

**ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
ИРКУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

На правах рукописи

ЧЕБУНИНА НАТАЛЬЯ ВАСИЛЬЕВНА
**СИНТЕЗ И ИОНООБМЕННЫЕ СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКОГО
СОРБЕНТА ФОСФАТА ОЛОВА (II)**

Специальность 02.00.01 – неорганическая химия

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Иркутск 2006

Работа выполнена на кафедре общей и неорганической химии химического факультета Иркутского государственного университета.

Научные руководители доктор химических наук, профессор
Смирнов Геннадий Иванович;

кандидат химических наук, доцент
Димова Людмила Михайловна.

Официальные оппоненты доктор химических наук
Таусон Владимир Львович;

кандидат химических наук, доцент
Шаулина Людмила Павловна.

Ведущая организация Иркутский государственный
технический университет (ИрГТУ)

Защита состоится «5» апреля 2006 г. в 10.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.074.03 в Иркутском государственном университете по адресу: 664003, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 126, ИГУ, Химический факультет, к. 430.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ИГУ.

Отзывы на автореферат просим направлять по адресу: 664003, г. Иркутск, ул. К. Маркса, 1, Иркутский государственный университет, химический факультет, ученому секретарю диссертационного совета Д 212.074.03 Скорниковой С.А.

Автореферат разослан «15» февраля 2006 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
канд. хим. наук, ст. науч. сотр.



Скорникова С.А.

2006А
2384

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Развитие атомной энергетики, полупроводниковой техники, радиоэлектронной промышленности и других отраслей, определяющих темпы и уровень научно-технического прогресса, обуславливает необходимость поиска новых технологий производства особо чистых веществ и способов повышения глубины их очистки. Достаточно эффективное и постоянно привлекающее к себе внимание направление - химия ионообменных материалов - постоянно и непрерывно предлагает новые, все более совершенные сорбенты для очистки различных природных, промышленных и бытовых объектов.

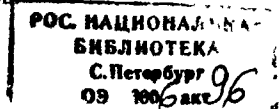
Неорганические иониты выгодно отличаются от синтетических смол большей селективностью, лучшими физико-химическими характеристиками, что, несомненно, привлекает интерес многих ученых - синтетиков, теоретиков, технологов. Избирательность сорбции в сочетании с высокой химической, термической и радиационной стойкостью определяет возможность использования неорганических сорбентов при разработке технологий получения высокочистых веществ, извлечении и концентрировании различных элементов из сложных систем.

Глубокая очистка веществ связана со значительными трудностями, особенно при выделении микроколичеств элементов - примесей, близких по свойствам к основному компоненту. Особый интерес представляет целенаправленный синтез сорбентов с заданными свойствами, что обеспечивает оптимальные возможности их использования.

Для получения солей щелочных металлов особой чистоты, в том числе иодида натрия, удовлетворяющего требованиям для выращивания сцинтилляционных монокристаллов, известны сведения по синтезу и исследованию ионообменных свойств только гидрофосфата олова (IV). Однако в иодидсодержащих средах возможно восстановление олова до двухвалентного состояния. В литературе влияние этого фактора на свойства смешанного фосфата олова (IV, II) отсутствуют, а сведения относительно ионообменных характеристик фосфата олова (II) противоречивы и малочисленны. Получение таких данных имеет научный интерес и будет способствовать более детальному изучению механизма ионообменного взаимодействия фосфатов олова при глубокой очистке солей щелочных металлов и расширению областей применения сорбционных процессов в рассматриваемом направлении.

Целью работы является исследование ионообменного взаимодействия в сорбционных системах: фосфат олова (II), полученный при различных условиях, - катионы щелочных металлов.

Для реализации поставленной цели необходимо решить следующие задачи: определить оптимальные параметры синтеза фосфата олова (II), исследовать строение полученных образцов, оценить их ионообменные свойства, а также установить взаимосвязь между структурой и рассматриваемыми свойствами, получить термодинамические данные процесса сорбции ионов щелочных металлов.



Исследования проводились в соответствии с планом научно-исследовательских работ Иркутского государственного университета и являлись разделами темы «Разработка экологически приемлемых электрокаталитических процессов с участием благородных металлов, синтез новых неорганических ионитов для ресурсосберегающих способов выделения примесей» (номер государственной регистрации 012007066).

Научная новизна. Определены оптимальные условия синтеза фосфата олова (II), лимитирующие мольное отношение фосфора к олову, концентрацию фосфорной кислоты, рН осаждения, продолжительность созревания и рН отмывки ионита. С помощью комплекса физико-химических методов изучены особенности строения фосфата олова(II) и показано, что сорбент является кристаллическим соединением, причем с увеличением отношения фосфора к олову кристалличность возрастает. Установлено, что гидрофосфат олова (II) характеризуется ионообменными свойствами по отношению к катионам щелочных металлов и ионит, синтезированный в оптимальных условиях, имеет максимальные показатели сорбции. Существенное влияние на ионообменные свойства оказывает температура термообработки сорбента, которая должна быть не выше 90°C.

Изучены кислотно-основные и ионообменные свойства гидрофосфата олова (II), а также равновесие в системе $H^+ - Na^+ - K^+$. Ионообменник целесообразно использовать при рН в пределах от 0,8 до 4, в процессе сорбции происходит эквивалентный обмен протона гидрофосфата олова (II) и сорбируемого иона и ряд селективности имеет вид $K^+ < Rb^+ < Cs^+$, ионы натрия и лития в исследуемых системах не сорбируются. Определены термодинамические характеристики процесса сорбции ионов калия, рубидия и цезия и выявленные их существенные различия констант равновесия предопределяют возможность использования ионита для разделения этих ионов.

Практическая значимость. Установлено, что гидрофосфат олова (II) характеризуется ионообменными свойствами по отношению к катионам щелочных металлов. Показана возможность использования гидрофосфата олова (II) для разделения этих ионов и определены способы повышения селективных свойств путем применения соответствующей предварительной термообработки ионита. Гидрофосфат олова (II) может быть использован для глубокой очистки различных солей щелочных металлов. Применительно к растворам иодида натрия показано, что гидрофосфат олова (II) может быть применен при получении соли особой чистоты по содержанию калия, отвечающей требованиям для выращивания сцинтилляционных монокристаллов.

Экспериментально определили, что теоретически возможная окислительно-восстановительная реакция при использовании в качестве ионообменника гидрофосфата олова (IV) в иодидсодержащих средах в реальных системах протекает незначительно и присутствие гидрофосфата олова (II) не отражается на показателях сорбции ионов щелочных металлов.

На защиту выносятся:

1. Влияние основных параметров синтеза гидрофосфата олова (II) и оптимальные условия его получения.
2. Ионообменные свойства фосфата олова (II) по отношению к ионам щелочных металлов.
3. Физико-химические основы процесса сорбции катионов щелочных металлов гидрофосфатом олова (II).
4. Результаты исследований по применению фосфата олова (II) для очистки иодида натрия от калия.

Апробация работы. Материалы диссертации представляли на XI международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск, 2005г); XIV Российской студенческой научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2004г, 2005г); XII конференции «Высокоочищенные вещества и материалы. Получение, анализ, применение» (Н. Новгород 2004).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 4 печатные работы.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы. Работа изложена на 147 страницах машинописного текста, включая 26 рисунков и 31 таблиц. Список использованной литературы содержит 174 наименования работ отечественных и зарубежных авторов.

ИОНООБМЕННЫЕ СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКОГО СОРБЕНТА ФОСФАТА ОЛОВА (II) ПРИ СОРБЦИИ КАТИОНОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Образцы фосфата олова (II) получали методом прямого осаждения путем взаимодействия двухводного хлорида олова (II) и фосфорной кислоты, созревании структуры геля при определенном значении pH раствора, выделении ионита и сушке при соответствующей температуре. Основными параметрами, определяющими структуру и ионообменные свойства являются мольное отношение фосфора к олову, pH созревания структуры ионита и результаты влияния этих параметров представлены в табл. 1 и табл. 2. Оптимальные параметры получения фосфата олова (II) определяли по результатам сорбции ионов калия, рубидия и цезия.

Согласно полученным данным с увеличением мольного отношения фосфора к олову в исходной смеси соотношение этих элементов в сорбенте возрастает, а выход сорбентов снижается, что обусловлено, вероятно, изменением состава и структуры ионита. С увеличением отношения фосфора к олову содержание фосфора в растворе возрастает и, следовательно, химическая устойчивость образцов уменьшается. Коэффициенты распределения ионов калия, рубидия, цезия с увеличением рассматриваемого соотношения элементов вначале повышаются, а затем снижаются. Максимальные показатели сорбции наблюдаются для образца

9 и, следовательно, оптимальное соотношение фосфора к олову в исходной смеси равно 4, которое и выдерживали в дальнейших исследованиях.

Таблица 1

Влияние мольного отношения P:Sn на ионообменные свойства фосфата олова (II)

№ сорбента	Отношение P:Sn в		Выход сорбента, г	Содерж P в р-ре NaJ, мг/л	Kd _{K+}	Kd _{Rb+}	Kd _{Cs+}
	исходн. смеси	сорбенте					
1	0,5	0,35	28,58	0,36	3,1	7	7,2
2	0,75	0,48	20,37	0,49	3,7	9,1	7,2
3	1	0,65	14,65	0,91	6,7	10,0	7,2
4	1,25	0,74	12,51	1,02	7,8	13,2	10,5
5	1,5	0,93	10,91	1,27	8,6	17,7	18,4
6	1,75	1,07	9,65	1,52	6,75	17,7	23,3
7	2	1,32	7,42	1,68	10,1	19,1	18,4
8	3	1,41	5,75	1,72	16,5	35,3	37,3
9	4	1,53	4,17	1,79	18,2	41,6	69,4
10	5	1,62	3,35	1,83	15,1	35,3	47,7
11	6	1,69	2,57	1,86	10,1	22,1	37,3
12	8	1,83	1,96	1,89	8,7	20,6	
13	10	1,85	1,39	1,93	3,7	10	
14	15	1,91	0,92	2,01			
15	20	1,96	0,53	2,06			

Как следует из табл. 2, при изменении pH созревания структуры геля соотношение фосфора к олову в сорбенте и выход сорбента меняются незначительно, а показатели сорбции ионов калия, рубидия и цезия вначале возрастают, а затем снижаются и стабилизируются. Оптимальное значение pH созревания структуры ионита соответствует образцу 18 и равно 0,8.

При оптимальных соотношениях фосфора к олову и pH созревания структуры ионита исследовано влияние продолжительности созревания структуры в пределах от 6 до 24 часов, pH отмывки ионита в интервале от 1 до 5 и концентрации фосфорной кислоты от 9 до 15 моль/л. Выявлено, что каждый из исследуемых факторов влияет на показатели сорбции катионов щелочных металлов. Причем в рассмотренных интервалах каждого из этих показателей коэффициенты распределения вначале возрастают, а затем снижаются и стабилизируются, а соотношение фосфора к олову в сорбенте и выход сорбента изменяются незначительно. При синтезе фосфата олова (II) оптимальная продолжительность созревания ионита составляет 18 часов, pH отмывки 2 и концентрация фосфорной кислоты 10-12 моль/л.

Таблица 2

Зависимость показателей сорбции фосфата олова (II) от pH
созревания структуры ионита

№ сорбента	pH созрев. ионита	Отношение P:Sn в		Выход сорбента а, г	Содерж P в р-ре NaJ, мг/л	Kd _{K+}	Kd _{Rb+}	Kd _{Ca+}
		исходной смеси	сорбенте					
16	0,5	4	1,48	4,43	1,68	23,0	33,0	38,9
17	0,7	4	1,51	3,92	1,63	25,6	50,1	50,1
18	0,8	4	1,53	4,3	1,58	51,3	59,8	70,3
19	0,9	4	1,48	3,73	1,92	11,3	43,5	63,5
20	1,0	4	1,49	3,52	0,95	8,9	38,4	66,5
21	1,5	4	1,39	3,28	0,93	8,9	35	48,9
22	2	4	1,47	3,66	0,84	8,1	35	40,3
23	3	4	1,37	4,29	0,76	8,0	34,6	40,0

При выявленных оптимальных значениях был получен фосфата олова (II), образец 40, который в дальнейшем использовали для исследования свойств ионита. По данным содержания фосфора после контактирования образцов в растворе иодида натрия следует, что все полученные образцы фосфата олова (II) являются химически устойчивыми.

Комплексом физико-химических методов исследованы структурные особенности образцов фосфата олова (II).

Методом рентгенофазового анализа исследовали образцы фосфата олова (II) 7, 9, 11 и 14 с мольным отношением фосфора к олову, равным 2, 4, 6 и 15 соответственно, а также образцы сорбентов, полученных при различных значениях pH созревания геля, отмывки и концентрации фосфорной кислоты. По данным анализа следует, что все образцы являются кристаллическими соединениями. Величины межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей соответствуют литературным данным для кристаллического гидрофосфата олова (II) – SnHPO₄. С увеличением отношения фосфора к олову кристалличность образцов возрастает. По полученным результатам наиболее адекватно гидрофосфату олова (II) соответствует сорбент с отношением P:Sn, равным 4, pH созревания геля 0,8 и концентрации кислоты 10моль/л, которые являются, как показано ранее, оптимальными условиями синтеза ионита.

По данным ИК-спектроскопии видно, что синтезированный в оптимальных условиях фосфат олова (II) соответствует гидрофосфату олова (II) – SnHPO₄. При анализе ИК-спектров образцов 3, 7, 9, 11 и 14, полученных при мольном отношении фосфора к олову, равном 1, 2, 4. 6 и 15 соответственно следует, что с повышением отношения P:Sn уменьшается содержание четырехвалентного олова, которому соответствует полоса с максимумом 620см⁻¹, и увеличивается содержание в образцах двухвалентного олова – увеличение интенсивности полос с

максимумами 540см^{-1} и 580см^{-1} . Образование Sn(IV) обусловлено, вероятно, известной реакцией взаимодействия Sn(II) с кислородом и водой. Содержание четырехвалентного олова в образцах 3 и 7 составляет значимую величину и с дальнейшим повышением отношения P:Sn, для образцов 9, 11 и 14 эти структурные группы присутствуют в виде незначительных примесей.

Проведен анализ отношений пиковых интенсивностей полос поглощения ИК-спектров фосфата олова (II) к полосе 1015см^{-1} . Для полосы с максимумом 580см^{-1} , характерной для двухвалентного олова, с увеличением отношения P:Sn происходит увеличение отношений интенсивности, которое для образца 3 составило 0,046, а для образца 14 – 0,316. Такая же закономерность отношений пиковых интенсивностей характерна и для других полос поглощения двухвалентного олова. Для полосы 620см^{-1} , соответствующей четырехвалентному олову, с увеличением того же показателя отношение пиковых интенсивностей уменьшается и для образца 3 составляет 0,2, а для образца 14 – 0,032.

Оптимальное и минимальное мольное отношение P:Sn составляет 4, так как в этом случае образцы наиболее полно соответствуют гидрофосфату олова (II). Показано, что содержание Sn(IV) в образцах 3, 7, 9 и 11 составляет соответственно (масс. %) 3,8; 2,2; 1,34 1,1 и 0,9, причем последнее значение этой равно содержанию в исходном $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Учитывая существенное значение и вероятность перехода при определенных условиях олова в четырехвалентное состояние, проведен химический анализ различных форм олова в исследуемых соединениях.

Исследованы также ИК-спектры фосфата олова (II), полученные при различных значениях pH созревания геля и различной концентрации фосфорной кислоты, однако при этом существенных результатов не было получено.

Данные термогравиметрического анализа подтверждают изменения состава фосфата олова (II), полученные методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии. Количество выделенной кристаллизационной воды составляет менее одного моля и для образца 9, полученного при отношении P:Sn, равном 4, составляет 0,7 моль.

Седиментационным анализом показано, что образцы 7, 9 и 11 с отношением P:Sn 2, 4, 6 характеризуются максимальной крупностью, которая составляет 110-115 мкм.

Для характеристики ионообменных свойств образцов фосфата олова (II) было изучено влияние на показатели сорбции основных факторов.

Ионообменные свойства гидрофосфата олова (II) исследовали в зависимости от продолжительности контактирования сорбента с растворами хлоридов калия и цезия (рис. 1), от кислотности исходных растворов (рис. 2) и от величины отношения твердой фазы к жидкой (Т:Ж) (рис. 3).

Из рис. 1 видно, что с повышением продолжительности контактирования коэффициенты распределения ионов калия и цезия вначале возрастают, а затем стабилизируются. Для достижения

равновесного состояния достаточно продолжительность контакта 6 часов. С увеличением pH раствора (рис. 2) показатели сорбции вначале возрастают, а затем снижаются. Максимальные значения коэффициентов распределения ионов цезия и ионов калия наблюдаются при pH, равном 4. Выявленная зависимость обусловлена особенностями механизма ионного обмена. В процессе ионообменного взаимодействия, вероятно, протоны из сорбента поступают в водный раствор и, если до pH 4 это обстоятельство способствует образованию фосфатов сорбируемых ионов, то с дальнейшим увеличением основности раствора показатели сорбции уменьшаются вследствие гидролиза ионита.

Из рис. 3 следует, что коэффициенты распределения ионов цезия и калия с увеличением величины аргумента снижаются и находятся в соответствии с предложенным механизмом ионного взаимодействия, основанным на обмене протона сорбента на ионы металлов в растворе. Также установили, что целесообразнее проводить сорбцию щелочных металлов при отношении Т:Ж не менее 1:50.

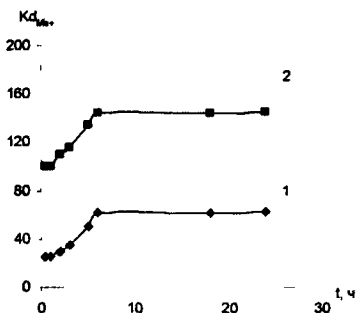


Рис. 1. Зависимость сорбции ионов калия (1) цезия (2) фосфатом олова (II) от продолжительности контактирования

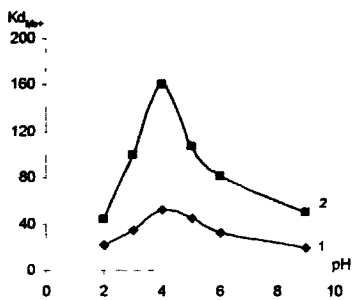


Рис. 2. Влияние кислотности исходных растворов на коэффициенты распределения ионов калия (1) и цезия (2) при сорбции

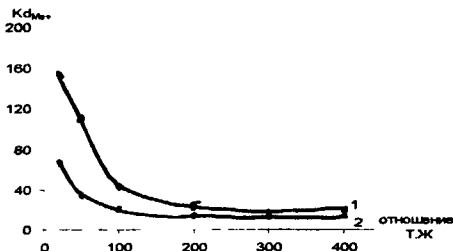


Рис. 3. Зависимость коэффициентов распределения ионов калия и цезия от отношения Т:Ж

При исследовании сорбции в зависимости от характера аниона выявили, что ряд, соответствующий увеличению коэффициентов распределения имеет следующий вид $Cl > ClO_4 > J > PO_4^{3-} > SO_4^{2-}$.

Обращает на себя внимание интересный факт относительно ряда селективности при сорбции катионов щелочных металлов гидрофосфатом олова (II) $Cs^+ > Rb^+ > K^+$. С учетом теории Эйзенмана такой порядок характерен для гидрофосфата олова (IV) аморфного состояния, характеризующегося различными дефектами в структуре по сравнению с кристаллическими гидрофосфатами металлов (IV). Поэтому можно предположить, что размеры полостей, проходов в структуре синтезированного кристаллического гидрофосфата олова (II) будут несколько большими по сравнению с кристаллическим гидрофосфатом олова (IV). Это обстоятельство будет существенно определять ионообменные свойства рассматриваемого неорганического сорбента.

Исследованы ионообменные свойства фосфата олова (II) после термической обработки методами ИК-спектроскопии и термогравиметрии и показано, что с увеличением температуры термообработки кристалличность возрастает, а количество выделяющейся воды уменьшается.

Результаты сорбции ионов щелочных металлов образцами фосфата олова (II) после сушки при температурах 20°C, 60°C, 90°C, 100°C и 150°C представлены в табл. 3, из которой следует, что с увеличением температуры обработки показатели сорбции каждого катиона вначале возрастают, а затем снижаются. Это обстоятельство можно объяснить следующим образом. При увеличении температуры обработки вследствие уменьшения количества выделяющейся воды происходит уменьшение межслоевого пространства ионита, и ионы с большим ионным радиусом меньше сорбируются, то есть для них недостаточно велики размеры проходов в сорбенте.

Таблица 3

Результаты сорбции ионов щелочных металлов образцами после термообработки

№ образца	Калий		Рубидий		Цезий	
	Е, %	Kd	Е, %	Kd	Е, %	Kd
41	31,3	22,8	32,1	23,6	65,0	92,9
42	31,3	22,8	54,5	60	58,4	70,3
43	41,8	35,9	45,5	41,7	50,0	50,1
44	23,9	15,7	35,3	27,6	41,6	35,6
45	сорбция отсутствует					

Кроме этого, максимальные значения показателей сорбции иона калия соответствуют температуре 90°C, иона рубидия 60°C, иона цезия 20°C.

Методом потенциметрического титрования в системе K^+/H^+ показано, что с увеличением температуры обработки константы ионизации сорбента возрастает.

Следовательно, из полученных данных следует, что температурой сушки можно регулировать степень сорбции ионов щелочных металлов. Ряд селективности при всех исследованных температурах имеет вид $Cs^+ > Rb^+ > K^+$.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА СОРБЦИИ НА ГИДРОФОСФАТЕ ОЛОВА (II)

Кислотно-основные свойства фосфатов металлов IV группы Периодической системы являются основным параметром для их применения в качестве ионообменников. Кривые титрования позволяют установить количество и тип функциональных групп в соединении, а также определить круг ионов, способных извлекаться сорбентом и راбочую область значений pH.

Проведено изучение кислотно-основных свойств образцов фосфата олова (II) с разным мольным соотношением P:Sn при сорбции ионов калия и ионов рубидия. Исследованы образцы 3, 7 и 9 с мольным отношением P:Sn, равным 1, 2, 4 соответственно. При проведении потенциметрического титрования титрантом служил раствор 0,1 моль/л КОН на фоне 0,1 моль/л KCl (рис. 3).

На кривых потенциметрического титрования имеются два горизонтальных участка. При рассмотрении первого участка следует, что при добавлении гидроксида калия в пределах 0-2 ммоль/г сорбента не происходит изменение значения pH. Следовательно, в указанном интервале полученной зависимости происходит сорбция ионов калия и отсутствие наклона прямой свидетельствует, что количество выделяемых ионов водорода нейтрализуется введенным основанием. Данному участку соответствует существование двух твердых фаз: $SnHPO_4$ и $SnKPO_4$. При введении КОН в количестве около 2-2,5 ммоль/г происходит резкое увеличение значения pH. При дальнейшем увеличении содержания гидроксида калия pH остается практически постоянным. На втором участке сорбция ионов отсутствует, и избыток OH-групп способствует протеканию гидролиза гидрофосфата олова (II).

Кривые титрования образцов 3, 7 и 9 идентичны, что говорит о подобности кислотно-основных свойств соединений. На количество сорбируемых ионов калия соотношение P:Sn влияет незначительно.

Для сравнения проведено потенциметрическое титрование образца 9 раствором 0,1 моль/л RbOH на фоне 0,1 моль/л RbCl (рис. 3, кривая 4). Отмечено, что сорбция ионов рубидия соответствует начальный участок кривой титрования при значении pH ~ 4.

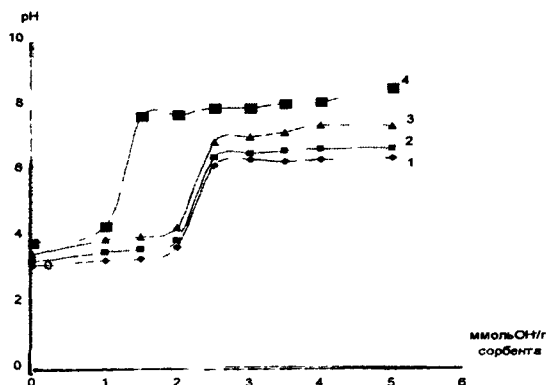


Рис. 4. Кривые потенциометрического титрования образцов гидрофосфата олова (II) с различным мольным соотношением P:Sn

Образцы сорбентов: 1 - 3; 2 - 7; 3,4 - 9;

Титранты: 1,2,3 - 0,1 моль/л KCl + 0,1 моль/л KOH;

4 - 0,1 моль/л RbCl + 0,1 моль/л RbOH

При проведении потенциометрического титрования ионов натрия было отмечено, что при всех значениях pH сорбция ионов отсутствует.

Таким образом, фосфат олова (II) сорбирует ионы калия и рубидия и не сорбирует ионы натрия. Сорбцию следует проводить в области более кислых значений pH. Нижний предел кислотности водного раствора ограничивается возможностью замещения протона из сорбента и составляет 0,8, а верхний предел - гидролизом ионита и равен 4.

Из полученных данных по исследованию кислотно-основных свойств с помощью метода потенциометрического титрования следует, что гидрофосфат олова (II) является монофункциональным катионообменником. В ионном обмене принимает участие H⁺-группа ионита.

Целенаправленными экспериментами с проведением холостого опыта и процесса сорбции определено соотношение количества ионов водорода, поступивших в раствор в процессе сорбции, к количеству сорбируемых ионов, которое составило 0,98, то есть в процессе сорбции осуществляется эквивалентный ионный обмен.

Изучение ионообменного поведения гидрофосфата олова (II) в системе H⁺-Na⁺-K⁺ проводили способом отдельных навесок. В качестве титранта использовали: 0,1 NaCl моль/л + 0,1 KCl моль/л - 0,1 NaOH моль/л + 0,1 KOH моль/л. Полученные экспериментальные данные представлены графической зависимостью изменения pH равновесного раствора от количества вводимого в систему основания (рис. 4).

Из рис. 4 видно, что с увеличением концентрации OH^- -групп величина pH вначале возрастает, а затем стабилизируется. В целом, характер полученной зависимости в тройной системе $\text{H}^+ - \text{Na}^+ - \text{K}^+$ аналогичен бинарной системе $\text{H}^+ - \text{K}^+$. Этот факт свидетельствует об отсутствии влияния ионов натрия на сорбцию ионов калия при их совместном присутствии.

Графическая зависимость коэффициентов распределения для фосфата олова (II) от pH в исследуемых условиях представлена на рис. 5. По полученным данным следует, что сорбция ионов натрия отсутствует при всех значениях pH , в то время как коэффициенты распределения ионов калия вначале возрастают, затем снижаются. Максимальное значение коэффициента распределения ионов калия наблюдается при pH 4,6.

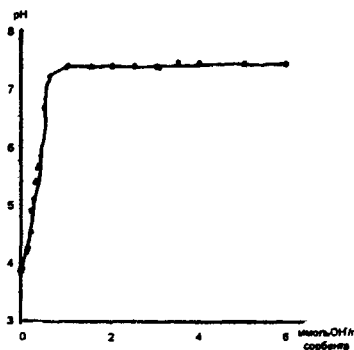


Рис. 4. Зависимость значения pH от количества добавленного основания в системе $\text{H}^+ - \text{Na}^+ - \text{K}^+$

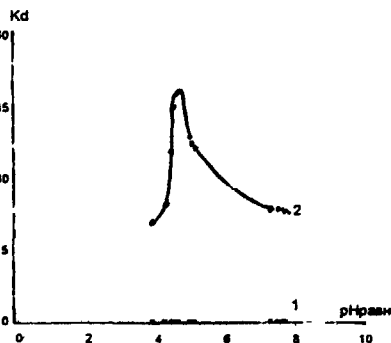


Рис. 5. Зависимость коэффициентов распределения ионов натрия (1) и калия (2) от pH в равновесном состоянии

Увеличение коэффициентов распределения ионов калия с введением OH^- -групп обусловлено известной закономерностью увеличения проходов, полостей в ионообменнике. Уменьшение коэффициентов распределения ионов калия при дальнейшем повышении концентрации OH^- -групп можно объяснить протеканием гидролиза ионита, что визуально подтверждается помутнением растворов в ходе проведения эксперимента.

В литературе при глубокой очистке солей щелочных металлов наиболее полно освещено применение аморфного фосфата олова (IV), однако отсутствуют данные по влиянию фосфата олова (II) на ионообменные свойства этого сорбента. Поэтому изучены ионообменные свойства смешанного фосфата олова (IV, II).

Синтез фосфата олова (II, IV) осуществляли при различном отношении Sn(IV)/Sn(II) с тем условием, чтобы мольное отношение фосфора к олову в исходной смеси, в первом случае, оставалось постоянным и равным 1,5 для образцов с 46 по 51, во втором случае также

оставалось постоянным, но равным 10 для образцов с 52 по 57. При синтезе использовали фосфорную кислоту концентрации 12моль/л.

Из полученных данных, представленных в табл. 4 следует, что при мольном отношении P:Sn = 1,5 в исходном растворе, мольное отношение этих элементов в сорбенте изменяется незначительно. При мольном отношении P:Sn = 10 мольное отношение фосфора к олову в сорбенте, с увеличением содержания Sn(IV), возрастает и приближается к значению 1,80.

Таблица 4

Условия синтеза фосфата олова (II, IV) с различным содержанием олова (II), олова (IV)

№ сорбента	Отношение Sn(IV)/Sn(II) в исх. смеси %	Мольное отношение P:Sn		Выход сорбента, г	Содержание P в растворе NaI, мг/л
		в исх. смеси	в сорбенте		
46	10	1,5	1,31	7,7	0,57
47	30	1,5	1,25	7,9	0,85
48	50	1,5	1,29	12,5	0,86
49	70	1,5	1,24	13,1	0,81
50	90	1,5	1,27	11,3	0,79
51	100	1,5	1,33	18,7	0,75
52	10	10	1,54	6,3	0,50
53	30	10	1,59	8,4	0,54
54	50	10	1,60	9,3	0,52
55	70	10	1,64	15,6	0,59
56	90	10	1,66	16,8	0,57
57	100	10	1,80	17,1	0,64

Результаты определения фосфора в растворе иодида натрия свидетельствуют о химической устойчивости образцов.

Полученные образцы фосфатов олова (IV,II) исследовали методами рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии и термогравиметрии и показано, что при увеличении содержания олова (IV) в исходной смеси количество воды в ионите возрастает и введение олова (IV) 10% и более приводит к изменению структуры образцов от кристаллического состояния, характерного для фосфата олова (II), до рентгеноаморфного, характерного для фосфата олова (IV).

Из данных табл. 5 видно, что фосфат олова (II, IV) сорбирует ионы натрия, хотя, как было отмечено выше для фосфата олова (II) сорбция ионов натрия отсутствует. Следует отметить, что и для фосфата олова (II) и для фосфата олова (II, IV), а также для фосфата олова (IV) отсутствует сорбция ионов лития. Данное явление можно объяснить изменениями структуры фосфата олова (II, IV).

Таблица 5

Влияние содержания олова (IV) на ионообменные свойства фосфата олова (II, IV)

№ сорбента	Натрий		Калий		Рубидий		Цезий	
	Е, %	Kd	Е, %	Kd	Е, %	Kd	Е, %	Kd
При мольном отношении P:Sn = 1,5								
46	17	18	49	75	74	291	83	410
47	16	14	68	168	89	702	100	14800
48	16	27	74	291	90	1010	100	14800
49	20	32	82	341	94	1012	100	14800
50	23	35	95	444	96	2610	100	14800
51	26	36	97	3325	98	6750	100	14800
При мольном отношении P:Sn = 10								
52	16	14	37	52	87	701	99	14300
53	25	36	40	68	98	1041	100	14800
54	29	40	47	78	96	2610	100	14800
55	32	48	51	103	97	3325	100	14800
56	33	50	59	147	97	3325	100	14800
57	33	50	60	154	98	6750	100	14800

Как было показано ранее, фосфат олова (II) является кристаллическим, а фосфат олова (IV), полученный методом низкотемпературного осаждения – рентгеноаморфным соединениями. Поэтому фосфат олова (IV) имеет большие размеры межслоевых расстояний и межплоскостных полостей по сравнению с фосфатом олова (II). В процессе сорбции фосфаты олова сорбируют ионы, вероятно, в гидратированном состоянии. Следовательно, в процессе сорбции на фосфате олова (II) на селективные его свойства влияет ионно-ситовый эффект и показатели сорбции щелочных металлов по сравнению с фосфатом олова (IV) падают. Кроме того, на обсуждающую закономерность влияет переход гидрофосфата олова (II) SnHPO_4 в дигидрофосфата олова (IV) $\text{Sn}(\text{HPO}_4)_2$, то есть увеличивается емкость ионита.

Ряды селективности для щелочных металлов при мольном соотношении P:Sn 1,5 и 10 совпадают и представляются в виде $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$.

Для более глубокого представления относительно физико-химических взаимодействий при изучении сорбции весьма полезны сведения по термодинамике ионообменного процесса. В литературе отсутствуют работы по изучению термодинамических характеристик сорбции ионов щелочных металлов при использовании в качестве ионита фосфата олова (II).

При определении термодинамических величин процесса сорбции ионов калия, рубидия и цезия на фосфате олова (II) использовали образец 40, полученный при оптимальных условиях синтеза. Величина pH

исходных растворов равнялась двум, так как в этих условиях исключается влияние ионита на процесс сорбции. Сорбцию проводили при температурах 219, 298, 303 и 313К. Процесс обмена ионов щелочных металлов на протоны фосфата олова (II) представляется уравнением $HR + Me_n^+ = MeR + H_n^+$ и концентрационная константа K'' определяется уравнением $K'' = [MeR][H_n^+]_b / [HR][Me^+]_b$, где $[Me^+]_b$ и $[H^+]_b$ – равновесные концентрации ионов щелочного металла и водорода в растворе, $[HR]$ и $[MeR]$ – равновесные концентрации ионов водорода и щелочного металла в фазе ионита. В исследуемых условиях $\gamma_{H^+}/\gamma_{Me^+}$ равно 1 и полутермодинамическая константа K' равна K'' . Для расчета концентрации ионов водорода в сорбенте способных к обмену использовали значения полной обменной емкости ионита, которые составили для калия – 0,21 ммоль/г, для рубидия – 0,175 ммоль/г, для цезия – 0,16 ммоль/г сорбента.

Значения энергии Гиббса находили по известной формуле

$$\Delta G = -RT \ln K,$$

где K – термодинамическая константа равновесия. Значение этой константы находили экстраполяцией зависимости логарифма полутермодинамической константы обмена K' от величины мольной доли металла N_{Me} в фазе ионита на значение N_{Me} , равное нулю. Стандартное состояние было определено так, что коэффициент активности ионов водорода равен 1, при $N_H=1$, в то время как коэффициент активности металла равен 1 при $N_{Me}=0$, то есть стандартное состояние относится к иониту в водородной форме, содержащему бесконечно малое количество сорбированных ионов металла.

Значения энтальпии и энтропии рассчитывали по формулам

$$\Delta H = -Rtg\alpha$$

где $tg\alpha$ – значение тангенса угла наклона прямой, построенной в координатах $\ln K = f(1/T)$.

$$\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T$$

Результаты расчета термодинамических величин процесса сорбции ионов щелочных металлов представлены в табл.6.

Таблица 6

Термодинамические величины процесса сорбции ионов щелочных металлов на фосфате олова (II)

Сорбируемый ион	$\ln K$	ΔG° (кДж/моль)	ΔH° (кДж/моль)	ΔS° (Дж/моль·К)
K^+	-2,420	5,99	-41,57	-159,6
Rb^+	0,670	-1,66	-39,07	-125,5
Cs^+	5,834	-14,45	0	48,5

Из данных, представленных в табл. 6 следует, что значения констант обмена для ионов калия, рубидия и цезия значительно различаются между собой. Ряд селективности имеет вид $K^+ < Rb^+ < Cs^+$. Учитывая данные обстоятельства, а также отсутствие сорбции ионов натрия в

рассматриваемых условиях, фосфат олова (II) может быть использован для разделения и концентрирования указанных металлов.

Термодинамические данные показывают, что процесс сорбции ионов калия и рубидия на фосфате олова (II) сопровождается выделением тепла. Значения энтальпии в ряду $K^+ < Cs^+$ увеличиваются, вероятно, за счет изменения энергии перегидратации обменивающихся ионов, причем для иона цезия энтальпия равно нулю, то есть процесс сорбции ионов цезия протекает без изменения теплового эффекта.

Отрицательные значения энтропии при поглощении ионов калия и рубидия свидетельствуют о том, что система приходит в более упорядоченное состояние по сравнению с исходным состоянием, а положительное значение энтропии для иона цезия свидетельствует о разупорядоченном состоянии. В процессе сорбции при переходе от калия к цезию энтропия увеличивается. Можно предположить, что это обстоятельство обусловлено различиями в величинах ионных радиусов сорбируемых ионов, влияющих на химическую связь иона и сорбента и изменением подвижности молекулы воды сорбируемых ионов.

Следовательно, на величину энергии Гиббса существенное влияние оказывает как энтальпийная, так и энтропийная составляющие процесса.

ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ГИДРОФОСФАТА ОЛОВА(II)

Гидрофосфат олова (II) является монофункциональным ионитом, отвечающим составу $SnHPO_4$. Механизм ионообменного взаимодействия основывается на эквивалентном обмене протона сорбента и извлекаемого катиона. Сорбент характеризуется высокой селективностью и хорошей химической устойчивостью. Гидрофосфатом олова (II) ионы лития и натрия не сорбируются, ряд селективности для других катионов представляется в виде $K^+ < Rb^+ < Cs^+$ и их константы ионообменного взаимодействия $\ln K$ существенно различаются и составляют соответственно -2,42; 0,67 и 5.83. Поэтому фосфат олова (II) можно использовать для глубокого разделения ионов щелочных металлов.

Одним из направлений, повышающим селективные свойства фосфата олова (II), является оптимизация температуры термообработки ионита применительно к конкретной решаемой задаче.

При глубокой очистке солей особую сложность представляет выделение элементов-примесей, близких по свойствам к основному компоненту. В качестве примера исследован сорбционный способ глубокой очистки на фосфате олова (II) иодида натрия от микроколичеств калия, используемого для выращивания сцинтилляционных монокристаллов.

Исследовано влияние на показатели сорбции иона калия кислотности исходного раствора, концентрации калия, отношения Т:Ж, концентрации иодида натрия.

Таблица 7

Зависимость показателей сорбции калия от его содержания в растворе NaJ

Концентрация калия, мг/л	E, %	Kd
0,1	7,3	3,9
0,5	14,3	8,3
0,8	15,8	9,4
1	21,8	13,9
5	23,8	15,6
8	30,6	22
10	32,1	23,6

Из данных табл. 7 видно, что сорбционный способ с использованием в качестве ионита гидрофосфата олова (II) обеспечивает не только достижение концентрации калия в конечном продукте, равным $2 \cdot 10^{-4}\%$, что отвечает требованиям технических условий на соль особой чистоты и удовлетворяющим требованиям для выращивания сцинтилляционных монокристаллов, но дает возможность дальнейшего снижения этой трудноудаляемой примеси.

Полученные данные свидетельствуют о возможности применения гидрофосфата олова (II) для глубокой очистки от ионов калия при получении других солей щелочных металлов.

Экспериментально путем химического анализа твердой и жидкой фаз после сорбции выявили, что теоретически возможная окислительно-восстановительная реакция при использовании в качестве ионообменника гидрофосфата олова (IV) в иодидсодержащих средах в реальных системах протекает незначительно и присутствие гидрофосфата олова (II) не отражается на показателях сорбции ионов щелочных металлов.

Полученные высокие данные по разделению и очистке катионов щелочных металлов являются базой для разработки принципиально новых сорбционных технологий получения солей особой чистоты.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

Проведены исследования, связанные с изучением метода получения и исследования структуры и ионообменных свойств фосфата олова (II).

Основные результаты исследования:

1. Осуществлен синтез фосфата олова методом прямого осаждения. Изучено влияние основных факторов и уставлены оптимальные параметры получения ионита, обладающего максимальными сорбционными свойствами. Данные параметры следующие: отношение P/Sn 4, pH созревания геля и отмывки 0,8, 2, соответственно, время созревания геля 18 часов и концентрация фосфорной кислоты 10-12 моль/л.
2. Комплексом физико-химических методов исследовали структуру синтезированных образцов фосфата олова (II). Установлено, что все полученные образцы являются кристаллическими, причем с увеличением

отношения P:Sn в исходной смеси кристалличность увеличивается. При отношении P:Sn менее 4 в сорбенте присутствует Sn(IV). Ионит, синтезированный в нормальных условиях, соответствует гидрофосфату олова (II) – SnHPO_4 . Количество кристаллизационной воды, выделяющееся при термообработке фосфата олова (II), составляет 0,7 моль.

3. Исследованы ионообменные свойства и показано, что фосфат олова (II) сорбирует ионы щелочных металлов. Для достижения равновесия продолжительность контактирования равна 6 часов, максимальный процент сорбции достигается при pH, равным 4 и отношении T:Ж, равным 1:50. Определен ряд селективности ионов щелочных металлов $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+$.

4. Исследованы ионообменные свойства образцов фосфата олова (II), обработанных при разных температурах. Выявлено, что с повышением температуры константы ионизации сорбента возрастают и с помощью температуры сушки можно изменять показатели сорбции щелочных металлов. Ряды селективности при всех температурах сушки постоянны и имеют вид $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+$.

5. Рассмотрены кислотно-основные свойства фосфата олова (II) с различным отношением P:Sn и установлено, что сорбцию ионов щелочных металлов следует проводить из кислых растворов в области pH от 0,8 до 4. Нижний предел кислотности водного раствора ограничивается возможностью замещения протона из сорбента, а верхний предел определяется протеканием гидролиза ионита.

6. При рассмотрении механизма сорбции щелочных металлов фосфатом олова (II) показано, что процесс протекает путем ионного обмена, при этом наблюдается эквивалентный обмен протона сорбента на ион сорбируемого металла.

7. Проведено исследование сорбционных свойств фосфата олова (II, IV). Показано, что с увеличением содержания олова (IV) при синтезе возрастают показатели сорбции катионов щелочных металлов, что связано с аморфизацией образцов, и следовательно уменьшением стерических препятствий в процессе ионного обмена, а также переходом гидрофосфата олова (II) в дигидрофосфат олова (IV), то есть увеличением емкости ионита. Ряд селективности для щелочных металлов представляется в виде $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$.

8. Изучена термодинамика процесса сорбции ионов щелочных металлов на кристаллическом фосфате олова (II). Отмечено, что для иона цезия температура не влияет на показатели сорбции. Значения $\ln K$ для иона калия составляет -2,420, для иона рубидия 0,670 и для иона цезия 5,834. Значения энтальпии и энтропии от иона калия до иона цезия возрастают. Установлено, что на величину энергии Гиббса и, следовательно, на избирательность обмена существенное влияние оказывает как энтальпийная, так и энтропийная составляющие процесса.

9. Исследовано ионообменное взаимодействие фосфата олова (II) в системе $\text{H}^+ - \text{Na}^+ - \text{K}^+$ и показано, что ионы натрия не сорбируются. Определены направления возможного применения фосфата олова (II) для разделения ионов щелочных металлов, основанного на значительных различиях в

значениях констант химического взаимодействия этих ионов. Исследовано влияние основных факторов и показана целесообразность применения фосфата олова (II) для глубокой очистки иодида натрия от микроколичеств калия при получении соли особой чистоты.

Полученные высокие показатели по разделению и очистке катионов щелочных металлов являются базой для разработки принципиально новых сорбционных технологий получения солей особой чистоты.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Смирнов Г.И., Качур Н.Я., Чебунина Н.В. и др. Ионообменное взаимодействие при глубокой очистке концентрированных растворов солей натрия на фосфате олова (IV) // Журн. химия и химическая технология. – 2005. – Т. 48, № 1. – С. 38-40.
2. Смирнов Г.И., Чебунина Н.В., Димова Л.М. Оптимизация условий синтеза неорганического сорбента фосфата олова (II) // Журн. химия и химическая технология – 2005. – Т. 48, № 9. – С. 143-145.
3. Чебунина Н.В. Глубокая сорбционная очистка солей натрия на гидрофосфате олова // Вестник ИрГТУ – 2004. – № 4. – 183 с.
4. Смирнов Г.И., Чебунина Н.В., Димова Л.М. Ионообменные свойства неорганического сорбента фосфата олова (II) // Вестник ИрГТУ. – 2005. – № 1. – С. 106-109.
5. Чебунина Н.В., Смирнов Г.И., Димова Л.М. Синтез и изучение ионообменных свойств фосфата олова (II) // Тез. докл. XIV Российской студенч. науч. конф. «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». – Екатеринбург: Уральский государственный ун-т, 2004. – С. 142.
6. Чебунина Н.В., Киселева А.А. Изучение ионообменных свойств гидрофосфата олова (II) // Тез. докл. XLIII междунар. науч. студенч. науч. конф. «Студент и научно-технический прогресс». – Новосибирск: Новосибирский государственный ун-т, 2005. – С. 91-92.
7. Чебунина Н.В., Киселева А.А. Изучение ионообменных свойств гидрофосфата олова (II) // Тез. докл. XV Российской студенч. науч. конф. «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». – Екатеринбург: Уральский государственный ун-т, 2005. – С. 160.
8. Смирнов Г.И., Димова Л.М., Чебунина Н.В. Физико-химические взаимодействия при сорбционной глубокой очистке солей натрия // Тез. докл. «Высокочистые вещества и материалы». – Н. Новгород, 2004. – С. 132.

Подписано к печати 20.02.2006 г.

Объем 1 п.л. Тираж 120 экз. Заказ № 343

Издательство Института географии им. В.Б. Сочавы СО РАН
664033 г. Иркутск, ул. Улан-Баторская, 1