

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОРБЦИИ И ИОННОГО ОБМЕНА НА АМФОТЕРНЫХ ОКИСЯХ И ГИДРООКИСЯХ

*Г. М. Жаброва и Е. В. Егоров*

### ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Области применения амфотерных окисей и гидроокисей как неорганических ионообменников и сорбентов . . . . .	764
2. Сорбционные свойства различных окисей и гидроокисей . . . . .	766
А. Окись и гидроокись алюминия . . . . .	766
Б. Окись и гидроокись железа . . . . .	767
В. Двуокись титана . . . . .	769
Г. Окись и гидроокись циркония и ионообменники на их основе . . . . .	769
Д. Окись и гидроокись цинка . . . . .	771
Е. Гидрат двуокиси олова; окиси и гидроокиси некоторых других металлов . . . . .	772
3. Особенности механизма ионного обмена на окисях и гидроокисях . . . . .	772

### 1. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ АМФОТЕРНЫХ ОКИСЕЙ И ГИДРООКИСЕЙ КАК НЕОРГАНИЧЕСКИХ ИОНООБМЕННИКОВ И СОРБЕНТОВ

Исследование сорбции электролитов на окисях и гидроокисях имеет большое значение для различных областей науки: ионного обмена, радиохимии, хроматографии, катализа, неорганической химии, геохимии, почвоведения. Большинство амфотерных окисей и гидроокисей представляет собой амфотерные иониты (амфолиты), характеризующиеся как катионо- так и анионообменными свойствами. Широкое применение в качестве ионообменников и сорбентов получили окиси и гидроокиси алюминия, железа, циркония, олова, урана и других металлов.

В последнее время к вопросам сорбции на амфотерных окисях и гидроокисях проявляется значительный интерес в связи с изучением поведения осколков деления<sup>1</sup>, выделением радиоактивных изотопов<sup>2</sup>, дезактивацией сточных вод радиохимических производств<sup>3-6</sup>, исследованиям в области радиохроматографии<sup>7, 8</sup> и концентрированием микроколичеств радиоэлементов<sup>9</sup>.

Следует заметить, что неорганические ионообменники имеют ряд преимуществ перед синтетическими смолами. В то время как последние в большинстве случаев разрушаются в растворах при температурах выше 150°, а также изменяют емкость, избирательность и скорость обмена при высоких дозах ионизирующего излучения (более 10<sup>8</sup> рентген<sup>10, 11, 12</sup>), неорганические ионообменники, в частности амфотерные окиси и гидроокиси, в большинстве случаев устойчивы к действию повышенных температур и ионизирующего излучения<sup>13</sup>.

Синтез неорганических ионообменников типа амфотерных окисей и гидроокисей отличается простотой<sup>14, 15, 16</sup>, и их стоимость на единицу емкости в большинстве случаев значительно ниже стоимости органических смол.

При использовании неорганических ионообменников для очистки и дезактивации различных промышленных растворов и сточных вод часто не требуется регенерации ионообменника, и его однократное использование дает эффективные результаты и экономически оправдано. Такие неорганические ионообменники, как гидроокиси циркония и урана

(а также фосфат циркония), характеризуются высокой избирательной способностью<sup>7</sup> и позволяют на колонках длиной в несколько сантиметров производить четкое разделение элементов одной и той же группы периодической системы.

Кроме ионообменной сорбции амфотерные окиси и гидроокиси обладают также способностью к химической<sup>17, 18, 19</sup> и молекулярной<sup>20</sup> сорбции.

Свойствами амфолитов обладают также некоторые окиси и гидроокиси, которые обычно не проявляют амфотерных свойств, например окись никеля<sup>21</sup>.

Основной недостаток рассматриваемых ионообменников состоит в том, что в большинстве случаев их емкость ниже емкости синтетических смол. Кроме того многие амфотерные окиси и гидроокиси растворяются в крепких растворах кислот и щелочей, что делает невозможным применение их при значительном изменении концентрации водородных ионов. Однако, если ионообменник представляет собой полимер сетчатой структуры, то он практически устойчив в любом диапазоне pH<sup>22</sup>.

Следует указать и на другие возможности использования сорбционных и ионообменных свойств окисей и гидроокисей металлов.

Ионообменная сорбция катионов и анионов, а также химическая сорбция на амфотерных окисях и гидроокисях, может служить методом изменения микрохимического состава поверхности окисных катализаторов и быть использована для регулировки каталитических свойств. Жабровой, Владимировой и Егоровым<sup>23</sup> было установлено, что введенные путем ионного обмена в окись цинка ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  увеличивали активность окисно-цинкового катализатора по отношению к реакции дегидрирования изопропилового спирта. Сорбция сульфата цинка на окиси цинка, напротив, значительно снижала скорость дегидрирования и увеличивала скорость дегидратации спирта.

Боресковым, Дзисько и Борисовой<sup>24</sup> было установлено снижение скорости дегидратации этилового спирта на окиси алюминия после сорбции едкого натра. Авторы объясняют это явление вытеснением ионами натрия атомов водорода гидроксильных групп, находящихся на поверхности катализатора.

Вопрос о влиянии ионов натрия, сорбированных поверхностью окисных катализаторов более сложного состава, поднимался в работах многих исследователей. Упомянем только некоторые из них. Битепаж<sup>25</sup> показала, что происходит отравление катализатора реакции крекинга ионами натрия и щелочных металлов, сорбированных путем катионного обмена на поверхности алюмосиликатных катализаторов.

Топчиевой<sup>26</sup> показана возможность изменения активности алюмосиликатных катализаторов (по отношению к различным реакциям) ионами натрия, вводимыми в одном случае из растворов хлористого и уксуснокислого натрия, а в другом — из раствора едкого натра.

Намечается применение ионного обмена для приготовления сорбентов с различными сорбционными свойствами, как например, силикагелей, у которых обменные гидроксил-ионы заменены на фтор-ионы<sup>27</sup>.

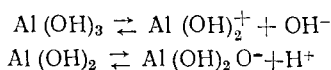
Нам представляется, что путем рационального использования анионо- и катионообменной способности гидроокисей и окисей, применяемых для приготовления катализаторов и сорбентов, можно дозировано вводить на поверхность те или иные количества примесей, что имеет большое значение для регулирования каталитической активности и сорбционных свойств.

Эффективным методом регулирования микрохимического состава поверхности многих амфотерных гидроокисей, используемых для приготовления катализаторов и сорбентов, может служить химическая необратимая сорбция электролитов.

## 2. СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА РАЗЛИЧНЫХ ОКИСЕЙ И ГИДРООКИСЕЙ

## А. окись и гидроокись алюминия

Окись и гидроокись алюминия изучалась в работах многих исследователей<sup>28-32</sup>. Никольский<sup>33</sup>, исследуя обмен ионов на гидроокиси алюминия, показал, что при этом происходит замещение гидроксил-ионов или протонов гидроокиси алюминия на катионы или анионы раствора. Этот обмен объясняется диссоциацией  $\text{Al}(\text{OH})_3$  по двум уравнениям:



Таким образом, гидроокись алюминия в зависимости от pH среды может быть как катионообменником (щелочная среда), так и анионообменником (кислая среда). В определенном диапазоне pH гидроокись алюминия может работать как амфотерный ионообменник.

На окиси алюминия были изучены различные хроматографические процессы<sup>34-39</sup> и установлены ряды, в которые располагаются катионы и анионы по сорбируемости на данной окиси. Это так называемые ряды Шваба<sup>40</sup> и Кубли<sup>41</sup>, найденные на окиси алюминия, стандартизированной по Брокману<sup>42</sup>. Аналогичные ряды для окиси алюминия установили Гапон и Шуваева<sup>43</sup>. Авторы трактуют обмен на алюминатной окиси алюминия, как обмен катионов с  $\text{Na}^+$  и обмен анионов с  $\text{NO}_3^-$  на кислой окиси алюминия. В катионообменной окиси алюминия функциональными группами служат группы  $\text{Na}^+$  в  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_x \cdot \text{AlO}_2^- \cdot \text{Na}^+$ ; при промывке катионообменной окиси алюминия азотной кислотой получается анионообменная окись алюминия с обменными группами  $\text{NO}_3^-$  в  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_x \cdot \text{AlO}^+ \cdot \text{NO}_3^-$ .

Установленное еще Швабом<sup>28, 29</sup> интересное явление совместной сорбции анионов с многозарядными катионами и катионов с многозарядными анионами Гапон и Шуваева<sup>43</sup> объясняют перезарядкой поверхности. Сорбция анионов с однозарядными катионами и сорбция катионов с однозарядными анионами авторами не обнаружена.

Фишер<sup>44</sup> и Умланд<sup>45</sup> разделяют сорбцию электролитов на окиси алюминия на эквивалентную и неэквивалентную\*. В первом случае сорбируется больше катионов, чем анионов (из раствора  $\text{CuCl}_2$ ) и раствор подкисляется. Эквивалентное количество катионов и анионов легко отмывается водой, а избыток сорбированных катионов не поддается отмывке. Этот избыток сорбированных катионов авторы объясняют обменом с ионами натрия (примесь в  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) или алюминия, причем избыток сорбированных катионов эквивалентен количеству перешедших в раствор ионов  $\text{Na}^+$  или  $\text{Al}^{3+}$ . Замена в поверхностном слое  $\text{Al}^{3+}$  на  $\text{H}^+$  (обработка  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0,1N раствором соляной кислоты) уменьшает сорбцию и делает ее эквивалентной. Это явление связывается с расположением катионов в ряду Шваба. Во втором случае наблюдается избыток сорбции анионов по сравнению с катионами, что объясняется обменом анионов с ионами  $\text{NO}_3^-$  или групп  $\text{OH}^-$ . Это явление наблюдалось для  $\text{NiCl}_2$  и  $\text{KCl}$ . Следует заметить, что избыток сорбции анионов или катионов авторы объясняют относительной силой связи (сорбируемости) катиона или аниона с ионообменником. Однако в той же работе Умланд<sup>45</sup>, а также Хайек и др.<sup>46</sup> указывают, что во многих случаях разделение ионов не может быть результатом только процессов ионного обмена или молекулярной сорбции. Наблюдаемые отклонения от экви-

\* Под термином «неэквивалентная сорбция» подразумевается такой вид сорбции, когда из раствора электролита катионы и анионы сорбируются в неэквивалентном количестве. Электронейтральность раствора и сорбента обеспечивается сорбцией или десорбцией посторонних ионов.

валентности сорбции и невоспроизводимость рядов могут быть объяснены реакциями осаждения слабо растворимых оснований и основных солей.

В противоположность Гапону<sup>43</sup>, который считает, что чистая окись алюминия не обладает ионообменными свойствами, Фишер<sup>44</sup> и Умланд<sup>45</sup> наблюдали сорбцию анионов и катионов на чистой окиси алюминия, что, по их мнению, связано с возникновением на поверхности данной окиси групп  $\text{OH}^-$  и  $\text{H}^+$ , способных к обмену.

Вознесенский и др.<sup>18</sup>, исследуя сорбцию радиоактивных цезия, стронция, церия и рутения, показали, что сорбция церия и рутения происходит при положительно заряженной поверхности гидроокиси алюминия путем обмена с потенциалоопределяющими ионами алюминия в первичном слое. Сорбция стронция идет при отрицательно заряженной поверхности за счет образования алюмината при высоких значениях pH (рис. 1). Цезий практически не сорбируется.

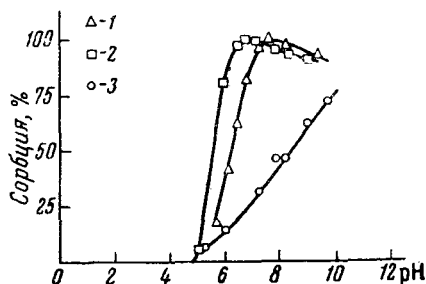


Рис. 1. Изотермы сорбции стронция, рутения и церия на гидроокиси алюминия<sup>18</sup>.

1 — Ce, 2 — Ru, 3 — Sr

На структуру и сорбционные свойства окиси и гидроокиси алюминия большое влияние оказывают условия приготовления данного сорбента. Так, гидроокись алюминия в момент образования состоит из аморфных частиц и является весьма активным сорбентом. В процессе старения происходят уплотнение и кристаллизация геля с уменьшением активной поверхности и сорбционной емкости<sup>47-50</sup>.

Ионообменные свойства окиси алюминия также зависят от условий приготовления. Варьируя условия приготовления, можно получить анионо- или катионообменную окись алюминия, а также окись алюминия с амфотерными ионообменными свойствами<sup>14, 15, 42, 43</sup>.

#### В. окись и гидроокись железа

Большое количество работ посвящено сорбции ионов на окиси и гидроокиси железа. Здесь прежде всего необходимо упомянуть серию работ Курбатова с сотрудниками<sup>51-61</sup>.

На основании результатов своих исследований, эти авторы пытаются дать количественную оценку сорбции двухзарядных катионов. Они рассматривают гидроокись железа как хемосорбент по отношению к стронцию, кальцию, барию, считая процесс обратимым и подчиняющимся закону действия масс, однако найденные ими закономерности вряд ли могут выразить общие правила сорбции на гидроокисях<sup>62</sup>.

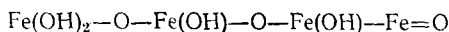
Исследуя сорбцию кобальта, цинка и радия на гидроокиси железа, Ратнер<sup>63, 64</sup> установил, что сорбция этих ионов носит характер вторичнообменный (ионный обмен во внешней обкладке двойного электрического слоя). При малых pH сорбция ничтожна и сильно увеличивается при pH 7.

По данным Вознесенского и других<sup>3</sup>, природа и механизм сорбции многозарядных ионов на гидроокиси железа иные, чем ионов щелочных и щелочноземельных металлов. В то время, как сорбция многозарядных катионов (иттрия, церия, прометия, рутения) происходит в значительной степени по всему объему осадка (внутренняя сорбция), ионы щелочноземельных металлов (стронция, кальция) сорбируются только на поверхности осадка (адсорбция). Десорбцию щелочноземельных элементов с гидроокиси железа осуществить сравнительно легко, а многовалентных элементов — трудно.

Можно рассматривать сорбцию многозарядных катионов как сорбцию на внутренних микротрещинах и микрокапиллярах<sup>65</sup>. С другой стороны, возможно, имеет место образование твердых растворов. Однако установить характер и вид сорбции на гидроокиси железа трудно, так как строение самого сорбента до сих пор дискутируется.

Условия осаждения и получения гидроокиси железа оказывают решающее влияние на ее структуру и сорбционную емкость<sup>47, 66-69</sup>.

По данным Краузе<sup>70</sup>, первоначально частицы гидроокиси железа имеют структуру



При полимеризации эти молекулы образуют комплексы из 40—50 атомов железа. В дальнейшем эти аморфные шарообразные частицы гидроокиси железа уплотняются и кристаллизуются<sup>47</sup>.

Пушкарев<sup>19</sup>, исследуя сорбцию радиоактивных цезия, стронция, церия и рутения на гидроокиси железа, показал, что сорбция рутения и церия имеет максимум при pH 3—6,5 и протекает на положительно заряженной поверхности путем обмена с потенциалопределяющими ионами железа в первичном слое. Сорбция стронция происходит при значительных pH и отрицательно заряженной поверхности с образованием феррита, цезий практически не сорбируется. Изотермы сорбции имеют вид, аналогичный изотермам сорбции на гидроокиси алюминия (рис. 1). Хотя такой механизм сорбции рутения и церия (обмен с потенциалопределяющими ионами железа) представляется весьма вероятным, можно привести ряд экспериментальных данных, ставящих под сомнение выводы Пушкарева. Необходимо отметить, что отрицательный заряд у частиц гидроокиси железа может появиться при  $\text{pH} > 3^{71}$ , и сорбция рутения и церия как потенциалопределяющих ионов становится маловероятной. Следует учитывать состояние микроколичеств радиоэлементов, с которыми проводились исследования (ионное или коллоидное состояние)<sup>72</sup>. Кроме того, до сих пор остается спорной природа потенциалопределяющих ионов гидроокиси железа. По данным разных авторов это ионы  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{FeO}^{+}$ <sup>73, 74, 75</sup>, или ионы водорода<sup>76, 77</sup>.

Каргин с сотрудниками<sup>76, 78</sup> исследовал процессы, происходящие при действии электролитов на золь  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Было установлено, что эти процессы сводятся к полной или частичной замене пептизирующей кислоты ( $\text{HCl}$ ) на кислоту ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), образующуюся в результате взаимодействия ( $\text{HCl}$ ) с прибавляемой солью ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Было также найдено, что сорбированные кислоты не взаимодействуют с  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с образованием солей железа вплоть до pH 3.

При малом исходном содержании  $\text{HCl}$ , сорбция  $\text{SO}_4^{2-}$  и вытеснение  $\text{Cl}^-$  приближаются к эквивалентным. По мере увеличения содержания тех или иных кислот наблюдается отклонение от эквивалентности тем больше, чем ниже равновесные значения pH.

Кроме рассмотренных работ, имеется ряд исследований других авторов, посвященных сорбции катионов на гидроокиси железа<sup>79-82</sup>.

Из рассмотренного материала следует, что окись и гидроокись железа, в зависимости от наличия тех или иных примесей концентрации электролитов и pH раствора, могут обладать как катионо-, так и анионообменными свойствами.

#### В. ДВУОКИСЬ ТИТАНА

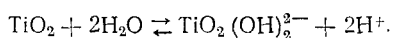
Амфотерные ионообменные свойства были установлены для двуокиси титана.

По данным Амфлета и сотрудников<sup>83</sup> двуокись титана проявляет анионообменные свойства в кислых и нейтральных растворах и катионообменные свойства в щелочных растворах. Наличие у двуокиси ти-

тана амфотерных ионообменных свойств Амфлет объясняет гидролизом данной окиси с образованием поверхностного слоя гидроокиси и ее диссоциацией по двум направлениям с образованием функциональных групп  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , способных к обмену, т. е. тем же механизмом, который предложен Никольским<sup>33</sup> для окиси алюминия.

Каргин<sup>84</sup> рассматривает коллоидную двуокись титана как сорбент, способный к молекулярной сорбции солей и кислот и отмечает, что сорбция нейтральных солей незначительна по сравнению с сорбцией кислот. Найдено, что из смеси двух кислот — серной и соляной — сорбируется преимущественно первая. При значительной равновесной концентрации  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (серная кислота образуется в результате реакции между содержащейся в золе  $\text{HCl}$  и добавляемым  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) зависимость сорбции ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  от pH раствора носит линейный характер. Сорбция ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  практически прекращается в области pH 6,5—7.

По данным Майдановской<sup>85</sup>, двуокись титана обладает катионообменной способностью. В воде двуокись титана гидролизует по реакции:



Функциональными группами, способными к катионному обмену, служат группы  $\text{H}^+$ .

#### г. окись и гидроокись циркония и ионообменники на их основе

Особый интерес представляют ионообменники на основе циркония. Они характеризуются значительной емкостью (порядка одного миллиграмм-эквивалента на грамм), что соответствует двум миллиграмм-эквивалентам на кубический сантиметр насыпного веса.

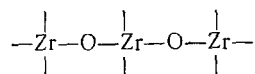
Иониты на основе циркония обладают исключительной избирательностью сорбции, что дает возможность на колонке длиной в несколько сантиметров, четко разделять элементы одной и той же группы периодической системы. Такие иониты имеют структуру трехмерного сетчатого полимера, в большинстве случаев устойчивого к действию кислот, щелочей, повышенной температуры и радиации. Поэтому этим перспективным ионообменникам в последнее время посвящено значительное количество работ.

Окись и гидроокись циркония при погружении в водный раствор диссоциируют по типу слабого основания и слабой кислоты<sup>83</sup>. Возникшие при диссоциации функциональные группы  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  способны к обмену на катионы и анионы раствора.

В нейтральных и кислых средах чистая гидроокись циркония действует, в основном, как анионообменник. Согласно данным Мерца<sup>86</sup>, в щелочных растворах гидроокись и окись циркония способны к катионному обмену. Типичные кривые ионного обмена на гидроокиси циркония приведены на рис. 2.

При обработке гидроокиси циркония фосфорной кислотой, катионообменная емкость сорбента увеличивается<sup>13, 87, 88</sup> (рис. 3). На этом же рисунке приведена зависимость катионообменной сорбции для цирконилхромата от pH раствора<sup>89</sup>. Фосфат циркония обладает сильнокислотной ионогенной группой. Сорбент не изменяет своих ионообменных свойств при 200° и имеет ярко выраженные избирательные свойства по отношению к однозарядным ионам. При помощи фосфата циркония легко разделяются, например, ионы рубидия и цезия.

В растворах цирконилхлората доказано существование полимерных цепей типа:



При действии на такой раствор многоосновной кислоты или ее соли, происходит сшивание полимерных цепей кислотными анионными мостиками, часть же кислоты или соли, присоединяясь к свободным валентностям, образуют функциональные группы, способные к обмену<sup>89</sup>. В случае, если кислота сильная, получают иониты со свойствами сильных катионообменников. Если кислота слабо диссоциирована, то при титровании циркониевых ионитов, содержащих в качестве функциональных групп данную кислоту, возникает резкая зависимость ионообменной сорбции от pH раствора, аналогичная такой же зависимости для слабых кислотных карбоксильных или фенольных органических ионитов.

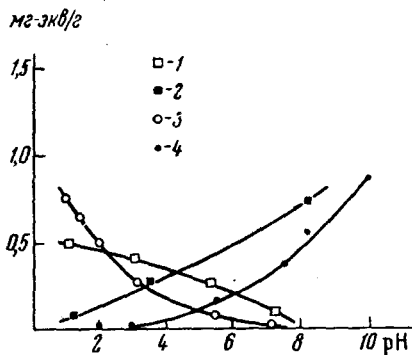


Рис. 2. Зависимость ионообменной емкости гидроокиси циркония и гидрата двуокиси олова от концентрации водородных ионов в растворе<sup>7, 86</sup>.  
1 и 2 —  $Zr(OH)_4$ ; 3 и 4 —  $SnO_2 \cdot 2H_2O$

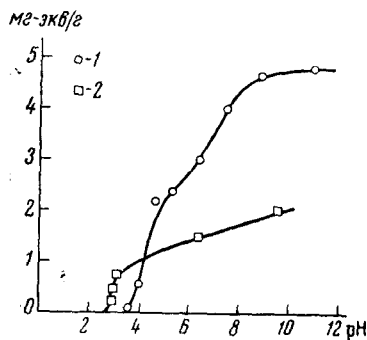
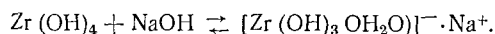
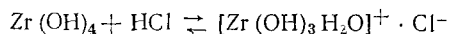


Рис. 3. Зависимость катионообменной емкости циркониевых ионитов от концентрации водородных ионов в растворе<sup>13, 89</sup>.  
1 — цирконилфосфат; 2 — цирконилхромат

Имеются две точки зрения о природе ионного обмена на циркониевых ионитах. Бреслер<sup>89</sup> считает, что обмен происходит по всему объему ионита и в определенном пределе не зависит от размеров зерна. При этом соблюдается пропорциональная зависимость между весом ионита и его емкостью. Однако в отличие от синтетических смол набухаемость ничтожна. С другой стороны, Краус<sup>7, 90, 91</sup> предполагает, что обмен на циркониевых ионитах происходит на поверхности сорбента, причем исключительная избирательность объясняется различной степенью доступности пор сорбента для разных ионов. С увеличением температуры сушки и прокаливания происходит частичное спекание пор, уменьшение работающей поверхности и ионообменной емкости сорбентов.

Можно предположить два возможных механизма ионного обмена на чистых окиси и гидроокиси циркония. По первому механизму обмен обусловлен диссоциацией гидроокиси циркония по кислотному или основному типу<sup>83</sup>. По второму механизму в кислой среде происходит взаимодействие кислоты с гидроксидом<sup>7</sup>. В результате реакции гидроксид-иона гидроокиси и протона кислоты образуется вода, которая, по мнению Крауса с сотрудниками, остается фиксированной в решетке или на ее поверхности. Решетка гидроокиси циркония заряжается положительно. Анион кислоты подтягивается к решетке, благодаря чему достигается электронейтральность как сорбента, так и раствора. Если анион кислоты не диффундирует в глубь решетки, а остается на ее поверхности, он способен обмениваться с другими анионами раствора и таким образом обеспечивает ионообменную емкость гидроокиси циркония. Аналогичное явление происходит в щелочной среде с той разницей, что решетка заряжается отрицательно, и сорбированные на поверхности ка-

тионы обуславливают катионообменную емкость. Эти схемы можно представить следующим образом:



Естественно, что чем меньше pH, тем больший положительный заряд содержит решетка и тем больше анионообменная емкость. Чем выше pH, тем больше отрицательный заряд решетки и тем выше катионообменная емкость. В некотором диапазоне концентрации водородных ионов возможны обе реакции.

На циркониевых ионитах фронтальным методом проведено разделение катионов и получены значительные коэффициенты обогащения<sup>89</sup>; элюитивным методом были разделены щелочные и щелочноземельные элементы, а также проведено разделение внутри каждой группы периодической системы. Для этой цели использовались гидроокись и окись циркония, вольфрамат, молибдат и фосфат циркония<sup>13</sup>.

#### д. окись и гидроокись цинка

Ионному обмену и сорбции на окиси и гидроокиси цинка посвящено значительно меньше работ, чем этим же процессам на типичных неорганических сорбентах и ионообменниках (гидроокиси железа, алюминия, циркония и т. д.). Это объясняется, с одной стороны, малой ионообменной емкостью окиси и гидроокиси цинка, с другой — растворимостью окисно-цинковых сорбентов как в кислых, так и в щелочных растворах. В работе Майдановской<sup>85</sup> показано, что окись цинка сорбирует из нейтральных, слабокислых и слабощелочных растворов катионы калия и бария, причем сорбция относится к типу электрохимической. Сорбция анионов из раствора авторами не фиксировалась.

Изучению сорбции гидроксил-ионов и протонов на гидроокиси цинка посвящена работа Тевари<sup>92</sup>. Гидроокись цинка получалась взаимодействием между солью цинка ( $\text{ZnCl}_2$ ) и щелочью ( $\text{NaOH}$ ). В зависимости от избытка или недостатка того или иного компонента изменялись сорбционные свойства гидроокиси цинка. Гидроокись цинка, приготовленная при избытке  $\text{NaOH}$ , сильнее всего сорбировала  $\text{H}^+$ .

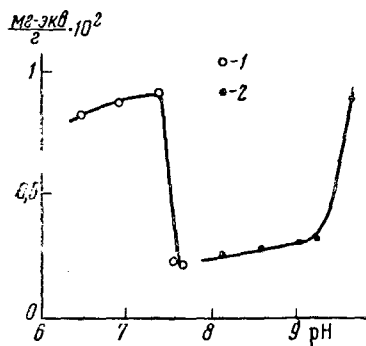


Рис. 4. Зависимость катионной и анионообменной емкости окиси цинка от концентрации водородных ионов в растворе:  
1 — анионный обмен ( $\text{Cl}^-$ ); 2 — катионный обмен ( $\text{Na}^+$ )<sup>17 23</sup>

Гидроокись цинка, осажденная при недостатке  $\text{NaOH}$ , сильнее всего сорбировала  $\text{OH}^-$ . Жаброва с сотрудниками<sup>17, 23</sup> установила, что окись цинка является амфотерным ионитом с функциональными группами типа слабой кислоты в щелочных растворах и типа слабого основания в кислых растворах (рис. 4). В нейтральной области pH окись цинка может проявлять как катионо-, так и анионообменные свойства. Диапазон ионного обмена на окиси цинка ограничен узкими рамками pH от 6,5 до 9,5. При  $\text{pH} \geq 9,5$  происходит образование различных цинкатов. В кислой области ( $\text{pH} \leq 6,5$ ) возможно существование основных солей переменного состава. Установлено также наличие молекулярной сорбции из растворов нейтральных солей значительной концентрации, например, из раствора сульфата цинка<sup>23</sup>.



Е. ГИДРАТ ДВУОКСИ ОЛОВА; ОКСИ И ГИДРООКСИ  
НЕКОТОРЫХ ДРУГИХ МЕТАЛЛОВ

По данным Мерца, гидрат двуокиси олова обладает в кислых средах анионообменными свойствами<sup>86</sup>. В качестве подвижных ионов гидрат двуокиси олова содержит гидроксил-ионы, которые замещаются на эквивалентное количество анионов раствора. При  $pH > 7$  гидрат двуокиси олова обладает, в основном, катионообменными свойствами (рис. 2). Краус с сотрудниками<sup>7</sup> считают, что гидрат двуокиси олова начинает работать как катионообменник при  $pH > 3$  (рис. 2). В литературе описаны также ионообменные свойства окиси и гидроокиси урана, окисей тория, вольфрама и некоторых других окисей и гидроокисей<sup>7, 83</sup>.

3. ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМА ИОННОГО ОБМЕНА НА ОКИСЯХ  
И ГИДРООКИСЯХ

Ионообменные свойства амфотерных окисей и гидроокисей, как правило, определяются двумя факторами.

Во-первых, они зависят от состава и строения сорбента. Наличие примесей может резко изменять емкость и избирательность ионообменника. Большое влияние на избирательность сорбции может оказывать строение сорбента. Так, кристаллические сорбенты обладают несравненно большей избирательностью по сравнению с аморфными.

Во-вторых, ионообменные свойства амфотерных окисей и гидроокисей зависят от параметров раствора, важнейшим из которых является концентрация водородных ионов. Так как большинство рассматриваемых нами ионообменников является слабыми основаниями и слабыми кислотами, то эта зависимость проявляется очень резко.

Закономерности ионного обмена на гидроокисях и окисях качественно можно объяснить с точки зрения двух возможных механизмов ионного обмена.

По первому механизму функциональными группами, способными к обмену, являются группы  $H^+$  и  $OH^-$  на поверхности или в объеме окиси и гидроокиси. Такой механизм ионного обмена рассматривается рядом авторов<sup>17, 33, 83</sup>. В этом случае, как правило, наблюдается резкая зависимость обменной сорбции от  $pH$  раствора. Действительно, реакция диссоциации по кислотному или основному типу с переходом во внешнюю обкладку двойного электрического слоя протонов или гидроксил-ионов определяется в первую очередь  $pH$  раствора.

Второй механизм ионного обмена относится к окисям и гидроокисям, обладающим значительной примесной емкостью<sup>43, 44, 45</sup>. Примеси могут быть заранее фиксированы или образуются при контакте сорбента с раствором. В этом случае амфотерная окись или гидроокись служит жестким нерастворимым или малорастворимым скелетом (часто это трехмерный сетчатый полимер), на котором фиксированы функциональные группы, способные к обмену. В зависимости от характера функциональных групп эти сорбенты могут быть слабыми или сильными ионообменниками. В ряде случаев такие ионообменники имеют емкость большую, чем чистые окиси и гидроокиси.

В случае, когда функциональные группы сильно диссоциированы, наблюдается слабая зависимость количества сорбированных ионов от  $pH$  раствора.

Если с качественной точки зрения теория ионного обмена на окисях и гидроокисях удовлетворительно объясняет и подтверждает экспериментальные данные, то четкая количественная теория обмена на рассматриваемых сорбентах до сих пор отсутствует. Отдельные попытки разработки такой теории на определенных сорбентах вряд ли могут выявить общие закономерности<sup>62</sup>.

Отсутствие теории ионного обмена на окисях и гидроокисях главным образом объясняется трудностью систематизации экспериментального материала и четкого разделения ионного обмена от других сорбционных процессов (что не всегда представляется возможным).

На рассматриваемых сорбентах, кроме ионообменных процессов, имеют место процессы молекулярной и химической сорбции.

Зачастую данные разных авторов, полученные на одних и тех же окисях и гидроокисях, в одном и том же диапазоне pH и концентраций электролитов значительно отличаются, очевидно, вследствие различных условий приготовления данных сорбентов, захвата примесей и т. д.

В таблице сведены данные по ионному обмену на гидрате двуокиси олова, гидроокисях циркония, цинка и других металлов.

Рассматривая ионный обмен на амфотерных окисях и гидроокисях с количественной точки зрения, необходимо отметить следующее. Ионообменная емкость чистого сорбента в основном определяется степенью его диссоциации по кислому или основному типу.

Пусть  $\alpha_1$  или  $\alpha_2$  степень диссоциации гидроокиси по кислому или основному типу на границе гидроокись — раствор. Функциональные группы  $H^+$  или  $OH^-$ , обуславливающие ионообменные свойства, находятся во внешней оболочке двойного электрического слоя. Степень диссоциации  $\alpha_1$  или  $\alpha_2$  является функцией pH раствора, концентрации ионов, ионной силы, природы растворителя, температуры и т. д. Если обмен происходит только на поверхности сорбента, то полная ионообменная емкость при заданных условиях (pH, концентрация ионов, температура и т. д.) будет равна

$$\Gamma = \alpha \cdot N \cdot S \quad (1)$$

где:  $\Gamma$  — обменная емкость, отнесенная к 1 г сорбента;  $\alpha$  — степень диссоциации,  $N$  — число молекул гидроокиси на единице поверхности,  $S$  — удельная поверхность сорбента.

ТАБЛИЦА  
Емкость по катионному и анионному обмену различных амфотерных гидроокисей и окисей

Сорбент	Катионный обмен (емкость в мг-экв/г)							Анионный обмен (емкость в мг-экв/г)							Ссылки на литературу
	pH 1	pH 3	pH 5	pH 7	pH 9	pH 11	pH 13	pH 1	pH 3	pH 5	pH 7	pH 9	pH 11	pH 13	
Zr(OH) <sub>4</sub>	0	0,25	0,4	0,6	0,9	—	—	1	0,9	0,8	0,6	0	0	0	86
Zr(OH) <sub>4</sub>	0	0	0,03	0,1	0,25	0,5	—	1	0,8	0,4	0,1	0	0	0	7
ZrO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	—	1,15	0,8	0,6	0,4	0,2	0,1	0	88
SnO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0	0	0,15	0,3	0,65	—	—	0,8	0,25	0,1	0,05	0	0	0	7
SnO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0,05	0,35	0,5	0,7	0,8	—	—	0,5	0,4	0,3	0,2	0	0	0	86
ThO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	1	0,75	0,5	0,15	0	0	88
Fe(OH) <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,07	0,13	pH 9,4 0,077	—	—	93
Zn(OH) <sub>2</sub>	0	0	0	pH 8 2,5·10 <sup>-3</sup>	2,7·10 <sup>-3</sup> pH 9,55·10 <sup>-3</sup>	—	—	—	—	—	8·10 <sup>-3</sup>	pH 7,75 2·10 <sup>-3</sup>	0	0	17

В случае, если обмен идет по всему объему сорбента, уравнение (1) принимает вид

$$\Gamma = \alpha \cdot M \cdot V \quad (2)$$

где  $M$  — число молекул гидроокиси в единице объема;  $V$  — удельный объем сорбента.

При рассмотрении уравнений (1) и (2) делается предположение, что объем сорбента, число молекул гидроокиси на единицу объема или удельной поверхности, а также сама удельная поверхность и удельный объем остаются постоянными величинами, не зависящими от pH раствора, концентрации ионов, ионной силы, температуры и т. д. Входящая в уравнения (1) и (2) переменная функция  $\alpha$  многих аргументов в настоящее время не может быть определена расчетным путем.

Нам представляется возможным экспериментальное определение степени диссоциации через измерение емкости двойного электрического слоя при различных начальных условиях. Однако, хотя емкость двойного слоя и степень диссоциации не однозначно связаны между собой, этот способ в первом приближении может дать положительные результаты при умеренных концентрациях электролитов и pH растворов, близких к нейтральным.

Ионный обмен на амфотерных окисях и гидроокисях имеет характер гетерогенной химической реакции на границе двойного электрического слоя. Из этих представлений Никольским на основе закона действия масс было выведено уравнение для обмена двух разновалентных ионов<sup>94</sup>:

$$\frac{f'^{1/z_1} \cdot g_{M_1}^{1/z_1}}{f'^{1/z_2} \cdot g_{M_2}^{1/z_2}} = K \frac{f_{M_1}^{1/z_1} \cdot c_{M_1}^{1/z_1}}{f_{M_2}^{1/z_2} \cdot c_{M_2}^{1/z_2}} \quad (3)$$

где  $g$  — концентрация иона в твердой фазе;  $c$  — концентрация иона в растворе;  $f'$  — коэффициент активности иона в твердой фазе;  $f$  — коэффициент активности иона в растворе;  $z$  — валентность иона;  $M$  — индекс иона;  $K$  — константа ионного обмена.

Как показала экспериментальная проверка<sup>96</sup>, константа  $K$  этого уравнения сохраняет постоянное значение в широком диапазоне концентраций сорбируемых ионов.

Определение коэффициентов активности ионов в твердой фазе в настоящее время не представляется возможным. Однако для таких ионообменников как чистые окиси или гидроокиси концентрация ионов в твердой фазе в большинстве случаев мала, и коэффициенты активности в первом приближении можно принять равными единице.

Участие в ионообменном процессе ионов  $H^+$  и  $OH^-$  часто делает затруднительной обработку экспериментальных результатов по какому-либо уравнению ионного обмена. Энергия связи протона и гидроксил-иона с сорбентом намного больше энергии связи других ионов. Протон и гидроксил-ион проникают в глубь сорбента и могут прочно там удерживаться<sup>97</sup>. Кроме того, при участии протона или гидроксил-иона в ионном обмене, изменяется pH раствора до и после обмена, что влечет за собой изменение константы в уравнениях ионного обмена (например,  $K$  в уравнении (3)).

Анализируя литературные данные, можно сделать вывод, что на амфотерных окисях и гидроокисях возможны сорбционные процессы: 1) ионный обмен в первичном слое с потенциалопределяющими ионами (катионный в кислой, анионный в щелочной среде); 2) ионный обмен во внешнем (вторичном) слое (анионный в кислой, катионный в щелочной среде); 3) совместный анионный и катионный обмен во внешнем слое (вблизи изоэлектрической точки); 4) химическая сорбция в кислой среде с образованием основных солей и других поверхностных соединений;

5) химическая сорбция в щелочной среде с образованием алюминатов, ферритов, цинкатов и других соединений; 6) молекулярная сорбция при больших концентрациях электролита и pH, близких к нейтральным; 7) обмен катионов и анионов в молекулах, сорбированных по типу молекулярной сорбции на катионы и анионы раствора; 8) совместная сорбция анионов с многовалентными катионами и катионов с многозарядными анионами, связанная с перезарядкой поверхности.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ан. Н. Несмеянов, Н. П. Руденко, А. В. Лапицкий, Получение радиоактивных изотопов, Госхимиздат, 1954.
2. И. А. Коршунов, А. И. Шафиев, Ж. неорг. хим., **3**, 100 (1958).
3. С. А. Вознесенский, Г. А. Середа, П. Ф. Долгих, Л. И. Басков, Вторая Международная конференция по мирному использованию атомной энергии, Женева, Доклады советских ученых, **4**, 189 (1958).
4. К. А. Большаков, А. Р. Авдонин, В. Т. Борщев, Ф. В. Раузен и др., Там же, **4**, 195 (1958).
5. C. P. Straub, W. I. Lacy, Conference de Geneve P/311 (1958).
6. R. I. Morton, C. P. Straub, Reactor operational problems, **11**, 1—9, Pergamon Press, New York, 1957.
7. Краус, Филипс, Карлсон, Джонсон, Вторая Международная конференция по мирному использованию атомной энергии, Женева, Доклады иностранных ученых, **5**, 252 (1958).
8. Е. Н. Гапон, В. В. Рачинский, Сб. Исследования в области хроматографии, Изд. АН СССР, М., 1952, стр. 30.
9. К. Ф. Лазарев, С. М. Гращенко, Радиохимия, **1**, 4, 493 (1953).
10. J. C. Bresee, J. R. Flanagan, J. H. Goode, C. D. Watson, J. S. Watson, Nuclonics, **14**, 9, 75 (1956).
11. G. I. Cathers, Radiation Damage to Radiochemical Processing Reagents, Paper 548, Geneva Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy, 1955.
12. Кэзерс, Первая Международная конференция по мирному использованию атомной энергии, доклад № 743, Женева, 1955.
13. Амфлет, Вторая Международная конференция по мирному использованию атомной энергии, Женева, Доклады иностранных ученых, **5**, 241 (1958).
14. В. В. Рачинский, Т. Б. Гапон, Хроматография в биологии, Изд. АН СССР, М., 1950, стр. 31.
15. Н. А. Фукс, Зав. лаб., **8**, 878 (1950).
16. K. Kraus, H. Ph. Clips, J. Am. Chem. Soc., **77**, 4508 (1955).
17. Г. М. Жаброва, Е. В. Егоров, Радиохимия, **1**, 5, 538 (1959).
18. С. Н. Вознесенский, В. В. Пушкарёв, В. Ф. Багрецов, Ж. неорг. хим., **3**, 235 (1958).
19. В. В. Пушкарёв, Там же, **1**, 178 (1956).
20. В. А. Каргин, Успехи хим., **8**, 298 (1939).
21. Н. Г. Ключкина, Коллоидн. журн., **21**, 292 (1959).
22. Е. Б. Тростянская, Сб. Ионный обмен и его применение, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 17.
23. Г. М. Жаброва, Усп. хим., **24**, 598 (1955); Г. М. Жаброва, В. И. Владимиров, Е. В. Егоров, ЖФХ, **33**, 2442 (1959).
24. Г. К. Боресков, В. А. Дзиско, М. С. Борисова, ЖФХ, **27**, 1172 (1953).
25. Ю. А. Битепаж, ЖОХ, **17**, 199 (1947).
26. К. В. Топчиева, Уч. зап. МГУ, **174**, 75 (1955).
27. И. Е. Неймарк, Р. Ю. Шейнфайн и Л. Г. Свинцова, Сб. Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел, Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 128.
28. G. M. Schwab, Dattler, Angew. Chem., **50**, 691 (1937).
29. G. M. Schwab, A. N. Ghosh, Angew. Chem., **52**, 666 (1939).
30. L. Sacconi, Disc. Faraday Soc., **7**, 173 (1949).
31. I. A. Dean, Anal. Chem., **23**, 202 (1951).
32. П. Н. Коваленко, Уч. записки Ростовского н/Д Гос. ун-та, **40**, 23 (1958).
33. Б. П. Никольский, ЖФХ, **5**, 266 (1934).
34. O. Erämeistä, Th. G. Saham, V. Kanula, Ann. Acad. Sci. Fennica, **57**, Paper 3 (1940).
35. K. Lindner, Ztschr. Elektrochem., **54**, 421 (1950).
36. F. Nydahl, L. A. Gustafsson, Acta Chem. Scand., **7**, 143 (1953).
37. S. N. Tewaris, S. Ghosh, Kolloid. Ztschr., **130**, 167 (1953).
38. W. Noddack, E. Bankman, Ztschr. Elektrochem., **58**, 725 (1954).
39. K. R. Kar, J. Scient. and Ind. Res., **BC17**, № 5, 175 (1958).
40. G. M. Schwab, K. Jockers, Angew. Chem., **50**, 546 (1937).
41. H. Kubli, Helv. Chim. Acta, **30**, 435 (1947).

42. H. Brokman, H. Scholder, Ber., **74**, 73 (1941).
43. Е. Н. Гапон, Г. М. Шуваева, Сб. Исследования в области хроматографии, Изд. АН СССР, М., 1952, стр. 41.
44. W. Fischer, A. Kulling, Ztschr. Elektrochem., **60**, № 7, 680 (1956).
45. F. Umland, C. Engel, Там же, **63**, № 4, 510 (1959).
46. E. Hayek, F. Lorenz, H. Schimann, H. Ude, Monatsh. Chem., **90**, 1, 49 (1959).
47. С. А. Левина, Н. Ф. Ермоленко, Изв. АН БССР, **1**, 407 (1954); Коллоидн. журн., **17**, 4, 287 (1955).
48. М. А. Пионтковская, Я. В. Жигайло, Л. А. Еременко, И. Е. Неймарк, Коллоидн. журн., **21**, 347 (1959).
49. И. В. Кротов, ДАН, **108**, 263 (1956).
50. П. В. Рувимский, Коллоидн. журн., **21**, 351 (1959).
51. М. Н. Kurbatov, J. Phys. Chem., **36**, 1241 (1932).
52. I. D. Kurbatov, M. N. Kurbatov, Phys. Rev., **69**, 60 (1945).
53. М. Н. Kurbatov, I. D. Kurbatov, Там же, **71**, 466 (1947).
54. М. Н. Kurbatov, I. D. Kurbatov, Fu Chim - Gu. J. Chem. Phys., **16**, 87 (1948).
55. М. Н. Kurbatov, I. D. Kurbatov, J. Am. Chem. Soc., **71**, 1923 (1949).
56. М. Н. Kurbatov, I. D. Kurbatov, Там же, **71**, 858 (1949).
57. М. Н. Kurbatov, I. D. Kurbatov, G. B. Wood, J. Chem. Phys., **19**, 258 (1951).
58. М. Н. Kurbatov, I. D. Kurbatov, J. Phys. Chem., **55**, 1171 (1951).
59. М. Н. Kurbatov, I. D. Kurbatov, G. B. Wood, J. Phys. Chem., **56**, 698 (1952).
60. М. Н. Kurbatov, I. D. Kurbatov, J. Am. Chem. Soc., **69**, 438 (1947).
61. I. D. Kurbatov, Там же, **67**, 1923 (1945).
62. И. Е. Старик, Сб. Изотопы и излучения в химии, Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 382.
63. А. П. Ратнер, Докторская диссертация, РИАН СССР, Л., 1948.
64. А. П. Ратнер, З. Н. Симоняк. Сборник работ по радиохимии, Изд. ЛГУ, 1955, стр. 17.
65. С. Е. Бреслер, Радиоактивные элементы, Техтеориздат, М., 1957, стр. 111.
66. И. Е. Неймарк, И. Б. Синякова, Коллоидн. журн., **21**, 340 (1959).
67. И. Е. Неймарк, Усп. хим., **25**, 748 (1956).
68. И. Е. Неймарк, Р. Ю. Шейнфайн, Коллоидн. журн., **15**, 145 (1953).
69. Ю. М. Глазман, Д. Н. Стражеско, Н. А. Бискалова, Ж. неорг. хим., **3**, 115 (1958).
70. S. Krause, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **204**, 20 (1932).
71. И. Е. Старик, Ф. Е. Старик и А. И. Аполлонова, Ж. неорг. хим., **3**, 121 (1958).
72. И. Е. Старик, Основы радиохимии, Изд. АН СССР, М.—Л., 1959, стр. 366.
73. H. Freundlich, Kapillarchemie, **13**, 2, 94 (1932).
74. В. Н. Крестинская, З. В. Хакимов, ЖОХ, **14**, 70 (1944).
75. Г. Р. Кройт, Коллоиды, ОНТИ, Л., 1936, стр. 95.
76. В. А. Каргин, В. В. Киселева, ЖФХ, **12**, 461 (1938).
77. В. Ф. Усть-Качканцев, Коллоидн. журн., **15**, 394 (1953).
78. В. А. Каргин, Г. В. Климовицкая, ЖФХ, **12**, 467 (1938).
79. В. Н. Крестинская, ЖОХ, **13**, 780 (1943).
80. В. Н. Крестинская, З. В. Хакимов, ЖОХ, **14**, 70 (1944).
81. О. И. Дмитриенко, В. А. Каргин, А. А. Рябинина, Коллоидн. журн., **13**, 31 (1951).
82. Ю. М. Глазман, Д. Н. Стражеско, Б. Э. Тартаковская, Коллоидн. журн., **15**, 161 (1953).
83. C. Amphlett, L. McDonald, M. Redman, J. inorg. Nucl. Chem., **6**, 220 (1958).
84. В. А. Каргин, П. С. Толстая, ЖФХ, **13**, 211 (1939).
85. Л. Г. Майдановская, В. В. Соколов, Ф. К. Волюнец, Труды ТГУ, **126**, 171 (1954).
86. E. Merz, Ztschr. Elektrochem., **63**, № 2, 288 (1959).
87. K. A. Kraus, H. D. Phillips, J. Am. Chem. Soc., **78**, 3, 694 (1956).
88. C. Amphlett, L. McDonald, M. Redman, J. inorg. Nucl. Chem., **6**, 220 (1958).
89. С. Е. Бреслер, Ю. Д. Синочкин, А. И. Егоров, Д. А. Перунов, Радиохимия, **1**, 507 (1959).
90. K. A. Kraus, H. O. Phillips, J. Am. Chem. Soc., **78**, 249 (1956).
91. K. A. Kraus, T. A. Carlson, K. S. Johnson, Nature, **177**, 1128 (1956).
92. S. N. Tewari, Kolloid Ztschr., **149**, 2—3, 65 (1956).
93. С. А. Дуров, Н. И. Перова, Изв. ВУЗ., (Иваново), Химия и химическая технология, **2**, № 1, 64 (1959).
94. Б. П. Никольский, Почвоведение, **29**, 180 (1934).
95. Б. П. Никольский, В. И. Парамонова, Усп. хим., **8**, 1535 (1939).
96. К. М. Салдазе, Сб. Исследования в области ионообменной хроматографии, М., Изд. АН СССР, 1957, стр. 38.
97. Б. П. Никольский, Ж. неорг. хим., **3**, 59 (1958).

Ин-т физической химии АН СССР

и

Ин-т химической физики АН СССР