

ПРОБЛЕМА ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК
И ПОЛИМЕРНОЕ СТРОЕНИЕ ОКСИГИДРАТОВ НЕКОТОРЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ
ЭЛЕМЕНТОВ

Я.Н. Лепп, Ю.И. Сухарев
E-mail sucharev@water.tu-chel.ac.ru (2)

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

ВВЕДЕНИЕ

В литературе неоднократно отмечались простота синтеза и более высокая, по сравнению с кристаллическими, сорбционная активность гелеобразных оксигидратных сорбентов. Однако, низкая воспроизводимость структурных и сорбционных характеристик ограничивает возможности использования гелеобразных сорбентов.

На наш взгляд, проблема воспроизводимости структурных и сорбционных свойств оксигидратных сорбентов связана с вопросом о полимерной природе гелей оксигидратов.

Для органических полимерных систем, в частности, из-за низкой кинетической подвижности громоздких макромолекул, процесс установления фазовых равновесий может быть растянут во времени. Это обуславливает широкую распространенность промежуточных фаз для органических полимерных систем.

Тогда, исходя из представлений о полимерной природе оксигидратных гелей, высокую анизотропию свойств неорганических оксигидратных сорбентов, отражением чего является слабая воспроизводимость их сорбционных характеристик, можно рассматривать как следствие полимерной природы гелей и большой распространенности промежуточных фаз, характерной для макромолекулярных систем.

Гипотеза о полимерной природе гелей оксигидратов тяжелых металлов основывается на экспериментально доказанной преемственности строения полиядерных гидроксокомплексов Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} и др. и структурой соответствующих гидроокисей.

Данных о преемственности строения полимерных гидроксокомплексов и осадков гидроокисей (оксигидратов) РЗЭ в изученной нами научной литературе обнаружено не было. Поэтому, было проведено сопоставление ΔG^0 гидролитических реакций и температур эндоэффектов дегидратации кристаллических тригидроокисей РЗЭ на основе данных [1,2].

Нами установлено, что свободные энергии Гиббса реакций образования гидроксокомплексов $MeOH^{2+}$, где Me – ион РЗЭ



коррелируют с изменением характеристических температур T_i ($i=1,2,3$) дегидратации соответствующих гидроксидов. ΔG^0 реакций последующих стадий гидролиза изменяются закономерно в ряду РЗЭ и пропорциональны ΔG^0 образования $MeOH^{2+}$. Преемственность состояния

гидросокомплексов в растворе и строения продуктов гидролитического осаждения является основанием для предположения о полимерной природе оксигидратов РЗЭ.

Вследствие статистического характера полимеризационных (поликонденсационных) процессов [3], полимерная природа оксигидратных гелей должна проявляться под воздействием деструктурирующих факторов (например, как неодинаковая скорость нейтрализации ол- связей, гидроксогрупп и т.д. при кислотной обработке образца). Для проверки данного предположения проводили исследования гелей оксигидратов иттрия (ОГИ) и гадолиния (ОГГ) методом деструкции образца в азотной кислоте. Результаты исследований сопоставляли с некоторыми характеристиками термолиза оксигидратов.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследовали свежеприготовленные оксигидраты иттрия и гадолиния, осажденные при различных рН, концентрации раствора и различном времени перемешивания маточного раствора с осадком. Синтез сорбентов проводили методом аммиачного осаждения. Для этого в реактор вводили рассчитанный объем раствора нитрата иттрия (гадолиния), доводили объем раствора в реакторе дистиллированной водой до 2 л, осаждали оксигидрат при постоянной скорости подачи аммиака ($C_{NH_3}=2.5$ мас.%). В процессе осаждения раствор непрерывно перемешивали с постоянной скоростью при помощи механической мешалки. РН раствора контролировали потенциометрически. При достижении рН значения, предусмотренного программой экспериментов (8.25 – 10.5), подачу аммиака прекращали, разбавляли раствор дистиллированной водой до 5 л и перемешивали в течение заданного времени. Затем оставляли осадок в контакте с маточным раствором для завершения осаждения и созревания. После созревания в маточном растворе в течение суток гель отфильтровывали и высушивали на воздухе при комнатной температуре до воздушно сухого состояния. По мере высыхания геля отбирали пробы на исследование.

Исследование закономерностей растворения ксерогелей в азотной кислоте проводили следующим образом. Навеску оксигидрата РЗЭ массой (m_0) 0.3 ± 0.00002 г приводили в контакт с 50 мл азотной кислоты (0.01М). Чтобы исключить влияние гранулометрического состава на результаты эксперимента, использовали фракцию геля (-1.25+1). Время контакта оксигидрата с кислотой варьировали от нескольких секунд до полного растворения навески.

Массу навески, объем и концентрацию кислоты для эксперимента выбирали таким образом, чтобы процесс растворения протекал в кинетическом режиме.

Дериватографические исследования проводили на дериватографе марки 343С (Ф.Паулик, И.Паулик, Л.Эрдеи). Образец нагревали с постоянной скоростью 10 °/мин от комнатной температуры до температуры завершения термических превращений в образце.

Характерной особенностью дегидратации гелей оксигидратов иттрия и гадолиния является наложение нескольких эндотермических эффектов в достаточно узком температурном интервале. В результате частичного перекрытия эффектов формируется сложный профиль кривой ДТА в

соответствующих температурных интервалах: асимметричный пик, пик с плечом или частично перекрывающиеся пики. Это затрудняет расчет потери массы и тепловых эффектов дегидратации и, следовательно, интерпретацию результатов дериватографических исследований.

С целью повышения информативности дериватографических исследований была разработана методика математической обработки дериватограмм, включающая разделение сложных пиков, расчет распределения связанной воды по “силе взаимодействия” с оксигидратной матрицей и экспертную систему идентификации фаз.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что растворение кристаллических гидроокисей характеризуется линейной зависимостью массы растворенного вещества (m) от времени растворения (τ), т.е. единственным значением скорости растворения. Можно предположить, что в силу структурной неоднородности образцов, обусловленной статистическим характером процессов полимеризации, гелеобразные полимерные образцы будут характеризоваться не единственным значением скорости растворения, а распределением скоростей растворения.

Действительно, при растворении синтезированных оксигидратов иттрия и гадолиния наблюдается нелинейная зависимость $m(\tau)$, которая описывается уравнением:

$$m(\tau) = A + B \cdot \exp(-\tau/C), \quad (2)$$

где m – масса растворенного вещества, мг; τ – время контакта образца с кислотой, мин; A , B и C – коэффициенты (рис.2).

Экспериментально установлено, что коэффициенты A и B (с точностью до ошибки взвешивания образца) равны массе навески оксигидрата 0.1 г (табл.)

Тогда, после приведения выражения (2) к единице массы, получим

$$m^*(\tau) = 1 + \exp(-\tau/C) \quad (3)$$

или, в дифференциальной форме для скорости растворения

$$\frac{dm^*}{d\tau} = -(-1/C) \exp(-\tau/C) \quad (4)$$

Выражения (3) и (4) есть интегральная и дифференциальная форма распределения Флори-Куна для случая статистического распада бесконечной полимерной цепочки.

Физический смысл коэффициента C становится понятен, если учесть, что необходимым условием перехода катиона металла из фазы оксигидрата в фазу раствора является нейтрализация всех мостиковых связей. Тогда, зависимость $m(\tau)$ должна быть симбатна распределению атомов металла по энергиям взаимодействия с матрицей, а коэффициент C , соответственно, зависит от энергии взаимодействия катиона Me^{3+} ($Me=Y, Gd$) с атомом кислорода лиганда (O^*).

Поскольку при термоллизе оксигидратов, как и при деструкции в кислоте, имеет место разрушение мостиковых связей, то “силу взаимодействия” $Me-O^*$ можно оценить на основании результатов дериватографических исследований.

$$E_i = \frac{\Delta H_{PЗЭ} \cdot T_{max, PЗЭ}}{\Delta H_{э} \cdot T_{max, э}} \quad (5)$$

Безразмерный параметр E пропорционален тепловому эффекту дегидратации ($\Delta H_{PЗЭ}$, характеризует энергетические затраты системы на протекание реакции) и температуре максимальной скорости реакции (T_{max} , учитывает затраты тепла для нагрева системы до температуры реакции) и нормирован к характеристикам дегидратации воды, адсорбированной тригидроокисью алюминия и, следовательно, имеет смысл относительной силы взаимодействия i -го сорта связанной воды с центральным атомом.

Если высказанное предположение о физическом смысле зависимости $m(\tau)$ верно, то должно наблюдаться, по крайней мере, качественное соответствие между кривой распределения скоростей растворения (КРСР) и некоторой функцией, характеризующей распределение количества конституционной воды по энергиям связи с матрицей оксигидрата. Такую зависимость можно “сконструировать”, откладывая по оси абсцисс параметр E , а по оси ординат – число молей воды (N_{H_2O}), выделившейся при дегидратации образца в соответствующем температурном интервале.

Таблица

Результаты статистической обработки зависимости массы растворенного вещества
ОГИ (ОГГ) от времени контакта с азотной кислотой

Время перемешивания, ч	А	В	С	Остаточная дисперсия, S^2	Коэффициент корреляции, R
ОГИ					
1	0.103	0.101	3.13	0.00168	0.997
1.5	0.104	0.102	3.46	0.0021	0.993
2	0.101	0.100	2.06	0.0041	0.986
2.5	0.102	0.101	0.93	0.0023	0.996
3	0.106	0.104	2.15	0.0042	0.991
3.5	0.105	0.102	1.87	0.0026	0.995
ОГГ					
1	0.103	0.101	3.13	0.00168	0.997
1.5	0.104	0.102	3.46	0.0021	0.993
2	0.101	0.100	2.06	0.0041	0.986
2.5	0.102	0.101	0.93	0.0023	0.996
3	0.106	0.104	2.15	0.0042	0.991
3.5	0.105	0.102	1.87	0.0026	0.995

*Примечание: образцы ОГИ и ОГГ осаждали при pH 9 из нитратных растворов солей иттрия и гадолиния ($C_{Me^{3+}} = 0.01$ моль/л).

На рис.2 представлены кривые распределения скоростей растворения (КРСР) и зависимости $N_{H_2O} \approx f(E)$ для ОГИ и ОГГ, которые демонстрируют удовлетворительное качественное совпадение.

Увеличение доли относительно прочных связей, помимо увеличения времени растворения, приводит к появлению максимума в соответствующей области КРСР.

Таким образом, немонотонность функции $\frac{dm}{d\tau}$ объясняется особенностями полимерного связывания различных фрагментов структуры и является прямым экспериментальным доказательством предположения о полимерной природе гелей ОГГ и ОГИ.

Еще одним доказательством полимерной природы гелей оксигидратов РЗЭ являются результаты электронно-микроскопических исследований. Морфологические особенности гелей ОГИ и ОГГ являются типичными для органических полимеров: сотовая текстура, стопки плоскопараллельных пластин, дендритообразные цепочки и пачки стержнеобразных полимерных фрагментов, а также гребнеобразные и глобулярные мотивы текстуры.

Морфологическое разнообразие гелей позволяет объяснить широкий спектр изменения сорбционных характеристик оксигидратов РЗЭ от отсутствия сорбции (при интенсивной пептизации образца) до сверхэквивалентного поглощения (~ 10 ммоль/г), но не дает ответа на вопрос: почему при незначительном изменении параметров синтеза происходит скачкообразное изменение структурно-морфологических и сорбционных характеристик. Следовательно, причина низкой воспроизводимости результатов сорбционного эксперимента, если и связана с явлением мезофазообразования, то не с самим фактом большого разнообразия мезофаз, а с механизмом этого процесса.

При изучении влияния условий синтеза на характеристики оксигидратных осадков было установлено, что помимо концентрации и pH раствора важным структуроопределяющим фактором является время перемешивания маточного раствора с осадком после завершения подачи осадителя – аммиака. Об этом свидетельствует, в частности, периодическое изменение фазового, химического состава и сорбционных характеристик оксигидратов в зависимости от времени перемешивания. Нами установлено, что периодическое изменение характеристик оксигидратных гелей коррелирует с изменением остаточной концентрации, pH и оптической плотности маточного раствора и, таким образом, может быть объяснено протеканием в системе конкурирующих процессов роста и деструкции полимерных цепей. Вследствие различия скоростей выделения продуктов поликонденсации (полимеризации) и расходования их в процессах пептизации, в системе устанавливается автоколебательный режим (рис.3), параметры которого определяются начальными условиями: pH и концентрацией раствора. Известно [4], что автоколебания в распределенных системах характеризуются автоволновыми проявлениями. Это позволяет предположить, что экспериментальные результаты удовлетворяют гипотезе о том, что все морфологическое разнообразие в оксигидратных системах “обеспечивается” единым механизмом процессов фазообразования, а

именно – автоволновым механизмом полимеризации гелей, Для подтверждения или отклонения данного предположения были проведены дополнительные исследования.

Непосредственное наблюдение автоволновых явлений в гелевых системах затруднено.

Типичные интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые растворения образца оксигидрата иттрия азотной кислоте (0.1М)

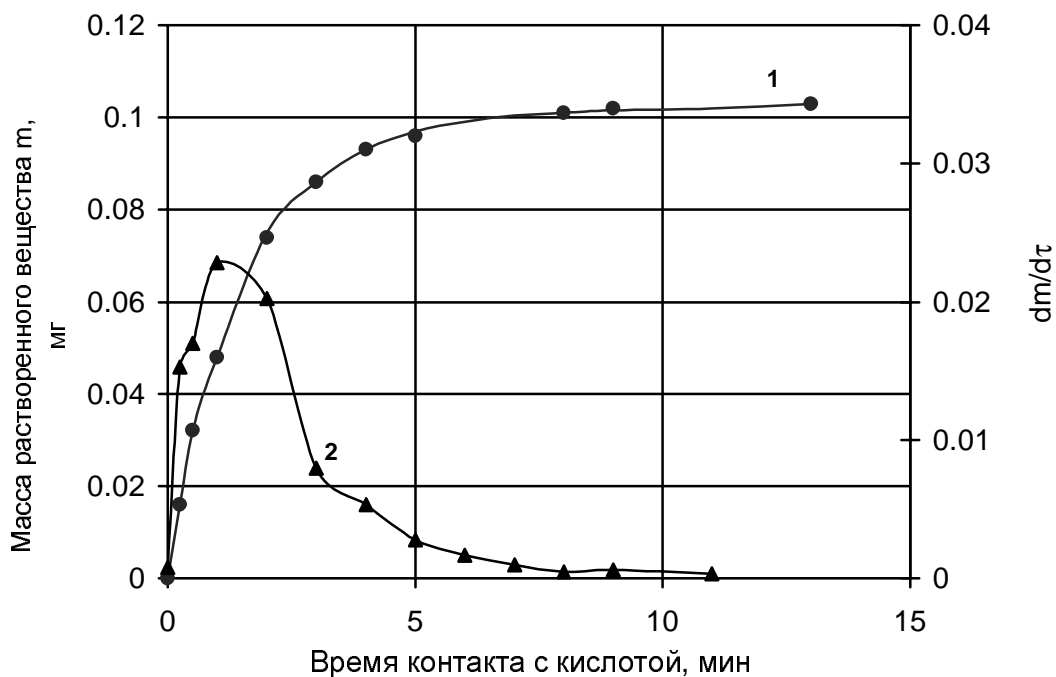


Рис.1.

Зависимости количества связанной воды (N_{H_2O}) от параметра E (1) и КРСР (2), типичные для образцов ОГГ (а) и ОГИ (б)

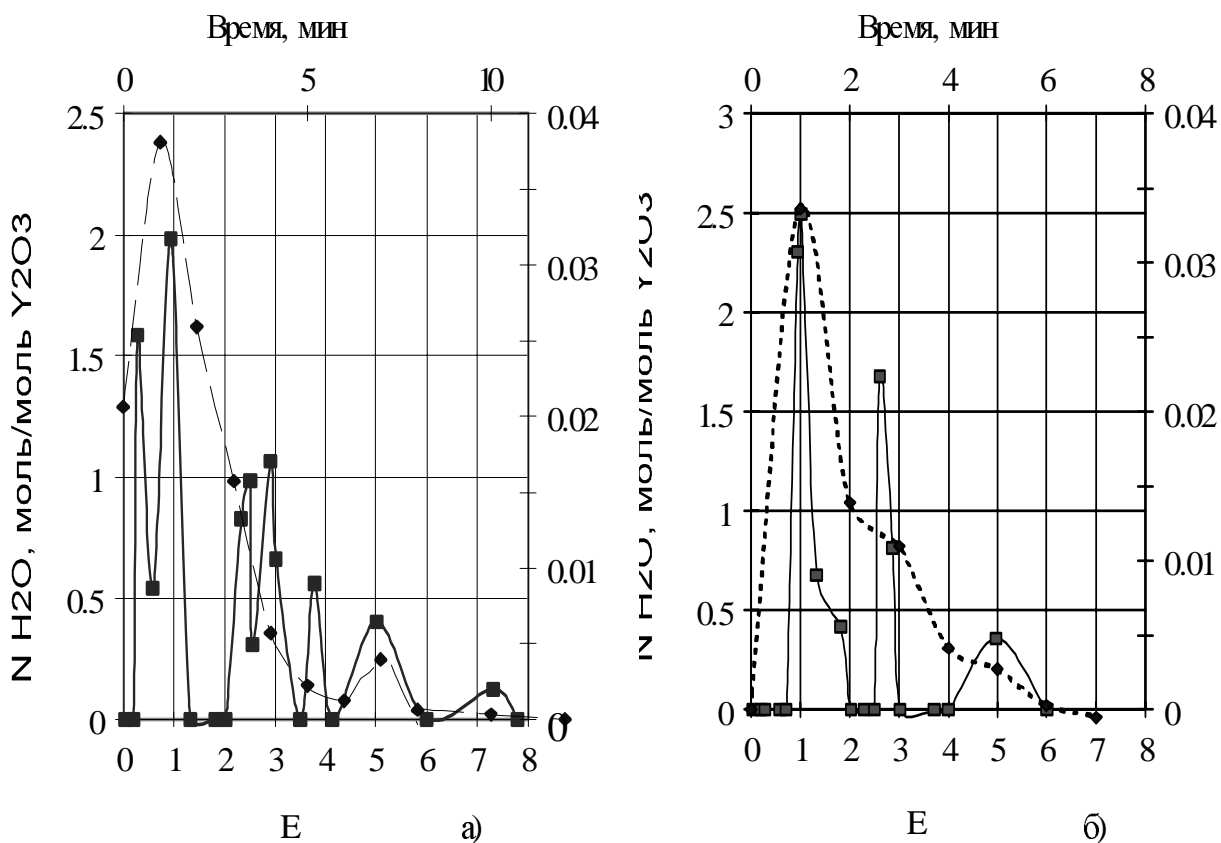
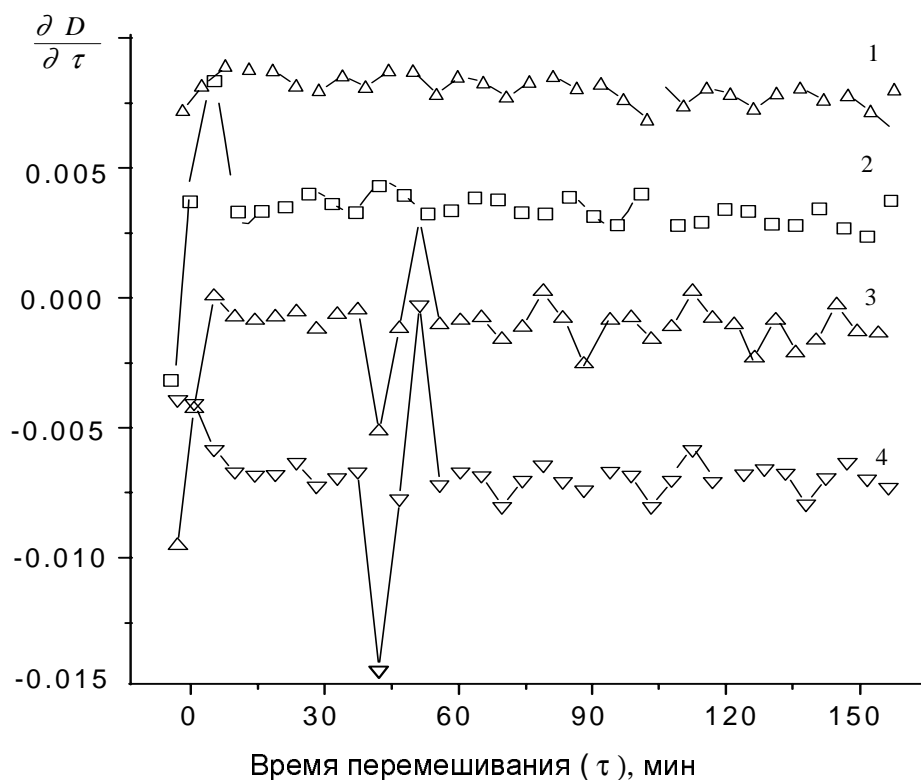


Рис. 2

Зависимость скорости укрупнения/пептизации (dD/dt) коллоидных агрегатов от времени перемешивания в контакте с маточным раствором $Gd(NO_3)_3$



Здесь λ — длина волны, нм: 1—340, 2— 540, 3— 670, 4—750

Рис. 3

Поэтому, результаты исследований сравнивали с модельными представлениями о распространении волны возбуждения в активной, согласно которым, в случае автоволнового характера процессов фазообразования оксигидратов РЗЭ, должны наблюдаться определенные морфологические типы, такие как сотовая, листообразная текстура. Как отмечено выше, для оксигидратов РЗЭ действительно распространены такие морфозы как сотовая текстура, стопки плоско-параллельных пластин и т.д.

Таким образом, морфологическое разнообразие оксигидратных систем на основе иттрия и гадолиния обусловлено проявлениями полимерной природы продуктов гидролитического осаждения, а низкая воспроизводимость характеристик оксигидратов является следствием неучета автоволнового характера процессов фазообразования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Фшитик И.Ф., Ватаман И.И.*, Термодинамика гидролиза ионов металлов. Кишинев.: "Штинница". 1988, 294 с.
2. *Чалый В.П.* Гидроокиси металлов. Киев, "Наукова думка", 1972
3. *Френкель С.Я.* Введение в статистическую теорию полимеризации. М.Л.: Наука.1965. 189 с.
4. *Лоскутов А.Ю., Михайлов А.Ю.* Введение в синергетику. М.: Наука, Гл. ред. физ.-мат. лит. -1990 г.-269 с