

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 541.183+546.36

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
И МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ
ФЕРРОЦИАНИД-АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СОРБЕНТОВ

© 1994 г. В. С. Комаров, А. С. Папасюгин, Н. Е. Трофименко,
Н. П. Машерова, А. И. Ратько

Институт общей и неорганической химии АН Беларуси. Минск

Поступила в редакцию 16.07.93 г.

Методами потенциометрического титрования, рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии исследован процесс образования композиционных ферроцианидных сорбентов, полученных на основе клиноптилолита. Предполагается, что образование ионообменного комплекса у синтезированных образцов заключается в замещении ионообменных катионов цеолита на ионы железа, меди или никеля с последующим присоединением к ним ферроцианид-анионов.

Одним из возможных способов повышения избирательности и сорбционной способности известных сорбентов является изменение количества и природы их ионообменных центров путем модифицирования поверхности. Проведенные ранее исследования ионообменных свойств композиционных ферроцианидных сорбентов показали высокую селективность по отношению к ионам I группы, что позволило использовать их для выделения, разделения и концентрирования щелочных металлов из водных растворов [1 - 3]. Улучшение кинетических и фильтрационных свойств сорбентов достигалось за счет нанесения ферроцианидов на поверхность гранулированных матриц. При этом в зависимости от природы матрицы (силикагель [2], анионообменная смола Амберлит IRA-410 [4], хроматографическое стекло Glass Beads Regular [5], цеолит CaA [6] и др.) удается получить иониты, обладающие различными ионообменными свойствами (катионообменники и полиамфолиты). В связи с этим свойства образующегося поверхностного ионообменного комплекса в значительной степени будут определяться природой матрицы.

Цель настоящего исследования – установление природы ионообменного комплекса композиционных ферроцианидных сорбентов, полученных на основе природного цеолита клиноптилолита.

Образцы для исследования синтезировали путем последовательного ионообменного закрепления на поверхности клиноптилолита Сокирницкого месторождения сначала катионов тяжелых металлов (Fe, Ni, Cu и др.), а затем ферроцианид-аниона. Для выяснения природы ионогенного комплекса синтезируемых ферроцианид-алюмосиликатных композиционных сорбентов исследовали их рентгеновские и ИК-спектры. Оценку ионообменных свойств проводили методом потенциометрического титрования с

использованием растворов, содержащих смесь NaOH–NaCl с постоянной ионной силой, а также прямыми сорбционными экспериментами [3]. Для проведения потенциометрического титрования предварительно ферроцианидные сорбенты переводили в водородную ионообменную форму путем последовательной обработки их раствором кислоты (HCl) до отсутствия в фильтрате ионов Na^+ и K^+ , а затем отмывали водой до нейтрального pH. Рентгенофазовые исследования образцов выполнены на дифрактометре ДРОН-3, а ИК-спектры – на спектрофотометре UR-20, pH среды контролировали с помощью прецизионного цифрового pH-метра ОР-208/1.

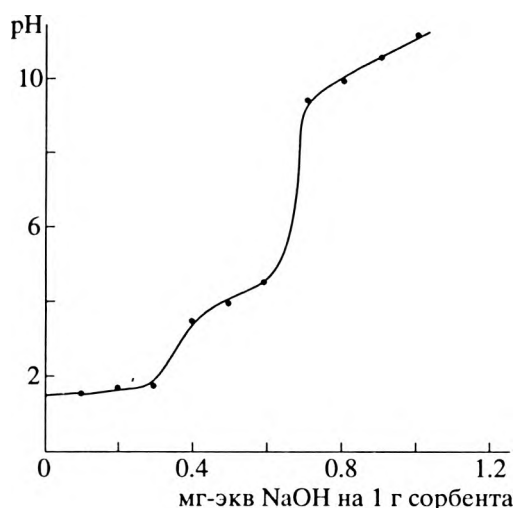
Кривая потенциометрического титрования раствором NaOH–NaCl клиноптилолита, модифицированного ферроцианидом никеля, имеет ступенчатую форму, характерную для полифункциональных катионитов (рисунок). На ней можно выделить два участка, свидетельствующих о наличии в образце ионообменных групп, различающихся по кислотным свойствам. Начальный участок кривой титрования имеет вид, характерный для монофункционального сильнокислотного ионита, который обусловлен наличием в образце сильнокислотных водородных групп клиноптилолита, не участвующих в процессе формирования композиционного сорбента. Дальнейшее повышение концентрации ионов OH^- сопровождается нейтрализацией слабокислотных групп, присутствие которых следует связать с появлением в цеолите ферроцианидной фазы. Расчет по уравнению Гендерсона–Хассельбаха [6] отрицательного логарифма ступенчатых констант кислотной диссоциации ($\text{p}K_a^i$) дал следующие результаты: $\text{p}K_a^I = 1.9$ и $\text{p}K_a^{II} = 7.1$, что указывает на достаточно

высокую прочность связи протона с ионообменными группами.

Различие в величинах обменной емкости образцов, модифицированных ферроцианидом меди, рассчитанных из данных потенциометрического титрования (1.0 мг-экв/г) и прямых сорбционных измерений [3] (1.51 мг-экв/г), обусловлено рядом причин. Во-первых, для двух- и трехвалентных катионов полная обменная емкость (ПОЕ) при заданных физико-химических условиях не достигается из-за их вхождения в цеолит в частично или полностью гидратированном состоянии. При этом, чем меньше радиус катиона и соответственно выше его гидратационная способность, тем меньше ионообменная емкость [7]. Сумма обменных катионов зачастую оказывается ниже ПОЕ из-за понижения заряда матрицы за счет внедрения протона в алюмокремнекислородные тетраэдры, либо из-за образования конкурирующего катиона оксония. Во-вторых, значение ПОЕ, определенное по катиону Cs^+ , может повышаться за счет более высокой поверхностной активности ферроцианидов по отношению к щелочным металлам. Причина этого обусловлена наряду с ионным обменом молекулярной сорбцией электролита, увеличивающейся в ряду $Na < K < Rb < Cs$ [8]. Известно, что поглощение ионитом сильного электролита увеличивается, если один из ионов этого электролита взаимодействует с матрицей или функциональными группами ионита. Ионы же щелочных металлов, как показано в работе [8], могут принимать участие в закреплении связи адсорбированных молекул электролитов с ферроцианидами за счет частичного внедрения в окна их кристаллической решетки дисперсионного взаимодействия. Следующим фактором, оказывающим влияние на расхождения в величинах ПОЕ, является различная концентрация минерального фона.

На штрих-рентгенограммах образца, модифицированного ферроцианидом меди, в отличие от исходного клиноптилолита в Na^+ - и Cu^{2+} -формах, наблюдаются дополнительные полосы, относящиеся к ферроцианидной фазе, состав которой соответствует соединению типа $K_2Cu[Fe(CN)_6]$.

Анализ ИК-спектров различных форм клиноптилолита (Na^+ , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+}) показывает, что влияние ионообменного катиона на характер спектров в области собственных колебаний каркаса (400 - 800 cm^{-1}) и в области валентных колебаний связей $O-Si(Al)-O$ (900 - 1200 cm^{-1}) проявляется слабо. Так, полоса поглощения 620 cm^{-1} , которую следует отнести к колебаниям цепочек чередующихся тетраэдров SiO_4 и AlO_4 , входящих в кристаллическую решетку цеолита, зависит в основном от соотношения Si/Al и возрастает с его увеличением [9]. Незначительный сдвиг полосы поглощения 1075 cm^{-1} в более высокочастотную область (1085 - 1090 cm^{-1}), возможно, свя-



Кривая потенциометрического титрования раствором $NaOH-NaCl$ продукта взаимодействия клиноптилолита в Ni -форме с $K_4[Fe(CN)_6]$.

зан со смещением электронной плотности к ионам большего, чем у натрия, заряда (Cu , Ni , Fe).

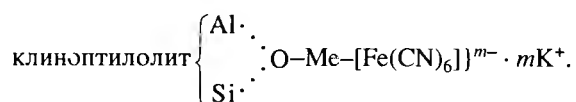
В области проявления деформационных колебаний связей $O-H$ молекул воды на спектрах всех катионозамещенных форм клиноптилолита обнаружена одна полоса с максимумом поглощения 1620 cm^{-1} .

Более существенные изменения в ИК-спектрах клиноптилолита и его различных ионообменных форм следует ожидать в более высокочастотной области 3100 - 3700 cm^{-1} , соответствующей поглощению валентных колебаний связей $O-H$. В данном интервале частот наблюдаются три полосы поглощения, положение и относительные интенсивности которых изменяются для различных катионных форм цеолита. В Na -форме низкочастотная полоса 3270 cm^{-1} имеет меньшую интенсивность по сравнению с двумя высокочастотными (3450 и 3620 cm^{-1}). Анализ изменения относительных интенсивностей и сдвигов полос для изученных двух- и трехвалентных катионов показывает, что наблюдается смещение самой высокочастотной полосы в сторону уменьшения частоты при одновременном существенном изменении интенсивности всех полос.

Обработка различных катионных форм клиноптилолита раствором $K_4[Fe(CN)_6]$ сопровождается образованием на его поверхности ферроцианидов переходных металлов, что находит отражение и в ИК-спектрах. Для всех модифицированных образцов характерно наличие резкой, но слабой по интенсивности полосы валентных колебаний $C\equiv N$ в области 2100 cm^{-1} , которую следует отнести к колебаниям "остова" $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Смещение вышеуказанной полосы в область 2080 cm^{-1} , наблюдаемое в случае ферроцианид-алюмосиликатных сорбентов, содержащих

ферроцианиды железа и никеля, по-видимому, связано с удлинением связи $\text{Me}-[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ из-за возможного увеличения расстояния между ионами металлов и ферроцианид-ионом.

Таким образом, на основании выполненных исследований можно высказать предположение, что образование ионообменного комплекса у синтезированных композиционных ферроцианид-алюмосиликатных сорбентов заключается в замещении ионообменных катионов натрия на ионы меди, железа или никеля, а затем в присоединении ферроцианид-ионов с образованием комплекса следующего состава:



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Патент США, № 4448711 (1984).
2. *Konesny C., Caletka R.* // J. of Radioanal. Chem. 1973. V. 14. P. 255.
3. *Панасюгин А.С., Комаров В.С., Ратько А.И. и др.* // Весті АН Беларусі. Сер. хім. навук. 1993. № 2. С. 13.
4. *Казаков Е.В., Карпова Н.Ф.* // Вест. ЛГУ. 1968. № 10. Вып. 2. С. 105.
5. *Батенев Н.Д., Букланов Г.В., Ипатова Е.Г. и др.* // Радиохимия. 1991. Т. 33. № 5. С. 163.
6. *Гельферих Ф.* Иониты. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 490 с.
7. *Wolf F., Fuertig H., Knoll H.* // Chem. Techn. 1971. № 4/5. P. 273.
8. *Тананаев И.В., Сейфер Г.Б., Харитонов Ю.Я. и др.* Химия ферроцианидов. М.: Наука, 1971. 320 с.
9. Химия цеолитов и катализ на цеолитах / Под ред. Рабо Д. // М.: Мир, 1980. 512 с.