

С. П. ЖДАНОВ, М. А. ШУБАЕВА, М. М. ПИРЮТКО

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБМЕНА НА КОМПЛЕКСНЫЕ ИОНЫ КОБАЛЬТА НА СИНТЕТИЧЕСКИХ ЦЕОЛИТАХ А, Х, Y И L

(Представлено академиком М. М. Дубининым 2 VIII 1971)

Типичной особенностью обмена ионов на цеолитах является ионно-ситовой эффект⁽¹⁾. Наиболее интересными представляются случаи ограниченного проявления этого эффекта, когда вследствие различий в позициях катионов и особенностей геометрии алюмокремнекислородного каркаса цеолитов часть катионов не может участвовать в обмене, будучи блокированной в каркасе в процессе самого синтеза кристаллов или недоступной для замещения на более крупные катионы из-за стерических препятствий⁽²⁻¹¹⁾. При этом дегидратация катионов, находящихся в растворе, должна быть обязательным условием возможности обмена этой части катионов в кристаллах цеолитов. Из результатов исследования ограниченного ионного обмена на цеолитах может быть получена дополнительная информация об особенностях распределения катионов по разным структурным позициям в кристаллах, о механизме обмена и об участии сольватных оболочек в процессе обмена в разных случаях. В этой связи особый интерес представляют исследования обмена на комплексные ионы, близкие по размерам, но отличающиеся по стабильности комплексов и природе лигандов. Данные по обмену, имеющиеся в литературе⁽¹²⁻¹⁵⁾, на комплексные катионы для цеолитов, ограничены, противоречивы, получены в несопоставимых условиях и не всегда могут быть достаточно хорошо интерпретированы.

Так, после многократной обработки цеолита А растворами солей кобальта, в которых кобальт должен присутствовать в виде комплексного иона $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, по данным⁽¹²⁾, была достигнута степень обмена 78%, тогда как авторы⁽¹⁴⁾ получили кобальтовые формы этого цеолита в близких условиях со степенью замещения только 46%, а авторы⁽¹³⁾ утверждают, что кобальт из растворов его солей на цеолите А вообще не вступает в реакцию обмена.

Существенно разные выводы следуют и из работ⁽¹²⁾ и⁽¹⁵⁾ относительно обмена на $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ и $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. Так, по данным⁽¹²⁾, степень обмена на кобальт из водных растворов солей в сопоставимых условиях на цеолите А значительно выше, чем на цеолите Х. Авторы⁽¹⁵⁾ для близких по размерам и структуре ионов $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ нашли, наоборот, значительно большие степени обмена на цеолитах Х и особенно Y по сравнению с цеолитом А. Поскольку ионы $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ и $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ имеют практически одинаковые радиусы — 2,34 и 2,33 Å соответственно⁽¹⁶⁾, то обращение селективности цеолитов А и Х в отношении обмена на эти ионы не может быть просто объяснено ионно-ситовым действием. Для понимания особенностей обмена на цеолитах из растворов с комплексными ионами существенно иметь изотермы обмена, полученные в возможно более широкой области соотношений концентраций обменивающихся ионов.

В настоящей работе исследовался обмен на цеолитах А, Х, Y и L в водных растворах $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ и $(\text{Co}(\text{NH}_3)_6)\text{Cl}_3$; т. е. в первом случае на ионы $(\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6)^{2+}$, а во втором — на ионы $(\text{Co}(\text{NH}_3)_6)^{3+}$. Отличаясь при-

родой лигандов и зарядом, эти ионы имеют близкие радиусы (2,34 и 2,4 Å соответственно ⁽¹⁶⁾) и одинаковые координационные числа центрального иона. Комплексная соль $(\text{Co}(\text{NH}_3)_6)\text{Cl}_3$ была синтезирована в условиях, описанных в ⁽¹⁷⁾.

На рис. 1 приведены изотермы обмена на кобальт при 25° С из раствора 0,1 N $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, и из раствора 0,075 N $(\text{Co}(\text{NH}_3)_6)\text{Cl}_3$. Изотермы представлены в координатах

$$Z = (\text{Co})_{\text{ц}} / ((\text{Co})_{\text{ц}} + (\text{R})_{\text{ц}}) \text{ и } S = (\text{Co})_{\text{р}} / ((\text{Co})_{\text{р}} + (\text{R})_{\text{р}}),$$

где $(\text{Co})_{\text{ц}}$ и $(\text{Co})_{\text{р}}$ — числа грамм-эквивалентов кобальта, а $(\text{R})_{\text{ц}}$ и $(\text{R})_{\text{р}}$ — числа грамм-эквивалентов щелочных катионов соответственно в

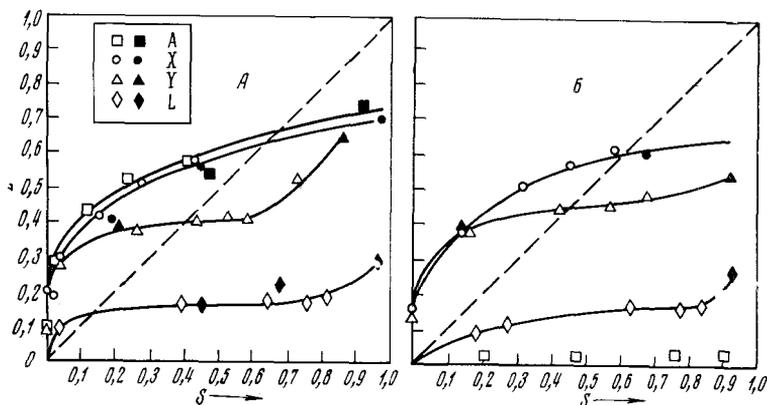


Рис. 1. Изотермы обмена на кобальт в растворе $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (А) и в растворе $(\text{Co}(\text{NH}_3)_6)\text{Cl}_3$ (В) на цеолитах А, X, Y и L. Черные точки — по данным анализа кристаллов

кристаллах цеолита и в растворе. Для достижения равновесия, порошки цеолитов выдерживались в контакте с растворами 24 часа. Изотермы обмена рассчитывались по данным колориметрического определения кобальта в растворе. Кроме того, для контроля, а главным образом для оценки предельной степени замещения и определения валентного и химического состояния кобальта в кристаллах цеолитов, было выполнено 14 химических анализов кристаллов после обмена.

Результаты химических анализов кристаллов исследованных цеолитов до и после обмена на кобальт при степенях замещения близких к предельным представлены в табл. 1.

Таблица 1

Составы исходных и Со-форм цеолитов

Цеолиты	Исходные цеолиты					Катионный состав Со-форм (в расчете на 1000 Al)					NH ₃ /Co. в кристаллах
	Na	K	(AlO ₂)	SiO ₂	H ₂ O	Na ⁺	K ⁺	Co ²⁺	(Co(NH ₃) ₆) ²⁺	Σ экв. катионов	
NaA	0,96	—	1,00	1,00	2,21	220	—	365	—	950	5,25
NaX	0,92	—	1,00	1,14	2,73	280	—	345	—	970	
						350	—	25	162	861	
NaY	1,00	—	1,00	2,75	4,01	420	—	320	—	1060	5,70
						280	—	10	180	840	
K, NaL	0,06	1,00	1,00	3,02	1,92	10	730	140	—	1020	5,80
						50	680	25	73	999	

Из данных анализов следует, что для сохранения электронейтральности решетки в кобальтовых формах цеолита, полученных обменом в растворе $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, ион кобальта в кристаллах должен быть двухвалентным, а в кристаллах, полученных обменом в растворе $(\text{Co}(\text{NH}_3)_6)\text{Cl}_3$, кобальт должен оставаться трехвалентным. При этом, как можно видеть из найденных аналитически содержаний NH_3 и кобальта в кристаллах кобальто-аммиачных форм, такими трехвалентными ионами должны быть гексааммиакатные комплексы. По-видимому, только небольшая доля этих комплексных ионов распадается в процессе обмена. Исходя из этих данных, соответствующие валентности комплексных ионов кобальта были приняты при построении изотерм обмена из растворов $(\text{Co}(\text{NO}_3)_2)$ и $(\text{Co}(\text{NH}_3)_6)\text{Cl}_3$.

Расположение изотерм свидетельствует о том, что в области начальных значений S при обмене из раствора $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, кобальт селективно поглощается цеолитами А, Х и Y. Для цеолита L селективность выражена очень слабо и только в области самых малых S . В отличие от данных (¹²), степени обмена на кобальт из раствора $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ во всей области изменения S оказались близкими для цеолитов А и Х с предельным замещением для обоих цеолитов около 65—70%. По-видимому, близкой к этим значениям является и предельная степень замещения для цеолита Y, Z, хотя изотерма обмена для этого цеолита в широком интервале изменения S лежит существенно ниже изотерм для цеолитов А и Х (рис. 1).

При обмене из раствора $(\text{Co}(\text{NH}_3)_6)\text{Cl}_3$ селективность поглощения наблюдается только у цеолитов Х и Y, а на цеолите А обмен на ионы $(\text{Co}(\text{NH}_3)_6)^{2+}$ практически вообще не идет во всей области изменения эквивалентных долей этого иона в растворе (рис. 1B). Предельная степень замещения, достигаемая в этом случае на цеолитах Х и Y, также, по-видимому, близка и составляет около 60%.

Для цеолита L предельная степень обмена оказалась весьма низкой и примерно одинаковой в обоих случаях (около 30%). Неполнота обмена на комплексные ионы кобальта, наблюдающаяся у цеолитов Х, Y и L, может найти объяснение в связи с особенностями расположения катионов в их каркасах. Как и в случае других крупных катионов (NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+ , $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$, Ba^{2+}), предельная степень обмена для которых на цеолитах Х и Y составляет также около 65—70% (²⁻⁵), неполнота обмена на крупные комплексные ионы кобальта может быть связана, главным образом, с недоступностью для обмена тех ионов Na, которые располагаются внутри гексагональных призм и содалитовых полостей с ведущими в них окнами с диаметром около 2,2 Å. Существенно, что для катионов с меньшими радиусами (Ag^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} и даже для K^+) на цеолитах Х и Y возможна 100% степень замещения. Свободный ион Co^{2+} имеет ионный радиус 0,72 Å, и он меньше любого из этих ионов. Неполнота обмена на кобальт из водных растворов солей кобальта на цеолитах Х и Y свидетельствует о том, что в условиях наших опытов не свободные, а гидратированные комплексные ионы кобальта участвуют в обмене. Наличие ионов $(\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6)^{2+}$ в кристаллах Со-форм цеолитов подтверждается характерной розовой окраской кристаллов этих цеолитов, которая переходит в синюю при дегидратации в связи с изменением координационного числа Со.

В цеолите L, согласно (¹⁸), только около 35% катионов находится в наиболее легко доступных для обмена положениях у стенок больших каналов. Найденная для этого цеолита предельная степень замещения указывает на то, что именно эта часть катионов может обмениваться на крупные комплексные катионы.

Значительная степень обмена на гексааквокомплексы для цеолита А, при практически полном отсутствии обмена на гексааминокомплексы, не может быть просто объяснена ионно-ситовым действием, поскольку окна,

ведущие в большие полости цеолита А ($d = 4,2 \text{ \AA}$), должны быть непроницаемы как для ионов $(\text{Co}(\text{NH}_3)_6)^{3+}$ ($d = 4,8 \text{ \AA}$), так и для ионов $(\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6)^{2+}$ ($d = 4,78 \text{ \AA}$). Вероятно, объяснение возможности обмена на ионы $(\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6)^{2+}$ на цеолите А следует искать в особенностях механизма обмена на эти ионы, что становится тем более очевидным, если иметь в виду то обстоятельство, что близкие к ним по размерам ($d = 4,66 \text{ \AA}$) ионы $(\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_6)^{3+}$ не обмениваются на этом цеолите⁽¹⁵⁾.

Одним из объяснений возможности значительного обмена на $(\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6)^{2+}$ на цеолите А может быть допущение «эстафетного» механизма переноса иона Co^{2+} из одного координационного полиэдра в другой, благодаря быстро протекающему процессу обмена молекул воды из координационной сферы центрального иона на молекулы воды — растворителя. При таком механизме в полости цеолита проникают не комплексные ионы как таковые, а ионы Co^{2+} , непрерывно меняющие свои лиганды. Невозможность подобного процесса для ионов $(\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_6)^{3+}$ объясняется несравнимо большей прочностью этих комплексов, время полубомена для которых по⁽¹⁹⁾ на 10 порядков превышает соответствующее время для ионов $(\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6)^{2+}$.

Институт химии силикатов
им. И. В. Гребенщикова
Академии наук СССР
Ленинград

Поступило
28 VII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. M. Barrer, Chem. and Ind., № 28, 4258 (1962). ² R. M. Barrer, L. V. C. Rees, M. Shomsuzzoha, J. Inorg. and Nucl. Chem., 28, 629 (1966). ³ B. K. G. Theng, E. Vansant, J. B. Uytterhoeven, Trans. Farad. Soc., 64, 12, 3370 (1968). ⁴ R. M. Barrer, J. A. Davies, L. V. C. Rees, J. Inorg. and Nucl. Chem., 31, 2599 (1969). ⁵ H. S. Sherry, II Intern. Confer. on Molecular Sieve Zeolites, Washington, 1970, preprints. ⁶ Г. В. Цицишвили, Г. Д. Багратишвили, ДАН, 152, 1136 (1963). ⁷ С. А. Левина, Н. Ф. Ермоленко и др., Докл. АН БССР, 7, 452 (1964). ⁸ С. П. Жданов, Б. Г. Новиков, Изв. АН БССР, сер. хим., № 1, 44 (1966). ⁹ В. Я. Николина, Л. И. Киркач и др., Сборн. Технология синтетических минеральных наполнителей, сорбентов и коагулянтов, 1970. ¹⁰ С. С. Хвощев, С. П. Жданов, М. А. Шубаева, ДАН, 196, № 6, 1391 (1971). ¹¹ D. W. Breck, E. M. Flanigen, Molecular Sieves, London, 1967. ¹² И. Е. Неймарк, М. А. Понтоковская и др., Сборн. Цеолиты, их синтез, свойства и применение, М., 1965. ¹³ А. М. Толмачев, В. Н. Федоров, Г. М. Панченков, ЖФХ, 37, 2548 (1963). ¹⁴ Г. В. Цицишвили, Т. Г. Андроникашвили, Сборн. Синтетические цеолиты, М., 1962. ¹⁵ Ю. С. Ходаков, И. Д. Михайкил и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 523. ¹⁶ К. Б. Яцимирский, Термохимия комплексных соединений, Изд. АН СССР, 1951. ¹⁷ Н. Г. Ключников, Руководство по неорганическому синтезу, М., 1965. ¹⁸ R. M. Barrer, H. Villiger, Zs. Kristallogr., 128, 352 (1969). ¹⁹ Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон, Современная неорганическая химия, ч. 1, М., 1969.