II) — анионит (I), алкилированный эпихлоргидрином, содержит реально ионогенные центры в виде четвертичной, а также и третичной форм азота, поскольку осуществить 100 %-ю кватернизацию азота не удается. В качестве вспомогательного использовали гелевый зернистый монофункциональный анионит АВ-17 с ионогенными группировками в виде четвертичного аммони-

евого основания или его солевой Cl-формы.

Для изучения гидрофильности волокнистых анионитов использовали комплексный сорбционно-термохимический метод [28, 29]. Динамическую активность сорбента ЦМ-А2 (ДА, мг  $\text{SiF}_4$ /г сухого анионита) в зависимости от исходного влагосодержания ( $W$ , % от массы сухого волокна) и природы связи воды с ионитом изучали, как описано в работе [30].

Судя по данным сорбционных измерений и результатам их анализа по БЭТ [28], данным калориметрических измерений [29], при модификации ВВ и последующем алкилировании волокон I с образованием волокон II происходит увеличение доступности активных центров, основности и гидрофильности материалов в последовательности  $\text{ВВ} < \text{I} < \text{II}$ .

Установлено, что суммарный энергетический эффект гидратации с увеличением основности исследуемых образцов увеличивается: ВВ связывает первые 6 ммоль  $\text{H}_2\text{O}$  с энергией  $\sim 3,0$ ; анионит I — 7 ммоль  $\text{H}_2\text{O}$  с энергией 3.7—3.4; анионит II в ОН-форме — 8 ммоль  $\text{H}_2\text{O}$  с энергией 4.8—4.0 ккал/моль. Причем вся энергия выделяется при формировании в процессе поглощения воды (при различных относительных давлениях водяного пара) мономолекулярного и ближайших к нему слоев молекул воды. Это подтверждают и результаты расчетов количества "связанной" воды как критерия гидрофильности по правилу Думанского [31]:

$$q_{\text{инт}} : x_{\text{св}} \approx \text{const}, \quad (5)$$

где постоянная уравнения (5) является теплотой  $q_{\text{инт}}$  перехода из свободного состояния в связанное такого количества воды, которое изменяет влагосодержание смачиваемого вещества от нуля до предельного значения. Для одного грамма воды эта величина близка 80 калориям. Количество наиболее прочно связанных с исследуемыми образцами молекул воды отвечает такому их влагосодержанию, при котором дифференциальная энтропия минимальна [32]. Последнее означает, что эта наиболее упорядоченная часть воды по своим термодинамическим свойствам отличается от последующих слоев молекул "свободной" — обычной воды, формирующихся в процессе сорбции паров воды. При этом энергия гидратации становится близкой теплоте конденсации влаги, осмотического поглощения, набухания ионита.

Таким образом, сорбированная волокнами ЦМ-А2 при различных относительных давлениях водяного пара ( $p/p_0$ ) вода подразделяется по природе связи с ионитом, по меньшей мере, на "свя-

занную" и обычную — "свободную". Первая — монослой и ближайшие, прочно связанные с ионитом слои молекул воды (величина энергии связи которых зависит, очевидно, от их основности. В случае волокон ЦМ-А2 она составляет 4.8—4.0 ккал/моль  $H_2O$ ), вторая — полислои, энергия связи которых уменьшается от 3.0 ккал/моль  $H_2O$  вплоть до нуля.

Зависимость ДА от влагосодержания  $W$  и природы связи воды с анионитом II можно проследить на рис. 1 и 2. Опыты проведены при высоте слоя анионита II 2.5 см, концентрации  $SiF_4$  2 мг/л и скорости осушенной газовой смеси (ГВС) 2 см/с.

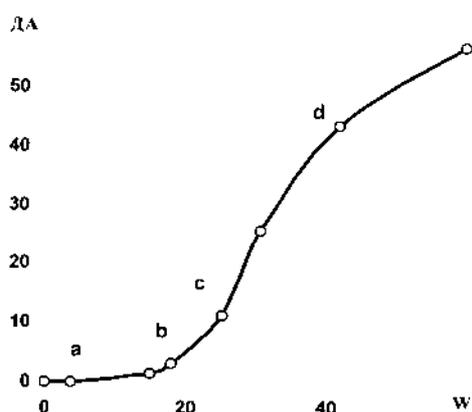


Рис. 1. Зависимость ДА анионита ЦМ-А2 от влагосодержания.

Как следует из рис. 1, высушенный анионит практически не сорбирует  $SiF_4$ , в отличие, например, от  $NH_3$ , полярные молекулы которого в сопоставимых условиях взаимодействуют непосредственно с противоионами функциональных групп целлюлозокатионита в Н-форме [33]. Теоретически возможное донорно-акцепторное взаимодействие  $SiF_4$  с некваaternизированными в процессе алкилирования третичными атомами азота пиридиновых колец [10] не реализуется в отсутствие растворителя, скорее всего, вследствие того, что дипольный момент молекулы  $SiF_4$  равен нулю. При увеличении влагосодержания вплоть до ~19 %, когда формируются монослой и ближайшие к нему слои молекул воды, прочно связанные с гидроксильными целлюлозной матрицы, ионно-генными центрами ионита и противоионами, сорбция  $SiF_4$  малозаметна (участок кривой  $ab$ ), то есть "связанная" вода с ее упорядоченным расположением молекул воды характеризуется незначительной, вплоть до исчезновения (при  $W \ll 19$  %), растворяющей способностью. Малая актив-

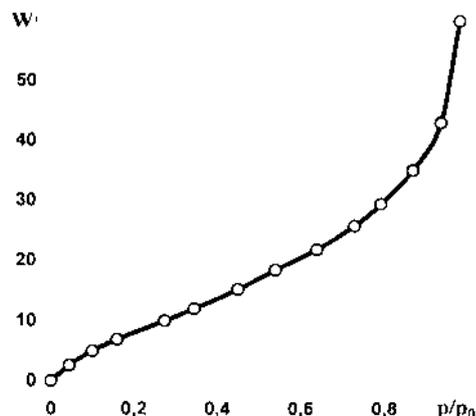


Рис. 2. Изотерма (25 оС) сорбции водяного пара анионитом ЦМ-А2.

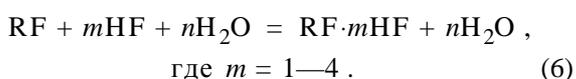
ность анионита при этом объясняется, кроме того, недоступностью большей части функциональных групп. Заметное увеличение сорбции газа (участок кривой  $bc$ ) наблюдается при влагосодержании 19—25.0 % в условиях насыщения полислоев. Резкое же увеличение ДА ионита происходит при влагосодержании ~25.5 %, когда, судя по зависимости  $W=f(p/p_0)$  (см. рис. 2),  $p/p_0 \cong 0.75$  и в соответствии с представлениями БЭТ происходит капиллярная конденсация, осмотическое поглощение воды, интенсивное набухание ионита. При этом облегчается диффузия ионов к ионно-генным центрам ионита. Начиная с влагосодержания ~42 % (точка  $d$ , рис. 1), градиент ДА уменьшается вследствие возрастания роли массообменных процессов.

Полученная информация позволяет трактовать термин "критическое влагосодержание" ионита как такое его состояние, когда происходит формирование полислоев молекул воды, прочно связанных с функциональными группами ионита и противоионами. Очевидно, правомерен и более общий в теоретическом и весьма важный в практическом плане вывод о том, что интенсивное поглощение газа ионитами возможно, когда имеется "свободная" вода.

Зависимость эффективности сорбции  $SiF_4$  от влагосодержания ионита ЦМ-А2 в ОН-форме находит подтверждение и в случае замены противоиона: последовательность в ряду, составленном в порядке увеличения количества поглощенного газа в расчете на единицу массы сухого ионита, повторяет последовательность, в которой возрастает гидрофильность образцов в различных ионных формах (все образцы предварительно кондиционированы при  $p/p_0 = 0.96$ ):



Замена противоиона в ионите, таким образом, влияет на величину ДА анионита ЦМ-А2 при сорбции  $\text{SiF}_4$  опосредовано и в той мере, в какой данный противоион гидратирован. Так что при необходимости можно увеличить гидрофильность противогазовых элементов (ПГЭ) СИЗОД, переведя исходный ионит в соответствующую форму. Это особенно ощутимо сказывается при улавливании склонных к ассоциации молекул  $\text{HF}$ , образующих за счет межмолекулярного Н-связывания полигидрофториды в соответствии с уравнением:



Следствием этого является более высокая (в 2.5—4 раза), по сравнению с эквимолекулярной, поглотительная емкость анионитов при сорбции  $\text{HF}$  [13]. Здесь уместно заметить, что гидрофильные свойства целлюлозоанионита ЦМ-А2 были учтены при обосновании места размещения ПГЭ в респираторах Снежок ГП-В [34] и позволили применить нетрадиционный подход к решению проблем, возникающих при эксплуатации других СИЗОД в экстремальных условиях при низкой температуре [35].

Для оценки самостоятельной роли воды были использованы образцы ВВ и анионита ЦМ-А2. В процессе динамических опытов выяснилось, что ВВ (предварительно кондиционированное в тех же условиях, что и образцы различных форм анионита) также сорбирует  $\text{SiF}_4$ . Причем ВВ при одинаковом с анионитом в  $\text{OH}$ -форме влагосодержании (27.2 %) поглощает  $\text{SiF}_4$  в 3.2 раза больше (32.4 мг/г). Этот, казалось бы, феноменальный факт можно легко объяснить, если исходить из сформулированных выше представлений о роли "свободной" воды: при влагосодержании 27.2 % образцы ВВ содержат "свободную" воду, тогда как у образцов анионита в  $\text{OH}$ -форме в этих условиях лишь начинается формирование ее полислоев.

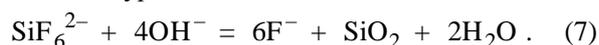
Об отсутствии связывания продуктов гидролиза  $\text{SiF}_4$  с ВВ свидетельствуют данные по воздушной десорбции образцов ВВ и, для сравнения, анионита ЦМ-А2 в различных ионных формах [30].

Результаты исследования роли воды при сорбции  $\text{SiF}_4$  ВВ и анионитом ЦМ-А2 дают основание, во-первых, констатировать, что в процессе сорбции  $\text{SiF}_4$  участвует "свободная" вода; во-вторых, объяснить на этом основании бли-

зость к линейной зависимости ДА волокнистого ионита ЦМ-А2 от концентрации газа [30], отсутствие плато на кривой  $\text{ДА} = f(W)$  (рис. 2), в отличие от сорбции  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Cl}_2$  и  $\text{HF}$  ионитами различной физической формы [13, 33, 36]; в-третьих, объяснить, почему у лучшего по физико-химическим характеристикам сорбента не реализуются в определенных условиях в полной мере не только ДА, но и сорбционная емкость [37].

Решение задачи о составе продуктов взаимодействия  $\text{SiF}_4$  с анионитами и роли кремневой кислоты, кроме теоретической значимости, имеет вполне конкретную прикладную направленность, поскольку состав продуктов сорбции и поглотительная емкость анионита — взаимосвязанные характеристики анионитов.

В свете изложенного выше можно было ожидать, что при сорбции  $\text{SiF}_4$  в фазе анионитов находятся гекса- и аквапентафторосиликатные, а также фторидные противоионы и в соответствующих условиях могут образовываться  $\text{F}^-$ ,  $\text{SiF}_6^-$  и  $[\text{SiF}_5\text{OH}_2]$ -формы анионитов, соотношение ОЕ которых в пересчете на фторид-ион составляет 1:3:5. Для доказательства этого нами была получена и идентифицирована  $\text{SiF}_6^-$ -форма анионита АВ-17 [38]. Установлено, что при пропускании раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  через слой анионита в  $\text{OH}$ -форме происходит гидролиз  $\text{SiF}_6^-$ -иона в соответствии с уравнением:



Анионит АВ-17 в  $\text{Cl}$ -форме из 0.05—1.0 М растворов КФК сорбирует не только гекса-, но и аквапентафторосиликат-ионы [37]. Роль катионов гидроксония при образовании  $[\text{SiF}_5\text{OH}_2]$  сводится не к образованию ассоциированных противоионов типа  $\text{HSO}_4^-$  [39], а к гидролитическому разрушению двузарядных  $\text{SiF}_6^-$ -ионов согласно уравнению (4). Оба аниона нейтрализуют заряд одной функциональной группы, что и приводит, в конечном счете, к превышению ПОЕ по КФК и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  соответственно.

При улавливании  $\text{SiF}_4$  анионитом ЦМ-А2 в  $\text{Cl}$ - и  $\text{OH}$ -форме (в описанных выше условиях и исходном влагосодержании 38.9 и 42.1 % от массы сухого волокна соответственно), а также АВ-17 в  $\text{Cl}$ -форме (фракция 0.25—0.5 мм, высота слоя 40 мм, исходная влажность 44.2 %, скорость пропускания сухой ГВС 30 см/с, концентрация  $\text{SiF}_4$  0.5—4.0 мг/л) сорбируются как гекса-, так и аквапентафторосиликат-ионы. Об этом свидетельствуют полосы колебаний при 747—745 и 730—724, 485—480 и 467—465  $\text{см}^{-1}$  (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

Волновые числа и отнесения максимумов полос поглощения в ИК-спектрах продуктов взаимодействия  $\text{SiF}_4$  с анионитами ЦМ-А2 в Cl- и OH-формах, АВ-17 в Cl-форме

ЦМ-А2		АВ-17	
$\nu$ , $\text{см}^{-1}$	Отнесения полос	$\nu$ , $\text{см}^{-1}$	Отнесения полос
1520 $\text{см}^{-1}$	Валентные колебания пиридиновых колец		
850 $\text{см}^{-1}$	Внешние деформационные колебания связей С–Н ароматических гетероциклов		
747–745 $\text{см}^{-1}$	$\nu_4(\text{Si-F})$ в $\text{SiF}_6$ -ионе	730–724 $\text{см}^{-1}$	$\nu_4(\text{Si-F})$ в $\text{SiF}_6$ -ионе
		715 $\text{см}^{-1}$	Внеплоскостные деформационные колебания связи С–Н для различных типов замещения бензольного кольца матрицы
483–480 $\text{см}^{-1}$	$\nu_3(\text{Si-F})$ в $\text{SiF}_6$ -ионе	485–480 $\text{см}^{-1}$	$\nu_3(\text{Si-F})$ в $\text{SiF}_6$ -ионе
467–465 $\text{см}^{-1}$	$\nu_3(\text{Si-F})$ в $\text{F}_5\text{SiO}$ -фрагменте с $C_{4v}$ -симметрией	467–465 $\text{см}^{-1}$	$\nu_3(\text{Si-F})$ в $\text{F}_5\text{SiO}$ -фрагменте с $C_{4v}$ -симметрией
415 $\text{см}^{-1}$	Внеплоскостные колебания OH-групп и обертонов колебаний водородных связей целлюлозной матрицы		

Очевидно, приведенные данные не отражают в достаточной мере процесс обменного связывания продуктов гидролиза  $\text{SiF}_4$  анионитом ЦМ-А2, поскольку не содержат информацию о роли кремневой кислоты. Решить эту задачу с помощью ИК-спектроскопии не удалось (в области 1200–900  $\text{см}^{-1}$  наряду с характеристической полосой Si–O-связи проявляются также колебания различных групп и связей целлюлозной матрицы [40]), поэтому для опытов был использован анионит АВ-17 в OH- (исходное влагосодержание 49.7 %) и Cl-форме; сорбцию  $\text{SiF}_4$  осуществляли в тех же, что и в случае анионита ЦМ-А2, условиях). Необменно связанные продукты гидролиза  $\text{SiF}_4$  удаляли с помощью обезвоженного ацетона, который обладает почти в три раза большей по сравнению с этанолом способностью образовывать водородные связи с кремневой кислотой [41].

Судя по ИК-спектрам образцов анионита АВ-17 в OH- и Cl-форме, сорбиравших  $\text{SiF}_4$ , они в отличие от исходных содержат: первые — лишь полосы при 1110  $\text{см}^{-1}$ , относящиеся к колебаниям Si–O-связи, поскольку образующаяся вследствие щелочного гидролиза кремнефторид-ионов фторидная форма анионита не идентифицируется; вторые — кроме того, полосы характеристических колебаний гекса- и аквапентафторосиликат-ионов. Очевидно, источником идентифицируемых в обоих случаях силикат-ионов является кремневая кислота: согласно расчетам [42] константы диссоциации сильноосновных смол в OH-фор-

ме более чем достаточны для обменного связывания ионов слабой кремневой кислоты. Этот процесс облегчается тем, что комплексные анионы кремневой кислоты  $[\text{Si}(\text{OH})_6]^{2-}$ , подобно органическим, обладают высоким обменным потенциалом [43–45].

Представленные в табл. 2 результаты исследования концентрационной зависимости статической активности анионита АВ-17 в Cl-форме иллюстрируют важность разграничения вкладов обменного связывания продуктов гидролиза  $\text{SiF}_4$  и необменной сорбции во влаге ионита. Игнорирование этого обстоятельства снижает ценность полученных результатов и может привести (и

Т а б л и ц а 2

Результаты определения статической активности анионита АВ-17 в Cl-форме и обменного связывания продуктов гидролиза, образующихся при сорбции  $\text{SiF}_4$

Концентрация $\text{SiF}_4$ в ГВС, мг/л	Статическая активность анионита, мг/г сухой смолы		Обменное связывание Si	
	$\text{SiF}_4$	Si	Найдено в элюатах, мг/г сухой смолы	Вклад, %
0.5	28.6	7.7	4.6	59.7
2.0	99.3	26.8	9.6	35.8
4.0	133.3	36.0	11.2	31.7

приводит) к некорректным выводам, а также крупным просчетам при разработке систем газоочистки и СИЗОД. Как это произошло, например, с авторами работ [8, 9], которые на основании результатов анализа образцов анионитов, насыщенных HF и SiF<sub>4</sub>, пришли к ошибочным выводам по поводу образования в твердой фазе анионита комплексных соединений (R·SiF<sub>5</sub>, R·HF<sub>2</sub>·SiF<sub>4</sub> и R·HF<sub>2</sub>(HF)·SiF<sub>4</sub>) и его сорбционной емкости, связанной, в частности, с необменной сорбцией SiF<sub>4</sub>.

Судя по приведенным в табл. 2 данным, с увеличением концентрации SiF<sub>4</sub> вклад обменной сорбции уменьшается. (О количестве обменно связанных продуктов гидролиза SiF<sub>4</sub> судили по результатам анализа элюатов. В качестве элюента использовали 0.5 М водный раствор Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Скорее всего, это происходит из-за экранирования поверхности зерен анионита с жесткой пространственной сетчатой структурой гидратированным гелем кремниевой кислоты, образующимся в соответствии с уравнением гидролиза SiF<sub>4</sub> (3) (осаждение геля SiO<sub>2</sub> на поверхности зерен смолы в процессе опыта можно наблюдать визуально) и препятствующим диффузии ионов SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup> и [SiF<sub>5</sub>·OH<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, так что при концентрации SiF<sub>4</sub> 4 мг/л полная обменная емкость (ПОЕ) анионита АВ-17 реализуется лишь на 24.5 %.

При сорбции SiF<sub>4</sub> сильноосновным анионитом АВ-17 в ОН-форме продукты его гидролиза вначале, как и в случае Cl-формы, беспрепятственно вступают во взаимодействие с ОН-ионами, однако при этом в результате гидролиза SiF<sub>4</sub> и последующего щелочного гидролиза гекса- и аквапентафторосиликат-ионов в соответствии с уравнениями (7) и (8):



образуется в 2.5 раза больше геля SiO<sub>2</sub>, чем в случае Cl-формы, который, непрерывно накапливаясь на поверхности зерен анионита, довольно быстро блокирует ионогенные центры. Вследствие этого скорость сорбции SiF<sub>4</sub> с определенного момента лимитируется процессами массопереноса в пленке SiO<sub>2</sub>.

Интересно отметить, что образующийся при сорбции 100 %-го SiF<sub>4</sub> высококонцентрированный (~46 %) раствор КФК, насыщенный SiO<sub>2</sub> (φ = 4.95 [23]), содержит, судя по интенсивности полос колебаний при 640 и 464—462 см<sup>-1</sup>, а также 732—724 и 485—475 см<sup>-1</sup> [37], преимущественно SiF<sub>5</sub>·OH<sub>2</sub>-ионы, а не только SiF<sub>6</sub>-ионы, как считали авторы работы [19].

В свете полученных нами результатов в кри-

тической переоценке нуждаются рассуждения авторов работ [46, 47] о превышении ПОЕ анионита АВ-17 по SiF<sub>6</sub>-ионам за счет физической сорбции SiF<sub>4</sub> гелем SiO<sub>2</sub>. Особенно, когда они касаются анионита в ОН-форме, так как в процессе сорбции образуются силикатная и F-форма анионита; независимо от ионной формы анионитов образование геля SiO<sub>2</sub> препятствует диффузии ионов в глубь зерен ионита и реализации их ПОЕ.

Не выдерживают критики и данные авторов [48] о том, что образование геля SiO<sub>2</sub> не снижает эффективности использования анионитов при извлечении SiF<sub>4</sub> из влажных ГВС: в данном случае анионит выполняет скорее роль носителя SiO<sub>2</sub> и довольно большое количество сорбированной КФК (20.2 мг-экв/г сухой смолы [19]) не имеет отношения к ПОЕ анионита. Это, по нашему мнению, результат взаимодействия, во-первых, SiF<sub>4</sub> с влагой геля SiO<sub>2</sub>, во-вторых, КФК — продукта гидролиза SiF<sub>4</sub> с другим продуктом этого гидролиза — SiO<sub>2</sub>, сопровождающегося образованием более концентрированного раствора КФК, насыщенного SiO<sub>2</sub>, где преимущественно содержатся SiF<sub>5</sub>OH<sub>2</sub>-ионы.

При взаимодействии SiF<sub>4</sub> с влажным анионитом ЦМ-А2, имеющим легкопроницаемую рыхлую сетчато-нитевидную микрофизическую структуру и высоко развитую поверхность фазового контакта (25—30 м<sup>2</sup>/г — на порядок большую, чем у АВ-17 [49]), высшая полимерная форма — γ-кремневая кислота или гидратированный гель SiO<sub>2</sub> не образуется, скорее всего, потому, что молекулы растворенной SiO<sub>2</sub> (по классификации [50, 51] — моно- и димеры α-кремневой кислоты) и, возможно, олигомеры β-кремневой кислоты равномерно распределяются в фазе анионита, не создавая препятствий для относительно свободного массопереноса продуктов гидролиза SiF<sub>4</sub> к ионогенным центрам сорбента и последующего их вытеснения в глубь волокон вследствие сравнительно небольшого количества сильноосновных групп (0.82 мг-экв/г). Этот процесс напоминает ионный обмен при пропускании водного раствора (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> через слой зерен анионита АВ-17 в ОН-форме [38], но отличается тем, что вытесненные продукты взаимодействия не покидают фазу ионита. В результате ПОЕ анионита ЦМ-А2 (1.92 против 3.69 мг-экв/г у АВ-17) реализуется на 68.5 %. Большая скорость процесса массопереноса при этом обусловлена как более развитой поверхностью фазового контакта, так и доступностью ионогенных центров, расположенных, как видно на рис. 3, в поверхностном слое волокон ЦМ-А2 [52].

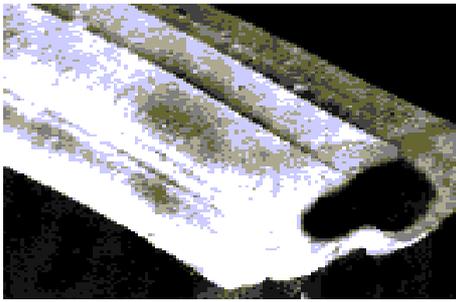


Рис. 3. Срез волокна ЦМ-А1 после удаления целлюлозной составляющей ( $\times 3000$ ) [52].

С последним связан весьма значимый с практической точки зрения эффект "восстановления" реакционной активности волокнистых анионитов (в течение 6—8 ч, в пределах нереализованной емкости); возможность увеличения примерно на 30 % времени защитного действия ПГЭ из ИВМ и уменьшения за счет этого расходов предприятий на защиту органов дыхания персонала.

**РЕЗЮМЕ.** Встановлено взаємозв'язок ефективності сорбції  $\text{SiF}_4$  та природи зв'язку води з аніонітами. Показано, що критичному вмісту йоніту відповідає такий його стан, коли починається формування полішарів молекул води, енергія зв'язку яких з йонітом сумірна з енергією конденсації парів води; ефективна сорбція газів, зокрема,  $\text{SiF}_4$  можлива, коли аніоніт вміщує "вільну" воду. Кремнієва кислота в залежності від фізичної форми йоніта або розподіляється рівномірно в його фазі, або полімеризується на поверхні до стану геля, перешкоджаючи вільному масопереносу продуктів гідролізу  $\text{SiF}_4$  до йоногенних центрів. Склад утворених при сорбції  $\text{SiF}_4$  продуктів взаємодії та поглинальна ємність аніонітів залежать від їх фізико-хімічних властивостей та фізичної форми.

**SUMMARY.** The relationship between the efficiency of  $\text{SiF}_4$  sorption and a nature of the water bonding with anionites has been found. As is shown, a "critical moisture content" of an ionite correlates with such a condition when water molecules begin to form polylayers and the bonding energy of the polylayers is comparable with the energy of water vapor condensation, i.e. the efficient sorption of gases, and, particularly  $\text{SiF}_4$ , is possible when the anionite contains "free" water. Depending on the physical form of a certain ionite, silicic acid can either distribute uniformly within the ionite phase or polymerize on the ionite surface forming a gel that hinders in the free mass transfer of hydrolysis products to ionogenic sites. The composition of products produced as a result of the  $\text{SiF}_4$  sorption as well as the sorptive capacity of the anionites depends on both their physicochemical properties and their physical form.

1. Гельферих Ф. Иониты. -М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
2. Вулих А.И., Аловяйников А.А., Никандров Г.А. // Ионный обмен. -М.: Наука, 1981. -С. 214—229.
3. Эннан А.А. // Тр. Междунар. научн.-практ. конф. "Защита окружающей среды, здоровье, безопасность в сварочном производстве" (11—13 сент. 2002 г., Одесса). -Одесса: Астропринт, 2002. -С. 10—37.
4. ГОСТ 12.1.005-88. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны. Введ. 01.01.89.
5. Turkolmez S. // Wasser, Luft und Betrieb. -1965. -9, № 11. -S. 737—743.
6. Шрамбан Б.И., Архипова Л.Н., Ксензенко В.И. и др. // Минеральные удобрения и серная кислота (Тр. НИУИФ). -Москва, 1971. -Вып. 220. -С. 42—55.
7. Ксензенко В.И., Закгейм А.Ю., Галущенко Г.М. // Тр. МИТХТ им. М.В. Ломоносова. -Москва, 1969. -С. 75—78.
8. Шрамбан Б.И., Афонина Н.Д., Павлухина Л.Д. // Журн. физ. химии. -1975. -49, № 3. -С. 713—717.
9. Павлухина Л.Д. Дисс. ... канд. техн. наук (05.17.01). -Москва, 1977.
10. Эннан А.А. Дисс. ... докт. хим. наук. (11.00.11) -Одесса, 1975.
11. Clark H.C., Dixon K.R. // Chem. Commun. -1967. -14, № 9. -P. 717.
12. Kleboth K. // Monatsh. Chem. -1970. -101, № 2. -S. 357—361.
13. Вулих А.И., Загорская М.К., Ксензенко В.И. // Докл. АН СССР. -1967. -175, № 5. -С. 1059—1061.
14. Крылов В.Н., Комаров Е.В., Пушленков М.Ф. // Радиохимия. -1971. -13, № 3. -С. 430—434.
15. Судакова Т.Н., Краснощекоев В.В., Фролов Ю.Г. // Журн. неорганич. химии. -1978. -23, № 8. -С. 2092—2095.
16. Крылов В.Н., Комаров Е.В. // Там же. -1971. -16, № 6. -С. 1565—1568.
17. Ostwald W. // J. Prakt. Chem. -1885. -32, № 6—9. -S. 300—375.
18. Spohr J. // Ibid. -1885. -32, № 1—3. -S. 32—55.
19. Кац Б.М., Дзержко Е.К., Эннан А.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. -1975. -18, № 9. -С. 1494—1496.
20. Эннан А.А., Байденко В.И., Борисенко Т.С. // Ред. журн. физ. химии. -Одесса, 1977. -Деп. в ВИНТИ 19.04.77, № 1507—77.
21. Байденко В.И., Эннан А.А., Чеботарев А.Н., Чивирева Н.А. // Там же. -Одесса, 1977. -Деп. в ВИНТИ 19.04.77, № 1513—77.
22. Рысс И.Г. Химия фтора и его неорганических соединений. -М.: Госхимиздат, 1956.
23. Буслаев Ю.А., Николаев Н.С., Густякова М.П. // Изв. Сиб. отд. АН СССР. -1960. -№ 10. -С. 57—63.
24. Байденко В.И., Эннан А.А. // Одесса, 1978. -Деп. в отд. НИИТЭХИМ (Черкассы) 08.06.78, № 1950—78.
25. Плехотник В.Н. // Журн. физ. химии. -1974. -48, № 11. -С. 2809—2812.
26. Буслаев Ю.А., Петросянюк С.П. // Координац. химия. -1979. -5, № 2. -С. 163—170.
27. Роговин З.А. Химические превращения и модификация целлюлозы. -М.: Химия, 1967.

28. Некряч Е.Ф., Атаманенко И.Д., Байденко В.И., Эннан А.А. // Докл. АН УССР. Сер. Б. -1975. -№ 8. -С. 723—726.
29. Некряч Е.Ф., Самченко З.А., Байденко В.И., Эннан А.А. // Там же. -1975. -№ 7. -С. 626—629.
30. Байденко В.И., Эннан А.А. // Журн. прикл. химии. -1988. -**61**, № 3. -С. 536—540.
31. Думанский А.В., Некряч Е.Ф. // Коллоидн. журн. -1955. -**17**, № 2. -С. 168—171.
32. Байденко В.И., Эннан А.А., Захаренко Ю.С. // Вестн. Одесского нац. ун-та. -2003. -**8**, № 7—8. -С. 24—39.
33. Ермоленко И.Н., Люблинер И.П. // Журн. прикл. химии. -1972. -**45**, № 4. -С. 748—751.
34. А.с. 786088 СССР, М. кл.3 А62В 7/10 / А.А. Эннан, В.И. Байденко, О.А. Ковалев и др. -Опубл. 07.12.80; Бюл. № 45.
35. Эннан А.А., Байденко В.И., Большаков Д.А. // Экотехнологии и ресурсосбережение. -1995. -№ 4. -С. 65—70.
36. Загорская М.К., Вулих А.И., Ксензенко В.И. // Пылеулавливание и очистка газов в цветной металлургии. -М.: Металлургия. -1970. -№ 31. -С. 133—142.
37. Байденко В.И. Дисс. ... канд. хим. наук (02.00.04). -Одесса, 1984.
38. Байденко В.И., Эннан А.А. // Журн. прикл. химии. -1987. -**60**, № 1. -С. 57—61.
39. Мелешко В.П., Шамрицкая И.П., Полухина Н.А. // Журн. физ. химии. -1970. -**44**, № 7. -С. 1748—1751.
40. Жбанков Р.Г. Инфракрасные спектры целлюлозы и ее производных. -Минск: Наука и техника, 1964.
41. Морачевский Ю.В. // Докл. АН СССР. -1958. -**122**, № 4. -С. 612—613.
42. Calise V.J., Lane M. // Ind. Eng. Chem. -1949. -**41**, № 11. -P. 2554—2563.
43. Schwartz R., Meller W.D. // Z. anorg. allgem. Chem. -1958. -**296**, № 1—2. -S. 274—279.
44. Мицюк Б.М. Взаимодействие кремнезема с водой в гидротермальных условиях. - Киев: Наук. думка, 1974.
45. Осборн Г. Синтетические ионообменники. -М.: Мир, 1964.
46. Кац Б.М., Дзержко Е.К. и Эннан А.А. // Журн. прикл. химии. -1976. -**49**, № 8. -С. 1737—1739.
47. Кац Б.М., Дзержко Е.К., Кононенко А.Ф. и др. // Пром. и сан. очистка газов. -1976. -№ 3. -С. 20—22.
48. Кац Б.М., Малиновский Е.К. // Журн. прикл. химии. -1979. -**52**, № 1. -С. 135—138.
49. Куриленко О.Д., Эннан А.А., Некряч Е.Ф., Байденко В.И. // Вестн. АН УССР. -1975. -№ 7. -С. 37—45.
50. Егорова Е.Н. Методы выделения кремневой кислоты и аналитического определения кремнезема. - М.;Л.: Изд-во АН СССР, 1959.
51. Айлер Р. Химия кремнезема. - М.: Мир, 1982. -Ч. 1.
52. Эннан А.А., Асаулова Т.А. // Тр. Междунар. научн.-практ. конф. "Защита окружающей среды, здоровье, безопасность в сварочном производстве" (11—13 сентября 2002 г., Одесса). -Одесса: Астропринт, 2002. -С. 286—295.

Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека Министерства образования и науки Украины и НАН Украины, Одесса

Поступила 27.06.2006

УДК 549.211

## Л.С. Семко, П.П. Горбик, Л.П. Сторожук, Л.С. Дзюбенко, І.В. Дубровін, О.І. Оранська, С.Л. Рево СТРУКТУРНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В НАНОКРИСТАЛІЧНОМУ МАГНЕТИТІ

Досліджено процеси перетворення в структурі нанокристалічного магнетиту при нагріванні в інтервалі температур 20—1000 °С і визначено магнітні характеристики одержаних порошоків. За допомогою методів ДТА, термогравиметрії, рентгенофазового аналізу показано, що нагрівання недиспергованого і додатково диспергованого магнетиту при  $T \geq 400$  °С приводить до суттєвих змін в його структурі (руйнування кристалічної ґратки, окиснення) і перетворення в  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Обробка магнетиту в ультразвуковому диспергаторі протягом 10 хв не впливає на вигляд дифрактограм, проте приводить до деякої зміни високотемпературних перетворень у магнетиті та зниженню його магнітних характеристик.

Сучасне досягнення нанотехнологій відкриває реальні можливості для створення унікальних магнітних матеріалів на основі нанорозмірних і нанокристалічних частинок металів та їх оксидів [1, 2]. Перспективним матеріалом для одержання виробів для мікроелектроніки, спінтроніки, лазерної техніки, медицини є нанокристалічний маг-

нетит [1—3]. Відомо [4—10] застосування останнього та його модифікованих форм для створення сучасних магнітокерованих лікарських препаратів.

Раніше [6, 7] нами було одержано магнетит з нанорозмірними частинками (20—50 нм) та досліджено його властивості. Негативним фактором в процесі синтезу магнетиту є агрегація його час-

© Л.С. Семко, П.П. Горбик, Л.П. Сторожук, Л.С. Дзюбенко, І.В. Дубровін, О.І. Оранська, С.Л. Рево, 2007