

В. Н. КРЫЛОВ, Р. Б. ДУШИН, В. Г. ПИТАЛЕВ

## О СТРУКТУРЕ СОРБЕНТА И МЕХАНИЗМЕ ИОННОГО ОБМЕНА НА АМОРФНОМ ФОСФАТЕ ОЛОВА

(Представлено академиком Б. П. Никольским 4 XI 1974)

Аморфный фосфат олова (IV) ( $\text{SnP}$ ) — полифункциональный неорганический катионообменник нестехиометрического состава, свойства которого сравнительно мало изучены. Данные потенциометрического титрования этого сорбента свидетельствуют о наличии двух функциональных групп различной кислотности (<sup>1</sup>). Поскольку в ряде случаев емкость сорбента зависит от содержания фосфора, было сделано предположение (<sup>2</sup>), что ионогенными группами в  $\text{SnP}$  являются группы  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  (отсюда и две точки перегиба на кривых потенциометрического титрования); такой же вывод был сделан и относительно фосфата циркония ( $\text{ZrP}$ ) (<sup>3</sup>). Однако обменом на фосфатных группах нельзя объяснить сорбцию в кислых растворах. Кроме того, известно, что емкость сорбентов определяется не только химическим составом, но и условиями синтеза.

Целью настоящей работы было изучение механизма ионного обмена и природы функциональных групп в  $\text{SnP}$  методами и.-к. спектроскопии и ядерного гамма-резонанса (я.г.р.). И.-к. спектры различных образцов аморфного  $\text{SnP}$ , синтезированных по методике (<sup>4</sup>) в области  $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ , были описаны нами ранее (<sup>5</sup>). Спектры состоят из ряда сильно уширенных полос. Фосфатная группа вызывает появление в спектре широкой интенсивной полосы с максимумом при  $1060 \pm 10\text{ см}^{-1}$  и полушириной  $\sim 250\text{ см}^{-1}$ , относящейся к валентным колебаниям связей  $\text{P—O}$ . Полосы при  $2430$  и  $2900\text{ см}^{-1}$  характерны для кислых фосфатов с сильными водородными связями. Проследим за поведением этих полос в и.-к. спектрах при последовательном переводе сорбента в солевые формы. На рис. 1 приведены спектры поглощения  $\text{SnP}$  (методика приготовления образцов и техника эксперимента не отличались в принципе от описанных ранее (<sup>5</sup>)), снятые вдоль кривой потенциометрического титрования при последовательном замещении протонов сорбента (исходной формой была водородная) на ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{NH}_4^+$ . Из рис. 1А следует, что фосфатная группа начинает принимать участие в ионном обмене лишь при  $\text{pH } 6\text{--}7$ , т. е. в условиях, когда основная часть ионов водорода уже замещена на ионы  $\text{Na}^+$ . Об этом можно судить по уменьшению интенсивности полос при  $2430$  и  $2900\text{ см}^{-1}$  и по изменению полосы  $\nu(\text{P—O})$ , на которой появляется дополнительная полоса при  $1150\text{ см}^{-1}$ , а основной максимум сдвигается в низкочастотную область спектра.

Особенно отчетливо различия между функциональными группами (I), работающими в кислой среде, и функциональными группами (II), участвующими в процессе ионного обмена в нейтральных и слабо щелочных растворах, проявляются в спектрах  $\text{SnP}$  по мере перевода его в  $\text{NH}_4$ -форму (рис. 1Б). Ион  $\text{NH}_4^+$ , связанный с группой I, проявляется в спектре узкой полосой  $1405\text{ см}^{-1}$  и широкой интенсивной полосой при  $3130\text{ см}^{-1}$ . Такой спектр характерен для «свободного» иона аммония, сохраняющего тетраэдрическую симметрию. Функциональная группа II понижает симметрию  $\text{NH}_4^+$  за счет образования сильной водородной связи, и в спектре появ-

ляются полосы  $1450\text{ см}^{-1}$  (широкая),  $1690\text{ см}^{-1}$  (плечо),  $3010\text{ см}^{-1}$  (плечо) и  $3170\text{ см}^{-1}$  (широкая).

Физическая природа функциональной группы II не вызывает сомнений. Эта группа является сильным акцептором протонов. Симбатность изменения спектра валентных колебаний фосфатной группы и появления «связанных» с этой группой ионов  $\text{NH}_4^+$  указывает на то, что в аморфном SnP роль функциональной группы II играет фосфатная группа.

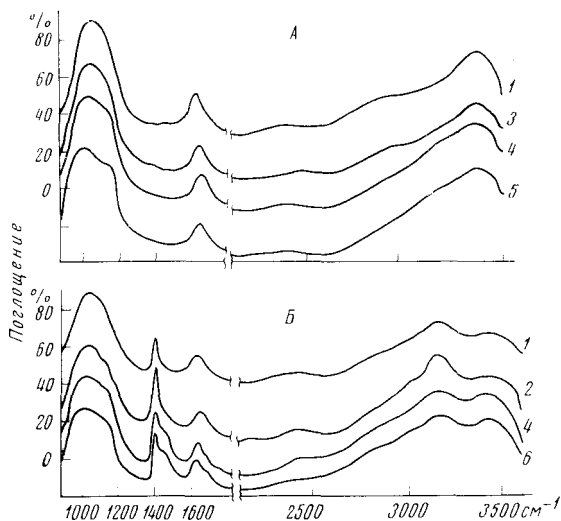


Рис. 1. И.-к. спектры аморфного фосфата олова при последовательном переводе его в Na-форму (А) и  $\text{NH}_4$ -форму (Б). 1 — pH 1,6; 2 — pH 3,9, 50% в  $\text{NH}_4$ -форме; 3 — pH 4,4, 40% в Na-форме; 4 — pH 7,0, 70% в Na-форме; 4Б — pH 7,0, 80% в  $\text{NH}_4$ -форме; 5 — pH 8,2, Na-форма; 6 — pH 8,5,  $\text{NH}_4$ -форма. Липейная шкала поглощения приведена для спектра 1. Каждый последующий спектр сдвинут на отрезок, соответствующий 20% поглощения

Характер связи фосфатной группы с металл-кислородным каркасом сорбента известен лишь для одного соединения данного класса — кристаллического фосфата циркония  $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (5). Ближайшее окружение атома фосфора имеет вид  $\text{H} \dots \text{O}=\text{P}-(\text{OM})_3$ , где М — атом металла.

В аморфных SnP и ZrP металл содержится в избытке ( $\text{P}/\text{Me} < 2$ ), поэтому образование в них подобных структурных элементов представляется весьма вероятным. Этот вывод подтверждается также данными, полученными по спектрам я.г.р. На рис. 2 приведена зависимость химического изомерного сдвига от атомного отношения P/Sn в образце; сдвиги измерены относительно источника  $\text{BaSn}^{119\text{m}}\text{O}_3$  при комнатной температуре, данные для фосфата олова ( $\text{P}/\text{Sn}=1,33$ ) заимствованы из работы (6). Детали структуры различных оловокислородных соединений, не содержащих фосфора, не влияют на химический сдвиг. Так, соединения  $\text{BaSnO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$  и аморфная гидроксид олова имеют один и тот же сдвиг ( $\delta=0$ ). Величина сдвига в аморфном SnP определяется лишь средним

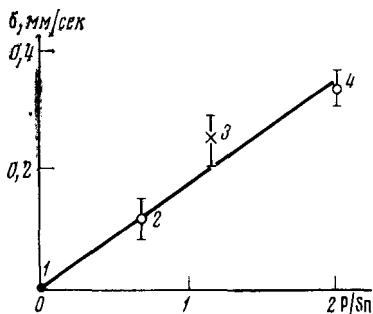


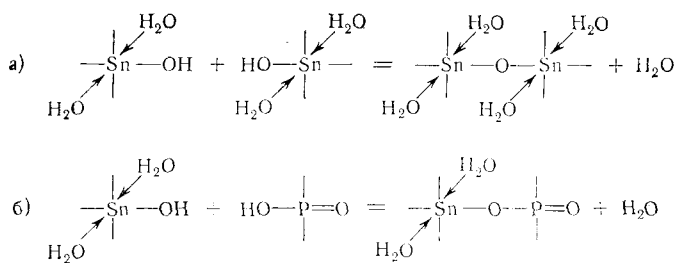
Рис. 2. Зависимость химического изомерного сдвига в спектрах я.г.р. от мольного отношения P/Sn в образцах.  $T=300^\circ\text{ К}$ . Данные для образца с  $\text{P}/\text{Sn}=1,33$  заимствованы из работы (6)

числом связей Sn—O—P, приходящихся на атом олова. Это число равно 0 для аморфной гидроксид олова (точка 1) и 6 для кристаллического фосфата олова (точка 4). Если предположить, что в аморфном SnP присутствуют структурные элементы  $(\text{SnO})_2-\text{P}-\text{O}_2\text{H}$  или  $(\text{Sn}-\text{O})-\text{P}-\text{O}_2\text{H}_2$ , то точки 2 и 3 на графике должны лежать ниже прямой, соединяющей точки 1 и 4. Поскольку это не так, очевидно, что во всем интервале изменения

отношения P/Sn от 0 до 2 ближайшее окружение фосфатной группы имеет вид  $(\text{SnO})_3\text{-POH}$ .

Интересно отметить, что в таком соединении происходит некоторое выравнивание порядков связей  $\text{P-O-Sn}$  и  $\text{P=O}\dots\text{H}$ , что проявляется в и.-к. спектрах в понижении частоты колебания  $\text{P=O}$  и в понижении интенсивности полосы, характерной для полносимметричного колебания группы  $\text{PO}_4$  (полезно сопоставить наши данные, например, со спектрами комплекса (1:1) трибутилфосфата с соляной кислотой (7)). В результате этого спектр функциональной группы II —  $(\text{SnO})_3\text{POH}$  представляет собой одну широкую полосу с неразрешенной структурой. При переводе в солевую форму происходит усиление связи  $\text{P-O}$  и появляется полоса при  $1180\text{ см}^{-1}$ . Полносимметричное колебание становится более интенсивным и, хотя это не приводит к появлению новой полосы, поглощение в области  $950\text{--}980\text{ см}^{-1}$  усиливается.

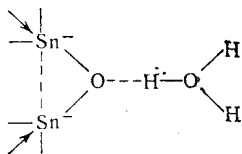
Особый интерес представляет вопрос о природе функциональной группы I, под которой будем понимать, в широком смысле слова, все функциональные группы, не являющиеся фосфатными. Наличие группы I является отличительной особенностью аморфных фосфатов олова и циркония, так как в кристаллических модификациях каждый способный к обмену протон связан с фосфатной группой. Прежде чем перейти к обсуждению возможных вариантов группы I, попытаемся сформулировать модельные представления о строении аморфного SnP. Как было показано выше, ближайшее окружение атома фосфора, независимо от состава сорбента, имеет вид  $(\text{SnO})_3\text{PO}\dots\text{H}$ . Большая величина фактора  $f$ , характеризующего долю резонансных  $\gamma$ -квантов, поглощенных без отдачи, для аморфного SnP (0,6 при  $80^\circ\text{K}$  и 0,2 при  $300^\circ\text{K}$ ) и его малая зависимость от температуры указывают на то, что образец имеет полимерное строение и координационное число олова по кислороду равно 6. К аналогичным выводам пришли также авторы работы (6). Уже в исходном растворе, используемом для синтеза SnP, олово находится в виде гидролизных полимерных форм. Молекулы воды, входящие в первую координационную сферу катиона с высоким ионным потенциалом, каким является, в частности,  $\text{Sn}^{4+}$ , имеют низкое значение  $pK_{\text{дисс}}$ , и молекулы гидроокиси олова скорее представляют собой сильную кислоту  $\text{H}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$ . При синтезе происходят сложные реакции полимеризации и взаимодействия полимерного каркаса с фосфат-ионами, основные стадии которых можно условно представить в виде:



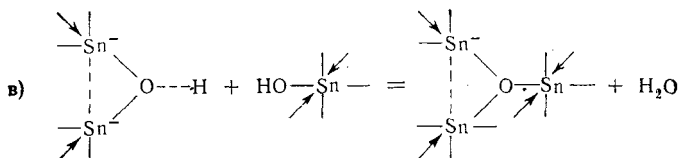
Обе эти реакции не затрагивают двух протонов, принадлежащих молекулам воды, координированным у атомов олова; поэтому полная обменная емкость сорбента, полученного с учетом лишь реакций а) и б), была бы равна  $2[\text{Sn}]$ , где  $[\text{Sn}]$  — концентрация олова в мг-атомах на 1 г сорбента.

До сих пор места локализации протонов, способных к обмену на противоионы, не уточнялись. Эти протоны связаны с одной или несколькими молекулами воды и представляют собой в простейшем случае ион гидрооксония. Местом преимущественной локализации гидрооксония служат те участки структуры, где возможно образование наиболее прочных водородных связей. Самыми сильными акцепторами протонов в структуре SnP являются двойные связи  $\text{P=O}$ , что и приводит к образованию структурных

элементов  $(\text{Sn}-\text{O})_3\text{P}=\text{O}\cdot\text{H}\cdot\text{OH}_2$ . Оставшиеся ионы гидроксония в количестве  $2[\text{Sn}]-[\text{P}]$  (где  $[\text{P}]$  — концентрация фосфора в мг-атомах на 1 г сорбента), вероятно, связываются с изогнутыми кислородными мостиками:



Однако существенную роль играет еще одна реакция, происходящая как при синтезе, так и в процессе «старения» аморфного SnP, которая приводит к гибели ионогенных центров сорбента:



Образующийся почти равносторонний треугольник из атомов олова с атомом кислорода в центре является структурным элементом кристаллической двуокиси олова (тип рутила). Насколько полно проходит реакция (в) сказать трудно, поэтому число функциональных групп I в 1 г сорбента может изменяться от 0 до  $2[\text{Sn}]-[\text{P}]$ . Весьма грубые оценки, произведенные по кривым потенциометрического титрования, показывают, что в реальном сорбенте число групп I составляет  $\sim 20\%$  от максимально возможного.

Таким образом, можно считать установленным фактом, что ионный обмен на аморфном SnP происходит с участием двух качественно различных функциональных групп. В нейтральных и слабокислых растворах функционируют обе группы. Одной из них является фосфатная группа, состав и свойства которой в принципе такие же, как и в кристаллическом кислом фосфате циркония. Другая же группа, которую можно условно назвать «станнатной», участвует в процессе ионного обмена и в кислых растворах; эта группа присутствует лишь в аморфных понообменниках данного класса.

Поступило  
30 XI 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. П. Крылов, В. Г. Пигалев и др., ЖПХ, т. 46, 10, 2147 (1973). <sup>2</sup> У. Иноэ, Bull. Soc. chim. Japan, v. 36, 10, 1316 (1963). <sup>3</sup> Б. П. Никольский, Е. А. Матерова, П. А. Скабичевский, ДАН, т. 152, 1360 (1963). <sup>4</sup> В. Н. Крылов, Р. Б. Душин и др., ЖПХ, т. 47, 7, 1470 (1974). <sup>5</sup> A. Clearfield, G. Smith, Inorg. Chem., v. 8, 3, 431 (1969). <sup>6</sup> J. D. Donaldson, M. J. Fuller, J. Inorg. and Nucl. Chem., v. 33, 12, 4311 (1971). <sup>7</sup> Е. В. Комаров, М. Ф. Пушленков, М. Е. Шуренкова, Тр. Комисс. по анал. хим., т. 14, 47 (1963).