

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.183+546.722+546.723+663.632.75

ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИИ  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  НА ПОВЕРХНОСТИ  
 КРИСТАЛЛОВ ГИДРОМЕТАСИЛИКАТА НАТРИЯ

С. Г. БАБАЯН, А. М. АРУТЮНЯН и М. А. БАЛАЯН

Ереванская лаборатория неорганических сорбентов  
 ВНИИ ИРЕА

Постулило 1 I 1971

Исследована адсорбция двух- и трехвалентного железа на стабилизированной поверхности кристаллов  $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ . Показано, что процесс адсорбции осуществляется совместно с гетерогенным обменом воды насыщенного раствора с твердой фазой.

На основании данных о состоянии  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  в насыщенном растворе сделан вывод о возможном механизме и характере адсорбции примеси; показана возможность раздельного определения действительной кинетики этих процессов.

Рис. 3, табл. 1, библиографических ссылок 7.

Исследование гетеровалентного микроизоморфизма, а также адсорбционного распределения элементов в системе  $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ —насыщенный раствор имеет большое практическое значение, поскольку метасиликат натрия является исходным продуктом, на основе которого синтезируется ряд соединений, получивших большое применение в производстве полупроводниковых материалов, а также используемых при варке некоторых специальных видов стекол.

С другой стороны, как указывалось нами ранее [1], система  $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ —насыщенный раствор может служить моделью для выявления общих закономерностей распределения микропримеси в силикатах вообще [2].

Глубокая очистка кристаллов  $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$  от микровключений двух- и трехвалентного железа является чрезвычайно важной задачей, т. к. при практическом использовании конечного продукта, синтезированного на основе метасиликата натрия, суммарное содержание валентных состояний Fe в количествах  $10^{-4}$  —  $10^{-5}$  % уже является недопустимым, поскольку сильно влияет на физические свойства конечного материала.

Цель настоящей работы—исследование адсорбции  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  из насыщенных растворов на стабилизированной поверхности кристаллов девятиводного метасиликата натрия.

### Экспериментальная часть

Опыты по исследованию адсорбции Fe на поверхности кристаллов  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  производились по методике, описанной нами ранее [3] при температуре 14 и 25°. Из пересыщенных растворов осаждались кристаллы  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , которые в насыщенном растворе при заданной температуре стабилизировались в течение 48 часов. В качестве микропримеси использовался радиоактивный изотоп железа— $\text{Fe}^{55-59}$ , вводимый в исследуемую систему совместно с 50 мл насыщенного раствора  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  в виде  $\text{FeCl}_2$  в индикаторном количестве ( $\sim 0,3$  мл активного раствора концентрации  $\sim 70$  г/л). По паспорту радиоактивный препарат железа содержал  $\text{Fe}^{55}$ —85,  $\text{Fe}^{59}$ —14,71%. Оставшиеся 0,29% составляли примеси  $\text{Mn}^{51}$ —0,05,  $\text{Co}^{60}$ —0,23% (возможны следы  $\text{S}^{35}$ ). Поскольку  $\text{FeCl}_2$  вводился в индикаторных количествах, влиянием радиоактивного излучения  $\text{Mn}^{51}$  и  $\text{Co}^{60}$  на результаты радиометрического анализа образцов насыщенного раствора можно полностью пренебречь.

Радиоактивный препарат  $\text{FeCl}_2$  получен восстановлением в редуторе Джонса амальгированным цинком [4]. Количество вводимого в систему  $\text{FeCl}_2$  с концентрацией  $\sim 7,0$  г/л составляло  $\sim 0,3$  мл.

Результаты опытов представлены на рис. 1.

### Обсуждение результатов

Несмотря на большое число работ, посвященных проблеме изоморфизма в широком понимании этого слова, до настоящего времени не имеется единых критериев, с помощью которых можно было бы однозначно интерпретировать экспериментальные данные. В большинстве случаев основным признаком изоморфного замещения принимается геометрическое подобие замещающихся элементов кристаллической структуры. Согласно этому признаку, разница в ионных радиусах замещающихся элементов не должна превышать  $\sim 15\%$ . Приняв эту величину за основу, рассмотрим возможность изоморфного замещения  $\text{Na}^+$  на  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ . Ионные радиусы  $\text{Na}^+ - r_{\text{Na}^+} = 0,95 \text{ \AA}$ ,  $\text{Fe}^{2+} - r_{\text{Fe}^{2+}} = 0,80 \text{ \AA}$ . Разница в ионных радиусах для пары  $\text{Na}^+ - \text{Fe}^{2+}$  составляет  $16\%$ , для пары  $\text{Na}^+ - \text{Fe}^{3+} \simeq 32\%$ . Из общих предпосылок, очевидно, должно следовать, что  $\text{Fe}^{2+}$  имеет больше шансов на явление микроизоморфизма, чем  $\text{Fe}^{3+}$ . С другой стороны, подобно  $\text{Al}^{3+}$ , ион  $\text{Fe}^{3+}$  может проявить амфотерность путем вхождения в кристаллическую решетку „хозяина“ как компонент анионного радикала  $[\text{Fe}^{3+} \text{O}_4]^{5-}$  [5].

Таким образом, даже при совершенно поверхностном ознакомлении с сутью вопроса следует, что для выяснения явлений изоморфизма и адсорбции самый надежный подход—это апеллировать к экспериментальным данным, как наиболее верным источникам информации. Однако и в этом случае однозначная интерпретация экспериментальных данных не всегда представляется возможной вследствие одновременного протекания и частичного влияния на изоморфное или адсорбционное замещение

микропримеси других побочных гетерогенных процессов. При исследовании явления изоморфизма и адсорбции микропримеси на поверхности стабилизированных кристаллов  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и т. д. таким процессом может быть временная акватация молекулами воды насыщенного раствора катиона щелочного металла в твердой фазе [6]. К числу подобных относится и система  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  — насыщенный раствор. Используя метод фиксации концентрации насыщенного раствора в каждый момент времени изотопного обмена и адсорбции  $\text{Ca}^{2+}$ , а также с помощью данных по изотопному обмену дейтерия и трития с поверхностью кристаллов  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  нами показано, что квазипериодические колебания концентрации микропримеси в насыщенном растворе, имеющие затухающий характер, лимитируются не стадией микрогетерогенного процесса, а связаны с микроэффектом временной акватации кристаллов Na водой насыщенного раствора. Большая лабильность  $\text{H}_2\text{O}$  способствует, в основном, скорости установления изотопного или адсорбционного равновесия [6].

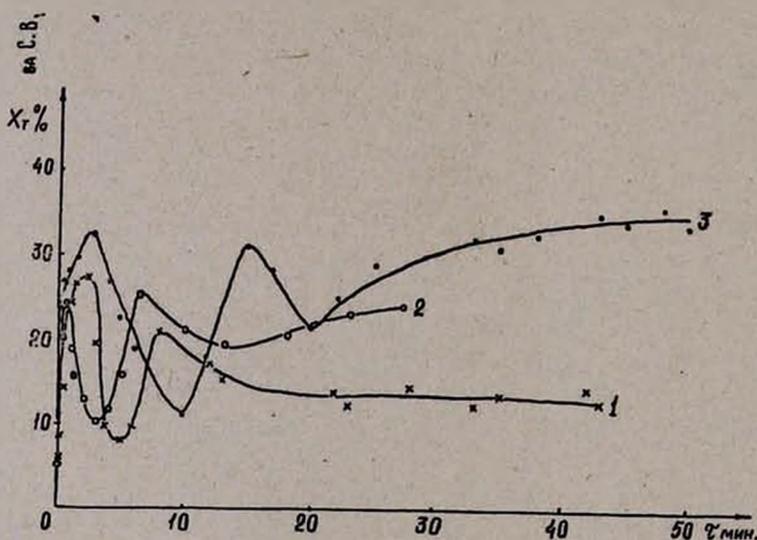


Рис. 1. Адсорбция железа на поверхности кристаллов  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  в зависимости от времени. 1 —  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $t = 14^\circ$ ; 2 —  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $t = 25^\circ$ ; 3 —  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $t = 14^\circ$ .

Таким образом, сложную зависимость  $X_T$  от  $\tau$  (рис. 1) можно рассматривать как суммарную из двух кривых: функции  $X_T' = F'(\tau)$ , где  $X_T'$  — количество микропримеси в твердой фазе в % в момент времени  $\tau$ , и функции  $X_T'' = F''(\tau)$ , где  $X_T''$  — убыль или приращение  $X_T$  в твердой фазе в %, при изменении концентрации микропримеси  $X_p$  в растворе вследствие временной акватации, т. е.

$$X_T = F'(\tau) + F''(\tau). \quad (1)$$

Вид функции  $X_{\tau}^* = F''(\tau)$  определяется при анализе квазипериодических колебаний, представленных на рис. 1.

$$X_{\tau}^* = d \cdot \cos \varphi \cdot e^{-K_1' \tau}, \quad (2)$$

где  $d$  и  $K_1'$  — эмпирические постоянные. Значения постоянных  $d$  и  $K_1'$  представлены в таблице.

Таблица

Условия опыта	$d$	$K_1'$
$\text{Fe}^{3+}$ , $t = 14^\circ$	7,5	0,085
$\text{Fe}^{3+}$ , $t = 25^\circ$	7,0	0,055
$\text{Fe}^{2+}$ , $t = 14^\circ$	11,1	0,090

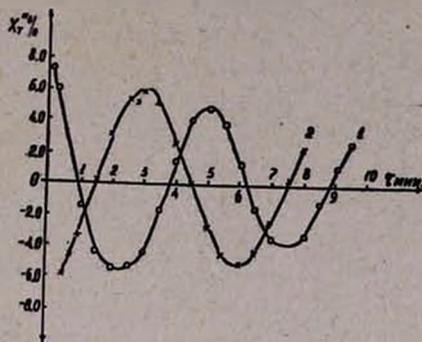


Рис. 2. Кинетика временной акватации твердой фазы  $\text{H}_2\text{O}$  насыщенного раствора. 1 —  $t = 14^\circ$ ; 2 —  $t = 25^\circ$ .

При определении функции  $X_{\tau}^* = F''(\tau)$  кривых, представленных на рис. 1 (кр. 2 и 3), использовалось приведенное время  $\tau'$ , ( $\tau' = \tau + 3,0$ ). Значения функции  $F''(\tau)$ , вычисленные для двух температур, представленные на рис. 2. Анализ равенства (2) свидетельствует о том, что постоянные  $d$  и  $K_1'$  имеют определенный физический смысл, так как являются мерой отклонения системы от равновесного состояния и времени релаксации. В открытой проточной системе при непрерывном восполнении реагирующих материалов  $K_1 \approx 1$ . Постоянная  $d$  является величиной, характеризующей степень дополнительной координации молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  щелочного металла в твердой фазе в случае, когда у катиона не достигнуто максимальное координационное число относительно молекул воды. Таким образом, рассматривая зависимость  $X_{\tau}$  от  $\tau$  как результат двух взаимосвязанных гетерогенных процессов, можно определить вид функции  $F'(\tau)$ . Зависимость  $X_{\tau}'$  от  $\tau$  представлена на рис. 3, из которого видно, что процесс адсорбции  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  на поверхности стабилизированных кристаллов  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  протекает в две стадии: первая стадия адсорбции  $\text{Fe}^{3+}$  завершается за 5 минут,  $\text{Fe}^{2+}$  — за 20 минут; вторая стадия процесса медленная и не завершается в исследуемом интервале времени  $\tau$ . Последняя стадия, по всей вероятности, характеризует процесс медленной диффузии продуктов вглубь твердой фазы.

При интерпретации экспериментальных данных нами учитывался тот факт, что в сильнощелочной среде (рН насыщенного раствора  $\sim 13$ ) окислительно-восстановительное равновесие  $\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$  сдви-

нуто в сторону  $\text{Fe}^{3+}$ , вследствие чего при внесении активного препарата в насыщенный раствор может иметь место установление сложного равновесия между комплексными и коллоидными формами  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ . Но из-за несоответствия атомных координатных конфигураций  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  и т. к.  $\text{Fe}^{2+}$  вносится в индикаторных количествах, его содержание в активном препарате на порядок меньше количества вносимого  $\text{Fe}^{3+}$ . Существенного нарушения окислительно-восстановительного равновесия трудно ожидать. Вместе с тем, даже при допущении, что кривая, представленная на рис. 3 (кр. 3), является суммарной из двух адсорбционных кривых, адсорбции  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , и с помощью данных по предельной адсорбции  $\text{Fe}^{3+}$  (рис. 3, кр. 1) при ( $X_T^{\text{Fe}^{2+}} = 22,0\%$ ) можно показать, что адсорбционная способность  $\text{Fe}^{2+}$  выражена значительно сильнее. Этот факт может найти объяснение, если принять во внимание, что в концентрированных растворах  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  ( $>100 \text{ г/л}$ ) трехвалентное железо может пребывать в виде истинных коллоидов железа, тогда как состояние  $\text{Fe}^{2+}$  характеризуется комплексной формой примерного состава  $\text{Fe}(\text{SiO}_3)_2^-$  [7].

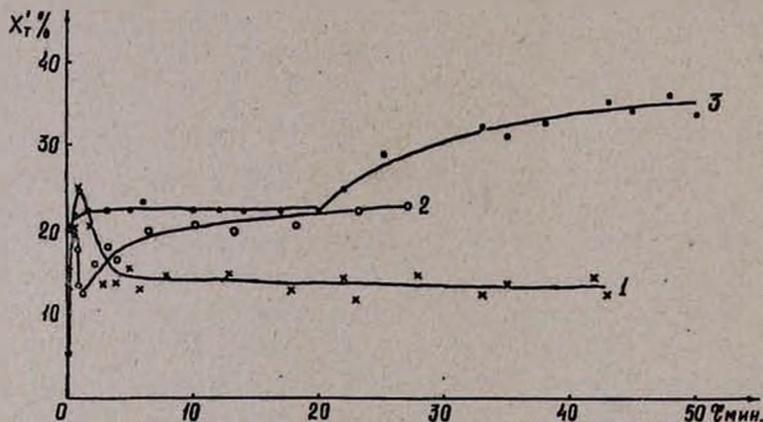


Рис. 3. Результаты исследования кинетики адсорбции железа при анализе выражений (1) и (2). 1 —  $\text{Fe}^{3+}$ ;  $t=14^\circ$ ; 2 —  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $t=25^\circ$ ; 3 —  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $t=14^\circ$ .

Таким образом, с помощью данных по исследованию адсорбции на стабильной поверхности кристаллов  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  удается довольно четкое разделение адсорбционной способности валентных состояний железа.

Характер адсорбционной кривой и большая скорость начальной стадии (рис. 3), а также значительная температурная зависимость адсорбции  $\text{Fe}^{3+}$  свидетельствуют в пользу хемосорбционного механизма. Однако интимный механизм хемосорбции при этом остается невыясненным: неизвестно происходит ли замещение иона  $\text{Na}^+$  на ион  $\text{Fe}^{2+}$  в твердой фазе или  $\text{Fe}^{2+}$  адсорбируется в комплексной форме, а

$Fe^{3+}$  в виде истинных коллоидов с последующим формированием силката железа на поверхности твердой фазы.

Из экспериментальных данных по температурной зависимости адсорбции соединений трехвалентного железа вытекает весьма важное следствие. Поскольку по схеме комплексной переработки нефелиновых сиенитов  $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$  кристаллизуется из щелочно-кремнеземистых растворов при медленном охлаждении (выделение кристаллов начинается при  $\sim 35^\circ$ ), суммарное количество Fe в твердой фазе должно быть значительно выше. Даже при ограничении содержания железа в твердой фазе результатами адсорбции при  $25^\circ$  кристаллы  $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$  выделяются достаточно сильно загрязненными относительно железа. В подобной ситуации проблема глубокой очистки кристаллов от Fe становится одним из основных факторов, лимитирующих возможность использования  $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$  как исходного продукта для синтеза особо чистых материалов.

**ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՀԻՒՐՈՄԵՏԱՍԻԼԻԿԱՏԻ ՄԱԿԵՐԵՎՈՒՅՑՔԻ ՎՐԱ**

$Fe^{2+}$  և  $Fe^{3+}$  ԱԴՍՈՐԲՄԱՆ ՈՒՍՈՒՍՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Ս. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Ա. Մ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ և Մ. Ա. ԲԱԼԱՅԱՆ

**Ա մ փ ո փ ո լ մ**

Ուսումնասիրված է երկվալենտ և եռավալենտ երկաթի միացությունների ադսորբցիան  $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$  կայունացված բյուրեղների մակերևույթի վրա: Ցույց է տրված, որ ադսորբման պրոցեսը իրականացվում է պինդ ֆազի հետ հազեցած լուծույթի ջրի հետեռագեն փոխանակումով:

$X_T$ -ի կախումը ժամանակից դիտելով որպես երկու հետերոգեն պրոցեսների գումար, ցույց է տրված այդ պրոցեսների իրական կինետիկայի անշատ որոշման հնարավորությունը:

Ելնելով հագեցած լուծույթով  $Fe^{2+}$  և  $Fe^{3+}$  վիճակի տվյալներից, արվել է ենթադրություն խառնուրդի ադսորբման հնարավոր մեխանիզմի և բնույթի մասին: Ցույց է տրված, որ ադսորբման հետևանքով  $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ -ի բյուրեղները զգալի չափով կեղտոտվում են խառնուրդներով:

**STUDIES ON THE  $Fe^{2+}$  AND  $Fe^{3+}$  ADSORPTION ON THE SURFACE OF SODIUM METASILICATE HYDRATE CRYSTALS**

S. G. BABAYAN, A. M. HARUTYUNIAN, M. A. BALAYAN

It has been shown that  $Fe^{2+}$  and  $Fe^{3+}$  adsorption on stabilized surface of  $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$  takes place simultaneously with heterogeneous exchange of water between the saturated solution and solid phase.

The possibility to determine separately the real kinetics of the processes is studied and on the base of the state of Fe — ions in the solutions the character and the mechanism of adsorption is determined.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Бабаян, С. С. Исаханян, Арм. хим. ж., 21, 930 (1968).
2. И. Е. Старик, «Основы радиохимии», Изд. АН СССР, М.—Л., 1959, стр. 210.
3. С. Г. Бабаян, А. М. Арутюнян, М. Г. Манвелян, Арм. хим. ж., 21, 81 (1968).
4. В. Ф. Гиллебранд, Г. Э. Лендель, Г. А. Брайт, Д. И. Гофман, Практическое руководство по неорганическому анализу, Изд. «Химия», М., 1966, стр. 442.
5. Д. П. Сердюченко, Симпозиум по проблеме изоморфизма, Изд. ЛГУ, Л., 1966, стр. 16.
6. С. Г. Бабаян, А. М. Арутюнян, Радиохимия, 13, 1, 1971.
7. С. Г. Бабаян, К. А. Торосян, Э. М. Саргарян, Арм. хим. ж., 24, 3, 1972.