

Таким образом, разрушение или восстановление водородных связей между частицами твердой фазы в углеводородных или полиэфирных средах является эффективным методом управления реологическими свойствами промышленно важных систем.

1. Вдовенко Н. В. Лиофилизация поверхности слоистых минералов и межфазные взаимодействия.— Физико-хим. механика и лиофильность дисперс. систем, 1984, вып. 16, с. 45—57.
2. Giese R. F. The electrostatic interlayer forces of layer structure minerals.— *Clays and Clay Miner.*, 1978, 26, N 4, p. 51—57.
3. Моррисон С. Химическая физика твердого тела: Пер. с англ.— М.: Мир, 1980.— 415 с.
4. Шаркина Э. В. Строение и свойства органоминеральных соединений.— Киев: Наук. думка, 1976.— 89 с.
5. Диметилсульфоксид / Н. С. Пушкарь, М. И. Шпато, А. М. Белоус, Ю. В. Калугин.— В кн.: Криопротекторы. Киев: Наук. думка, 1978.— 204 с.
6. Kaolinit Eilagerungs Verbindungen / A. Weiss, W. Thielepape, G. Göring et al.— *Intern. Clay, conf.*, 1963, vol. 1, p. 287—305.
7. Чекин С. С. Разбухание кристаллов каолинита в полярных органических жидкостях.— *Изв. АН СССР. Сер. геол.*, 1982, № 11, с. 89—99.
8. Lee S. X., Luckson M. D., Brown I. L. Micaceous occlusions in kaolinite observed by ultra-microtomy and high resolution electron microscopy.— *Clays and Clay Miner.*, 1975, 23, N 2, p. 125—129.
9. Федоренко Ю. Г., Рахмангулова Д. З., Куковский Е. Г. Дегидроксиляция каолинита и микронапряжения при взаимодействии с органическими молекулами.— Конституция и свойства минералов, 1978, вып. 12, с. 42—47.
10. Seto H., Cruz-Cumplido M. I., Fripiat J. G. Reactivity of a long spacing—ammonium—propionate—kaolinite. Intercalate toward diol, diamines and quaternary ammonium salts.— *Clay Miner.*, 1978, 13, N 3, p. 309—321.
11. Adams J. M., Wal G. Thermal decomposition of a caolinite: dimethyl sulfoxide intercalate.— *Clays and clay minerals*, 1980, 28, N 2, p. 130—134.
12. Adams G. M. Differential scanning calorimetric study of the kaolinite N-methylformamide intercalate.— *Ibid.*, 1978, 26, N 9, p. 169—172.
13. Федоренко Н. Г., Кадошиников В. М., Куковский Е. Г. Особенности субмикроскопической структуры каолинитов с различной упорядоченностью кристаллической структуры.— Конституция и свойства минералов, 1975, вып. 9, с. 13—19.
14. Петровская Н. В. Неоднородность минералов—один из важнейших вопросов современной минералогии.— В кн.: Материалы II съезда ММА. Новосибирск, 1978. М.: Наука, 1980, с. 3—7.
15. Чухров Ф. В., Петровская Н. В., Звягин Б. Б. О некоторых основных понятиях минералогии.— *Минерал. журн.*, 1983, 5, № 2, с. 8—18.
16. Infrared spectra of kaolin mineral dimethyl sulfoxide complexes / S. Olejnik, L. A. G. Aylmore, A. M. Posner, J. P. Quirk.— *J. Phys. Chem.*, 1968, 72, N 1, p. 241—249.
17. Olejnik S., Posner A. M., Quirk J. P. The IR spectra of interlamellar kaolinite-amide complexes. 1. The complexes of formamide, N-methylformamide and dimethylformamide.— *Clays and Clay miner.*, 1971, 19, N 1, p. 83—94.
18. Olejnik S., Posner A. M., Quirk J. P. The intercalation of polar organic compounds into kaolinite.— *Clay Miner.*, 1970, 8, N 3, p. 421—434.
19. Влияние полярных добавок на диспергирование органофильных бентонитов в пластизольных композициях / Л. В. Березов, Ф. Д. Овчаренко, В. В. Гузеев, Н. В. Вдовенко.— *Укр. хим. журн.*, 1981, 47, № 7, с. 710—714.

Ин-т коллоид. химии и химии воды АН УССР,
Киев

Поступила 03.05.84

УДК 541.183

ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИИ КАТИОНОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ НА АМОРФНОЙ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РАЗНОВИДНОСТЯХ ГИДРАТИРОВАННОГО ДИОКСИДА ТИТАНА

С. А. Хайнаков, В. Н. Беляков, В. В. Стрелко

Неорганические иониты на основе гидратированного диоксида титана (ГДТ) уже давно привлекают внимание исследователей как селективные поглотители ионов *d*-металлов, урана, лития, а также анионов фтора, фосфата, арсената [1—2] и др. Вместе с тем в литературе нет

единого мнения о механизме сорбции ионов ГДТ, а многие из установленных закономерностей сорбции ионов носят неоднозначный, а зачастую и противоречивый характер [2—6]. Так, например, по данным работ [2—4], ряд сорбируемости катионов щелочных металлов меняется от прямого ($\text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ [4]) до обратного ($\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+$ [3]). Наблюдались также и промежуточные ситуации [2].

До сих пор однозначно не определена изоэлектрическая точка ГДТ; по данным работ [3—8], ее местоположение меняется в интервале

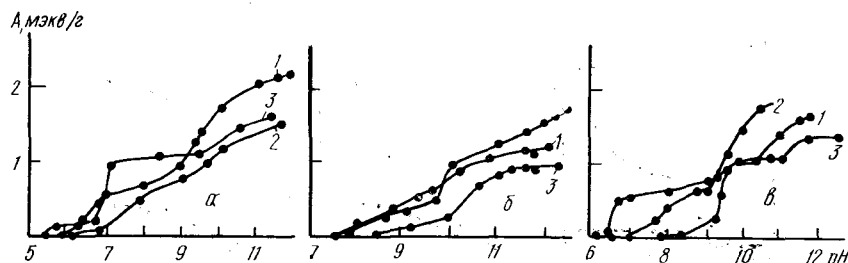


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования образцов анатаза (а), рутила (б) и аморфной ГДТ (в) гидроксидами лития (1), натрия (2) и калия (3).

значений pH от 3,0 до 10,5. Однозначного объяснения сложившееся положение не имеет. Высказывались лишь предположения, что это может быть связано с предисторией получения образцов [3], или с наличием на поверхности ГДТ хемосорбированных гидрокарбонат-ионов [8].

В связи с развивавшимися нами ранее представлениями о влиянии природы связи элемент — кислород на ионообменные свойства неорганических ионитов [9], можно было предположить, что одной из возможных причин сложившегося положения является то, что исследователи, занимавшиеся изучением этого вопроса, не обращали внимания на кристаллохимические свойства ГДТ*.

Учитывая изложенное, интересно было изучить в сравнимых условиях особенности сорбции катионов щелочных металлов аморфной ГДТ и ее кристаллическими модификациями — рутилом и анатазом.

Аморфный диоксид титана получали золь-гель методом [10]; анатаз и рутил синтезировали термическим гидролизом растворов четыреххлористого титана по методике, описанной в работе [11]. Полученные образцы промывали 0,1 М раствором HCl , а затем дистиллированной водой до значения pH промывных вод 3,5—4,0 и сушили на воздухе. Величины удельной поверхности, определявшиеся методом тепловой десорбции аргона, составляли 180, 42 и 260 $\text{м}^2/\text{г}$ для анатаза, рутила и аморфного диоксида титана соответственно. Закономерность сорбции ионов Li^+ , Na^+ и K^+ изучали в статических условиях как из 0,1 М растворов соответствующих хлоридов (pH растворов изменяли добавкой 0,1 М раствора соответствующего гидроксида), так и из бинарных растворов смесей хлоридов, в которых концентрация катионов была одинаковой и составляла 0,1 М. Все опыты проводили при отношении ГДТ:раствор, равном 1:100, и времени контакта 24 ч. Количество поглощенных катионов рассчитывали по разности между концентрациями исходного и равновесных растворов, определяемых с помощью пламенного фотометра ПАЖ-1. В отличие от потенциометрического метода, это позволяло исключить ошибку определения поглощаемых катионов за счет титрования ионов гидрокарбоната [8].

Установленные закономерности сорбции исследуемых катионов щелочных металлов как из индивидуальных, так и из бинарных рас-

* Иными словами, различие длин связей Ti—O и углов между связями в разных кристаллических модификациях TiO_2 должно влиять на электронную плотность в поверхностных группах Ti—OH , то есть на способность этих групп к обменной сорбции катионов.

творов $\text{Li}^+ - \text{Na}^+$, $\text{Li}^+ - \text{K}^+$ представлены на рис. 1—3. Анализируя кривые, приведенные на этих рисунках, можно заключить, что сорбционные свойства рутила, анатаза и аморфного диоксида титана по отношению к ионам лития, натрия и калия значительно отличаются. Действительно, различными являются не только величины сорбционной емкости изучаемых образцов, но и ряды сорбируемости в изученном интервале pH (см. таблицу).

Полученные данные можно, на наш взгляд, объяснить, исходя из развиваемых нами представлений о том, что центрами селективной

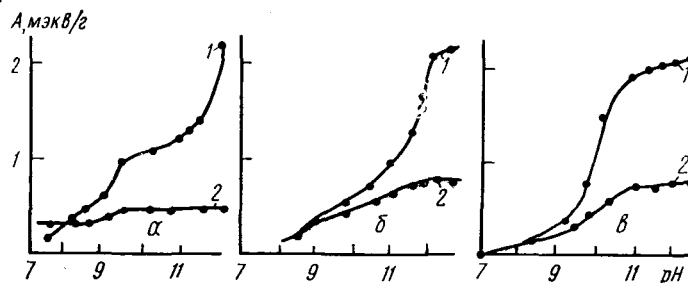


Рис. 2. Зависимости сорбции ионов лития (1) и натрия (2) при их совместном присутствии на анатазе (α), рутиле (δ) и аморфной ГДТ (θ).

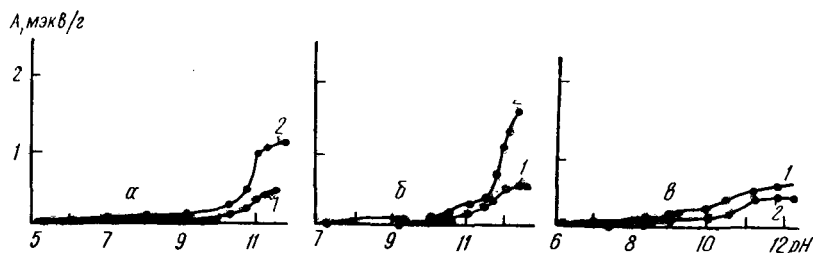


Рис. 3. Зависимости сорбции ионов лития (1) и калия (2) при их совместном присутствии на анатазе (α), рутиле (δ) и аморфной ГДТ (θ).

сорбции являются соизмеримые с катионами полости или каналы в решетке неорганических ионитов [12]. Действительно, рассматривая кристаллохимические особенности строения исследуемых модификаций TiO_2 , можно видеть, что в поверхностном слое сорбентов имеются полости, образованные различным сочленением октаэдров $[\text{TiO}_6]$ — основной структурной единицы решетки сорбента. Относительные размеры и расположение этих полостей хорошо видны из представленного на рис. 4 схематического изображения грани $[110]$ кристаллов рутила, составляющей, как известно, 60 % его поверхности, и грани $[001]$ анатаза, как основной грани [13]. На этих гранях можно выделить три вида полостей, образованных поверхностными атомами кислорода. Для анатаза это — тетраэдрическая полость (искаженный тетраэдр), состоящая из атомов кислорода 1—4, октаэдрическая — (атомы кислорода 5—9) и искаженный куб (атомы кислорода 6—13). У рутила наблюдается только два типа центров: тетраэдрическая полость (атомы кислорода 1—4) и октаэдрическая, построенная атомами кислорода 5—9.

Хорошо известно [14], что в силикатах, титанатах и других кислородных соединениях щелочных металлов ионы лития обычно находятся в тетраэдрической и очень редко в октаэдрической координации, ионы натрия имеют координационное число 6, реже — 8; более крупные катионы калия координируются чаще всего восемью ионами кислорода, хотя и встречаются соединения, в которых калий имеет другие координационные числа — 6 или 12.

В связи с этим можно допустить, что центрами селективной сорбции ионов лития на ГДТ должны быть именно поверхностные кисло-

родные тетраэдры, тогда как для натрия и калия более предпочтительными следует считать октаэдрические или кубические полости. Необходимо заметить, что с учетом представлений [12] о структурном соответствии при селективной сорбции калию, как иону с большим ионным радиусом, энергетически выгоднее локализоваться («сольватироваться») в кубическом центре, чем в октаэдрическом. С другой стороны, поверхностный слой анатаза состоит из тетраэдров неправильной формы. Это означает, что для данного сорбента размер одного из входных окон будет большим, чем для модификаций ГДТ, поверхность

Ряды сорбируемости катионов щелочных металлов на различных модификациях ГДТ

Сорбент	pH=8,5	pH>10
Анатаз	$K^+ > Li^+ > Na^+$	$Li^+ > K^+ > Na^+$
Рутил	$Li^+ > Na^+ > K^+$	$Na^+ > Li^+ > K^+$
Аморфная ГДТ	$K^+ > Li^+ > Na^+$	$Na^+ > Li^+ > K^+$

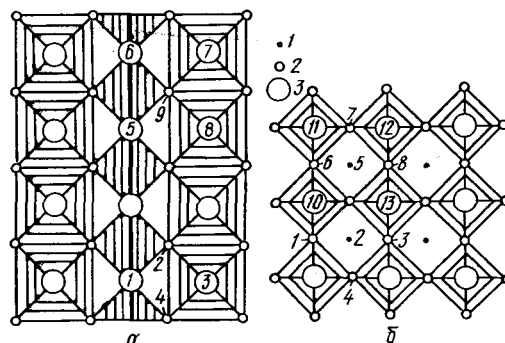


Рис. 4. Схематическое изображение кристаллографической грани рутила [110] (а) и анатаза [001] (б): 1 — атом кислорода под плоскостью рисунка; 2 — в плоскости рисунка; 3 — над плоскостью. Атомы титана на рисунке не показаны.

которых построена из неискаженных тетраэдров. Иными словами, при сорбции на анатазе ион лития должен легче достигать центра сорбции, чем на иных кристаллических разновидностях ГДТ. И действительно, как показывают кривые потенциометрического титрования (рис. 1), на анатазной модификации наблюдается повышенная сорбируемость ионов лития.

Различное поведение ионов натрия и калия на том или ином сорбенте объясняется, по-видимому, наличием или отсутствием кубического центра на поверхности. Как уже указывалось выше, у анатаза в поверхностном слое имеется кубическая полость, в которой легко «сольватироваться» ион калия; значит, на этом образце должна наблюдаться преимущественная сорбция калия по отношению к натрию. На поверхности рутила только два типа центров — октаэдрические и тетраэдрические. Иону K^+ по сравнению с Na^+ труднее проникнуть в октаэдрическую полость, то есть рутил должен предпочтительнее поглощать ион натрия. И действительно (см. рис. 1), натрий лучше сорбируется на рутиле, калий — на анатазе.

При сорбции из бинарных смесей дополнительное влияние оказывает конкуренция ионов. Связь лития с кислородом в тетраэдре прочнее, чем натрия с кислородом в октаэдре [14], поэтому ионы лития могут вытеснять ионы натрия с поверхности ГДТ. Наблюдается преимущественная сорбция ионов лития из смешанных растворов лития и натрия (см. рис. 2). Из смеси $Li^+—K^+$ (см. рис. 3) оба иона до pH 11—11,5 сорбируются практически одинаково. При более высоких значениях pH их поведение меняется, наблюдается предпочтительное поглощение ионов калия. Это по-видимому связано с тем, что при заполнении менее реакционноспособных центров большее значение приобретает энергия дегидратации иона; чем она больше, тем меньше сорбция на этих центрах. Как известно [15], энергия гидратации лития значительно больше энергии гидратации калия.

Анализируя рис. 1, следует отметить, что данные сорбционных потенциометрических измерений в общем свидетельствуют о различной

кислотности гидроксильных групп на поверхности изучаемых разновидностей ГДТ. Так, значения pK (точки перегиба) гидроксидов рутила, измеренные по сорбции ионов лития, натрия и калия, располагаются в интервале 9,5—10,5, анатаза — 7—9. Аморфная разновидность имеет даже поверхностные группировки со значением pK 6,5. Таким образом, рутил обладает наибольшей основностью в ряду исследованных образцов ГДТ, что может быть, на наш взгляд, связано с максимальным межатомным расстоянием у этой модификации [13], то есть наименьшим по сравнению с остальными разновидностями $p_{\pi}-d_{\pi}$ взаимодействием в связи $Ti-O$, обеспечивающим наибольший эффективный отрицательный заряд на атомах кислорода этой связи, то есть фактически наибольшую основность поверхностных гидроксильных групп.

В заключение следует отметить, что сорбция катионов щелочных металлов ГДТ определяется кристаллической структурой образцов; скорее всего наличием в поверхностном слое полостей, образованных различными сочленениями октаэдров TiO_6 . В связи с этим, отмечавшиеся ранее в литературе противоречивые данные о рядах сорбируемости щелочных катионов и изоэлектрических точках ГДТ обусловлены, очевидно, тем, что различные авторы имели дело с образцами, различающимися кристаллохимией поверхности.

1. Амфлетт Ч. Неорганические иониты.— М.: Мир, 1966.— 188 с.
2. Veselu V., Pekarek V. Sintetik inorganik ion exchangers. 1. Hydrous oxides and acidic salts of multivalent metals.— Talanta, 1972, 19, N 3, p. 219—262.
3. Berube Y. G., Bruyn P. L. Adsorption at the rutile solution interface.— J. Coll. and Interface Sci., 1968, 27, N 2, p. 305—318.
4. Komatsu Yu. Adsorption of cesium from aqueous solutions using cristalline hudrous titanium dioxide fibers.— Chem. Lett., 1980, N 12, p. 1525—1528.
5. Herrmann M., Boehm H. P. Über die Chemie der Oberfläche des Titanoxids.— Z. anorg. und allgem. Chem., 1968, 368, N 1, S. 73—87.
6. Бобыренко Ю. Я., Гузаирова А. А. Потенциометрическое титрование водных суспензий двуокиси титана, полученной сернокислотным способом.— Журн. прикл. химии, 1972, 45, № 10, с. 2265—2269.
7. Денисова Л. В. Изучение свойств поверхности хлоридной двуокиси титана.— Коллоидн. журн., 1977, 39, № 3, с. 547—550.
8. Беляков В. Н., Стрелко В. В., Стражеско Д. Н. Об особенностях исследования ионообменных свойств гидратированных оксидов потенциометрическим способом.— Науч. тр. политехн. ин-та, 1979, № 212, с. 58—63.
9. Сорбенты на основе силикагеля в радиохимии / Б. Н. Ласкорин, В. В. Стрелко, Д. Н. Стражеско и др.— М.: Атомиздат, 1977.— 304 с.
10. А. с. 169245 (ЧССР). Zpusob vyroby anorganickych sorbentu / М. Tump, V. Baran, R. Saletka.— Оpubл. 15.05.77.
11. А. с. 460289 (СССР). Способ получения пигментной двуокиси титана / А. А. Двернякова, Л. Е. Ивченко.— Оpubл. в Б. И., 1975, № 6.
12. Стрелко В. В., Карасева Т. А. О причинах специфической сорбции ионов на неорганических ионитах типа фосфата циркония.— Адсорбция и адсорбенты, 1977, вып. 5, с. 71—77.
13. Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии.— М.: Недра, 1976.— 344 с.
14. Поваренных А. С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов.— Киев: Наук. думка, 1966.— 548 с.
15. Дей К., Селбин Д. Теоретическая неорганическая химия.— М.: Химия, 1969.— 432 с.

Ин-т общ. и неорган. химии АН УССР,
Киев

Поступила 23.03.84