

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

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

АДСОРБЦИЯ КАТИОНОВ ГИДРОМЕТАСИЛИКАТАМИ ЛИТИЯ
 И ЦИНКА

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

Ереванская лаборатория неорганических сорбентов ВНИИ ИРЕА

Поступило 30 VII 1975

Сорбция микропримесей с отличными ионными радиусами и валентностью является частью проблемы гетеровалентного изоморфизма. В природных и искусственно синтезируемых силикатах явление микровключений и адсорбции примесей усложняется большим разнообразием взаимосвязанных процессов с участием катионов и аниона Si как центрального иона кремнекислородного тетраэдра.

В связи с этим представляют интерес исследования, выясняющие характер зависимости сорбции ряда катионов от их заряда и размеров.

Кинетика адсорбции катионов кальция, железа, марганца, цинка, цинка и цезия гидрометасиликатами лития и цинка исследовалась с помощью радиоактивных индикаторов Ca^{45} , Fe^{59} , Mn^{54} , Ce^{144} , Zn^{65} , Cs^{134} по следующей методике. В насыщенный раствор Li_2SiO_3 (рН 12,3, $V = 50$ мл) и ZnSiO_3 (рН 8,3, $V = 100$ мл) добавлялся соответствующий радиоактивный препарат в индикаторном количестве ($\sim 0,3$ мл). При этом наблюдалось выпадение осадка силиката исследуемого элемента (за исключением изотопа Cs^{134}).

Для частичного растворения выпавшего осадка смесь при перемешивании нагревалась на кипящей водяной бане ($t = 80^\circ$) и охлаждалась до комнатной температуры. С помощью стеклянного фильтра № 3 в вакууме производилась фильтрация осадка от активного насыщенного раствора. Термостатированный ($t = 20$ и 30°) в течение 45 мин. активный насыщенный раствор при интенсивном перемешивании ($n = 1000$ об/мин) переносился в гетерогенную систему, содержащую стабилизированные кристаллы макрокомпонента ($1 \text{ г } \text{Li}_2\text{SiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - 2 \text{ г } \text{ZnSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Первая проба из гетерогенной системы отбиралась через 10 сек., остальные — через установленные промежутки времени. Пробы анализировались на содержание радиоактивного элемента, после чего под-

считывалась удельная активность (*имп/мин·г*) 0,1 мл раствора на установке «Б-2».

При исследовании адсорбции катионов Ca^{2+} , Mn^{2+} , Cs^+ , Ce^{3+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} гидротетрасиликатами лития и цинка было выявлено, что сорбируемые разновалентные ионы, замещая ион макрокомпонента и взаимодействуя с анионным радикалом поверхности твердой фазы, в состоянии образовать труднорастворимые соединения (за исключением иона Cs) [1, 2], состав которых находится в большой зависимости от условий синтеза и концентрации реагирующих компонентов.

Рассматривая гетерогенную реакцию с таких позиций, очевидно, можно принять, что определяющим фактором адсорбции является не заряд, а близость ионных радиусов сорбируемых примесей к размеру катиона макрокомпонента (геометрический фактор) и растворимость образующихся соединений на поверхности носителя.

Общность этого вывода была проверена путем исследования адсорбции микрокомпонентов Ce, Cs, Mn, Fe, Ca и Zn из насыщенных растворов на поверхности стабилизированных кристаллов $\text{Li}_2\text{SiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и аморфного осадка $\text{ZnSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Согласно признаку гетеровалентного микроизоморфизма, разница в ионных радиусах замещающихся элементов не должна превышать ~15% [3]. Приняв эту величину за основу, можно рассмотреть возможность изоморфного замещения ионов Li^+ и Zn^{2+} на вышеуказанные катионы.

Анализом экспериментальных данных по исследованию функции $X_T = f(\tau)$, состояния ионов в растворе и растворимостей образующихся соединений было показано, что факторами, определяющими сорбцию микропримеси указанными силикатами, являются близость геометрических факторов микро- и макрокомпонента и растворимость.

Действительно, как видно из рис. 1 и 2, наибольшей сорбционной способностью обладают те катионы, которые имеют близкие размеры к ионам Li^+ и Zn^{2+} , независимо от величины заряда ($r \text{Li}^+ = 0,78 \text{ \AA}$, $r \text{Zn}^{2+} = 0,83 \text{ \AA}$).

Для $\text{Li}_2\text{SiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ больше шансов на явление микроизоморфизма имеет Zn^{2+} ($r \text{Zn}^{2+} = 0,83 \text{ \AA}$), далее Fe^{3+} ($r \text{Fe}^{3+} = 0,67 \text{ \AA}$), Na^+ ($r \text{Na}^+ = 0,98 \text{ \AA}$), Ce^{3+} ($r \text{Ce}^{3+} = 1,02 \text{ \AA}$) и Ca^{2+} ($r \text{Ca}^{2+} = 1,06 \text{ \AA}$).

Адсорбция Cs кристаллами $\text{Li}_2\text{SiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ выражается сильнее по сравнению с другими катионами, несмотря на его большой размер ($r \text{Cs}^+ = 1,65 \text{ \AA}$). Очевидно, большая сорбционная способность Cs продиктована его состоянием в насыщенном растворе Li_2SiO_3 . По-видимому, вследствие высокой растворимости солей Cs в растворе Li_2SiO_3 его обменная реакция с образованием метасиликата цезия на поверхности твердой фазы практически не осуществима. Это свидетельствует в пользу гидратированного ионного состояния Cs в растворе Li_2SiO_3 , причем Cs в состоянии образовать твердый раствор замеще-

ния [4]. С этой точки зрения $\text{Li}_2\text{SiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ является селективным сорбентом по отношению к цезию.

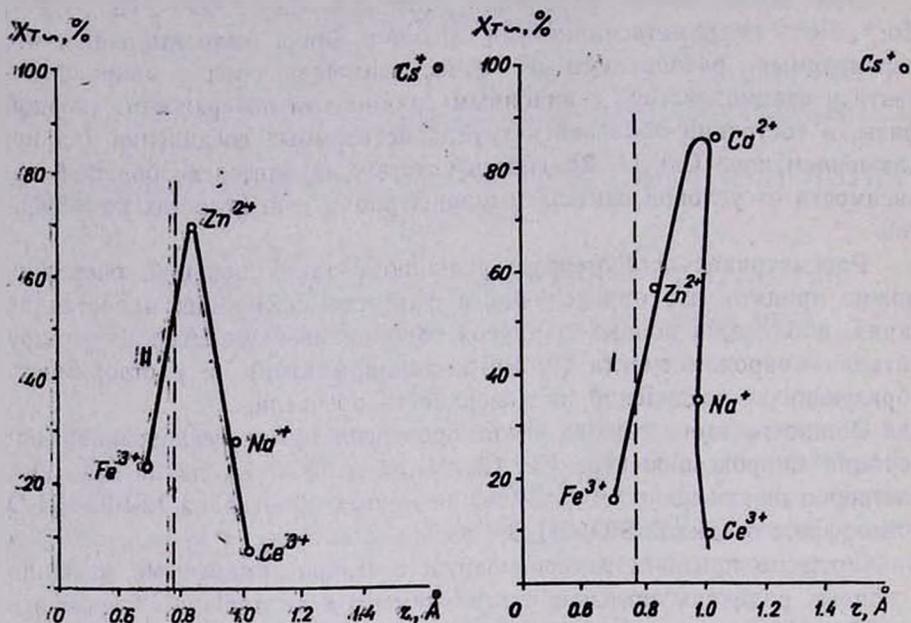


Рис. 1. Адсорбция катионов кристаллами $\text{Li}_2\text{SiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в зависимости от ионных радиусов (пунктиром отмечено значение ионного радиуса лития) при: I—20, II—30°.

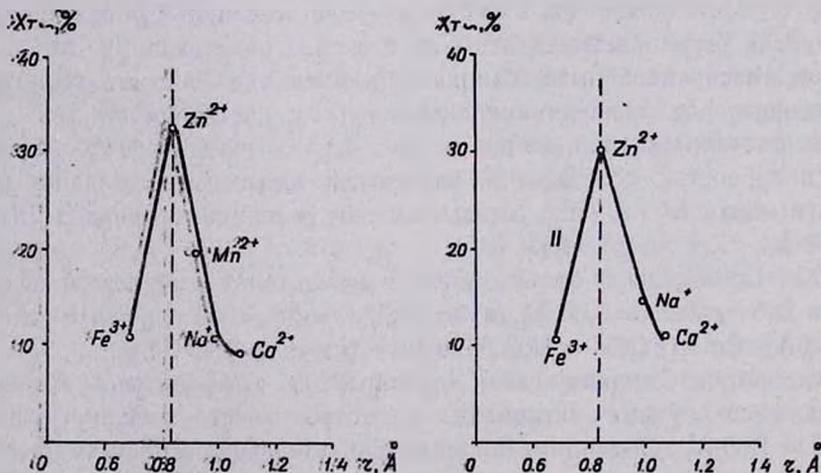


Рис. 2. Сорбция катионов осадком $\text{ZnSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в зависимости от ионных радиусов (пунктиром отмечено значение ионного радиуса цинка) при: I—20, II—30°.

Для осадка $\text{ZnSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ больше шансов микроизоморфизма имеет Mn^{2+} ($r(\text{Mn}^{2+}) = 0,91 \text{ Å}$), далее Na^+ , Fe^{3+} и Ca^{2+} . Характер из-

менения функции $X_{\text{Ca, Fe}} = \varphi(\tau)$ и значительная температурная зависимость адсорбции Ca ($E = 24$ ккал/моль) и Fe ($E = 29,6$ ккал/моль) свидетельствуют в пользу хемосорбционного механизма.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. С. Меркулова, С. А. Потапова, Т. С. Шевелкина, В. И. Частухина, ЖФХ, 31, 1056 (1957).
2. А. А. Чернов, Сб. «Рост кристаллов», Изд. АН СССР, М., 1961, стр. 47.
3. Г. Б. Бокий, Кристаллохимия, Изд. МГУ, 1960, стр. 212.
4. G. K. Schweitzer, B. R. Staln, W. M. Jackson, J. Amer. Chem. Soc., 34, 188 (1951).