

Л. А. БЕЛЯКОВА, В. Г. ИЛЬИН, Т. Ф. ПЕРЕСУНЬКО,
И. И. КРЮЧКОВА, И. Е. НЕЙМАРК

**СИНТЕЗ ЦЕОЛИТОПОДОБНЫХ КРИСТАЛЛОВ
СОРБЦИЕЙ ОСНОВАНИЙ НА ПОЛИКРЕМНЕВЫХ КИСЛОТАХ**

(Представлено академиком М. М. Дубининым 31 VII 1974)

Лабильность структуры синтезированных недавно кристаллических полисиликатов (ПС) и поликремневых кислот (ПК) ^(1, 2) предполагает возможность изменения их свойств методами адсорбции и полного обмена. Модификации кремнезема, «наполненные» молекулами или ионами, будут, вероятно, обладать специфическими сорбционными и молекулярно-ситовыми свойствами. В сравнении с цеолитами, имеющими жесткий трехмерный каркас, для таких веществ можно ожидать более широкие пределы изменения параметров кристаллической и пористой структур, определяемые не только природой и локализацией новых активных центров, но и характером перестройки кремнекислородного остова при введении заместителей. Особый интерес с точки зрения синтеза новых типов пористых цеолитоподобных материалов представляет изучение сорбции оснований на кристаллических поликремневых кислотах. В настоящей работе были использованы два типа таких препаратов ⁽³⁾, один из которых (ПК-2) подобен образцу, ранее синтезированному и частично изученному Р. К. Айлером ⁽⁴⁾.

Синтез поликремневых кислот, различающихся по химическому составу (табл. 1), кристаллической структуре и форме частиц ⁽⁴⁾, был осуществлен обработкой соответствующих полисиликатов натрия растворами минеральных кислот.

Изучение сорбции гидроокисей щелочных металлов и кальция в нейтральной и щелочной области рН проводили методом потенциометрического титрования отдельных навесок. Навески поликремневой кислоты

Таблица 1

Химический состав исходных и синтезированных кристаллов

Образцы *	Химический состав, мол.	$\frac{H_2O}{SiO_2}$, моль/моль	Образцы *	Химический состав, мол.	$\frac{H_2O}{SiO_2}$, моль/моль
ПС-1 **	$Na_2O \cdot 11,3SiO_2 \cdot 8,6H_2O$	0,761	K _{2,17} ПК-1	$K_2O \cdot 17,4SiO_2 \cdot 8,2H_2O$	0,470
ПС-2 **	$Na_2O \cdot 7,2SiO_2 \cdot 8,4H_2O$	1,125	K _{1,55} ПК-2	$K_2O \cdot 24,8SiO_2 \cdot 12,8H_2O$	0,516
ПК-1	$SiO_2 \cdot 0,4H_2O$	0,400	K _{3,72} ПК-2	$K_2O \cdot 10,8SiO_2 \cdot 8,7H_2O$	0,788
ПК-2	$SiO_2 \cdot 0,27H_2O$	0,270	Rb _{0,87} ПК-1	$Rb_2O \cdot 42,5SiO_2 \cdot 18,4H_2O$	0,433
Li _{1,36} ПС-1	$Li_2O \cdot 20,2SiO_2 \cdot 8,7H_2O$	0,430	Rb _{0,14} ПК-1	$Rb_2O \cdot 16,8SiO_2 \cdot 7,6H_2O$	0,453
Li _{2,55} ПС-1	$Li_2O \cdot 11,9SiO_2 \cdot 7,6H_2O$	0,640	Rb _{1,04} ПК-2	$Rb_2O \cdot 34,5SiO_2 \cdot 13,5H_2O$	0,391
Li _{1,71} ПС-2	$Li_2O \cdot 12,7SiO_2 \cdot 8,9H_2O$	0,700	Rb _{0,30} ПК-2	$Rb_2O \cdot 11,6SiO_2 \cdot 7,5H_2O$	0,647
Li _{1,32} ПС-2	$Li_2O \cdot 6,1SiO_2 \cdot 6,6H_2O$	1,080	Cs _{1,02} ПК-1	$Cs_2O \cdot 29,5SiO_2 \cdot 9,9H_2O$	0,336
Na _{1,25} ПС-1	$Na_2O \cdot 49,8SiO_2 \cdot 24,4H_2O$	0,490	Cs _{1,02} ПК-1	$Cs_2O \cdot 17,5SiO_2 \cdot 6,5H_2O$	0,371
Na _{2,44} ПС-1	$Na_2O \cdot 20,6SiO_2 \cdot 14,6H_2O$	0,710	Cs _{1,04} ПК-2	$Cs_2O \cdot 13,4SiO_2 \cdot 8,4H_2O$	0,604
Na _{1,63} ПС-2	$Na_2O \cdot 20,0SiO_2 \cdot 14,4H_2O$	0,720	Cs _{0,32} ПК-2	$Cs_2O \cdot 8,6SiO_2 \cdot 6,7H_2O$	0,780
Na _{3,82} ПС-2	$Na_2O \cdot 13,8SiO_2 \cdot 14,5H_2O$	1,050	Ca _{0,55} ПК-1	$CaO \cdot 17,4SiO_2 \cdot 10,2H_2O$	0,590
K _{1,13} ПС-1	$K_2O \cdot 28,8SiO_2 \cdot 12,8H_2O$	0,443	Ca _{1,01} ПК-2	$CaO \cdot 13,5SiO_2 \cdot 10,5H_2O$	0,812

** Индекс указывает содержание соответствующего катиона в образце (мэкв/г).

* Исходные полисиликаты натрия двух структурных типов, синтезированные методом низкотемпературной гидротермальной кристаллизации.

(0,2 г) помещали в полиэтиленовые бюксы, заливали 50 мл раствора $\text{MeOH} + \text{MeCl}$ ($\text{Me}(\text{OH})_2 + \text{MeCl}_2$) с одинаковой ионной силой и переменным количеством гидроокиси. Герметично закрытые бюксы выдерживали в течение суток для достижения равновесия при периодическом перемешивании магнитной мешалкой. Затем измеряли pH равновесного раствора, и, если он превышал 9,0, оттитровывали 0,1 N HCl для учета растворения кремнезема и определения ионообменного поглощения катионов (^{1, 6}).

Кривые потенциметрического титрования кристаллических поликремневых кислот двух структурных типов представлены на рис. 1.

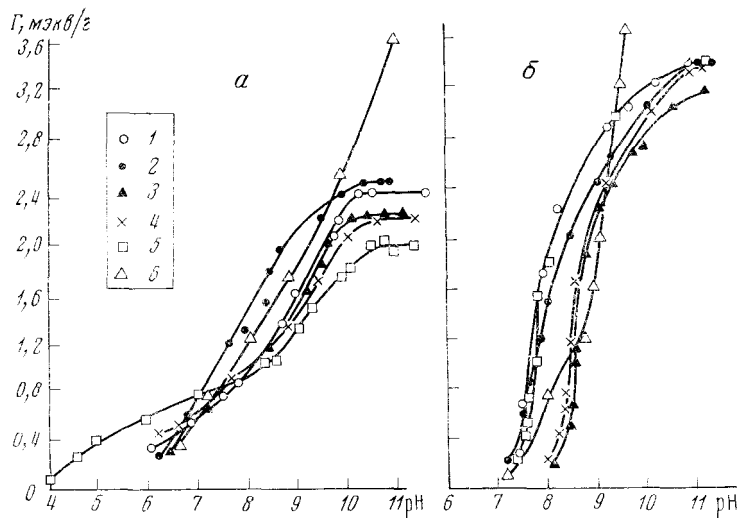


Рис. 1. Кривые потенциметрического титрования ПК-1 (а) и ПК-2 (б) растворами LiOH (1), NaOH (2), KOH (3), RbOH (4), CsOH (5) и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (6)

Заметная сорбция гидроокисей щелочных металлов на поликремневых кислотах начинается в слабо кислой (ПК-1) и нейтральной (ПК-2) области и достигает насыщения при $\text{pH} \sim 10,5$. Поглощение щелочей на ПК-1 постепенно увеличивается с повышением pH, на ПК-2 приблизительно половина полной обменной емкости достигается в узком интервале pH (7,5—8,5), что приводит к появлению вертикальных участков на кривых титрования. Такое проявление буферного действия свидетельствует о большей однородности обменных центров на поверхности ПК-2 по сравнению с ПК-1, причиной чего могут быть различия в структуре поликремневых кислот. На ПК-1 в слабо кислой области предпочтительно сорбируются катионы более основных металлов — Rb⁺ и Cs⁺, положение K⁺, Na⁺ и Li⁺ менее определено; в нейтральной области происходит обращение ряда сорбируемости, и в щелочной области наблюдается последовательность $\text{CsOH} < \text{RbOH} < \text{KOH} < \text{LiOH} < \text{NaOH}$, соответствующая увеличению электроотрицательности элементов (⁷). При титровании поликремневых кислот обоих структурных типов гидроокисью кальция насыщение в щелочной области отсутствует, что может быть связано с образованием на поверхности кристаллов силиката кальция (⁸).

Процесс ионного обмена сопровождается изменением кристаллической структуры поликремневых кислот; увеличение межплоскостных расстояний ПК-1, наблюдаемое в ряду $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$, соответствует возрастанию кристаллографического радиуса катионов и степени обмена ионов H⁺ на Me⁺ (рис. 2). Рентгенофазовый анализ промежуточных и конечных продуктов титрования подтвердил полную обратимость ионообменных реакций типа $\text{Na}^+ \text{PC} \rightleftharpoons \text{ПК} \rightleftharpoons \text{Me}^+ \text{PC}$ с участием всех изученных ос-

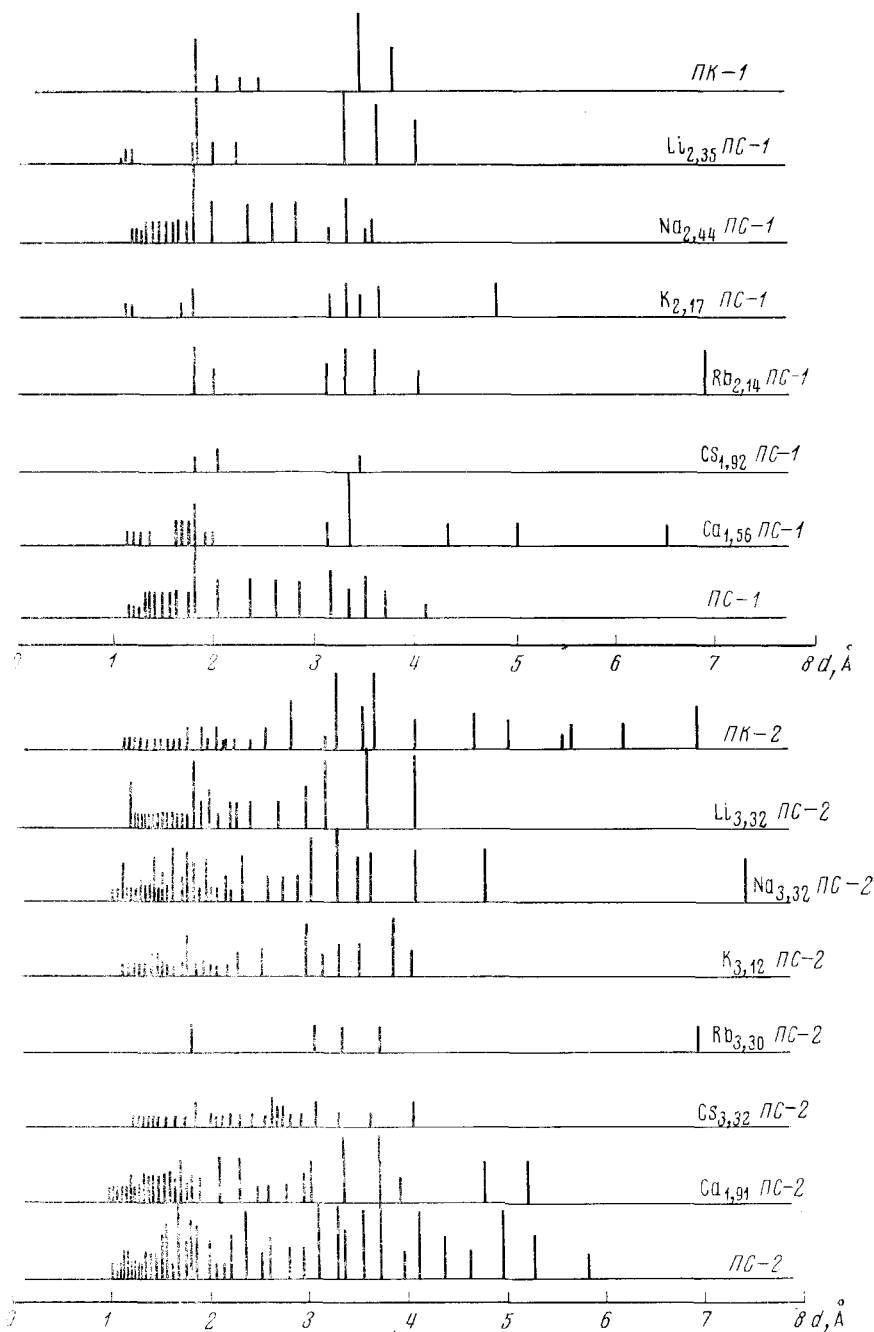


Рис. 2. Рентгенограммы катионообменных форм полисиликатов двух структурных типов (Fe-излучение, б.ф.)

нований. Частичная необратимость структурных превращений наблюдается только при большой степени замещения протонов силанольных групп ионами Cs^+ (1,92 мэкв/г) для ПК-1 и ионами Ca^{2+} (>3 мэкв/г) — для обоих типов поликремневых кислот.

На основании изложенного, а также данных химического анализа (табл. 1), можно предположить, что поглощение катионов щелочных металлов и кальция на ПК-1 происходит в негидратированном и частично

гидратированном состоянии. Иначе, по-видимому, протекает сорбция на кристаллах ПК-2; «вскрытие» межслоевого внутрикристаллического пространства при рН 7,5—8,5 (вертикальные участки на кривых потенциометрического титрования) делает возможным сорбцию катионов в гидратированном состоянии и в целом более значительное, чем в случае ПК-1, включение воды. По этой причине, вероятно, для ПК-2 не наблюдается избирательности сорбции катионов, а также строгого соответствия между сорбцией катионов и увеличением межплоскостных расстояний.

Таким образом, сорбция оснований на поликремневых кислотах двух структурных типов выявляет существенные различия в строении и химической природе поверхности этих препаратов кремнезема и может быть использована как способ синтеза цеолитоподобных пористых кристаллов в различных катионных формах. Установлено, что после эвакуирования при комнатной температуре значительная часть освободившегося от воды внутрикристаллического пространства полисиликатов (0,1—0,2 см³/г) становится доступной для адсорбции других паров и газов (метанол, этанол, аммиак, уксусная кислота и др.).

Самостоятельный интерес, по-видимому, представляют ионообменные реакции, участие кристаллов поликремневых кислот в которых не ограничивается простым изменением состава, но сопровождается значительной перестройкой структуры, соответствующей природе и количеству поглощенных катионов.

Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского
Академии наук УССР
Киев

Поступило
25 VII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. K. Per, J. Coll. Sci., v. 19, 648 (1964). ² В. Г. Ильин, Сб.: Адсорбция и адсорбенты, в. 2, Киев, 1974, стр. 76. ³ В. Г. Ильин, Канд. дисс., Киев, 1971. ⁴ В. Г. Ильин, П. В. Туругина и др., ДАН, т. 209, № 5, 1102 (1973). ⁵ P. Schindler, G. R. Kamber, Helv. chim. acta, v. 51, 1781 (1968). ⁶ В. Н. Беляков, Н. М. Солтиский и др., Укр. хим. журн., т. 40, 3, 236 (1974). ⁷ К. Дей, Д. Селбин, Теоретическая неорганическая химия, М., 1971. ⁸ M. A. Malati, S. F. Estefan, J. Coll. Interface Sci., v. 22, 306 (1966).