2ЦЗЧЦЧЦЪ ₽РГРЦЧЦЪ ЦГОЦАРР АРМЯНСКИЯ ХИМИЧЕСКИЯ ЖУРНАЛ

XXVI, № 5, 1973

УДК 541.183+546.655+546.711+546.36+546.23+663.632.76

АДСОРБЦИЯ КАТИОНОВ НА ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛОВ ГИДРОМЕТАСИЛИКАТА НАТРИЯ

С. Г. БАБАЯН, А. М. АРУТЮНЯН и М. А. БАЛАЯН Ереванская лаборатория неорганических сорбентов ВНИИ ИРЕА

Поступило 23 II 1972

Исследована кинетика адсорбции микроколичесть церия, марганца, цезия и селена на стабилизированной поверхности кристаллов Na₂SiO₃·9H₂O. Показано, что основными факторами, определяющими величину адсорбции, являются близость ионных раднусов исследуемых элементов к размеру катиона макрокомпонента и растворимост. образовавшихся на новерхности соединений.

Рис. 4, табл. 1, библ. ссылок 8.

Анализ экспериментальных данных выявил, что адсорбция микропримести осуществляется в две стадии. Первая стадия, адсорбционная, протекает со значительной скоростью и завершается в течение 3—4 мин. от начала процесса. На второй стадии осуществляются взаимодействие микропримеси с силикатным радикалсм с образованием труднорастворимых соединений и миграция последних вглубь твердой фазы. Показано, что первая и вторая стадии выполняются на фоне интенсивного динамического обмена молекул воды насыщенного раствора с твердой фазой.

Адсорбция микропримеси на поверхности ионных кристаллов является частью общей проблемы изоморфизма в широком понимании этого слова. Явление изоморфизма из проблемы морфологической кристаллографии трансформировалось в сложную и многогранную науку. Однозначная интерпретация экспериментальных данных даже на современном уровне не всегда представляется возможной. Поэтому естественно, не затрагивая сложнейшие элементарные акты гетерогенных превращений, связанных с зародышеобразованием и ростом кристаллов, а также с распределением микропримеси, рассматривать наиболее простой случай проявления изоморфизма—адсорбцию микропримеси на поверхности выделенных заранее кристаллов.

В природных и искусственно синтезируемых силикатах явление микровключений и адсорбции микропримеси усложняется большим разнообразием взаимосвязанных процессов с участием катионов и аннона -Si- как центрального иона кремнекислородного тетраздра. Дсстаточно отметить, что в природном и искусственно полученном монокристальном кварце зарегистрировано 27 элементов примеси, отличающихся размерами и электронной конфигурацией. Пестрота состава является указанием на неоднородность роли микропримеси в структуре кварца.

Целью настоящей работы является исследование адсорбции ряда катионов в зависимости от их заряда и размеров на поверхности заранее выделенных кристаллов девятиводного метасиликата натрия.

Экспериментальная часть

Адсорбция микропримеси исследовалась в идентичных условиях по методике, описанной ранее [1]. Готовился пересыщенный раствор (275 г/л, V=100 мл, t=14°), и при интенсивном перемешивании снималось пересыщение. Концентрация насыщенного раствора 135 г/л.

Кристаллы в насыщенном растворе стабилизировались в течение 48 час. до установления постоянства поверхности, числа и размеров кристаллов. В отдельном опыте готовилось 50 мл активного насыщенного раствора, концентрация которого строго контролировалась титрованием 0,1 и раствором НСІ. Насыщенный раствор термостатировался при температуре опыта в течение 35-40 мин. В качестве микропримеси использовались радиоактивные препараты Mn⁵⁴, Ce¹⁴⁴, Se⁷⁵ и Cs¹⁸⁴, вводимые в систему в виде соответствующих хлоридов. Добавление индикаторных количеств (~0,1-0,2 мл) радиоактивного препарата порядка ~10-4 10-5 г/л осуществлялось следующим образом. При приготовлении насыщенного раствора из общего количества воды, требуемого для растворения кристаллов, отбиралось ~10 мл, куда переносился радиоактивный препарат. После растворения кристаллов активный раствор возвращался вновь в нагретую гомогенную систему. Эта мера предосторожности была продиктована тем обстоятельством, что при непосредственном внесении радиоактивного препарата в насыщенный раствор, вследствие достижения местного пересыщения выпадает осадок силиката исследуемого элемента, который растворяется в дальнейшем с большим трудом даже при продолжительном нагревании при высоких температурах (70-80°).

Подготовленный активный насыщенный раствор (V=100 мл) при интенсивном перемешивании переносился в гетерогенную систему, содержащую стабилизированные кристаллы Na₂SiO₃·9H₂O. Первая проба отбиралась через 30 сек., остальные—через определенные промежутки времени. Маточный раствор анализировался на содержание радиоактивного изотопа радиометрическим путем.

При проведении прецизионных опытов большое значение имеет радиохимическая чистота используемого препарата. По паспорту радиоактивный препарат хлористого цезия не содержит радиоактивных примесей. В хлористом марганце (циклотронный, без носителя) примеси с энергией γ-излучения от 0,15 до 1,5 *Мэв* отсутствуют. В качестве примеси в препарате имеется радиоактивный изотоп Mn⁵² в количестве ≤ 0,1%. Однако поведение последнего не может влиять на результаты адсорбции Mn⁵⁴. Хлористый церий находится в равновесии с празеодимом—144, количество которого не превышает 1%. Другие радиоактивные элементы в препарате не обнаружены. Радиоактивный препарат селена готовился путем растворения металлического селена, содержащего Se⁷⁵ удельной активностью 10 *мкюри* в щелочи. Радиактивные примеси в претьобявлостью 10 *мкюри* в щелочи. Радиактивные примеси в преРезультаты опытов представлены на рис. 1—3. В таблицу занесены значения ионных радиусов и валентностей, рассматриваемых в настоящей работе, а также изученных ранее элементов. В отдельной графе приведены составы химических соединений, которые образуются в растворе Na₂SiO₃ вследствие обменной реакции последнего с хлоридами, интратами или гидроокисями исследуемых элементов.



Рис. 1. Кинетика адсорбции церия на поверхности кристаллов Na₂SiO₃·9H₂O (t=14°).



Рис. 2. Кинетика адсорбции марганца в зависимости от температуры (1 — t=14°, 2 — t=25°).

Зависимость X, (X, — процент адсорбции микропримеси в равновесный момент времени) от ионных радиусов представлена на рис. 4.



Рис. 3. Кинетика адсорбции цезия (кр. 1) и селена (кр. 2) на поверхности кристаллов Na₂SiO₃-9H₂O $(t = 14^{\circ})$.

Таблица

Значения ионных радпусов и зарядов микропримеси и иона макрокомпонента, а также составы химических соединений, образующихся в растворе Na₂SiO₃ вследствие обменной реакции

Элемент	Ионный раднус	Соединения	Заряд
Na	0,96	Na ₂ StO ₃ ·9H ₂ O	1
Mn	0,91	MnO-2SiO ₃	2
Ce	1,02	Ce203-2SiO2	3
Ca	1,04	CaO-SIO,	2
Fe	0,85	FeO-nStO _a	2
Se	0,69		4
Fe	0,67	Fe ₂ O ₃ -5SiO ₂	3
Cs	1,65		1

Обсуждение результатов

Исследование адсорбции микропримеси с отличными ионными радиусами и валентностью является частью проблемы гетеровалентного изоморфизма, так многообразно и сложно представленного в силикатах. Вместе с тем возможность выполнения большого числа комбинаций и вариаций, в которых могут участвовать катионы и анионы с близкими к размерам Na и Si ионными радиусами, вовсе не исключает вероятность более простого механизма распределения, к примеру, путем адсорбции микропримеси с последующим образованием труднорастворимых соединений с анионным радикалом поверхности твердой фазы. Рассматривая гетерогенную реакцию с таких позиций, следует принять, что определяющим фактором адсорбции должен явиться, очевидно, не заряд, а близость ионных радиусов адсорбируемых элементов и растворимость образующихся на поверхности соединений. Действительно, как это видно из рис. 4, наибольшей адсорбционной способностью обладают ионы, имеющие близкие к иону натрия размеры независимо от величины заряда.



Рис. 4. Адсорбционная способность катионов в зависимости от нонных ресурсов (пунктиром отмечено значение нонного раднуса натрия).

В системе CaCl₂—Na₂SiO₃—H₂O известно, что изменение отношения CaO/SiO₂ в довольно широких пределах не сказывается на составе твердой фазы. Образовавшийся метасиликат кальция CaSiO₃ отвечает строго постоянному отношению CaO/SiO₂=1:1.

При исследовании адсорбции микроколичеств Са на поверхности кристаллов Na₂SiO₃·9H₂O в присутствии Ål нами было показано, что гетерогенная реакция протекает по следующему механизму: $2SI^{4+} \rightarrow 2AI^{3+} + Ca^{2+}$ [2]. С другой стороны, близость энергии активации E реакции изотопного обмена натрия ($E=7,4 \ \kappa\kappa a n/monb$) и адсорбция кальция ($E=9,1 \ \kappa\kappa a n/monb$) в системе Na₂SiO₃·9H₂O — насыщенный раствор, является указанием того, что конечным результатом адсорбция.

В системе CeCl₃—Na₂SiO₃—H₂O при увеличении отношения Ce₂O₃/ /SiO₂ до 0,3 в твердую фазу выпадает практически нерастворимое при данных условиях соединение, отвечающее составу Ce₂O₃. 2SiO₂.

Аналогичные данные были получены при исследовании системы MnSiO₄—Na₂SiO₃—H₂O. В интервале отношения MnO/SiO₂=0,1—0,5 твердая фаза характеризуется составом MnO·2SiO₂ nH₂O. Указанное соединение также нерастворимо при данных условиях.

Как видно из рис. 1 и 2, кинетику адсорбции Се и Мп можно рассматривать как состоящую из двух стадий. Начальная стадия отличается значительной скоростью, характерной для адсорбционных процессов, Практически она завершается на первых 3—4 мин. реакции. Дальнейшее увеличение содержаний Се и Мп в твердой фазе может осуще-

Адсорбшия катионов на поверхности кристаллов

ствляться как за счет взаимодействия микропримеси с анионным радикалом поверхности кристаллов, так и миграции адсорбированных ионов вглубь твердой фазы. Эти два взаимосвязанных процесса выполняются на фоне и при непосредственном участии интенсивного динамического обмена молекул воды насыщенного раствора с твердой фазой, о чем свидетельствуют квазиколебания значений X_{τ} (рис. 1 и 2). На хемосорбционный харакгер процесса указывает также значительная температурная зависимость адсорбции марганца (рис. 2).

В щелочной среде при большом избытке Na₂SiO₃, несмотря на значительное изменение pH от 12,9 до 10,0, выпадает осадок с постоянным отношением окислов Fe₂O₃/SiO₂=1:5. В менее щелочной среде pH < 10,0 при небольшом избытке силиката твердая фаза характеризуется отношением Fe₂O₃/SiO₂=1:4 [3]. При увеличении отношения Fe₂O₃/SiO₂ до 0,6 твердая фаза имеет состав Fe₂Si₃O₂ ·mH₂O [4].

В широком интервале изменения концентрации раствора (1,0-250 г/л) состояние Fe²⁺ характеризуется комплексной формой состава Fe(SiO₃)²⁻. Формирование силиката железа примерного состава FeO·nSiO₃·mH₂O, очевидно, осуществляется уже на поверхности кристаллов Na₂SiO₃· •9H₂O как следствие возможной хемосорбции микропримеси.

В растворах Na₂SIO₃, близких к концентрации насыщения (135 г/л), комплексная форма Fe(SiO₃), является неустойчивой. В насыщенном растворе и выше Fe³⁺ переходит в состояние истинных коллондов силиката трехвалентного железа [5]. Соответствие формы Fe⁸⁺ в насыщенном растворе ее состоянию на поверхности кристаллов Na₂SiO₃. ·9Н₂О предопределяет адсорбционную способность железа. При значительно меньшей разнице ионных радиусов r_{Na+} и r_{Fe³⁺} (r_{Na+} -- r_{12,3 +} = 0,28) адсорбционная способность Fe³⁺ выражена слабее, чем у щелочного металла Cs⁺ (r_{c+} - r_{Na+} = 0,70). Эта разница в адсорбции, очевидно, продиктована, в первую очередь, отличным состоянием Fe³⁺ и Cs⁺ в насыщенном растворе Na₂SiO₃. Вследствие высокой растворимости солей Cs в растворах метасиликата натрия обменная реакция с образованием силиката цезия практически не осуществима. Последний фактор свидетельствует в пользу гидратированного ионного состояния Cs⁺ в насыщенном растворе Na₂SiO₃, что находится в соответствии с работами других авторов [6]. При центрифугировании Cs¹³⁴ в интервале рН от 0 до 10,0 процент выделения Cs¹³⁴ колеблется в пределах 0-2%, что соответствует ошибке метода [7]. Следовательно, Cs в микроколичествах не образует ни истинных, ни адсорбционных коллоидов. Присутствие Cs в виде положительных катионов предопределяет ионообменный характер адсорбции.

Как видно из рис. 3, кинетика адсорбции цезия на поверхности кристаллов Na₂SiO₃·9H₂O протекает в две стадии. Начальная стадия—адсорбционная, завершается в течение первых 3 мин. процесса. На второй стадии, вследствие участия молекул H₂O насыщенного раствора в процессе временной акватации и кристаллизационной воды твердой фазы в динамическом обмене, создаются условия для миграции Cs вглубь кристаллов.

Несколько отличен характер адсорбции селена (рис. 3, кр. 2). Вследствие отсутствия данных по состоянию селена в концентрированных растворах Na₂SiO₃ и составу соединений, которые могут образоваться при обменной реакции селена с силикатным радикалом, однозначная интерпретация экспериментальных данных затруднительна. Кинетика адсорбции имеет вид изотермы Фрейндлиха и хорошо описывается уравнением, имеющим вид $K = X_T/X_P \cdot V/m$ (где K—постоянная, X_T и X_P — количество микропримеси в твердой фазе и насыщенном растворе, V и m—объем раствора и масса осадка), что является указанием на возможный полимолекулярный характер адсорбции.

Таким образом, анализ экспериментальных данных позволяет выявить два основных фактора, определяющих адсорбцию микропримеси на поверхности кристаллов Na₂SiO₃·9H₂O—близость ионных радиусов и растворимость. Чем ближе ионный радиус микропримеси к размеру катиона макрокомпонента, тем больше ее адсорбционная способность, независимо от величины заряда (рис. 4). За исключением Cs, все исследованные элементы образуют с силикатным анионом труднорастворимые соединения, подчиняясь, тем самым, правилу Панета-Фаянса [8].

ԿԱՏԻՈՆՆԵՐԻ ԱԴՍՈՐՔՎԵԼԸ ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՀԻԴՐՈՄԵՏԱՍԻԼԻԿԱՏԻ ԲՅՈՒՐԵՂՆԵՐԻ ՄԱԿԵՐԵՍԻՆ

U. S. PUPUSUL, U. U. LUPAPPSAPLSUL L U. U. PULUSUL

Ուսումնասիրված է ցերիումի, մանգանի, սելենի և ցեղիումի միկրոքանակունյունների ադսորբման կինետիկան Na2SiO3.9H2O-ի կայունացված բյուրեղների մակերևույնի վրա։ Յույց է տրված, որ ադսորբցիայի տոկոսի որոշիչ հիմնական գործոնները հանդիսանում են հետաղոտվող տարրերի և մակրոբաղադրիչի կատիոնի իոնական շառավիղների մոտիկունյունը և մակերեսին առաջացած միացունյունների լուծելիունյունը։

Փորձնական տվյալների անալիզը ցույց տվեց, որ միկրոխառնուրդի ադսորբումն իրականացվում է երկու փուլով։ Առաջին փուլը՝ ադսորբումը ընթանում է բավականին մեծ արագությամբ և ավարտվում է 3—4 րոպեում։ Երկրորդ փուլում իրագործվում է միկրոխառնուրդի փոխազդումը սիլիկատային ռադիկալի հետ, դժվարալուծ միացությունների առաջացումով։ Յույց է տրված, որ առաջին և երկրորդ փուլերն իրականացվում են պինդ ֆազի հետ, Հագեցած լուծույթում գտնվող ջրի մոլեկուլների ինտենսիվ փոխանակումով։

CATION ADSORPTION OF SODIUM HYDROMETASILICATE CRYSTALS

S. G. BABAYAN, A. M. HAROUTYUNIAN and M. A. BALAYAN

The kinetics of adsorption of microamounts of cerium, magnesium, calsium and selenium on stabilized $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ crystals has been studied.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Г. Бабаян, А. М. Арутюнян, М. Г. Манвслян, Арм. хим. ж., 21, 210 (1968).

2. С. Г. Бабаян, А. М. Арутюнян, М. А. Балаян, Арм. хим. ж., в печати.

3. В. Ф. Ковтун, И. П. Заблоцкая, Л. М. Ивина, Ю. А. Тарин, ЖНХ, 10, 2737 (1965).

4. Г. Г. Бабаян, Э. Б. Оганесян, В. Д. Галстян, ЖНХ, 14, 219 (1969).

5. С. Г. Бабаян, К. А. Торосян, Э. М. Саргсян, Арм. хим. ж., (в печати).

6. G. K. Schweitzer, B. R. Stein, W. M. Jackon, J. Amer. Chem. Soc., 34, 188 (1951) 7. J. M. Hensily, J. Amer. Chem. Soc., 75, 793 (1953).

.8. И. Е. Старик, Основы радиохимии, Изд. АН СССР, М.-Л. 1959, стр. 316.