

Ионный обмен на неорганических сорбентах

А.Б.Ярославцев

Высший химический колледж Российской академии наук
125190 Москва, Миусская площадь, 9, факс (095) 200–4204

Обсуждены основные закономерности термодинамики и кинетики ионообменных процессов в неорганических ионитах. Обобщены литературные данные по ионообменным свойствам оксидных систем, глобулярных гидратов и солей поливалентных катионов. Рассмотрены методы осуществления ионообменных процессов и особенности их протекания на типичных неорганических ионообменных материалах.

Библиография — 306 ссылок.

Оглавление

I. Введение	641
II. Термодинамика ионного обмена	641
III. Кинетика ионного обмена	645
IV. Основные типы неорганических ионообменных веществ	647
V. Заключение	656

I. Введение

Ионный обмен на неорганических веществах характерен для многих природных и производственных процессов. Еще до того как было доказано существование ионов как таковых, обнаружили, что при обработке образцов почвы растворами солей аммония происходит обратимое выделение солей кальция.^{1,2} Было установлено, что это обусловлено наличием в почвах ряда глинистых минералов. Позже получили первые синтетические ионообменные материалы — аморфные алюмосиликаты натрия, успешно применявшиеся для уменьшения жесткости воды.³ Аморфные и кристаллические вещества такого типа, названные цеолитами, в течение длительного времени были основным объектом для исследования ионообменных процессов. Существенным недостатком цеолитов оказалась низкая стабильность при работе в сильноокислых и щелочных растворах. Это побудило химиков начать поиск новых материалов с аналогичными свойствами. Синтетические ионообменники на полимерной матрице — ионообменные смолы⁴ — быстро вытеснили неорганические аналоги.

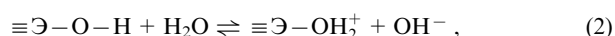
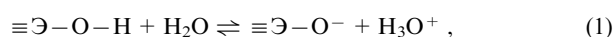
Интерес к неорганическим сорбентам стал возрождаться лишь в начале 1960-х годов. Это было связано с тем, что для различных отраслей промышленности потребовались ионообменники, обладающие достаточно высокой термостабильностью, устойчивостью к ионизирующему излучению; кроме того, у некоторых неорганических сорбентов был обнаружен экстремально высокий коэффициент распределения даже для сравнительно трудно разделяемых катионов щелочных элементов. После синтеза Клиарфильдом и Стинесом мелкокристаллического кислого фосфата циркония,⁵ и в настоящее время являющегося одним из наиболее известных неорганических ионообменников, поток работ, посвященных ионному

обмену на неорганических материалах, существенно увеличился. Кристаллический фосфат циркония отличается значительно более высокими устойчивостью по сравнению с аморфными образцами и сорбционной емкостью по сравнению с цеолитами. Используя его, можно наблюдать структурные изменения вещества в ходе обмена. Последнее стимулировало ряд чисто исследовательских работ.

Однако следует отметить, что обобщающих публикаций по изучению неорганических ионитов сравнительно немного. Среди таковых можно выделить монографию Амфлета,⁶ работу⁷ под редакцией Клиарфильда, а также обзор последнего⁸, посвященные в основном описанию свойств различных классов ионообменных веществ. Остальные публикации носят более частный характер. Целью данного обзора является обобщение термодинамических и кинетических представлений о ионном обмене на неорганических матрицах, а также рассмотрение на основе этого данных о свойствах различных соединений, причем акцент сделан на результаты, не вошедшие в обзорные публикации.

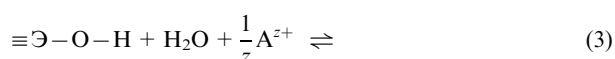
II. Термодинамика ионного обмена

При контакте с водным раствором веществ, содержащих доступные для обмена H^+ и OH^- группы фрагментов $\equiv E-O-H$, в системе устанавливается равновесие, определяющееся протеканием следующих реакций:



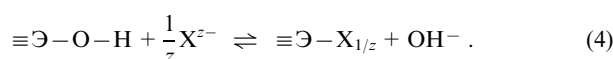
где E — поливалентный элемент.

В результате весь объем вещества или некоторая его часть приобретают отрицательный или положительный заряд, появляется возможность сорбировать из раствора катионы или анионы



А.Б.Ярославцев. Доктор химических наук, профессор ВХК РАН. Телефон (095) 978–8527, e-mail: yaroslav@ionchran.msk.ru. Область научных интересов: катионная подвижность в твердых телах.

Дата поступления 19 февраля 1997 г.



Склонность вещества к проявлению катионо- или анионообменных свойств в первую очередь определяется кислотностью групп $\equiv \text{Э}-\text{O}-\text{H}$. Известно, что кислый фосфат циркония $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ содержит группировки O_3POH , протонакцепторная способность которых понижена за счет координации их катионом со значительной поляризующей способностью. Эти группы склонны лишь к диссоциации по реакции (1), и соединение проявляет только катионообменные свойства.^{8,9} Гидроксилатаптиты $[\text{Ca}_x(\text{PO}_4)_y(\text{OH})_{2x-3y}]$ и гидрогелциты состава $\text{M}_3^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{OH})_8 + \text{X}_{1/z}^{z-}$ или $[\text{M}_2^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{OH})_6] + \text{X}_{1/z}^{z-}$ (см.¹⁰), а также некоторые сложные оксиды¹¹ диссоциируют в соответствии с реакцией (2), поэтому данные вещества проявляют анионообменные свойства. Наконец, для ряда соединений характерны оба типа диссоциации. В первую очередь это относится к обширному классу гидратированных оксидов элементов третьей и четвертой групп периодической системы, таких как алюминий, галлий, олово, цирконий. Степень превращения для реакций (1)–(4) и сама ионообменная емкость этих соединений существенно зависят от метода синтеза последних и кислотности среды. Анализ зависимостей ионообменной емкости гидратированных оксидов от pH среды, приведенных на рис. 1, показывает, что положение точки эквивалентности в ряду гидроксидов циркония, олова, кремния понижается от ~ 7 к ~ 6 и ~ 2 в строгом соответствии с понижением основности этих соединений, а для $\text{HSbO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ обмен анионов вообще не характерен. Поскольку неорганические сорбенты отличаются высокой селективностью, положение точки эквивалентности зависит также и от природы сорбируемых ионов.

Следует заметить, что среди неорганических материалов, использующихся в качестве ионообменников, значительно больше распространены катионообменные, чем анионообменные. Анионы имеют больший радиус, и это создает стерические препятствия для внедрения их в объем образца. Кроме того, для проявления веществом анионообменной активности оно должно содержать гидроксильные группы или иметь возможность замещать на них анионы. Однако соли поливалентных элементов, OH-группировки которых чаще обладают отчетливо выраженными кислотными свойствами, более склонны к сорбции катионов. На основании этого термодинамические закономерности ионного обмена далее будут рассматриваться на примере катионов.

Для реакции (3), протекающей через стадию образования твердого раствора состава $x\text{R}-\text{O}-\text{A}_{1/z} \cdot y\text{R}-\text{O}-\text{H}$, термодинамическая константа равновесия может быть представлена выражением

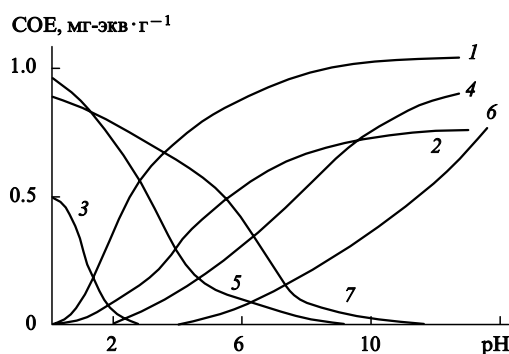


Рис. 1. Зависимость сорбционной обменной емкости (COE) гидратированных оксидов сурьмы (1), кремния (2, 3), олова (4, 5) и циркония (6, 7) от pH среды при сорбции ионов натрия (1, 2, 4, 6) и хлора (3, 5, 7). Построено по данным работ^{12,13}.

$$K_a = \frac{a(\text{H}_3\text{O}^+)_p a(\text{A}^{z+})_{tw}}{a(\text{H}_3\text{O}^+)^z_{tw} a(\text{A}^{z+})_p}, \quad (5)$$

где a — активности соответствующих катионов в растворе (р) и твердой фазе (тв). Представив активность как произведение концентрации (c) на коэффициент активности (γ), получим

$$K_a = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+)_p \gamma(\text{H}_3\text{O}^+)_p c(\text{A}^{z+})_{tw} \gamma(\text{A}^{z+})_{tw}}{c(\text{H}_3\text{O}^+)^z_{tw} \gamma(\text{H}_3\text{O}^+)^z_{tw} c(\text{A}^{z+})_p \gamma(\text{A}^{z+})_p}, \quad (6)$$

или, для концентрационной константы равновесия

$$K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_p^z [\text{A}^{z+}]_{tw}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{tw}^z [\text{A}^{z+}]_p} = \quad (7)$$

$$= \frac{K_a \gamma(\text{H}_3\text{O}^+)_p^z \gamma(\text{A}^{z+})_p}{\gamma(\text{H}_3\text{O}^+)^z_{tw} \gamma(\text{A}^{z+})_{tw}}.$$

Некоторая сложность заключается в том, что коэффициенты активности катионов в твердой фазе трудно найти. В то же время для определения термодинамических функций реакции обмена необходимо знание термодинамической константы равновесия. Гейнс и Томас¹⁴ предложили для этого использовать следующую процедуру. Вначале рассчитывают так называемую «смешанную» константу равновесия

$$K_{ac} = \frac{a(\text{H}_3\text{O}^+)_p N(\text{A}^+)_p}{N(\text{H}_3\text{O}^+)^z_{tw} a(\text{A}^+)_p}, \quad (8)$$

где N — мольная доля соответствующего катиона в твердой фазе. Величину термодинамической константы находят из соотношения

$$\ln K_a = \int_0^1 \ln K_{ac} dN(\text{A}^+)_{tw} \quad (9)$$

Следует заметить, что константа равновесия обмена чаще всего не является постоянной величиной, вследствие изменения энтропии системы при загрязнении катионной подрешетки исходного вещества или продукта микроколичествами примеси на начальных и заключительных стадиях

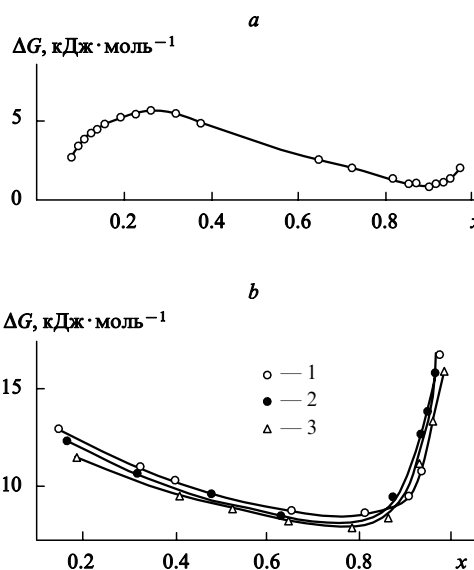


Рис. 2. Зависимость энергии Гиббса от степени замещения протона (x) в $\text{K}_x\text{H}_{1-x}\text{Ta}(\text{PO}_4)_2$. Построено по данным работ^{15–18}. a — полная кривая, b — при титровании щелочью продукта взаимодействия $\text{H}_2\text{O}_2\text{Ta}(\text{PO}_4)_2$ с избытком хлорида соответствующего щелочного металла: 1 — NaOH , 2 — LiOH , 3 — KOH .

обмена.^{15–18}

Кроме того, у слоистых соединений в ходе обмена меж-плоскостное расстояние и сам размер координационных полиэдров меняются: от типичных значений для замещаемого иона до значений, характерных для входящего иона. Поэтому энтальпия и энергия Гиббса реакции обмена понижаются, а константа равновесия несколько возрастает по мере протекания процесса (см. рис. 2).

Во многих неорганических ионообменных веществах обмен происходит в двухфазной области — области сосуществования замещенной и незамещенной форм. При этом процесс протекает за счет смещения границы раздела между этими фазами при практически неизменном их составе. Типичным примером может служить образование двух фаз в ходе обмена на слоистых кислых фосфатах четырехвалентных элементов (α -Ti(HPO₄)₂ и α -M^{IV}TiH(PO₄)₂ или α -M^{IV}TiH(PO₄)₂ и α -M^{IV}Ti(PO₄)₂). Поэтому описанная выше процедура определения термодинамических параметров обмена для соединений такого рода неприменима, однако она использована в значительном числе работ. Поскольку активности входящих катионов A^{z+} и водорода в твердой фазе сохраняют постоянные значения, константа равновесия должна выражаться соотношением¹⁸

$$K_a = \frac{a(\text{H}_3\text{O}^+)_p}{a(A^{z+})_p} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_p \gamma(\text{H}_3\text{O}^+)_p}{[A^{z+}]_p \gamma(A^{z+})_p} = \frac{K_c \gamma(\text{H}_3\text{O}^+)_p}{\gamma(A^{z+})_p} \quad (10)$$

Погрешность, обусловленная расчетом константы равновесия с использованием ошибочных для данных процессов уравнений (6) и (7) в значительной степени нивелируется при дальнейшей математической обработке с помощью соотношения (9). Поэтому полученные с помощью этой процедуры значения K_a и свободной энергии обмена могут приближаться к истинным величинам.

Существует несколько стандартных подходов к описанию ионообменного равновесия. Ряд авторов изучают равновесие после прибавления определенного количества соли к иониту в водородной (гидроксо) форме, причем зачастую реакции проводят с микроколичествами соли, что позволяет описывать равновесие лишь на начальных стадиях обмена. Наиболее распространенным методом является исследование кривых титрования катионитов щелочью в присутствии соли соответствующего металла. При этом процесс сводится к нейтрализации выделившейся кислоты. Это позволяет работать лишь в кислой и слабощелочной средах и сводит к минимуму воздействие гидролиза даже для таких легко гидролизующихся соединений, как, например, кислый фосфат тантала.¹⁷ Чтобы обмен ионов проходил через стадию образования твердых растворов, концентрация ионов $[\text{H}^+]$ должна меняться пропорционально мольной доле протонов в твердой фазе (в соответствии с соотношением (8)). Для слоистых кислых фосфатов поливалентных элементов равновесие твердых фаз с различной степенью замещения казалось бы должно приводить к постоянной суммарной концентрации протонов и катионов металла.⁶ Однако при добавлении щелочи она несколько понижается за счет реакции нейтрализации. Поэтому для всех описанных в литературе процессов кривая титрования имеет наклон.^{19,20}

Некоторые значения термодинамических параметров для реакций обмена на неорганических сорбентах приведены в табл. 1. Следует отметить, что существенные расхождения параметров для сорбции катионов щелочных металлов на аморфном фосфате циркония обусловлены различием методов определения искомых величин и методов получения сорбентов (в процессе их получения отношение P/Zr варьировалось от 1.2 до 1.9). Если при значительной глубине про-

текания процесса, значение константы равновесия зависит от свойств равновесных фаз, то при малой — лишь от природы активных группировок на поверхности. Кроме того, для равновесного процесса должна существовать возможность достижения конечного состояния как из исходных веществ, так и из конечных продуктов. В случае же слоистых кислых фосфатов четырехвалентных элементов обратный обмен зачастую приводит к получению соединений со степенью гидратации, превышающей таковую для исходного вещества, и соответственно к изменению константы равновесия. Поэтому некоторые авторы вообще не считают правомерным использовать для них термин «константа равновесия».

Рассмотрим факторы, влияющие на термодинамические параметры ионообменных процессов, описываемых реакцией (3). Для переноса некоторого катиона A^{z+} с радиусом R_A из разбавленного раствора к однозарядной ионообменной группе с радиусом R_X высвобождается энергия электростатического взаимодействия

$$\Delta G = \frac{-z_A e^2}{R_A + R_X}, \quad (11)$$

и затрачивается энергия гидратации E_A . Аналогично можно описать и изменение энергии при десорбции катиона В

$$\Delta G = e^2 \left(\frac{z_B}{R_B + R_X} - \frac{z_A}{R_A + R_X} \right) + E_A - E_B. \quad (12)$$

Пользуясь этим соотношением, Эйзенман⁴⁰ рассчитал ряды изменения сродства катионов щелочных металлов к сорбенту как функцию R_X .

Приведенные соотношения «хорошо работают» в случае биологических систем и ионообменных смол на полимерной матрице. В то же время для неорганических сорбентов их использование ограничено. Это обусловлено в первую очередь тем, что концентрация групп, обладающих сродством к катионам, в таких сорбентах велика, и в матрице ионита происходит формирование координационной сферы иона A^{z+} с фиксированным расстоянием между ионогенными группами. Энергия взаимодействия катиона с матрицей ионита оказывается изначально заданной полностью или частично (если возможно смещение катиона в координационном полиэдре). Из простых геометрических расчетов следует, что при локализации катиона A^{z+} в центре октаэдра из атомов кислорода в межслоевом пространстве слоистых фосфатов состава $A_X Y(\text{PO}_4)_2$ ($Y = \text{Ti, Zr, Hf, Sn, Pb, Sb, Ta}$) расстояние $A-O$ может меняться от 4.8–5.2 Å в отсутствие искажения до 2.8–3.0 Å для маловероятной предельной модели плоского шестиугольника при сжатии октаэдра по оси третьего порядка. Очевидно, что образующаяся пустота велика для любого катиона. Поэтому сродство матрицы к щелочному катиону возрастает с понижением теплоты гидратации, т.е. с увеличением радиуса данного катиона. Этим можно объяснить увеличение селективности сорбции в ряду $\text{Li}^+ - \text{Cs}^+$. Подобный эффект частично нивелируется при сохранении части воды в координационной сфере катионов при вхождении их в матрицу ионита. Молекулы H_2O также участвуют в заполнении свободного объема.

Энтропию процесса сорбции можно определить как разность энтропий входящих и исходящих группировок в сорбенте и растворе. Величина энтропии определяется в первую очередь изменением степени гидратации катионов при вхождении в твердую фазу.³¹ Переход одной молекулы воды из ионита в раствор при комнатной температуре в среднем сопровождается увеличением энтропии системы на 25 кДж·моль⁻¹. Незначительная склонность к гидратации катионов больших размеров обуславливает дополнительное повышение коэффициентов распределения при их сорбции в безводной или низководной форме.

Таблица 1. Термодинамические параметры некоторых ионообменных процессов на неорганических сорбентах.

Исходная фаза	Замещенная фаза	K_{298}	ΔG_{298} , ΔH_{298} , кДж·моль ⁻¹		ΔS , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	Ссылки
Аттапульгит (Li ⁺)	Аттапульгит (Cs ⁺)	0.029	8.9	17	25	21
Аттапульгит (Na ⁺)	Аттапульгит (Cs ⁺)	0.041	8.0	16	24	21
Аттапульгит (K ⁺)	Аттапульгит (Cs ⁺)	0.13	5.1	12	24	21
Монтмориллонит (K ⁺)	Монтмориллонит (Cs ⁺)	0.076	6.3	—	—	22
		(293 K)	(293 K)			
Монтмориллонит (Sr ²⁺)	Монтмориллонит (Cs ⁺)	$1.9 \cdot 10^{-3}$	15.5	27	25	22
Монтмориллонит (Y ³⁺)	Монтмориллонит (Cs ⁺)	$3.8 \cdot 10^{-4}$	19.7	28	27	23
		(303 K)	(293 K)			
Вермикулит (Li ⁺)	Вермикулит (Na ⁺)	7.7	—5.0	—21.3	—55	6
Шабазит (Na ⁺)	Шабазит (Ag ⁺)	11.4	—6.0	—	—	24
Клиноптилолит (Na ⁺)	Клиноптилолит (Th ⁴⁺)	0.26	3.33	—	—	25
Морденит (Na ⁺)	Морденит (Th ⁴⁺)	0.20	3.94	—	—	25
(NH ₄) ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	K ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	4	—3.4	—	—	26
	Rb ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	192	—13.0	—	—	26
	Cs ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	5500	—21.3	—	—	26
Zr(HPO ₄) ₂ (см. ^a)	Li ⁺ — Zr(HPO ₄) ₂	0.03	8.4	0	—28	27
	Na ⁺ — Zr(HPO ₄) ₂	0.16	4.6	—11	—54	27
	Na ⁺ — Zr(HPO ₄) ₂	0.02	9.7	—14	—77	28
	K ⁺ — Zr(HPO ₄) ₂	0.4	2.3	—24	—88	27
	Rb ⁺ — Zr(HPO ₄) ₂	48	—9.6	—40	—104	29
	Rb ⁺ — Zr(HPO ₄) ₂	1.8	—1.4	—32	—103	30
	Cs ⁺ — Zr(HPO ₄) ₂	2.7	—2.5	—36	—105	28
	Cs ⁺ — Zr(HPO ₄) ₂	81	—10.9	—42	—105	29
	Cs ⁺ — Zr(HPO ₄) ₂	4.8	—3.9	—37	—110	30
	Ca ⁺ — Zr(HPO ₄) ₂	0.04	8.1	—3.6	—39	29
	Sr ²⁺ — Zr(HPO ₄) ₂	0.06	7.1	4.4	—4	29
	Ce ³⁺ — Zr(HPO ₄) ₂	0.10	5.6	2.7	—7	29
Zr(O ₃ PC ₆ H ₄ SO ₃ H) _{0.43} (HPO ₄) _{1.57}	Na ⁺ — ZPP	0.90	0.27	—8.3	—29	31
	Cs ⁺ — ZPP	50	—9.7	—15.9	—21	31
	Mg ²⁺ — ZPP	3.6	—3.2	0.9	14	31
	Na ⁺ — ZPP	91	—11.2	—2.7	28	31
α -Ti(HPO ₄) ₂	α -TiHLi(PO ₄) ₂	$5.2 \cdot 10^{-4}$	18.7	0.0	—63	32
	α -TiHLi(PO ₄) ₂	$3.0 \cdot 10^{-4}$	19.6	—	—	18
α -TiHLi(PO ₄) ₂	α -TiLi ₂ (PO ₄) ₂	$2.1 \cdot 10^{-4}$	21.0	—0.2	—71	32
	α -TiLi ₂ (PO ₄) ₂	$5.10 \cdot 10^{-6}$	28.9	—	—	18
α -Ti(HPO ₄) ₂	α -TiHNa(PO ₄) ₂	$1 \cdot 10^{-3}$	16.6	—	—	18
α -TiHNa(PO ₄) ₂	α -TiNa ₂ (PO ₄) ₂	$3.7 \cdot 10^{-6}$	31.1	—	—	18
α -Ti(HPO ₄) ₂	α -Ti(KPO ₄) ₂	$3 \cdot 10^{-6}$	31.2	15.5	—52	15
	α -Ti(KPO ₄) ₂	$8.9 \cdot 10^{-7}$	34.5	—	—	18
γ -Ti(HPO ₄) ₂	γ -TiH _{1.5} Li _{0.5} (PO ₄) ₂	0.35	2.6	3.7	3.8	33
	γ -TiH _{1.5} Li _{0.5} (PO ₄) ₂	0.11	5.4	7.8	8	34
	γ -TiH _{1.5} Na _{0.5} (PO ₄) ₂	0.80	0.55	1.2	2.3	33
	γ -TiH _{1.5} K _{0.5} (PO ₄) ₂	1.8	—1.5	—1.1	1.6	33
	γ -TiH _{1.5} Cs _{0.5} (PO ₄) ₂	3.9	—3.4	—2.4	3.4	33
	γ -TiH _{1.5} Cs _{0.5} (PO ₄) ₂	17.6	—7.1	—5.1	7.0	35
γ -TiH _{1.5} Li _{0.5} (PO ₄) ₂	γ -Ti(LiPO ₄) ₂	0.3	3.0	—4.2	—24	33
	γ -Ti(LiPO ₄) ₂	0.08	6.3	—8.8	—51	34
γ -TiH _{1.5} Na _{0.5} (PO ₄) ₂	γ -Ti(NaPO ₄) ₂	0.5	1.6	—3.3	—17	33
γ -TiH _{1.5} K _{0.5} (PO ₄) ₂	γ -Ti(KPO ₄) ₂	0.9	0.17	—2.9	—10	33
γ -Ti(HPO ₄) ₂	γ -TiHCu _{0.5} (PO ₄) ₂	0.16	4.6	35.5	104	36
Sn(HPO ₄) ₂ (см. ^a)	Na ⁺ — Sn(HPO ₄) ₂	0.3	3.1	—1	—29	37
	K ⁺ — Sn(HPO ₄) ₂	9	—5.3	—15	—33	37
	Rb ⁺ — Sn(HPO ₄) ₂	50	—9.5	—22	—42	37
	Cs ⁺ — Sn(HPO ₄) ₂	125	—11.7	—17	—24	37
Ce(HPO ₄) ₂ (см. ^a)	Li ⁺ — Ce(HPO ₄) ₂	2.8	—2.5	0.9	11	38
	Na ⁺ — Ce(HPO ₄) ₂	1.0	0.0	0.8	3	38
	K ⁺ — Ce(HPO ₄) ₂	2.7	—2.5	—0.2	3	38
TaH(PO ₄) ₂	TaLi(PO ₄) ₂	0.2	4	—35	—130	39
	TaNa(PO ₄) ₂	0.6	1	—36	—140	39
	TaK(PO ₄) ₂	0.3	3	8	12	39

Примечание. Все термодинамические параметры рассчитаны для замещения одного моля катионов.

^a Аморфный.

III. Кинетика ионного обмена

При исследовании кинетики ионного обмена на полимерных матрицах в качестве основных процессов обычно рассматривают диффузию внутри зерна, миграцию ионов в тонкой пленке, окружающей зерно ионита (так называемую пленочную кинетику), и диффузию в жидкой фазе, которая может давать ощутимый вклад лишь для разбавленных растворов.⁴¹ При изучении ионного обмена на неорганических сорбентах рассматривают первые два процесса, так как диффузия в растворах протекает существенно быстрее.

Количественное описание диффузионных процессов такого рода осложнено следующими обстоятельствами.

Во-первых, весьма трудно отобрать фракции кристаллов заданного размера. Во-вторых, коэффициент взаимной диффузии (D_{AB}) обменивающихся ионов по мере протекания процесса меняется при варьировании соотношения мольных долей участвующих в обмене катионов (X_A и X_B)

$$\frac{1}{D_{AB}} = \frac{X_A}{D_A} + \frac{X_B}{D_B},$$

где D_A и D_B — коэффициенты диффузии соответствующих катионов в индивидуальных фазах.⁴² В-третьих, возможно изменение условий диффузии в твердой матрице вследствие ее трансформации в ходе обмена (например, для слоистых фосфатов вследствие изменения межплоскостных расстояний и степени гидратации).⁸ В-четвертых, возможно изменение размера частиц сорбента в процессе обмена.^{43–45} Поэтому подавляющее большинство работ посвящено качественному описанию кинетики ионного обмена.

Лимитирующей стадией процесса диффузии катионов в твердой фазе является прохождение их через общую грань двух координационных полиэдров внутри кристалла. В результате последовательного сочленения занятых и вакантных полиэдров появляются каналы проводимости, которые могут простирались в структуре вдоль одного, двух или трех направлений, и соответственно обеспечивать одно-, двух- или трехмерную диффузию. Размер сечения такого канала определяется числом образующих его атомов аниона и их природой. Искомый размер можно оценить исходя из предположения о плотной упаковке анионов и формировании ими в сечении правильных плоских многоугольников (рис. 3). Результаты расчета сечений, образованных ионами кислорода ($R = 1.40 \text{ \AA}$), приведены в табл. 2. Размер сечений каналов может несколько увеличиваться при учете радиуса поливалентных катионов, связывающих атомы кислорода.

Катион	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
Радиус †	$\frac{0.59}{0.62}$	$\frac{0.99}{1.02}$	$\frac{1.37}{1.38}$	$\frac{—}{1.52}$	$\frac{—}{1.67}$

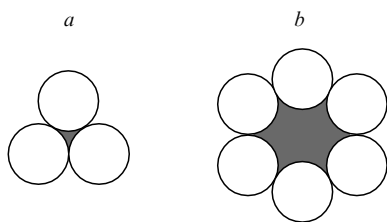


Рис. 3. Схема образования треугольного (a) и шестиугольного (b) каналов в плотной шаровой упаковке атомов кислорода.

† Число над чертой — значение радиуса катиона с к.ч., равным 4; под чертой — значение радиуса катиона с к.ч., равным 6 (см.⁴⁷).

Таблица 2. Расчетные радиусы n -гранных каналов, построенных атомами кислорода, $\text{\AA}$.

Упаковка атомов кислорода	$n = 3$	4	5	6	$n = 8$
Плотная	0.22	0.58	0.98	1.40	2.26
Каналы с плоскими кольцами $\text{Э}_n\text{O}_n$ (см. ^a) в цеолитах ⁴⁶	0.25	0.45	0.75	1.1	1.9
Плотная упаковка атомов кислорода, отстоящих на сумму их ван-дер-ваальсовых радиусов	0.28	0.73	1.22	1.75	2.8

^a Э — поливалентный катион.

Кроме того, все рассматриваемые фигуры, начиная с четырехугольника нежесткие, и выход части атомов из плоскости сечения канала приводит к уменьшению ее размера.

Анализ данных, представленных в табл. 2, с учетом радиусов катионов щелочных металлов позволяет сделать заключение о том, что каналы с треугольным сечением труднопроходимы практически для всех катионов, с четырехугольным — для всех, кроме лития. Для диффузии остальных катионов необходимы как минимум пятиугольные каналы. Однако известно, что ионы лития способны проходить и через каналы треугольного сечения из атомов кислорода.^{48,49} Такая способность обуславливается энергией активации данного процесса.

В отдельных случаях (например, в фосфатах поливалентных элементов) между атомами кислорода, принадлежащими соседним плоскостям, образуются каналы со сравнительно большим сечением, что облегчает катионную диффузию. Для обеспечения диффузии катионов в $\alpha\text{-M}^{\text{IV}}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ необходимо прохождение их через грань координационного полиэдра, образованную атомами кислорода, с радиусом $1.3 \text{ \AA}$.⁵⁰ Небольшие катионы (Li^+ , Na^+) проникают через нее сравнительно легко. Более крупным катионам — с радиусом $> 1.3 \text{ \AA}$ (K^+ , Rb^+ , Cs^+ для фосфата титана и Rb^+ , Cs^+ для фосфата циркония) — требуется преодолеть значительный энергетический барьер. В этом случае для осуществления ионного обмена необходимо поддерживать высокое значение величины pH раствора. Низкая активность ионов водорода обуславливает возможность выхода дополнительного количества протонов из матрицы ионообменного материала. Последняя приобретает отрицательный заряд, и между ионообменником и раствором создается электростатическая разность потенциалов, которая и предопределяет диффузию объемных катионов внутрь катионита. Поэтому на $\alpha\text{-M}^{\text{IV}}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ обмен с ионами лития и натрия протекает в кислых растворах, а цезия — лишь в щелочных.^{33,50} В случае $\gamma\text{-M}^{\text{IV}}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с существенно большим межплоскостным расстоянием энергетический барьер практически отсутствует и обмен всех катионов легко происходит в кислых растворах.³³ Строго говоря, определение равновесных термодинамических параметров процесса обмена H^+/K^+ , H^+/Rb^+ и H^+/Cs^+ для α -фосфатов четырехвалентных элементов затруднительно и приведенные в табл. 1 характеристики относятся к «псевдоравновесному» состоянию.

Авторы работ^{50,51} осуществляли сорбцию ионов цезия на кислом фосфате циркония в присутствии следовых количеств натрия (рис. 4). Катионы последнего замещают часть протонов на поверхности кристаллов, вследствие чего межплоскостные расстояния в последних увеличиваются от 7.6 до $11.8 \text{ \AA}$. При этом зазор между плоскостями $[\text{M}^{\text{IV}}(\text{HPO}_4)_2]_n$ расширяется и катионы цезия беспрепятственно входят в решетку уже при значении pH, близком к 4.

Для оценки кинетических параметров ионообменных процессов используют метод Бэррера.^{52–54} Коэффициенты

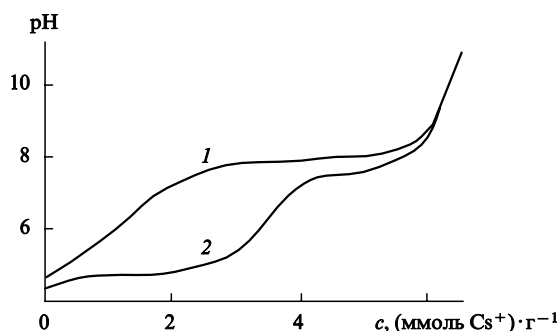


Рис. 4. Кривые титрования кислого фосфата циркония гидроксидом цезия в присутствии CsCl (1) и CsCl с добавкой NaCl (2).

диффузии рассчитывают на основании следующего уравнения:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \frac{-D t \pi^2 n^2}{R^2}, \quad (13)$$

где F — степень завершенности процесса обмена, n — целое число, D — коэффициент диффузии, t — время, R — радиус частиц ионообменника. Ряд в приведенном уравнении сравнительно быстро сходится для больших значений F .

Коэффициенты диффузии, рассчитанные по результатам ионообменных экспериментов, приведены в табл. 3.

Указанный метод применялся и для исследования процессов ионного обмена на слоистых кислых фосфатах четырехвалентных элементов. Приведенные в табл. 3 значения коэффициентов диффузии и энергий ее активации для этих соединений сильно расходятся. Различия обусловлены тем, что в ряде работ использовался размер не кристаллов, а сростков. В таком случае определялся некоторый усредненный коэффициент диффузии, так как последняя имеет существенно различные скорости в межзеренном пространстве и в зерне. На основании этого авторы работы³⁸ пришли к заключению, что полученные величины являются завышенными и не сошли возможным перейти от кинетических кривых к коэффициентам диффузии.

Другая проблема заключается в том, что уравнение (13) выведено Бэррером для гомогенного изотропного сферического зерна с непрерывным рядом твердых растворов типа $A_yH_{1-y}X$. В то же время для многих материалов, среди которых можно выделить и слоистые кислые фосфаты четырехвалентных элементов, ни одно из отмеченных условий не соблюдается. Обмен в них протекает за счет дрейфа границы раздела между фазами АХ и НХ с весьма узкими областями гомогенности. При этом лимитирующей стадией является двумерная диффузия ионов A^+ и H^+ через слой АХ. Поэтому в последнем случае в качестве альтернативного метода изучения кинетики ионного обмена можно рассматривать метод стационарных концентраций, когда величина рН раствора поддерживается постоянной добавлением избытка щелочи. Последний аналогичен методу, широко применяющемуся для описания топохимических твердофазных процессов, и основан на упрощенном решении уравнения стационарной диффузии

$$l^2 = Dt, \quad (14)$$

где l — толщина замещенного слоя. Основными недостатками такого подхода являются невозможность учета свободной энергии реакции обмена, определяющей движущую силу диффузии, и вероятность попадания в область нестационарной диффузии. Кроме того, теряется и физический смысл понятия «движущей силы процесса диффузии», которой, как правило, считают градиент концентраций внутри вещества.

Таблица 3. Коэффициенты диффузии в некоторых неорганических ионообменных материалах, рассчитанные на основе экспериментальных данных.

Обменивающиеся ионы	$T, ^\circ\text{C}$	$D, \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	$E, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	Ссылки
<i>Основной канкринит</i>				
Na^+/Li^+	25 ^a	$5.5 \cdot 10^{-16}$	56	55
<i>Анализит</i>				
Na^+/Tl^+	25 ^a	$1.7 \cdot 10^{-15}$	62	56
<i>Ультрамарин</i>				
Na^+/Ag^+	25 ^a	$1.6 \cdot 10^{-16}$	94	55
Ag^+/Na^+	25 ^a	$5.2 \cdot 10^{-17}$	92	55
Ag^+/Li^+	25 ^a	$5.6 \cdot 10^{-15}$	113	55
Ag^+/K^+	75	$5.7 \cdot 10^{-16}$	—	55
Na^+/Ag^+	25 ^a	$7.2 \cdot 10^{-16}$	74	6
$\text{Na}^+/\text{Cu}^{2+}$	25 ^a	$1.4 \cdot 10^{-16}$	87	6
$\text{Na}^+/\text{Co}^{2+}$	25 ^a	$5.6 \cdot 10^{-17}$	93	6
$\text{Na}^+/\text{Ni}^{2+}$	25 ^a	$8.1 \cdot 10^{-17}$	103	6
$\text{Na}^+/\text{Mn}^{2+}$	25 ^a	$2.0 \cdot 10^{-17}$	99	6
<i>Амберлит IR 1</i>				
Na^+/Li^+	30	$3.0 \cdot 10^{-6}$	—	55
Na^+/K^+	30	$3.5 \cdot 10^{-6}$	—	55
$\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$				
H^+/Na^+	25	$1.0 \cdot 10^{-6}$	—	6
H^+/Na^+	25	$(0.1-5) \cdot 10^{-11}$	—	57
H^+/Cs^+	25	$1.1 \cdot 10^{-8}$	—	6
$\alpha\text{-Sn}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$				
H^+/Na^+	20	6.10^{-8}	31	37
H^+/K^+	20	$5.3 \cdot 10^{-8}$	31	37
H^+/Cs^+	20	$4.1 \cdot 10^{-8}$	46	37
$\alpha\text{-LiHTi}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$				
H^+/Li^+	20	$8 \cdot 10^{-12}$	—	18
$\alpha\text{-NaHTi}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$				
H^+/Na^+	20	$6 \cdot 10^{-11}$	—	18
$\alpha\text{-Li}_2\text{Ti}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$				
H^+/Li^+	20	$2 \cdot 10^{-13}$	—	18
$\alpha\text{-Na}_2\text{Ti}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$				
H^+/Na^+	20	$1 \cdot 10^{-14}$	—	18
$\alpha\text{-K}_2\text{Ti}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$				
H^+/K^+	20	$1 \cdot 10^{-13}$	—	18
$\text{H}_5\text{O}_2\text{Ta}(\text{PO}_4)_2$				
H^+/Li^+	20	$3.8 \cdot 10^{-6}$	26	58
$\text{Li}_{0.5}\text{H}_{0.5}\text{Ta}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$				
H^+/Li^+	20	$1.1 \cdot 10^{-6}$	21	58
$\text{LiTa}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$				
H^+/Li^+	20	$6.4 \cdot 10^{-7}$	20	58
$\text{Cu}_x\text{H}_{3-2x}(\text{PW}_{12})_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$				
$\text{H}^+/\text{Cu}^{2+}$	25	$6 \cdot 10^{-8}$	—	59

^a Литературные данные пересчитаны на 25°C.

Последний в соединениях с узкой областью гомогенности оказывается сравнительно малым.

Решение «диффузионной задачи» для ионообменного процесса, протекающего за счет перемещения границы раздела двух фаз, основанное на рассмотрении модели частицы, движущейся внутри кристалла в поле с периодическим потенциалом и наложенным на него химическим потенциалом, было предложено в работе¹⁸. В качестве движущей силы процесса диффузии была выбрана разность химических потенциалов ($\Delta\mu$) между раствором и границей раздела фаз в кристалле. Результирующие кинетические уравнения для одно-, двух- и трехмерной диффузии через плоскость, полый цилиндр и полую сферу соответственно имеют вид

$$\frac{dQ}{dt} = Dc_0\Delta\mu \frac{S/l}{RT}, \quad (15)$$

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{2\pi D c_0 h \Delta\mu}{RT \ln(r_0/r)}, \quad (16)$$

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{4\pi D c_0 \Delta\mu [r r_0 / (r_0 - r)]}{RT}, \quad (17)$$

где dQ/dt — поток диффундирующих ионов, c_0 — концентрация перемещающихся ионов в слое, в котором происходит диффузия, S и l — соответственно площадь и толщина пластины, h — высота цилиндра, r_0 и r — внешний и внутренний радиусы цилиндра или сферы. Величины l и r являются переменными и определяются толщиной слоя растущей фазы. В ходе эксперимента их можно определить по количеству прилитого реагента и его текущей концентрации. Разность химических потенциалов между поверхностями раздела фаз находится из соотношения

$$\Delta\mu = RT \ln \frac{c_M c'_N}{c_N c'_M}, \quad (18)$$

где c и c' — соответственно равновесная и текущая концентрации катионов. Приведенные соотношения справедливы и при обмене на крупные катионы калия, рубидия и цезия, для которых прохождение границы раздела твердых фаз, требует дополнительной разности химических потенциалов.¹⁸

IV. Основные типы неорганических ионообменных веществ

Среди неорганических ионообменных соединений можно выделить следующие классы: сложные оксиды, глобулярные гидраты, соли поливалентных элементов.

1. Сложные оксиды

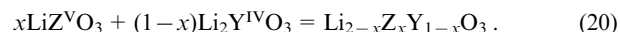
Сложные оксиды наиболее широко представлены среди неорганических ионообменных соединений. К ним относятся все природные иониты — глинистые минералы и цеолиты. Достоинствами сложных оксидов являются их доступность, термическая и (зачастую) химическая стабильность. Однако ввиду склонности оксидов образовывать плотные упаковки, большинство из них имеют малую площадь сечения каналов, которые необходимо пройти катионам для перемещения в решетке. Кроме того, высокая энергия кристаллической решетки оксидов обуславливает и высокую энергию образования дефектов в ней (ΔH_f). Вследствие этого коэффициент катионной диффузии оказывается низким и при комнатной температуре, как правило, не превышает $10^{-10} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ (см.⁶⁰). Коэффициент диффузии определяется соотношением

$$D = \frac{1}{6} f c a^2 v_0 \exp\left(\frac{\Delta S_f}{2R}\right) \exp\left(-\frac{E + \Delta H_f/2}{RT}\right), \quad (19)$$

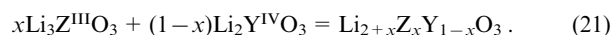
где f — корреляционный фактор, изменяющийся для большинства веществ с ростом к.ч. катиона от 0.33 до 0.78; c — концентрация катионов данного типа; a — длина элементарного акта переноса; v_0 — предэкспоненциальный множитель частоты переноса, находящийся в диапазоне $10^{12} - 10^{14} \text{ с}^{-1}$; ΔS_f и ΔH_f — энтропия и энтальпия процесса дефектообразования; E — энергия активации подвижности дефектов.

Расчеты по уравнению (13) показывают, что для частиц оксида размером 0.1–1 мм для завершения процесса обмена на 95% требуется от 3 сут до 1 года.⁶⁰ Такая продолжительность характерна для геологических процессов, но она не может удовлетворить экспериментаторов. Из этой ситуации найден простой выход: энергия активации диффузии в оксидах составит 80–100 кДж·моль⁻¹, поэтому повышение температуры на 100° приведет, в соответствии с уравнением (19), к увеличению коэффициента диффузии, а следовательно, и

скорости процесса, на 3–4 порядка. Учитывая это, ионный обмен, медленно протекающий при комнатной температуре, проводят либо в гидротермальных условиях, либо в расплаве.^{61,62} Если этого недостаточно, а также если термостабильность ионообменника низкая, экспериментаторы пытаются снизить энтальпию образования дефектов, например, за счет гетеровалентного допирования. В частности, допирование $\text{Li}_2\text{Y}^{\text{IV}}\text{O}_3$ соединением пятивалентного элемента состава $\text{LiZ}^{\text{V}}\text{O}_3$ приводит к образованию в структуре литиевых вакансий



Напротив, допирование соединением состава $\text{Li}_3\text{Z}^{\text{III}}\text{O}_3$ приводит к появлению ионов лития в междоузлиях



В материалах такого рода энергия образования дефектов сводится к нулю и коэффициент диффузии определяется соотношением

$$D = \frac{1}{12} f c x a^2 v_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right). \quad (22)$$

Даже при $x = 0.01$ коэффициент диффузии существенно увеличивается и может оказаться вполне приемлемым для проведения ионного обмена при сравнительно низкой температуре.

а. Цеолиты и глинистые минералы

Типичные представители сложных оксидов с ионообменными свойствами — цеолиты и глинистые минералы. Структурной основой этих соединений являются чередующиеся слои тетраэдров SiO_4 , AlO_4 или октаэдров AlO_6 . Общую формулу таких соединений можно представить в виде $\text{M}_{x/z}[(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y] \cdot m\text{H}_2\text{O}$. Все глинистые минералы имеют слоистое строение, причем блоки, примерно соответствующие составу $\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{24}^{4-}$, ориентированы перпендикулярно кристаллографической оси c (рис. 5). Поверхность блоков образуется атомами кислорода, несущими нескомпенсированный отрицательный заряд. Электронейтральность соединения в целом обеспечивается вхождением в межслоевое пространство катионов щелочных или щелочноземельных металлов или протонов,⁶ образующих с атомами кислорода блоков $\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{24}^{4-}$ координационные или валентные связи. Часть этих катионов способна обмениваться с катионами окружающего раствора. Суммарная ионообменная емкость таких материалов составляет от сотых долей единицы до

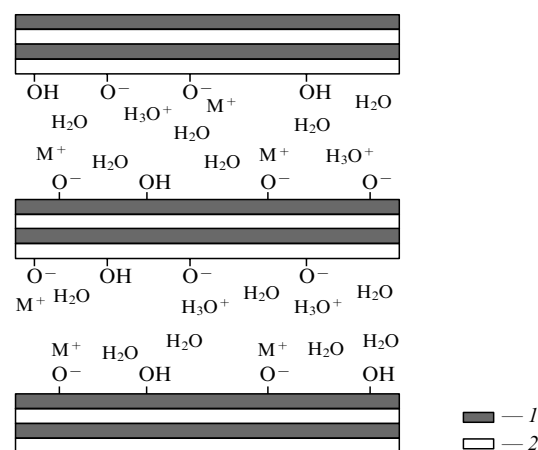
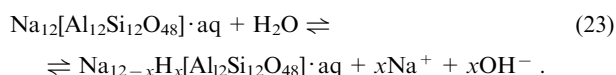


Рис. 5. Схема строения глинистых материалов. 1, 2 — блоки слоистой структуры, M^+ — катион щелочного металла.

1.5 мг-экв · г⁻¹, причем для соединений, по составу близких к $\text{H}_4\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{24} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, ионообменная емкость по катионам и анионам примерно одинакова.⁶ Характерной особенностью таких материалов является способность к набуханию в водных растворах или в воде.

Кремний в тетраэдрических позициях может частично замещаться катионами алюминия, а алюминий в октаэдрических — целым рядом катионов (двух- и трехвалентного железа, магния и некоторыми другими со сходным радиусом). Замещение ионом с меньшим зарядом ($\text{Si}^{4+}/\text{Al}^{3+}$, $\text{Al}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, $\text{Al}^{3+}/\text{Mg}^{2+}$) приводит к увеличению обменной емкости по катионам. Поэтому для большинства цеолитов и глинистых минералов катионообменная емкость превышает анионообменную. Глинистые материалы отличаются селективностью к сорбции крупных катионов (см. табл. 1). В ряду щелочных металлов селективность возрастает от лития к цезию.^{21, 22, 63, 64}

В цеолитах сочленение тетраэдров AlO_4 и SiO_4 по вершинам, ребрам или граням приводит к образованию разнообразных структур — волокнистых, слоистых или с жестким трехмерным каркасом. Химические и ионообменные свойства цеолитов с волокнистыми и слоистыми структурами близки к таковым для глинистых материалов, а у цеолитов, имеющих в структуре жесткий каркас, могут существенно отличаться. Кристаллическую решетку последних в первом приближении можно рассматривать как матрицу $(\text{SiO}_2)_n$ с трехмерной связностью, часть ионов кремния в которой замещена ионами алюминия. Избыточный отрицательный заряд компенсируется за счет внедрения в решетку катионов с меньшим зарядом или замещения части атомов кислорода анионами одноосновных кислот. Все эти «дефектные» катионы и анионы, а также некоторое число молекул воды локализируются внутри каналов различного сечения (см. табл. 2). Если размер ионов меньше размера каналов, то они могут перемещаться по структуре и участвовать в ионном обмене. В отличие от глинистых материалов объем таких веществ практически не меняется в ходе обмена, их ионообменная емкость определяется химическим составом и может быть достаточно высокой. Так, для некоторых минералов типа полевого шпата она приближается к 10 мг-экв · г⁻¹ (содалит, ульмарин) или даже превышает эту величину (канкринит).⁶⁵ Катионы щелочных металлов частично обмениваются уже при контакте с водой



В результате этого многие цеолиты в исходной форме содержат некоторое количество протонов.⁶⁶ Для достижения более полного перевода в водородную форму цеолиты обрабатывают растворами аммониевых солей при повышенных температурах, образовавшийся аммиак удаляют при отжиге.^{67, 68}

Цеолиты с трехмерной структурой и фиксированным размером каналов используются в качестве «ионных сит». Действительно, катионы с радиусом, близким к радиусу сечения каналов, сорбируются мало, а еще более крупные — совсем не сорбируются. Так, ульмарин хорошо сорбирует ионы лития, натрия и серебра, плохо — рубидия и аммония, а цезий в процессе обмена не участвует.⁶⁵ Цеолиты с большим размером каналов слабо сорбируют различные алкиламмониевые катионы,⁶ однако некоторые цеолиты способны сорбировать даже объемные комплексные катионы.⁶⁹

Специфические сорбционные свойства цеолитов, доступность, дешевизна и устойчивость обусловили их широкое практическое применение. Например, цеолиты используются для извлечения из растворов тяжелых (в том числе и радиоактивных) элементов, таких как цезий, торий, уран.^{25, 63, 70–73} Цеолиты, модифицированные с помощью ионного обмена катионами меди, никеля, платины, рутения и некоторыми другими, перспективны как катализаторы в реакциях орга-

нического синтеза, для конверсии оксидов азота и монооксида углерода в выхлопных и промышленных газах.^{74–82}

6. Сложные оксиды с трехвалентным металлом

Многочисленные сложные оксиды, включающие поливалентные элементы, близки по строению к рассмотренным выше соединениям. Простейшими представителями сложных оксидов с трехвалентным металлом являются алюминаты, хроматы и ферриты щелочных металлов. Наиболее известные из них — β -алюминаты, называемые также β -глиноземами, состава $\text{M}_{1+x}\text{Al}_{11}\text{O}_{17+x/2}$ ($\text{M}^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{H}_3\text{O}^+, \text{NH}_4^+, \text{Ag}^+, \text{Ti}^+$ и др.). Эти соединения отличаются высокой ионной проводимостью по катионам щелочных металлов или протонам.^{83–85}

Структура β -алюминатов образуется шпинельными блоками состава $\text{Al}_{11}\text{O}_{16}$, содержащими четыре слоя с плотной упаковкой кислорода, каждый пятый слой содержит лишь четверть атомов кислорода, удерживающих эти блоки друг возле друга в кристаллах (рис. 6). В этом же слое локализованы катионы щелочных металлов, на каждый из которых приходится пять пустот различных типов. Заселенность каждого типа пустот зависит не только от природы однозарядных катионов, но и от стехиометрии соединения и даже от температуры.^{85, 86–90} Аналогичное строение имеют и β -галлаты.^{91, 92} Весьма низкие энергетические барьеры для перескоков между пустотами (минимальные значения у ионов серебра и натрия) обуславливают возможность быстрого ионного переноса. Примечательно, что близкие энергии локализации однозарядных катионов в различных кристаллографических позициях, например, $(\text{NH}_4)_{1+x}\text{Al}_{11}\text{O}_{17+x/2}$, вопреки общепринятому мнению, приводят к понижению заселенности основных позиций Бивера–Росса и аномально быстрому росту концентрации аммония в междоузлиях при повышении индекса нестехиометрии x (см.⁹³). Этот факт объясняется вытеснением аммония из основных позиций катионами, расположенными близко в междоузлиях.⁹⁴ В рамках теории, развитой авторами работы⁹⁵, такое вытеснение приводит к образованию чередующихся блоков структуры с заселенными узлами и междоузлиями и к кооперативному транспорту ионов. В соответствии с этим нестехиометрические соединения с большим x (см.[‡]) характеризуются высокой катионной подвижностью.^{96–100}

Первое сообщение об осуществлении ионного обмена в β -алюминатах натрия на щелочноземельные металлы принадлежит Топорову и Стукаловой.¹⁰¹ Обмен такого рода сравнительно медленно протекает при комнатной темпера-

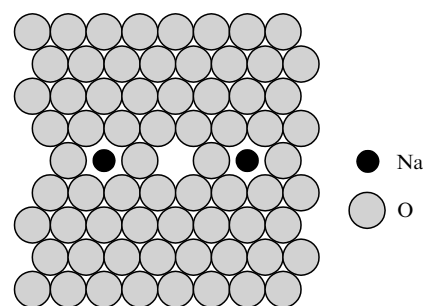


Рис. 6. Схема строения кислородной подрешетки β -алюмината натрия с размещением катионов щелочного металла в проводящей плоскости.

Атомы кислорода в проводящей плоскости расположены через слой.

‡ Такие соединения часто называют β'' -алюминатами (галлатами, ферритами).

туре, но существенно ускоряется при ее повышении. Поэтому наиболее приемлемым представляется проведение этого процесса в нитратных расплавах при 300–350°C.¹⁰² В таких условиях значение коэффициента диффузии даже для β -алюмината цезия достигает 10^{-7} см²·с⁻¹, а склонность структуры к сорбции катионов повышается в следующем ряду: $\text{Ag}^+ > \text{Ti}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Li}^+ > \text{Cs}^+$.^{62, 102} Обменом из расплава могут быть получены аммониевые формы β -алюмината,^{62, 85, 99, 103} β -галлата^{98, 104, 105} и β -феррита аммония¹⁰⁶. Чтобы ускорить вывод щелочного металла проводился электролиз расплава нитрата аммония с анодом из β -алюмината рубидия.¹⁰⁷ Для получения оксониевой формы β -алюминатов обмен проводили в минеральных кислотах при повышенной температуре^{105, 108–110} или восстанавливали серебряную форму β -алюминатов водородом.^{62, 111}

β -Алюминаты способны сорбировать полизарядные катионы, в частности катионы редкоземельных элементов.^{112–116} Последние также локализируются в проводящей плоскости^{112, 113, 116} и характеризуются сравнительно высокой подвижностью.¹¹⁶

Структуры ферритов и хромитов лития и натрия типа $\alpha\text{-NaCrO}_2$ представляют собой плотные упаковки атомов кислорода, в которых ионы щелочного металла и хрома поочередно занимают октаэдрические пустоты в направлении кристаллографических плоскостей (111).¹¹⁷ Взаимодействие этих соединений с расплавами нитратов лития, серебра и хлоридом одновалентной меди приводит к образованию составов ABO_2 ($\text{A} = \text{Li}^+, \text{Ag}^+, \text{Cu}^+$, $\text{B} = \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$).^{60, 118} При проведении соответствующего процесса с использованием стехиометрической смеси металлического палладия с его хлоридом(II) позиции А могут быть заняты ионами палладия.¹¹⁸ Аналогичные реакции описаны и для превращения ряда алюминатов одно- и двухвалентных металлов.^{119, 120} При обработке хромита натрия 300-кратным избытком 25%-ной азотной кислоты в течение 12 ч удается провести практически полное замещение ионов натрия на протоны.⁶⁰ Следует заметить, что не все полученные соединения сохраняют кристаллическую структуру исходного вещества.

в. Сложные оксиды с четырех-, пяти- и шестивалентными катионами

К неорганическим ионообменным материалам относятся слоистые титанаты $\text{M}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ и $\text{M}_4\text{Ti}_n\text{O}_{2n+2}$, структура которых построена из слоев состава $\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}^{4-}$ или $\text{Ti}_n\text{O}_{2n+2}^{4-}$. Октаэдры TiO_6 , объединяясь общими ребрами или вершинами, образуют бесконечные плоскости, между которыми локализованы катионы щелочных или щелочноземельных элементов.^{121–130} Последние, обладая достаточно высокой подвижностью, могут замещаться в растворах или расплавах катионами M^+ , M^{2+} или протонами. В межслоевое пространство может проникать также некоторое количество молекул воды.^{60, 126, 128, 130, 131} Обменные реакции в этих соединениях могут оказаться затрудненными кинетически. Так, обработка титаната лития расплавом хлорида цинка приводит лишь к частичному обмену.⁶⁰ Объяснить это явление можно, предположив, что катионные позиции неэквивалентны: лишь часть из них способна замещаться катионами цинка, как в германатах лития, описанных Джобертом и Дюрифом.¹³² В последние годы синтезирован также ряд новых титанатов, среди которых можно выделить волокнистые материалы, содержащие катионы водорода или щелочных металлов внутри слоев $\text{Ti}_8\text{O}_{18}^{4-}$ и октаэдрических туннелей $\text{Ti}_8\text{O}_{17}^{2-}$. Катионы внутри слоев склонны к быстрому обмену, а локализованные внутри туннелей — инертны.¹³³

Одним из немногочисленных представителей гидратированных оксидов поливалентных катионов, способных к стехиометрическому ионному обмену, является полисурьмяная

кислота $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Sb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Эту кислоту, наряду с обычно используемым для синтеза гидроксидов методом — осаждения из раствора, можно получить с помощью ионообменной реакции, протекающей при обработке азотной кислотой антимоноата калия.¹³⁴ Образующееся соединение имеет структуру пирохлора с ионами оксония в октаэдрических пустотах.^{134, 135} Протоны полисурьмяной кислоты способны количественно замещаться на катионы щелочных металлов. При этом ряд селективности выглядит следующим образом: $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Li}^+$, а суммарная ионообменная емкость достигает 5.1 мг-экв·г⁻¹ (см.^{136–139}).

К стехиометрическому замещению всех катионов на водород способны также ниобаты и танталаты щелочных металлов (структурный тип пирохлора). Ионообменная емкость этих соединений достигает 2–3.3 мг-экв·г⁻¹. Это обусловлено значительной поляризацией ионов кислорода, приводящей к формированию слабых связей решетки с обмениваемым катионом и наличием сравнительно больших каналов. Водородная форма этих ионитов может быть получена в результате гидролиза пентахлоридов,⁸ или кислотной обработки ниобатов танталом,^{134, 140} лития^{141–145} или калия¹⁴⁶ при повышенной температуре. В отличие от сурьмяной кислоты в гидроксидах ниобия и тантала гидратирована лишь половина протонов $(\text{H}_3\text{O})\text{NM}_2\text{O}_6$. Данные ЯМР подтверждают наличие в них протонов и ионов оксония.¹³⁴ Многие исследователи обращают особое внимание на изучение фаз, формирующихся на промежуточных стадиях обмена.^{142, 143, 145}

Для получения ионообменных материалов с высокой емкостью и быстрыми скоростями обмена представляется привлекательным синтез соединений с гетеровалентным замещением атомов матрицы ионита. Значительное число работ посвящено получению смешанных титанатов, ниобатов и танталатов со слоистой или туннельной структурой. Наиболее известными являются соединения состава $\text{MTi}_n\text{NbO}_{2n+3}$ и $\text{MTi}_n\text{NbO}_{2n+4}$ (см.^{147–153}). Одновалентные катионы в этих веществах обеспечивают баланс зарядов в структуре, оставаясь слабо связанными с остовом. Чередующиеся октаэдры TiO_6 и NbO_6 , сочлененные общими ребрами или вершинами, образуют двоянные слои, между которыми локализованы однозарядные катионы, способные замещаться.¹⁵² Реакционная способность смешанных титанатонниобатов существенно различается. Так, замещение катиона щелочного металла на протон в MTiNbO_5 протекает сравнительно легко, для аналогичного процесса с участием $\text{CsTi}_2\text{NbO}_7$ требуется обработка концентрированными кислотами, а продуктом реакции является гидрат состава $\text{HTi}_2\text{NbO}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В случае $\text{K}_3\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$ максимальная степень замещения калия на водород достигает лишь 80%.^{148, 152}

Отдельно можно выделить соединения переменного состава, включающие наряду с титаном одно-, двух-, трех- и пятизарядные катионы. Формулы таких соединений можно записать в виде $\text{A}_x^{2+}\text{B}_x^{3+}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$, $\text{A}_x^{1+}\text{B}_x^{3+}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ и $\text{A}_{1-x}^{1+}\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_{1+x}\text{O}_5$.^{148, 151, 154, 155} В соединениях первых двух типов замещение части титана атомами В с низшей валентностью приводит к образованию катионного дефицита, который компенсируется в случае внедрения в междоузлия соответствующего числа ионов A^+ . В соединениях третьего типа, напротив, компенсация заряда при замещении титана на ниобий приводит к образованию вакансий в катионной подрешетке. Такая дефектная структура отличается повышенной катионной подвижностью, что способствует ускорению ионообменных процессов. Например, ионный обмен цезия на литий, натрий или калий в $\text{Cs}_{0.7}\text{Mg}_{0.35}\text{Ti}_{1.65}\text{O}_4$ протекает в расплавах сравнительно быстро при 300–400°C. Однако для завершения обмена цезия на натрий в водном растворе требуется четверо суток.¹⁵⁵

Гетеровалентное замещение возможно в ниобатах и танталатах. В 80–90-е годы интенсивно исследовались слоистые ниобаты и танталаты, содержащие кальций или лан-

тан.^{156–162} Обработка этих соединений концентрированными кислотами при 60°C приводит к достаточно быстрому ионному обмену.^{157,159} Протонная проводимость водородной формы у ряда таких материалов достигает 10^{-3} См·см⁻¹ при 400°C.¹⁶² Подобными свойствами обладают и некоторые соединения, содержащие ниобий или тантал совместно с вольфрамом или молибденом.^{163–165} Полное замещение калия на водород при обработке концентрированной соляной кислотой даже для соединения стехиометрического состава KTaWO_6 протекает при комнатной температуре. Образующийся гидрат состава $\text{HTaWO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ обладает заметной протонной проводимостью $2 \cdot 10^{-7}$ См·см⁻¹ при 25°C.¹⁶⁵

г. Оксиды с катионами переменной валентности

Эффект, аналогичный гетеровалентному допированию, можно получить при частичном окислении или восстановлении ионов остова. Типичным представителем сорбентов с переменной валентностью катионов решетки является диоксид марганца. Давно замечено, что свежесоединенное соединение содержит значительное количество примесных ионов, которые могут легко обмениваться на катионы, присутствующие в окружающем его растворе.^{166,167} Это обусловлено тем, что диоксид марганца содержит двух- и трехвалентный марганец. Состав его может быть представлен формулами $\text{Mn}_x^{\text{II}}\text{Mn}_y^{\text{III}}\text{Mn}_z^{\text{IV}}\text{O}_{2-2x-y}(\text{OH})_{2x+y} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ или $\text{MnO}_{2-x}(\text{OH})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (заряд компенсируется в результате внедрения протонов, образующих с кислородом OH-группы). Изначально полагали, что в процессе обмена могут участвовать лишь гидроксильные группы, локализованные на поверхности частиц вещества. Однако позднее было показано, что ионообменная емкость диоксида марганца может достигать 4 мг-экв·г⁻¹ (см.^{168,169}), что никоим образом не согласуется с этим предположением. Все известные модификации диоксида марганца формируются октаэдрами MnO_6 , сочлененными таким образом, что между ними образуются протяженные каналы.⁸ Именно в этих каналах локализуются одно- и двухзарядные катионы, которые легко перемещаются вдоль них, обеспечивая возможность протекания обменных процессов.

Среди других соединений с отчетливо выраженными ионообменными свойствами можно выделить вольфрамовые и молибденовые сини и бронзы состава A_xBVO_3 , обладающие как электронной, так и ионной проводимостью. Их легко получить при электрохимическом восстановлении оксидов молибдена или вольфрама, а также при взаимодействии последних с соответствующими металлами или водородом при повышенной температуре. Сходными свойствами обладают ванадиевые и ниобиевые бронзы. В простейшем случае происходит интеркаляция малых катионов в октаэдрические пустоты решетки оксида вольфрама или молибдена. Альтернативой является образование туннельных или слоистых структур.¹⁷⁰ Все эти соединения хорошо описаны в литературе, однако они нечасто используются для проведения ионообменных процессов. Поэтому, не останавливаясь подробно на их свойствах, отметим лишь некоторые из последних работ, где рассмотрены эти соединения.^{171–173}

2. Глобулярные гидраты

Глобулярные гидраты — широко распространенные соединения, типичными представителями которых являются рыхлые осадки гидратированных оксидов поливалентных элементов типа $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Такие соединения мало растворимы, поэтому реакции их образования протекают при сильном пересыщении растворов, когда скорость зародышеобразования очень высока и вполне сопоставима со скоростью роста частиц. Выпадающие осадки представляют собой большое число очень мелких и плохо сформиро-

вавшихся (аморфных или слабо закристаллизованных) частиц. Геометрия частиц малого размера во многом определяется требованием минимизации энергии поверхностного натяжения.⁹⁴ Наиболее выгодным оказывается формирование частиц в виде сфер (глобул), ядро которых по составу чаще всего близко к соответствующим оксидам. Развитая поверхность глобул содержит множество нескомпенсированных связей, которые могут стабилизироваться в результате сорбции из раствора протонов H^+ и групп OH^- (см.¹³⁶), а также других ионов и молекул воды (рис. 7, а). Связи сорбирующихся частиц с ядром оказываются сравнительно слабыми, поэтому возможны диссоциация групп $\equiv \text{Э}-\text{O}-\text{H}$ по кислотному или основному механизму и переход образующихся ионов в межзерненное пространство.¹³⁶

Наиболее существенным отличием глобулярных гидратов от описанных выше веществ является переменная и сравнительно невысокая ионообменная емкость, определяемая в первую очередь площадью их поверхности. При длительном хранении или нагревании, особенно в гидротермальных условиях, протекают процессы оляции, оксидации и кристаллизации веществ,¹⁷⁴ в результате которых ионообменная емкость может понижаться на несколько порядков. Кроме того, напомним, что ионообменная емкость существенно зависит от pH раствора, находящегося в контакте с гидроксидами,^{12,13} да и характер протекающих процессов при повышении pH меняется от анионо- к катио-

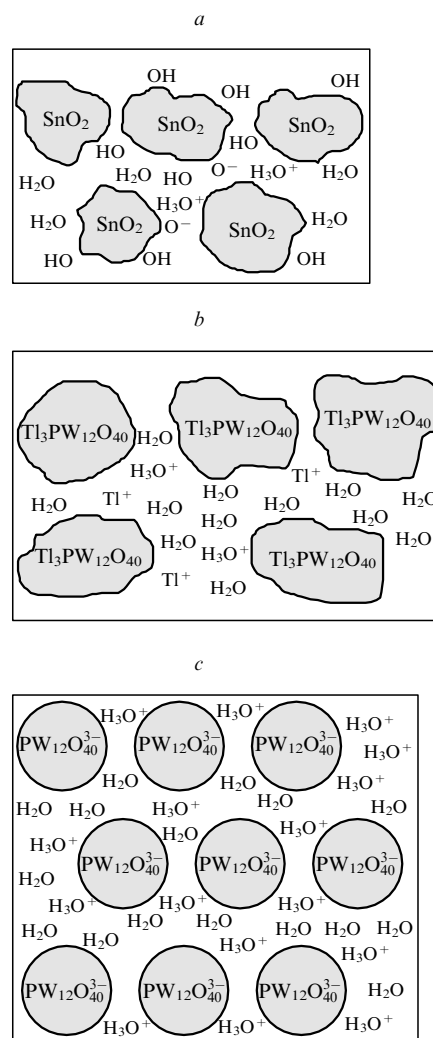


Рис. 7. Схема строения глобулярных гидратов состава $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (а), $\text{Tl}_{3-x}\text{H}_x(\text{PW}_{12}\text{O}_{40}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (б) и $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 29\text{H}_2\text{O}$ (с).

нообменным. Поскольку природа активных центров на поверхности глобулярных гидратов зависит от метода их получения, положение точки эквивалентности не является фундаментальной характеристикой вещества, а зависит от его предыстории. Тем не менее соотношение катионо- и анионообменных свойств у гидратированных оксидов в первую очередь определяется электроотрицательностью поливалентного катиона. Так, упомянутый выше гидратированный оксид сурьмы(V) с отчетливо выраженной кислотной природой может участвовать только в катионном обмене.¹³⁶ Напротив, диссоциирующий предпочтительно по основному механизму гидратированный оксид иттрия является анионитом.²⁰

Наличие у глобулярных гидратов ионообменных свойств может привести к их загрязнению, а следовательно, к неоднозначной трактовке результатов эксперимента. Например, гидроксиды трехвалентных элементов чаще всего получают осаждением аммиаком из растворов солей соответствующих металлов. Продукт осаждения характеризуется значительным содержанием анионов исходных солей. Это обусловлено тем, что результирующий раствор является буферным и содержит смесь состава $\text{NH}_4\text{X} + \text{NH}_4\text{OH}$ (см.²⁰). Концентрация ионов гидроксидов в нем при 10%-ном избытке осадителя достигает лишь $2 \cdot 10^{-6}$ и на несколько порядков ниже концентрации анионов X^- . Поэтому поверхность глобул активно сорбирует последние. Содержание нитрат-ионов в полученном осаждением из нитратного раствора гидроксиде иттрия $\text{Y}(\text{OH})_{3-x}(\text{NO}_3)_x \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 0.5$) соответствует относительной доле катионов, локализованных на поверхности частиц.²⁰ Для полного перевода полученных таким образом соединений в гидроксид следует промывать их растворами щелочей, содержащими ионы OH^- . Аналогичные ионообменные процессы могут происходить и на значительно лучше сформированных осадках, например на гидратированном оксиде алюминия.^{175, 176}

Материалы с отчетливо выраженными анионообменными свойствами можно получить, используя допирование гидратированных оксидов с основными свойствами примесью с большей валентностью катиона. Как полагают авторы работ^{6, 177}, компенсация избыточного положительного заряда происходит за счет сорбции анионов из раствора ($\text{Zn}_{1-y}\text{Al}_y(\text{OH})_2\text{X}_y$). Однако такая интерпретация представляется сомнительной, так как исходный гидроксид уже обладает подобными свойствами и характеризуется существенной разупорядоченностью, что должно нивелировать эффект гетероэлектронного допирования.

Среди глобулярных гидратов наиболее часто в качестве ионообменных материалов используются гидратированные оксиды четырехвалентных элементов — кремния, олова, титана, циркония. Их основным преимуществом является очень низкая растворимость как в кислых, так и в щелочных растворах. В приведенном ряду соединений происходит некоторое ослабление кислотных свойств:¹³⁶ если гидроксид кремния может участвовать лишь в катионном обмене, то для соединения циркония точка нулевого заряда будет достигаться при pH, близком к 7 (см.^{12, 13, 176, 178, 179}). Бихромат- и молибдат-ионы сорбируются в анионной форме, причем последние — в октаэдрической координации, что не исключает возможности конденсации на поверхности гидроксидов полианионов.¹⁷⁹ Близок по свойствам к перечисленным соединениям и гидратированный оксид пентавалентного ванадия.^{136, 180}

Ряд специфических свойств гидратированных оксидов обуславливается особенностями их строения. В первую очередь такие свойства определяются природой высокоподвижного «раствора», находящегося в межслоевом пространстве, который содержит молекулы воды и ионы, образующиеся при диссоциации локализованных на поверхности групп. Ввиду крайне малого размера микропор ($< 100 \text{ \AA}$ (см.¹⁸¹)), содержащих межзеренный раствор, а также вследствие неу-

Таблица 4. Протонная проводимость некоторых глобулярных гидратов.

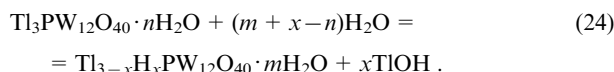
Оксид или гетерополиоксид	Степень сольватации	$\sigma_{298 \text{ K}}$, $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$	Ссылки
Ga_2O_3	$4\text{H}_2\text{O}$	10^{-4}	184
Cr_2O_3	$8.5\text{H}_2\text{O}$	10^{-5}	184
In_2O_3	$5-6 \text{ H}_2\text{O}$	$(1-3) \cdot 10^{-3}$	184
ZrO_2	$1.7-5.6 \text{ H}_2\text{O}$	$10^{-4}-10^{-5}$	136
SnO_2	$2-3 \text{ H}_2\text{O}$	$(2-4) \cdot 10^{-4}$	136
CeO_2	$2\text{H}_2\text{O}$	$10^{-5}-10^{-6}$	185
ThO_2	$3-5 \text{ H}_2\text{O}$	$5 \cdot 10^{-6}-4 \cdot 10^{-4}$	184
V_2O_5	$0.5-1.8 \text{ H}_2\text{O}$	$10^{-4}-10^{-2}$	185, 186
Sb_2O_5	$0.6-6.5 \text{ H}_2\text{O}$	$10^{-4}-3 \cdot 10^{-3}$	134, 184, 187, 188
Nb_2O_5	$0.3-0.8 \text{ H}_2\text{O}$	10^{-4}	134
Ta_2O_5	$0.5-1 \text{ H}_2\text{O}$	10^{-4}	134
$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	$6-29 \text{ H}_2\text{O}$	$7 \cdot 10^{-5}-0.17$	189, 191
$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	$6-29 \text{ H}_2\text{O}$	$8 \cdot 10^{-4}-8 \cdot 10^{-2}$	191-193
	$6\text{CH}_3\text{OH}$	$4.5 \cdot 10^{-4}$	193
	$6\text{CH}_3\text{CN}$	$1.8 \cdot 10^{-5}$	193
	$6\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	10^{-4}	193
	$6(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	$8 \cdot 10^{-6}$	193
	$6\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$	$5 \cdot 10^{-6}$	193
	$6(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	$2 \cdot 10^{-7}$	193

порядоченности системы образующихся внутри него и на поверхности глобулы водородных связей, такой раствор обладает очень высокой подвижностью. Последняя исчезает лишь при охлаждении образца до температур, близких к температуре кипения азота.^{178, 181-183} Присутствие в растворе протонных дефектов (H_3O^+ или OH^-) обуславливает достаточно высокую протонную проводимость глобулярных гидратов, величина которой для ряда соединений достигает $10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ (табл. 4). Протонная проводимость и подвижность протонсодержащих группировок существенно понижаются в ходе обезвоживания гидратированных оксидов.^{136, 182, 184} Кинетика обменных процессов зависит от диэлектрической постоянной растворителя, так как ионообменные процессы протекают на поверхности частиц глобулярных гидратов и в межзеренном растворе. Поэтому скорость обмена и емкость ионита могут меняться, например, в присутствии спиртов.¹⁹⁴

Сходным образом построены вольфрамфосфаты щелочных металлов и таллия, ионообменные свойства которых рассмотрены в работах^{195, 196}. Рентгенограммы этих соединений идентичны рентгенограммам безводных солей гетерополиоксидов, образующих ядро глобул, но отличаются уширением рефлексов, соответствующих образованию частиц размером $80-200 \text{ \AA}$. В межзеренном пространстве (рис. 7, б) локализуются молекулы воды, количество которых колеблется от 7 до 12 на формульную единицу. В процессе взаимодействия растворов гетерополиоксидов и хлоридов щелочных металлов поддерживается высокая концентрация ионов водорода. Поэтому на осаждаемых частицах из раствора сорбируются не только катионы щелочных металлов, но и протоны. При избытке хлорида осаждаются трехзамещенные соли состава $\text{M}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, образование которых термодинамически наиболее выгодно. При недостатке хлорида поверхность их сорбирует гетерополианионы и протоны, что эквивалентно осаждению кислых солей, содержание ионов водорода в которых может достигать 1.05 на формульную единицу (например, $\text{Cs}_{1.95}\text{H}_{1.05}\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, характеризующийся минимальным произведением растворимости и минимальным размером кристаллов).¹⁹⁵

Методом ЯМР на ядрах ^{205}Tl установлено, что существенная часть ионов таллия в $\text{Ti}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 11.5\text{H}_2\text{O}$ находится в подвижном состоянии.¹⁹⁶ Длительное промывание указанного соединения водой приводит к исчезновению линии

подвижного таллия, что свидетельствует о его удалении с поверхности глобул в результате реакции



Описанный процесс приводит к росту ионной проводимости от $2.7 \cdot 10^{-4}$ до $5 \cdot 10^{-4}$ См·см⁻¹ ввиду большей подвижности протонов по сравнению с ионами Ti^+ (см. 196). Повышение ионной проводимости при переходе от средних к кислым солям гетерополиоксидов отмечено и для других катионов.^{195, 197}

С точки зрения термодинамики формирование частиц с размером менее 100 Å затруднено из-за значительной затраты энергии на образование поверхности раздела. Поэтому, вероятно, существует предельный минимальный размер глобул гидратов. Однако рассмотренный ряд соединений удачно дополняют высокопроводящие гидраты гетерополиоксидов ($\text{H}_3\text{PX}_{12}\text{O}_{40} \cdot 29\text{H}_2\text{O}$, где $\text{X} = \text{Mo}, \text{W}$), анион которых с радиусом ~ 12 Å может рассматриваться в качестве микро-глобулы (рис. 7, с).¹⁹⁸ Высокая подвижность «межзеренного» раствора состава $3\text{H}^+ \cdot 29\text{H}_2\text{O}$ исчезает при очень низких температурах.⁵⁹ Протонная проводимость этих соединений является максимальной из всех зафиксированных при комнатной температуре,¹⁹⁰ ее величина существенно понижается в ходе дегидратации (см. табл. 4). Аналогичные свойства характерны для многочисленных сольватов гетерополиоксидов.¹⁹³ Проводимость таких сольватов уменьшается с увеличением объема молекулы растворителя (соответственно понижения ее вращательной подвижности, необходимой для переноса протона).

Наблюдать ионный обмен для гидратов гетерополиоксидов трудно, поскольку их кристаллическая решетка непрочная и легко разрушается при контакте с растворителем. Тем не менее ионообменный процесс удалось осуществить при контакте монокристаллов $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 29\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cu}_{3/2}\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ (см. 59). Взаимную диффузию ионов меди и водорода в этом случае легко наблюдать по изменению окраски кристаллов. Коэффициент взаимной диффузии H^+ и Cu^{2+} составляет $(3 - 7) \cdot 10^{-8}$ см²·с⁻¹.

Между строением глобулярных гидратов и строением описанных выше гидратированных оксидов сурьмы и марганца не существует принципиальных различий. Однако микроструктуры ядер глобул и химическая индивидуальность поливалентного катиона в последних определяют возможность протекания обменных процессов по всему объему частиц, что и служит основанием для их отнесения к классу сложных оксидов. В то же время с точки зрения интерпретации природы протонной проводимости все эти соединения можно отнести к глобулярным гидратам, поскольку величина проводимости внутри зерна пренебрежимо мала по сравнению с поверхностной составляющей. Для трактовки свойств соединений с сильно развитой поверхностью и пористостью весьма продуктивным представляется использование фрактальной геометрии.¹⁹⁹

3. Соли поливалентных элементов

а. Слоистые кислые фосфаты и арсенаты состава $\text{H}_x\text{B}(\text{XO}_4)_2$

Среди солей поливалентных элементов в качестве неорганических ионообменных материалов наиболее широко используются труднорастворимые фосфаты и арсенаты состава $\text{H}_x\text{B}(\text{XO}_4)_2$. Наиболее изученным, несомненно, является кислый фосфат циркония состава $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Особый интерес исследователи проявили к данному соединению после того, как в 1943 г. было опубликовано сообщение о возможности с его помощью отделить уран и плутоний от продуктов их деления.²⁰⁰ Сообщение Клиарфильда и Сти-нса⁵ о синтезе кристаллического кислого фосфата циркония

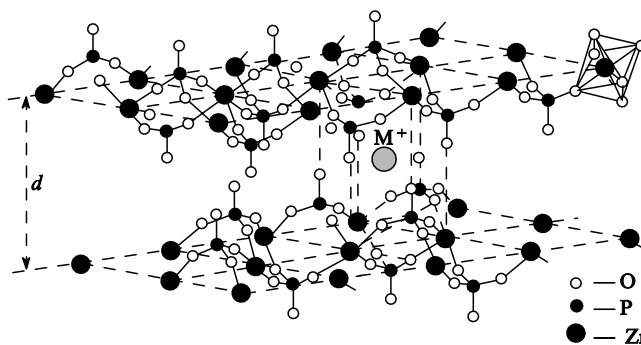


Рис. 8. Фрагмент структуры кислого фосфата циркония с указанием предположительного места размещения катиона в искаженном октаэдре из атомов кислорода.

стало следующим толчком в развитии исследований природы ионного обмена на неорганических фосфатах.

Кислый фосфат циркония может быть получен при длительном кипячении смеси оксихлорида циркония с избытком фосфорной кислоты или при упаривании соответствующего раствора с добавлением плавиковой кислоты. В этом случае в результате медленного разрушения фторидных комплексов циркония осаждаются хорошо сформированные кристаллы $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Последние состоят из протяженных слоев состава $[\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2]_n$, в которых ионы циркония находятся в октаэдрическом окружении атомов кислорода анионов (рис. 8). В формировании связей $\text{P}-\text{O}-\text{Zr}$ принимают участие лишь три атома кислорода аниона, четвертый ориентирован в межслоевое пространство и валентно связан с водородом. Слои удерживаются друг возле друга за счет водородных связей с молекулами воды ($\text{O}_3\text{PO}-\text{H}-\text{OH}_2$) длиной 2.77 и 2.81 Å.^{50, 201} Кислотная природа групп HPO_4^{2-} и близкие к оптимальным длины водородных связей²⁰² создают предпосылки для возникновения у $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ протонной проводимости и, в совокупности с возможной катионной диффузией в межслоевом пространстве, — ионообменных свойств. Этому соединению изоструктурно значительное число кислых фосфатов поливалентных элементов, однако ввиду трудности получения крупных кристаллов, структурные данные имеются лишь для немногих из них.^{203, 204} Основными характеристиками этих материалов являются межслоевое расстояние и ионообменная емкость (табл. 5).

Относительно недавно была описана и структурно охарактеризована²¹³ новая фаза — $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ с межслоевым расстоянием 7.42 Å, отличающаяся от моногидрата системой водородных связей. Авторы работы²¹³ отмечают стабильность этой фазы, они не наблюдали превращения ее в смесь моногидрата и безводного соединения.

Межслоевое расстояние в γ -модификации кислых фосфатов ($\gamma\text{-M}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) существенно больше,^{208–210} чем в α -модификации, что облегчает протекание ионообменных процессов. Исследование строения соединений этого типа осложнено ввиду того, что в ходе синтеза получают лишь мелкодисперсные образцы. Поэтому все сведения относительно их строения не могут считаться полностью достоверными. Однако с помощью ЯМР на ядрах ^{31}P надежно установлено наличие в структуре двух неэквивалентных полиэдров PO_4 , дважды и четырежды координированных полизарядным катионом.²¹⁴ В результате этого анионы H_2PO_4^- оказываются смещенными в межслоевое пространство, что и приводит к раздвижению слоев (см. табл. 5).

Аналогично α -фосфатам четырехвалентных элементов построен кислый фосфат тантала.^{211, 212} Однако количество ионов водорода в нем вдвое меньше, следовательно, и отрицательный заряд базовых слоев меньше, взаимодействие

Таблица 5. Межслоевое расстояние и расчетная ионообменная емкость некоторых кислых фосфатов и арсенатов четырехвалентных элементов.

Состав	Межслоевое расстояние, Å	Ионообменная емкость, мк-экв · г ⁻¹	Ссылки
α -Ti(HPO ₄) ₂ · H ₂ O	7.60	7.75	203
α -Ge(HPO ₄) ₂ · H ₂ O	7.71	7.08	205
α -Zr(HPO ₄) ₂ · H ₂ O	7.56	6.64	50, 201, 206
α -Sn(HPO ₄) ₂ · H ₂ O	7.87	6.09	207
α -Hf(HPO ₄) ₂ · H ₂ O	7.58	5.15	204
α -Pb(HPO ₄) ₂ · H ₂ O	7.95	4.79	205
α -Ti(HAsO ₄) ₂ · H ₂ O	7.78	5.78	205
α -Ge(HAsO ₄) ₂ · H ₂ O	7.86	5.40	205
α -Zr(HAsO ₄) ₂ · H ₂ O	7.74	5.14	205
α -Sn(HAsO ₄) ₂ · H ₂ O	7.89	4.80	205
α -Hf(HAsO ₄) ₂ · H ₂ O	7.79	4.20	205
α -Pb(HAsO ₄) ₂ · H ₂ O	7.97	3.96	205
γ -Ti(HPO ₄) ₂ · H ₂ O	11.62	7.24	208, 209
γ -Zr(HPO ₄) ₂ · H ₂ O	12.25	6.27	210
H ₅ O ₂ Ta(PO ₄) ₂	9.50	2.02	211, 212

между ними слабее, а межслоевое расстояние больше.²¹² Кроме того, поляризация фосфат-аниона пятивалентным катионом приводит к понижению протонноакцепторной способности атомов кислорода, диссоциации групп HPO₄⁻ и образованию протонами диакватородных ионов H₅O₂⁺ (см.²¹²).

В ходе ионного обмена на α -фосфатах катионы щелочных металлов проникают в межслоевое пространство и располагаются вблизи центра октаэдра из атомов кислорода аниона (рис. 8), не координированных четырехвалентным катионом. Получается решетка типа АВ(ХО₄)₂ со структурой безводных квасцов. Таким образом построены многочисленные двойные фосфаты сурьмы и тантала с щелочными металлами.^{215–218} Сходным образом формируется и координационная сфера калия в фосфате циркония со степенью замещения 50% (ZrKH(PO₄)₂).²¹⁹ Реальный радиус октаэдрических пустот в таких структурах должен составлять 4.7–5.3 Å, а радиус находящегося в ней катиона — 3.3–3.9 Å, что существенно превышает размер любого катиона щелочного элемента. Поэтому указанные октаэдры сжимаются по оси третьего порядка, и межслоевое расстояние уменьшается. Однако такого сжатия оказывается недостаточно и избыточное пространство заполняется молекулами воды. При этом катион смещается из высокосимметричного положения, а межслоевое расстояние, как правило, увеличивается по отношению к таковому в исходном кислом фосфате.³⁹

В структуре продуктов полного замещения четырехвалентных элементов в кислых фосфатах число высокосимметричных позиций в центре октаэдра вдвое меньше числа одновалентных катионов. В результате этого координационная сфера металла формируется специфическим образом — с частичным участием атомов кислорода аниона и молекул воды. Так, в Na₂Zr(PO₄)₂ · 3H₂O имеются четыре неэквивалентные катионные позиции с к.ч., равными 7, 7, 6 и 4. В ближайшее окружение натрия входит от одной до четырех молекул воды и от двух до пяти атомов кислорода аниона. Среди последних есть и атомы, участвующие в формировании связей Р—О—Zr.²²⁰ В (NH₄)₂Zr(PO₄)₂ · H₂O два неэквивалентных типа ионов аммония окружены соответственно четырьмя и пятью атомами кислорода аниона и связаны с молекулой воды мостиковой водородной связью NH₄⁺—НОН—NH₄⁺ (см.²²¹).

В ходе ионного обмена на кислых фосфатах строение слоев [M(PO₄)₂]_n сохраняется практически постоянным. Поэтому при близости параметров элементарной ячейки *a* и *b* происходит существенное изменение (чаще всего увеличе-

Таблица 6. Степень гидратации (*n*) и межслоевые расстояния (*d*) в продуктах ионного обмена на кислых фосфатах с отношением M : XO₄ = 1 : 2.

Исходное состояние	H ⁺		Li ⁺		Na ⁺		K ⁺		Ссылки
	<i>n</i>	<i>d</i> , Å	<i>n</i>	<i>d</i> , Å	<i>n</i>	<i>d</i> , Å	<i>n</i>	<i>d</i> , Å	
Замещение 100%									
α-Ti(HPO ₄) ₂ ·H ₂ O	1	7.60	1	7.6	3	9.9	3	10.4	33
α-Zr(HPO ₄) ₂ ·H ₂ O	1	7.56	1	8.50	3	9.88	3	10.70	208, 220
γ-Ti(HPO ₄) ₂ ·2H ₂ O	2	11.62	2	11.3	2	12.8	3	14.2	33
H ₅ O ₂ Ta(PO ₄) ₂	2	9.50	2	9.08	3	10.96	1	8.89	39
Замещение 50%									
α-Ti(HPO ₄) ₂ ·H ₂ O	1	7.60	1	7.6	4	10.4	—	—	33
α-Zr(HPO ₄) ₂ ·H ₂ O	1	7.56	3	10.1	5	11.87	—	—	222
γ-Ti(HPO ₄) ₂ ·2H ₂ O	2	11.62	1.5	11.3	3	13.2	0	10.8	33

ние) межслоевого расстояния, что является признаком протекания ионообменных процессов для соединений состава M(ХХО₄)₂ · H₂O. Типичные значения межслоевых расстояний в некоторых продуктах ионного обмена на кислых фосфатах с отношением M : XO₄ = 1 : 2 приведены в табл. 6, а их зависимости от степени гидратации и радиуса катиона в однозамещенных натриевых солях α -фосфата циркония и γ -фосфата титана — на рис. 9. Межслоевое расстояние увеличивается с ростом радиуса сорбируемого катиона и степени гидратации соединения.

Вследствие структурной неэквивалентности атомов водорода в кислых фосфатах четырехвалентных элементов и стерической затрудненности размещения второго катиона процесс обмена на α -фосфатах чаще всего протекает в две

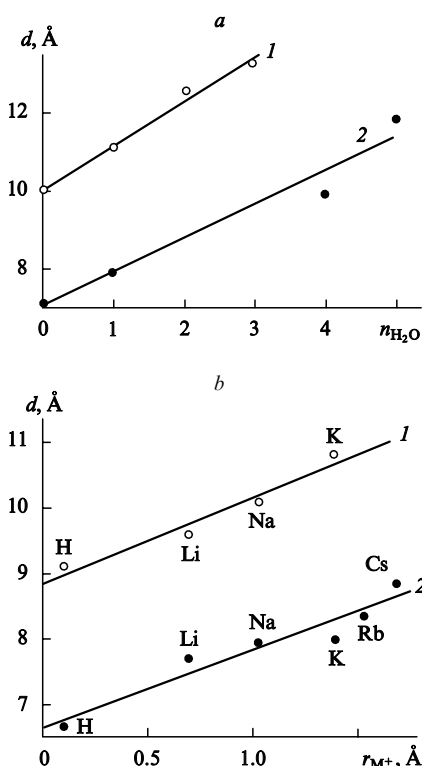
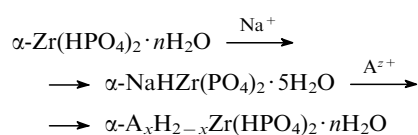


Рис. 9. Зависимость межслоевого расстояния в кислых фосфатах четырехвалентных элементов от степени гидратации (*a*) и от радиуса щелочного катиона в AHB(PO₄)₂ · nH₂O (*b*). *a* (по данным работ^{33, 220}): 1 — γ -NaHTiP, 2 — α -NaHZrP; *b* (по данным работ^{33, 222}): 1 — γ -MHTiP, 2 — MTaP.

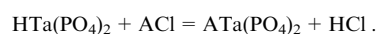
стадии. Поэтому возможно образование двух продуктов замещения α -АНМ(HXO_4) $_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и α -А $_2$ М(HXO_4) $_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где А — катион щелочного металла. Для крупных катионов отмечено образование лишь продуктов полного замещения протонов. В работах^{18, 50} для ионов калия, рубидия и цезия показано, что причиной этого является кинетическая заторможенность процесса обмена. После замещения первого катиона происходит раздвижение слоев $[\text{M}(\text{XO}_4)_2]_n$, и внедрение между ними второго катиона оказывается предпочтительнее, чем продвижение фронта однозамещенной фазы вглубь образца. Такой вывод подтверждается, в частности, возможностью получения α -КНЗr(PO $_4$) $_2$ другими методами.²¹⁹ Снятие этого ограничения и ослабление сил взаимодействия между слоями, например, для γ -Zr(HPO $_4$) $_2$ приводит к образованию в ходе обмена двух промежуточных фаз со степенью замещения 25 и 50%.³³ В случае кислого фосфата тантала с еще более слабым взаимодействием слоев происходит образование твердых растворов состава $\text{M}_x\text{H}_{1-x}\text{Ta}(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (см.³⁹)

Процессы ионного обмена протон/катион щелочного металла в кислых фосфатах поливалентных элементов обусловлены высокой подвижностью ионов водорода и входящих катионов, которая возрастает с увеличением степени гидратации и понижается с ростом радиуса и содержания щелочного металла.^{39, 224} Попытка осуществить обмен протонов кислого фосфата олова на катионы Cu^{2+} показала, что ионный обмен происходит лишь на поверхности.²²⁴ Причиной этого является кинетическая затрудненность диффузии двухзарядных катионов и образование на поверхности двойного фосфата олова и меди с низкой подвижностью катионов. Образующиеся зародыши новой фазы перекрывают каналы проводимости и препятствуют дальнейшему обмену.²²⁴ Однако кипячением кислого фосфата титана с ацетатом магния удалось получить продукт состава $\text{MgZr}(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (см.²²⁵). Этот метод позволяет повысить коэффициент диффузии за счет проведения процесса при повышенной температуре и работать в области сравнительно низких значений pH, определяющихся соотношением в растворе концентраций ацетат-ионов и уксусной кислоты. Альтернативным методом синтеза соединений с двух- и трехзарядными катионами является метод получения их из натриевой формы α -фосфата циркония по схеме, предложенной Скоу,²²⁶



Таким образом, при комнатной температуре были синтезированы кислые фосфаты магния и циркония α -Mg $_{0.5}$ HZr(PO $_4$) $_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, а также хрома и циркония α -Cr $_{0.5}$ H $_{0.5}$ Zr(HPO $_4$) $_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Аналогично (с промежуточным образованием аммониевого аналога) осуществляется сорбция ионов $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ из соответствующего водного раствора.²²⁷

Ионным обменом с неорганическими кислотами при повышенной температуре из калиевых солей состава $\text{K}_x\text{Sb}_x\text{P}_{2-x}\text{O}_{3x+5}$, можно получить гидратированные кислые фосфаты,²²⁸ однако этот процесс протекает медленно. Проще происходит замещение калия в $\text{KTa}(\text{PO}_4)_2$ (см.²¹¹). Авторы работы²²³ получили двойные фосфаты тантала и щелочных металлов твердофазным синтезом из мелкодисперсного кислого фосфата тантала и соответствующих хлоридов или гидроксидов при 200–400°C



Проведение соответствующего процесса в растворе невозможно из-за гидролиза кислого фосфата тантала. Однако

синтез крупнокристаллического соединения по методике, предложенной в статье²¹¹, позволил осуществить ионный обмен протон/катион щелочного металла в водных растворах.^{17, 39}

На основе кислых фосфатов поливалентных элементов получено и множество других материалов, обладающих ионообменными, каталитическими свойствами и протонной проводимостью, среди которых следует отметить смешанный кислый фосфат-арсенат циркония²¹⁹ и многочисленные фосфонаты и смешанные фосфаты-фосфиты, интенсивно изучающиеся в последние годы как перспективные ионообменники с высокой селективностью.^{31, 230–235} Интенсивно исследуются также продукты интеркаляции аминов, спиртов и других органических производных, содержащих функциональные группировки, способные образовывать связи с протоном в структуре кислого фосфата циркония.^{44, 236–245}

6. Структуры типа NASICON

Кислые фосфаты четырехвалентных элементов с отношением $\text{M}^{\text{IV}}:\text{XO}_4 = 2:3$ относятся к структурному типу NASICON. Они получили широкую известность благодаря высокой катионной проводимости⁸ ряда твердых растворов состава $\text{Na}_{1-x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$.^{246, 247} Синтезирован ряд соединений состава $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$, где A^{I} — катион щелочного, а B^{IV} — катион четырехвалентного металла, в качестве которого чаще всего выступает цирконий. Обычно используют твердофазный или гидротермальный синтез, а также синтез из расплава.^{248–255}

Для кристаллической структуры типа NASICON характерно сочленение октаэдров BO_6 и тетраэдров PO_4 , но в отличие от рассмотренных выше слоистых фосфатов в образовании связей P—O—B принимают участие все атомы кислорода аниона. В трехмерной решетке формируются каналы, простирающиеся вдоль кристаллографической оси *c*. Но если в $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ около 75% пустот остаются вакантными,^{247, 249} то в $\text{Na}_4\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_3$ все они заняты.^{256, 257} Все атомы кислорода в описываемой структуре одновременно координированы четырех и пятизарядным катионами, поэтому обладают сравнительно низкими электронодонорными свойствами. Наряду с частичной занятостью пустот это обеспечивает высокую подвижность катионов и возможность протекания реакций ионного обмена.

Наиболее часто катионный обмен в соединениях состава $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ проводят путем обработки исходной фазы расплавами солей. Таким образом удается получить литиевую, калиевую и серебряную производные из натриевой фазы.^{8, 258–260} Попытки получения водородной формы фосфата циркония в результате обработки натриевого или аммониевого соединений кислотой в гидротермальных условиях не увенчались успехом.²⁵⁴ Получить $(\text{H}_3\text{O})\text{B}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ удалось путем взаимодействия $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ или $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ с кислотой,⁷ а также в результате термической обработки $\text{NH}_4\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ с последующим выдерживанием $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ в воде.²⁶¹ Полученное вещество, в свою очередь, может служить исходным базисом для синтеза производных с другими одновалентными ионами. Так, в работе²⁶² описано получение $\text{LiTi}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ионным обменом с гидроксидом лития в гидротермальных условиях.

В отличие от слоистых фосфатов трехмерная решетка соединений со структурой типа NASICON мало меняется при варьировании катионов. Однако существуют структуры этого типа, различающиеся симметрией. Принадлежность вещества к тому или иному структурному типу определяется в первую очередь количеством однозарядных катионов, входящих на формульную единицу. Получены соединения

§ Именно этому свойству они и обязаны своим названием «натриевый суперионный проводник» — «Na super-ion conductor» (NASICON).

состава $A_3B_2^{III}(PO_4)_3$, где $B^{III} = Sc, V, Fe$,^{263–266} проявляющие ионообменные свойства и катионную проводимость. Как и в структуре $NaZr_2(PO_4)_3$ число однозарядных катионов (A^I) оказывается меньше числа позиций для их размещения. При этом ионы натрия и лития оказываются статистически локализованными между парой возможных позиций с неэквивалентной заселенностью, образуя так называемые статистические диполи.^{263, 264, 267}

в. Соединения на базе структуры $NbOPO_4$ и ее производных

Оксифосфаты состава $BOXO_4$ (где В, например, V, Nb, Mo, а X = P, As) характеризуются одним из простейших типов структур, образованных сочленением октаэдров BO_6 и тетраэдров XO_4 . Кристаллическая решетка оксифосфатов пятивалентных ванадия, ниобия и молибдена образована плоскостями сочлененных четырьмя вершинами тетраэдров фосфат-анионов и октаэдров металла (рис. 10, а). Две оставшиеся вершины октаэдра находятся в *транс*-положении друг к другу и объединяются с аналогичными вершинами соседних слоев, обеспечивая связь между ними за счет образования мостиков $-O-V-O-V-O-$ (см.^{268–270}). Структуры $BOXO_4$ отличаются существенной неравноценностью связей металл–кислород: одна из образующихся связей оказывается близкой к двойной, а вторая — к очень слабой координационной (табл. 7).

В силу перечисленных особенностей в соединения такого рода возможна интеркаляция молекул воды.^{278–281} Особенно легко этот процесс протекает в оксифосфате ванадия, катион которого склонен к образованию кратных связей. При этом полагают, что при разрыве цепочки связей $-O-V-O-$ образуются фрагменты $H_2O-V=O$ и плоскости состава $(H_2VO_2PO_4)_n$ расходятся в пространстве, формируя слоистую структуру (рис. 10, б).^{271, 272} Положение протонов и второй молекулы воды в $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ не было определено. Возможно образование соединений и с большей степенью гидратации. Аналогичные превращения под действием раствора

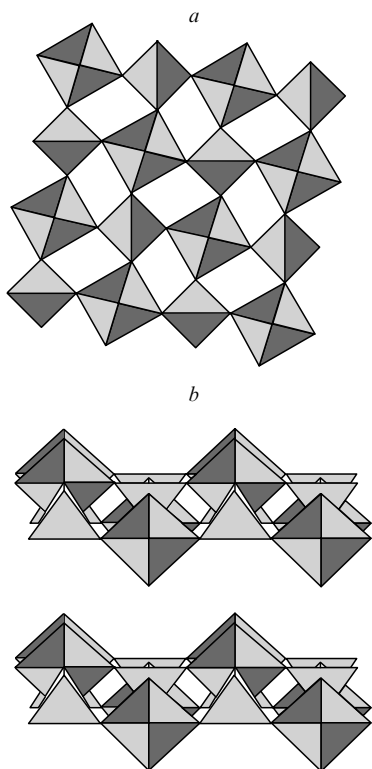


Рис. 10. Фрагменты структур $VOPO_4$ (а) и $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ (б).

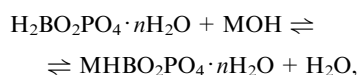
Таблица 7. Длины связей металл–кислород в некоторых соединениях, построенных на базе структуры $NbOPO_4$.

Соединение	Длина связей В–О в октаэдре, Å			Ссылки
	В–О–(X)	В–О–(В)	В=О	
$NbOPO_4$	1.97	1.78	2.32	269
$MoOPO_4$	1.97	1.66	2.63	268
$VOPO_4$	1.87	1.58	2.87	270
$VOPO_4 \cdot 2H_2O$	1.92	1.43	2.49	271, 272
$NH_4(VO_2)(HPO_4)$	1.92	1.57	1.69	273
$HUO_2PO_4 \cdot 4H_2O$	2.31	1.75	1.78	274
$KMoO_2PO_4$	1.98, 2.19	1.69	1.69	275
$KTiOPO_4$	1.99	1.72	1.98	276, 277

соляной кислоты происходят в оксифосфате ниобия, в котором связи металл–кислород меньше различаются.²⁸¹ Методом ЯМР установлено, что моно- и тригидрат содержат две гидроксильные группы на один катион, не связанные с фосфором, т.е. являются гидроксофосфатами ниобия $Nb(OH)_2PO_4$ и $Nb(OH)_2PO_4 \cdot 2H_2O$ (см.²⁸¹).

Образующиеся соединения могут отщеплять протоны, способные перемещаться в межслоевом пространстве. Это следует, в частности, из очевидной аналогии строения гидратированных оксифосфатов и уранилфосфата — одного из лучших протонных проводников при комнатной температуре ($1.8 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$).^{274, 282} Проводимость тригидрата оксифосфата ниобия ниже почти на порядок ($3 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$), вероятно, вследствие меньшей развитости системы водородных связей, а энергия активации этого процесса в обоих соединениях практически одинакова.²⁸¹ Условия в межслоевом пространстве для перемещения катионов благоприятны. Таким образом, в ряду соединений $BOX_4 \cdot nH_2O$ реализуются условия для ионообменных процессов. Сходным строением характеризуются $H_3OMoO_2PO_4$ и его калиевые аналоги, хотя связи металл–кислород при этом находятся в *цис*-положении координационного полиэдра молибдена.^{275, 283}

Гидратированные оксифосфаты ванадия и ниобия проявляют ионообменные свойства при взаимодействии с растворами щелочей, замещая один из протонов на катион по реакции^{284–287}

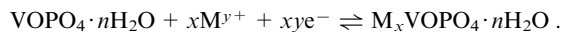


где $M = Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4$.^{284–287} При этом длины связей металл–кислород даже в ванадиевых производных ($(NH_4)(VO_2)(HPO_4)$) существенно выравниваются,²⁷³ одновременно происходит перестройка структуры с перемещением протона к аниону и формированием координационного полиэдра ванадия в виде квадратной пирамиды.²⁸⁸ Термообработкой (500°C) продукта взаимодействия оксифосфата ниобия с гидроксидом лития получено соединение состава $LiHVO_2PO_4$ с высокой литиевой проводимостью.²⁸⁷

В уранилфосфате атомы кислорода аниона координированы металлом, а два оставшихся участвуют в образовании иона уранила. Поэтому «анионная часть каркаса» проявляет слабые протоноакцепторные свойства и протон переходит в состав локализованной в межслоевом пространстве протон-гидратной подрешетки состава $H^+ \cdot 4H_2O$ (см.²⁷⁴). Это обуславливает высокую ионную проводимость и отчетливо выраженные ионообменные свойства. Ионы оксония легко замещаются на ион щелочного или щелочноземельного металла.²⁸⁹ Уранилфосфат легко сорбирует катионы даже из разбавленных водных систем с образованием твердых растворов. Все образующиеся соединения обладают достаточно высокой ионной проводимостью.^{192, 291–293}

Другим типом ионообменных процессов, реализующихся в гидратированном оксифосфате ванадия является восстано-

вительная интеркаляция водорода, одно- или двухзарядных катионов с частичным восстановлением ванадия по реакции^{278, 293–298}



Наиболее часто достигалась некоторая промежуточная степень окисления ванадия $4 < z < 5$, но в случае восстановительной интеркаляции лития и водорода имел место предельный случай с $x = 1$. При этом в качестве продуктов восстановления можно рассматривать соединения состава $\text{AVOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (см.²⁹⁸). Эти вещества могут давать несколько кристаллических структур, различающихся типом связывания октаэдров и количеством молекул гидратной воды. Их особенностью является наличие ванадил-иона с укороченным расстоянием металл–кислород ($\sim 1.5 \text{ \AA}$). Три положения в экваториальной плоскости занимают атомы кислорода аниона и одно — кислород воды или ванадил-иона ($R_{\text{V-O}} \approx 2.0 \text{ \AA}$). В *транс*-положении к кислороду группы V=O расположены слабо координированные молекулы воды или кислород соседнего ванадил-катиона ($R_{\text{V-O}} \approx 2.3 \text{ \AA}$).^{298–302}

В соединениях типа $\text{VOHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ гидрофосфат-анионы оказываются сильно поляризованными и могут диссоциировать с отщеплением протона. Образующееся при замещении такого протона катионом щелочного элемента вещество сохраняет способность к обмену последнего на другие катионы (Na^+ , K^+ , Rb^+ , NH_4^+ , Ag^+ , Ti^+).^{303–306} Продукты замещения состава AVOPO_4 построены из искаженных октаэдров VO_6 , объединенных в цепочки парой общих вершин, и связанных с ними тетраэдров PO_4 (см.³⁰⁶). Такие соединения относятся к структурному типу KTiOPO_4 , характеризующемуся наличием каналов вдоль кристаллографической оси c ,^{276, 277} обуславливающих ионную подвижность и ионообменные свойства.²⁶⁵

В. Заключение

Приведенные в обзоре данные показывают, что неорганические сорбенты являются перспективными материалами для разделения и глубокой очистки различных ионов, в том числе катионов щелочных металлов, которые трудно разделить другими методами. Такие ионообменники характеризуются высокой радиационной устойчивостью и способностью сорбировать катионы тяжелых металлов, поэтому они активно используются в атомной промышленности. Немаловажным оказывается свойство избирательно извлекать ряд катионов из большого количества конкурирующих ионов основного вещества. Неорганические сорбенты широко используются для создания различного рода материалов с развитой удельной поверхностью, каталитическими свойствами и ионной проводимостью. Кроме того, с помощью ионного обмена можно получать ряд веществ, синтез которых другими методами невозможен из-за термо-динамической нестабильности исходных соединений, или кинетической заторможенности их реакций.⁸¹ Все это дает основание предполагать, что применение неорганических сорбентов будет расширяться.

Нам представляется перспективным также использование ионообменных процессов в качестве модельных для всестороннего изучения термодинамических и кинетических особенностей некоторых явлений, имеющих место в твердых телах (например, диффузии ионов, твердофазных реакций и т.д.). Возможность подбора веществ с различными размерами пустот, каналов проводимости и межплоскостных расстояний позволяет детально проследить за влиянием этих параметров на динамику рассматриваемых процессов и исследовать зависимость строения структуры к тем или иным ионам от геометрии и природы их потенциального окружения, жестко задаваемого структурой ионообменной матрицы. Простота и высокая точность контроля за изменением концентрации реагентов в растворе позволяют модели-

ровать многие процессы в твердых телах.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 97-03-33736).

Литература

1. H.S.Thompson. *J. R. Agric. Soc., Engl.*, **11**, 68 (1850)
2. J.F.Way. *J. R. Agric. Soc., Engl.*, **11**, 313 (1850)
3. R.Gans. *Jahrb. Preuss. Geol. Landesanstalt (Berlin)*, **26**, 179 (1905)
4. B.A.Adams, E.L.Holmes. *J. Soc. Chem. Ind., London*, **54**, 1 (1935)
5. A.Clearfield, J.A.Stynes. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 117 (1964)
6. C.B.Amphlett. *Inorganic Ion Exchangers.*, Elsevier, Amsterdam, 1964
7. *Inorganic Ion Exchange Materials.* (Ed. A.Clearfield). CRC Press, Boca Ration, FL, 1982
8. A.Clearfield. *Chem. Rev.*, **88**, 125 (1988)
9. G.Alberti, U.Costantino, S.Allulli, A.Massucci. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37**, 1779 (1975)
10. W.T.Reichle. *Chemtech*, 58 (1986)
11. I.C.Chisem, W.Jones. *J. Mater. Chem.*, **4**, 1737 (1994)
12. K.A.Kraus, H.O.Phillips, T.A.Carlson, J.S.Johnson. In *Proceedings of the II International Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy.* United Nations, Geneva, 1958. P.28
13. S.Ahrlund, I.Grenthe, B.Noren. *Acta Chem. Scand.*, **14**, 1059 (1960)
14. G.L.Gaines, H.C.Thomas. *J. Chem. Phys.*, **21**, 714 (1953)
15. C.G.Guarido, M.Suarez, J.R.Garcia, J.Rodriges. *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.*, 1865 (1985)
16. L.H.Kullberg, A.Clarfield. *Solv. Ion Extr. Exch.*, **8**, 187 (1990)
17. A.B.Yaroslavtsev, A.E.Nikolaev, V.A.Tarnopolsky. *Mendeleev Commun.*, 56 (1996)
18. А.Б.Ярославцев, А.А.Хрулев. *Журн. неорг. химии*, **42**, 553 (1997)
19. A.Clearfield. *Mater. Chem. Phys.*, **351**, 257 (1993)
20. А.В.Ерин, З.Н.Прозоровская, А.Б.Ярославцев. *Журн. неорг. химии*, **38**, 200 (1993)
21. C.N.Merriam, H.C.Thomas. *J. Chem. Phys.*, **24**, 993 (1956)
22. G.L.Gaines, H.C.Thomas. *J. Chem. Phys.*, **23**, 2322 (1955)
23. GR.Frysiner, H.C.Thomas. *J. Phys. Chem.*, **64**, 224 (1960)
24. R.M.Barrer, D.C.Sammon. *J. Chem. Soc.*, 2838 (1955)
25. C.Constantopouliou, M.Loizidou, Z.Loizidou, N.Spyrellis. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Artic.*, **178**, 143 (1994)
26. J.R.Smit, J.J.Jacobs, W.J.Robb. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **12**, 95 (1959)
27. E.M.Larsen, D.R.Vissars. *J. Phys. Chem.*, **64**, 1732 (1960)
28. L.Kullberg, A.Clearfield. *J. Phys. Chem.*, **85**, 1578 (1981)
29. L.Baetsle. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 271 (1963)
30. C.B.Amphlett, P.Eaton, L.A.McDonald, A.J.Miller. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 297 (1964)
31. L.H.Kullberg, A.Clearfield. *Solv. Extr. Ion Exch.*, **8**, 195 (1990)
32. C.G.Guarido, M.Suarez, J.R.Garcia, R.Llavona, J.Rodriguez. *J. Chem. Thermodyn.*, **17**, 63 (1985)
33. R.Llavona, M.Suarez, J.R.Garcia, J.Rodriguez. *Inorg. Chem.*, **28**, 2863 (1989)
34. E.Gonzalez, R.Llavona, J.R.Garcia, J.Rodriguez. *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.*, 829 (1989)
35. E.Gonzalez, R.Llavona, J.R.Garcia, J.Rodriguez. *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.*, 1825 (1989)
36. C.Alvarez, R.Llavona, J.R.Garcia, M.Suarez, J.Rodriguez. *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.*, 2045 (1987)
37. Г.И.Смирнов, А.С.Черняк, О.Н.Костромина. *Журн. прикл. химии*, **62**, 2202 (1989)
38. E.D.Larsen, W.A.Cilley. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **30**, 287 (1968)
39. А.Б.Ярославцев, В.А.Тарнопольский. *Журн. неорг. химии*, **42**, 548 (1997)
40. G.Eisenman. *Biophys. J., Suppl.*, **2**, 259 (1962)
41. F.Helfferich. *Ionenaustauscher. Grundlagen Struktur. Herstellung. Theorie. Vol.1.* Verlag Chemie, Weinheim, 1959
42. W.K.Warburton, D.Turnbull. *Diffusion in Solids.* North-Holland, Amsterdam, 1975
43. H. van Olphen. *An Introduction to Clay Colloid Chemistry. Ch.1.* Wiley, New York, 1976
44. G.Alberti, M.Casciola, U.Constantino. *J. Colloid Interface Sci.*, **107**, 256 (1985)
45. G.Alberti, M.Casciola, U.Constantino, F.di Gregorio. *Solid State Ion.*, **32/33**, 44 (1989)

46. J.V.Smith. *Chem. Rev.*, **88**, 149 (1988)
47. R.D.Shannon. *Acta Crystallogr., Sect. A*, **32**, 751 (1976)
48. В.Б.Калинин, С.Ю.Стефанович. В кн. *Химия твердого тела. Т.8. (Сер. Итоги науки и техники)*. Изд-во ВИНТИ, Москва, 1992. С.131
49. R.I.Smith, A.R.West. *J. Mater. Chem.*, **1**, 91 (1991)
50. G.Alberti, U.Constantino, J.P.Gupta. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **36**, 2109 (1974)
51. J.M.Troup, A.Clearfield. *Inorg. Chem.*, **16**, 3311 (1977)
52. R.M.Barrer. *Diffusion in and through Solids*. Cambridge University Press, Cambridge, 1941. P.29.
53. G.E.Boyd, A.W.Adamson, L.S.Myers. *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2836 (1947)
54. R.M.Barrer, J.Falconer. *Proc. R. Soc., London A*, **236**, 227 (1956)
55. R.M.Barrer. *Proc. Chem. Soc.*, 99 (1958)
56. R.M.Barrer, L.Hings. *J. Chem. Soc.*, 1879 (1953)
57. G.Alberti, G.Bernasconi, M.Casciola, U.Constantino. *Ann. Chim. (Rome)*, **68**, 1779 (1978)
58. А.Б.Ярославцев, И.А.Стенина. *Журн. неорг. химии*, **42** (1997) (в печати)
59. А.Б.Ярославцев, Е.М.Ярославцева, В.Ф.Чуваев. *Журн. неорг. химии*, **39**, 951 (1994)
60. W.A.England, J.B.Goodenough, P.J.Wiseman. *J. Solid State Chem.*, **49**, 289 (1983)
61. L.Sylvia, G.H.Nancolas. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **30**, 273 (1968)
62. Y.-F.Y.Yao, J.T.Kummer. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**, 2453 (1967)
63. R.Harjula, J.Lehto, E.H.Tusa, A.Paavola. *Nucl. Technol.*, **107**, 272 (1994)
64. T.C.Watling, L.V.C.Rees. *Zeolites*, **14**, 687 (1994)
65. R.M.Barrer. *Chem. Ind.*, 1258 (1962)
66. R.P.Townsend. In *New Developments in Zeolite Science and Technology*. Kodansha, Tokyo, 1986. P.273
67. M.Lal, C.M.Johnson, A.T.Howe. *Solid State Ion.*, **5**, 451 (1981)
68. K.-D.Kreuer, W.Weppner, A.Rabenau. *Mater. Res. Bull.*, **17**, 501 (1982)
69. K.J.Balkus, A.G.Gabrielov, S.L.Bell, F.Bedioui, L.Roue, J.Devynck. *Inorg. Chem.*, **33**, 67 (1994)
70. P.K.Sinha, R.V.Amalraj, V.Krishnasamy. *Radiochim. Acta*, **65**, 125 (1994)
71. M.T.Olguin, M.Soache, M.Asomoza, D.Acosta, P.Bosch, P.Bulbulian. *Sep. Sci. Technol.*, **29**, 2161 (1994)
72. E.Malliou, M.Loizidou, N.Spyrellis. *Sci. Total Environ.*, **149**, 139 (1994)
73. K.H.Lieser. *Radiochim. Acta*, **70**, 355 (1995)
74. J.O.Petunchi, W.K.Hall. *Appl. Catal. B, Environ.*, **3**, 239 (1994)
75. Y.J.Li, J.N.Armor. *Appl. Catal. B, Environ.*, **4**, 275 (1994)
76. Y.F.Chang, J.G.Mccarty, E.D.Wachsman, V.L.Wong. *Appl. Catal. B, Environ.*, **4**, 283 (1994)
77. G.Moretti. *Catal. Lett.*, **28**, 143 (1994)
78. L.X.Dai, H.Sakashita, T.Tatsumi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **67**, 1553 (1994)
79. H.Sato, S.Shimizu, N.Abe, K.Hirose. *Chem. Lett.*, 59 (1994)
80. V.I.Kanazirev, G.L.Price, K.M.Dooley. *J. Catal.*, **148**, 164 (1994)
81. K.Ebitani, M.Morokuma, J.H.Kim, A.Morikawa. *J. Chem. Soc., Farad. Trans.*, **90**, 377 (1994)
82. W.Grunert, N.W.Hayes, R.W.Joyner, E.S.Shapiro, M.R.H.Siddiqui, G.N.Baeva. *J. Phys. Chem.*, **98**, 10832 (1994)
83. J.C.Warn, M.Gaffari, S.Choi. *J. Chem. Phys.*, **63**, 772 (1975)
84. G.C.Farrington, J.L.Briant. *Mater. Res. Bull.*, **13**, 763 (1978)
85. J.O.Thomas, G.C.Farrington. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **39**, 227 (1983)
86. C.R.Peters, M.Bettman, W.Moore, M.D.Glick. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **27**, 1826 (1971)
87. J.P.Boilot, Ph.Colomban, G.Collin, R.Comes. *J. Phys. Chem. Solids*, **41**, 47 (1981)
88. J.M.Newsam, B.C.Tolfield. *J. Phys. Chem., Solid State Phys.*, **14**, 1545 (1981)
89. J.O.Thomas, K.J.Frase, G.C.McIntyre, G.C.Farrington. *Solid State Ion.*, **9/10**, 1029 (1983)
90. J.O.Thomas, G.C.McIntyre, J.De Nuzzio. *Solid State Ion.*, **18/19**, 642 (1986)
91. H.Ikawa, T.Tsurumi, M.Ishimori, K.Urabe, S.Udagawa. *J. Solid State Chem.*, **60**, 51 (1985)
92. T.Tsurumi, H.Ikawa, T.Nishimura, K.Urabe, S.Udagawa. *Solid State Ion.*, **71**, 154 (1987)
93. N.Iyi, Y.Yajima, S.Kimura. *J. Solid State Chem.*, **92**, 578 (1991).
94. А.Б.Ярославцев. *Свойства твердых тел глазами химика*. Изд-во МАИ, Москва, 1995
95. P.G.Bruce, I.Abrahams. *J. Solid State Chem.*, **95**, 74 (1991).
96. N.Baffier, J.C.Badot, Ph.Colomban. *Solid State Ion.*, **13**, 233 (1984)
97. S.W.Smoot, D.H.Whitmore, W.P.Halperin. *Solid State Ion.*, **18/19**, 687 (1986)
98. T.Tsurumi, H.Ikawa, K.Urabe, T.Nishimura, T.Oohashi, S.Udagawa. *Solid State Ion.*, **25**, 143 (1987)
99. J.D.DeNuzzio, G.C.Farrington. *J. Solid State Chem.*, **79**, 65 (1989)
100. K.Uchinokura, S.Nariki, S.Ito, N.Yoneda. *Solid State Ion.*, **35**, 207 (1989)
101. Н.А.Торопов, М.М.Стуклова. *Докл. АН СССР*, **24**, 459 (1939)
102. L.M.Foster, M.P.Anderson, G.V.Chandrasekhar, G.Burns, R.B.Bradford. *J. Chem. Phys.*, **75**, 2412 (1981)
103. Ph.Colomban, A.Novak. *Solid State Ion.*, **5**, 241 (1981)
104. H.Ikawa, T.Tsurumi, K.Urabe, S.Udagawa. *Solid State Ion.*, **20**, 1 (1986)
105. T.Tsurumi, H.Ikawa, M.Ishimori, K.Urabe, S.Udagawa. *Solid State Ion.*, **21**, 31 (1986)
106. P.Lenfant, D.Plas, M.Ruffo, Ph.Colomban. *Mater. Res. Bull.*, **15**, 1817 (1980)
107. K.G.Frase, G.C.Farrington, J.O.Thomas. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **14**, 279 (1984)
108. M.W.Breiter, G.C.Farrington, W.L.Roth, J.L.Duffy. *Mater. Res. Bull.*, **12**, 895 (1977)
109. Ph.Colomban, G.Lucazeau, R.Mercier, A.Novak. *J. Chem. Phys.*, **11**, 5244 (1977)
110. Y.Sheng, B.Cobbledick, P.S.Nicholson. *Solid State Ion.*, **27**, 233 (1988)
111. J.M.Newsam, A.K.Cheetman, C.Tofield. *J. Solid State Chem.*, **60**, 214 (1985)
112. F.Rocca, A.Kuzmin, J.Purans, G.Mariotto. *Solid State Ion.*, **70**, 465 (1994)
113. F.Rocca, A.Kuzmin, J.Purans, G.Mariotto. *Phys. Rev. B, Condens. Mater.*, **50**, 6662 (1994)
114. G.Mariotto, F.Tietz, E.Zanghellini, M.Ferrari. *J. Phys. IV, Collog.*, **4**, 474 (1994)
115. M.Wolf, J.O.Thomas. *J. Mater. Chem.*, **4**, 839 (1994)
116. T.Dedecke, J.Kohler, F.Tietz, W.Urland. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **33**, 185 (1996)
117. W.Rudorff, H.Becker. *Z. Naturforsch. B, Chem. Sci.*, **9**, 614 (1954)
118. R.D.Shannon, B.D.Rogers, C.T.Prewitt. *Inorg. Chem.*, **10**, 713 (1971)
119. E.Thilo, W.Geissner. *Z. Anorg. Chem.*, **345**, 151 (1966)
120. W.Geissner. *Z. Anorg. Chem.*, **352**, 145 (1967)
121. S.Andersson, A.D.Wadsley. *Acta Crystallogr.*, **14**, 1245 (1961)
122. S.Andersson, A.D.Wadsley. *Acta Crystallogr.*, **15**, 194 (1962)
123. A.D.Wadsley, W.G.Mumme. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **24**, 392 (1968)
124. Е.К.Белоев, Н.Ш.Сайфулин, Н.М.Панасенко. *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*, **4**, 917 (1968)
125. R.Olazuaga, J.-M.Reau, M.Devallette, G.Le Flem, P.Hagenmuller. *J. Solid State Chem.*, **13**, 275 (1975)
126. M.Dion, Y.Piffard, M.Tournoux. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **40**, 917 (1978)
127. M.Watanabe, Y.Bando, M.Tsutsumi. *J. Solid State Chem.*, **28**, 392 (1979)
128. R.Marchand, L.Brohan, R.M.Bedi, M.Tournoux. *Mater. Res. Bull.*, **15**, 1129 (1980)
129. H.Izawa, S.Kikkawa, M.Koizumi. *J. Phys. Chem.*, **86**, 5023 (1982)
130. R.Werthmann, R.Z.Hoppe. *Anorg. Allg. Chem.*, **519**, 117 (1984)
131. J.Lehto, A.Clearfield. *Radioanal. Chem.*, **118**, 1 (1987)
132. J.C.Joubert, A.Durif. *Bull. Soc. Fr. Miner. Cristallogr.*, **87**, 517 (1964)
133. T.Sasaki, M.Watanabe, Y.Fujiki, Y.Kitami. *Chem. Mater.*, **6**, 1749 (1994).
134. U.Chowdhry, J.R.Barkley, A.D.English, A.W.Sleight. *Mater. Res. Bull.*, **17**, 917 (1982)
135. M.A.Subramanian, G.Aravamudan, G.V.Subba Rao. *Prog. Solid State Chem.*, **15**, 55 (1983)

136. W.A.England, M.G.Cross, A.Hamnett, P.J.Waiseman, J.B.Goodenough. *Solid State Ion.*, **1**, 231 (1980)
137. L.H.Baetsle, D.Huysn. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **30**, 639 (1968)
138. J.D.Donaldson, M.J.Fuller. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **30**, 1083 (1968)
139. M.Abe. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **41**, 85 (1979)
140. D.Groult, C.Michel, B.Raveau. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **30**, 61 (1968)
141. C.E.Rice, J.L.Jackel. *J. Solid State Chem.*, **41**, 308 (1982)
142. C.E.Rice, J.L.Jackel. *Mater. Res. Bull.*, **19**, 591 (1984)
143. C.E.Rice. *J. Solid State Chem.*, **64**, 188 (1986)
144. В.А.Ганшин, И.Н.Коркишко, Т.В.Морозова, В.А.Федоров. *Журн. техн. физики*, **63**, 166 (1993)
145. G.R.Pazpujalt, D.D.Tuschel, G.Braunstein, T.Blanton, S.T.Lee, L.M.Salter. *J. Appl. Phys.*, **76**, 3981 (1994)
146. Y.Piffard, M.Dion, M.Tournoux. *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. C*, **290**, 437 (1980)
147. A.D.Wadsley. *Acta Crystallogr.*, **17**, 623 (1964)
148. H.Rebbah, G.Desgardin, B.Raveau. *Mater. Res. Bull.*, **14**, 1125 (1979)
149. M.Hervieu, B.Raveau. *J. Solid State Chem.*, **32**, 161 (1980)
150. M.Hervieu, H.Rebbah, G.Desgardin, B.Raveau. *J. Solid State Chem.*, **35**, 200 (1980)
151. H.Rebbah, G.Desgardin, B.Raveau. *J. Solid State Chem.*, **31**, 321 (1980)
152. B.Raveau. *Rev. Chim. Miner.*, **21**, 391 (1984)
153. K.Domen, Y.Ebina, J.Kondo. *Res. Chem. Intermediates*, **20**, 895 (1994)
154. D.Groult, C.Mercey, B.Raveau. *J. Solid State Chem.*, **32**, 289 (1980)
155. W.A.England, J.E.Birkett, J.B.Goodenough, P.J.Wiseman. *J. Solid State Chem.*, **49**, 300 (1983)
156. M.Dion, M.Ganne, M.Tournoux. *Mater. Res. Bull.*, **16**, 1429 (1981)
157. A.J.Jacobsen, J.W.Johnson, J.T.Lewandoski. *Inorg. Chem.*, **24**, 3727 (1985)
158. M.Dion, M.Ganne, M.Tournoux. *Rev. Chim. Miner.*, **23**, 61 (1986)
159. J.Gopalakrishnan, B.Vasudeva. *Mater. Res. Bull.*, **22**, 413 (1987)
160. R.A.Ram, A.Clearfield. *J. Solid State Chem.*, **112**, 288 (1994)
161. T.Matsuda, T.Fujita, N.Miyamae, M.Takeuchi, I.Kunou. *J. Mater. Chem.*, **4**, 955 (1994)
162. V.Thangadurai, A.K.Shukla, J.Gopalakrishnan. *Solid State Ion.*, **73**, 9 (1994)
163. B.M.Gatehouse. *J. Solid State Chem.*, **22**, 404 (1977)
164. C.Michel, A.Guyomarch, B.Raveau. *J. Solid State Chem.*, **25**, 251 (1978)
165. C.M.Mari, F.Bonino, R.Catti, R.Pasinetti, S.Pizzini. *Solid State Ion.*, **18/19**, 1013 (1986)
166. B.Ghosh. *J. Chem. Soc.*, 2605 (1926)
167. R.S.Johnson, W.C.Vosburgh. *J. Electrochem. Soc.*, **99**, 317 (1952)
168. Г.В.Леонтьева, В.В.Волхин. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*, **4**, 728 (1968)
169. Г.В.Леонтьева, В.В.Волхин. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*, **5**, 1224 (1969)
170. А.Уэллс. *Структурная неорганическая химия*. Т.2. Мир, Москва, 1987
171. H.Tagaya, K.Ara, J.Kadokawa, M.Karasu, K.Chiba. *J. Mater. Chem.*, **4**, 551 (1994)
172. J.Gopalakrishnan, N.S.P.Bhuvanesh, A.R.Raju. *Chem. Mater.*, **6**, 373 (1994)
173. A.R.Armstrong, P.A.Anderson. *Inorg. Chem.*, **33**, 4366 (1994)
174. A.Clearfield. *Inorg. Chem.*, **3**, 146 (1964)
175. J.Hietala, A.Root, P.Knuuttila. *J. Catal.*, **150**, 46 (1994)
176. M.A.Lure, I.Z.Kurets, S.M.Krasnopolskaya, S.A.Reznikov, A.F.Babikov, F.K.Smidt. *Kinet. Catal.*, **35**, 405 (1994)
177. E.J.Duwell, J.W.Shepard. *J. Phys. Chem.*, **63**, 2044 (1959)
178. А.И.Мун, З.Н.Прозоровская, А.Б.Ярославцев, В.В.Паршуткин, Л.Г.Гурвич. *Журн. неорг. химии*, **29**, 2780 (1984)
179. В.В.Паршуткин, З.Н.Прозоровская, А.Б.Ярославцев. *Журн. неорг. химии*, **32**, 998 (1987)
180. L.Znadi, N.Baffier, D.Lemordant. *Solid State Ion.*, **28/30**, 1750 (1988)
181. R.C.T.Slade, M.G.Cross, W.A.England. *Solid State Ion.*, **6**, 225 (1982)
182. В.В.Паршуткин, А.Б.Ярославцев, З.Н.Прозоровская, А.И.Мун. *Журн. неорг. химии*, **30**, 56 (1985)
183. Ph Colomban, C.Doremieux-Morin, Y.Piffard, M.H.Limage, A.Novak. *J. Mol. Struct.*, **213**, 83 (1989)
184. D.J.Dzimitrowicz, J.B.Goodenough, P.J.Wiseman. *Mater. Res. Bull.*, **17**, 971 (1982)
185. R.C.T.Slade, J.Barker, T.K.Halstead. *Solid State Ion.*, **24**, 147 (1987)
186. Ph Barboux, N.Baffier, R.Morineau, J.Livage. *Solid State Ion.*, **9/10**, 1073 (1983)
187. J.Connard, H.Estrade-Szwarkopf, A.J.Dianoux, C.Poinsignon. *J. Phys. (Paris)*, **45**, 1361 (1984)
188. X.Turillas, G.Delabouglisse, J.C.Joubert, T.Fournier, H.Muller. *Solid State Ion.*, **17**, 169 (1985)
189. Л.О.Атовмян, Л.И.Ерофеев, А.И.Коростелева, Л.С.Леонова, В.П.Тарасов, Е.А.Укше, В.Г.Штейнберг. *Хим. физика*, **3**, 1518 (1984)
190. O.Nakamura, T.Kodama, I.Ogino, Y.Miyake. *Chem. Lett.*, 17 (1979)
191. O.Nakamura, I.Ogino, T.Kodama. *Solid State Ion.*, **3/4**, 347 (1981)
192. K.-D.Kreuer. *J. Mol. Struct.*, **177**, 265 (1988)
193. В.Ф.Чуваев, А.Б.Ярославцев, Е.М.Ярославцева, Э.Х.Ониани. *Журн. неорг. химии*, **36**, 2101 (1991)
194. Е.М.Мikhail, H.F.Ghoneimy, N.Z.Misak. *Solid State Ion.*, **82**, 75 (1995)
195. А.Б.Ярославцев, Е.М.Ярославцева, В.Ф.Чуваев. *Журн. неорг. химии*, **39**, 948 (1994)
196. А.Б.Ярославцев, Е.М.Ярославцева, В.Ф.Чуваев. *Журн. неорг. химии*, **35**, 2769 (1990)
197. E.A.Ukshe, L.S.Leonova, A.I.Korosteleva. *Solid State Ion.*, **3/4**, 219 (1989)
198. M.-R.Noé-Spirlet, G.M.Brown, W.Z.Busing, H.A.Levy. *Acta Crystallogr. Sect. B*, **33**, 1038 (1977)
199. D.W.Scaffer. *Science*, **243**, 1023 (1989)
200. E.R.Russel, A.W.Adamson, J.Schubert, G.E.Boyd. *U.S.A.E. Commun., Report CN-508* (1943); quoted after 6
201. J.Albertsson, A.Oskarsson, R.Tellgren, J.O.Tomas. *J. Phys. Chem.*, **81**, 1574 (1977)
202. A.B.Yaroslavl'tsev, D.L.Gorbachev. *Mendeleev Commun.*, 46 (1995)
203. A.Norlund Christensen, E.Krogh Andersen, I.G.Krogh Andersen, G.Alberti, M.Nielsen, M.S.Lehmann. *Acta Chem. Scand.*, **44**, 865 (1990)
204. I.Nakai, K.Imai, T.Kawashima, K.Ohsumi, F.Izumi, I.Tomita. *Anal. Sci.*, **6**, 689 (1990)
205. М.И.Жук, Н.Г.Черноруков, И.А.Коршунов, Г.Ф.Сибрина. *Журн. неорг. химии*, **29**, 2253 (1984)
206. G.Schuck, R.Melzer, R.Sonntag, R.E.Lechner, A.Bohn, K.Langer, M.Casciola. *Solid State Ion.*, **77**, 55 (1995)
207. А.Б.Ярославцев, З.Н.Прозоровская, В.Ф.Чуваев, В.В.Паршуткин, Г.Г.Шифанова. *Журн. неорг. химии*, **34**, 1188 (1989)
208. G.Alberti, U.Costantino, M.Luciani, M.L.Giovagnotti. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **41**, 643 (1979)
209. В.П.Титов, С.В.Якубовская, Р.Я.Мельникова, Ю.Г.Зонов, Н.А.Акулич. *Журн. неорг. химии*, **33**, 563 (1988)
210. S.Yamanaka, M.Tanaka. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **41**, 45 (1979)
211. А.В.Ярославцев, А.Е.Николаев. *Mendeleev Commun.*, 136 (1995)
212. А.Б.Ярославцев, А.Е.Николаев, Р.Зоннтаг, В.Ф.Чуваев. *Журн. неорг. химии*, **42**, 29 (1997)
213. G.Alberti, U.Costantino, R.Millini, G.Perego, R.Vivani. *J. Solid State Chem.*, **113**, 289 (1994)
214. N.J.Clayden. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1877 (1987)
215. S.Oyetola, A.Verbaere, Y.Piffard, M.Tournoux. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **25**, 259 (1988)
216. В.П.Николаев, Г.Г.Садиков, А.В.Лавров, М.А.Порай-Кошиц. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*, **19**, 972 (1983)
217. Y.Piffard, S.Oyetola, S.Courant, A.Lachgar. *J. Solid State Chem.*, **60**, 209 (1985)
218. В.П.Николаев, Г.Г.Садиков, А.В.Лавров, М.А.Порай-Кошиц. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*, **22**, 1369 (1986)
219. P.R.Rudolf, A.Clearfield. *Inorg. Chem.*, **24**, 3714 (1985)
220. D.M.Poojary, A.Clearfield. *Inorg. Chem.*, **33**, 3685 (1994)
221. A.Clearfield, J.M.Troup. *J. Phys. Chem.*, **18**, 243 (1973)
222. E.Scou, I.G.Krogh Andersen, E.Krogh Andersen, M.Casciola, F.Guerrini. *Solid State Ion.*, **35**, 59 (1989)
223. Н.Г.Черноруков, Т.В.Шарова, А.И.Крюкова, И.А.Коршунов. *Журн. неорг. химии*, **30**, 1177 (1985)
224. А.Б.Ярославцев, З.Н.Прозоровская, В.Ф.Чуваев. *Журн. неорг. химии*, **35**, 1379 (1990)

225. В.П.Титов, Л.В.Кульбицкая, Ю.Г.Зонов. *Журн. неорг. химии*, **33**, 67 (1988)
226. E.Scou, R.Palombari, F.Guerrini, M.Casciola. *Solid State Ion.*, **46**, 129 (1991)
227. M.J.Hudson, A.D.Workman. *J. Mater. Chem.*, **4**, 1337 (1994)
228. S.Deniard-Courant, Y.Piffard, P.Barboux, J.Livage. *Solid State Ion.*, **27**, 189 (1988)
229. M.L.Berardelli, P.Galli, A.La Ginestra, M.A.Massucci, K.G.Varshnelly. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1737 (1985)
230. A.Clearfield, G.D.Smith. *Inorg. Chem.*, **8**, 431 (1969)
231. G.Alberti, U.Costantino, S.Allulli, N.Tomassini. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **40**, 1113 (1978)
232. G.Alberti, U.Costantino, M.Casciola, R.Vivani, A.Peraio. *Solid State Ion.*, **46**, 61 (1991)
233. G.Alberti, M.Casciola, R.Palombari, A.Peraio. *Solid State Ion.*, **58**, 339 (1992)
234. G.Alberti, M.Casciola, U.Costantino, A.Peraio, E.Montoneri. *Solid State Ion.*, **50**, 315 (1992)
235. M.E.Thompson. *Chem. Mater.*, **6**, 1168 (1994)
236. U.Costantino. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 402 (1979)
237. J.P.Gupta, D.V.Nowell. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1178 (1979)
238. R.M.Tindwa, D.K.Ellis, G.Z.Peng, A.Clearfield. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **81**, 545 (1985)
239. T.Kijima, Y.Matsui. *Nature (London)*, **322**, 533 (1986)
240. M.Casciola, U.Costantino, L.Di Croce, F.Marmottini. *J. Inc. Phenom.*, **6**, 291 (1988)
241. A.Clearfield, B.D.Roberts. *Inorg. Chem.*, **27**, 3237 (1988)
242. M.Casciola, U.Costantino, F.Marmottini. *Solid State Ion.*, **35**, 67 (1989)
243. M.Casciola, S.Chiedi, U.Costantino, A.Peraio. *Solid State Ion.*, **46**, 53 (1991)
244. M.Casciola, U.Costantino, A.Caevi. *Solid State Ion.*, **61**, 245 (1993)
245. U.Costantino, F.Marmottini, M.Curini, O.Rosati. *Catal. Lett.*, **22**, 333 (1993)
246. H.Y.-P.Hong. *Mater. Res. Bull.*, **11**, 173 (1976)
247. C.Delmas, J.-C.Viala, R.Olazuaga, G.LeFlem, P.Hagenmuller, F.Cheraoui, R.Brochu. *Solid State Ion.*, **3/4**, 209 (1981)
248. B.Malkovic, B.Prodic, M.Sljukic. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1777 (1968)
249. L.Hagman, P.Kierkegaard. *Acta Chem. Scand.*, **22**, 1822 (1968)
250. A.Clearfield, S.P.Pack. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37**, 1283 (1975)
251. B.E.Taylor, A.D.English, T.Berzins. *Mater. Res. Bull.*, **12**, 171 (1977)
252. Н.Г.Черноруков, И.А.Коршунов, Т.В.Прокофьева. *Физ. кристаллогр.*, **23**, 475 (1978)
253. R.J.Cava, E.M.Vogel, D.W.Johnson. *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, C157 (1982)
254. A.Clearfield, B.D.Roberts, M.A.Subramanian. *Mater. Res. Bull.*, **19**, 219 (1984)
255. A.Ono. *J. Mater. Sci. Lett.*, 936 (1985)
256. Р.Л.Сизова, В.А.Блинов, А.А.Воронков, В.В.Ильяхин, Н.В.Белов. *Физ. кристаллогр.*, **26**, 165 (1981)
257. F.Genet, M.Barj. *Solid State Ion.*, **9/10**, 891 (1983)
258. H.Y.-P.Hong. *Mater. Res. Bull.*, **13**, 117 (1978)
259. M.Nagai, T.Nishino, T.Kanazava. *Solid State Ion.*, **18/19**, 964 (1986)
260. A.Ono. *J. Mater. Sci.*, **19**, 2691 (1984)
261. M.A.Subramanian, B.D.Roberts, A.Clearfield. *Mater. Res. Bull.*, **19**, 1471 (1984)
262. M.Casciola, U.Costantino, I.G.Krogh Andersen, E.Krogh Andersen. *Solid State Ion.*, **37**, 281 (1990)
263. G.Collin, R.Comes, J.P.Boilot, Ph.Colomban. *J. Phys. Chem. Solids*, **47**, 843 (1986)
264. В.В.Ткачев, В.И.Пономарев, Л.О.Атовмян. *Журн. структ. химии*, **25**, 128 (1984)
265. J.Gopalakrishnan, S.Uma, K.K.Rangan, N.S.P.Bhuvanesh. *Proc. Indian Acad. Sci., Chem. Sci.*, **106**, 609 (1994)
266. A.Orliukas, R.Vaitkus, A.Kezionis, S.Aukselis. *Solid State Ion.*, **40/41**, 158 (1990)
267. В.Б.Калинин, А.М.Голубев. *Кристаллография*, **37**, 151 (1992)
268. P.Kierkegaard, M.Westerlund. *Acta Chem. Scand.*, **18**, 2217 (1964)
269. J.Longo, P.Kierkegaard. *Acta Chem. Scand.*, **20**, 72 (1966)
270. B.Jordan, C.Calvo. *Can. J. Chem.*, **51**, 2621 (1973)
271. H.R.Tietze. *Austral. J. Chem.*, **34**, 2035 (1981)
272. M.Tachez, F.Theobald, J.Bernard, A.W.Hewat. *Rev. Chim. Miner.*, **19**, 291 (1982)
273. P.Amoros, D.Beltran-Porter, A.Le Bail, G.Ferey, G.Villeneuve. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **25**, 599 (1988)
274. B.Mrosin. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **34**, 3732 (1978)
275. R.Peascoe, A.Clearfield. *J. Solid State Chem.*, **95**, 83 (1991)
276. И.В.Волошина, Р.Г.Герр, М.Ю.Антипин, В.Г.Цирельсон, Н.И.Павлова, Ю.Т.Стручков, Р.П.Озеров, И.С.Рез. *Кристаллография*, **30**, 668 (1985)
277. N.K.Hansen, J.Protas, G.Marnier. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **47**, 660 (1991)
278. K.Benke, G.Lagafy. *Inorg. Chem.*, **22**, 1503 (1983)
279. N.Casan, P.Amoros, R.Ibanez, E.Martinez, D.Beltran. *J. Inc. Phenom.*, **6**, 193 (1988)
280. D.Beltran-Porter, A.Beltran-Porter, P.Amoros, R.Ibanez, E.Martinez, A.Le Bail, G.Ferey, G.Villeneuve. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **28**, 131 (1991)
281. А.Б.Ярославцев, А.Е.Николаев, В.Ф.Чуваев. *Журн. неорг. химии*, **41**, 1255 (1996)
282. Л.В.Кобец, В.А.Филимонов. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*, **24**, 1327 (1988)
283. M.T.Weller, R.G.Bell. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **44**, 1516 (1988)
284. F.Preuss, H.Schug. *Z. Naturforsch., B, Chem. Sci.*, **30**, 334 (1975)
285. S.Pulvin, E.Bordes, M.Ronis, P.Courtine. *J. Chem. Res. (S)*, 29 (1981)
286. S.Pulvin, E.Bordes, M.Ronis, P.Courtine. *J. Chem. Res. (S)*, 362 (1981)
287. S.Bruque, M.M.Lara, L.Moreno, T.Ramirezcardenas, J.Chaboy, M.Marziali, S.Stizza. *J. Solid State Chem.*, **114**, 317 (1995)
288. D.Beltran-Porter, P.Amoros, R.Ibanez, E.Martinez, A.Beltran-Porter, A.Le Bail, G.Ferey, G.Villeneuve. *Solid State Ion.*, **32/33**, 57 (1989)
289. V.Pekarek, M.Benesova. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 1793 (1969)
290. Ph.Colomban, M.Pham-Thi, A.Novak. *Solid State Commun.*, **53**, 747 (1985)
291. M.Pham-Thi, Ph.Colomban. *Solid State Ion.*, **17**, 295 (1985)
292. C.M.Vershoor, A.B.Ellis. *Solid State Ion.*, **22**, 65 (1986)
293. G.Ladwig. *Z. Chem.*, **8**, 307 (1968)
294. E.Bordes, P.Courtine. *J. Catal.*, **57**, 236 (1979)
295. J.W.Johnson, A.J.Jacobson. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **22**, 412 (1983)
296. A.J.Jacobson, J.W.Johnson, J.F.Brody, J.C.Scanlon, J.T.Lewandowski. *Inorg. Chem.*, **24**, 1782 (1985)
297. M.R.Antonio, R.L.Barbour, P.R.Blum. *Inorg. Chem.*, **26**, 1235 (1987)
298. P.Amoros, R.Ibanez, E.Martinez, A.Beltran-Porter, D.Beltran-Porter, G.Villeneuve. *Mater. Res. Bull.*, **24**, 1347 (1989)
299. C.C.Torardi, J.C.Calabrese. *Inorg. Chem.*, **23**, 1308 (1984)
300. M.E.Leonowicz, J.W.Johnson, J.F.Brodie, H.F.Shanson, J.M.Newsam. *J. Solid State Chem.*, **56**, 370 (1985)
301. A.Le Bail, G.Ferey, P.Amoros, D.Beltran, G.Villeneuve. *J. Solid State Chem.*, **79**, 169 (1989)
302. A.Le Bail, G.Ferey, P.Amoros, D.Beltran. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **26**, 419 (1989)
303. R.Masse, J.C.Grenier. *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.*, **94**, 437 (1971)
304. M.M.Eddy, T.E.Gier, N.L.Keder. *Inorg. Chem.*, **27**, 1856 (1988)
305. M.L.Phillips, T.E.Gier, M.M.Eddy, N.L.Keder, G.D.Stuchy, J.D.Bierlein. *Solid State Ion.*, **32/33**, 147 (1989)
306. M.L.F.Phillips, W.T.A.Harrison, T.E.Gier, G.D.Stuchy, G.V.Kulkarni, J.K.Burdett. *Inorg. Chem.*, **29**, 2158 (1990)

ION EXCHANGE IN THE INORGANIC SORBENTS

A.B.Yaroslavtsev

Higher Chemical College of Russian Academy of Sciences

9, Miusskaya pl., 125190 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)200-4204

The main laws of the thermodynamics and kinetics for the ion exchange processes in the inorganic materials were examined. The literature data for the ion exchange properties for the oxide systems, particle hydrates and the wide row of the polyvalent cation salts were collected and discussed. The methods of carrying out the ion exchange processes and their specifics were considered.

Bibliography — 306 references.

Received 19th February 1997