

МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ГЕЛЕЙ
ОКСИГИДРАТА ЛАНТАНА

Ю.И. Сухарев, В.В. Авдин
e-mail: sucharev@water.tu-chel.ac.ru (1)

Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что гели оксигидратов тяжёлых металлов структурно неоднородны; их морфология определяется условиями синтеза и грануляции [1,2]. Прямое изучение строения гелей оксигидрата лантана затруднено вследствие некристаллической природы образцов, их рентгеноаморфных свойств и оптической непрозрачности. Изучение морфологии проводили косвенными методами. В работе показаны некоторые структурно-морфологические характеристики гелей оксигидрата лантана и их зависимость от конечного рН синтеза и количества исходной соли в реакторе.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы оксигидрата лантана синтезировали методом аммиачного ($\rho=0,987\text{г/см}^3$) осаждения до заданного значения рН из нитратных растворов. Выбор этой соли обусловлен низкой способностью NO_3^- -ионов сорбироваться оксигидратами редкоземельных элементов (РЗЭ) [3,4]. Полученный осадок в течении двух часов перемешивали механической мешалкой; гель выдерживали до полного формирования несколько суток, декантировали, отфильтровывали и изотермически высушивали до воздушно-сухого состояния. Отсутствие основных солей в образцах оксигидрата подтверждено рентгенографически.

Предварительные эксперименты показали, что свойства оксигидрата лантана зависят главным образом от таких параметров синтеза как количество исходной соли в реакторе, конечное значение рН синтеза, температура синтеза, время механического перемешивания геля после достижения заданного рН, относительная влажность и скорость сушки. Менее значимы такие факторы как концентрация и скорость прибавления осадителя (водного аммиака), ионная сила маточного раствора, время созревания геля в маточном растворе. Стандартизация перечисленных параметров синтеза позволяет получать образцы с хорошо воспроизводимыми свойствами: термогравиметрические характеристики (площади энтальпийных минимумов на кривой DTA) отличаются не более чем на 1%, разница величины сорбируемости (при постоянной концентрации сорбата) образцов оксигидрата лантана, синтезированных в одинаковых условиях не превышает 10%.

Образцы для исследования синтезировали, варьируя рН синтеза и количество ионов лантана в реакторе (n), и стандартизируя все остальные параметры. Количество исходной соли в реакторе ёмкостью 5 л. изменяли от 0,03 до 0,08 молей лантана с шагом 0,01 моля, а значения рН синтеза — от 9,05 до 9,55 с шагом 0,1 ед. рН.

Известно [1,5], что при стандартизации условий растворения дифференциальные скорости растворения (dm/dt) симбатны молекулярно-массовому распределению полимерных фрагментов в геле. Метод растворения является распространённым при исследованиях органических высокомолекулярных веществ [6]. Экспериментально определяли зависимость массы растворившегося вещества от времени ($m=f(t)$); дифференцируя данную функцию, получали зависимость скорости растворения образца от времени ($dm/dt=f(t)$). Изучая серии образцов, синтезированных при изменении одного из параметров синтеза (рН или n), получали функциональную зависимость скорости растворения от времени и данного параметра синтеза ($dm/dt=f(t, \text{pH})$, $dm/dt=f(t, n)$).

Образцы оксигидратов изучали термогравиметрически на дериватографе Paulik-Paulik-Erdey 3434-C. Концентрации ионов La^{3+} определяли методом титрования с комплексоном-III в присутствии ксиленолового оранжевого в качестве индикатора. Величину рН среды определяли с помощью цифрового универсального иономера И-120.2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При контакте с кислотой геля оксигидрата лантана (брутто-формула которого $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot k\text{H}_2\text{O}$, где $k=4,4\div 9,8$ для воздушно-сухих образцов), наблюдается дисперсия скоростей растворения, связанная с разнообразием структурных фрагментов образца [1,5]. Если растворимое вещество структурно однородно, то скорость растворения линейна и остатки геля после взаимодействия с кислотой термобариметрически не должны отличаться. Результаты экспериментов говорят об обратном. Характерный вид зависимости скорости растворения образца от времени ($dm/dt=f(t)$) представлен на рис. 1 (кривая 1). Существование одного или нескольких максимумов на подобной кривой говорит о существовании полимерных областей в геле, различающихся по степени связанности, что в соответствии с [6] симбатно молекулярно-массовому распределению (СММР). То есть скорости растворения гелей от времени ($dm/dt=f(t)$) симбатны зависимости $dM/M=f(M)$, где M - молекулярная масса фрагментов геля. Подобные зависимости в большинстве случаев имеют три-четыре максимума. Экспериментальные результаты аппроксимированы нелинейным приближением с помощью квазиньютоновских методов [7]. Полученная функция имеет следующий вид:

$$dm/dt = a \cdot \exp(bt^2/10) + [a_1 \sin(dt+e) + a_2 \sin(dt+e_1)] \exp((b_1 t^2/10)) \quad (1)$$

где $a, a_1, a_2, b, b_1, d, d_1, e, e_1$ — некоторые параметры приближения; их численные значения для различных пар n и pH представлены в таблице 1.

условия синтеза		параметры приближения									Таблица - 1 коэфф. корреляции ρ
n , моль	pH	a	b	a_1	d	e	a_2	d_1	e_1	b_1	ρ
0,03	9,55	113,59	-1,2250	61,573	4,2103	1,3224	47,592	3,1453	-0,4567	-1,4152	0,9997
0,04	9,55	121,96	-26,125	101,46	-0,3632	2,9000	-29,088	3,6493	-4,9680	-0,7823	0,9996
0,04	9,45	80,610	-0,6921	1796,7	-2,9038	6,6717	1814,4	2,8766	-0,3621	-1,8144	0,9987
0,05	9,55	119,97	-1,4190	9,9889	-5,4826	1,1852	34,923	1,8627	0,4852	-1,2144	0,9976
0,05	9,45	76,000	-0,4511	45,412	-5,4090	1,9394	28998	-0,0011	0,0014	-1,5431	0,9963
0,05	9,35	115,41	-1,1918	2520,0	4,6542	-3,2245	2535,7	4,6119	-0,0534	-2,9508	0,9974
0,05	9,25	131,21	-2,2389	4081,2	-2,2935	4,2076	4089,0	-2,3062	1,0965	-1,3715	0,9981
0,06	9,55	86,085	-0,7667	14,862	-2,4057	3,8342	26,263	5,4040	-0,5846	-1,4525	0,9993
0,06	9,45	110,50	-0,4229	528,40	-0,0775	0,0443	28,388	3,5521	-2,0427	-0,9006	0,9901
0,06	9,35	84,829	-0,5576	42,508	5,0084	-3,8055	45,776	-1,2733	7,3707	-1,8476	0,9965
0,06	9,25	84,500	-0,6784	430,58	3,8700	3,7371	482,11	-3,8007	2,5258	-1,3607	0,9976
0,06	9,15	587,93	-0,7389	35,621	1,5781	-0,4575	543,90	-0,2779	5,1082	-0,6638	0,9931
0,06	9,05	89,717	-6,8995	73,162	0,3269	0,1950	-25,987	2,1133	0,6706	-0,4704	0,9971
0,07	9,55	89,600	-0,8407	4642,8	-5,1058	5,4330	4634,6	5,1222	-5,4443	-2,7216	0,9970
0,07	9,45	63,014	-0,5726	497,83	2,1615	-1,8142	549,54	2,3698	1,0694	-1,9339	0,9976
0,07	9,35	107,31	-0,9355	22,436	3,7208	3,4894	40,711	1,8600	1,9135	-0,9144	0,9988
0,07	9,25	116,00	-1,3418	952,67	5,3713	0,3663	947,35	-5,4008	5,9207	-5,7200	0,9989
0,07	9,15	110,80	-1,3704	-51,590	6,3266	80,109	-35,774	3,8665	78,848	-3,6866	0,9951
0,07	9,05	98,625	-0,9954	747,63	-5,9864	1,7083	751,62	5,9156	-1,6928	-3,4474	0,9975
0,08	9,55	70,871	-1,0270	9320,4	-0,0036	0,0096	34,891	3,0492	1,7120	-2,4194	0,9987
0,08	9,45	78,187	-0,7567	60,978	6,4849	14,374	70,917	-2,0110	2,7943	-3,2982	0,9977
0,08	9,35	67,682	-1,3987	56,169	-5,5416	7,9421	334,73	-0,0012	0,2972	-4,3137	0,9994
0,08	9,25	123,13	-1,5738	-128,69	-2,8350	6,4269	131,57	3,4200	2,5692	-2,7604	0,9997
0,08	9,15	170,20	-2,1891	-114,96	2,3968	-0,8644	-109,02	4,5326	-5,9004	-3,2014	0,9997
0,08	9,05	114,06	-1,4618	68,811	-5,0422	1,7967	57,955	2,0889	0,8177	-4,389	0,9991

Кривые СММР получены для разных значений pH синтеза и концентраций матрицеобразующего элемента (n). Характерные трёхмерные изображения поверхностей зависимостей

$dm/dt=f(t,n)$ и $dm/dt=f(t,pH)$ показаны на рис. 2, 3. Данные зависимости получены для всех интервалов изменения n и pH , приведённых в экспериментальной части, за исключением следующих: $n=0,03; 0,04; 0,05$ молей для $pH 9,05\div 9,35$ (с шагом 0,1) и $n=0,03; 0,04$ молей для $pH 9,05; 9,35$ (с шагом 0,1). В этих условиях гель не образовался и коллоидная система была устойчива более трёх месяцев. Для случая $n=0,03$ $pH 9,45$ количество полученного геля оказалось недостаточным для проведения эксперимента.

Анализируя эти экспериментальные данные можно сделать следующие заключения:

1. Молекулярно-массовое распределение полимерных фрагментов гелей оксигидрата лантана (СММР), то есть изменение функциональной зависимости $dm/dt=f(t)$ носит волнообразно-затухающий характер с выраженными максимумами (рис. 1, кривая 1).

2. Зависимости скорости растворения $dm/dt=f(n)$ и $dm/dt=f(pH)$ оксигидрата лантана от параметров синтеза n и pH также являются периодическими.

3. При увеличении равновесного значения pH при синтезе с 9,05 до 9,55, а также при возрастании количества матрицеобразующего элемента в реакторе (n) с 0,03 до 0,08 молей усложняется форма поверхностей $dm/dt=f(t,pH)$ и $dm/dt=f(t,n)$, увеличивается их площадь. То есть область образования осадка расширяется при росте pH и увеличении концентрации матрицеобразующего элемента в системе.

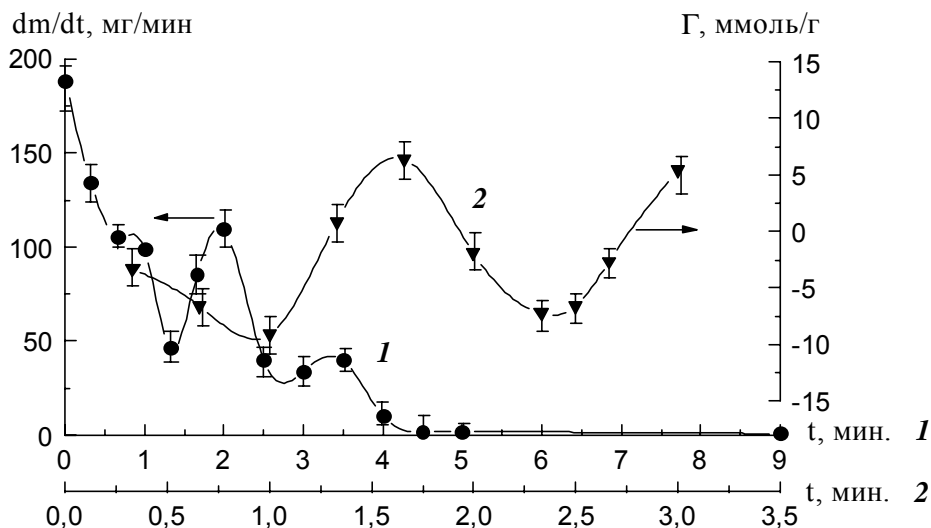


Рис. 1 Зависимости: 1 — скорости растворения геля (dm/dt) от времени обработки образца кислотой (t); 2 — величины сорбции-пептизации (Γ) геля в растворе собственной соли от времени обработки кислотой (t).

Анализируя поверхности функциональной зависимости $dm/dt=f(t,n)$ при разных значениях pH , легко обнаружить, что в интервале $pH 9,05\div 9,15$ формируются две области максимумов в интервалах концентраций лантана при синтезе $0,065\div 0,072$ и $0,072\div 0,080$; в интервале $pH 9,25\div 9,35$ образуются три области максимумов: $0,055\div 0,065$; $0,065\div 0,075$; $0,075\div 0,085$; в интервале $pH 9,45\div 9,47$ картина усложняется образованием целого набора максимумов — до 5-6. Аналогично наблюдается усложнение вида кривых для зависимостей $dm/dt=f(t,pH)$. Закономерным представляется вопрос о причинах подобного изменения свойств гелей оксигидрата лантана.

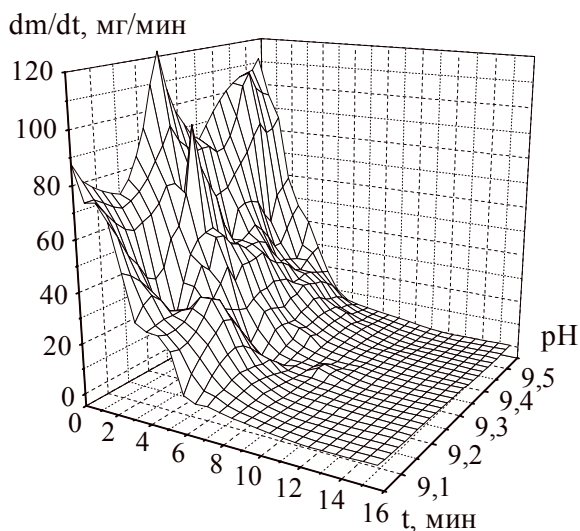
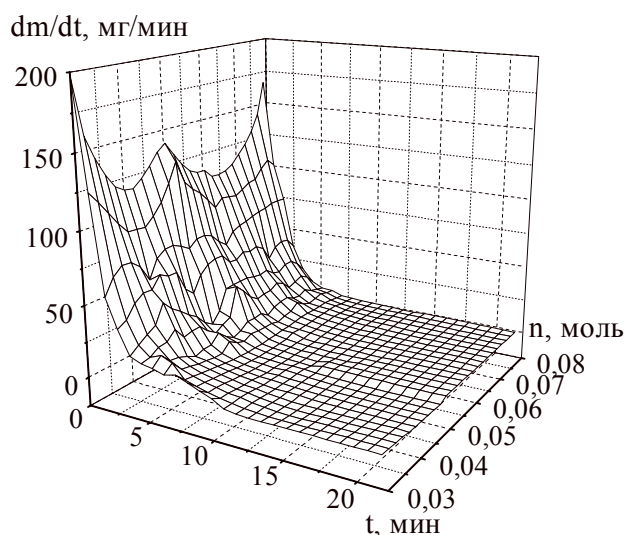


Рис. 2 Зависимость скорости растворения (dm/dt) геля от времени контакта с кислотой (t) при изменении количества исходной соли при синтезе (n).

Рис. 3 Зависимость скорости растворения (dm/dt) геля от времени контакта с кислотой (t) при изменении pH синтеза

условия синтеза		параметры приближения									Таблица - 2.
n , моль	pH	a	b	c	d	g	b_1	c_1	d_1	e	коэфф. корреляции ρ
0,03	9,55	-33,534	0,5349	8,1213	-12,683	-2,0337	653,76	0,0053	3,1132	-6,3764	1,0000
0,04	9,55	-14,451	872,69	-2,1010	3,2222	-1,4703	876,29	-2,1015	0,0807	-4,0463	0,9974
0,04	9,45	-23,800	-6,7818	2,0169	-4,3166	-1,0003	-3,1689	4,3318	-8,3617	0,0002	1,0000
0,05	9,55	-68,588	-7,1613	9,9512	7,6328	-1,0254	-9,5619	-3,4355	-0,1427	-7,9025	1,0000
0,05	9,45	-12,851	-3,0767	5,8210	-20,274	-1,5885	2,8130	0,9366	-6,9215	-2,4884	1,0000
0,05	9,35	-17,258	-214,74	1,8553	0,5088	-2,9590	-220,92	-1,8057	5,6362	56,965	0,9459
0,05	9,25	-30,593	-8,7445	8,9393	-7,1242	1,0002	-17,444	4,5659	-3,7693	-0,0050	1,0000
0,06	9,55	-33,586	-4070,0	4,1503	9,7628	0,6137	-4072,5	4,1748	6,5831	-31,091	0,9900
0,06	9,45	-29,003	-2,5517	4,5439	-13,511	-1,4877	-6,9608	1,3063	-2,3901	4,7398	0,9896
0,06	9,35	-23,076	-5,0150	-1,5610	7,7959	-0,6983	-6,9000	-4,3938	17,976	-1,2153	0,9972
0,06	9,25	-112,58	-121,03	6,1324	-5,4818	0,5268	135,77	-3,3635	14,440	31,159	1,0000
0,06	9,15	-18,452	-12,564	2,3231	-11,169	-1,9235	-12,933	-2,3041	17,318	-2,4800	0,9717
0,06	9,05	-278,60	18,618	-1,8324	10,645	0,7257	-648,06	0,2314	-2,9436	57,942	0,9892
0,07	9,55	-35,932	11,502	-6,3810	14,232	0,0828	-14,218	-3,7098	11,106	-6,1182	0,9985
0,07	9,45	3740,4	7207,9	-0,0399	-27,676	-0,4205	70,652	-7,5587	-8,1333	1266,4	0,9988
0,07	9,35	-51,217	-69,032	-1,7360	3,9496	1,1804	30,538	-6,1739	7,5561	-17,945	0,9999
0,07	9,25	-15,637	-10,453	4,0508	-1,5409	0,5116	-7,2619	7,2725	-7,4706	-6,9221	0,9863
0,07	9,15	-116,03	4,4300	4,4863	-6,5088	-0,6733	-446,76	0,0277	6,0626	-41,613	0,9963
0,07	9,05	-10,952	3,9523	-2,9157	10,151	-1,7864	-914,97	-0,0033	0,0153	14,099	0,9805
0,08	9,55	-38,267	-6,9524	-2,3459	-6,9204	-0,6031	13,434	-7,1807	3,2343	7,1245	0,9667
0,08	9,45	-63,718	-4539,5	-3,8618	8,0632	0,1445	4535,9	3,8528	-4,9053	-17,101	0,9566
0,08	9,35	-93,649	-16,026	-7,6194	10,531	-0,7247	-25,804	-3,7874	2,6330	-19,829	1,0000
0,08	9,25	-37,690	3,4526	-1,8945	7,9553	-1,2588	-6,7297	-5,6435	22,840	-1,4653	0,9989
0,08	9,15	-40,958	1,2292	4,5755	-9,5459	-2,318	29,700	-0,0056	6,1704	6,5429	0,9871
0,08	9,05	-44,979	-15,411	1,6969	2,5605	-0,8673	-10,855	6,2880	-3,3283	12,014	1,0000

Согласно [6] максимумы на кривой СММР отражают полимерное фракционирование образца. Логично предположить, что фракции, растворяющиеся быстрее, имеют менее прочную степень сшивки, то есть меньшее количество оксо- и оловых связей, меньшую плотность, и являются более рыхлыми". Следовательно, при контакте с кислотой, образец в первую очередь будет обедняться слабосшитыми полимерными фрагментами. Однако, удалив оксигидрат из раствора кислоты, мы не можем мгновенно приостановить её растворяющее действие внутри пор вещества, и оксигидратная матрица ещё какое-то время будет продолжать контактировать с кислым водным раствором. В результате возможно "разрыхление" (дефрагментация) более связанных её частей. Это повышает общую долю слабосшитых фрагментов в геле. Таким образом даже в гелевом аддукте, длительного времени взаимодействия с кислотой, нельзя предполагать полного отсутствия слабосшитых полимерных фрагментов.

Свойства аддуктов взаимодействия с кислотой изучали химически, помещая их в раствор собственной соли (с постоянной исходной концентрацией) и определяя величину изменения концентрации сорбата, что позволяет получить функциональные зависимости $\Gamma=f(t)$ (где Γ - величина, отражающая изменение количества иона La^{3+} в растворе, вызванное одним граммом оксигидрата, ммоль/г, t - время контакта оксигидрата с кислотой). Пример графического изображения такой кривой представлен на рис. 1 (кривая 2). Данные экспериментальные результаты были аппроксимированы квазиньютоновскими методами [7]. Вид полученной функции следующий:

$$\Gamma=a+b\sin(ct+d)/t^q+ b_1\sin(c_1t+d_1)/t^{q_1}+e\cdot\lg(t) \quad (2)$$

где $a, a_1, a_2, b, b_1, d, d_1, e, e_1$ — некоторые параметры приближения; полностью их численные значения представлены в таблице 2. Периодический характер данной функции является подтверждением высказанных нами предположений о полимерном строении оксигидратной матрицы и процессе растворения её в кислоте с приоритетным растворением низкомолекулярных частей матрицы и "разрыхлением" с последующим растворением высокомолекулярных полимерных фрагментов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что оксигидрат лантана, также как оксигидрат иттрия [5], структурно неоднороден и состоит из полимерных областей, различающихся скоростью растворения в кислоте. Обнаружено, что структурно-морфологические характеристики оксигидрата лантана периодически зависят от рН синтеза и количества исходной соли. Показано, что сорбционные и структурно-морфологические свойства оксигидрата лантана периодически изменяются при взаимодействия изучаемых образцов с кислотой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сухарев Ю.И. Синтез и применение специфических оксигидратных сорбентов. - М.: Энергоатомиздат, 1987. - 120с.
2. Егоров Ю.В. Статика сорбции микрокомпонентов оксигидратами. - М.: Атомиздат, 1975. - 217с.
3. Печенюк С.И. Адсорбция потенциалопределяющих ионов на поверхности оксидов иттрия, самария и иттербия // Журн. аналит. химии. - 1987. - №1. - С. 165.
4. Миронов Н.Н. Об образовании основных солей и гидроокиси лантана // Журн. неорган. химии. - 1966. - Т. XI. - вып.3. - С.458.
5. Сухарев Ю.И., Миняева О.А. О полимерной природе образования оксигидрата иттрия // Тезисы докл. VI Всероссийской конференции Института Химии Твёрдого Тела УрО РАН, - Екатеринбург, 1996. - 240с.
6. Шатенштейн А.И., Вырский Ю.П., Правикова Н.А. и др. Определение молекулярных весов полимеров. - М.-Л.: Химия, 1964. - 250с.
7. Носач В.В. Решение задач аппроксимации с использованием персональных компьютеров. - М.: МИКАП, 1994. - 382с.